

determinación complexométrica de trióxido de azufre en el cemento portland

J. CALLEJA

Doctor en Ciencias Químicas y Jefe del Departamento de Física y Química del I. T. C. C.

J. M. FERNANDEZ PARIS

Perito Industrial Químico de la Sección de Análisis y Ensayos del I. T. C. C.

resumen

Se describe un método volumétrico (complexométrico) para la determinación cuantitativa del trióxido de azufre en el cemento portland, basado en el ataque de la muestra con ácido nítrico, precipitación del trióxido de azufre con nitrato de plomo, redisolución del precipitado con tartrato sodopotásico, amortiguamiento de la disolución a $\text{pH} = 10$ y valoración del plomo por complexometría con EDTA (complexona III), utilizando como indicador negro de eriocromo T.

Los resultados concuerdan con los obtenidos por el método gravimétrico clásico (precipitación del trióxido de azufre con cloruro bórico).

La diferencia entre dos valores obtenidos por un mismo operador con la misma muestra, aplicando el método propuesto, están dentro de la tolerancia admitida por las normas A. S. T. M. para el método gravimétrico. La diferencia entre valores volumétricos y gravimétricos correspondientes a una misma muestra también entran dentro de dicha tolerancia.

El método descrito tiene la ventaja de ser más rápido, no requerir calcinación y poder ser aplicado por cualquier operador con los medios ordinarios de un laboratorio.

1. Introducción

La adición de yeso al clinker al moler este material para obtener cemento portland, es una operación indispensable, que, como es sabido, tiene una gran importancia. No sólo por el papel regulador (retardador) del fraguado que ejerce el yeso al retrasar la entrada en disolución de los aluminatos, sino por sus efectos secundarios en las resistencias mecánicas y en la retracción del cemento (1), la adición de yeso debe efectuarse con todo esmero.

Cada clinker requiere una cantidad óptima de yeso, según su composición potencial y la finura que haya de tener el cemento resultante. Esta cantidad óptima, coincidiendo, en general, con la que Lerch señala para un cemento "correctamente retardado" (2), es la que proporciona mayores resistencias mecánicas y mayor estabilidad química.

Las normas de todos los países fijan, en vista de ello, unos valores para el contenido de trióxido de azufre en el cemento. Suelen indicarse valores máximos, cuando, en realidad, es igualmente interesante fijar valores mínimos, y, en todo caso, óptimos variables, dependientes de la composición potencial de cada clinker.

El antiguo Pliego español de 1930 fijaba como límite máximo de trióxido de azufre en el cemento, 2,5 %. El Pliego moderno de 1960 amplía este límite hasta 4 %, en vista del alto valor del contenido medio de aluminato tricálcico de los cementos españoles, y de los resultados de estudios experimentales llevados a cabo sobre el tema (3) (4).

El trióxido de azufre que pueda tener el clínker en sí, bien sea por tener sulfatos las materias primas que se utilizan para su elaboración, o bien por aportarlo los combustibles empleados en la clínkerización, tiene también importancia, por cuanto que determina la forma en que se encuentran los álcalis en el clínker, lo que a su vez influye en la estructura y en la composición potencial de éste (5).

El control de las materias primas y combustibles para la fabricación de cemento, así como el del producto acabado, requieren, por lo tanto, la determinación analítica cuantitativa de trióxido de azufre, periódica y frecuentemente. Como ensayo de rutina que es dentro de la fabricación de cemento, dicha determinación debe ser, en la medida de lo posible, rápida y sencilla, sin detrimento de la precisión de los resultados.

El método ordinario de determinar trióxido de azufre en el cemento portland consiste en la clásica precipitación y gravimetría del sulfato bórico (6). Por otra parte, alternativamente puede efectuarse la determinación turbidimétrica utilizando el turbidímetro standard de Wagner, cuya curva de calibrado se obtiene por contraste con el procedimiento gravimétrico (7).

