

DETERMINACION DE LAS DIFERENTES FORMAS QUIMICAS
DEL CALCIO DE LAS CALES HIDRAULICAS, AEREAS Y MAGNESICAS

Dr. Vicente Vetere*

Téc. Qco. Rodolfo R. Iasi

SERIE II, Nº 237

*** Jefe de la Sección Corrosión del LEMIT.**

INTRODUCCION

Puede considerarse que el calcio en una cal, se encuentra fundamentalmente en forma de óxidos, hidróxidos, silicatos y carbonatos. En vista de la creciente importancia que se le asigna a la composición funcional de las cales para ciertos trabajos, se consideró necesario la búsqueda de un método capaz de evaluar en forma sencilla, rápida y precisa el calcio proveniente de cada una de las formas químicas citadas. Para la realización de la técnica se tuvo en cuenta que la ejecución de la misma pudiera realizarse no sólo en laboratorio, sino también en obra y por personal con escasa experiencia química. Es importante señalar esto, pues algunos métodos, tales como las normas ASTM (1), proveen implícitamente los datos necesarios para calcular los valores en cuestión. En efecto, entre las determinaciones realizadas por ASTM, figuran: "Cal útil", que comprende el calcio de óxidos e hidróxidos; "Anhídrido carbónico", del cual se deduce inmediatamente la cantidad de calcio unido a los carbonatos, "Calcio total", que comprende el calcio de óxidos, hidróxidos, silicatos y carbonatos. Si a este balance se le deduce el calcio perteneciente a óxidos, hidróxidos y carbonatos, se obtiene el valor de calcio unido a silicatos o si solamente se resta el dato de calcio de carbonatos se obtiene lo que los ingenieros viales dieron en llamar "Cal Util Vial", y que comprende el calcio que está bajo la forma de óxidos, hidróxidos y silicatos.

Esta forma indirecta de discriminar el calcio unido a los distintos aniones es segura, puesto que los valores prácticos de donde se parte para los cálculos se obtienen de métodos exactos. La desventaja de tales técnicas reside en su complejidad y largo tiempo que insume su ejecución. Para evidenciar esto último es suficiente una somera descripción de las normas más usuales. Por ejemplo para determinar calcio total, se separa la sílice, luego la suma de óxidos y se precipita el calcio como oxalato, terminándose la determinación por una permanganimetría o por gravimetría. El tiempo empleado en la realización de esta determinación es de unas 5 a 7 horas.

Para la evaluación de cal útil en general se utiliza el

método del sacarato, el cual consiste en un tratamiento de la cal con una solución acuosa de sacarosa, durante un tiempo que oscila entre 30 minutos y dos horas (según las técnicas), finalmente se valora la alcalinidad liberada por la reacción.

El tiempo insumido se estima entre 2 y 3 horas.

La determinación de dióxido de carbono se puede realizar por gasovolumetría (método rápido aunque poco preciso).

Otros métodos más seguros consisten en la absorción del anhídrido carbónico desprendido, bien por medio de un ácido o por vía térmica, en un absorbedor tarado, esta técnica es en general compleja y larga (tiempo requerido, unas 2 horas). Dada las dificultades señaladas, se creyó necesaria la búsqueda de una técnica que sumara a la precisión y exactitud de los métodos convencionales una mayor sencillez y celeridad. A tal efecto se trató de lograr una disolución fraccionada de la muestra y condiciones específicas para la valoración del calcio disuelto en cada una de las etapas. Para la disolución selectiva de las especies cálcicas, se pensó en el acetato de amonio, reactivo que reúne ciertas propiedades que se pueden aprovechar en los distintos pasos.

Dichas propiedades son entre otras:

1. El pH de una solución de acetato de amonio es muy próximo a 7.

2. Una base fuerte, tal como el hidróxido de calcio, desaloja al amonio, originándose acetato de calcio y amoníaco, el cual provee un medio alcalino capaz de disminuir la velocidad de disolución del silicato de calcio. Por otra parte el amoníaco producido puede eliminarse fácilmente por ebullición, lo cual aceleraría la hidrólisis del silicato de calcio.

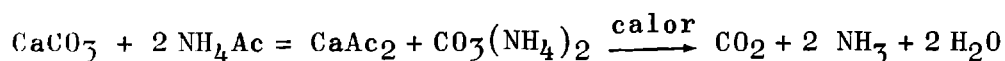
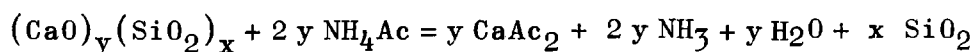
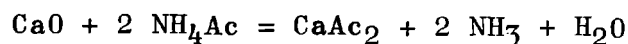
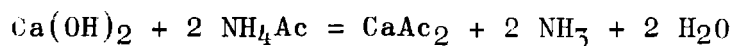
De lo dicho se infiere que:

a) Un tratamiento en frío, con acetato de amonio, solubilizaría únicamente al calcio de óxidos e hidróxidos,

b) un tratamiento a ebullición disolvería además al silicato de calcio,

c) el carbonato de calcio permanecería insoluble dado que el pH no es en ningún momento inferior a 7.

Para completar el esquema, se pueden sintetizar las reacciones probables en las siguientes ecuaciones:



De estas ecuaciones se desprende que además del amoníaco la concentración del acetato de amonio y del acetato de calcio pueden tener influencia en la velocidad de las distintas reacciones.

En base a todas estas apreciaciones se programó una serie de ensayos tendientes a determinar la influencia de cada una de las variables en la velocidad de disolución de cada especie. El progreso de tal disolución se determinó valorando el calcio disuelto (o el no disuelto, según los casos) al cabo de 5 - 10 - 15 - 30 y 60 minutos de tratamiento. Las experiencias se realizaron individualmente sobre muestras puras de óxido de calcio, carbonato de calcio y silicato de calcio (para esta última especie se tomó un cemento portland de 64,0% de calcio expresado en CaO).

ENSAYOS PRELIMINARES

En esta fase del trabajo se estudió la influencia de cada una de las variables, sobre la velocidad de disolución de las especies puras, trabajando en todos los casos con una cantidad total de calcio expresado en óxido de calcio de 1,000 gr., para lo cual se pesó de cada sustancia lo indicado en la Tabla I.

Las condiciones experimentales y los resultados obtenidos se esquematizan en la Tabla II.

TABLA I

SUSTANCIA	CONTENIDO DE CALCIO (en CaO) %	PESADA DE MUESTRA PARA EL TRATAMIENTO
Oxido de calcio	100,0	1,0000
Carbonato de calcio,	56,0	1,7860
Silicato de calcio	64,0	1,5640

DISCUSION DE LOS VALORES EXPERIMENTALES

De los datos extraídos de la tabla II se deduce que:

1. El óxido (o hidróxido) de calcio se disuelve completamente al cabo de 10 minutos de tratamiento en frío (o en caliente).
2. El silicato de calcio no se disuelve en frío al cabo de 60 minutos de reacción, pero bastan 10 minutos de tratamiento a ebullición para su disolución total.
3. En ambos casos la presencia de los productos de reacción (amoníaco y acetato de calcio) no afectan la velocidad ni la magnitud de la disolución.
4. El CO_3Ca no se disuelve después de 60 minutos de contacto a temperatura ambiente pero en caliente experimenta una ligera disolución que es reprimida por la presencia de amoníaco o acetato de calcio y llega a inhibirse completamente si están presentes ambas sustancias. Por otra parte desde que en una cal siempre hay óxido o hidróxido de calcio libre, se puede suponer que al agregar acetato de amonio, se produciría inmediatamente amoníaco y acetato de calcio, los cuales impedirían la disolución del carbonato de calcio, de lo cual se desprende que tratando una cal con acetato de amonio a ebullición no se disuelve el carbonato de calcio.

De estas conclusiones surge el siguiente esquema de separación de las distintas especies:

1. Disolución y valoración del calcio de óxido e hidróxido: tratamiento durante 10 minutos con acetato de amonio a temperatura ambiente; filtrar y valorar el calcio soluble.
2. Disolución y valoración del calcio de óxido, hidróxido y silicatos: tratamiento a ebullición, con acetato de amonio durante 10 minutos, filtrar y en el filtrado valorar calcio.
3. Calcio de silicatos: se obtiene por diferencia entre II y I.
4. Calcio de carbonatos: se disuelve el residuo de II, con ácido clorhídrico, se precipita la suma de óxidos con amoníaco, se filtra y en el filtrado se determina calcio.

ANÁLISIS FUNCIONAL DE UNA CAL

Basándose en los esquemas deducidos, se esbozaron las técnicas analíticas para la valoración del calcio en muestras de cales.

Para la ejecución de los ensayos se emplearon cales aéreas, hidráulicas y magnésicas previamente analizadas por el método ASTM.

PARTE EXPERIMENTAL

I. Reactivos empleados. Se utilizaron los siguientes:

1. Solución de acetato de amonio aproximadamente 2N neutralizada con amoníaco.
2. Solución de hidróxido de sodio aproximadamente 2N.
3. Solución de ácido clorhídrico 1 + 1.
4. Solución de amoníaco 1 + 1.
5. Solución 0,1000 M de sal tetra sódica del ácido etileno diamino tetra acético: preparada por disolución de 37,21 g. de EDTA (sal disódica) y 8 g. de hidróxido de sodio y llevados a 1000,0 ml. en un matraz aforado.
6. Solución de cloruro de calcio aproximadamente 0,1 M.
7. Dispersión sólida de murexida al 0,2% en cloruro de potasio.

II. Técnicas de trabajo

1. Determinación de calcio de óxidos e hidróxidos

En matraz aforado de 250 ml. se colocan 1,0000 g. de muestra, se agregan 150 ml. de agua, 20 ml. de acetato de amonio 2N y se lleva a volumen. Se homogeniza bien, se deja en contacto 15 minutos, agitando eventualmente. Luego se filtra por papel de poro medio, seco, recogiendo una alícuota de 50,0 ml. sobre la que se determina calcio.

TABLA II

Sustancia	Miliequivales de reactivos agregados a un volumen total de 250 ml	Solubilidad expresada en por ciento de óxido de calcio disuelto																					
		Tratamiento a temperatura ambiente									Tratamiento a ebullición												
		Tiempo de reacción en minutos									Tiempo de reacción en minutos												
		5	10	15	20	30	60	5	10	15	20	30	60										
Oxido de Calcio	40	-	-	-	-	100,2	98,2	100,0	-	-	-	100,2	100,0	-	-	-	100,3	99,9	-	-	-	100,0	
	40	40	-	-	-	99,9	98,5	100,1	-	-	-	99,9	99,9	-	-	-	100,0	100,2	-	-	-	99,9	
	40	-	40	-	-	100,0	98,3	99,9	-	-	-	100,0	100,2	-	-	-	100,0	100,4	-	-	-	100,0	
	40	40	40	-	-	100,0	98,0	100,0	-	-	-	100,0	100,4	-	-	-	100,0	100,4	-	-	-	100,0	
Silicato de Calcio	40	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	-	-	-	0,0	95,4	100,0	-	-	100,2	96,0	100,2	-	-	-	99,8
	40	40	-	-	-	0,0	0,0	0,0	-	-	-	0,0	96,0	100,2	-	-	100,0	95,0	99,8	-	-	-	100,0
	40	-	40	-	-	0,0	0,0	0,0	-	-	-	0,0	95,8	100,0	-	-	100,2	95,8	100,0	-	-	-	100,2
	40	40	40	-	-	0,0	0,0	0,0	-	-	-	0,0	95,8	100,0	-	-	100,2	95,8	100,0	-	-	-	100,2
Carbonato de Calcio	40	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2	3,0	3,2	3,5	3,5	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	40	40	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,0	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
	40	40	40	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	40	5	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	40	5	5	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2	0,2	0,2	0,0	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
	40	5	5	5	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

NOTA: Los resultados son los promedios de determinaciones triplicadas.

2. Determinación de calcio de óxidos, hidróxidos y silicatos

En vaso de precipitación de 250 ml., se colocan 1,0000 g. de muestra, se agregan 150 ml. de agua, 20 ml. de acetato de amonio 2N y se calienta a ebullición 10 minutos. Se deja enfriar unos minutos, se filtra por papel de poro medio, recogiendo el filtrado en un matraz aforado de 250 ml. Se lava unas cinco veces con agua y se lleva a volumen. Sobre una alícuota de 25,0 ml. se valora calcio.

3. Determinación del calcio de carbonatos

El filtro conteniendo el residuo de la operación II, se vuelve al vaso original, se agregan 5 ml. de HCl 1+1, se calienta a ebullición hasta desmenuzarse el papel, se agregan 50 ml. de agua, se alcaliniza con amoníaco, se calienta a ebullición 2 minutos, se filtra por papel de poro medio, se lava con agua y sobre el total del filtrado se determina calcio.

4. Técnica de valoración del calcio

a) Valoración de la solución 0.1 M de cloruro de calcio.
En vaso de 250 ml., se agregan 25,0 ml. de la solución 0,1000 M de ENa_4 , se adicionan 50 ml. de agua, 15 ml. de hidróxido de sodio 2N, una pizca de murexida (al 0,2% en ClK) y desde bureta se agrega la solución de calcio hasta viraje del violeta al rojo.

b) Valoración del calcio proveniente de las distintas operaciones. Se mide la alícuota indicada, según los casos, se agregan 25 ml. de hidróxido de sodio 2N, una pizca de murexida y desde bureta la solución de ENa_4 hasta viraje y unos 5 ml. en exceso. Se retorna con la solución valorada de cloruro de calcio.

5. Resultados Obtenidos

En la Tabla III figuran los resultados de los análisis efectuados por el método ASTM.

La Tabla IV, detalla los valores calculados a partir de los datos de la Tabla III.

La Tabla V se confeccionó en base a los resultados logrados por la aplicación de las técnicas propuestas.

TABLA III

A) CALES AEREAS

	Calcio total	Cal útil	CO ₂		Calcio total	Cal útil	CO ₂
Muestra Nº 1...	72,7	61,6	11,0	Muestra Nº 2...	71,3	70,0	1,2
	72,5	61,5	11,2		71,0	69,7	1,2
	72,9	61,9	10,7		71,6	70,0	1,1
	73,0	61,8	11,1		71,2	70,3	1,3
Muestra Nº 3...	70,4	50,0	20,3	Muestra Nº 4...	73,5	66,3	7,2
	70,0	50,4	20,2		73,0	66,0	7,2
	70,2	49,8	20,0		73,7	66,3	7,4
	70,6	50,0	20,2		73,7	66,5	7,0

B) CALES HIDRAULICAS

Muestra Nº 5...	62,7	26,7	20,1	Muestra Nº 6...	64,8	41,6	11,6
Sílice activa,	62,5	26,7	20,0	Sílice activa,	64,8	41,3	11,4
en SiO ₂ % = 9,7	63,0	26,7	20,4	en SiO ₂ % = 7,0	64,4	41,5	11,8
	62,9	26,6	20,0		64,6	41,8	11,7
Muestra Nº 7...	73,3	32,3	15,8	Muestra Nº 8...	59,2	40,3	2,2
Sílice activa,	73,0	32,6	15,8	Sílice activa,	59,0	40,0	2,3
en SiO ₂ % = 12,0	73,0	32,3	15,6	en SiO ₂ % = 8,3	59,0	40,1	2,3
	73,4	32,4	15,6		59,2	40,0	2,2

C) CALES DOLOMITICAS

Muestra Nº 9...	41,7	28,5	5,8	Muestra Nº 10..	71,9	61,0	10,6
Mg, en MgO % 23,4	41,6	28,0	5,7	Mg, en MgO % 11,9	71,6	61,2	10,6
Sílice activa,	41,6	28,2	5,8	Sílice activa,	71,4	59,7	10,3
en SiO ₂ % = 6,6	41,6	28,2	5,4	en SiO ₂ % = 0,2	71,7	61,3	10,4
Muestra Nº 11..	54,0	32,3	1,2	Muestra Nº 12..	44,5	41,0	3,3
Mg, en MgO % 15,0	54,2	32,0	1,1	Mg, en MgO % 25,4	44,3	41,4	3,2
Sílice activa,	54,6	32,1	1,0	Sílice activa,	44,5	41,4	3,4
en SiO ₂ % = 9,8	54,0	32,1	1,4	en SiO ₂ % = 0,3	44,7	41,2	3,5

TABLA III (cont.)

PROMEDIOS DE LOS VALORES

A) CALES AEREAS

	Calcio total	Cal útil	CO ₂
Muestra Nº 1....	72,8	61,7	11,0
Muestra Nº 2....	71,3	70,0	1,2
Muestra Nº 3....	70,3	50,0	20,2
Muestra Nº 4....	73,5	66,3	7,2
Desvío medio %..	0,31	0,2	2,4

B) CALES HIDRAULICAS

Muestra Nº 5....	62,8	26,7	20,1
Muestra Nº 6....	64,7	41,6	11,6
Muestra Nº 7....	73,2	32,4	15,7
Muestra Nº 8....	59,1	40,1	2,3
Desvío medio %..	0,3	0,3	1,0

C) CALES DOLOMITICAS

Muestra Nº 9....	41,6	28,2	5,7
Muestra Nº 10...	71,7	61,1	10,5
Muestra Nº 11...	54,2	32,1	1,2
Muestra Nº 12...	44,5	41,3	3,4
Desvío medio %..	0,3	0,3	2,6

TABLA IV
VALORES CALCULADOS EN BASE A LOS DATOS PROMEDIO DE
LA TABLA III

Muestra N ^o	Calcio de óxidos e hidróxidos	Calcio de óxi- dos, hidróxi- dos y silica- tos	Calcio de carbonatos
<u>CALES AEREAS</u>			
1	61,7	61,8	11,0
2	70,0	70,1	1,2
3	50,0	50,1	20,2
4	66,3	66,3	7,2
<u>CALES HIDRAULICAS</u>			
5	26,7	42,7	20,1
6	41,6	53,1	11,6
7	32,4	57,5	15,7
8	40,1	56,8	2,3
<u>CALES DOLOMITICAS</u>			
9	28,2	35,9	5,7
10	61,1	61,2	10,5
11	32,1	53,0	1,2
12	41,3	41,1	3,4

Nota.- Estos desvíos constituyen el promedio de los desvíos medios para cada caso. Por ejemplo, el desvío medio para la determinación de un 20 % de CO₂ (expresado en CaO) es de 0,4 % y para 1 % de CO₂, 4,2 %. Sin embargo, promediando los desvíos se tiene un panorama estadístico de la precisión de las reacciones, mucho más real.

TABLA V

RESULTADOS DE LOS ANALISIS POR EL METODO PROPUESTO

(todos los valores se expresan en CaO %))

Muestra Nº	Calcio de óxido e hidróxido	Calcio de ó- xido y sili- catos	Calcio de carbonatos	Muestra Nº	Calcio de óxido e hidróxido	Calcio de ó- xido y sili- catos	Calcio de carbonatos
1	61,6	61,7	11,0	2	70,0	70,1	1,2
	61,6	61,7	11,2		70,2	70,1	1,2
	61,3	61,5	11,1		69,6	70,0	1,2
	61,3	61,9	11,3		70,2	70,2	1,4
3	50,0	50,2	20,3	4	66,3	66,3	7,2
	50,2	50,0	20,2		66,0	66,3	7,1
	50,2	50,2	20,1		66,4	66,2	7,3
	50,3	50,4	20,1		66,4	66,5	7,3
5	26,7	42,6	20,1	6	41,6	53,2	11,6
	26,3	42,6	20,0		41,8	53,0	11,7
	26,9	42,8	20,0		41,8	53,3	11,7
	26,9	42,8	20,0		41,4	53,3	11,9
7	32,3	57,5	15,8	8	40,3	57,0	2,2
	32,2	57,0	15,8		40,3	57,2	2,2
	32,0	57,8	16,0		40,0	57,0	2,3
	32,0	57,8	16,0		40,5	57,2	2,3
9	28,5	35,9	5,8	10	61,0	61,3	10,6
	28,3	35,7	5,8		59,7	61,2	10,5
	28,3	35,6	5,6		59,7	61,2	10,6
	28,4	35,6	5,6		61,4	61,3	10,6
11	32,3	52,8	1,2	12	41,0	41,2	3,3
	32,3	52,6	1,2		41,4	41,6	3,2
	32,7	52,6	1,2		41,4	41,6	3,2
	32,3	53,0	1,3		41,3	41,4	3,1

TABLA V (cont.)

VALORES PROMEDIO

Muestra Nº	Calcio de óxido	Calcio de óxido y silicato	Calcio de carbonato
<u>CALES AEREAS</u>			
1	61,5	61,7	11,2
2	70,0	70,1	1,2
3	50,2	50,2	20,2
4	66,3	66,3	7,2
Desvío medio %	0,3	0,2	2,2
<u>CALES HIDRAULICAS</u>			
5	26,7	42,7	20,0
6	41,7	53,2	11,7
7	32,1	57,5	15,9
8	40,3	57,1	2,3
Desvío medio %	0,3	0,3	1,0
<u>CALES DOLOMITICAS</u>			
9	28,4	35,7	5,7
10	59,7	61,3	10,6
11	32,4	52,8	1,2
12	41,3	41,5	3,2
Desvío medio %	0,3	0,3	2,4

TABLA VI

Muestra N°	Valores calculados (tabla IV)			Valores obtenidos por el método propuesto (tabla V)			
	Calcio de óxido e hidróxido	Calcio de óxi- do, hidróxido y silicatos	Calcio de carbonatos	Calcio de óxido e hidróxido	Calcio de óxi- do, hidróxido y silicatos	Calcio de carbonatos	Calcio de carbonatos
1	61,7	61,8	11,0	61,5	61,7	11,2	11,2
2	70,0	70,1	1,2	70,0	70,1	1,2	1,2
3	50,0	50,1	20,2	50,2	50,2	20,2	20,2
4	66,3	66,3	7,2	66,3	66,3	7,2	7,2
5	26,7	42,7	20,1	26,7	42,7	20,0	20,0
6	41,6	53,1	11,6	41,7	53,2	11,7	11,7
7	32,4	57,5	15,7	32,1	57,5	15,9	15,9
8	40,1	56,8	2,3	40,3	57,1	2,5	2,5
9	28,2	35,9	5,7	28,4	35,7	5,7	5,7
10	61,1	61,2	10,5	59,7	61,3	10,6	10,6
11	32,1	53,0	1,2	32,4	52,8	1,2	1,2
12	41,3	41,1	3,4	41,3	41,5	3,2	3,2
Desvío medio %	0,3	0,3	2,0	0,3	0,3	1,9	1,9

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Para mejor interpretación de los resultados, es conveniente cotejar las tablas IV y V (promedios). Ello se presenta en la tabla VI.

Del análisis de la misma se desprende que los valores calculados y los determinados por el método propuesto concuerdan perfectamente y además la precisión en ambos casos es muy semejante.

CONCLUSIONES

1. Sustituyendo el método de cal útil por el de determinación de calcio de óxido e hidróxido, se simplifica y acelera el análisis (tiempo insumido, alrededor de 25 minutos), sin sacrificar precisión.

2. El método de determinación de calcio de óxidos y silicatos es una técnica sencilla, directa, rápida y precisa para determinar el calcio que está bajo estas formas (duración del análisis, aproximadamente 20 minutos).

3. También la determinación de calcio de carbonato es un método directo para valorar el calcio unido a este anión y también una forma sencilla de determinar con precisión incluso pequeños porcentajes de dióxido de carbono.

BIBLIOGRAFIA

1. A.S.T.M.- Parte III, 1952.
2. Norma IRAM 1508.- Cal hidráulica de origen natural, cálcica, hidratada en polvo, para construcción. 1963.
3. Welcher, F. J.- The analytical uses of ethylenediaminetetraacetic acid. Van Nostrand Cp., 1961.
4. Berl, E., D'Ans, J.- Métodos de análisis químico industrial. Tomo II, 1946.