

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 320**

21 Número de solicitud: 201800071

51 Int. Cl.:

G01N 33/38 (2006.01)

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 14/10 (2006.01)

G01N 31/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

23.03.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

23.09.2019

71 Solicitantes:

**SILICO-ALUMINATOS DE CALCIO ANHIDROS E
HIDRATADOS, S.L. (100.0%)
C/ Santa Susana Nº 32, 4ª 2
28033 Madrid ES**

72 Inventor/es:

TALERO MORALES, Rafael

74 Agente/Representante:

HERRERA DÁVILA, Álvaro

54 Título: **Método de análisis químico por vía húmeda para determinar el contenido de alúmina reactiva de las puzolanas naturales y artificiales**

57 Resumen:

Método de análisis químico por vía húmeda para determinar el contenido de alúmina reactiva de las puzolanas naturales y artificiales.

Se trata de un método químico constituido por una serie de etapas para determinar el contenido de sesquióxido

de alúmina reactiva ($\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{r-}}$) en las puzolanas naturales y artificiales que se puedan de utilizar en la fabricación de cementos de base clinker Portland, así como también, en la fabricación de hormigones y morteros de base cemento Portland, y es aplicable a todas ellas, consideradas, independientemente de por su origen natural o artificial, como materiales constituidos por pequeñas fracciones cristalinas distribuidas aleatoriamente en una matriz mayoritariamente vítrea y/o amorfa en las que residen sus fracciones reactivas más significativas y mayoritarias mencionadas antes: sílice reactiva,

$\text{SiO}_2^{\text{r-}}$, y alúmina reactiva, $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{r-}}$, que es a la que se le puede determinar su contenido mediante este método; puesto que de su menor o mayor contenido depende mucho que su durabilidad química sea la proyectada o no según el medio agresivo natural que se considere: sulfatos, cloruros o agua de mar, respectivamente.

ES 2 725 320 A1

DESCRIPCIÓN

Método de análisis químico por vía húmeda para determinar el contenido de alúmina reactiva de las puzolanas naturales y artificiales.

5

Objeto de la invención

La presente invención se refiere a un método químico por vía húmeda para determinar el contenido de sesquióxido de aluminio reactivo (Al_2O_3 -) (en lo sucesivo y para abreviar, alúmina reactiva sin más) en las puzolanas naturales y artificiales que se puedan utilizar en la fabricación de cementos de base clínker Portland.

En la actualidad, la importancia del sector de la construcción en todos los países, desde el punto de vista económico y social, junto con la disponibilidad de los recursos naturales y artificiales necesarios y su desarrollo sostenible además de la contaminación ambiental que la fabricación del clínker Portland conlleva, han hecho que desde hace ya varias décadas a esta parte, se haya tenido que aumentar, en cantidad y tipos, la incorporación de adiciones minerales al cemento Portland (CP). La interacción que se genera entre ambos y con el resto de materiales que componen el hormigón, mortero o pasta, sumada al resto de variables que intervienen en cada producto derivado (hormigones armados y en masa, morteros, pastas y prefabricados) tanto en el momento de su fabricación y primeras edades, como en sus prestaciones futuras, es decir, su resistencia mecánica y durabilidad, sobre todo, constituye una materia muy amplia además de extensa, de investigación y desarrollo. *Lo que ha motivado la organización de numerosos eventos internacionales donde se discute, valida o invalida, según sea el caso, la aptitud o no del uso de estas o aquellas adiciones minerales en determinados tipos de obras y/o en determinados medios, a la par que se intercambian experiencias.

Todo ello, se ha visto además acelerado en la actualidad al tratar de conseguir dos objetivos fundamentales:

- El primero, exclusivo de la industria del cemento, que es el de reducir los costes de producción además de la contaminación mediante la sustitución parcial del cemento Portland por dichas adiciones minerales, obteniendo así un ahorro considerable de energía sin merma alguna en la producción de cemento propiamente dicha y, además, un mayor cuidado y respeto por el medio ambiente haciendo de este modo su fabricación sostenible.
- El segundo, de carácter medioambiental y de efecto doble, por el que se consiguen fabricar las cantidades de cemento que se necesitan para la construcción sin tener que aumentar por ello necesariamente la fabricación de clínker Portland, sino incluso todo lo contrario, disminuirla, lo que de acuerdo con las prescripciones marcadas por 1a vez en el Protocolo de Kioto, lleva aparejada la reducción de emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera, llevándose a cabo además y, por otra parte, la valorización material de diferentes subproductos de otros sectores industriales que antes eran residuos y que eran destinados a vertedero pero que ahora y de este modo se han elevado al rango de sub-productos industriales.

Por todo ello, que una de las líneas de investigación con más proyección en este sector sea la búsqueda, detección y consecución de nuevas adiciones minerales activas y no activas o mal llamadas “inertes”, para adicionarlas al cemento Portland pero no sin antes haberle caracterizado y validado su compatibilidad físico-química con el mismo. Ya sean de origen natural, artificial, o semi-artificial.

Desde el año 1975 hasta la fecha está permitido construir en España estructuras de Edificación y Obra Civil con hormigones armados cuyos cementos Portland podían contener hasta un 20 % de adiciones puzolánicas naturales y/o artificiales, contenido éste que más tarde fue ampliado por la Instrucción de Hormigón Estructural EHE-98 y mantenido por su sucesora en vigor, la EHE-08, hasta el 35% de cenizas volantes, y de humo de sílice únicamente hasta el 10%, por peso de cemento Portland tipo CEM I, para el caso de hormigón pretensado, y de una mezcla de ambas para el caso de hormigón de alta resistencia que, en cualquier caso, no habrán de sobrepasar el 20% y 10%, respectivamente, del peso de dicho cemento Portland también, pero su calidad así como su durabilidad era muy bajas provocando gran cantidad de patologías en la construcción con las consiguientes reclamaciones jurídicas y económicas por problemas en las estructuras de hormigón, motivadas en las distintas etapas del proyecto, fabricación de materiales, ejecución, mantenimiento, etc.

Y todo es debido a las adiciones puzolánicas naturales y artificiales tipo cenizas volantes y todas las demás artificiales también, a las escorias siderúrgicas en cantidades elevadas de reemplazo por CP, y a los fillers, referidas antes, que se les incorporan reglamentariamente en España desde hace ya más de cuatro décadas, para fabricar cementos y/o sus productos derivados, hormigones, morteros, pastas y prefabricados (y en la mayor parte de los países industrializados también), en las mismas condiciones e idénticos usos constructivos que los hormigones y morteros de CP puro, viniendo además dictada, como se ha dicho antes, dicha utilización de estos materiales residuales, hoy sub-productos industriales, por cuestiones económicas y medioambientales muy especialmente.

De aquí surge el objetivo principal del método de la presente invención, al circunscribir únicamente a las puzolanas naturales y artificiales por considerarlas todas ellas, independientemente de por su origen, como materiales constituidos por pequeñas fracciones cristalinas distribuidas aleatoriamente en una matriz mayoritariamente vítrea y/o amorfa que es la que le confiere su reactividad con el hidróxido de calcio en forma de cal apagada o de portlandita procedente de la hidratación del CP con el que se hayan mezclado. A su vez, dichas fracciones vítreas y/o amorfas están constituidas, en su mayor parte, por sílice reactiva, SiO_2^{r-} , alúmina reactiva, $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$, y óxido de hierro reactivo, $\text{Fe}_2\text{O}_3^{r-}$, recibiendo además, en conjunto, el nombre genérico de «factores hidráulicos» de la puzolana, los cuales y por lo común difieren cuantitativamente de sus contenidos totales determinados por fusión alcalina mediante procedimientos normalizados y, además, en medida sustancial la mayoría de las veces, lo que justifica su enorme importancia e interés para la durabilidad que puede llegarle a conferir la puzolana al CP al que se le incorpore y a sus productos derivados, hormigones, morteros, pastas y prefabricados.

