

Estudio comparativo de métodos de determinación de compuestos de azufre en áridos para hormigones

B. CALVO PÉREZ (*) E. M. ANTUÑA BERNARDO (**) D. GARCÍA DEL AMO (**) J. L. PARRA Y ALFARO (**) R. SERRANO VALVERDE (**)

RESUMEN En este trabajo se comparan diferentes metodologías, tanto químicas como mineralógicas, para determinar compuestos de azufre en áridos, dada su posible incidencia en la calidad de los hormigones con ellos fabricados.

Las técnicas que se comparan, aplicadas a diversas muestras, son:

- Determinaciones de química analítica
- Determinaciones de química instrumental (Absorción IR y Fluorescencia RX)
- Estudio petrográfico con análisis digital de imágenes
- Difracción RX

Así se verifica que el método de referencia en vigor en España, basado en determinaciones de química analítica, es válido para la determinación del contenido en azufre total. Se propone un método alternativo instrumental de realización más rápida y sencilla.

Para la discriminación de sulfuros y sulfatos la técnica de FRX se presenta como una alternativa viable debido a la errónea determinación de éstos en la técnica analítica tradicional.

La DRX y la petrografía constituyen los métodos más útiles para la determinación de la composición mineralógica del árido, centrando su principal interés en la detección precoz de compuestos potencialmente nocivos para su uso en hormigón.

A COMPARISON OF DETERMINATION METHODS FOR SULPHUR COMPOUNDS IN AGGREGATES FOR CONCRETE USES

ABSTRACT In this paper several methods, both chemical and mineralogical, useful for determining the sulphur compounds content in aggregates, are compared. It deals mainly with the quality control of the concrete made with these aggregates.

The following methods have been applied to several samples:

- Conventional chemical analysis
- Instrumental chemistry (Infrared Absorption Spectroscopy (IRAS) and X-Ray Fluorescence (XRF))
- Petrographic analysis using Image Digital Analyzer
- X-Ray Diffraction (XRD)

It has been proved that the Spanish reference method, based in conventional chemical analysis, is useful for the determination of sulphur total content. An alternative (instrumental) method is proposed, which seems to be easier and quicker.

In sulphides and sulphates determination, XRF seems to be a useful alternative method, because the traditional chemical analysis often leads to error.

XRD and petrographic studies are useful methods for determining the mineralogical composition of aggregates, mainly in the early detection of potentially harmful compounds.

Palabras clave: Áridos; Ensayos químicos y mineralógicos; Compuestos de azufre; Química instrumental; Fluorescencia RX; Difracción RX; Análisis petrográfico; Análisis digital de imágenes.

1. INTRODUCCIÓN

La mineralogía del árido y sus procesos de alteración son determinantes en la reacción árido-cemento, por tanto la presencia de compuestos de azufre en los áridos ha supuesto un

grave problema en ciertas ocasiones para la durabilidad de obras construidas con hormigones fabricados con ellos debido al carácter expansivo de algunos de los productos generados en dicha reacción. Son múltiples los casos, siendo quizá el más conocido en España el que se produjo en Cataluña en los años 70 con áridos con presencia de sulfuros de hierro y sulfatos procedentes de la cantera de Mont Palau, sita en Pineda del Mar (Barcelona).

Así, se ha desarrollado una normativa tendente a detectar y prevenir este problema, cuyos efectos se conocen desde muy atrás. Por ejemplo, la instrucción técnica para hormigón EH-91, actualmente en vigor, incluye una res-

(*) E.T.S. Ingenieros de Minas de Madrid. Dpto. de Ingeniería Geológica. Ríos Rosas 21. 28003 MADRID

(**) Laboratorio Oficial para Ensayo de Materiales de Construcción (LOEMCO). C/Alenza 1. 28003 MADRID.

trictiva cláusula de un contenido máximo de 0,4% de azufre total.

No obstante, se dan dos hechos simultáneos que han originado el presente trabajo, enmarcado en un proyecto realizado en el Laboratorio Oficial para Ensayo de Materiales de Construcción (LOEMCO), que son:

- Las normas actualmente en vigor, que se basan fundamentalmente en determinaciones de química analítica, presentan procedimientos engorrosos y caros, lo que provoca que el control sea más dificultoso, y en consecuencia menos efectivo.
- Existen numerosos áridos con presencia de compuestos de azufre que se vienen utilizando tradicionalmente en la fabricación de hormigones sin ningún perjuicio para la calidad de los mismos.

