

## TITULO II

## De la Oficina de Información del Derecho de Asociación Política

Artículo diecisiete.—Se crea, dependiente de la Secretaría del Consejo Nacional, la Oficina de Información del Derecho de Asociación Política, con la función de informar a los particulares sobre las Asociaciones políticas, su régimen jurídico y funcionamiento y, en general, sobre cuantas materias son objeto del Decreto-ley siete/mil novecientos setenta y cuatro, de veintinueve de diciembre, y normas complementarias.

Artículo dieciocho.—Los informes emitidos por la Oficina de Información tendrán exclusivamente carácter ilustrativo e informativo para quienes lo soliciten.

## DISPOSICION FINAL

Primera.—Queda facultado el Ministro Secretario general para, oída la Comisión Permanente, dictar las disposiciones necesarias en ejecución del presente Decreto, que entrará en vigor al día siguiente de su publicación en el «Boletín Oficial del Estado».

Segunda.—Por el Ministro de Hacienda se habilitarán los créditos necesarios al efecto.

Así lo dispongo por el presente Decreto, dado en La Coruña a veintitrés de agosto de mil novecientos setenta y cinco.

FRANCISCO FRANCO

El Ministro de la Presidencia del Gobierno,  
ANTONIO CARRO MARTINEZ

**18118** PLIEGO de Prescripciones Técnicas Generales para la Recepción de Cementos, aprobado por Decreto (Conclusión.) 1964/1975, de 23 de mayo. (Conclusión.)

## 8.5. OXIDO FERRICO.

## 8.5.1. Método I.

Se pesa un gramo de cemento, se coloca en un vaso de 250 centímetros cúbicos, se añaden 40 centímetros cúbicos de agua fría y, poco a poco, 15 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico concentrado ( $d = 1,19$ ), mientras se agita con una varilla de vidrio para favorecer el ataque. Se calienta al baño de agua hasta completar dicho ataque, tapando el vaso con un vidrio de reloj. Se calienta a ebullición y, separado el mechero, se añade gota a gota y agitando solución de cloruro estannoso hasta completa decoloración del líquido, se añade aún una gota en exceso y se enfría la solución a la temperatura ambiente. Se añaden de una sola vez 10 centímetros cúbicos de solución saturada y fría de cloruro mercurico, se agita con viveza y se añaden 15 centímetros cúbicos de la mezcla fosfórico-sulfúrica. Se agregan tres gotas de solución de difenilamina, y después de diluir hasta 150 centímetros cúbicos con agua destilada fría, se valora con solución de dicromato potásico 0,05N de factor conocido. Se toma como punto final de la valoración aquel en que una gota produce una coloración azul violeta intenso, que permanece invariable con posterior adición de unas gotas de la solución de dicromato.

## Soluciones necesarias:

Solución de cloruro estannoso cristalizado: Se prepara disolviendo 20 gramos de  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot \text{H}_2\text{O}$  en 200 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico diluido (1:3). Agréguese unos trozos de estaño granulado, exento de hierro, y hiérvase la solución hasta que quede clara. La solución preparada debe guardarse en una botella tapada, conteniendo estaño metálico.

Solución fosfórico-sulfúrica: Viértase lentamente, y agitando sobre 400 centímetros cúbicos de agua destilada, 280 centímetros cúbicos de ácido fosfórico ( $d = 1,40$ ) y 150 centímetros cúbicos de ácido sulfúrico concentrado ( $d = 1,84$ ) y dilúyase luego con agua hasta un litro.

Solución sulfúrica de difenilamina (indicador): Se disuelve un gramo de difenilamina en 100 centímetros cúbicos de ácido sulfúrico concentrado.

Nota.—Esta determinación podrá también acabarse por permanencia con solución valorada en  $\text{MnO}_4\text{K}$  0,05N, aunque es preferible el método primero.

## 8.5.2. Método II.

En los 100 centímetros cúbicos restantes de la solución precedente de la determinación de la sílice, según 8.8, se precipitan los óxidos de hierro, aluminio y titanio y se disuelven en ácido clorhídrico en igual forma que para la determina-

ción conjunta de estos óxidos (8.10). Se lleva a ebullición, y en estas condiciones se reduce el ion férrico a ferroso, con solución de cloruro estannoso y se continúa la determinación del hierro en la forma que señala en 8.5, relativo al cemento portland.

El resultado se refiere a óxido férrico y se expresa en tanto por ciento.

## 8.6. OXIDO FERROSO.

Se pesan 0,5 gramos de cemento y se colocan en un matraz Erlenmeyer de 200 a 300 centímetros cúbicos de capacidad; se humedecen con agua y se añaden 5 gramos de carbonato sódico cristalizado y, poco a poco, 100 centímetros cúbicos de ácido sulfúrico al 10 por 100. Tápese con un tapón provisto de válvula de Bunsen. Caliéntese gradualmente hasta ebullición y manténgase en estas condiciones hasta completar el ataque del cemento. Sepárese del mechero y déjese enfriar. Restablézcase la presión, destápese el matraz y valórese inmediatamente con solución 0,1 N de  $\text{MnO}_4\text{K}$  hasta color rosado persistente. Si el líquido es muy oscuro o si contiene carbón, se deberá filtrar a través de lana de vidrio antes de valorar.

## 8.7. BIOXIDO DE SILICIO Y RESIDUO INSOLUBLE.

8.7.a. Método rápido.—Mézclense cuidadosamente, con ayuda de la varilla de vidrio, 0,5 de gramos de la muestra y 0,5 de gramos de cloruro amónico en un vaso de 50 centímetros cúbicos, cúbrase el vaso con un vidrio de reloj y añádase, poco a poco, 5 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico concentrado ( $d = 1,19$ ), dejándolo resbalar por el pico del vaso. Acabado el ataque se separa el vidrio de reloj, se añaden una o dos gotas de ácido nítrico concentrado ( $d = 1,41$ ), se remueve la mezcla con la varilla de vidrio, se tapa nuevamente el vaso y se deja sobre el baño de agua treinta minutos. Durante este tiempo se desmenuzan los terrones que puedan haber quedado y se remueve la mezcla al objeto de facilitar el ataque completo del cemento. Pásese el contenido del vaso sobre un filtro sin diluirlo y déjese escurrir la solución lo más completamente posible.

Con ayuda del extremo de la varilla, protegido con un trozo de goma, límpiese el vaso y lávese vaso y varilla. Lávese el filtro con dos o tres pequeñas porciones de ácido clorhídrico diluido caliente (1:99), y después con 10 ó 12 de agua caliente, dejando escurrir siempre una porción antes de añadir la siguiente. Guárdese el filtrado para la determinación conjunta de los óxidos de hierro y aluminio (8.9).

Pásense el papel de filtro y el residuo a un crisol de platino o de porcelana de buena calidad previamente pesado, calcínese gradualmente hasta llegar a los  $1.000^\circ$  ó  $1.050^\circ \text{C}$  y manténgase a esta temperatura durante una hora. Asegúrese la constancia de peso y réstese del tanto por ciento obtenido el tanto por ciento de residuo insoluble hallado, según 8.3.1, y considérese la diferencia como  $\text{SiO}_2$ .

Nota.—En caso de controversia deberán tenerse en cuenta los resultados obtenidos, siguiendo el método indicado en el apartado 8.7.b siguiente.

8.7.b. Póngase 0,5 de gramos de cemento en una cápsula de porcelana de unos 12 centímetros de diámetro, añádase 10 centímetros cúbicos de agua destilada fría y mientras se agita con la varilla de vidrio y se aplastan con ella los pequeños terrones que pudieran haberse formado, se agregan lentamente 10 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico concentrado ( $d = 1,19$ ) y se deja en digestión, tapado con un vidrio de reloj sobre el baño de agua hasta completar el ataque. Sepárese el vidrio de reloj y evapórese la solución a sequedad sobre el baño de agua, removiéndolo, de vez en cuando, con la varilla de vidrio. Sin prolongar el calentamiento, trátase el residuo con 20 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico diluido (1:1). Digiérase sobre el baño de agua durante diez minutos, cubriendo nuevamente la cápsula con el vidrio de reloj. Dilúyase la solución con 20 centímetros cúbicos de agua destilada caliente, fíltrese en caliente y lávese el anhídrido silícico un par de veces con ácido clorhídrico diluido (1:99), y, finalmente, con agua hirviendo hasta que las aguas del lavado no se enturbien por adición de unas gotas de solución de nitrato de plata. El filtrado y las aguas de lavado se evaporan nuevamente a sequedad y se coloca la cápsula en la estufa, se trata el residuo con 15 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico diluido (1:1), y cubriéndolo nuevamente con el vidrio de reloj, se deja en digestión diez minutos. Dilúyase con 15 centímetros cúbicos de agua destilada caliente, fíltrese sobre otro filtro y lávese como se hizo con la porción mayor de sílice separada anteriormente.

El filtrado y aguas de lavado se guardarán para las determinaciones ulteriores. Los dos filtros con la sílice que contienen se pasan a un crisol de platino, se secan y queman los filtros a baja temperatura hasta total combustión del carbón

y finalmente se calcina entre 1.000° y 1.050° C hasta constancia de peso. Se obtiene así el peso de sílice y residuo insoluble.

Restando del peso de sílice y residuo insoluble el peso de este último obtenido según la determinación 8.3.1 se obtiene el peso de sílice soluble del cemento.

En las determinaciones en que se precise conocer exactamente la cantidad total de sílice, humedézcase el residuo en el crisol de platino con unas gotas de agua, añádanse unos 10 centímetros cúbicos de ácido fluorhídrico y unas dos o tres gotas de ácido sulfúrico concentrado y evapórese a sequedad en una vitrina con buen tiro. Calcínese el residuo cinco minutos a temperatura entre 1.000° y 1.050° C, enfriese y pésese. La diferencia entre las dos últimas pesadas da el peso de anhídrido silíceo total. El residuo se considerará formado por óxidos de hierro y aluminio.

### 8.8. BÍOXIDO DE SILICIO.

Se podrá seguir uno u otro de los métodos señalados en 8.7 para las determinaciones de bióxido de silicio y residuo insoluble en el cemento portland. Se seguirán dichos métodos hasta calcinación a peso constante, en crisol de platino previamente pesado, sin más variante que pesar un gramo de cemento en vez de 0,5 de gramo.

En cualquier caso, en los cementos aluminosos se acabará la determinación del bióxido de silicio existente de la siguiente forma: en el mismo crisol de platino en donde se calcinó se humedece el residuo obtenido con unas gotas de agua, se añade un centímetro cúbico de ácido fluorhídrico y unas dos o tres gotas de ácido sulfúrico concentrado. Se evapora a sequedad en una vitrina con buen tiro. Se repite el tratamiento con 0,5 de centímetro cúbico de fluorhídrico y una gota de ácido sulfúrico. Después de evaporar a sequedad, se calcina gradualmente el residuo unos cinco minutos a temperatura de 1.000° a 1.050° C. Se deja enfriar y se pesa.

La pérdida de peso que ha experimentado el residuo después del tratamiento con ácido fluorhídrico corresponde al bióxido de silicio total existente en la muestra analizada, que se calcula en tanto por ciento.

Se disgrega el residuo, en el crisol de platino, con una pequeña cantidad de bisulfato potásico, para lo cual se calienta sobre el mechero gradualmente hasta fusión tranquila. Se deja enfriar. Se disuelve la masa en ácido sulfúrico al 10 por 100, con ayuda de calor suave y una vez lograda la disolución completa, se mezcla la solución resultante con los filtrados precedentes de la separación de la sílice.

Estos líquidos reunidos se pasarán a un matraz aforado de 250 centímetros cúbicos y se completará el volumen con agua destilada.

### 8.9. ÓXIDOS DE ALUMINIO Y HIERRO.

Al filtrado procedente de la determinación de la sílice, llevado a 250 centímetros cúbicos, se le añaden cinco centímetros cúbicos de ácido clorhídrico concentrado ( $d = 1,19$ ), unas gotas de rojo de metilo y se calienta a ebullición. Se añade amoníaco concentrado ( $d = 0,91$ ) gota a gota hasta que el color de la solución pase a amarillo marcado. Se calienta nuevamente a ebullición, se mantiene ésta un par de minutos y se deja reposar sobre el baño de agua hasta que el precipitado formado se sedimente. Se filtra y lava el precipitado cuatro veces con solución caliente de nitrato amónico al 2 por 100. Se guarda el filtrado y se pasa el filtro con el precipitado al vaso donde se hizo la precipitación. Se disuelve aquí en 15 centímetros de ácido clorhídrico diluido (1:3) y caliente, se desmenuza el filtro con la varilla de vidrio, se diluye a 100 centímetros cúbicos con agua destilada caliente y se precipitan los hidróxidos como la primera vez. Filtrése y lávese el precipitado sobre el filtro cuatro veces con solución caliente de nitrato amónico al 2 por 100. El filtrado obtenido se mezcla con el anterior, guardándolos para la determinación de la cal. El precipitado se pasa a un crisol previamente pesado, se quema primero a baja temperatura hasta completa combustión del filtro y se calcina después entre 1.000° y 1.050° C hasta constancia de peso y en crisol abierto. El aumento de peso da la suma de óxidos de aluminio y de hierro. Para obtener el contenido de alumina en el cemento se resta del tanto por ciento total de óxidos de aluminio y hierro, calculados a partir de este peso, el tanto por ciento de óxido férrico determinado según 8.5.