De los tres óxidos reactivos mencionados y desde el punto de vista técnico, los más importantes por su mayor presencia en casi todas las puzolanas naturales y artificiales y, también, mayor transcendencia en la durabilidad química que les pueden llegar a conferir al hormigón armado y en masa, mortero o pasta de cemento Portland que las contenga, son la SiO_2^{r-} y la $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$. El primero de los dos, la SiO_2^{r-} , reacciona químicamente nada más que con la portlandita (y con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$) para formar geles CSH más tarde transformados en tobermoritas o en jennitas, semejantes a los que originan la alita y la belita del CP en su hidratación. Y desde el punto de vista normativo, la presencia de esta fracción silícica reactiva en las puzolanas viene regulada por la norma UNE-EN 197-1, de modo general, siendo además referida por la norma EN 450-1:2006, en el contexto de las cenizas volantes en su adición al hormigón, como "un polvo fino de partículas principalmente de forma esférica y cristalina, procedentes de la combustión de carbón pulverizado, que tiene propiedades puzolánicas y que está compuesto fundamentalmente de SiO_2 y Al_2O_3 . Además y de acuerdo con la primera de las dos normas, "El contenido de dióxido de silicio reactivo (definido y

determinado según la norma EN 196-2 o su equivalente la UNE 80225) no debe ser inferior al 25 % en masa".

- 5 Por otra parte numerosos estudios han demostrado que si la puzolana no es «adecuada» en calidad ni en cantidad, la durabilidad química del cemento Portland al que reemplace y, por consiguiente, de los productos derivados que con él se fabriquen, mencionados antes, puede llegar a verse seriamente comprometida y menoscabada por ser anormalmente baja porque, a diferencia de la sílice reactiva, SiO_2^{r-} , la alúmina reactiva, $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$. Por otra parte, numerosos estudios han demostrado que si la puzolana no es «adecuada» en calidad ni en cantidad, la durabilidad química del cemento Portland al que reemplace y, por consiguiente, de los productos derivados que con él se fabriquen, mencionados antes, puede llegar a verse seriamente comprometida y menoscabada por ser anormalmente baja porque, a diferencia de la sílice reactiva, SiO_2^{r-} , la alúmina reactiva, $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$, (o aluminio tetra- o penta- coordinado que la constituye en su mayor parte más una muy pequeña fracción con aspecto policristalino correspondiente a la estructura cristalina de la γ - Al_2O_3 aunque en su forma metaestable) se implica y participa como tal de una forma muy directa y con resultados totalmente contrapuestos incluso, en los ataques químicos agresivos naturales más comunes que se les producen provenientes:
- 10
- 15
- 20 i. De terrenos y aguas selenitosas: sulfatos (muy abundantes en España y en otros muchos países mediterráneos), que atacan en su caso al propio material hormigón, mortero, pasta y prefabricados que la contiene para formar ettringita de rápida formación, etf-rf, la cual puede llegar incluso a provocar un Efecto Sinérgico Expansivo justificativo a su vez de un «ataque rápido del yeso» y de algunos de los «cementos hidráulicos expansivos».
- 25
- ii. De las sales de deshielo y del rocío marino especialmente en el caso de España: cloruros, que atacan, sin embargo, a las armaduras de acero del hormigón provocándoles su corrosión electroquímica por «picadura», si bien en este otro ataque químico dicha $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$ lo que origina es sal de Friedel de rápida formación, sF-rf, también cuyo efecto es, en cambio, colmatador y protector, en definitiva, para que no se produzca dicha corrosión electroquímica.
- 30
- iii. Del agua de mar: acción agresiva mutua de cloruros y sulfatos.
- iv. De la carbonatación «negativa» y de la reactividad árido-álcali.
- 35
- Además de intervenir:
- v. En la liberación del calor de hidratación la cual puede llegar a ser demasiado elevada y originar por ello un Efecto Sinérgico Calorífico, así como también,
- 40
- vi. En el comportamiento reológico no apropiado de sus pastas frescas para su adecuada mezcla y amasado, transporte, vertido, colocación y puesta en obra y vibrado, máxime si son auto-compactos que no lo necesitan, al poder llegar a producir segregaciones y exudaciones no deseadas de alguno(s) de sus componentes acortándoles de este modo su durabilidad prevista y, en ocasiones, muy seriamente incluso. Los cuatro primeros de forma «directa» y los segundos de forma «indirecta» al generarle al material hormigón o mortero microfisuraciones y fisuraciones incluso por retracción térmica, por secado e hidráulica las cuales son el atrio perfecto por el que penetran con suma facilidad los agresivos químicos naturales anteriores. De aquí que como labor final se haya tenido que implantar, de un tiempo a esta parte, el "sellado de fisuras" de dichos hormigones.
- 50

En el año 1998 entró en vigor en España una nueva Instrucción de Hormigón Estructural, EHE-98, motivada por la precaria durabilidad química mostrada por tales hormigones con las

adiciones puzolánicas mencionadas al ser menor su «vida útil», residiendo dicho problema en los llamados «factores hidráulicos» de las adiciones puzolánicas naturales y artificiales, en general, y en su contenido de alúmina reactiva, $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$ (%), vitrea y/o amorfa, muy en particular, que dicha Instrucción de Hormigón Estructural EHE-98 no contemplaba. Ni lo

5 contempla ahora tampoco la nueva Instrucción de Hormigón Estructural que vino a reemplazarla diez años más tarde y que está en vigor, la EHE-08. Y mucho menos todavía la contempla la vigente Instrucción para la Recepción de Cementos RC-16 ni ninguna de las que la precedieron, que es lo más grave de todo.

10 En el ámbito nacional existe un método químico normalizado desde el año 1993, que además ha sido actualizado en el año 2012 y que está contemplado por la vigente Instrucción para la Recepción de Cementos RC-16, para la determinación del contenido de la sílice reactiva, SiO_2^{r-} (%), de cualquier puzolana, ya sea natural o artificial. Y lo más paradójico de todo es que, a pesar de su referido comportamiento totalmente contrapuesto frente a sulfatos y cloruros

15 y que para determinar su contenido de SiO_2^{r-} (%) se dispone de la norma UNE 80225 desde el año 1993, para determinar su correspondiente contenido de $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$ (%),

- aún no se dispone de un método de análisis químico por vía húmeda para su determinación cuantitativa que sea además relativamente sencillo en su operatividad, veraz, preciso, de respuesta rápida, desde el punto de vista técnico de la construcción (no más de 28 días), repetible, reproducible, que no implique peligro alguno para la seguridad vital de las personas que lo tengan que manipular y poner en práctica (técnicos de Laboratorio de Análisis Químicos por vía Húmeda convencional, de grado FP II, Bachiller Superior, COU o equivalente), económico, y que sirva también tanto para investigación -vertiente científica- como sobre todo para control de calidad -vertiente técnica-, y
- ni mucho menos tampoco se dispone todavía de especificación química alguna que precise el contenido máximo de $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$ (%) que tiene que poseer una puzolana natural o artificial para poder ser añadida al cemento Portland y/o al hormigón que va a estar sometido a un determinado ataque químico agresivo de los mencionados antes y, en especial, a sulfatos, a cloruros o al agua de mar.

Y para mayor abundamiento y justificación de ambas necesidades se ha de decir también que la vigente Instrucción de Hormigón Estructural EHE-08, mencionada antes, no contempla tampoco especificación química alguna sobre ambos «factores hidráulicos», en general, ni del contenido de $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$ (%) de las cenizas volantes, muy en particular, en su Artículo 30º "Adiciones" ni en ningún otro Artículo de la misma.