Por tanto, el trabajo que aquí se presenta tiene como objetivo proponer y validar otras metodologías analíticas complementarias a las actuales, con las cuales se comparan, con tres fines principales:

- Determinar no sólo la cantidad de azufre total, sino también la naturaleza de los compuestos presentes, dado que ésta influye decisivamente en la existencia o no de reacciones nocivas para el hormigón.
- Desarrollar métodos de ensayo que permitan un control rutinario más sencillo y barato, y que pueda llevarse a cabo en forma preventiva, dejando las metodologías más laboriosas únicamente para aquellos casos en los que se detecte una presencia significativa y potencialmente peligrosa de compuestos de azufre.
- Favorecer la aplicación a áridos de las rápidas metodologías de cuantificación de compuestos de azufre utilizadas en las empresas cementeras, dado que éstas son muy frecuentemente también extractoras de áridos, para su utilización en hormigones.

Desde un punto de vista metodológico, el trabajo se estructura a partir de un estudio previo de técnicas de ensayo aplicables, realizado a muestras de dos tipos: Naturales, con presencia de compuestos de azufre, y mezclas artificiales, elaboradas con proporciones conocidas de dichos compuestos, para evaluar su capacidad de detección de los mismos.

Las técnicas seleccionadas han sido:

- Química analítica
- Química instrumental (Absorción IR y Fluorescencia RX)
- Estudio petrográfico con análisis digital de imágenes
- Difracción RX

2. TOMA DE MUESTRAS

Las técnicas seleccionadas para el estudio de los compuestos de azufre en los áridos se han aplicado sobre una serie de muestras tanto mezclas artificiales, con el objeto de precisar la fiabilidad y sensibilidad de cada técnica, como naturales. Al ensayar estas muestras de árido natural se utilizan los conocimientos obtenidos previamente con el estudio de los patrones artificiales, con el objeto de concretarlos desde un punto de vista práctico.

Los materiales que se presentan en este estudio, tanto naturales como mezclas artificiales, son de naturaleza carbonatada, ya que son este tipo de áridos de construcción los

de uso más extendido en la península (más del 55% de mercado en 1993). La metodología desarrollada corresponde a áridos de esta naturaleza petrológica sedimentaria, aunque su aplicabilidad a materiales de otra naturaleza se pueda realizar de un modo directo.

Para la realización de mezclas minerales artificiales se ha tenido en cuenta que el azufre disuelto en soluciones en la superficie de la Tierra tiene como estados de oxidación más comunes +6 y -2.

Los sulfuros de metal pueden formarse como minerales sedimentarios en medios muy reductores, siendo el disulfuro de hierro, en forma de pirita o marcasita, metaestable éste respecto al primero, los más frecuentes. En las rocas sedimentarias es menos habitual la presencia de pirrotina (SFe), pero bajo posibles eventos hidrotermales posteriores, la pirrotina se encuentra en equilibrio con la pirita, aunque manifieste ulteriores procesos de transformación a los dimorfos del disulfuro de hierro.

Por ello, los sulfuros utilizados en los patrones artificiales son pirita, marcasita y pirrotina, habiendo puesto especial énfasis en la búsqueda de muestras minerales cuya composición química y mineralógica correspondiera a la teórica, considerando el elevado grado de dificultad que ello supone conociendo el carácter metaestable de los compuestos.

En condiciones oxidantes, el azufre forma el ión sulfato, siendo los más comunes los compuestos de calcio, yeso y anhidrita ($\text{SO}_4 \cdot \text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y SO_4Ca), aunque muchas otras pueden originarse bajo condiciones especiales.

Así, los sulfatos introducidos en los patrones artificiales son el yeso y la baritina ($\text{SO}_4 \cdot \text{Ba}$), como compuestos con diferentes grados de solubilidad.

Como matriz carbonatada se ha utilizado una roca caliza de pureza elevada.

El árido natural sobre el que se han experimentado las técnicas estudiadas es el constituido por el material carbonatado de la antigua cantera de Mont Palau del Maresme catalán, el cual aparece en una serie alternante calizo-filítica con evidentes procesos de fracturación y alteración, mostrando una mineralización clara de sulfuros de hierro.

