

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento -

613-26 CONSIDERACIONES CRITICAS SOBRE LOS METODOS QUIMICOS PARA VALORAR LA CALIDAD DE LAS CALES

(Kritische Betrachtungen über chemische Methoden zur Beurteilung von Kalk)

A. Dackman

De: "ZEMENT-KALK-GIPS", nº 8, agosto 1953, pág. 278

Si bien las propiedades mecánico-estructurales de la cal presentan, en lo que a la construcción se refiere, un interés mucho mayor que su contenido en CaO, es preciso reconocer, sin embargo, que los procedimientos químicos para valorar la calidad de las calces han de conservar siempre su importancia. Ahora bien, el método de análisis químico a utilizar deberá proporcionar un valor correcto de la cantidad de CaO de interés práctico. En efecto, se observa en la bibliografía una gran confusión entre este CaO y el que se determina analíticamente.

En las calces empleadas en construcción, precede siempre a su utilización propiamente dicha un proceso de apagado. Evidentemente, tiene valor práctico todo el CaO susceptible de experimentar dicho apagado. Pero tengamos presente que, en construcción, también cuentan los compuestos hidráulicos de calcio que se presentan en las calces y que, realmente, no se apagan. Por otra parte, nos encontramos con otros compuestos de calcio que son totalmente inactivos como aglomerantes.

Para poder comprender mejor los distintos métodos de análisis químico de calces, así como hacer una crítica de los mismos, conviene enumerar brevemente los componentes fundamentales de que consta una cal. Pueden clasificarse éstos en tres grupos principales:

- a) Componentes primarios, poco afectados por la cocción.-- Carbonato cálcico sin cocer, disperso groseramente, así como granos gruesos de minerales, incluidos en el seno de las piedras y no afectados por la cocción.
- b) Cal cocida o cal viva.-- Óxido cálcico y óxido magnésico, así como diversos compuestos de calcio, que se originan en la cocción por reacción entre el óxido cálcico y las impurezas de la roca, sílice, sesquióxidos, etc. Una parte de estos compuestos son hidrolizables o hidráulicos, otra no. Los segundos constituyen la porción de cal que se denomina "sobrecocida" o "pasada de cocción". No obstante, la mencionada reacción de sinterización exige temperaturas muy altas, por lo que no es de esperar que las calces corrientes contengan una elevada proporción de estos componentes.
- c) Productos secundarios, formados después de la cocción.-- Carbonato cálcico, finalmente disperso, que se forma porque los poros de la cal absorben mecánicamente durante la cocción una cierta cantidad de dióxido de carbono, que se combina de nuevo en la zona de enfriamiento, regenerando el carbonato. La proporción de éste puede alcanzar el 3%, en el caso de una cocción suave, o incluso sobrepasar este valor para determinados tipos de calces. Se encuentra, además, una cierta cantidad de yeso, originado a partir del azufre del combustible, así -

como alguna cantidad de cal apagada por acción de la humedad del aire.

En construcción se considera como cal utilizable el contenido de CaO (+MgO) que se puede apagar, así como el CaO hidrolizable (hidráulico).

Idea general sobre los distintos métodos de análisis

1. Uno de los sistemas más antiguos para valorar la reactividad de las calos consiste en determinar el contenido en CO₂ y la cantidad de CaO soluble en HCl, restar de ésta el CaO combinado en forma de carbonato y considerar el resto como activo. No obstante, como ya se ha indicado, una parte del CaO es combinada por la sílice, sesquióxidos, etc. Esta fracción es soluble en ácido clorhídrico en su mayor parte, pero consta de una parte hidrolizable, aprovechable, y otra que no lo es. El defecto de este método consiste en que en el resultado del análisis ambos componentes aparecen igualmente como CaO reactivo.