Existen, no obstante, algunos métodos químicos que por alguna contrariedad significativa u otra, no han merecido ni merecerán nunca la consideración debida como para poder ser elevados al rango de norma UNE, en principio, y ni mucho menos EN a continuación, que es lo esencial, motivo por el cual solamente se utilizan en ocasiones para investigación nada más pero no para control de calidad, siendo éstos los siguientes:

- El Método de Florentín para todo tipo de Puzolanas Naturales y Artificiales.
- El Método de A. López Ruiz para arcillas activadas.
- El Método de E. Raask y M.C. Bhaskar para cenizas de incineración de fueloil.
- El Método de M. Murat y M. Driouche para arcillas activadas.

- El Método de P. Arjuan, M.R. Silbee y D.M. Roy para cenizas volantes.
 - La Modificación del método de Arjuan y cois, para cenizas volantes, por A. Fernández-Jiménez y cols.,
 - La determinación de la relación $\text{SiO}_2^{r-}/\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$ para arcillas activadas y cenizas volantes, por C. Ruiz-Santaquiteria y cois., y
 - El método termogravimétrico de L. Trusilewicz para puzolanas naturales y artificiales que fue objeto de su Tesis Doctoral:
 - ✓ Titulada: determinación del contenido de alúmina reactiva de las adiciones puzolánicas naturales y artificiales, por termogravimetría y por el método de Rietveld.
 - ✓ Leída y defendida públicamente en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería y Diseño Industrial de la Univ. Politécnica de Madrid (UPM), el día 30 de enero de 2014.
 - ✓ Dirigida por: el Dr. D. Rafael Talero Morales y el Dr. D. Francisco Fernández Martínez, y
 - ✓ A la que le fuera concedida:
 - La máxima calificación académica: sobresaliente por unanimidad - cum laude, y
 - el Premio extraordinario a la mejor Tesis Doctoral Leída y Defendida en la UPM en el curso 2013-2014.
 - ✓ Este método termogravimétrico es el único de todos ellos que es susceptible de poder ser elevado a rango normativo para lo que los análisis de reproducibilidad y repetibilidad inter-laboratorios son esenciales para conseguirlo.
 - ✓ Este método necesita para su puesta en práctica una persona titulada superior con bastante experiencia contrastada en el manejo de la técnica analítica avanzada denominada: Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico.
- De todos ellos y para determinarle el contenido de los «factores hidráulicos» a las puzolanas naturales, tan sólo hay un método analítico, el de Florentín, mientras que para determinárselos a arcillas activadas y cenizas volantes hay otro, el de C. Ruiz-Santaquiteria y cois., mientras que para determinarle el contenido de alúmina reactiva nada más a puzolanas naturales y artificiales existe también el de Trusilewicz pero mediante termogravimetría. Los otros cinco, o sólo valen para determinárselos a arcillas activadas o a cenizas, sean volantes o no, aunque, no obstante y en cualquier caso, lo que hay que reseñar y destacar de todos ellos es que ninguno ha sido validado por sus autores ni elevado a rango normativo tampoco por una razón u otra.
- Es aquí donde se enmarca este método de análisis químico por vía húmeda, que se puede aplicar a todas las puzolanas naturales y artificiales, las cuales, independientemente de su origen, están consideradas como materiales constituidos por pequeñas fracciones cristalinas distribuidas aleatoriamente en una matriz mayoritariamente vitrea y/o amorfa en las que residen sus fracciones reactivas mayoritarias mencionadas antes: sílice reactiva, SiO_2^{r-} y alúmina reactiva, $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$, siendo las que les confieren, en realidad, su reactividad con el hidróxido de calcio en forma de cal apagada o de portlandita procedente de la hidratación de los constituyentes hidráulicos sintéticos del cemento Portland con el que se mezclen y, de modo tal, que sus cementos de mezcla cumplen con el ensayo de puzolanidad, objeto de la norma

UNE-EN 196-5, a la edad de 28 días, aunque preceptivamente lo han de cumplir a la edad de 15 días a lo sumo. Asimismo, tanto las puzolanas naturales como, sobre todo, las artificiales tipo cenizas volantes, poseen además una fracción de sesquióxido de Fe III reactivo, Fe O_3^{r-} , que por lo común es la menor y menos reactiva de las tres por lo que, en cualquier caso, es la menos trascendente de todas desde el punto de vista de su contribución a las resistencias mecánicas y a la durabilidad referidas antes del cemento de mezcla del que forme parte su puzolana.

Así y sea cual fuere la puzolana natural o artificial que se analice mediante este método analítico por vía húmeda que se desea patentar, las determinaciones cuantitativas pretendidas y realizadas con éxito mediante el mismo se pueden llevar a cabo en un espacio de tiempo relativamente corto: en 28 días a lo sumo. Por consiguiente, este nuevo método posee tanto utilidad científica, para investigación, pero, sobre todo, técnica, para control de calidad de adiciones puzolánicas naturales y artificiales que se adicionan reglamentaria y habitualmente al cemento Portland en fábrica y/o a sus hormigones y morteros en planta con vistas al aseguramiento de su durabilidad química.

Además y por otra parte, la determinación del contenido de alúmina reactiva, $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$ (%), de cualquier puzolana natural o artificial, realizada mediante el método objeto de la presente invención, permite deducir sin más el más que probable comportamiento del hormigón, mortero o pasta de CP que contenga la puzolana así analizada frente al ataque de un medio químico agresivo o no determinado: sulfatas, cloruros, agua de mar, carbonatación negativa, RAA, etc., o simplemente que su hidratación sin más con agua no origine una cantidad de calor excesiva y ni tan siquiera elevada tampoco, ni que el comportamiento Teológico de su pasta fresca sea inapropiado porque provoque dificultades de mezclado y amasado de sus componentes, transporte, vertido, colocación y puesta en obra y vibrado o bombeo en el caso de que sean auto-compactos, traducibles en segregaciones y exudaciones innecesarias no deseadas además de microfisuraciones y fisuraciones incluso una vez haya fraguado, lo que irremediabilmente le acortará también su durabilidad prevista pero esta vez de forma indirecta más bien.

Antecedentes de la invención

Aunque no se ha encontrado ninguna invención idéntica a la descrita, exponemos a continuación los documentos encontrados que reflejan el estado de la técnica inventiva relacionada con la misma.

Así, el documento ES2369843T3 hace referencia a nuevos cementos hidráulicos que incluyen óxido de magnesio reactivo preparado mediante calcinación a baja temperatura. Los cementos pueden formularse para adaptarse a una gran cantidad de aplicaciones con varios tiempos de fraguado, resistencia y niveles de sostenibilidad, ya sea añadiendo sales de hierro como sulfato ferroso o mezclándolas con otros cementos compatibles de fijación más rápida como el cemento Portland o utilizando ambos métodos. Las composiciones son capaces de incorporar cantidades relativamente grandes de puzolanas de bajo coste económico, tales como cenizas volantes, lo que supone una al tratarse de desechos o residuos industriales. Se exhiben muchas propiedades excelentes y, en particular, se puede lograr una buena resistencia integral y resistencia a los sulfatas. La citada invención no recoge un procedimiento para determinar el contenido de alúmina reactiva de las puzolanas como sí aparece en la invención principal.

El documento EP2744767A2 describe, en cambio, una producción de un clinker ternesita-belita-calcio-sulfoaluminato (ferrit). La invención también se refiere al uso de materias primas alternativas, materias primas basadas en productos auxiliares industriales, en particular, que tienen una baja calidad, como por ejemplo piezas de escoria y cenizas con un bajo contenido

de vidrio y / o alto contenido de cal sin laminar y / o alto contenido de fases cristalinas de alta temperatura, y naturalmente minerales presentes y vidrio ígneo de una composición química similar para la producción de clinker. De nuevo se trata de una producción de un tipo de material donde su alcance no comprende el procedimiento para determinar el contenido de alúmina reactiva de las puzolanas, objeto principal de la presente invención.