### 8.10. ÓXIDOS DE HIERRO, ALUMINIO Y TITANIO.

Esta determinación se realiza a partir de 50 centímetros cúbicos de la solución aforada de 250 centímetros cúbicos procedentes de la separación de la sílice y se siguen, por lo demás, las indicaciones señaladas en 8.9 para la precipitación

análoga de los sesquióxidos de hierro y aluminio (y de pequeñas cantidades de bióxido de titanio) en el cemento portland.

Del peso total de residuo obtenido, referido a tanto por ciento de la muestra de cemento seco, se restará el tanto por ciento de bióxido de titanio, determinado según 8.11, y el óxido férrico (correspondiente al hierro total), determinado según 8.5.2, para obtener el contenido de óxido aluminico en tanto por ciento.

### 8.11. BÍOXIDO DE TITANIO.

Se mezclan cuidadosamente, con ayuda de una varilla de vidrio, 0,5 gramos de muestra y 0,5 gramos de cloruro amónico, en un vaso de 50 centímetros cúbicos; cúbrase el vaso con un vidrio de reloj y añádanse poco a poco cinco centímetros cúbicos de ácido clorhídrico concentrado (densidad = 1,19), dejándolo resbalar por el pico del vaso. Acabado el ataque se separa el vidrio de reloj, se añaden una o dos gotas de ácido nítrico concentrado (densidad = 1,41), se remueve la mezcla con la varilla de vidrio, se tapa nuevamente el vaso y se deja sobre el baño maría treinta minutos. Durante este tiempo se desmenuzan los terrones que puedan haber quedado y se remueve la mezcla al objeto de facilitar el ataque completo del cemento. Se pasará el contenido del vaso sobre un filtro, sin diluirlo y déjese escurrir la disolución lo más completamente posible.

Con ayuda del extremo de la varilla protegido con un trozo de goma se limpia el vaso y se lavan vaso y varilla. Se lava el filtro con dos o tres pequeñas porciones de ácido clorhídrico diluido, caliente (1:99) y después con diez o doce pequeñas porciones de agua caliente, dejando escurrir siempre una porción antes de añadir la siguiente. Se guarda el filtrado para la determinación conjunta de los óxidos de hierro, aluminio y titanio.

Se pasa el papel de filtro y el residuo a un crisol de platino previamente pesado; se calcina gradualmente hasta llegar a 1.000°-1.050° C y se mantienen a esta temperatura durante media hora. Se añade a la sílice así obtenida unas gotas de agua, diez centímetros cúbicos de ácido fluorhídrico y una gota de ácido sulfúrico. Se evapora con cuidado, hasta sequedad.

Se calienta hasta ebullición el líquido filtrado procedente de la separación de la sílice y se añade amoníaco, gota a gota, hasta que la disolución llega a ser alcalina, circunstancia que se pone de manifiesto por mantenerse su olor amoniacal. Se hierve la disolución durante un minuto. Se deja el precipitado sedimentar y se filtra y lava dos veces con una disolución caliente de amoníaco (20 g./litro). Se pasa el filtro con el precipitado al crisol de platino en el que se había tratado la sílice con ácido fluorhídrico y se quema lentamente hasta la destrucción total del papel de filtro. Se pone en el crisol, una vez frío, tres gramos de bisulfato potásico y caliéntese sobre un mechero con cuidado para evitar salpicaduras, hasta la fusión del bisulfato potásico. Se mantiene sobre el mechero, en esas condiciones, hasta que se compruebe que se ha disuelto el residuo que contenía el crisol.

Se deja entonces enfriar el crisol y, una vez frío, se pone en un vaso y se disuelve la masa con 50 centímetros cúbicos de agua destilada a la que se ha añadido 2,5 centímetros cúbicos de ácido sulfúrico concentrado. Se filtra el líquido en un matraz aforado de 100 centímetros cúbicos y se lava el papel de filtro con agua destilada caliente. Se añade al matraz cinco centímetros cúbicos de ácido fosfórico. Se agita para homogeneizar la disolución; se deja enfriar a la temperatura ambiente y se agrega un centímetro cúbico de agua oxigenada, del 30 por 100, enrasando a continuación el matraz, hasta su marca, con agua destilada.

Se determina el contenido de bióxido de titanio de la muestra analizada, comparando la intensidad del color de la disolución problema con la de una disolución patrón cuya concentración de bióxido de titanio es conocida. Para ello podrá utilizarse colorímetros o espectrofotómetros. En el primer caso se calculará el tanto por ciento de  $TiO_2$  que contiene la muestra analizada aplicando, según las características del colorímetro utilizado, una u otra de las fórmulas siguientes:

a) Colorímetros en los que por medio de un émbolo en la vasija de la disolución patrón se ajusta el volumen de disolución necesario para dar la misma intensidad de color que la disolución problema.

$$TiO_2\% = (100 VE/S) \times (D/C), \text{ en la que:}$$

V = Centímetros cúbicos de la disolución patrón utilizados.

E = Equivalente en  $TiO_2$ , g/c. c. de la disolución patrón.

S = Gramos de muestra utilizada.

C = Volumen total de la disolución peroxidada de referencia.

D = Volumen de la disolución peroxidada de referencia que iguala el color de la disolución peroxidada de la muestra.

b) Colorímetros en los que bajando o subiendo el émbolo tanto en la disolución problema como en la patrón se consigue igualar la intensidad del color.

$$\text{TiO}_2\% = (100 \text{ VE/S}) \times (\text{F/G}), \text{ en la que:}$$

F = Espesor de la disolución peroxidada de referencia a través de la cual pasa la luz.

G = Espesor de la disolución peroxidada problema a través de la cual pasa la luz.

c) En el caso de utilizarse otros tipos colorímetros o espectrofotómetros, el tanto por ciento de  $\text{TiO}_2$  se deducirá directamente de la curva de calibrado, previamente establecida para el aparato en función de la concentración en  $\text{TiO}_2$ .

#### Disoluciones necesarias

Disolución de sulfato ferroso (1 centímetro cúbico = 0,005 g.  $\text{FeSO}_4$ ).

Se disuelve 17,4 g. de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) en agua destilada que contiene 50 centímetros cúbicos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y se diluye hasta 1 litro. Un centímetro cúbico de esta disolución es equivalente a 1 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en 0,5 gramos de muestra de cemento.

Disolución patrón de sulfato de titanio (1 centímetro cúbico = 0,002 g. de  $\text{TiO}_2$ ). Se pesa de 0,20 - 0,21 g. de bióxido de titanio puro, desecado previamente a  $105^\circ\text{--}110^\circ\text{C}$  en un Erlenmeyer de boca ancha. Se añade 5 gramos de sulfato amónico y 10 centímetros cúbicos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Se coloca en la boca del Erlenmeyer un embudo invertido y se calienta la mezcla, con cuidado, hasta que comienza a hervir, agitando de vez en cuando el Erlenmeyer. Se continuará calentando hasta la disolución total del bióxido de titanio. Déjese enfriar y viértase la disolución, sobre 200 centímetros cúbicos de agua destilada y fría, agitando el recipiente que contiene el agua durante esa operación. Se lava el Erlenmeyer y embudo utilizados en el ataque de la muestra con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:19). La disolución así obtenida se dejará en reposo durante veinticuatro horas, pasadas las cuales se filtrará en un matraz aforado de 1.000 centímetros cúbicos de capacidad. El papel de filtro se lavará con disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:19) y se enrasará el matraz aforado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:19). A partir de esta disolución se prepararán las disoluciones patrones de referencia de acuerdo con el colorímetro que se utilice.

A tal fin se tomarán volúmenes exactamente medido de la disolución patrón, en matraces aforados de 100 centímetros cúbicos de capacidad. A cada disolución se le añadirá 3 gramos de bisulfato potásico disueltos en la menor cantidad posible de agua; la cantidad necesaria de disolución de sulfato ferroso que sea equivalente al contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en los 0,5 gramos de cemento que se analiza, 2,5 centímetros cúbicos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 5 centímetros cúbicos de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Cuando la disolución así obtenida esté a la temperatura ambiente, se le añadirá 1 centímetro cúbico de agua oxigenada (30 %) y se diluirá con agua hasta el enrase del matraz.

#### 8.12. OXIDO DE CALCIO.

##### 8.12.1. Método I.

Los filtrados procedentes de la determinación de los óxidos de hierro y aluminio se llevan a ebullición después de haberles añadido unas gotas de amoníaco concentrado. Se añaden entonces 25 centímetros cúbicos de solución hirviendo de oxalato amónico al 5 por 100 y se continúa la ebullición unos minutos. Se deja en reposo sobre baño de agua quince o veinte minutos, se filtra en caliente y se lava el precipitado sobre el filtro diez veces con agua caliente sin exceder ésta de 75 centímetros cúbicos. El filtrado se reserva para la determinación de óxido magnésico (según 8.13). Se separa el filtro del embudo y se adhiere desplegado, a la pared interior del vaso donde se hizo la precipitación, de forma que pueda arrastrarse fácilmente el precipitado con el chorro del frasco lavador, que contiene agua caliente. Sin separar el filtro de la pared del vaso se completa el volumen con agua hirviendo hasta 200 centímetros cúbicos, se agregan 10 centímetros cúbicos de ácido sulfúrico diluido (1:1) y se calienta hasta iniciarse la ebullición. Se valorará añadiendo de permanganato potásico 0,18N hasta color rosado persistente, y una vez alcanzado éste se deja caer el filtro en la solución y se sigue añadiendo permanganato potásico 0,18N hasta obtener nuevamente color rosado persistente durante más de diez segundos. Con la normalidad citada corresponde muy aproximadamente 1 centímetro cúbico de la misma por cada 1 por 100 de óxido cálcico. De todas formas, si no corresponde a la indicada normalidad la solución del permanganato potásico empleada, conocido el equivalente en cal de 1 centímetro cúbico de la solución de permanganato empleada, se calcula el tanto por ciento de cal en el cemento.

##### 8.12.2. Método II.

Se determina, en el filtrado procedente de la determinación conjunta de los sesquióxidos de hierro, aluminio y dióxido de titanio, por el método prescrito en 8.12.1, sin más modificaciones que emplear en la valoración final una solución 0,09 N de  $\text{MnO}_4\text{K}$ .

##### 8.12.3. Método III.

Se acidifican con unas gotas de ácido clorhídrico los filtrados procedentes de la separación de los hidróxidos de hierro y aluminio, y se concentran hasta un volumen de 100 centímetros cúbicos. A la solución hirviendo se añaden 40 centímetros cúbicos de agua de bromo saturada y se adiciona inmediatamente amoníaco hasta que la solución sea marcadamente alcalina (como agente de oxidación, y en sustitución del agua de bromo, puede usarse también una corriente de gas cloro). Se hierve el líquido durante cinco minutos por lo menos, asegurándose de que se mantenga alcalino durante todo el tiempo de ebullición. Se deja sedimentar el precipitado formado; se filtra y se lava con agua caliente. El precipitado no se utiliza para la determinación cuantitativa del manganeso. El filtrado se acidula con ácido clorhídrico y se hierve para expulsar el bromo. Se alcaliniza la solución con amoníaco, y se siguen, para la determinación de cal y magnesio, los métodos señalados para el cemento portland (8.12.1) y (8.13).

#### 8.13. OXIDO DE MAGNESIO.

Después de acidificar con unas gotas de ácido clorhídrico concentrado el filtrado procedente de la determinación del óxido cálcico se concentra a 250 centímetros cúbicos y se enfría a la temperatura ambiente, se agregan 10 centímetros cúbicos de solución de fosfato diamónico al 10 por 100 y a continuación, en pequeñas porciones, 30 centímetros cúbicos de amoníaco. La solución se agita energicamente con la varilla de vidrio durante la adición del amoníaco y se continúa después agitando durante diez minutos. Déjese la solución en reposo hasta el día siguiente, filtrese y lávese el residuo unas diez veces con amoníaco diluido (1:20), pásense filtro y precipitado a un crisol previamente pesado, caliéntese gradualmente hasta carbonización y combustión del filtro, calcínese luego entre  $1.000^\circ$  y  $1.050^\circ\text{C}$  y pésese el crisol, una vez frío, con el pirofosfato magnésico formado. Multiplicando el peso del pirofosfato magnésico por 0,3621 se obtiene el peso del óxido magnésico contenido en la muestra de cemento analizada.

Nota.—En los cementos portland cuyo contenido en magnesio sea superior al límite establecido para estos cementos, convendrá ensayar el contenido de manganeso, según 8.14, caso de ser esto notable y proceder a la separación cuantitativa del manganeso, según 8.12.3, para evitar su posible precipitación conjunta con el magnesio.

#### 8.14. OXIDO DE MANGANESO.

Se pone en un matraz Erlenmeyer de 300 centímetros cúbicos, 1 gramo de cemento seco o 0,5 gramos si la disolución quedase muy turbia después del ataque. Se añaden 10 centímetros cúbicos de agua y se agita para evitar que se aglomere el cemento. Se añaden 40 centímetros cúbicos de ácido nítrico diluido ( $d = 1,20$ ) (1:1) y se calienta sobre baño María hasta ataque completo de la muestra; después se hierve durante unos instantes. Sin necesidad de filtrar la pequeña cantidad de materia insoluble existente, se enfría la solución, se añaden 40 centímetros cúbicos de solución de nitrato de plata 0,01N y 1 gramo de persulfato amónico sólido. Se calienta lentamente hasta  $60^\circ\text{C}$ . Se mantiene aproximadamente esta temperatura durante diez minutos, con lo cual el manganeso se transforma gradualmente en ácido permangánico. Deben evitarse temperaturas mucho mayores a la indicada para prevenir la posible descomposición del ácido permangánico formado.