3. DESCRIPCIÓN DE MÉTODOS DE ENSAYO

3.1. QUÍMICA ANALÍTICA

La determinación por vía química de la cantidad de azufre en forma de sulfuros de los áridos se basa generalmente en la oxidación del sulfuro a sulfato, y la precipitación de éste en forma de sulfato de bario. Existen dos métodos generales para la descomposición de sulfuros insolubles:

1. Oxidación por vía húmeda con reactivos tales como agua regia, ácido nítrico y bromo.
2. Fusión con un agente oxidante alcalino, tal como el peróxido de sodio, o una mezcla de carbonato de sodio y nitrato de potasio.

Tanto un método como el otro presentan ventajas e inconvenientes.

La fusión con peróxido de sodio es efectiva para descomponer sulfuros refractarios, pero en trabajos que necesitan una gran precisión tiene como inconveniente que añade mucho sodio. La oxidación por vía húmeda evita este problema, aunque es más lenta y deben tomarse mayores precauciones para que la descomposición sea completa. En el caso de utilizar agua regia, es necesario destruir el ácido nítrico por evaporación con ácido clorhídrico y reducir el hierro a estado fe-

roso. En el ataque por vía húmeda, el azufre presente como sulfato insoluble por lo general no se determina. Para los materiales silíceos que contienen muy pequeñas cantidades de azufre es adecuada una fusión con una mezcla de 10 partes de carbonato de sodio y una de nitrato de potasio. Los sulfuros solubles en ácidos no oxidantes pueden analizarse recogiendo el sulfuro de hidrógeno desprendido en un medio adecuado y determinando el azufre por gravimetría o volumetría.

Debe prestarse especial atención al combustible utilizado por la posible contaminación de la muestra por los gases de combustión.

En España, existen dos normas vigentes para la determinación de compuestos de azufre en áridos. La primera es la norma UNE-7245. Este procedimiento sigue la vía húmeda, utilizando nitrato y clorhidrico. Actualmente está en desuso, ya que se detectaron errores en los resultados obtenidos, siendo siempre éstos por defecto.

La norma que sustituyó a ésta es la UNE-83-120/84, que combina las dos formas de ataque, la vía seca mediante una fusión alcalina con hidróxido sódico y peróxido de sodio, y la vía húmeda con el agua de bromo. El procedimiento descrito en esta norma es el utilizado en el presente trabajo, para su posterior comparación con otras técnicas. Presenta el inconveniente de ser un método largo y tedioso, al utilizar productos altamente tóxicos e inflamables, además de la necesidad de tomar especiales precauciones en su realización.

El proyecto de norma europea, actualmente en discusión, se basa en la vía húmeda. En ella la oxidación de los sulfuros a sulfatos se hace mediante el uso de bromo y ácido nítrico. Presenta los mismos inconvenientes que la Norma UNE 83-120, incluso acentuadas, ya que el bromo se utiliza sin diluir, con lo que sus efectos tóxicos se multiplican, dada la dificultad de evacuar estos gases debido al hecho de tratarse de una molécula muy pesada. Este método es también el propuesto por la RILEM.

A lo largo del año 1994, se ha realizado una campaña interlaboratorios sobre el proyecto de norma europea de determinación de azufre total en áridos, encuadrada en el programa de medidas y ensayos de la Unión Europea, en la que han participado diecinueve laboratorios (entre los que se encuentra el LOEMCO) de once países. Los resultados de esta campaña muestran que la reproducibilidad del método no es lo suficientemente buena para considerarlo como método de referencia, por tanto se puede abrir una vía alternativa utilizando otro tipo de métodos que no sean la química analítica tradicional.

Los análisis se han realizado para obtener el contenido en azufre total, sulfuros y sulfatos de las muestras, tal y como indica la norma UNE 83-120.

3.2. QUÍMICA INSTRUMENTAL

3.2.1. Absorción I.R.

Entre los distintos sistemas de análisis instrumental, en el presente trabajo se ha seleccionado un método mediante combustión en horno de alta temperatura con detección por absorción de infrarrojos. Concretamente el equipo utilizado es el modelo SC-32 de la casa LECO, desarrollado inicialmente para análisis de carbonos, basándose en la norma ASTM D-4239-85, método C.

El principio operativo consiste en someter la muestra a una temperatura de 1.250° C, con lo que se consigue su combustión y la eliminación del azufre procedente de los compuestos presentes oxidado en forma de SO₂. Este gas pasa a través de un filtro (para eliminar partículas sólidas) y unas

ampollas que contienen perclorato magnésico (para eliminar la posible humedad presente), para a continuación llegar a una célula de infrarrojos. Esta célula incluye como elementos fundamentales una fuente de infrarrojos (IR), un filtro de longitudes de onda y un detector de energía IR. La medida tiene lugar de la siguiente forma:

El dióxido de azufre absorbe la energía IR a una determinada longitud de onda del espectro de infrarrojos. Gracias a la presencia del filtro, se puede afirmar que la disminución del nivel de energía IR se debe únicamente a la presencia de SO₂, con lo que su concentración puede ser medida como un nivel de energía en el detector.