La gravimetría tiene el inconveniente de la lentitud de la precipitación cuantitativa del sulfato bórico y la necesidad de calcinar evitando la posible reducción del sulfato a sulfuro, mientras que la turbidimetría o nefelometría, como la colorimetría y fotometría, en general, presentan la desventaja de tener que utilizar técnicas e instrumentos especiales (8), (9), (10), (11), (12), (13) y (14).

Lo mismo sucede con los métodos espectroquímicos (11) (15), que requieren, además, una preparación especial de los operadores.

Dentro de la variedad de procedimientos puramente químicos, que presentan alguna particularidad, cabe citar los que se basan en un intercambio iónico (16) (17) (18) (19), y los que utilizan la sedimentación centrífuga (20).

Por razones de rapidez y sencillez, entre los métodos químicos destacan los estrictamente volumétricos. Estos presentan a veces la dificultad de la determinación del punto final de la valoración (21) (22) (23), inconveniente que se soslaya recurriendo, cuando se puede, a los procedimientos electrométricos (21) (24) (25). Aún así, éstos tienen, como los fotométricos, la desventaja de exigir un equipo especial.

Recientemente se ha ensanchado el campo de las determinaciones volumétricas con el desarrollo de la complexometría, que se ha extendido incluso al terreno del análisis industrial.

En nuestro país se va tratando de introducir estos métodos, y concretamente en lo que respecta al análisis del cemento portland (26).

Tiene interés para la industria del cemento la complexometría en general, tanto para el análisis de determinados componentes del cemento (27), como para el control de los crudos y materias primas que intervienen en su fabricación (28).

Se han desarrollado métodos para la determinación complexométrica de sulfatos en general (29) (30) (31) (32) (33), así como en el caso específico de los cementos (12) (29) (34). De ellos parecen particularmente interesantes los que se basan en la disolución del precipitado del sulfato bórico en un exceso de complexona (EDTA) y valoración del exceso de ésta (29), o los que se fundan en la adición de un exceso de disolución de cloruro bórico de concentración conocida y determinación complexométrica del exceso de bario, y aquellos en que se valora directamente el precipitado, bien sea de sulfato bórico o de sulfato de plomo, utilizando distintos indicadores.

Los primeros tienen el inconveniente, en el caso del cemento, de no evitar la precipitación, siempre lenta, del sulfato bórico, así como la dificultad de disolver el precipitado una vez formado si se utiliza este recurso.

Los segundos presentan las desventajas siguientes (12): en primer lugar, los indicadores no son específicos de los iones bario o plomo, por lo que deben ser previamente eliminados otros cationes presentes en el cemento, como el calcio, el magnesio y el hierro, que interfieren; en segundo lugar, para lograr una precipitación rápida debe operarse en medio alcohólico, en el cual las sales extrañas disueltas precipitan parcialmente dificultando la observación del punto final; en tercer lugar, si se quiere evitar este inconveniente debe recurrirse al empleo de cambiadores de iones (35).

2. Parte experimental

Por todas las dificultades señaladas, puestas de manifiesto al intentar la disolución del precipitado de sulfato bórico, o al valorar por retroceso el exceso de bario, se recurrió a un procedimiento distinto, consistente en el ataque de la muestra de cemento con ácido nítrico, precipitación de los sulfatos con nitrato de plomo, disolución con tartrato sodo-potásico del precipitado del sulfato de plomo formado, y valoración del plomo con EDTA, empleando como indicador negro de eriocromo T.

Se determinó el contenido de trióxido de azufre en 10 cementos portland distintos. En cada caso se aplicó el método gravimétrico clásico (6), así como el complexométrico que se propone, haciendo tanto por uno como por otro, determinaciones duplicadas de cada muestra.

2.1. Método complexométrico.

En detalle es como sigue:

Se pesa 1 gramo de cemento, tomado de una muestra previamente desecada en estufa a 110° C. Se pasa a un vaso de vidrio al que se añaden 25 ml de agua destilada y 3 ml de ácido nítrico concentrado ($d = 1,43$). No debe sobrepasarse esta cantidad. Por medio de una varilla de vidrio se deshacen los grumos que pudieran formarse. Se añaden otros 25 ml de agua destilada y caliente y se agita. Se coloca el vaso, tapado con un vidrio de reloj, sobre un baño maría en el que se mantiene durante media hora.