El documento ES0264733A1 se refiere a una regla de cálculo para el control del rendimiento térmico de los hornos de cemento a partir del análisis de gases, en donde sus escalas trazadas por circunferencias concéntricas organizadas de forma tal que una banda circular, giratoria con respecto a los demás elementos, contenga en su borde exterior una escala y en su borde interior otra escala, deslizando cada una de estas escalas junto a las otras fijas, cuando la banda circular gira. El procedimiento descrito en la citada invención para el control del rendimiento térmico en hornos de cemento no guarda relación directa con el procedimiento de análisis que describe la invención principal.

El documento ES2569415B1 propone un método de ensayo del estado de materiales, que comprende las etapas de inyectar una señal de ultrasonidos de entrada $x_{inp}(n)$ con una frecuencia f dada en una muestra de material que va a someterse a ensayo, siendo f inferior o igual a la frecuencia característica del material sometido a ensayo; recibir una señal de salida $x(n)$ tras su paso a través de la muestra de material; seleccionar un valor para un retardo entre muestras consecutivas L ; seleccionar un valor para una dimensión embebida E ; reconstruir un espacio de fases de la señal $x(n)$; calcular una matriz de representaciones recurrentes; calcular el grado de determinismo; y determinar la presencia de daños en el material para un valor de DET inferior a 1. De nuevo, el citado método no guarda relación con la finalidad exclusiva que persigue el método objeto de la invención principal.

Conclusiones: Como se desprende de la investigación realizada, ninguno de los documentos encontrados soluciona los problemas planteados como lo hace la invención propuesta.

Descripción de la invención

El método de análisis químico por vía húmeda para determinar el contenido de alúmina reactiva de las puzolanas naturales y artificiales, objeto de la presente invención, describe un método químico por vía húmeda convencional para determinar el contenido de sesquióxido de aluminio reactivo ($Al_2O_3^{r-}$) en las puzolanas naturales y artificiales que se puedan utilizar en la fabricación de cementos de base de clínker Portland, y es aplicable a TODAS ellas, consideradas, independientemente de por su origen natural o artificial, como materiales constituidos por pequeñas fracciones cristalinas distribuidas aleatoriamente en una matriz mayoritariamente vítrea y/o amorfa en las que residen sus fracciones reactivas mayoritarias mencionadas antes: sílice reactiva, SiO_2^{r-} , y alúmina reactiva, $Al_2O_3^{r-}$, las cuales son las que les confieren, en realidad, su reactividad con el hidróxido de calcio en forma de cal apagada o de portlandita procedente de la hidratación de los constituyentes hidráulicos sintéticos del cemento Portland y, de modo tal, que sus cementos de mezcla cumplen con el ensayo de puzolanidad, objeto de la norma LINEEN 196-5, a la edad de 28 días aunque preceptivamente lo han de cumplir a la edad de 15 días a lo sumo.

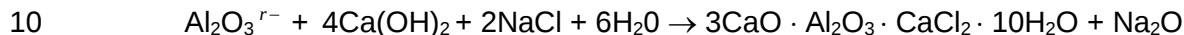
El sesquióxido de aluminio reactivo, expresado como tal o como alúmina reactiva ($Al_2O_3^{r-}$) de las puzolanas naturales y artificiales se define, a efectos de este método de análisis químico por vía húmeda, como la cantidad de aluminio tetra- o penta- coordinado en su mayor parte, más una muy pequeña fracción con aspecto policristalino correspondiente a la estructura cristalina de la $x-Al_2O_3$ aunque en su forma metaestable (en su forma vítrea y/o amorfa) que se extrae de las mismas mediante su solubilización a 40°C y agitación constante con una disolución saturada de hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$) y cloruro de sodio (NaCl), en un tiempo

dado (máximo: 28 días), en forma de un compuesto químico denominado sal de Friedel ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Dicha solubilización se consigue, en realidad, mediante una reacción química tipo ácido-base-sólido-líquido que se produce a su vez de forma acelerada en un medio fuertemente básico y salino herméticamente cerrado.

5

La reacción química en concreto que tiene lugar en medio acuoso, entre la $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$ de la puzolana (natural o artificial), el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y el NaCl es la siguiente:

40° C



Las cantidades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y NaCl necesarias para cada puzolana que se analice se determinan mediante cálculo, basándose para ello en la composición química de la puzolana original y la estequiometría de la reacción química (1). Adicionalmente, se dosifica un exceso de ambos reactivos químicos para asegurar así las condiciones adecuadas del proceso de ataque, disolución y lixiviación del contenido de $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$ de la puzolana y, en definitiva, su referida solubilización.

15

Finalmente, el contenido de sesquióxido de aluminio reactivo ($\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$) de la puzolana se determina, de acuerdo también con la estequiometría de la reacción química de formación de sal de Friedel (1), basándose para ello igualmente, en la cantidad de cloruros sobrantes o residuales de dicha reacción química que están presentes en los líquidos filtrados obtenidos en el procedimiento operatorio previo de solubilización de dicho contenido de $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$. Dicha determinación consiste en el análisis químico cuantitativo del contenido de dichos cloruros (Cl^- , en mg/l) sobrantes realmente y que están presentes en dichos líquidos filtrados, mediante el procedimiento operatorio objeto de la norma UNE 77041:2002 o método de Mohr.

20

25

Los requisitos generales para los ensayos son los siguientes:

30

- Número de ensayos: esta determinación debe de hacerse por duplicado o triplicado al menos, a las edades de 7 y 14 y/o 21 (no obligatorias) y 28 días (obligatoria) en un reactor químico de vidrio resistente a los álcalis o de polietileno con cierre hermético en cualquier caso. En el caso de que la puzolana a analizar con este método sea una ceniza volante, esta última determinación a la edad de 28 días no admite opcionalidad alguna y, además, se tiene que hacer por cuadruplicado.

35

- Repetibilidad: la repetibilidad del ensayo comprende una precisión bajo condiciones de repetibilidad, donde los resultados de determinaciones individuales se han obtenido con el mismo método, sobre un material del mismo lote sometido a ensayo, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, utilizando el mismo equipo y en cortos intervalos de tiempo. La repetibilidad se expresa como desviación típica de repetibilidad de acuerdo con la característica ensayada.

40

- Expresión de las masas, de los volúmenes y de los resultados: las masas se expresan en gramos, con una exactitud de $\pm 0,0005$ g; los volúmenes medidos con bureta o pipeta, se expresan en mililitros con una exactitud de $\pm 0,05$ ml; y los resultados de los ensayos, media de dos/tres/cuatro determinaciones al menos, referidos a la muestra de puzolana natural o calcinada o ceniza volante seca, se expresan en tanto por ciento y con dos cifras decimales. Si la diferencia entre dos/tres determinaciones individuales es superior al 0,3 %, se realiza una nueva determinación y, si la diferencia entre los valores no difiere en más de dos veces la desviación típica de repetibilidad, se toma el valor medio de los valores más próximos de las dos/tres determinaciones tenidas en cuenta.

45

50

No obstante y en el caso de que se tengan que realizar obligatoriamente cuatro determinaciones de una vez por tratarse de una ceniza volante, el resultado del ensayo será la media de estas cuatro determinaciones con el condicionante de cumplir la desviación típica de repetibilidad del método y la correspondiente de reproducibilidad cuando se establezca, al igual que todas las demás puzolanas naturales y artificiales independientemente del número de determinaciones que se les tengan que realizar.

- Secado de la muestra inicial: la muestra de puzolana natural o artificial, tomada según la norma UNE 80401, se seca en una estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 2 horas, según la norma UNE 80220.