En este caso, y al tratarse de áridos, se añade a la muestra, de un peso aproximado de 300 mg, pentaóxido de vanadio como acelerador de la combustión. Esta mezcla se introduce en el interior de un crisol de sílice.

Esta técnica se ha utilizado para determinar el contenido en azufre total de las muestras.

3.2.2. Fluorescencia de RX (FRX)

La existencia de distintos niveles energéticos en todo sistema atómico posibilita las transiciones entre ellos como consecuencia, en primer lugar, de la excitación producida por la incidencia de radiación sobre la materia, y en segundo lugar, de la tendencia natural de vuelta al estado fundamental o de mínima energía. El análisis detallado de estas transiciones permite afrontar la diferenciación de los estados de valencia del S y su cuantificación.

El azufre presente en los áridos estudiados se encuentra en muy distintos estados de valencia (las más frecuentes S²⁺ para los sulfuros y S⁶⁺ para los sulfatos). Esta variación en la configuración electrónica de la capa M origina una diferencia en las fuerzas electrostáticas entre los orbitales externos con la consiguiente influencia sobre las radiaciones K^α (transición K-L) y K^β (transición K-M) emitidas por los sulfuros y los sulfatos.

Se ha utilizado un espectrómetro secuencial Philips modelo PW-1404, de doble ánodo Se/Mo y controlado a través de un ordenador con software X40. Las condiciones instrumentales han sido las siguientes: colimador fino (150 µm), cristal analizador de Germanio y detector gaseoso de flujo.

Para la determinación de los sulfuros y sulfatos presentes en una muestra hay dos métodos analíticos fundamentales:

• Medidas de la línea K_α

Este método se basa en que el ángulo 2θ de la línea K_α del azufre es mayor para la forma S²⁺ (110,64) que para S⁶⁺ (110,56). La determinación de las concentraciones de sulfuros y sulfatos presentes en la muestra se realiza directamente sobre dicha línea. Para ello es preciso determinar los ángulos de medida correspondientes a cada estado de oxidación y tener en cuenta la interferencia de solapamiento de unión sobre el otro.

• Medidas de la línea K_β

El azufre en forma de S²⁺ presenta una línea adicional de baja energía (satélite) junto a la línea K_β, siendo la relación de intensidades K_β/satélite constante para distintas concentraciones de sulfato. La variación en ángulo 2θ de esta línea (101,36) sobre la K_β (100,68) permite la determinación absoluta del contenido en sulfato sin corrección de solapamiento, aunque es necesario medir el fondo a la derecha (+0,56) e izquierda (-0,26) debido a la proximidad de la línea K_α. El contenido en sulfuro se mide sobre la

línea K_{β} , que está compuesta por la emisión de los dos iones, corrigiendo el efecto de solapamiento mediante la intensidad de la línea satélite.

En el presente estudio se ha utilizado el método de la línea K_{β} al comprobar que, en el método de análisis mediante la línea K_{α} , la línea satélite es muy poco sensible con el ánodo de Se/Mo y las medidas tienen baja precisión, lo cual plantea problemas debido a las bajas concentraciones ensayadas.

La elaboración, tanto de los patrones como de la muestra problema, se ha realizado homogeneizando 8 gr de muestra con 3.5 cm³ de una disolución al 20% de Elvacite 200 (polímero plástico) en acetona. Las pastillas se han preparado introduciendo la muestra, ya homogeneizada, en una prensa a 20 t/cm².

En primer lugar se ha preparado un patrón de sulfuro (PbS) y otro de sulfato (BaSO₄) para establecer los ángulos 2 θ de medida. Los patrones de calibrado consisten en una matriz de carbonato cálcico con cantidades variables de sulfuros (Pirita, Pirrotina y Marcasita) y sulfatos (Barita y Yeso). Los rangos de concentraciones utilizados son de 0.2 a 7.3% de S²⁻ y de 0.07 a 1.3% de S⁶⁺.