Una vez completado el ataque, se filtra a través de un filtro de papel Schleicher y Schüll 589' (banda negra), se lava unas diez veces con agua destilada caliente, procurando que el filtrado y las aguas de lavado en conjunto no sobrepasen los 100 ml. Se recogen los líquidos en un vaso de 250 ml de forma alta.

Se enfría el contenido del vaso hasta la temperatura ambiente lo más rápidamente posible y, una vez frío, se le añaden 10 ml de disolución de nitrato de plomo al 10 %. La adición debe hacerse gota a gota y agitando, durante cinco minutos.

Se deja sedimentar el precipitado durante media hora y se filtra a través de un filtro de papel Schleicher y Schüll 589' (banda blanca). Se arrastra y lava el precipitado y el filtro seis veces con alcohol de 96°, mediante un frasco lavador.

Se pasa el filtro con el precipitado a un vaso de 500 ml de capacidad, en el que previamente se han vertido 300 ml de agua destilada: la concentración del líquido no debe sobrepasar los 300 mg por litro (34).

Se añaden 6 ml de disolución 1M de tartrato sodo-potásico. A continuación, y gota a gota, se añade, si fuera preciso, disolución 1N de hidróxido sódico hasta $\text{pH} = 7-8$. Se calienta a unos 50-55° C para que el precipitado de sulfato de plomo se disuelva totalmente.

Al líquido se añaden 15 ml de una disolución amortiguadora de $\text{pH} = 10$, formada por 54 g de cloruro amónico y 350 ml de amoníaco de 25 % en un litro. Se adicionan también 25 gotas de la disolución del indicador, constituida por 0,4 gramos de negro de eriocromo T disueltos en 100 ml de alcohol isopropílico, con la cual el líquido que se ha de valorar toma un tono de color violeta rosado. El indicador así preparado tiene un período aproximado de utilización de un mes.

El líquido, mantenido a una temperatura superior a 40° C, se valora con una disolución 0,05 M de EDTA. Esta se prepara disolviendo 18,8127 g de la sal disódica dihidratada del ácido etilenodiaminotetracético, previamente desecada en estufa a 80° C durante dos horas, en agua destilada y diluyendo hasta 1 litro. La disolución valorada puede considerarse como patrón de tipo primario. En la valoración se utilizó una bureta corriente de 50 ml de capacidad, si bien, dado el pequeño consumo de EDTA (unos 5 ml) puede utilizarse una microbureta.

El final de la valoración viene dado por el viraje del indicador a una tonalidad francamente azul, observable por transparencia.

Si es V volumen en ml de disolución 0,05M de EDTA gastado en la valoración, el tanto por ciento de trióxido de azufre en la muestra analizada viene dado por:

$$\text{SO}_3 \% = \frac{(V + 0,30) \cdot 0,4}{P}$$

siendo P el peso exacto en gramos del cemento empleado.

En efecto, la relación estequiométrica entre el EDTA y el plomo es de mol a átomo-gramo, es decir, de 372,524 g del primero por cada 207,21 g del segundo. A 1 mol de EDTA 0,05M, equivalente a 0,0186 g, corresponden, por lo tanto, 0,01036 g de plomo, equivalentes a su vez a 0,004 g de trióxido de azufre.

Por otra parte, dada la solubilidad del sulfato de plomo, 100 ml de agua disuelven a la temperatura ordinaria 0,0045 g de dicha sal (33). Admitiendo que en las condiciones del análisis la solubilidad del precipitado es, aproximadamente, la misma, los 100 ml de líquido con los que se opera retendrán 0,0045 g de sulfato de plomo, equivalentes a 0,30 ml de disolución 0,05M de EDTA. Por lo tanto, este volumen de corrección debe sumarse al gastado en la valoración.

2.2. Resultados.

Se determinó el contenido de trióxido de azufre en 10 cementos portland, tanto por el método gravimétrico clásico como por el complexométrico propuesto. En cada muestra se hicieron dos determinaciones por uno y otro procedimiento.

Los resultados se exponen en el cuadro 1.

Las diferencias entre los valores aislados obtenidos por el método gravimétrico no rebasan, excepto en el caso del cemento 4, el valor máximo de 0,10, admitido por las normas A. S. T. M. (6) para dos determinaciones realizadas por un mismo operador trabajando con la misma muestra.

Igual sucede con las diferencias entre los valores aislados obtenidos por el método complejo-métrico propuesto, salvo en el caso del cemento 9.

Las diferencias entre los valores medios hallados por el método gravimétrico y el complejo-métrico tampoco rebasan dicho valor máximo, excepto en el caso del ya mencionado cemento 4.

Se pudo observar que este cemento contenía sulfuros, cosa no frecuente en los cementos portland, a no ser que contengan escorias granuladas de alto horno, lo cual sucede en los cementos siderúrgicos. La presencia de sulfuros en el cemento desvirtúa los resultados de la determinación de trióxido de azufre, por la mayor o menor oxidación que puedan experimentar durante el proceso analítico, a no ser que se determinen por separado y se haga la corrección correspondiente. Es preciso tener esto en cuenta, particularmente en el caso de utilizar en el ataque de la muestra un medio oxidante, como lo es el ácido nítrico empleado en el procedimiento complexométrico. En tales condiciones este método da resultados altos en comparación con el gravimétrico, como ponen de manifiesto los valores obtenidos para el cemento 4.

CUADRO 1

Cemento N.º	GRAVIMETRICO			SO ₂ %		VOLUMETRICO		Diferencia
	Valores aislados	Diferencia	Medias	Valores aislados	Diferencia	Medias		
1	2,44	0,02	2,43	2,43	0,00	2,43	0,00	
	2,42			2,43				
2	2,20	0,06	2,17	2,18	0,02	2,17	0,00	
	2,14			2,16				
3	1,97	0,04	1,95	1,98	0,00	1,98	+ 0,03	
	1,93			1,98				
4	1,97	0,22	1,86	1,99	0,00	1,99	+ 0,13	
	1,75			1,99				
5	1,79	0,10	1,74	1,67	0,02	1,66	— 0,08	
	1,69			1,65				
6	1,68	0,00	1,68	1,77	0,06	1,74	+ 0,06	
	1,68			1,71				
7	1,68	0,02	1,67	1,64	0,02	1,63	— 0,04	
	1,66			1,62				
8	1,56	0,08	1,52	1,46	0,00	1,46	— 0,06	
	1,48			1,46				
9	1,45	0,06	1,42	1,47	0,12	1,41	— 0,01	
	1,39			1,35				
10	1,09	0,00	1,09	1,18	0,04	1,16	+ 0,07	
	1,09			1,14				

Esto se confirmó de manera decisiva al llevar a cabo cinco determinaciones gravimétricas y cinco complexométricas de trióxido de azufre en otro cemento portland que contenía sulfuros. Los resultados se ponen de manifiesto en el cuadro 2.

CUADRO 2

Determinación N.º	SO ₂ %		
	Gravimétrico	Complexométrico	Diferencia
1	1,38	1,41	+ 0,03
2	1,36	1,45	+ 0,09
3	1,33	1,42	+ 0,09
4	1,33	1,47	+ 0,14
5	1,33	1,47	+ 0,14
Medias	1,34	1,44	— 0,10

Se aprecia que las diferencias son del mismo orden que la encontrada en el caso del cemento 4 (cuadro 1) y todas positivas, es decir, que los resultados complexométricos son erróneos por exceso.

Se efectuó otra serie de cinco determinaciones, tanto gravimétricas como complexométricas, con otro cemento portland totalmente exento de sulfuros, habiéndose obtenido los resultados que se indican en el cuadro 3.

