

valoración del radical lignin-sulfónico en los plastificantes comerciales

la valutazione commerciale dei plastificanti lignin - solfonici

M. T. FRANCARDI

(«L'industria Italiana del Cemento» año XXIX, n.º 12, pág. 293, diciembre de 1959)

1. Introducción

Existen en el comercio gran variedad de aditivos lignin-sulfónicos, que bajo las más variadas denominaciones encuentran gran empleo entre agentes plastificantes del hormigón.

Generalmente se presentan como polvos finísimos, cuyo color varía desde el amarillo paja al marrón oscuro. A veces se suministran al estado de disolución acuosa, densa, siruposa y espumada.

Naturalmente que su aspecto, su olor o las otras características organolépticas son suficientes para distinguir tal clase de aditivos, cuyo principio activo está constituido por el lignin-sulfonato cálcico; aunque, en realidad, otros aditivos de distinta naturaleza pueden presentar un aspecto análogo (resinatos alcalinos).

Nuestra primera preocupación ha sido la solución del siguiente problema: conseguir reconocer un aditivo lignin-sulfónico y poder valorar el contenido en sustancia activa (lignin-sulfonato cálcico).

Este problema es uno de tantos que hemos tenido que afrontar en el transcurso de un profundo estudio sobre las propiedades intrínsecas y sobre los efectos provocados por los aditivos lignin-sulfónicos en los fenómenos de hidratación de los cementos.

El tema es interesantísimo, pero lleno de dificultades por existir sobre el lignin-sulfonato solamente conocimientos confusos o, por lo menos, incompletos.

2. Generalidades sobre el lignin-sulfonato cálcico

Es sabido que el lignin-sulfonato cálcico es un subproducto de la industria de la celulosa y del papel por el proceso del bisulfito. Cociendo pasta de madera en autoclave con disoluciones de bisulfito cálcico se obtiene la solubilización de casi todos los componentes incrustantes de la madera, quedando insoluble la celulosa. El líquido sulfítico está constituido principalmente por el lignin-sulfonato cálcico, acompañado de toda una serie de sustancias orgánicas heterogéneas ya existentes en los tejidos vegetales o bien formados por demolición de otros.

Como término medio, el líquido sulfítico contiene disuelto del 8 al 14 % de sustancia sólida, constituida por el 60 % de lignin-sulfonato cálcico (CaLS), un 20 % de azúcares reductores y un 10 % de hidratos de carbono; el resto, lo componen ácidos orgánicos volátiles, alcohol metílico,

acetona, etc. Tales disoluciones heterogéneas se emplean a veces, tal como vienen o son, como aditivos del cemento, pero, en general, se procede a la separación del lignin-sulfonato cálcico mediante el tratamiento del líquido sulfítico con cal en exceso, operación que, en algunos casos, va precedida de una fermentación alcohólica de los azúcares para sacar el mayor provecho del subproducto. Al tratar con calcio se recupera el sulfito cálcico empleado en la precipitación del CaLS básico, que viene separado y desecado.

Este producto se viene utilizando como agente dispersante y como plastificante de los cementos: químicamente definido como sal cálcica del ácido lignin-sulfónico, no posee una fórmula química bien definida por variar su estructura molecular, según el tipo de madera empleado en la fabricación, de los métodos y de las condiciones de fabricación. Consideramos superfluo entrar, respecto a este punto, en el campo de las hipótesis de los investigadores, por representar la estructura del ácido lignin-sulfónico tal encrucijada, que una vez entrados en ella nos sería difícil salir con una idea más clara.

Las determinaciones del peso molecular han dado resultados que han variado entre 700 y 6.000, y en la fórmula bruta $C_{20}H_{30}O_7S$, no muy exacta, se ha confirmado la presencia de radicales metoxilo (OC₂H₅), oxhidrlicos y núcleos aromáticos. Aunque el radical sulfónico (SO₃H) combinado con la lignina varía en cada caso.

Todo lo que aquí interesa saber es que el lignin-sulfonato cálcico es una sal compuesta de una mezcla de varios componentes químicamente parecidos, pero no idénticos, capaces de disolverse o pseudodisolverse en agua según su peso molecular y su grado de sulfonación. La solubilidad del lignin-sulfonato cálcico sí está en solución moderadamente ácida o alcalina (NH₄OH, NaOH), se mantiene y sólo se nota un oscurecimiento del color al aumentar el pH.

Al tratarla con HNO₃ concentrado la solución lignin-sulfónica da una intensa reacción cromática roja, que puede considerarse como una reacción característica de gran interés en la determinación cualitativa. Halstead y Chaiken consiguieron esta reacción cromática por determinación cuantitativa del ion lignin-sulfónico; pero hemos comprobado que, de este modo, el método no ofrece los resultados satisfactorios que esperábamos. En efecto, la coloración roja en medio nítrico se desarrolla rápidamente, pero con igual rapidez se debilita con el tiempo y hace imposible su medida.

3. Valoración del título del CaLS en los aditivos

El primer objeto de nuestra investigación ha sido el de perfeccionar el método colorimétrico para hacerlo verdaderamente cuantitativo. Los distintos aditivos comerciales están bien lejos de estar constituidos por CaLS (al menos en la mayoría de los casos). Pueden contener impurezas suyas naturales, sustancias inertes, o bien sustancias químicas activas añadidas voluntariamente, por cualquier motivo comercial o técnico. Debido a ello deriva la importancia de poder establecer, en cada caso y con la suficiente aproximación, el contenido efectivo de sustancia activa (CaLS) en los aditivos comerciales.

Para reducir y moderar el fenómeno y adaptarlo perfectamente a las exigencias prefijadas, ha sido necesario superar las siguientes dificultades:

1) Impedir que la dosis relativamente grande de HNO₃ concentrado, necesaria para provocar la reacción cromática, causara, aunque parcialmente, la precipitación del ácido lignin-sulfónico libre.

2) Impedir que la coloración, una vez desarrollada del todo, retroceda por acción del exceso de HNO₃.

La dificultad de 1) ha sido eliminada, provocando la nitración del CaLS en medio acético, mientras que la 2) es obvia, dejando actuar libremente el ácido nítrico durante un tiempo standard (60 segundos) y tamponando sucesivamente con una disolución concentrada de acetato amónico.

La operación con todos los detalles se da en el siguiente capítulo:

4. Método para la valoración cuantitativa del radical lignin-sulfónico en los aditivos para el hormigón

De cada uno de los aditivos se han hecho tres pesadas (0,1 g, 0,2 g y 0,3 g), cada una de las cuales se ha colocado en un matraz de 500 c. c. y se han diluido con 25 c. c. de agua. Se añadieron 25 c. c. de ácido acético glacial, se agitó y, a continuación, se añadieron, por medio de una bureta, 10 c. c. de HNO₃ en un minuto exactamente. Al pasar el minuto, se añadieron rápidamente 30 c. c. de disolución acuosa al 30 % de acetato amónico, se agitó y se llevó todo a 500 c. c. con agua destilada.

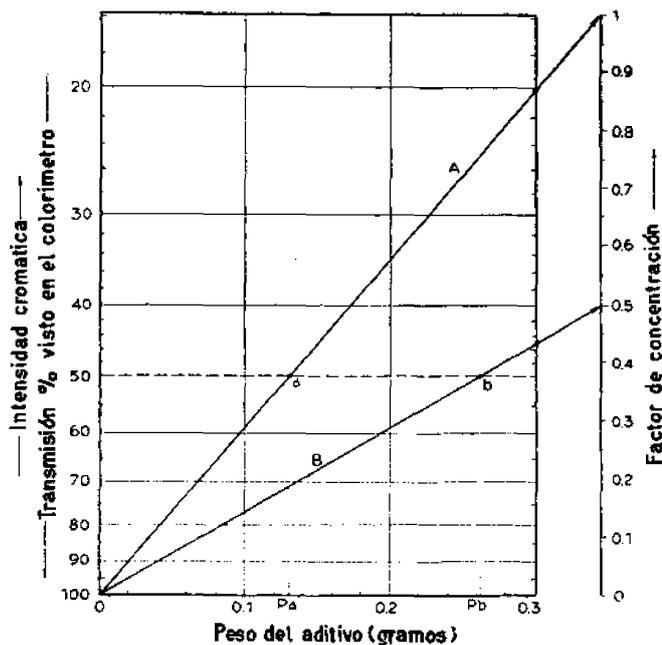


Fig. 1

En estas condiciones, la coloración roja provocada por la nitración se mantuvo persistente y constante durante largo tiempo, siendo perfectamente susceptible de medir por medio del colorímetro empleando un filtro verde (515 μ).

Llevando, a un sistema de coordenadas, la intensidad cromática a las ordenadas y a las abscisas la cantidad de aditivo pesada, se obtiene una curva cuyo diagrama semilogarítmico es una recta, lo que comprueba la perfecta validez de la ley de Beer-Lambert en el caso examinado y justifica el significado cuantitativo que creíamos atribuir al ensayo. Como ejemplo, en la figura 1, llevamos la función cromática de dos aditivos, A y B, partiendo del origen de los ejes, es decir, desde el punto en el que se obtiene la máxima transmisión de luz (= 100) correspondiente a una cantidad cero de lignin-sulfonato, pero divergiendo sucesivamente porque, a paridad de peso, el componente A contiene más lignin-sulfonato que el componente B. Particularmente, empleando la pesada 0,3 g para los dos componentes, el A dió origen a una coloración muy intensa (transmisión = 20 %), mientras que el B dió una reacción cromática más tenue (transmisión = 55 %).

Podemos determinar gráficamente con mucha facilidad la cantidad de lignin-sulfonato que contiene, en menos, el componente B con respecto al componente A. En efecto, tracemos una paralela cualquiera al eje de las abscisas, que represente un determinado nivel de transmisión, por ejemplo, escojamos el nivel 50 % de transmisión, la línea de trazos de la figura 1, que intercepta a las de las funciones A y B en los puntos a y b. Estos dos puntos definen la cantidad de componente A y B (respectivamente, Pa y Pb), que dan la misma reacción cromática, es decir, la misma cantidad de lignin-sulfonato (pesos isocromáticos). En el ejemplo anterior, tenemos que Pa = 0,130 g, de componente A, equivalía a Pb = 0,260 g, de componente B. En definitiva, el contenido de CaLS del componente B es 0,130/0,260 = 1/2 del que corresponde al componente A, y, por tanto, atribuiremos al componente B un factor de concentración = 0,5 con respecto al aditivo A, tomado como referencia.

Podríamos simplificar el cálculo buscando el valor de concentración gráficamente, basándonos en el hecho de que sobre cualquier recta paralela al eje de ordenadas las funciones cromáticas A y B individualizan segmentos cuya longitud es directamente proporcional a los respectivos contenidos de LS de los componentes.

Atribuyendo la longitud unitaria al segmento correspondiente al compuesto de referencia A, queda inmediatamente definido el factor de concentración en LS del componente B, como se puede observar en la figura 1.