Las rectas de calibrado se han establecido a partir de los patrones analizados obteniéndose una recta para los sulfuros con un RMS (Root Mean Square) de 0.17 y un factor de corrección de solapamiento por S²⁻ de 0.62. En el caso de los sulfatos, el RMS es 0.05 y el factor de solapamiento por S⁶⁺ es de 0.25.

Por último con los calibrados obtenidos se han analizado las tres muestras problema.

3.3. DIFRACCIÓN DE RX (DRX)

En el estudio de identificación, caracterización y cuantificación de compuestos de azufre presentes en los áridos, la DRX constituye una técnica analítica de gran importancia tanto en su variante de agregado orientado como, especialmente, para el método del polvo cristalino. En el presente trabajo se ha utilizado un difractómetro Philips, modelo PW1700 con monocromador de grafito de cristal curvo y rendija automática. Se ha usado un tubo de cobre con condiciones de excitación de 40 mV y 40 mA. El registro de cada difractograma se ha realizado por medio del software APD de Philips.

La caracterización mineralógica se ha realizado mediante el análisis de los difractogramas correspondientes tanto a la muestra problema (Caliza de Mont-Palau) como los pertenecientes a la zona de alteración. Basándose en los resultados obtenidos se ha procedido a la selección de las reflexiones identificativas de cada especie mineral, aspecto básico cuando se trata de analizar muestras poliminerálicas en una matriz medianamente compleja, como es el caso del árido natural procedente de la cantera de Mont-Palau. Para el establecimiento de las rectas de calibrado, inicialmente se ha partido de patrones con sulfatos (Barita y Yeso) y sulfuros (Pirita, Pirrotina y Marcasita). Se ha comprobado que la reflexión elegida para la marcasita (3.44 Å) está fuertemente interferida por la reflexión (021) de la Barita, introduciendo además este compuesto muchas interferencias debido a su estructura ortorrómbica y a la fuerte absorción del bario. La dificultad en la preparación de una muestra homogénea por mezcla de compuestos de muy distinta densidad y de coeficientes de absorción máscos distintos, junto con lo anteriormente expuesto, hace que no exista una linealidad adecuada entre las concentraciones de cada especie mineralógica, por lo que se ha optado por la preparación de curvas de calibrado exclusivamente con sulfuros.

El cálculo de las desviaciones típicas de las concentraciones de sulfuros ha dado resultados aceptables pudiendo establecerse una serie de recomendaciones finales:

- Preparación de patrones por duplicado, observando especial cuidado en el proceso de homogeneización.
- Es conveniente la realización, en el intervalo de calibrado, de al menos diez patrones.
- Es aconsejable que la variación en la concentración de los minerales sea lo suficientemente representativa en cada uno de los sulfuros.
- Las muestras problema que deben ser analizadas deberán estar comprendidas en el intervalo de las curvas de calibrado realizadas para cada mineral.

3.4. ESTUDIO PETROGRÁFICO CON ANÁLISIS DIGITAL DE IMAGEN

Dada la importancia de la mineralogía del árido y de sus productos de alteración como determinantes de la reacción árido-hormigón, se han aplicado técnicas microscópicas petrográficas sobre secciones delgadas del material y sobre probetas pulidas que nos muestran no sólo la composición mineralógica sino también las relaciones entre minerales, la textura y las discontinuidades de la roca, lo cual nunca podríamos deducir de su estudio químico y/o mineralógico (RX, SEM, etc.).

No obstante, en términos de porcentajes mineralógicos, se trabaja con fragmentos minerales (0.6-0.8 mm) agregados con resina en probeta pulida, extraídos del machaqueo y cuarteo de acopios representativos del material pétreo que constituye el árido, o bien, con mezclas minerales artificiales, igualmente preparadas, ya que la técnica petrográfica para identificación mineralógica es igualmente efectiva para el trabajo con agregados minerales.

En el caso de la muestra de árido natural estudiada (caliza de Mont Palau) se determina que se trata de roca caliza fuertemente recristalizada con frecuente presencia de minerales opacos. Esta mineralización aparece ampliamente diseminada en la roca y concentrada en determinadas zonas en venillas de espesor milimétrico a centimétrico y está compuesta por sulfuros de hierro donde el sulfuro más abundante es la pirrotina (FeS) y de forma menos destacada la pirita (FeS₂).

La meteorización de la mineralización sulfurada ha dado lugar a la formación de sulfatos y óxidos de hierro que son fácilmente detectables en una inspección visual. El resultado de la reacción de hidrólisis implica la oxidación simultánea de dos elementos, Fe y S, y así, la oxidación del sulfuro de hierro en esta zona da lugar a minerales como sulfatos de hierro en adición a limonita o hematitas, mineralogía sumamente peligrosa desde el punto de vista de las reacciones expansivas en el seno del hormigón.

Para realizar la cuantificación de los compuestos de azufre mediante análisis digital de imagen, se integra el promedio de todas las áreas medidas en la probeta, es decir, se toman imágenes microscópicas sucesivas capturadas en pantalla, desplazando el registrador de campo tanto en el eje X como en el Y.

Para la discriminación en la imagen digitalizada de los sulfuros y los sulfatos se trabaja con la distribución de los niveles de gris y con rangos de distribución de píxeles asociados a un mismo falso color. Los sulfuros tienen una distribución diferente y característica del resto de los componentes.

En el caso de los carbonatos, sin embargo, y debido a que están teñidos, su distribución en falso color es menor. Los sulfatos, por otra parte, al presentar unas tonalidades pálidas dan lugar a mapas de color en orlas con escasa distribución y heterogeneidad.

Como el proceso se realiza independientemente sobre cada pantalla, de cada una se extrae el porcentaje de ocupación, es decir, los píxeles que corresponden a los sulfuros y/o sulfatos. Al final se suman todos los campos y se dividen por el número total de campos registrados.

Desestimando la superficie ocupada por la resina y considerando como total el área de los diferentes granos minerales (sulfuros, sulfatos y carbonatos), los resultados obtenidos dan la proporción mineralógica de los compuestos de azufre en el árido.

4. RESULTADOS

Los resultados de las distintas técnicas se indican en las tablas I, II, III, IV y V.

5. CONCLUSIONES

Del estudio de las técnicas propuestas se desprenden las siguientes conclusiones generales:

- El método propuesto en la norma UNE 83-120-88, actualmente método de referencia en España, es válido para la determinación del azufre total en rangos inferiores al 4% (expresado en S^{2-}). En cualquier caso, muy por encima de la especificación indicada en la instrucción técnica EH-91.

(Composición de los patrones)			
	13	14	15
pirita	5	3	—
pirrotina	3	2	—
baritina	2	—	3
yeso	2	—	3
calcita	88	95	94
S_{total}	4.4	2.3	1
(Resultados obtenidos en los patrones)			
	13	14	15
S_{total}	3.289	1.95	0.68
(Resultados de las muestras problema)			
	1	2	5
S_{total}	0.717	0.31	n.d.

TABLA I. Resultados de química analítica.

(Composición de los patrones)				
	13	14	15	21
pirita	5	3	—	1
pirrotina	3	2	—	1
baritina	2	—	3	1
yeso	2	—	3	1
calcita	88	95	94	96
S_{total}	4.4	2.3	1	1.23
(Resultados obtenidos en los patrones)				
	13	14	15	21
S_{total}	4.35	1.84	0.85	1.26
(Resultados de las muestras problema)				
	1	2		
S_{total}	0.735	0.30		

TABLA II. Resultados de química instrumental (I.R.).

(Composición de los patrones)										
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
pirita	1	2	3	4	3	5	1	1	1.5	0.5
marcosita	2	3	4	5	3	5	1	0	0	0
pirrotina	2	3	4	5	3	5	1	0	0	0
baritina	1	2	3	4	0	0	0	0	0	0
yeso	1	2	3	4	0	0	0	0.5	1	0.4
calcita	93	88	83	78	91	85	97	98.5	97.5	99.1
S_{total}	2.7	4.49	6.27	8.06	4.38	7.29	1.46	0.63	0.99	0.34
S^{2-}	2.38	3.84	5.3	6.76	4.38	7.29	1.46	0.54	0.8	0.27
S^{4+}	0.32	0.65	0.97	1.3	0	0	0	0.09	0.19	0.07
(Resultados obtenidos en los patrones)										
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
S^{2-}	2.49	3.87	5.38	6.75	4.05	7.42	1.34	0.35	0.86	0.38
S^{4+}	0.26	0.6	0.93	1.31	<0	0.02	<0	0.20	0.16	0.06
(Resultados de las muestras problema)										
	1			2			3			
S^{2-}	0.36			7.9			4.96			
S^{4+}	0.05			n.d.			n.d.			

TABLA III. Resultados de FRX.

(Composición de los patrones)										
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
pirita	1	2	3	4	3	5	1	1	1.5	0.5
marcosita	2	3	4	5	3	5	1	0	0	0
pirrotina	2	3	4	5	3	5	1	0	0	0
baritina	1	2	3	4	0	0	0	0	0	0
yeso	1	2	3	4	0	0	0	0.5	1	0.4
calcita	93	88	83	78	91	85	97	98.5	97.5	99.1
S_{total}	2.7	4.49	6.27	8.06	4.38	7.29	1.46	0.63	0.99	0.34
S^{2-}	2.38	3.84	5.3	6.76	4.38	7.29	1.46	0.54	0.8	0.27
S^{4+}	0.32	0.65	0.97	1.3	0	0	0	0.09	0.19	0.07
(Resultados de las muestras problema)										
	1			2			3			
PRITA	n.d.			5.67			6.55			
PRROTINA	n.d.			13.47			7.03			
S_{total}	n.d.			8.27			6.23			

TABLA IV. Resultados de DRX.

Este método, sin embargo, presenta una limitación intrínseca que es la presencia de bario en la muestra, lo que da unos resultados siempre falsos por defecto. Otra salvedad al método es que no sirve para cuantificar discriminadamente sulfuros y sulfatos al introducir errores en la determinación de sulfatos y hallar los sulfuros por diferencia.

- El método instrumental de absorción IR parece válido para la determinación del azufre total en muestras de áridos, dados los resultados obtenidos en comparación con el método de referencia, tanto en muestras naturales como en patrones artificiales.

La única salvedad que es preciso hacer a este método es la necesidad de regular adecuadamente la temperatura

(Composición de los patrones)						
	2	3	4	5	6	7
pirita	1	2	3	4	5	5
marcasita	1	2	3	4	5	5
pirrotina	1	2	3	4	5	5
baritina	1	2	3	4	5	5
yeso	1	2	3	4	5	5
calcita	95	90	85	80	75	75
(Resultados obtenidos en los patrones)						
	2	3	4	5	6	7
SULFUROS	19.3	21.4	12.4	10.65	16.53	24.4
SULFATOS	4.3	5.1	3.13	2.34	7.34	3.65
(Resultados de las muestras problema)						
	M.P.					
SULFUROS	12					
SULFATOS	n.d.					

Tabla V. Resultados de ADI.

del horno y el tiempo de ensayo para asegurar la descomposición de todas las especies presentes. Este método tampoco sirve para discriminar los diferentes compuestos mineralógicos.

- Dada la dificultad descrita para discriminar sulfatos y sulfuros, la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) se presenta como una alternativa precisa y rápida para este fin, dada la facilidad y rapidez de su utilización para áridos así como la disponibilidad de la misma en las principales industrias del cemento y del hormigón.

Entre las principales ventajas de la FRX se encuentran el amplio rango de concentraciones detectables y el elevado grado de sensibilidad. Por otra parte, es preciso tener en cuenta la necesidad de un calibrado del equipo previo a la aplicación de la metodología descrita.

- La técnica de difracción de rayos X (DRX) constituye un método útil para la fácil y rápida determinación cualitativa de la composición mineralógica de rocas utilizables como áridos, siendo su campo de aplicación el estudio de la roca en el frente de cantera, de un modo selectivo, dado que el límite de detección de la técnica se sitúa en el entorno del 1% mínimo.

Su principal interés se centra por tanto en la detección de compuestos potencialmente nocivos.

- Análogamente al caso de la DRX, el estudio selectivo de láminas delgadas y probetas pulidas de roca mediante técnicas petrográficas ofrece una correcta identificación de la roca y de los minerales potencialmente nocivos que pudieran aparecer en ella, permitiendo además el estudio textural de dicha roca, lo que no puede hacer ninguna otra técnica.

Para la correcta aplicación de la metodología diseñada en la evaluación del área de ocupación de los compuestos mi-

neralógicos de azufre en cada imagen microscópica analizada mediante procesador digital, es necesario que la muestra a procesar sea representativa del árido a estudiar en cuanto a un mantenimiento constante de las proporciones mineralógicas durante el proceso de realización del agregado en resina de partículas de diferente densidad.

6. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha desarrollado en el Departamento de Áridos del Laboratorio Oficial para Ensayo de Materiales de Construcción (LOEMCO), gracias a una subvención parcial de la Dirección General de Industria del Ministerio de Industria y Energía, en el marco del programa SBT (Plan de Apoyo Tecnológico a los Sectores Básicos y Transformadores), incluido en el Plan de Actuación Tecnológico Industrial (PATI).