Para la realización de las diversas reacciones químicas y determinaciones analíticas se utilizarán, únicamente, reactivos de calidad analítica reconocida (químicamente puros para análisis) así como agua destilada (H_2O dda.):

- Hidróxido de calcio: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (almacenado en un frasco o recipiente herméticamente cerrado).
- Cloruro de sodio: NaCl (secado a 105°C).
- Reactivos químicos adicionales: Además de los reactivos químicos referidos, se necesitan los propios del método de Mohr, con la salvedad de los reactivos especiales “Suspensión de hidróxido de aluminio” (disolver 125 g de sulfato aluminico potásico, $\text{AlK}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, o de sulfato aluminico amónico, $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, en 1 litro de H_2O dda.), y “Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , al 30%”, porque los líquidos filtrados de la HB-SA de la puzolana muy difícilmente estarán coloreados ni contendrán sulfuros, sulfitos ni tiosulfatos, respectivamente. No obstante y puesto que dichos líquidos filtrados serán todos bastante básicos por la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ residual que tuvo que sobrar aún de la cantidad inicial que se le tuvo que dosificar inicialmente en exceso justificado a la puzolana para su hidratación básica y salina acelerada (HB-SA), no se les puede titular aún directamente su correspondiente contenido sobrante o residual también de NaCl de la cantidad inicial que se le tuvo que dosificar igualmente, para lo que antes de proceder a la titulación de su correspondiente contenido de cloruros sobrantes todavía (expresado en mg/l, según norma UNE 77041) se ha de hacer que la muestra volumétrica de dichos líquidos filtrados a titular posea un pH entre 7 y 10 lo que se consigue de acuerdo de nuevo con dicha norma UNE 77041, ajustándolo con las gotas necesarias de ácido nítrico, HNO_3 , diluido (1:20) según los manuales y/o reglas de buena práctica en esta materia de otros autores. La cantidad de líquidos filtrados a titular o disolución problema de cloruros debe tener un pH neutro o cercano a la neutralidad, ya que si el $\text{pH} \ll 7$ se disolvería el Ag_2CrO_4 y dificultaría la detección del punto final de la valoración, mientras que un $\text{pH} \gg 7$ provocaría la precipitación del catión Ag^+ como AgOH (hidróxido de plata) de color pardo y se cometería error.

A continuación se mencionan los aparatos necesarios para poder realizar y poner en práctica el método:

- Balanza(s) analítica(s), con precisión de ± 0.0001 g.
- Estufa(s), que se pueda(n) regular de 105°C a 110°C , con precisión de $\pm 5^\circ\text{C}$.
- Baño termostático, (u otra cámara incubadora), que se pueda regular de 30 a 50°C , con precisión de $0,05^\circ\text{C}$, provisto de plataforma de multi-agitadores magnéticos con el apropiado número de plazas con regulación continua de velocidad (r.p.m.).

- Frascos con cierre hermético, de 250 ml de capacidad (matraz de Erlenmeyer de vidrio resistente a los álcalis o de polietileno pero con cierre hermético en cualquier caso).
- 5 – Agitadores magnéticos, resistentes al ambiente alcalino, adaptados para los frascos anteriores.
- Desecador(es), provisto de llave, con el gel desecante con un indicador de humedad.
- 10 – Papeles de filtro, de poro fino de 12 cm de diámetro, exento de cenizas.
- Equipo de vacío.
- Embudo Büchner, de 9 cm de diámetro.
- 15 – Matraz Kitasato, de 250 ml.
- Material volumétrico de vidrio, de precisión analítica.
- 20 – Material de vidrio, el usual de un laboratorio de análisis químico.
- Tamiz, de 44 μm de luz de malla.
- Molino de bolas de ágata.
- 25 – Crisol de platino, de 50-60 ml.

El propio procedimiento del método de análisis químico por vía húmeda para determinar el contenido de alúmina reactiva, $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{r-}}$ (%), de las puzolanas naturales y artificiales, objeto de la presente invención, se desarrolla en las siguientes etapas:

Procedimiento operatorio previo.

i. Preparación de la muestra.

35 Se pulveriza la muestra inicial seca de la puzolana analizar en un mortero de ágata hasta conseguir que toda ella pase por el tamiz de 44 μm .

40 Se conserva la muestra de puzolana en un recipiente desecador hermético evitando de este modo la exposición a la acción de la atmósfera.

La muestra inicial se debe analizar de acuerdo con la Norma UNE-EN 196-2 (ó la Norma ASTM C311) para obtener su composición química total, en % en masa.

45 ii. Dosificación de las cantidades estequiométricas y en exceso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y NaCl .

50 Las cantidades estequiométricas y en exceso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y NaCl que necesita cada puzolana se dosifican mediante las siguientes expresiones o modelos matemáticos, utilizando para ello los correspondientes valores, en tanto por ciento en masa, que se le hayan determinado previamente a la puzolana original:

$$m_{\text{Ca(OH)}_2 \text{ en exceso}} = 0,03 \cdot A \cdot m_1 \cdot [1 + 0,01(S + F + M)]$$

$$M_{\text{Ca(OH)}_2 \text{ en exceso}} = 0,03 \cdot A \cdot m_1 [1 + 0,01 (S + F + M)]$$

$$m_{\text{NaCl en exceso}} = 0,01 \cdot m_1 \cdot (1,146 \cdot A + 37,986 - 1,65 \cdot \text{Cl}^-)$$

5

$$M_{\text{NaCl en exceso}} = 0,01 \cdot m_1 \cdot (1,146 \cdot A + 37,986 - 1,65 \cdot \text{Cl}^-)$$

Donde:

10 m_1 es la masa inicial de muestra de puzolana necesaria para el ensayo, en g.

A es el contenido total de Al_2O_3 de la puzolana, determinado mediante la Norma UNE-EN 196-2 (ó la Norma ASTM C311), en % en peso.

15 F es el contenido total de Fe_2O_3 de la puzolana, determinado mediante la Norma UNE-EN 196-2 (ó la Norma ASTM C311), en % en peso.

S es el contenido total de SiO_2 de la puzolana, determinado mediante la Norma UNE-EN 196-2 (ó la Norma ASTM C311), en % en peso.

20

M es el contenido total de MgO de la puzolana, determinado mediante la Norma UNE-EN 196-2 (ó la Norma ASTM C311), en % en peso.

25 Cl^- es el contenido total de cloruros de la puzolana, determinados mediante la Norma UNE-EN 196-2 (ó la Norma ASTM C311), en % en peso.

iii. Hidratación Básica y Salina Acelerada (HB-SA) de la puzolana.

30 El tiempo de hidratación básica y salina acelerada (HB-SA) para cada puzolana se ha determinado antes también mediante la Norma UNE-EN 196-5, adaptada para este otro fin, con un número de edades de ensayo mayor que las reglamentadas por la vigente Instrucción para la recepción de cementos RC-16, hasta incluso la de 28 días cuando sea necesario que seguramente lo será la mayoría de los casos. Para esta determinación se ha de utilizar un cemento Portland tipo CEM I 42,5R con elevado contenido de $\text{C}_3\text{A}(\%)$, para que así su correspondiente contenido de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ sea mayor que 0,60% sin dificultad.