Se enfría la solución a la temperatura ambiente, se añaden 50 centímetros cúbicos de solución de cloruro de sodio 0,01N para precipitar la plata, y se valora el líquido turbio con arsenito sódico hasta decoloración de la solución. Conocido el equivalente de la solución de arsenito sódico en  $\text{MnO}$ , se calcula el tanto por ciento de óxido de manganeso que contiene la muestra analizada.

En los cementos con cantidad grande de manganeso conviene pasar el líquido de ataque del cemento a un matraz aforado de 250 centímetros cúbicos y tomar sólo 25 ó 50 centímetros cúbicos para la determinación.

#### Soluciones necesarias.

Solución de nitrato de plata 0,01N.—Se disuelven 1,7 gramos de nitrato de plata en 1 litro de agua. Solución de  $\text{ClNa}$

0,01 N: se disuelven 0,7 gramos de cloruro sódico en 1 litro de agua.

**Solución de arsenito sódico.**—Se disuelven en agua caliente 0,250 de gramo de  $As_2O_3$  y se añade 1 gramo de carbonato sódico: la solución clara se diluye hasta 1 litro y se determina su factor frente a un acero tipo cuyo contenido en manganeso es conocido, o con una solución valorada de  $MnO_4K$ , siguiendo el método descrito.

#### 8.15. OXIDOS DE SODIO Y DE POTASIO.

##### Método fotométrico

Se podrá utilizar a tal fin un fotómetro de llama, de los distintos modelos que normalmente existen en el comercio.

Soluciones necesarias:

##### a) Solución reserva de cloruro cálcico.

En un vaso de 1.500 centímetros cúbicos se pesan 112,5 gramos de carbonato cálcico, en su calidad de reactivo para análisis y de bajo contenido de álcalis, y se añaden 300 centímetros cúbicos de agua destilada y 500 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico concentrado. Se deja enfriar la solución a la temperatura ambiente y se filtra, recogiendo los filtrados en un matraz aforado de 1 litro, diluyendo con agua destilada hasta el enrase y mezclando bien.

##### b) Solución reserva de cloruros sódico y potásico.

Se disuelve en agua 1,8858 gramos de cloruro sódico y 1,5830 gramos de cloruro potásico, ambos de calidad de reactivo para análisis y previamente desecados entre  $105^\circ$  y  $110^\circ$  C durante varias horas. La solución así preparada se diluye en un matraz aforado de 1 litro.

##### c) Soluciones patrones.

Se preparan las soluciones patrones que se indican en la tabla adjunta:

Solución número	Concentración en álcalis (expresada como $Na_2O$ $K_2O$ p.p.m.)	Solución reserva de $Cl_2Ca$ $cm^3$	Solución reserva de $NaCl-KCl$ $cm^3$	Volumen final de solución patrón $cm^3$
1	100	200	200	2.000
2	75	100	75	1.000
3	50	100	50	1.000
4	25	100	25	1.000
5	10	100	10	1.000
6	0	100	0	1.000
7	100	0	100	1.000

El volumen indicado que ha de tomarse de la solución reserva de cloruro sódico-cloruro potásico se medirá con bureta y el volumen indicado para la solución de cloruro cálcico se puede medir con probeta.

Cada solución se preparará en un matraz aforado, diluyendo con agua destilada hasta el volumen indicado y mezclando perfectamente. Estas soluciones se conservarán en recipientes de polietileno o plástico similar adecuado.

##### d) Calibrado del aparato.

Encendido el aparato, siguiendo las instrucciones pertinentes a cada caso, se hace pasar a través del atomizador la solución patrón designada con el número 1, y se mueven los mandos de ajuste de forma tal que la aguja indicadora del galvanómetro coincida con la división 100 del mismo. A continuación, y después de haber pasado agua destilada por el atomizador, se pasa la solución marcada con el número 6, ajustando los mandos de forma tal que la aguja del galvanómetro coincida con el 0 del galvanómetro. Repítanse estas dos operaciones hasta que al pasar a través del atomizador del aparato, una u otra solución, no se necesite rectificar la posición 100 y 0 de la aguja del galvanómetro.

Se pasa a continuación a través del atomizador la solución patrón número 2, anotando la lectura que se obtenga en el galvanómetro de medida. Compruébese, a continuación, la lectura 0 y 100, con las soluciones 6 y 1, respectivamente. De coincidir ambas, ello sirve para confirmar la lectura obtenida para la solución número 2. Si la lectura obtenida para el 0 y 100 difieren como máximo en una división de la escala, podrá darse por buena la lectura correspondiente a la solución pa-

trón número 2. En caso contrario, la lectura obtenida para la solución número 2, no se tomará en consideración y será necesario volver a hacer el ajuste del aparato para las lecturas 0 y 100, como se ha indicado anteriormente. Solamente cuando las lecturas del 0 y 100 son correctas antes y después de probar una solución patrón intermedia, se pueden tomar en consideración los valores obtenidos para la misma.

De forma análoga a lo indicado se determinan los valores correspondientes a las soluciones patrones 3, 4 y 5, comprobando en todos los casos los valores 0 y 100. Sobre un papel milimetrado se dibuja la curva patrón de forma tal que una división de la ordenada represente una unidad de la escala de lectura del aparato y cada división de la abscisa represente una concentración del óxido alcalino de una p. p. m. (0,01 por 100). Puesto que al hacer la determinación de óxido sódico o potásico de un cemento se toma una muestra de 1 gramo del mismo, muestra que después de atacada se lleva a un volumen de 100 centímetros cúbicos el 1 por 100 de  $Na_2O$  en el cemento es equivalente a una parte de  $Na_2O$  en 10.000 partes de solución, o lo que es lo mismo, 100 partes por millón (p.p.m.). Por ello, la solución patrón número 1 (100 p.p.m.), que contiene 0,01 por 100 de  $Na_2O$  como  $NaCl$  es equivalente a un cemento que contiene 1,0 por 100 de  $Na_2O$ . De un modo análogo, la solución patrón número 5 (10 p.p.m.) equivale a un cemento que contuviera 0,1 por 100 de  $Na_2O$ .

##### e) Ataque de la muestra de cemento.

Se pesa 1 gramo de cemento en un vaso de 150 centímetros cúbicos de capacidad y se añade de 20 a 25 centímetros cúbicos de agua destilada con el fin de dispersar lo mejor posible la muestra. Se añaden de una vez 5 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico, se agita la mezcla y se diluye a 50 centímetros cúbicos con agua. En el caso de que se observen grumos de cemento sin dispersar se deshacen con una varilla de vidrio. Se pone el vaso en digestión sobre un baño de vapor durante quince minutos, pasados los cuales se filtra y se recoge el filtrado en un matraz aforado de 100 centímetros cúbicos de capacidad. Lávese el vaso donde se hizo el ataque de la muestra y el papel de filtro con agua destilada. Déjese enfriar la solución y enrásese con agua hasta el nivel del matraz aforado. Mézclase bien la solución.

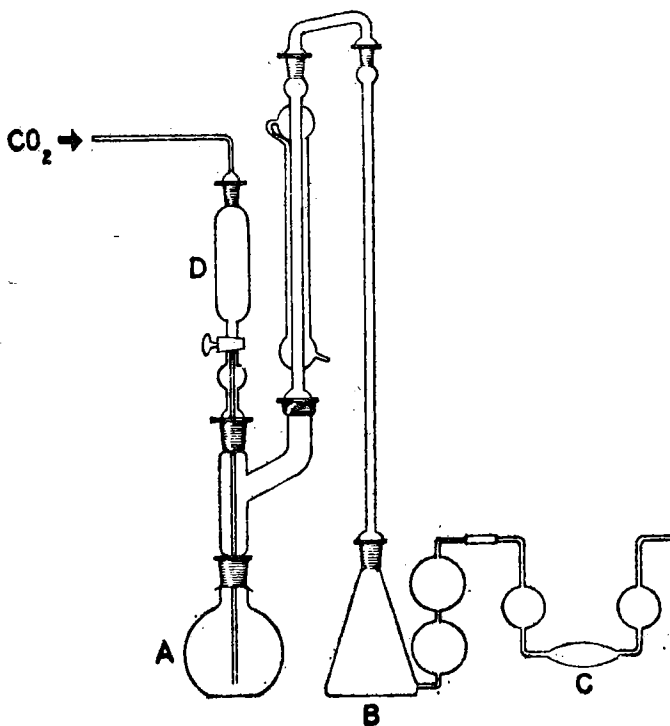


Fig. 8.16

##### f) Determinación del contenido en óxido sódico.

Ajustado el aparato en idéntica forma a como se ha indicado en el apartado d), pásese la solución procedente del ataque del cemento por el atomizador y léase la lectura del indicador. Ensáyese a continuación la solución patrón cuyo contenido en álcalis sea más próximo al dado por la solución del cemento

y compruébese que la lectura para la solución patrón es la correcta, debiendo coincidir con la obtenida durante el calibrado del aparato o diferir como máximo en una división. En el caso de que esto suceda será necesario volver a calibrar el aparato y después ensayar el cemento.

g) Determinación del contenido en óxido potásico.

Determinése el contenido de óxido potásico en la solución de ataque del cemento, de una forma análoga a como se ha indicado para el óxido sódico.

8.16. AZUFRE AL ESTADO DE SULFURO.

Para esta determinación se tomará una muestra de 2 gramos si el cemento es siderúrgico, o de 5 gramos si el cemento es portland o aluminoso. En cualquier caso, la cantidad de muestra empleada será la adecuada para que el volumen de disolución de yodo 0,062N necesaria para la valoración del azufre esté comprendido entre 10 y 25 ml.

La determinación de azufre al estado de sulfuro puede llevarse a cabo en un dispositivo como el que se indica en el esquema de la figura 8.16, que consta de las siguientes partes:

Matraz A, en el que se coloca la muestra que se va a ensayar.

Colectores B y C, en los que se pondrán 50 centímetros cúbicos de solución de acetato de cadmio destinados a fijar el sulfuro de hidrógeno que se desprende por el ataque de la muestra.

Embudo D, en el que se pondrán 50 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico (1:1) y que, por su parte superior, podrá conectarse a un generador de anhídrido carbónico.

La muestra de cemento, pesada al centígramo, se mezcla en el matraz de reacción A, con 0,5 gramos de cloruro estannoso cristalizado y 50 centímetros cúbicos de agua destilada. Con el fin de evitar que se aglomere el cemento, se agitará la mezcla suavemente. Dispuesto el aparato en la forma indicada en la figura se dejará caer el ácido contenido en el embudo «D» al matraz de reacción «A», y después se hace burbujear por el líquido una corriente de anhídrido carbónico, que se mantendrá durante todo el ensayo con el fin de desalojar el sulfuro de hidrógeno que se produzca en el ataque. Tan pronto como se observe que cesa la intensidad de la reacción, se calentará el matraz, lentamente al principio, hasta llegar a la ebullición, y en estas condiciones se mantendrá durante treinta minutos. Pasado este tiempo se desconectarán los colectores del resto del aparato. Se vierte en el primero el contenido del segundo. Se añaden 25 centímetros cúbicos de solución de yodo 0,062N, 25 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico (1:1), y se valora el exceso de yodo, con solución de tiosulfato sódico 0,1N, en presencia de almidón, que se añadirá como de ordinario, hacia el final de la valoración. Del volumen de solución de yodo gastado se calcula el contenido de azufre al estado de sulfuro: 1 centímetro cúbico de la solución de yodo equivale a 0,001 de gramo de azufre.

Soluciones necesarias.

Solución de acetato de cadmio.—Se disuelven 25 gramos de acetato de cadmio en 1.000 centímetros cúbicos de agua.

Solución de yodo 0,062N.—Se disuelven 7,928 gramos de yodo resublimado y 25 gramos de yoduro potásico en 1.000 centímetros cúbicos de agua. Se determina el factor de la solución, valorándola frente a la de tiosulfato 0,1N utilizada en la valoración.

Solución de tiosulfato sódico 0,1N.—En un matraz aforado de 1 litro se disuelven 25 gramos de  $S_2O_3Na_2 \cdot 5H_2O$  y se lleva a volumen. Se determina el factor de la solución de modo habitual, frente a una solución de dicromato potásico.

Solución de almidón.—La suspensión fría obtenida con 1,5 gramos de almidón soluble y 25 centímetros cúbicos de agua se vierten sobre 250 centímetros cúbicos de agua hirviendo y se mantiene en ebullición durante cinco minutos. Se deja enfriar la solución, se añaden 1,5 gramos de cloruro de cinc, disueltos en 12 centímetros cúbicos de agua, y se mezcla bien. Se deja en reposo durante veinticuatro horas, se decanta el líquido que sobrenada, se añaden 0,7 de gramo de yoduro potásico y se agita hasta disolver esta sal.