En primer lugar, los autores quisieran expresar su agradecimiento a la dirección y personal administrativo y de laboratorio del LOEMCO, por su apoyo y colaboración prestados en todas las fases de este trabajo.

Asimismo, esta gratitud se hace extensiva a las siguientes personas y entidades, por su participación en distintas etapas del proyecto:

- Departamento de Ingeniería Química y Combustibles de la E.T.S.I.M.
- Departamento de Rayos X del Centro de Laboratorios del I.T.G.E.
- Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX
- Museo Histórico-Minero "D. Felipe de Borbón y Grecia".
- ARICEMEX (Grupo Valenciana de Cementos)
- D. José Servando Chinchón Yepes, Profesor de la Universidad de Alicante.

7. BIBLIOGRAFÍA

- ASTM D 4239-85. "Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High Temperature Tube Furnace Combustion Methods".
- CHINCHÓN, J. S. (1989). "Influencia de la degradación de sulfuros de hierro contenidos en los áridos en la durabilidad del hormigón. Análisis de compuestos de azufre por DRX y FRX". Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona.
- CHINCHÓN, J. S.; AYORA, C.; AGUADO, A.; GUIRADO, F. (1995). "Influence of weathering of iron sulfides contained in aggregates on concrete durability". Cement and Concrete Research. Vol 25. (1264-1272)
- CHINCHÓN, J. S.; SORIANO, J. (1989). "Revisión de la normativa que regula la caracterización y la cantidad de compuestos de azufre en áridos utilizados en la fabricación de hormigones". Cemento-Hormigón nº 673. (1153-1159).
- VAN EEUBERGEN, A. "The analysis of SO_2 and S by means of XRF". PN 1480 Cement. Application note. Philips analytical.
- EH-91 (1991). "Instrucción para el proyecto y la ejecución de obras de hormigón en masa o armado". MOPTMA.
- LECO (1988). "SC Series Carbon and Sulfur Analyzers. Instruction manual, SC-32".
- MARTÍNEZ NISTAL, A. (1993). "Discriminación, cuantificación y cartografiado de componentes petrográficos mediante proceso digital de multi-imágenes microscópicas". Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo.
- prEN 1744-1. "Test for chemical properties of aggregates. Part 1. Chemical analysis".
- RILEM (1982). Granular Materials: Final report on aggregates. Matériaux et constructions, vol. 15, N.87 (205-258).
- SCHOTZ, R. (1990). "Methods for determination of the sulfate and sulfide content in cement samples using X-ray fluorescence analysis (XRF)". Siemens Analytical Application. Note 322.
- UNE 7245/71. "Determinación de los compuestos de azufre contenidos en los áridos".
- UNE 22-103. "Azufre en piritas, minerales afines y residuos de su tostación. Determinación del azufre por fusión oxidante".
- UNE 32-008. "Análisis de combustibles sólidos. Determinación del azufre del carbón por el método Eschka".
- UNE 83-120/88. "Aridos para hormigones. Determinación cuantitativa de los compuestos de azufre".

OBRAS DE CALIDAD

NUESTRO COMPROMISO DIARIO



*Nueva alineación del
muelle de Santa Lucía.
Dársena de Cartagena, Murcia.*



*Variante de la CN-122.
Tramo: Muelas del Pan-Ricobayo.*



*Presa del río Ruedas en
Logrosán, Cáceres.*

FERROVIAL participa activamente en los grandes proyectos de construcción de infraestructuras, edificación y conservación del medio ambiente.

Obras de calidad. Un compromiso diario al que FERROVIAL responde con eficacia.

ferrovial



EQNet

Bayferrox®



Color:

De la cabeza a los pies...

Los pigmentos inorgánicos Bayferrox®, pigmentos luz y óxidos de cromo, al igual que en los tejados (tejas de hormigón) o en los pavimentos (continuos de hormigón, asfálticos, etc.) tienen un excelente comportamiento también en las fachadas. Su extraordinaria solidez a la intemperie unida a la elevada fuerza colorante y pureza de tono, los hace un elemento indispensable para la coloración de:

- Morteros monocapa o bicapa.
- Estucados sintéticos o a la cal.
- Revoques y morteros por proyección.
- Todo tipo de pinturas ya sea al agua, disolventes, dispersiones o bien sistemas bicomponente.

Sus características iniciales perduran a lo largo del tiempo.

...de los pies a la cabeza.

Bayer Hispania Industrial, S.A.
División AI
Pau Claris, 196
Tel. (93) 228 40 00
08037 Barcelona

Bayer