Si la puzolana cumple con dicho ensayo de puzolanicidad a la edad de 1 y/ó 2 días es indicativo de que a la edad de 7 días ha debido de generar y desarrollar ya toda la actividad puzolánica que es capaz, por lo que en el caso del presente método 7 días es también la edad adecuada, en principio, para aplicársela en esta determinación previa como tiempo de HB-SA de la puzolana dentro del cual está comprendido el de reacción química, propiamente dicho, de formación y precipitación de sal de Friedel por el contenido de $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$ de la puzolana que se trata de determinar, más no al contrario; si bien y como dicha HB-SA se ha de realizar por duplicado o triplicado al menos, una HB-SA de las dos del duplicado o del triplicado durará 7 días mientras que la otra u otras dos durará(n) 14 días. Y si la desviación típica de repetibilidad de los resultados que se obtengan en cualquier caso a ambas edades es $< 0,3\%$ se dará por concluida la HB-SA, con lo que el valor del contenido de $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$ de la puzolana será el valor medio de esas dos determinaciones ó tres, pero en caso contrario y si se necesitase conocer

además dicho contenido lo antes posible, se repetirá la HB-SA una vez más de la puzolana hasta la edad de 21 días, lo que habría justificado entonces haberlo hecho de inicio por cuadruplicado, y con el nuevo resultado que se obtenga más el último del triplicado que no se determinó por no haber cumplido los dos primeros valores obtenidos su desviación típica de repetibilidad a 14 días de edad, y que se continuó por ello su HB-SA hasta la edad de 21 días, se obtiene su nueva media aritmética, y así sucesivamente hasta la edad de 28 días si fuera necesario, a la que en cualquier caso finalizará la HB-SA y, por consiguiente, el ensayo, en cuyo caso y de inicio habría que haberlo hecho por sextuplicado. En cambio, si no se necesitase dicha rapidez en conocer el valor del contenido de $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$ de la puzolana, la HB-SA hasta la edad de 21 días se reemplazaría sin más por la de 28 días y el valor del contenido de $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$ de la puzolana será finalmente el valor medio de estas dos últimas determinaciones, realizadas a la edad común de 28 días, para asegurar así que la disolución y lixiviación del contenido total de $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$ de la puzolana analizada se ha completado de cualquier modo y en cualquier caso. Por último y en el caso de las cenizas volantes y puzolanas naturales semejantes en dureza y/o composición se hará siempre por cuadruplicado habiendo de durar necesariamente su HB-SA 28 días con las consecuencias aritméticas pertinentes para su determinación definitiva con análisis estadístico mediante incluido.

iv. Formación y Precipitación de sal de Friedel de origen el contenido de $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$ de la puzolana que se trata de determinar:

Se pesan las cantidades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y NaCl que necesita la puzolana a analizar, determinadas previamente (mediante las expresiones matemáticas del paso ii), y se vierten cuidadosamente en un vaso de precipitado limpio y seco de 50 ml. A continuación, se cogen 100 ml de agua destilada, por ejemplo, mediante una bureta limpia y seca también de 50 ml y se añade en principio al vaso, con la cantidad de dichos reactivos químicos sólidos en su interior, la menor cantidad posible de dichos 100 ml de agua destilada, para obtener así la dispersión en ella y disolución de ambos reactivos químicos.

Seguidamente, se pesan $2,000 \pm 0,005$ g de puzolana (m1), desecada a $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ según la norma UNE 80220, con una exactitud de 0,0005 g, y se vierten cuidadosamente en un frasco hermético de 250 ml que esté perfectamente limpio y seco también, a los que se les añade poco a poco el agua destilada sobrante de los 100 ml iniciales, agitando de forma suave pero constante durante el proceso de vertido. Manteniendo dicha agitación, se añade finalmente a este último frasco, la disolución acuosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y NaCl que se había preparado al principio.

Finalmente este último frasco, que contiene la suspensión acuosa de todos los sólidos, se coloca en un baño termostático a la temperatura de 40°C , con agitación constante (mediante un agitador magnético) y cierre hermético durante el tiempo adecuado de hidratación básica y salina acelerada determinado antes, mediante la norma UNE-EN 196-5, para cada puzolana.

v. Filtración del precipitado.

Una vez haya transcurrido el tiempo de hidratación básica y salina acelerada determinado previamente para la puzolana que se analiza, se detiene la agitación. A continuación, toda la suspensión acuosa resultante de los sólidos una vez en reposo, se filtra al vacío mediante un embudo de Büchner, utilizando para ello un papel de filtro "fino". (Se recomienda utilizar dos papeles de filtro para asegurarse así haber retenido la cantidad total de la parte sólida en suspensión resultante del proceso de HB-SA).

Finalizado dicho proceso de filtrado, se toma un volumen de los líquidos filtrados (si la puzolana ha cumplido el ensayo de Frattini a la edad de 1 día ó 2, el volumen de los líquidos filtrados que se tome será de 7 u 8 ml. En cambio, si dicho ensayo lo ha cumplido a la edad de 28 días, con

5 ml que se tomen será suficiente), mediante pipeta o bureta limpias y secas, y se depositan en un erlenmeyer limpio y seco de 250 ml de capacidad, para neutralizarles antes de todo su elevada basicidad hasta un pH de 7 a 10 mediante las gotas necesarias de ácido nítrico, HNO₃, diluido (1:20). La cantidad de líquidos filtrados a titular o disolución problema de cloruros, contenida en el Erlenmeyer, se titulan a continuación conforme a la norma UNE 77041, realizándose al finalizar dicha titulación el cálculo de los resultados mediante la expresión matemática contenida en dicha norma y expresándose los resultados en miligramos/litro (mg/l). [NaCl (mg/l) = Cl⁻ (mg/l) x 1,65].

- 10 Determinación del contenido de sesquióxido de aluminio reactivo (Al₂O₃^{r-}) de la puzolana por el nuevo método de análisis químico por vía húmeda.

vi. Cálculo y expresión de los resultados.

$$Al_2O_3^{r-}(\%) = 5,098 \cdot 10^3 \times \frac{\left[\left(\frac{grsNaCl(i)}{58,4428} \right) - \left(\frac{[Cl^-]_{Mohr}}{3,5453 \cdot 10^5} \right) \right]}{grs\ puzolana}$$

15 Donde:

grs puzolana es la masa inicial de la muestra de puzolana necesaria para la HB-SA, en gramos.

20 grsNaCl(i) es la cantidad de NaCl estequiometría más la excedentaria que se necesitan para la cantidad de puzolana anterior y que se había determinado antes mediante la ecuación del paso ii, en gramos.

25 [Cl⁻]Mohr es la cantidad de cloruros sobrantes realmente, tras la HB- SA de la cantidad de puzolana anterior, determinados mediante la norma UNE 77041:2002 (método de Mohr), en mg/l.

30 Al₂O₃^{r-} es el contenido de alúmina reactiva de la puzolana que se desea determinar, en % en peso.

vii. Repetibilidad de ensayo.

La desviación típica de repetibilidad es del 0,3 %.

35 Descripción de una realización preferente

Una realización preferente del método de análisis químico por vía húmeda para determinar el contenido de alúmina reactiva de las puzolanas naturales y artificiales objeto de la presente invención, puede basarse en las siguientes etapas:

Procedimiento operatorio previo

i. Preparación de la muestra.

45 Se pulveriza la muestra inicial seca de la puzolana analizar en un mortero de ágata hasta conseguir que toda ella pase por el tamiz de 44 µm.

Se conserva la muestra de puzolana en un recipiente desecador hermético evitando de este modo la exposición a la acción de la atmósfera.

La muestra inicial se debe analizar de acuerdo con la Norma UNE-EN 196-2 (ó la Norma ASTM C311) para obtener su composición química total, en % en masa.

ii. Dosificación de las cantidades estequiométricas y en exceso de Ca(OH)_2 y NaCl .

Las cantidades estequiométricas y en exceso de Ca(OH)_2 y NaCl que necesita cada puzolana se dosifican mediante las siguientes expresiones o modelos matemáticos, utilizando para ello los correspondientes valores, en tanto por ciento en masa, que se le hayan determinado previamente a la puzolana original:

$$m_{\text{Ca(OH)}_2 \text{ en exceso}} = 0,03 \cdot A \cdot m_1 \cdot [1 + 0,01(S + F + M)]$$

$$m_{\text{Ca(OH)}_2 \text{ en exceso}} = 0,03 \cdot A \cdot m_1 \cdot [1 + 0,01(S + F + M)]$$

$$m_{\text{NaCl en exceso}} = 0,01 \cdot m_1 \cdot (1,146 \cdot A + 37,986 - 1,65 \cdot \text{Cl}^-)$$

$$m_{\text{NaCl en exceso}} = 0,01 \cdot m_1 \cdot (1,46 \cdot A + 37,986 - 1,65 \cdot \text{Cl}^-)$$

Donde:

m_1 es la masa inicial de muestra de puzolana necesaria para el ensayo, en g.