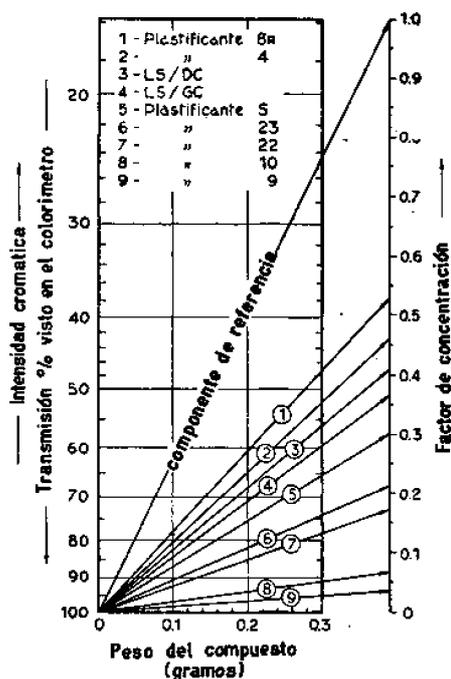


Fig. 2

Basándonos en lo dicho anteriormente hemos representado en la figura 2 las funciones cromáticas y los correspondientes factores de concentración de una serie de nueve aditivos comerciales a base de CaLS.

Como término de comparación hemos elegido un producto constituido por lignin-sulfonato sódico puro.

Se observa claramente la gran diferencia de concentraciones que caracteriza los diferentes tipos de aditivos lignin-sulfónicos.

Tengamos presente que los componentes de los diferentes productos han sido sometidos a la acción anteriormente descrita, tal como se encuentran. En efecto, a nosotros nos interesa saber cuál es el valor efectivo del lignin-sulfonato en un producto, tal como vamos a utilizarle, sin preocuparnos de si tiene humedad, sustancia inerte o cualquier otra cosa, porque, en cada caso, todo aquello que no es lignin-sulfonato debe considerarse comercialmente como impureza.

La verificación del valor efectivo es de gran interés, bien sea para una valoración económica de los aditivos o bien para orientar al técnico sobre la dosificación a emplear.

Se sabe que cuanto más bajo es el valor efectivo del lignin-sulfonato de un aditivo, mayor deberá ser la cantidad que hay que añadir al cemento para obtener un efecto plastificante dado.

En algunos de los aditivos considerados está contenido el cloruro cálcico, o un compuesto inorgánico inerte insoluble en agua y, por lo tanto, considerado como excipiente no activo. Pero, en definitiva, la propiedad plastificante de un aditivo queda definida esencialmente por su contenido en lignin-sulfonato: en efecto, tampoco el CaCl₂, que puede estar presente en un aditivo comercial (empleando dosis de 0,2 a 0,5 por 100 gramos de cemento), no puede añadirse en la pasta de cemento en una concentración tal que constituya por sí mismo un ingrediente capaz de ejercer un importante efecto sobre la hidratación.

Para concluir, el efecto plastificante, y, en definitiva, el valor comercial de un aditivo lignin-sulfónico, puede estar individualizado a través de la valoración cuantitativa de su contenido de radical lignin-sulfónico, dado que éste representa el único principio activo de naturaleza orgánica (es decir: que ejerce una acción intensa, aunque a bajísima concentración).

No se puede excluir un aditivo que conteniendo lignin-sulfonato pueda contener otras sustancias orgánicas activas de diversas naturalezas (resinas, jabones, derivados sintéticos), porque, en tal caso, el ensayo cromático es incompleto.

Para saber si en realidad existen o no en el aditivo estas sustancias, es suficiente con hacer la siguiente prueba. Es muy sencilla:

1) Acidificar ligeramente con ClH la solución acuosa limpia del aditivo. Si permanece limpia después de acidificada, puede excluirse la presencia de jabones nafténicos, ácidos grasos, colofonia, miera y sales de hidrocarburos sulfónicos.

2) Sobre solución acuosa del aditivo, seguir la prueba del Biureto: si es negativa se excluyen también las sustancias proteínicas.

3) Sobre los componentes probar la solubilidad en alcohol de 95°: si es insoluble se excluyen los derivados aril-sulfónicos sintéticos.

Si todo esto se cumple, el único componente activo es el grupo lignin-sulfónico, y su valoración cuantitativa hecha tiene un significado decisivo.