CUADRO 3

Determinación N.º	SO ₂ %		Diferencia
	Gravimétrico	Complexométrico	
1	3,23	3,07	- 0,16
2	3,13	3,19	+ 0,06
3	3,13	3,11	- 0,02
4	3,10	3,07	- 0,03
5	3,07	3,07	0,00
Medias	3,13	3,10	- 0,03

Los resultados en este caso son más semejantes y las diferencias, de signo vario, menores.

La diferencia máxima admitida por las normas A. S. T. M. entre valores extremos obtenidos en tres determinaciones gravimétricas realizadas por un mismo operador con una misma muestra es de 0,15 %. Los cuadros 2 y 3 (5 determinaciones) ponen de manifiesto lo correcto de los resultados, así como que los del método complexométrico son aceptables en pie de igualdad con los del gravimétrico, siempre que los cementos no contengan sulfuros.

Se trató también de establecer una comparación entre los resultados gravimétricos precipitando sulfato bórico y sulfato de plomo, y los complexométricos obtenidos por redisolución de este último precipitado. Se operó con dos cementos y en el caso de uno de ellos se modificaron algunas variables. Los resultados, en los que va incluida la corrección correspondiente a la solubilidad del sulfato de plomo (33), se indican en el cuadro 4.

CUADRO 4

Cemento N.º	SO ₂ %					
	GRAVIMETRICO			COMPLEXOMETRICO		
	I SO ₄ Ba	II SO ₄ Pb	Diferencia	III SO ₄ Pb	Diferencias	
					III - I	III - II
1a	2,43	2,44	+ 0,01			
1b	2,43	2,46	+ 0,02	2,43	0,00	- 0,03
1c	2,43	2,36	- 0,07			
2	2,17	2,02	- 0,15	2,17	0,00	+ 0,15

En el caso 1a se filtró el precipitado de sulfato de plomo a través de papel y se operó según (37), calcinando el precipitado a 650° C durante treinta minutos.

En los restantes casos se filtró a través de filtro de vidrio Pírex (núm. 2 en el caso 1b, núm. 4 en el 1c y núm. 3 en el 2) y se desecó en estufa a 100° C, pesando el precipitado de sulfato de plomo. En 1b y 2 se disolvió después el precipitado, y con la disolución se procedió a la determinación complexométrica de SO₂, según queda expuesto en lo que antecede.

Los tiempos de ataque de la muestra, y de sedimentación del precipitado de sulfato de plomo fueron, en los casos 1a, 1b, 1c y 2, de cuarenta minutos y una hora, media hora y cuarenta y cinco minutos, media hora y una hora, y media hora y media hora, respectivamente.

Los resultados gravimétricos hallados por precipitación de sulfato bórico y los volumétricos obtenidos por complexometría del sulfato de plomo disuelto son perfectamente concordantes.

3 Conclusiones

La determinación volumétrica (complexométrica) de trióxido de azufre en el cemento portland por precipitación en forma de sulfato de plomo, redisolución de éste y valoración complexométrica del plomo, tiene, desde el punto de vista de los autores, ventajas sobre otros procedimientos también complexométricos, encaminados al mismo fin.

Por otra parte, el método propuesto, como volumétrico, es más sencillo y rápido que el gravimétrico clásico y está en pie de igualdad con éste en cuanto a precisión de resultados, permitiendo el ahorro de tiempo y de operaciones tales como pesadas y calcinaciones, así como el del instrumental indispensable para las mismas. No exige preparación especial por parte de los operadores corrientes de los Laboratorios de Control de fábrica.

Por todo ello, su interés para los mismos queda claramente de manifiesto.