A es el contenido total de Al_2O_3 de la puzolana, determinado mediante la Norma UNE-EN 196-2 (ó la Norma ASTM C311), en % en peso.

F es el contenido total de Fe_2O_3 de la puzolana, determinado mediante la Norma UNE-EN 196-2 (ó la Norma ASTM C311), en % en peso.

S es el contenido total de SiO_2 de la puzolana, determinado mediante la Norma UNE-EN 196-2 (ó la Norma ASTM C311), en % en peso.

M es el contenido total de MgO de la puzolana, determinado mediante la Norma UNE-EN 196-2 (ó la Norma ASTM C311), en % en peso.

Cl^- es el contenido total de cloruros de la puzolana, determinados mediante la Norma UNE-EN 196-2 (ó la Norma ASTM C311), en % en peso.

iii. Hidratación Básica y Salina Acelerada (HB-SA) de la puzolana.

iv. Formación y Precipitación de sal de Friedel de origen el contenido de Al_2O_3 de la puzolana que se trata de determinar:

Se pesan las cantidades de Ca(OH)_2 y NaCl que necesita la puzolana a analizar, determinadas previamente (mediante las expresiones matemáticas del paso ii), y se vierten cuidadosamente en un vaso de precipitado limpio y seco de 50 ml. A continuación, se cogen 100 ml de agua destilada, por ejemplo, mediante una bureta limpia y seca también de 50 ml y se añade en principio al vaso, con la cantidad de dichos reactivos químicos sólidos en su interior, la menor

cantidad posible de dichos 100 ml de agua destilada, para obtener así la dispersión en ella y disolución de ambos reactivos químicos.

Seguidamente, se pesan $2,000 \pm 0,005$ g de puzolana (m1), desecada a (105 ± 5) °C según la norma UNE 80220, con una exactitud de 0,0005 g y se vierten cuidadosamente en un frasco hermético de 250 ml que esté perfectamente limpio y seco también, a los que se les añade poco a poco el agua destilada sobrante de los 100 ml iniciales, agitando de forma suave pero constante durante el proceso de vertido. Manteniendo dicha agitación, se añade finalmente a este último frasco, la disolución acuosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y NaCl que se había preparado al principio.

Finalmente este último frasco, que contiene la suspensión acuosa de todos los sólidos, se coloca en un baño termostático a la temperatura de 40°C, con agitación constante (mediante un agitador magnético) y cierre hermético durante el tiempo adecuado de hidratación básica y salina acelerada para cada puzolana.

v. Filtración del precipitado.

Una vez haya transcurrido el tiempo de hidratación básica y salina acelerada determinado previamente para la puzolana que se analiza, se detiene la agitación. A continuación, toda la suspensión acuosa resultante de los sólidos una vez en reposo, se filtra al vacío mediante un embudo de Büchner, utilizando para ello un papel de filtro "fino" (Se recomienda utilizar dos papeles de filtro para asegurarse así haber retenido la cantidad total de la parte sólida en suspensión resultante del proceso de HB-SA).

Finalizado dicho proceso de filtrado, se toma un volumen de los líquidos filtrados, mediante pipeta o bureta limpias y secas, y se depositan en un erlenmeyer limpio y seco de 250 ml de capacidad, para neutralizarles antes de todo su elevada basicidad hasta un pH de 7 a 10 mediante las gotas necesarias de ácido nítrico, HNO_3 , diluido (1:20). La cantidad de líquidos filtrados a titular o disolución problema de cloruros, contenida en el Erlenmeyer, se titulan a continuación conforme a la norma UNE 77041, realizándose al finalizar dicha titulación el cálculo de los resultados mediante la expresión matemática contenida en dicha norma y expresándose los resultados en miligramos/litro (mg/l). $[\text{NaCl (mg/l)} = \text{Cl}^- (\text{mg/l}) \times 1,65]$.

Determinación del contenido de sesquióxido de aluminio reactivo ($\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$) de la puzolana por el nuevo método de análisis químico por vía húmeda.

vi. Cálculo y expresión de los resultados.

$$\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}(\%) = 5,098 \cdot 10^3 \times \frac{\left[\left(\frac{\text{grsNaCl}(i)}{58,4428} \right) - \left(\frac{[\text{Cl}^-]_{\text{Mohr}}}{3,5453 \cdot 10^5} \right) \right]}{\text{grs puzolana}}$$

Donde:

grs puzolana es la masa inicial de la muestra de puzolana necesaria para la HB-SA, en gramos.

grsNaCl(i) es la cantidad de NaCl estequiometría más la excedentaria que se necesitan para la cantidad de puzolana anterior y que se había determinado antes mediante la ecuación del paso ii, en gramos.

[Cl]⁻Mohr es la cantidad de cloruros sobrantes realmente, tras la HBSA de la cantidad de puzolana anterior, determinados mediante la norma UNE 77041:2002 (método de Mohr), en mg/l.

- 5 Al_2O_3 r⁻ es el contenido de alúmina reactiva de la puzolana que se desea determinar, en % en peso.

vii. Repetibilidad de ensayo con una desviación típica de repetibilidad es de 0,3 %.

REIVINDICACIONES

1. Método de análisis químico por vía húmeda para determinar el contenido de alúmina reactiva de las puzolanas naturales y artificiales, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

Procedimiento operatorio previo.

i. Preparación de la muestra.

Se pulveriza la muestra inicial seca de la puzolana analizar en un mortero de ágata hasta conseguir que toda ella pase por el tamiz de 44 μm .

Se conserva la muestra de puzolana en un recipiente desecador hermético evitando de este modo la exposición a la acción de la atmósfera.

La muestra inicial se debe analizar de acuerdo con la Norma UNE-EN 196-2 (ó la Norma ASTM C311) para obtener su composición química total, en % en masa.

ii. Dosificación de las cantidades estequiométricas y en exceso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y NaCl .

Las cantidades estequiométricas y en exceso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y NaCl que necesita cada puzolana se dosifican mediante las siguientes expresiones o modelos matemáticos, utilizando para ello los correspondientes valores, en tanto por ciento en masa, que se le hayan determinado previamente a la puzolana original:

$$m_{\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ en exceso}} = 0,03 \cdot A \cdot m_1 \cdot [1 + 0,01(S + F + M)]$$

$$M_{\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ en exceso}} = 0,03 \cdot A \cdot m_1 \cdot [1 + 0,01(S + F + M)]$$

$$m_{\text{NaCl en exceso}} = 0,01 \cdot m_1 \cdot (1,146 \cdot A + 37,986 - 1,65 \cdot \text{Cl}^-)$$

$$M_{\text{NaCl en exceso}} = 0,1 \cdot m_1 \cdot [1,146 \cdot A + 37,986 - 1,65 \cdot \text{Cl}^-]$$

Donde:

m_1 es la masa inicial de muestra de puzolana necesaria para el ensayo, en g.

A es el contenido total de Al_2O_3 de la puzolana, determinado mediante la Norma UNE-EN 196-2 (ó la Norma ASTM C311), en % en peso.

F es el contenido total de Fe_2O_3 de la puzolana, determinado mediante la Norma UNE-EN 196-2 (ó la Norma ASTM C311), en % en peso.

S es el contenido total de SiO_2 de la puzolana, determinado mediante la Norma UNE-EN 196-2 (ó la Norma ASTM C311), en % en peso.

M es el contenido total de MgO de la puzolana, determinado mediante la Norma UNE-EN 196-2 (ó la Norma ASTM C311), en % en peso.

