Sustitución de la permanganimetría por la complexometría en la valoración de la cal del ensayo de puzolanicidad

M^a. PILAR DE LUXAN

Licenciada en Ciencias Químicas

1. ANTECEDENTES

El ensayo que permite comprobar las cualidades puzolánicas de las sustancias adicionadas a los cementos portland, presente en el Pliego de Condiciones para la Recepción de Conglomerantes Hidráulicos vigente en España, se basa en los trabajos de N. Fratini (1) sobre la solubilidad del hidróxido cálcico en presencia de hidróxidos alcalinos.

Consiste, en esencia, en la valoración de la alcalinidad total (por medio de HCl 0,1N y naranja de metilo como indicador) y del contenido de cal (precipitándola en forma de oxalato cálcico y posterior permanganimetría) del líquido que sobrenada la muestra de cemento.

El tiempo necesario para estas determinaciones es de 3 horas aproximadamente.

Existe la posibilidad de reducir tal tiempo a tan sólo 15 ó 20 minutos valorando la cal por el método complexométrico (2). Pero antes de adoptarlo hemos de estar seguros de que su precisión es comparable a la del que aparece en la Norma.

Para así ponerlo de manifiesto se han realizado las experiencias y cálculos que se desarrollan a continuación.

2. PLAN DE TRABAJO

Los ensayos han ido encaminados:

Por una parte, a establecer la comparación entre los métodos permanganimétrico y complexométrico. Para ello se han utilizado veintidós conglomerantes distintos, bien por la adición o no de sustancias con actividad puzolánica o bien por la distinta proporción en que se añadieron, determinando, en cada caso, la cal alternativamente por permanganimetría y complexometría para fijar el error relativo.

Por otra parte, se ha buscado el error directo o absoluto del método complexométrico en la estimación del contenido de cal. Con esta finalidad, sobre un conglomerante único y diferente de cualquiera de los veintidós anteriores se ha valorado la cal catorce veces.

En ambos casos se ha hecho el correspondiente estudio estadístico.

Carece de interés que se incluya la composición de los conglomerantes empleados.

3. DESCRIPCION DEL METODO COMPLEXOMETRICO

El ensayo de puzolanicidad queda invariante y tal como se describe en P. C. C. H. - 64 apartado 2.733, salvo en lo que se refiere a la valoración de la cal, que se realizará del siguiente modo (2):

a) *Reactivos:*

- Disolución de hidróxido sódico 4N: Se disuelven 16 g de OHNa en 100 ml de agua.
- Disolución patrón de complexona III (0,01 M): Se disuelven 3,7225 g de la cal disódica dihidratada del ácido etilenodiaminotetraacético (complexona III), previamente desecada en estufa a 80°C durante 12 horas, hasta peso constante, en 600 ml de agua. Se diluye la disolución con agua hasta 1 litro.
- Indicador de calceína: Se pulverizan en un mortero de ágata y se mezclan íntimamente 0,004 g de calceína y 1 g de cloruro sódico. El indicador así preparado tiene una duración de 10 días.

b) *Procedimiento:*

Del líquido procedente de la filtración se extraen 20 c.c. por medio de una pipeta de precisión. Se pasan a un vaso de forma baja de 250 c.c. de capacidad. Se añaden 5 ml de disolución de OHNa 4N y 80 ml de agua. Se agita enérgicamente. Se añaden 0,10 g de indicador de calceína.

Se valora el líquido con disolución patrón de complexona III 0,01M hasta viraje del indicador del verde amarillento al rosa persistente.

c) *Contenido en cal:*

$$\text{OCa (mM/l)} = \frac{V_g \times 5,608 \times 10^{-4}}{5,608 \times 10^{-2}} \times \frac{1,000}{V_i} = \frac{V_g}{V_i} \times 10 = \frac{V_g}{2} ;$$

donde:

V_g = volumen en c.c. de disolución de complexona III, gastados en la valoración.

$5,608 \times 10^{-4}$ = equivalente en OCa de 1 c.c. de disolución patrón de complexona III.

V_i = volumen inicial extraído del líquido procedente de la filtración (20 c.c.).

4. RESULTADOS

4.1. Comparación del método permanganimétrico con el complexométrico. Error relativo

Los resultados obtenidos se detallan en la tabla I, agrupados para su fácil comparación.

En las columnas 2 y 3 se encuentran los valores hallados en la determinación de la cal por vía permanganimétrica y complexométrica, respectivamente, expresados en milimoles de OCa por litro.

T A B L A I
Comparación del método permanganimétrico con el complexométrico

1 n.º Conglomerante	2 mM OCa/l Permanganimetría	3 mM OCa/l Complexometría	4 Diferencia y 3 — 2	5 Diferencia² y² (3 — 2)²
1	10,78	10,55	— 0,23	0,0529
2	11,00	10,80	— 0,20	0,0400
3	10,60	10,30	— 0,30	0,0900
4	10,46	10,20	— 0,26	0,0676
5	10,20	10,15	— 0,05	0,0025
6	9,71	9,65	— 0,06	0,0036
7	9,65	9,15	— 0,50	0,2500
8	8,10	8,10	0,00	0,0000
9	7,20	7,40	+ 0,20	0,0400
10	7,54	7,20	— 0,34	0,1156
11	6,57	6,57	0,00	0,0000
12	8,99	8,80	— 0,19	0,0361
13	9,16	8,80	— 0,36	0,1296
14	9,24	9,10	— 0,14	0,0196
15	8,67	8,55	— 0,12	0,0144
16	9,50	9,05	— 0,45	0,2025
17	9,80	9,30	— 0,50	0,2500
18	8,27	8,35	+ 0,08	0,0064
19	8,76	8,70	— 0,06	0,0036
20	7,70	7,90	+ 0,20	0,0400
21	7,75	7,75	0,00	0,0000
22	7,75	7,75	0,00	0,0000
TOTAL	197,40	194,12	Σy = — 3,28	Σy² = 1,3644