2. El método citado por Gewecke (Zement-Kalk-Gips 3 (1950), 17),¹ según el cual la cantidad de cal activa se define como aquélla que se disuelve a la temperatura ambiente, durante 15 minutos, en HCl N/2 (o HCl N/10), viene afectado por errores muy graves. Si se determina la cantidad de CaO activo en un carbonato en estado de fina división, se puede obtener hasta un 30-40%. En una muestra de cal, durante el tiempo citado, se disuelve totalmente el carbonato finamente disperso y el más grueso es atacado parcialmente, apareciendo como si se tratara de CaO activo. El error puede llegar a ser particularmente impor-

(1) Reseñado en Ultimos Avances, nº 18, febrero 1951, pág. 26

tante en el caso de cales cocidas en horno rotatorio, pues en éste la disociación no avanza durante la cocción según capas, dejando un núcleo incocido, sino que, dado el pequeño tamaño de los trozos, progresa uniformemente en el seno de éstos, quedando los incocidos en estado de fina dispersión.

3. Comparado con el precedente, el método del cloruro amónico supone un avance. La muestra se hace reaccionar con un exceso de solución de cloruro amónico y, a continuación, se valora volumétricamente el amoníaco desprendido, utilizando fenolftaleína como indicador. El cloruro amónico es débilmente ácido y, por esta razón, reacciona con una cantidad de CaO mayor que la hidrolizada por el agua. El carbonato finamente disperso también es valorado como CaO, pues la fenolftaleína vira al rojo en la solución acuosa de carbonato cálcico y es natural continuar la valoración hasta que la solución vire de nuevo al rojo.

4. En la Mead Pulp and Paper Co., se ha elaborado un método (D.L.Cook, Report on methods for testing chemical lime) para determinar el CaO que reacciona con carbonato sódico. En este método se determina la cantidad de hidróxido sódico que se forma por reacción de la cal con solución de carbonato sódico en exceso. Por valoración con fenolftaleína como indicador se obtiene la cantidad de $\text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$, y, con naranja de metilo, se tiene la cantidad de $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$. A partir de estos dos valores se obtiene la cantidad de carbonato sódico que ha reaccionado con la cal, lo cual constituye una medida del contenido real en CaO de la cal. El método da en general valores un poco altos. Debido al exceso de carbonato sódico, la concentración de ión calcio resulta función de la solubilidad del carbonato cálcico. Con ello, la CaO combinada con la SiO_2 y con los R_2O_3 se hidroliza -

con mucha mayor intensidad que en un apagado normal. Incluso el monosilicato se hidroliza algo. Sin embargo, en la práctica, no se trabaja en presencia de exceso de carbonato cálcico y la concentración de ión calcio viene entonces determinada por la solubilidad del hidróxido. Así, la hidrólisis es menor y la parte - no hidrolizable no interviene en el proceso técnico. Este método analítico presenta, además, la desventaja de que la valoración requiere una considerable experiencia.

5. Otro método, adoptado como norma en los Estados Unidos, consiste en determinar el CaO que reacciona con azúcar (National Lime Association: Committee C-7 on Limes Report. Li - meographs 5 (1938), nº 1). La cal se transforma en sacarato cálcico y se valora con fenolftaleína como indicador, el carbonato finalmente disperso se valora como CaO.

6. Un método para la determinación del CaO libre, en el que se puede depositar una gran confianza es el "C.R.L." - (S. Rordam: Modified etylenglykol method for determination of - free lime. Rock Prod. 40 (1937), 72). La muestra se hierve con una mezcla de glicol etilénico y alcohol metílico. El glicolato cálcico soluble se filtra en vacío y se valora con azul de bromotimol como indicador. El óxido cálcico combinado y el óxido - magnésico libre no reaccionan con el glicol anhidro. Como método científico para la determinación de la CaO libre resulta un procedimiento correcto, pero resulta algo complicado para el control industrial. Además, no proporciona ningún valor referente a los demás compuestos de cal de valor práctico. Sobre la base de esta reacción fundamental se ha elaborado un gran número de métodos modificados.

7. Finalmente, mencionaremos el método de Engelhardt (Zement-Kalk-Gips 3 (1950), 155) para la determinación de la cal "soluble en agua". Se hierven cuidadosamente 0,5 g de la muestra con 500 cm³ de agua destilada, durante unas 2 horas. Se disuelve de este modo toda la cal libre, así como la fracción de cal combinada cuya presión de hidrólisis sobrepasa la concentración de iones hidroxilo en la solución. La solución se deja en reposo -- hasta que quede clara o bien se filtra en vacío y, a continua -- ción, se valora una cierta cantidad con HCl N/10 y fenolftaleína como indicador. Este método da valores que coinciden bien con la práctica; no obstante, de hecho actúa como aglomerante una parte algo mayor de la cal combinada. Puede suponerse que toda la que se hidroliza para un pH comprendido entre 8 y 10, se hidroliza -- también en la práctica y se transforma en hidrosilicatos. Además, como el hidróxido magnésico es poco soluble, el método no registra más de un 0,7%, aproximadamente, si se filtra la solución en tre 20 y 30° C.

Determinación de la cal libre y de la cal hidrolizable

A continuación, indicamos detalladamente un método -- para determinar los compuestos de calcio técnicamente activos, -- elaborado por el autor (A. Backman: Hur kan kalkens effektivitet bedömas kemiskt, Tekn. Tidskr. 1951, nº 15). Con este método se pretende determinar de un modo sencillo el contenido de cal que reacciona con el agua, distribuido en dos partes, CaO libre -- (+MgO) y CaO combinada hidrolizable, sin que interfiera la CaO -- combinada no hidrolizable, presente en forma de carbonato o de -- otro modo. La marcha de trabajo es la siguiente:

Se introduce una muestra de 1-2 g (tamaño de grano inferior a 0,4 mm) en un matraz erlenmeyer de 1,5 l, que contiene de 700 a 800 cm³ de agua destilada, hervida. Se hace hervir cuidadosamente la muestra durante 20-30 minutos, con agitación constante, de forma que el apagado sea total. La velocidad de apagado de la cal determina, en último extremo, el tiempo de ebullición preciso. A continuación se refrigera el matraz a 30-40° C, cerrándolo con un tapón de goma. Para evitar que se produzca un vacío excesivo en el interior del matraz, se debe aflojar un poco el tapón, una o dos veces, durante el enfriamiento. La valoración se lleva a cabo con HCl N/2 o N, con timolftaleína como indicador y a una velocidad de valoración de unos 0,2 - cm³/seg. Cuando aparece el primer viraje de azul a incoloro, se lee la cantidad de ácido gastada, y se considera como cal libre el valor correspondiente de CaO. En este valor queda incluido el óxido de magnesio y, eventualmente, una pequeña parte de CaO combinada fácilmente hidrolizable.

Inmediatamente después de tener lugar la decoloración se tapa el matraz y se agita durante 15-20 minutos. De este modo, queda en libertad la cal combinada con la sílice y con los sesquióxidos, pero no la que se encuentra fuertemente combinada, por ejemplo, en forma de monosilicato. (La hidrólisis ha sido impedida anteriormente en su mayor parte por la concentración de iones hidroxilo en el hidróxido cálcico disuelto. Si no existe presente cal combinada, no aparece la segunda coloración azul). Se valora el hidróxido liberado, se tapa de nuevo el matraz y se deja en reposo de 15 a 20 minutos, con lo que, en general, aparece de nuevo una coloración azul. Si la cal es fuertemente hidráulica, se repite la hidrólisis varias veces, pudiendo pasar del 10% el contenido de cal hidrolizable. El consumo -

total de ácido en las últimas valoraciones corresponde a la cal combinada hidrolizable. La hidrólisis del silicato dicálcico y del silicato tricálcico conduce al silicato monocálcico, que no se hidroliza y, por tanto, no es registrado en la valoración. - No existe un límite claramente definido entre la cal libre y la cal hidrolizable, pero el método proporciona, no obstante, unos valores de utilidad para la distribución de la cal activa en los dos componentes.

Como el anhídrido carbónico del aire tiene una cierta posibilidad de reaccionar con la cal durante la valoración, aparece un pequeño error. Sin embargo, éste no parece pasar del 0,1% como máximo, y se puede corregir en el resultado del análisis. Por otra parte, el error de la bureta actúa en sentido contrario, pues sobre las paredes de la misma, raras veces absolutamente limpias, permanece una película delgada de líquido. Para la velocidad de valoración indicada y en una bureta de paredes normalmente limpias, este error es aproximadamente del mismo orden que el debido a la formación de carbonato, por lo que ambos vienen a compensarse.

En la determinación de la cal de acuerdo con el presente método no interfieren, por quedar excluidos, el carbonato cálcico y el silicato monocálcico.

El óxido magnésico se comporta en la valoración como si fuera CaO, y como posee un peso molecular de 40,32, frente a 56,08 del CaO, se comete aquí un error. Sin embargo, en la mayor parte de las calces, el contenido de magnésio es pequeño y relativamente constante, y se puede, si se desea, corregir el valor mediante un cálculo sencillo. No obstante, en la mayor

parte de los casos en que se aplica este método, un mol de MgO equivale a un mol de CaO, por lo que no se comete un error de importancia si se considera que todo el ácido gastado corresponde a CaO.

El método que comentamos se puede aplicar también a la determinación del hidróxido cálcico activo en la cal apagada o en morteros. En el mortero, la cantidad de hidróxido por hectólitro de mortero se puede determinar de un modo sencillo de la siguiente manera: Se utiliza una cuchara graduada que, enrasada, contiene un volumen de $3,7 \text{ cm}^3$. Con esta cuchara se toma una muestra del mortero, se eliminan dando unos golpecitos las burbujas de aire que, eventualmente, pudieran encontrarse presentes, se enrasa con un borde recto mediante un movimiento de sierra y se seca la parte externa. Se pasa entonces la muestra al fondo de un matraz erlenmeyer de cuello ancho de 300 a 400 cm^3 de capacidad, sirviéndose de unos 150 cm^3 de agua destilada, hervida. La muestra se valora con HCl N y timolftaleína como indicador. El ácido consumido, en cm^3 , corresponde directamente al número de Kg de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por hectólitro de mortero.

Determinación del dióxido de carbono

El autor, en colaboración con Laurén, ha elaborado también un método rápido para la determinación del dióxido de carbono, de una exactitud prácticamente igual a la del método clásico de Fresenius-Clasen que, en realidad, es bastante complicado. Se utiliza un aparato (fig. 4) que consta de un matraz de fondo redondo, de paredes delgadas, de 50 cm^3 , y una pipeta de unos 25 cm^3 de capacidad. La pipeta posee un extremo

estirado en forma de capilar y queda cerrada por su parte superior por medio de una llave de tubo de goma con cuenta de vidrio. Completa el aparato un tubo de adsorción en U, que se llena con gel de sílice impregnado de sales de cobalto y que se une al matraz por medio de una bola para separar las gotas de líquido. La pipeta y el tubo de goma están asentados en un tapón de goma perforado. Como hay que pesar todo el aparato, se debe construir lo más ligero posible. También entra a formar parte del aparato un tubo desecador que se conecta a la llave de tubo de goma al hacer el vacío y al lavar el aire.

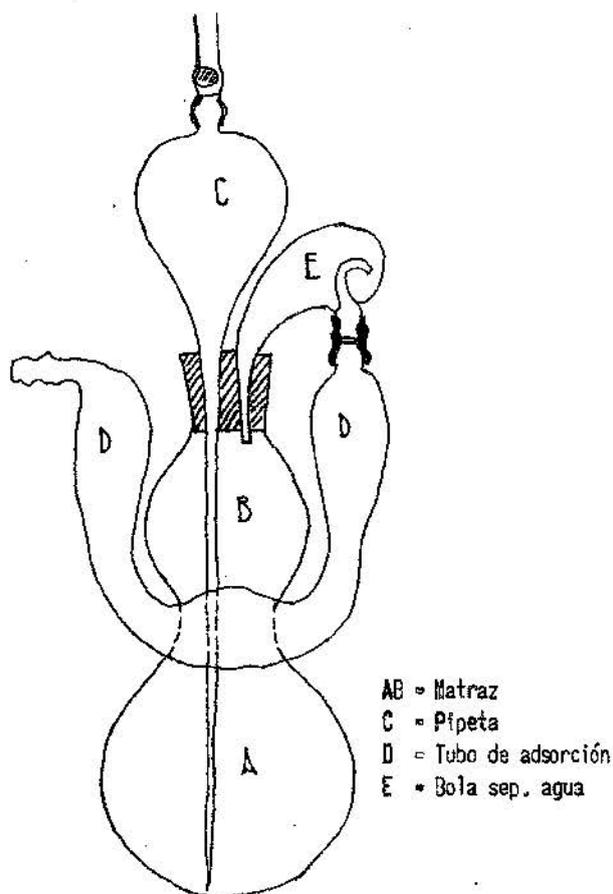


Fig. 4.- APARATO PARA LA DETERMINACION DEL CO₂

Se pesan en el matraz de 2 a 3 g de la muestra pulverizada, que se pasan al fondo sirviéndose de un poco de agua. Se llena la pipeta, por succión, con ácido clorhídrico al 21% aproximadamente, se seca la punta del tubo capilar para evitar que tenga lugar una reacción antes de realizar la pesada y se coloca en el matraz el tapón de goma con la pipeta y el tubo de adsorción. Se pesa el aparato, se conecta el tubo desecador al tubo de goma de la llave de cuenta de vidrio, y se deja caer lentamente el ácido en el ma-

traz abriendo la llave. Una vez concluida la reacción, se conecta el tubo de adsorción a una trompa de agua, de succión suave, que hace el vacío en el sistema para poder aspirar el dióxido de carbono disuelto. Tan pronto se ha conseguido el vacío (1 burbuja cada 2 segundos) se abre la llave con cuidado y se deja penetrar aire. Cuando se cierra de nuevo la válvula y se vuelve a hacer el vacío, se lava el dióxido de carbono, procedente del aparato, del aire que se encontraba en la pipeta. Este lavado se repite unas cuantas veces. Una vez el aparato se encuentra a la temperatura ambiente, se pesa de nuevo. La pérdida de peso da el contenido de dióxido de carbono en la muestra.

La fuente de error más importante reside en que puede adicionarse la humedad del aire en el tubo de adsorción del aparato, si falla el tubo desecador, o aspirarse humedad del líquido de reacción por fallo del tubo de adsorción. El tamaño de grano del gel de sílice en ambos tubos no debe exceder de 1 mm, y la corriente de gases debe mantenerse baja mientras se practica el vacío.

Valoración de las cales

En relación con la cocción de la cal es importante conocer la distribución de la cantidad total de óxido de calcio en CaO combinada en forma de carbonato, CaO activa y CaO "pasada de cocción" o "sobrecocida". Cocer en exceso una parte de la cal, de modo que resulte inactiva, constituye un derroche, pero tampoco es conveniente dejar una porción sin cocer. Además, en muchos casos, se debe considerar la cal combinada hidrolizable como menos valiosa que la cal libre. Esta información puede obtenerse del siguiente modo:

Se determina la CaO soluble en ácidos, así como el dióxido de carbono. De la CaO total se resta la combinada en forma de carbonato, con lo que se obtiene por cálculo la cantidad de CaO libre. La diferencia entre este valor calculado y la cantidad de CaO que reacciona con el agua, determinada según el método que se propone en este trabajo, constituye la CaO "pasada de cocción". Tenemos, de este modo, la cantidad total de CaO distribuida en CaO libre, CaO hidrolizable, CaO combinada en forma de carbonato y CaO "pasada de cocción". Este procedimiento da valores correctos suponiendo que las calizas analizadas no contienen silicato cálcico soluble en ácidos (wollastonita), que equivale a cal sobrecoocida.

L.S.C.