8.17. AZUFRE TOTAL

En general, no será necesario determinar el azufre total en el cemento portland, ya que dada la pequeña cantidad de sulfuros que ordinariamente contiene podrá calcularse a partir del anhídrido sulfúrico existente.

Si al atacar el cemento con ácido clorhídrico se produce desprendimiento de sulfuro de hidrógeno, lo que se conoce

por el olor o por ennegrecer el papel de acetato de plomo, puede procederse a la determinación de azufre al estado de sulfuro, de acuerdo con lo indicado en 8.16, o realizar la determinación de azufre total por el método que sigue:

Se trata 1 gramo de cemento en un vaso de vidrio de forma alta, de 150 centímetros cúbicos, con una mezcla de 50 centímetros cúbicos de agua y 20 centímetros cúbicos de agua de bromo saturada, se agita con la varilla de vidrio unos minutos y se deja en reposo durante la noche tapado con un vidrio de reloj. Se añaden 10 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico concentrado ( $d = 1,19$ ) y se calienta a ebullición hasta completo ataque del cemento y expulsión del exceso de bromo, lo cual puede reconocerse mediante el papel de yoduro potásico y almidón. Se filtra y se lava con agua caliente.

El filtrado, cuyo volumen debe ser de unos 250 centímetros cúbicos, se lleva a ebullición, se añaden con una pipeta gota a gota y agitando 20 centímetros cúbicos de solución hirviendo del cloruro de bario al 10 por 100 y se continúa la ebullición unos minutos. Se deja en digestión sobre el baño de agua tapado con el vidrio de reloj durante tres horas, se filtra el precipitado y se lava con agua caliente hasta eliminación de los cloruros.

Se pasa el filtro con el precipitado a un crisol previamente pesado, se calina entre  $900^\circ$  y  $1.000^\circ$  C y se pesa. El peso del sulfato bórico encontrado, multiplicado por 0,1374, da el peso de azufre total en la muestra analizada, expresado en azufre. Restando del azufre total el azufre correspondiente a los sulfatos, se tendrá el azufre que existe en el cemento al estado de sulfuro.

8.18. AGUA Y BIXIDO DE CARBONO.

En las condiciones usuales del ensayo de pérdida al fuego (8.2), los cementos siderúrgicos pueden experimentar aumentos de peso debidos a la oxidación del azufre que contenga al estado de sulfuro o del hierro divalente existente en la muestra. Por este motivo se determinará, en este caso, el agua y el bióxido de carbono en muestras distintas siguiendo las siguientes técnicas:

8.18.1. Agua.

Para esta determinación se utilizará un tubo especial llamado de Penfield (fig. 8.18.1) de las siguientes características:



Fig. 8.18.1

Longitud total, 200 milímetros; diámetro, 8 milímetros. El extremo cerrado está constituido por una bola de 20 milímetros de diámetro, y a unos 50 milímetros de ésta existe otro ensanchamiento en el tubo, también en forma de bola, del mismo diámetro.

Se seguirá el siguiente procedimiento:

Se lava el tubo, primero con alcohol y después con éter, y con la boca hacia abajo se deja secar en la estufa entre  $105^\circ$  y  $110^\circ$  C. Una vez frío se pesa.

Mediante un embudo capilar se introduce en la bola terminal una cantidad de cemento del orden de 0,5 de gramo, teniendo especial cuidado al sacar el embudo de no tocar las paredes del tubo. Se vuelve a pesar el tubo, y por diferencia con la pesada anterior se conocerá exactamente la cantidad de muestra empleada.

Se coloca el tubo sobre un trípode, en forma tal que el orificio de salida esté ligeramente inclinado hacia abajo, y, con el fin de reducir toda posible pérdida de agua, se introduce en la boca del tubo otro vidrio estirado. Con un trozo de papel de filtro, que se mantendrá húmedo durante todo el ensayo, se envuelve la bola central, en la que no está colocado el cemento, y se calienta durante treinta minutos, moderadamente al principio y fuertemente al final, la bola que contiene el cemento. Pasado este tiempo se calienta el tubo por la parte que une las dos bolas y se separa estirando convenientemente la bola que contiene la muestra, de la otra, en la que se habrá condensado el agua que aquélla contenía. Se deja enfriar esta parte del tubo y se pesa. Se limpia en condiciones análogas a las iniciales, utilizando primeramente alcohol y después éter, y se seca en la estufa entre  $105^\circ$  y

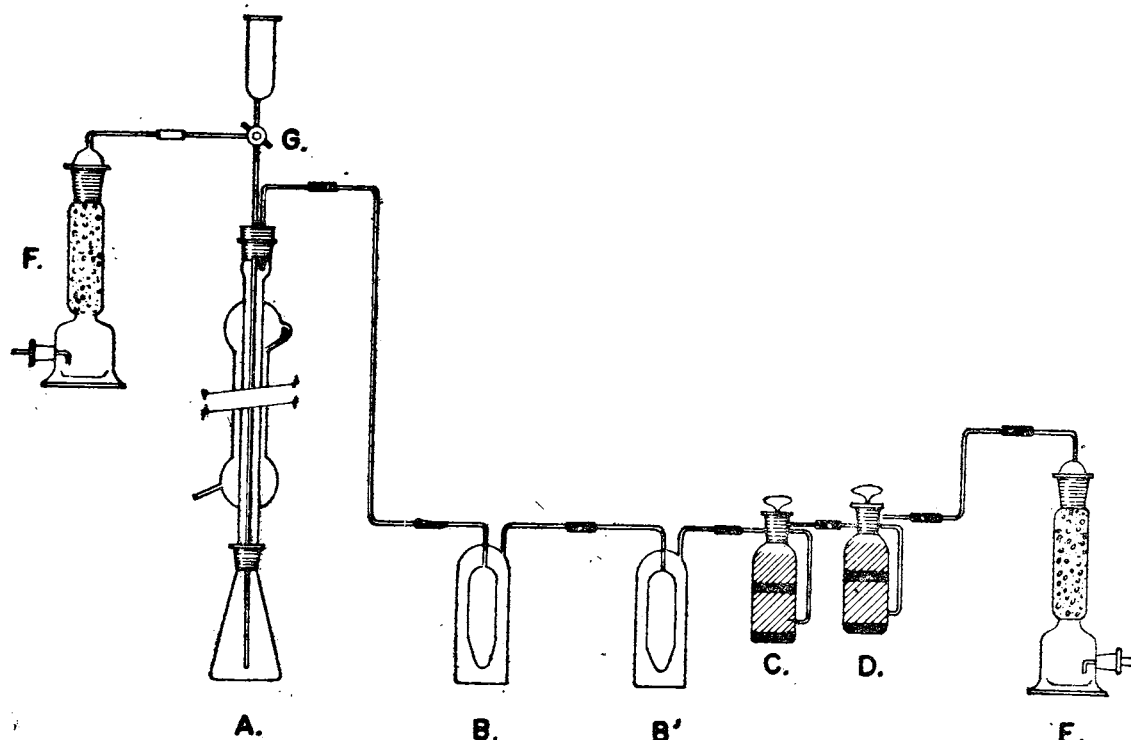


Fig. 8.18.2

110° C durante una hora. Déjese enfriar y pése. La diferencia entre esta pesada y la anterior da el contenido en agua de la muestra.

#### 8.18.2. Dióxido de carbono. Método I.

##### a) Aparato empleado.

En esta determinación se utilizará un aparato que se ajuste, en lo esencial, al esquema de la figura 8.18.2. Será muy conveniente el uso de uniones esmeriladas intercambiables siempre que sea posible. Dicho aparato constará de los siguientes elementos:

**Matraz Erlenmeyer.**—Un matraz Erlenmeyer, A, de 500 centímetros cúbicos.

**Refrigerante.**—Un refrigerante recto, unido por su parte inferior al matraz Erlenmeyer, y cuya boca superior se cierra con un tapón atravesado por un tubo corto, para la salida de gases, que apenas sobresale de la base inferior del tapón, y por un tubo largo, que pasa por el interior del refrigerante y llega hasta 7 milímetros, aproximadamente, del fondo del Erlenmeyer A. La parte superior de este tubo presenta una llave de tres vías «G» que permite la comunicación con el aire a través de una torre de desecación «F» y la entrada del ácido al matraz de ataque «A».

**Torre de desecación.**—Una torre «F», con cal sodada, destinada a fijar el anhídrido carbónico del aire aspirado.

**Frascos lavadores.**—Dos frascos lavadores, B y B', de 100 mililitros, para desecar los gases, por burbujeo, a través de ácido sulfúrico concentrado.

**Frascos de absorción.**—Dos frascos de absorción, C y D, para la fijación cuantitativa del anhídrido carbónico de la muestra. Estos frascos se prepararán de la forma siguiente: en el fondo se colocará una pequeña capa de lana de vidrio, se llenarán sus dos terceras partes con amianto sodado puro o cal sodada porosa, que tiene por objeto retener el anhídrido carbónico desprendido; después se pone otra capa fina de lana de vidrio y, por último, cloruro cálcico anhidro para retener el agua que se forme. En general, todo el anhídrido carbónico quedará fijado en el primer frasco. El peso total de cada frasco así preparado es de unos 100 gramos.

**Torre de desecación.**—Una torre de desecación, E, con cloruro cálcico anhidro, para evitar el paso de la humedad exterior a los frascos de absorción.

**Bomba de vacío o tampa de agua.**

##### b) Reactivos necesarios.

Para la realización de los ensayos que se prescriben se necesitarán los reactivos siguientes:

Cal sodada o amianto sodado.

Acido sulfúrico  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ( $d = 1,84$ ).

Cloruro cálcico anhidro.  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ , puro para análisis.

Disolución de sulfato cúprico al 10 por 100.

Disolución de ácido clorhídrico 1:1.

##### c)- Procedimiento operatorio.

Se pesan en el matraz Erlenmeyer, A, 5 gramos de cemento, y se le añaden 50 centímetros cúbicos de agua fría, que previamente ha sido hervida y conservada fuera del contacto del aire. Para fijar el sulfuro de hidrógeno que pudiera desprenderse por el ataque de los sulfuros que pueda contener el cemento, se ponen en el matraz Erlenmeyer 2 centímetros cúbicos de solución el 10 por 100 de sulfato de cobre.

Dispuesto el aparato tal y como se indica en la figura 8.18.2 y colocando la llave de tres vías, G, en forma tal que permita pasar el aire a través del aparato, se fuerza, aspirando con una trompa de agua, durante cinco minutos, el paso de una corriente de aire con el fin de expulsar el  $\text{CO}_2$  existente. Pasado este tiempo, se separan del aparato los frascos de absorción del bióxido de carbono y se pesan. Los empalmes del aparato se cerrarán con trozos de varilla de vidrio. Colocados de nuevo en el circuito, y utilizando convenientemente la llave de tres vías, se introducen en el matraz Erlenmeyer 30 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico (1:1) y se vuelve a colocar de nuevo la llave de tres vías en una posición tal, que pueda volver a pasar a través del aparato una corriente de aire que sirve para arrastrar totalmente el bióxido de carbono que se desprende en el ataque.

Cuando disminuye la reacción en el interior del matraz, se calienta a ebullición suave durante dos minutos, en corriente más lenta de aire. Se retira el mechero y se aviva el paso de aire durante veinte minutos. Pasado este tiempo se retiran del circuito los frascos de absorción del anhídrido carbónico y se pesan.

El aumento de peso corresponde directamente al peso del anhídrido carbónico que contenía la muestra analizada.

## 8.18.3. Dióxido de carbono. Método II.

## a) Aparato empleado.

En esta determinación se podrá utilizar un calcímetro gravimétrico que se ajuste, en lo esencial, al esquema de la figura 8.18.3.

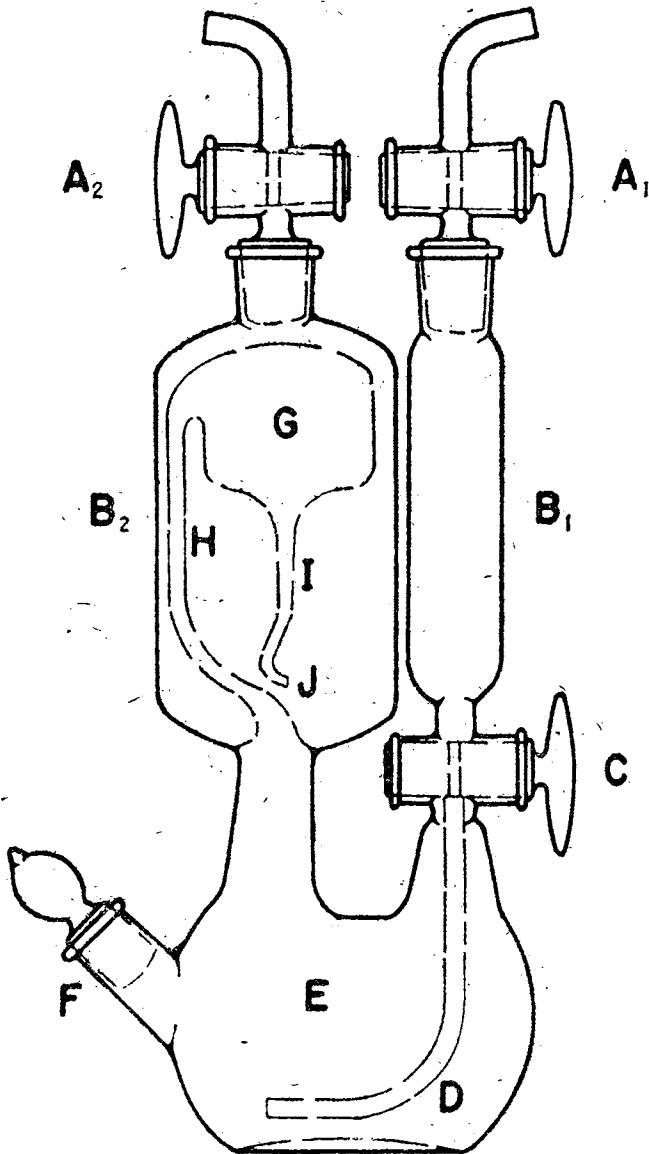


Fig. 8.18.3

El aparato es de vidrio y consta de un pequeño matraz, E, con sus accesorios. El aparato va provisto de dos tubos angulares con sendas llaves de paso, A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>, y ajustes esmerilados intercambiables que se adaptan a las embocaduras situadas en la parte superior de los cuerpos B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub>. Estos van soldados al bulbo del matraz, E. El B<sub>1</sub>, a través de la llave de paso, C, se prolonga hacia el interior del matraz por medio de un tubo estrecho y curvado, D, que queda muy próximo al fondo.

El cuerpo B<sub>2</sub> contiene en su interior una campana de vidrio, G, comunicada con el matraz, E, por el tubo, H, y prolongada hacia abajo por el tubo I, abierto en su extremo, J.

Por último, el bulbo del matraz va provisto de una boca, F, con cierre de tapón esmerilado.

Con el aparato se conectan por los tubos con llave A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> sendos tubos de absorción para la retención de la humedad del aire de arrastre y de la atmósfera exterior, respectivamente.

## b) Reactivos necesarios.

Cloruro cálcico anhidro para los tubos de absorción.  
Ácido sulfúrico concentrado (d:1,84).  
Ácido clorhídrico (disolución 1:4).

## c) Procedimiento operatorio.

El matraz, con sus accesorios, se lava, enjuaga y seca interiormente mediante una corriente de aire caliente y seco, y, finalmente, se deseca en una estufa entre 105 y 110° C durante el tiempo preciso y se deja enfriar en un desecador. Una vez frío y con la llave C cerrada, se pone en el interior del cuerpo B<sub>1</sub> ácido clorhídrico de concentración (1:4) y en el cuerpo B<sub>2</sub> ácido sulfúrico concentrado en cantidad que, aproximadamente, ocupe de un tercio a un medio de la altura total de dicho cuerpo. Se colocan los tubos con las llaves A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>, se cierran las llaves y se deja el conjunto en la caja de la balanza durante treinta minutos.

Al cabo de este tiempo se abren durante un instante las llaves A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>, se vuelven a cerrar y se pesa el matraz, utilizando otro igual como tara si la balanza es de dos platos. Se pesa aparte y de manera aproximada una cantidad de cemento previamente de secado entre 105° y 110° C hasta peso constante, muy poco superior a la necesaria para la determinación (en general, medio gramo). Se introduce el cemento en el matraz por la boca F, y volviendo a cerrar ésta de nuevo en las mismas condiciones anteriores. La diferencia entre esta pesada y la procedente del matraz corresponde a la cantidad de muestra utilizada en el ensayo.

Una vez asegurados todos los ajustes se abren las llaves A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> y a continuación la C, haciendo que pase el ácido clorhídrico de B<sub>1</sub> al matraz.

Se produce entonces el ataque de la muestra de cemento y comienza el desprendimiento de CO<sub>2</sub>. El gas que sale por el tubo I (la llave C se encuentra ya cerrada) se ve obligado a salir por el orificio J borboteando a través del ácido sulfúrico de B<sub>2</sub> y saliendo finalmente por A<sub>2</sub>. La campana G sirve para evitar que el ácido sulfúrico de B<sub>2</sub> pueda pasar al matraz E, por succión al enfriarse éste; al mismo tiempo retiene en su parte externa las eventuales partículas líquidas arrastradas por el CO<sub>2</sub> desprendido. La humedad de éste es retenida por el ácido sulfúrico, de forma que por A<sub>2</sub> sólo escapa el dióxido de carbono.

Una vez producido el desprendimiento del CO<sub>2</sub> en frío, se calienta suavemente el matraz sobre una placa calefactora hasta completar el ataque de la muestra, ayudando con ello a la eliminación del gas.

Se retira el matraz del baño y se deja enfriar. Una vez frío se conectan con uniones de caucho flexibles y estancas a las llaves A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> los tubos de absorción con cloruro cálcico. Mediante vacío, o con una pera de goma, se hace pasar aire por A<sub>2</sub> a través del matraz, previa apertura de las llaves A<sub>1</sub>, C y A<sub>2</sub>, con lo cual se expulsan los posibles restos de CO<sub>2</sub>.

Se guarda el matraz en un desecador, se deja después en la caja de la balanza durante treinta minutos y se vuelve a pesar como al principio. La diferencia de esta pesada con la anterior es el peso del dióxido de carbono desprendido, contenido en el peso de la muestra de cemento utilizada.

El doble de este peso es muy aproximadamente igual al peso de la suma de carbonato cálcico y de carbonato magnésico contenido en la muestra de cemento.

El peso de carbonatos en conjunto así determinado y expresado en tanto por ciento debe sumarse al tanto por ciento hallado para el residuo insoluble, para tener el tanto por ciento total de materias inertes contenidas en el cemento.

## 8.19. CAL LIBRE.

## a) Preparación de la muestra.

La muestra se pulverizará, en un mortero de ágata, hasta conseguir que toda ella pase a través del tamiz 0.063 UNE 7050.

## b) Procedimiento operatorio.

Se pesa 1 gramo de cemento, pulverizado como se ha indicado anteriormente, en un matraz, de 250 centímetros cúbicos de capacidad que esté perfectamente seco. Se añade, poco a poco y agitando el matraz durante el proceso del vertido, 50 centímetros cúbicos de etilenglicol. Se tapa el matraz con un tapón de goma y la mezcla así preparada se mantiene durante treinta minutos a la temperatura de 70°-75° C, con agitación constante. Se recomienda a tal fin el uso de una pequeña estufa provista de placa de calefacción eléctrica que permita mantener el matraz a la temperatura indicada y el uso de un agitador magnético.

Pasado el tiempo indicado, se saca el matraz de la estufa y en caliente se filtra el líquido a través de un Büchner, cuyo papel de filtro ha sido previamente humedecido con etilenglicol o alcohol absoluto, recogiendo el filtrado en un matraz de 300 centímetros cúbicos de capacidad. Terminada la filtración

se lavará el papel de filtro con tres fracciones de 10 centímetros cúbicos de alcohol absoluto. Se valorará el filtrado y los líquidos de lavado en el mismo matraz en el que se han recogido, con disolución 0,1N de ácido clorhídrico, utilizando como indicador tres gotas de azul de bromofenol, hasta viraje del indicador.

Multiplicando el valor del equivalente en óxido cálcico de la solución 0,1N de ácido clorhídrico empleado en la valoración, por el número de centímetros cúbicos totales gastado, de ácido clorhídrico, se obtendrá la cantidad de cal libre de la muestra analizada.

#### c) Reactivos.

Etilenglicol puro, de densidad 1,110, neutro y exento de agua. Solución 0,1N de ácido clorhídrico.

Solución alcohólica de azul de bromofenol. Se disuelven 0,04 gramos de azul de bromofenol en 100 centímetros cúbicos de alcohol absoluto.

### 8.20. CALOR DE HIDRATACION.

#### 8.20.1. Objeto.

Este método tiene por objeto medir la cantidad de calor, expresada en cal/g., desprendida durante la hidratación de los cementos.

#### 8.20.2. Fundamento del método.

El método está basado y consiste esencialmente en la medida de los calores de disolución en una mezcla ácida del cemento anhidro y del cemento hidratado en unas condiciones de hidratación bien definidas y durante plazos de tiempo preestablecidos.

Las condiciones de hidratación, arbitrariamente elegidas, son las siguientes:

- Utilización de pastas puras de cemento.
- Relación agua/cemento (a/c) en las pastas = 0,4.
- Temperatura constante de 20° durante toda la duración de la hidratación.

#### 8.20.3. Definición.

El calor de hidratación para cada plazo es la diferencia entre el calor de disolución del cemento anhidro y el del cemento hidratado durante dicho plazo.

#### 8.20.4. Campo de aplicación.

El método se puede aplicar a todos los tipos de cemento (portland, siderúrgicos, puzolánicos y con adiciones inertes). No obstante, la presencia en algunos tipos de cementos, como, por ejemplo, los puzolánicos y los siderúrgicos, con compuestos lentamente solubles y fácilmente oxidables, exige un procedimiento diferente al utilizado con los cementos portland, para el cálculo de la elevación corregida de la temperatura del calorímetro.

#### 8.20.5. Equipo necesario.

##### 8.20.5.1. Productos y materiales.

##### 8.20.5.1.1. Mezcla ácida.

El líquido calorimétrico está constituido por una mezcla de ácido nítrico  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $200 \pm 0,01\text{N}$  y ácido fluorhídrico FH de 50 por 100 de riqueza, para obtener las concentraciones siguientes (I):

$\text{NO}_3\text{H}$	1,95 N
FH	0,5 N

Se obtiene prácticamente la mezcla ácida 2,2 g. de FH 50 % a 100 g. de  $\text{NO}_3\text{H}$  2N (I).

Como las pequeñas variaciones en la concentración repercuten en la capacidad térmica del calorímetro, para evitar frecuentes determinaciones de esta constante es necesario preparar la mezcla ácida en cantidad suficiente para un gran número de ensayos; por ejemplo, de 40 a 50 litros cada vez.

La cantidad de ácido empleada, constante para todos los ensayos y pesada con la precisión de  $\pm 0,1$  g. ha de ser tal que el nivel del líquido quede aproximadamente 2 cm. por debajo de la boca del vaso calorimétrico.

##### 8.20.5.1.2. Óxido de cinc.

En la determinación del equivalente en agua del calorímetro se emplea óxido de cinc para análisis, sometido al tratamiento siguiente: se calientan de 40 a 50 g. de  $\text{ZnO}$  a  $950^\circ\text{C}$  durante una hora y se dejan enfriar en un desecador que contenga  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; se muele muy fino el óxido de cinc y se hace pasar

por un tamiz 0,16 UNE 7050. A continuación se guarda en un desecador.

Inmediatamente antes de determinar la capacidad térmica del calorímetro, el óxido así preparado se calienta a  $950^\circ\text{C}$  durante cinco minutos como máximo, se deja enfriar en un desecador hasta la temperatura ambiente y se pesa. La cantidad de  $\text{ZnO}$  empleada, pesada con la precisión de  $\pm 0,1$  mg., es la que permite que se cumpla la relación en peso:

$$\frac{\text{mezcla ácida}}{\text{ZnO}} = 60 \pm 1$$

##### 8.20.5.1.3. Cemento anhidro.

La muestra de cemento anhidro que se utiliza debe ser la misma de la recepción; después de haber sido cuidadosamente homogeneizada.

##### 8.20.5.1.4. Cemento hidratado.

En una cápsula se mezclan energicamente durante tres minutos, de forma manual por medio de una espátula, o mecánicamente, mediante un agitador apropiado,  $100 \pm 0,1$  g. de cemento anhidro con  $40 \pm 0,1$  g. de agua destilada y a la temperatura ambiente.

Se introduce la pasta así obtenida en unos tubos cilíndricos de vidrio o de plástico (a razón de dos por plazo), de manera que cada uno contenga de 15 a 20 g. de material. Los tubos de vidrio se cierran con un tapón y parafina u otra sustancia similar, mientras que los tubos de plástico se pueden cerrar por soldadura.

Los recipientes se conservan en posición horizontal, en un baño termostático mantenido a una temperatura de  $20^\circ \pm 0,2^\circ\text{C}$ .

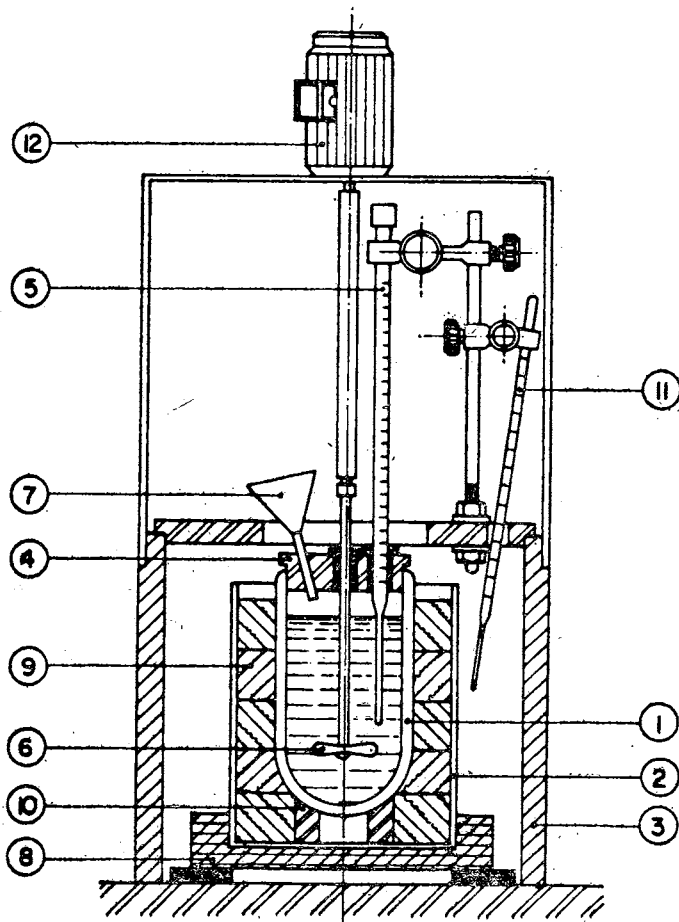


Fig. 8.20

##### 8.20.5.2. Instrumentos y aparatos.

##### — Calorímetro.

El calorímetro corresponde esencialmente al esquema de la figura 8.20. Consiste en un reactor constituido por un vaso Dewar (1) colocado dentro de un recipiente aislado térmicamente (2), instalado a su vez en el interior de una caja de material aislante (por ejemplo, madera o plástico) (3).



El tapón de material aislante (corcho o plástico) (4) que cierra el vaso está provisto de tres orificios para la introducción de un termómetro (5), de una varilla agitadora (6) y de un embudo (7) para la introducción de la muestra.

La superficie interna del vaso Dewar, la parte del termómetro mojada por el líquido calorimétrico y eventualmente la parte inferior del tapón deben estar protegidas contra el ataque del ácido fluorhídrico, mediante un revestimiento especial constituido por un barniz antiácido, o cera virgen.

El calorímetro va provisto de:

D) Un aislamiento que le protege de las eventuales variaciones de temperatura del exterior:

i) Preferentemente por total introducción del vaso calorimétrico (incluida su tapa) en un baño termostático en el que la temperatura se estabiliza a  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ .

ii) A falta de ello, por introducción del calorímetro en un recipiente lleno de capas de materiales poco conductores del calor (por ejemplo, corcho, poliestireno, etc.), mantenido en un lugar donde las variaciones de temperatura sean mínimas.

El sistema de aislamiento, cualquiera que sea, debe contener un soporte que permita inmovilizar el calorímetro, si bien con la posibilidad de separar éste fácilmente.

II) Un medidor de temperatura. La medida de la temperatura en el calorímetro se efectúa bien por medio de un termómetro de tipo Beckmann que tenga una escala de  $5^\circ$  a  $6^\circ\text{C}$  con subdivisiones de  $0,01^\circ\text{C}$ , o bien mediante otros aparatos de medida, de precisión igual o superior, como por ejemplo los termopares. Eventualmente se debe leer la temperatura con ayuda de dispositivos auxiliares, tales como lupa, catetómetro, amplificador, registrador hasta de milésimas de grado, etc.

El dispositivo del termómetro Beckmann o el termopar deben estar situados, por lo menos, 4 cm. por debajo del nivel del líquido en el calorímetro. El cero del termómetro se regula de forma que el límite superior de la escala se aproxime a la temperatura ambiente o a la temperatura del termostato.

III) Un embudo. La muestra se introduce en el vaso calorimétrico por medio de un embudo de plástico que sobresale unos 5 ó 6 cm. por la parte inferior del tapón. Este embudo se cierra con otro tapón durante la determinación.

IV) Un agitador. Debe ser de material plástico no atacable por la mezcla ácida. Las dos paletas del agitador se deben situar lo más cerca posible del fondo del vaso. El motor (12), eventualmente provisto de un reductor, debe dar al agitador una velocidad de rotación de 400 a 500 rpm. La velocidad debe ser constante en todas las determinaciones.

- Balanzas.
- Una analítica con sensibilidad de 0,1 mg.
- Otra que permita pesar 2 Kg. con una sensibilidad de 0,1 g.
- Un horno de mufla regulable a  $950 \pm 25^\circ\text{C}$ .
- Dos crisoles de platino con una capacidad de 20 ml. cada uno.
- Un desecador que contenga pentóxido de fósforo.
- Cápsulas para la mezcla o amasado del cemento anhidro con el agua.
- Espátulas para efectuar dicha operación.
- En sustitución de las cápsulas, una amasadora o mezcladora mecánica.
- Recipiente de plástico (o de vidrio) para conservar la pasta hidratada.
- Taponés de caucho o corcho para los recipientes de vidrio.
- Parafina o similar para los taponés de corcho.
- Un baño termostático para la conservación de las muestras de cemento hidratado.
- Un mortero o molino para triturar las muestras de cemento hidratado.
- Tamices con luces de malla de 0,150 mm. y 0,600 mm.
- Un cronómetro graduado en segundos para realizar las lecturas de las temperaturas a los tiempos prescritos.

#### 8.20.6. Procedimiento operatorio.

##### 8.20.6.1. Determinación de la capacidad técnica del calorímetro.

Esta determinación se efectúa a partir de la disolución de la muestra de óxido de cinc calcinada, en la mezcla ácida prescrita.

Esta mezcla se obtiene pesando en el vaso calorimétrico las cantidades de  $\text{FH } 50\%$  y  $\text{NO}_3\text{H } 2\text{N}$  indicadas en el apartado 8.20.5.1.1, previamente puestos a una temperatura de  $0,5^\circ\text{C}$  por debajo del límite inferior de la escala del termómetro (en la práctica, de  $5^\circ$  a  $6^\circ\text{C}$  por debajo de la temperatura ambiente). Se deberá enfriar la mezcla ácida a una temperatura tal que, después de la reacción de disolución, la temperatura del ca-

lorímetro sea inferior a la temperatura ambiente en más de  $0,5^\circ\text{C}$ .

La determinación se divide en las siguientes fases:

a) Agitación preliminar de la mezcla ácida durante un tiempo de cuarenta y cinco a sesenta minutos.

b) Período previo, de quince minutos de duración, para la determinación de la constante de dispersión. Cuando el líquido calorimétrico alcanza una temperatura aproximada al valor correspondiente al cero de la escala del termómetro, se pone en marcha el cronómetro y se anota la temperatura inicial ( $T_{-15}$ ).

c) Introducción de la muestra: después de quince minutos se anota la temperatura ( $T_0$ ), determinada por extrapolación de las lecturas  $T_{-4}$  a  $T_{-1}$ , y se introduce la muestra en el calorímetro.

d) Período de disolución, de treinta minutos de duración. Después de los treinta minutos se considera completa la disolución y se anota la temperatura ( $T_{30}$ ).

e) Período posterior, de quince minutos de duración. Al término del mismo se anota la temperatura final ( $T_{45}$ ).

Para reducir los errores de lectura, las temperaturas  $T_{-15}$ ,  $T_{30}$  y  $T_{45}$ , que caracterizan la determinación, se establecen calculando la media de cinco lecturas diferentes tomadas a intervalos de un minuto, antes y después del tiempo considerado, es decir, a  $T_{1-2}$ ,  $T_{1-1}$ ,  $T_1$ ,  $T_{1+1}$  y  $T_{1+2}$ . El valor de  $T_0$  se calcula por extrapolación analítica de la función  $T = f(t)$  en el intervalo  $T_{-4}$  a  $T_{-1}$ , como ya queda indicado.

Así, pues, el comienzo efectivo de las lecturas de temperatura deberá tener lugar diecisiete minutos antes de la introducción de la muestra en el calorímetro, y la última lectura tendrá lugar cuarenta y siete minutos después de dicha introducción, siendo la duración total de la determinación de sesenta y cuatro minutos.

##### 8.20.6.1.1. Cálculo de la constante de dispersión K y de la capacidad térmica C.

Las medidas termométricas permiten calcular:

a) La elevación corregida de la temperatura  $T_c$ :

$$T_c = (\bar{T}_{30} - \bar{T}_0) - 2(\bar{T}_{45} - \bar{T}_{30})$$

siendo  $\bar{T}_{30}$  y  $\bar{T}_{45}$  los valores medios de cinco medidas hechas a intervalos de un minuto, como queda indicado.

b) La constante de dispersión K ( $^\circ\text{C}/15\text{m}^\circ\text{C}$ ):

$$K = \frac{(T_0 - \bar{T}_{15}) - (\bar{T}_{45} - \bar{T}_{30})}{(\bar{T}_{30} - \bar{T}_0)}$$

c) La capacidad térmica C ( $\text{cal}/^\circ\text{C}$ ):

$$C = \frac{P}{T_c} 257,39 + 0,12(t-t_r) + 0,087(30-t_r)$$

fórmula en la que:

P = Peso de ZnO (g);

257,39 = calor de disolución del ZnO a  $30^\circ\text{C}$  ( $\text{cal}/\text{g}$ );

0,12 = calor específico del ZnO ( $\text{cal}/\text{g}^\circ\text{C}$ );

-0,087 = coeficiente de temperatura del calor de disolución del ZnO ( $\text{cal}/\text{g}^\circ\text{C}$ );

t = temperatura del ZnO en el momento de su introducción en el calorímetro ( $^\circ\text{C}$ );

$t_r$  = temperatura al final del período de disolución ( $\bar{T}_{30}$  + temperatura correspondiente al cero del termómetro grados centígrados).

##### 8.20.6.1.2. Límites de aceptabilidad de los resultados.

La capacidad térmica C y la constante de dispersión K deben ser las medidas de los resultados de cuatro determinaciones, y se deben expresar con dos y cuatro cifras decimales, respectivamente.

Sus desviaciones estándar no pueden exceder: de  $1 \text{ cal}/^\circ\text{C}$  la de C, y de  $0,001^\circ\text{C}/15\text{m}^\circ\text{C}$  la de K.

En el caso de que se encuentren valores superiores, es preciso repetir aquellas determinaciones cuyos resultados se separen de la media en más de una vez el valor de la desviación estándar.

Se deben determinar de nuevo la capacidad térmica y la constante de dispersión, cada vez que se hagan modificaciones en el aparato, y cuando se cambie la mezcla ácida.

## 8.20.6.2.1. Calor de disolución del cemento anhidro.

La composición y la cantidad de la mezcla ácida utilizada son las mismas que para la determinación de la capacidad térmica (apartado 8.20.6.1). La temperatura de esta mezcla debe ser tal que la temperatura ácida en el termómetro Beckmann después de cuarenta y cinco a sesenta minutos de agitación, sea próxima a la correspondiente al cero del mismo. La cantidad de muestra de cemento anhidro que hay que pesar (con una precisión de 0,1 mg.) es la que permite que se cumpla la relación en peso:

$$\frac{\text{Mezcla ácida}}{\text{Cemento anhidro}} = 140 \pm 1$$

Se distinguen dos casos, según se trate de cementos portland, o de cementos puzolánicos, siderúrgicos u otros de disolución lenta.

## 8.20.6.2.1.1. Cementos portland.

a) Agitación preliminar de la mezcla ácida durante un tiempo de cuarenta y cinco a sesenta minutos. Después de este período se toman las temperaturas siguientes:

$$\bar{T}_0, \bar{T}_{30} \text{ y } \bar{T}_{45}$$

b) Introducción de la muestra. Cuando la temperatura del líquido calorimétrico está próxima a la correspondiente al cero de la escala del termómetro, se toma la temperatura  $\bar{T}_0$ , se pone en marcha el cronómetro y se introduce la muestra.

c) Período de disolución, con duración de treinta minutos.

Al cabo de este tiempo se toma la temperatura  $\bar{T}_{30}$ .

d) Período posterior, con duración de quince minutos. Al

cabo de este tiempo se mide la temperatura  $\bar{T}_{45}$ , tal como se describe en dicho apartado.

## 8.20.6.2.1.2. Cementos puzolánicos, siderúrgicos y otros de disolución lenta.

a) Agitación preliminar de la mezcla ácida durante un tiempo de cuarenta y cinco a sesenta minutos. Después de este período se toman las temperaturas siguientes:

$$\bar{T}_{-15}, \bar{T}_0 \text{ y } \bar{T}_{30}$$

b) Período previo, con duración de quince minutos. Cuando la temperatura del líquido calorimétrico está próxima a la correspondiente al cero de la escala del termómetro y se toma la temperatura  $\bar{T}_{-15}$ .

c) Introducción de la muestra. Al término de los quince minutos del período previo se mide la temperatura  $\bar{T}_0$  y se introduce la muestra, tal como se describe en dicho apartado.

d) Período de disolución, con duración de treinta minutos

Al cabo de este período se mide la temperatura  $\bar{T}_{30}$ .

Para reducir al mínimo los errores de lectura, también en este caso del cemento anhidro se siguen las prescripciones señaladas en el apartado 8.20.6.1.

## 8.20.6.2.1.3. Determinación de la pérdida al fuego de la muestra anhidra.

Para referir el peso de la muestra hidratada a las condiciones iniciales es necesario determinar la pérdida al fuego de la muestra anhidra. Esta determinación se hace por duplicado, sobre muestras de 2 g., utilizando crisoles de platino. Se calcinan las muestras a 950° C durante una hora y se dejan enfriar después en un desecador con  $P_2O_5$  hasta que alcancen la temperatura ambiente. Se pesan rápidamente. La diferencia máxima entre los resultados de las dos determinaciones debe ser de 0,1 por 100. La pérdida al fuego es la media de los resultados de ambas determinaciones.

## 8.20.6.2.1.4. Cálculo del calor de disolución.

A base de las lecturas termométricas tomadas según se indica en 8.20.6.2.1.2, se calcula  $T_0$  según las fórmulas siguientes:

a) Para cementos portland:

$$T_0 = (\bar{T}_{30} - T_0) - 2(\bar{T}_{45} - \bar{T}_{30}) \quad (4)$$

b) Para cementos puzolánicos, siderúrgicos y otros de disolución lenta:

$$T_0 = (\bar{T}_{30} - T_0) - 2(T_0 - \bar{T}_{15}) - K(\bar{T}_{30} - T_0) \quad (5)$$

## 8.20.6.2.1.4.2. Calor de disolución.

El calor de disolución del cemento anhidro  $Q_a$  se calcula por la fórmula:

$$Q_a = \frac{C T_0}{P} + 0,2(t_f - t) + 0,2(t_f - 20) \quad (6)$$

en la que:

$Q_a$  = calor de disolución del cemento anhidro (cal/g)

$C$  = capacidad térmica del calorímetro.

$T_0$  = elevación corregida de temperatura (°C).

$P$  = peso del cemento anhidro (g).

$t_f$  = temperatura al final del período de disolución del ce-

mento anhidro ( $\bar{T}_{30}$  + temperatura correspondiente al cero del termómetro). (°C)

$t$  = temperatura del cemento anhidro al introducirlo en el calorímetro (°C).

0,2 = calor específico del cemento anhidro (cal/g° C).

- 0,2 = coeficiente de temperatura del calor de disolución del cemento anhidro (cal/g° C).

El último término de la expresión se introduce para referir a la temperatura de 20° C el valor del calor de disolución del cemento anhidro.

## 8.20.6.2.2. Calor de disolución del cemento hidratado.

Se extrae del recipiente la muestra de cemento hidratado y se muele rápidamente en un mortero (D), de forma que la totalidad de la muestra pase a través de un tamiz de 0,63 UNE 7.050. La operación, en su conjunto, no debe durar más de quince minutos, para evitar el contacto del aire con la muestra.

Del polvo obtenido se toman las tres muestras necesarias para la determinación calorimétrica y la de la pérdida al fuego. La cantidad de muestra hidratada necesaria para determinar su calor de disolución será superior a la de la muestra anhidra en un 40 por 100 del peso de ésta. Su pesada se deberá hacer con una precisión del orden de 0,01 por 100.

En lo concerniente al resto de las operaciones preliminares se opera de la misma forma que en el caso del cemento anhidro, tal como se indica en el apartado 6.2.1.1.

Se procede a continuación de acuerdo con lo indicado en el apartado 8.20.6.2.1.1, teniendo cuidado de efectuar muy rápidamente las operaciones de pesada de las muestras, a fin de evitar la absorción de agua o de  $CO_2$  por parte de las mismas.

Una vez pesada la muestra para la disolución, debe ser mantenida en un recipiente herméticamente cerrado durante no más de cincuenta minutos después de efectuada la pesada.

El final de período de conservación de la pasta hidratada debe diferir del comienzo de la disolución en menos de ± treinta minutos.

## 8.20.6.2.2.1. Determinación de la pérdida al fuego de la muestra hidratada.

Se procede como en 8.20.6.2.1.3, teniendo en cuenta también en este caso la rapidez con que debe ser hecha la pesada.

La calcinación del cemento hidratado, a 950° C y durante una hora, para determinar su pérdida al fuego, debe ir precedida de una desecación en estufa a 105°-110° C durante media hora, con objeto de evitar durante la calcinación posibles pérdidas de material proyectado por trepidación, dado el contenido de agua de la pasta hidratada.

## 8.20.6.2.2.2. Cálculo del calor de disolución de la muestra hidratada.

## 8.20.6.2.2.2.1. Elevación corregida de temperatura.

Se procede conforme a lo indicado para el cemento anhidro en 8.20.6.2.1.4.1.

## 8.20.6.2.2.2.2. Calor de disolución.

El calor de disolución del cemento hidratado  $Q_h$  se calcula por la fórmula:

$$Q_h = \frac{C \cdot T_0}{P \cdot F (PF)} + 0,4 (t_f - t) + 0,3 (t_f - 20)$$

en la que:

$Q_h$  = calor de disolución del cemento hidratado (cal/g).

$C$  = capacidad térmica del calorímetro (ver 6.1).

$T_0$  = elevación corregida de temperatura ( $^{\circ}C$ ).

$P$  = peso del cemento hidratado (g).

$t_f$  = temperatura al final del periodo de disolución del ce-

mento hidratado ( $T_{30}$  + temperatura correspondiente al al cero del termómetro). ( $^{\circ}C$ )

$t$  = temperatura del cemento hidratado al introducirlo en el calorímetro ( $^{\circ}C$ ).

$$F(PF) = \frac{100 - \text{pérdida al fuego del cemento hidratado}}{100 - \text{pérdida al fuego del cemento anhidro}}$$

0,4 = calor específico del cemento hidratado (cal/ $g^{\circ}C$ ).

—0,3 = coeficiente de temperatura del calor de disolución del cemento hidratado (cal/ $g^{\circ}C$ ).

Para cada determinación de  $Q_h$  es preciso utilizar una nueva muestra de cemento hidratado, tomada de un recipiente distinto.

#### 8.20.6.2.3. Límite de aceptabilidad de los resultados.

Los calores de disolución del cemento anhidro y del cemento hidratado deben venir dados, en cada caso, por el valor medio de los resultados de dos determinaciones. La diferencia máxima admisible entre cada par de resultados es de 2 cal/g. Si la diferencia es mayor, se deberá repetir una tercera vez la determinación y eliminar el resultado que difiera de la media de los tres valores en más de 2 cal/g. En el caso en que haya que eliminar uno de los tres valores, se calcula la media con los dos restantes.

#### 8.20.6.3. Obtención y expresión de los resultados.

El calor de hidratación  $H_h$  del cemento a un determinado plazo (de días), expresado en cal/g, es la diferencia entre el calor de disolución del cemento anhidro  $Q_a$  y el del hidratado  $Q_h$  durante dicho plazo, expresados ambos en cal/g:

$$H_h = Q_a - Q_h$$

El calor de hidratación  $H_h$  se refiere a  $20^{\circ}C$  y a 1 h de cemento anhidro.

Se deben reseñar los datos y resultados relativos a cada determinación. Se consignarán las lecturas de las temperaturas, los pesos de las muestras para la determinación calorimétrica y para la de la pérdida al fuego, y el resultado final, así como las expresiones de los cálculos de los resultados intermedios.

#### 8.21. PUZOLANICIDAD.

Se toma un matraz Erlenmeyer de vidrio resistente a los álcalis y de 300 mililitros de capacidad. Se funde en su interior una cantidad adecuada de parafina de punto de fusión aproximado de  $60^{\circ}C$ , de forma que las paredes interiores y el fondo del matraz queden recubiertos de parafina, al solidificarse ésta por enfriamiento. Es preciso que la parafina del fondo forme una superficie lisa y horizontal, para lo cual la solidificación debe transcurrir mientras el matraz se apoya en una base nivelada. En lugar del matraz de vidrio recubierto de parafina se puede utilizar un matraz de plástico resistente a la temperatura del ensayo y a los álcalis del cemento.

Se vierten en el matraz 100 mililitros de agua destilada, medidos con una pipeta. Se mantiene el matraz con el agua, durante una hora, en una estufa regulada a  $40^{\circ}C$ .

Se añaden al matraz, mediante un embudo,  $20 \pm 0,01$  gramos del cemento que se va a ensayar. Se tapa el matraz con un tapón de goma o de corcho parafinado que ajuste perfectamente, y se agita con energía durante veinte segundos, evitando la formación de grumos en el fondo del matraz. Se cuidará especialmente de que todas las operaciones que se realizan fuera de la estufa no duren más de dos o tres minutos.

Se vuelve a mantener el matraz en la estufa durante siete días, asegurándose de que está situado sobre un plano hori-

zontal para que la capa de cemento que se sedimenta sea de un espesor uniforme.

Pasados los siete días, se filtra el líquido lo más rápidamente posible, utilizando para ello un crisol de placa filtrante. Se recoge el líquido filtrado en un matraz provisto de tapón esmerilado y se deja enfriar hasta la temperatura ambiente.

Mediante una pipeta de precisión, se toman 500 mililitros del líquido y se pasan a un vaso de precipitados. Se determina la alcalinidad total del líquido valorándolo con una disolución 0,1N de ácido clorhídrico y utilizando anaranjado de metilo como indicador.

La alcalinidad total se calcula y expresa en milimoles de OH por litro (mM OH/l) mediante la expresión:

$$\text{Alcalinidad total (mM OH/l)} = 1000 = \frac{A \cdot N \cdot f}{V} = 2Af$$

en la que

$A$  = milímetros de disolución 0,1N de ácido clorhídrico gastado en la valoración;

$N$  = normalidad del ácido clorhídrico empleado (0,1);

$f$  = factor del ácido clorhídrico empleado;

$V$  = Mililitros de líquido valorado (50).

Una vez alcanzado el punto final de la valoración, se determina la cal en el líquido. Para ello se alcaliniza ésta con unas gotas de amoníaco concentrado. Se calienta hasta ebullición y se precipita la cal añadiendo disolución de oxalato amónico al 5 por 100.

Se deja el vaso sobre un baño María durante quince minutos y se separa el precipitado por filtración. Se lava el filtro con el precipitado, utilizando para ello agua destilada fría.

Se separa el embudo del filtro con el precipitado y se adhiere desplegado, a la pared interior del vaso en el que se hizo la precipitación, de forma que se pueda arrastrar el precipitado con facilidad, mediante el chorro de un frasco lavador que contenga agua destilada caliente. Sin separar el filtro de la pared del vaso se añade agua destilada en ebullición, hasta completar un volumen de unos 200 mililitros.

Se agregan 10 mililitros de ácido sulfúrico diluido (1:1) y se calienta hasta que se inicie la ebullición. Se determina la cal en el líquido valorando éste con una disolución 0,05N de permanganato potásico, hasta observar un color rosado persistente. Una vez logrado, se deja caer el filtro en el líquido y se sigue añadiendo disolución de permanganato hasta observar de nuevo la coloración rosada, persistente durante diez segundos.

Se calcula y expresa el contenido de cal del líquido en milimoles de CaO por litro (mM CaO/l) mediante la expresión:

$$\text{Cal (mM CaO/l)} = 20 \frac{V \cdot E}{0,056} = 357,143 \cdot V \cdot E$$

en la que

$V$  = mililitros de disolución 0,05 de permanganato potásico gastados en la valoración;

$E$  = equivalente en cal (CaO) de un mililitro de la disolución de permanganato empleada.

Los valores hallados para la alcalinidad total y para la cal, expresados en milimoles por litro, se llevan como abscisa (oblicua) y como ordenada (horizontal), respectivamente, al gráfico de FRATINI (fig. 8.21), en el cual determinan un punto.

Un cemento será considerado como puzolánico cuando el punto representativo del resultado de este ensayo de puzolanidad efectuado a la edad de siete días se sitúe por debajo de la curva del gráfico (curva de solubilidad de la cal—CaO— en presencia de álcalis). Por el contrario, cuando el punto representativo de este ensayo de puzolanidad efectuado a la edad de siete días se sitúe sobre la curva del gráfico o por encima de ella se realizará un nuevo ensayo manteniendo el matraz en la estufa durante veintiocho días. Cuando el segundo punto representativo quede por debajo de la curva el cemento se considerará puzolánico y, en caso contrario, no puzolánico.

#### 8.22. COMPOSICION POTENCIAL DE CEMENTO TIPO PORTLAND

La composición potencial de un cemento tipo portland, es decir, constituido exclusivamente a base de clinker y yeso, tiene por objeto expresar, de modo aproximado, la forma en que más probablemente se encuentran combinados los óxidos principales del clinker, determinados analíticamente, para formar silicatos, aluminatos y ferritos cálcicos.

ENSAYO DE PUZOLANICIDAD, SEGUN FRATINI

ALCALINIDAD TOTAL, MILIMOLES DE OH<sup>-</sup> POR LITRO

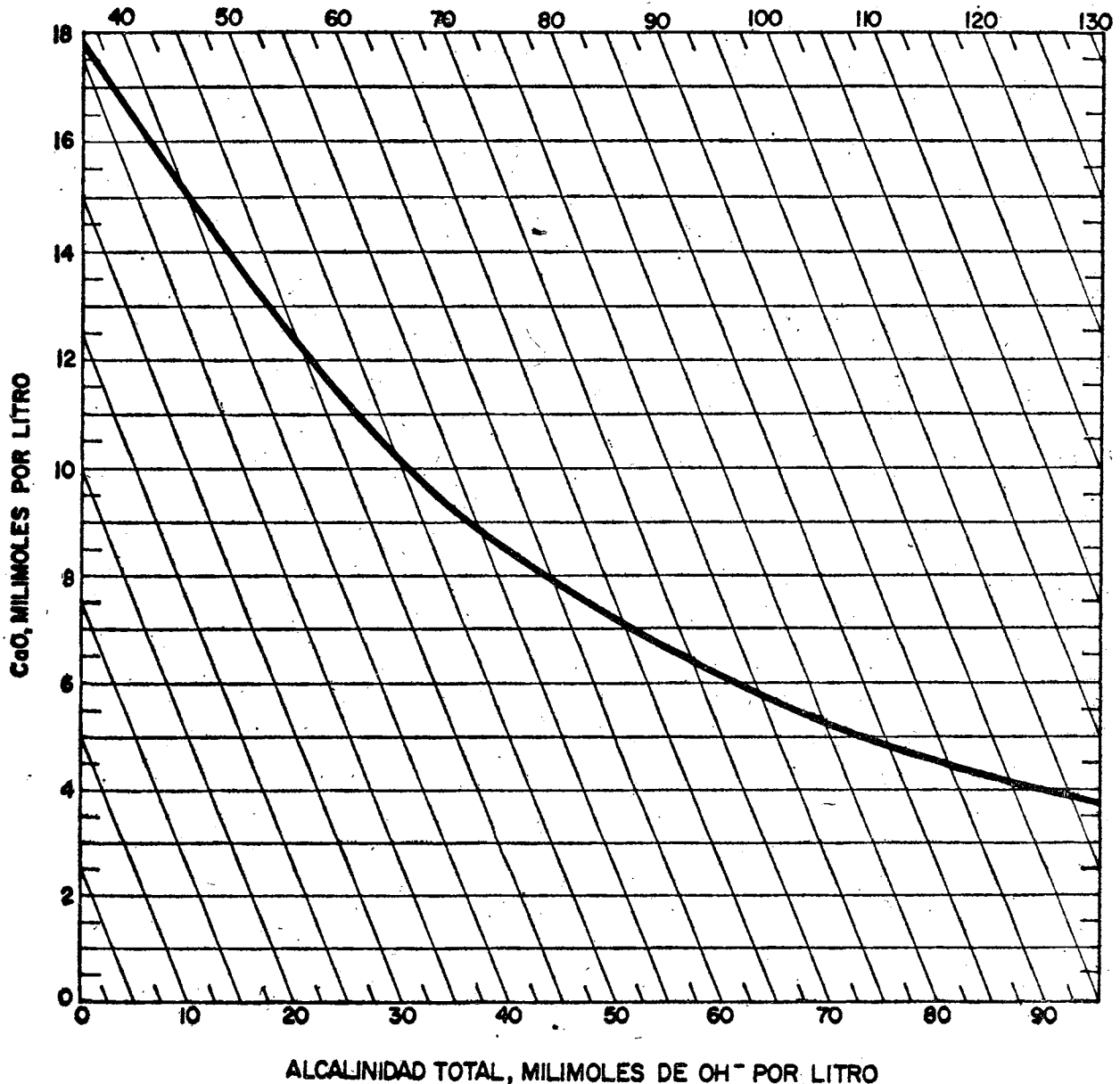


Fig. 8.21

El cálculo de la composición potencial prevé dos casos, según que el cemento portland al que se aplique la relación  $Al_2O_3:Fe_2O_3$  sea igual o mayor que 0,64, o menor que este valor.

Se emplea la notación abreviada siguiente:

- $C_3S$  = Silicato tricálcico ( $3CaO.SiO_2$ ).
- $C_2S$  = Silicato bicálcico ( $2CaO.SiO_2$ ).
- $C_3A$  = Aluminato tricálcico ( $3CaO.Al_2O_3$ ).
- $C_4AF$  = Ferritoaluminato tetracálcico ( $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ ).
- $C_2F$  = Ferrito bicálcico ( $2CaO.Fe_2O_3$ ).

Primer caso:  $Al_2O_3:Fe_2O_3 > 0,64$ .

En este caso se admite que los componentes potenciales del clinker del cemento son: silicato tricálcico  $C_3S$ , silicato bicálcico  $C_2S$ , aluminato tricálcico  $C_3A$  y ferritoaluminato tetracálcico  $C_4AF$ , y se calcula así:

$$C_3S\% = 4,07 CaO\% - (7,60 SiO_2\% + 6,72Al_2O_3\% + 1,43Fe_2O_3\% + 2,85SO_3\%).$$

$$C_2S\% = 2,87 SiO_2\% - 0,754 C_3S\%.$$

$$C_3A\% = 2,65 Al_2O_3\% - 1,69 Fe_2O_3\%.$$

$$C_4AF\% = 3,04 Fe_2O_3\%.$$

Para tener la composición total del cemento, a la suma de estos componentes potenciales hay que añadirle el sulfato cálcico  $CaSO_4\%$ , que se calcula así:

$$CaSO_4\% = 1,70 SO_3\%.$$

Y el resto de la composición del cemento, es decir, la suma de la pérdida al fuego%, el residuo insoluble%, el óxido magnésico  $MgO\%$  y los álcalis ( $Na_2O+K_2O\%$ ), para que el conjunto sea igual o muy aproximadamente igual a 100%. El resto de la composición se puede expresar globalmente como tal, sin especificar, o bien en forma desglosada.

Segundo caso:  $Al_2O_3:Fe_2O_3 < 0,64$ .

En este caso se admite que los componentes potenciales del cemento son: silicato tricálcico  $C_3S$ , silicato bicálcico  $C_2S$  y disolución sólida de composición  $C_4AF+C_2F$  (ó  $C_6AF_2$ ). No figura entre los componentes el aluminato tricálcico  $C_3A$ . El cálculo se efectúa así:

$$C_3S\% = 4,07CaO\% - (7,60SiO_2\% + 4,48Al_2O_3\% + 2,86Fe_2O_3\% + 2,85SO_3\%).$$

$$C_2S\% = 2,87SiO_2\% - 0,754C_3S\%.$$

$$C_4AF+C_2F \text{ (ó } C_6AF_2\text{)}\% = 2,10Al_2O_3\% + 1,70Fe_2O_3\%.$$

Como en el primer caso, para tener composición total del cemento, a la suma de estos componentes hay que añadirle el sulfato cálcico  $\text{CaSO}_4$ %, que se calcula así:

$$\text{CaSO}_4\% = 1,70 \text{ SO}_3\%$$

y el resto de la composición del cemento, en forma global o desglosada, para que el conjunto sea igual o muy aproximadamente a 100%.

En ambos casos se pueden obtener resultados más aproximados a la realidad si se conoce el dato analítico de la cal libre del cemento portland. En tales circunstancias, esta cal libre figuraría como un sumando más del resto, y la cal tenida en cuenta en el cálculo de la composición potencial sería la cal combinada, es decir, la diferencia entre la cal total, determinada analíticamente y utilizada en los cálculos anteriores, y la cal libre, también determinada por análisis.

También en cualquier caso se utilizarán, para el cálculo del  $\text{C}_3\text{A}$ , valores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  determinados y expresados con aproximación de  $\pm 0,01$  por 100. Para el cálculo de los restantes componentes potenciales, los valores de los correspondientes óxidos se determinarán y expresarán con aproximación de  $\pm 0,1$  por 100. De igual manera, los valores calculados de  $\text{C}_3\text{A}$  y de la suma  $\text{C}_4\text{AF} + 2\text{C}_3\text{A}$  se expresarán con aproximación de  $\pm 0,1$  por 100. Los de los restantes componentes potenciales se expresarán con aproximación de  $\pm 1$  por 100.

8.23. MEDIDA DEL INDICE DE BLANCURA.

8.23.1. Índice de blancura.

El índice de blancura de un cemento blanco se determina por la medida de su reflectancia luminosa direccional para la luz blanca ( $45^\circ/0^\circ$ ), que se define por la relación existente entre el flujo luminoso que refleja una probeta iluminada con luz incidente de  $45^\circ$  y observada en dirección normal a su superficie (ángulo cero) y el flujo reflejado, en análogas condiciones, por la superficie de una muestra patrón de óxido magnésico.

8.23.2. Aparatos empleados.

8.23.2.1. Fotocolorímetro.

Para la determinación de esta característica es preciso el uso de fotocolorímetros que permitan realizar el ensayo en las condiciones de iluminación y observación de la probeta, indicadas anteriormente.

8.23.2.2. Molde para la preparación de aros de plomo.

En la figura 8.23 se representa el molde metálico que puede utilizarse para la preparación de los aros de plomo que constituyen el soporte de la probeta de cemento. El diámetro interior de los aros será adecuado para que la probeta cubra el orificio que recibe la iluminación. El diámetro exterior del aro de plomo será, como mínimo, cinco milímetros mayor que el diámetro interior. La altura del aro será de cinco milímetros.

8.23.2.3. Prensa hidráulica.

Capaz de proporcionar la carga necesaria para que la probeta preparada tenga una densidad de  $1 \text{ gr/cm}^3$ .

8.23.2.4. Dos chapas de aluminio.

De dos milímetros de espesor para colocar entre los platos de la prensa, que se utilizarán a modo de fondo y tapa del molde de la muestra a preparar.

8.23.3. Muestra patrón.

Oxido magnésico en polvo en su calidad «Reactivo para análisis».

8.23.4. Preparación de la muestra patrón.

Se pesa la cantidad necesaria, de acuerdo con el volumen a rellenar del aro de plomo, de forma tal que la muestra prensada tenga una densidad de  $1 \text{ gr/cm}^3$ . Sobre una de las chapas de aluminio se coloca el aro de plomo y en su interior se vierte el óxido magnésico. Se coloca encima la otra chapa de aluminio, y el conjunto así preparado se inserta entre los platos de la prensa. A continuación se aplica la presión, de forma gradual, hasta conseguir una probeta prensada, de buena manejabilidad.

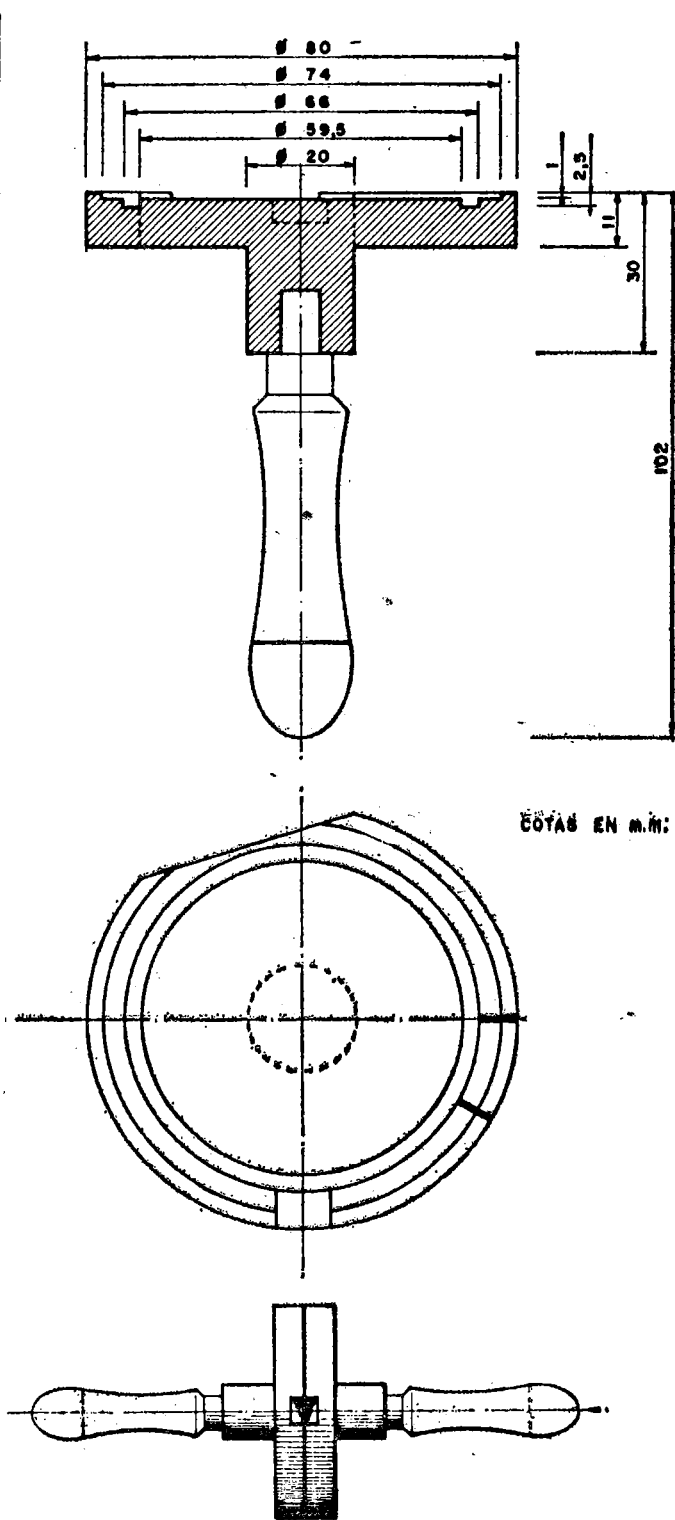


Fig. 8.23

8.23.5. Preparación de la muestra de cemento.

Se empleará la misma técnica descrita en 8.23.4.

8.23.6. Procedimiento operatorio.

Siguiendo las instrucciones de funcionamiento del fotocolorímetro, se calibrará el aparato a 100 con el valor que se obtenga para la medida de reflectancia de la muestra patrón. A continuación se hará una medida similar sobre la muestra problema, y el resultado obtenido da directamente, en tanto por ciento, el índice de blancura de la muestra ensayada.