$$\text{Diferencia media: } \frac{\Sigma y}{n} = \frac{-3,28}{22} = -0,1491$$

$$\text{Varianza: } \Sigma y^2 - \frac{(\Sigma y)^2}{22} = 1,3644 - \frac{10,758}{22} = 0,8754$$

$$V = \frac{0,8754}{22} = 0,0398$$

$$\text{Desviación típica: } \sigma = \sqrt{0,0398} = 0,1995$$

$$\text{Error típico: } E = \frac{0,1995}{22} = 0,00907$$

$$t_{N-1} = 3,83$$

Intervalo calculado: $-0,1491 \pm 3,83 \times 0,1995 = -0,91 \div +0,61$

Límites de confianza para la diferencia media:

$$-0,1491 \pm 3,83 \times 0,00907 = -0,18 \div -0,11$$

Las diferencias entre ambos métodos, en mediciones simultáneas, para cada muestra de conglomerante, se indican en la columna 4; en ella se puede observar que la vía complexométrica proporciona valores, por lo general, menores.

Aplicando la técnica de las “comparaciones pareadas” (3), se hallarán los límites de confianza para la diferencia media.

Todas las diferencias se encuentran en un intervalo calculado, para un nivel de probabilidad del 99,9 %.

El valor de la t de Student, para 21 grados de libertad y un nivel de significación del 99,9 %, es de 3,83.

El intervalo calculado ($-0,91 \div +0,61$) comprende ampliamente todas las diferencias.

Los límites de confianza para la diferencia media son $-0,18 \div +0,11$.

Se puede entonces expresar, con un grado de confianza del 99,9 %, que la determinación complexométrica de la cal respecto al método de la norma proporciona resultados inferiores, oscilando la diferencia entre 0,18 y 0,11.

La causa de esta diferencia se puede atribuir a que esta complexometría es más selectiva, en la valoración del calcio en presencia de magnesio, que la permanganimetría.

4.2. Error directo en la valoración de la cal por vía complexométrica

Como se anticipaba en el apartado 2 y para poder desarrollar el estudio del error directo del método complexométrico, se ha ejecutado catorce veces el ensayo, siguiendo los conceptos de repetición de Michel Venuat (4).

Los valores conseguidos se agrupan en la tabla II, a continuación de la cual se muestra la parte estadística que nos encamina al objeto perseguido.

TABLA II
Error directo en la valoración de la cal por vía complexométrica

Ensayo nº	mM OCa/l (x_i)	Diferencia ($ x_i - \bar{x} $)	Diferencia ² ($ x_i - \bar{x} ^2$)
1	8,45	0,20	0,0400
2	8,45	0,20	0,0400
3	8,40	0,15	0,0225
4	8,35	0,10	0,0100
5	8,30	0,05	0,0025
6	8,25	0,00	0,0000
7	8,25	0,00	0,0000
8	8,20	0,05	0,0025
9	8,20	0,05	0,0025
10	8,15	0,10	0,0100
11	8,15	0,10	0,0100
12	8,15	0,10	0,0100
13	8,10	0,15	0,0225
14	8,10	0,15	0,0225
TOTAL	115,50	1,40	0,1950

$$\text{Valor medio de la medida: } \bar{x} = \frac{115,50}{14} = 8,25$$

$$\text{Desviación típica: } \sigma = \sqrt{\frac{0,1950}{14}} = \sqrt{0,0139} = 0,1178$$

$$\text{Error típico: } E = \frac{0,1178}{14} = 0,0084$$

El valor de la t de Student es = 2,160 para 13 grados de libertad y una probabilidad de error del 5 %.

Intervalo calculado: $8,25 \pm 2,160 \times 0,1178 = 8,50 \div 8,00$

Límite de confianza para el valor medio : $8,25 \pm 2,160 \times 0,0084 = 8,27 \div 8,23$

Como conclusión, se expone que el valor de la media del ensayo concreto sobre el que se opera es de 8,25, siendo los límites de confianza para esta medida $8,27 \div 8,23$ con un nivel de significación del 95 %.

5. CONCLUSION

Se considera suficiente la confiabilidad que nos proporciona el método complexométrico. Su elección es por tanto recomendable, puesto que, a ella, une su mayor rapidez.

BIBLIOGRAFIA

- (1) FRATINI N.: "Solubilità dell'idrati di calcio in presenza di potasio e idrato di sodio". Annali di Chimica Applicata 39, 616-20 (1949).
FRATINI N.: "Ricerche sulle calce di idrolisi nelle paste di cemento". Annali di Chimica Applicata 39, 41-9 (1949).
FRATINI N.: "Proposta di un saggio per la valutazione chimica dei cementi pozzolanici". Annali di Chimica Applicata, 39, 616-20 (1949).
- (2) CALLEJA J., TRIVIÑO F., FDEZ. PARIS J.: "Método complexométrico para el análisis rápido del cemento portland". Manuales y Normas del I.E.T.c.c. (1964).
- (3) DAVIES O. L.: "Statistical Methods in Research and Production". Oliver and Boyd Londres (1957).
- (4) VENUAT M.: "Precis de statistique. Exemples d'utilisation pour le ciment". Rev. Mat. Const. CERILH n.º 521, 522 (1959).