Es de advertir el error por exceso que puede cometerse en el caso de que los cementos en que se determina el trióxido de azufre contengan sulfuros.

bibliografía

- (1) CALLEJA, J.: Memorias de la III Reunión Internacional sobre Reactividad de los Sólidos. Madrid, 1956.
- (2) LERCH, W.: Proceedings A. S. T. M., 46, 1946.
- (3) CALLEJA, J.: Materiales de Construcción (I. T. C. C.), núms. 76, 77 y 78, 1956.
- (4) GUINEA, S.: Comunicación privada, 1955.
- (5) CALLEJA, J.: Materiales de Construcción (I. T. C. C.), núms. 96 y 97, 1959.
- (6) A. S. T. M. Standard C114-58, pág. 71, 1958.
- (7) *Ibid.*, pág. 93.
- (8) RUDY, B.: Journ. Res. Nat. Bureau Standards, 16, 555-56, 1936.
- (9) BLONDIAU, L.: Rev. Mat. Const., 2-4, 1947.
- (10) VOGEL, E., y SCHLEISER, K. J.: Silikattechnik, 8 (6), 241-242, 1957.
- (11) LESAR, D.: South African Ind. Chem., 11, 236-245, 1957.
- (12) WALLRAF, M.: Zement-Kalk-Gips, núm. 2, 55-56, 1959.
- (13) SIEDEL, K.: Zement-Kalk-Gips, núm. 4, 89, 1951.
- (14) FREY, W.: Zeitsch. Angew. Chem., 64, 203, 1952.
- (15) SHAW, N.: Anal. Chem., núm. 10, 1682, 1858.
- (16) DONSKAYA, E. V., y VOLKOVA, M. G.: Zurn. Prikl. Xim. (U. R. S. S.), 29 (10), 1598, 1957.
- (17) BOGDANOVA, I. V.: Rev. Quim. Anal. (U. R. S. S.), 14 (3), 373, 1959.
- (18) PIEDE, R.: Schweiz. Arch., 25 (7), 221, 1959.
- (19) LANGE, H.: Silikattechnik, 7, 336, 1956.
- (20) YOSHIO, O.: Semento Gijutsu Nenpo, 6, 69-72, 1952.
- (21) MATOUSCHEK, F.: Zement-Kalk-Gips, 43 (1), 9-19, 1954; Rev. Mat. Constr., núm. 464, 137, 1954.
- (22) SMIDTH, F. L.: Cement Lime Manuf., 23, 122, 1950.
- (23) BECKER, F.: Bulletin Holderbank, 20-52, 136, 1950.
- (24) LYDERSEN, D., y GJERNS, O.: Zeitsch. Anal. Chem., 137 (3), 189, 1952.
- (25) SPILLNER, F., y VOIGT, V.: Zeitsch. Angew. Chem., 64, 203, 1952.
- (26) CALLEJA, J., y FERNÁNDEZ PARÍS, J. M.: Revista de Ciencia Aplicada, XIII, (69-4), 326-333, 1959.
- (27) CLULEY, H. J.: Journ. Soc. Glass. Techn., XLIII, (210), 30T-36T, 1959.
- (28) BOGDANOVA, I. V.; MALAMUD, M. M., y NESCHADIMOVA, N. M.: Tsement (U. R. S. S.), 25 (2), 12, 1959.
- (29) KAINZNER, A.: Zement-Kalk-Gips, 10 (7), 287, 1957.
- (30) RUMLER, F.: Zeitsch. Anal. Chem., 166 (1), 23-24, 1959.
- (31) BELCHER, R.; GIBBON, D., y WEST, T. S.: Chimie et Ind., 127, 1954.
- (32) BOND, R. D.: Chimie et Ind., 941, 1955.
- (33) JACKSON, P. J.: Chimie et Ind., 434, 1954.
- (34) SCHAWARZENBACH, G.: Die Complexometrische Titration, 3.ª ed., págs. 13 y 90. F. Encke Verlag, Stuttgart, 1957.
- (35) FRITZ, I. S. y otros: Anal. Chem., 27, 1461-1462, 1955, y 29, 158-161, 1957.
- (36) WILLARD, H., y FURMAN, H.: Análisis Químico Cuantitativo, 2.ª ed., pág. 481. M. Marín. Barcelona, 1948.
- (37) TREADWELL, F. P.: Tratado de Química Analítica. II Análisis Cuantitativo, 7.ª ed., página 149. M. Marín. Barcelona, 1949.