Cl^- es el contenido total de cloruros de la puzolana, determinados mediante la Norma UNE-EN 196-2 (ó la Norma ASTM C311), en % en peso.

iii. Hidratación Básica y Salina Acelerada (HB-SA) de la puzolana.

iv. Formación y Precipitación de sal de Friedel de origen el contenido de $Al_2O_3^{r-}$ de la puzolana que se trata de determinar:

- 5 Se pesan las cantidades de $Ca(OH)_2$ y $NaCl$ que necesita la puzolana a analizar, determinadas previamente (mediante las expresiones matemáticas del paso ii), y se vierten cuidadosamente en un vaso de precipitado limpio y seco de 50 ml. A continuación, se cogen 100 ml de agua destilada, por ejemplo, mediante una bureta limpia y seca también de 50 ml y se añade en principio al vaso, con la cantidad de dichos reactivos químicos sólidos en su interior, la menor
10 cantidad posible de dichos 100 ml de agua destilada, para obtener así la dispersión en ella y disolución de ambos reactivos químicos.

- Seguidamente, se pesan $2,000 \pm 0,005$ g de puzolana (m1), desecada a $(105 \pm 5)^\circ C$ según la norma UNE 80220, con una exactitud de 0,0005 g y se vierten cuidadosamente en un frasco
15 hermético de 250 ml que esté perfectamente limpio y seco también, a los que se les añade poco a poco el agua destilada sobrante de los 100 ml iniciales, agitando de forma suave pero constante durante el proceso de vertido. Manteniendo dicha agitación, se añade finalmente a este último frasco, la disolución acuosa de $Ca(OH)_2$ y $NaCl$ que se había preparado al principio.
- 20 Finalmente este último frasco, que contiene la suspensión acuosa de todos los sólidos, se coloca en un baño termostático a la temperatura de $40^\circ C$, con agitación constante (mediante un agitador magnético) y cierre hermético durante el tiempo adecuado de hidratación básica y salina acelerada para cada puzolana.

- 25 v. Filtración del precipitado.

- Una vez haya transcurrido el tiempo de hidratación básica y salina acelerada determinado previamente para la puzolana que se analiza, se detiene la agitación. A continuación, toda la suspensión acuosa resultante de los sólidos una vez en reposo, se filtra al vacío mediante un
30 embudo de Büchner, utilizando para ello un papel de filtro "fino" (Se recomienda utilizar dos papeles de filtro para asegurarse así haber retenido la cantidad total de la parte sólida en suspensión resultante del proceso de HB-SA).

- Finalizado dicho proceso de filtrado, se toma un volumen de los líquidos filtrados, mediante
35 pipeta o bureta limpias y secas, y se depositan en un erlenmeyer limpio y seco de 250 ml de capacidad, para neutralizarles antes de todo su elevada basicidad hasta un pH de 7 a 10 mediante las gotas necesarias de ácido nítrico, HNO_3 , diluido (1:20). La cantidad de líquidos filtrados a titular o disolución problema de cloruros, contenida en el Erlenmeyer, se titulan a continuación conforme a la norma UNE 77041, realizándose al finalizar dicha titulación el
40 cálculo de los resultados mediante la expresión matemática contenida en dicha norma y expresándose los resultados en miligramos/litro (mg/l). $[NaCl \text{ (mg/l)} = Cl^- \text{ (mg/l)} \times 1,65]$.

- Determinación del contenido de sesquióxido de aluminio reactivo ($Al_2O_3^{r-}$) de la puzolana por el nuevo método de análisis químico por vía húmeda.

- 45 vi. Cálculo y expresión de los resultados.

$$Al_2O_3^{r-}(\%) = 5,098 \cdot 10^3 \times \frac{\left[\left(\frac{grs_{NaCl(i)}}{58,4428} \right) - \left(\frac{[Cl^-]_{Mohr}}{3,5453 \cdot 10^5} \right) \right]}{grs \text{ puzolana}}$$

Donde:

50

grs puzolana es la masa inicial de la muestra de puzolana necesaria para la HB-SA, en gramos.

5 grsNaCl(i) es la cantidad de NaCl estequiometría más la excedentaria que se necesitan para la cantidad de puzolana anterior y que se había determinado antes mediante la ecuación del paso ii, en gramos.

10 [Cl]Mohr es la cantidad de cloruros sobrantes realmente, tras la HB-SA de la cantidad de puzolana anterior, determinados mediante la norma UNE 77041:2002 (método de Mohr), en mg/l.

$\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$ es el contenido de alúmina reactiva de la puzolana que se desea determinar, en % en peso.

15 vii. Repetibilidad de ensayo con una desviación típica de repetibilidad es de 0,3 %.

2. Método de análisis químico por vía húmeda para determinar el contenido de alúmina reactiva de las puzolanas naturales y artificiales, según reivindicación 1, caracterizado porque para la realización de las diversas reacciones químicas y determinaciones analíticas se utilizan, únicamente, reactivos de calidad analítica reconocida (químicamente puros para análisis) así como agua destilada (H_2O dda.):

25 – Hidróxido de calcio: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (almacenado en un frasco o recipiente herméticamente cerrado).

– Cloruro de sodio: NaCl (secado a 105°C).

30 – Reactivos químicos adicionales: Además de los reactivos químicos referidos, se necesitan los propios del método de Mohr, con la salvedad de los reactivos especiales "Suspensión de hidróxido de aluminio" (disolver 125 g de sulfato aluminico potásico, $\text{AlK}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, o de sulfato aluminico amónico, $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, en 1 litro de H_2O dda.), y "Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , al 30%", porque los líquidos filtrados de la HB-SA de la puzolana muy difícilmente estarán coloreados ni contendrán sulfuras, sulfitos ni tiosulfatos, respectivamente. No obstante y puesto que dichos líquidos filtrados serán todos bastante básicos por la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ residual que tuvo que sobrar aún de la cantidad inicial que se le tuvo que dosificar inicialmente en exceso justificado a la puzolana para su hidratación básica y salina acelerada (HB-SA), no se les puede titular aún directamente su correspondiente contenido sobrante o residual también de NaCl de la cantidad inicial que se le tuvo que dosificar igualmente, para lo que antes de proceder a la titulación de su correspondiente contenido de cloruros sobrantes todavía (expresado en mg/l, según norma UNE 77041) se ha de hacer que la muestra volumétrica de dichos líquidos filtrados a titular posea un pH entre 7 y 10 lo que se consigue de acuerdo de nuevo con dicha norma UNE 77041, ajustándolo con las gotas necesarias de ácido nítrico, HNO_3 , diluido (1:20) según los manuales y/o reglas de buena práctica en esta materia de otros autores. La cantidad de líquidos filtrados a titular o disolución problema de cloruros debe tener un pH neutro o cercano a la neutralidad, ya que si el $\text{pH} \ll 7$ se disolvería el Ag_2CrO_4 y dificultaría la detección del punto final de la valoración, mientras que un $\text{pH} \gg 7$ provocaría la precipitación del catión Ag^+ como AgOH (hidróxido de plata) de color pardo y se cometería error.



- ②① N.º solicitud: 201800071
②② Fecha de presentación de la solicitud: 23.03.2018
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	TRUSILEWICZ, LIDIA NATALIA. Determinación del contenido de alúmina reactiva de las adiciones puzolánicas naturales y artificiales, por termogravimetría y por el método de Rietveld. . TESIS DOCTORAL ETSI DISEÑO INDUSTRIAL (UPM), 2014 [en línea][recuperado el 18/09/2018]. Recuperado de Internet <URL: http://oa.upm.es/22743/ >. apartado 4.4-4.5, 5.6.	1-2
A	TALERO, R., et al. . Comparative and semi-quantitative XRD analysis of Friedel's salt originating from pozzolan and Portland cement. , 2011. Construction and building materials, 28/12/2010, Vol. 25, Páginas 2370-2380. apartado 1, 2.	1,2
A	CALLEJA, J.; PARIS, JM FERNÁNDEZ. . Determinación complexométrica de la alúmina en el cemento. Materiales de Construcción, 1959, Vol. 9, Páginas 3-11 [en línea][recuperado el 20/09/2018]. >. Apartado 1.	1,2

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
21.09.2018

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

G01N33/38 (2006.01)

C04B28/04 (2006.01)

C04B14/10 (2006.01)

G01N31/02 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01N, C04B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC