

DETERMINACION DE ANION SULFATO EN CEMENTOS  
MEDIANTE UNA TECNICA POLAROGRAFICA

Dr. Vicente Vetere

Lic. María Inés Florit

Tco. Raúl H. Pérez

SERIE II, Nº 312

---

## INTRODUCCION

---

La valoración de sulfato en un cemento es un problema que la Analítica clásica ha resuelto satisfactoriamente en lo que respecta a reproductibilidad y exactitud, mediante la determinación gravimétrica del ión, como sulfato de bario (1).

Como todas las técnicas gravimétricas, la misma es lenta y por tal razón se intenta acelerar la determinación por medio de una técnica polarográfica.

La valoración directa del ión sulfato en medio acuoso, por polarografía, no es posible dado que el anión no manifiesta ondas de reducción.

Por consiguiente, se hace necesario pensar en una técnica indirecta de evaluación, tal como sería el agregado de un exceso conocido de ión bario y la determinación del excedente.

La polarografía de corriente continua (C.C.) no es conveniente debido a que con ella es prácticamente imposible separar la onda del bario de la del calcio, que en este caso será usado como electrolito soporte, bajo la forma de cloruro de calcio. Por lo tanto se usará polarografía de corriente alterna (C.A.), que debido a su mayor poder de resolución, permite separar las dos ondas mencionadas.

---

## PLANTEO DEL TRABAJO

---

Fundamentalmente se trata de realizar un ataque ácido del cemento, neutralizar con carbonato de calcio y filtrar. Al filtrado se agrega un exceso de bario y se realiza el barrido polarográfico.

Las determinaciones finales se cotejan con los valores

obtenidos mediante la técnica gravimétrica clásica.

Para realizar lo expuesto se deben demostrar los siguientes puntos:

- a) El sulfato no queda retenido en el precipitado del cemento, que contiene fundamentalmente sílice, hierro y algo de aluminio, junto con el exceso de carbonato de calcio.
- b) Qué relación de concentraciones entre bario y calcio (que será usado como electrolito soporte) permite una resolución total de la onda del ión bario; la altura de la onda del bario es directamente proporcional a su concentración; y la interferencia que presentan los iones sodio, potasio, magnesio y aluminio en la resolución de la onda del ión bario.
- c) La altura de la onda de reducción del ión bario, es inversamente proporcional a la concentración del ión sulfato.
- d) Dado que el sistema propuesto se fundamenta en la disminución del pico de corriente de la onda de reducción del bario, por la presencia del ión sulfato, la ecuación más simple que a priori, puede gobernar el sistema, es la siguiente:

$$i = K (C_{Ba^{++}} + k C_{SO_4^{=}}) + B \quad (1)$$

donde:

$i$ : corriente de pico, valor registrado (Amp)

$K$ : constante operacional, que vincula la intensidad de corriente, con los fenómenos cinéticos de transporte.

$$K = \frac{(\text{Amp})}{(\text{Molar})}$$

$k$ : relación de concentración del ión bario al ión sulfato. Teóricamente tendría que ser una constante de valor negativo e igual a la unidad.

$$k = \frac{(\text{Molar } Ba^{++})}{(\text{Molar } SO_4^{=})}$$

T A B L A I

Muestra	SO <sub>3</sub> % *	SO <sub>3</sub> % **	Er %
1	0,70	0,67	4,0
2	1,50	1,45	3,0
3	1,90	1,84	3,0
4	2,50	2,43	3,0
4 + 1 % ***	3,50	3,43	2,0
4 + 5 %	7,50	7,38	1,5
4 + 10 %	12,50	12,25	2,0

\* Determinación según el método gravimétrico clásico

\*\* Determinación según el método gravimétrico clásico, previo agregado de 2 g de carbonato de calcio

\*\*\* Sobreagregados de trióxido de azufre

- e) A partir de las conclusiones obtenidas en los puntos anteriores, idear la técnica definitiva; aplicarla a cementos y cotejar los resultados con los datos obtenidos mediante la técnica gravimétrica clásica.

---

## PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

---

### 1. Retención de sulfato

Utilizando el método gravimétrico clásico se determinó el tenor de sulfato, en muestras de cemento.

A una de las muestras se le agregó sulfato de sodio en cantidad suficiente para obtener sobreagregados de trióxido de azufre de 1,5 y 10 %.

Con el fin de conocer qué contenido de sulfato queda oculto en un exceso de carbonato de calcio, a las muestras mencionadas se les practicó la siguiente metodología: se atacaron 0,5 g de cemento con 5 ml de HCl (1:1), se agregaron cuatro gotas de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes y se calentó a ebullición. Se diluyó y se agregó sulfato de sodio en cantidad suficiente para alcanzar sobreagregados de  $\text{SO}_3$  de 1,5 y 10 %.

A esta solución se le agregan 2 g de carbonato de calcio; se calienta a ebullición, se filtra por papel de poro medio y se lava con  $\text{H}_2\text{O}$ . El filtrado se lleva a volumen de 100 ml en matraz aforado y en él se determina sulfato por el método señalado. Los resultados se informan en la Tabla I.

Los resultados de la tabla corresponden a valores promedio de cuatro series de determinaciones.

De los datos de la Tabla I se deduce que el sulfato, expresado en  $\text{SO}_3$  %, en las concentraciones ensayadas es retenido en un valor máximo relativo de 4 %, que para los fines prácticos es despreciable.

### 2. Relación de concentraciones de calcio y bario

En la práctica se piensa trabajar con 0,5 g de cemento.

El cemento contiene, en términos generales, entre 60 y

T A B L A II

Concentración de CaCl <sub>2</sub> 10 <sup>-2</sup> M	Concentración de Ba <sup>++</sup> 10 <sup>-3</sup> M	Altura de onda 10 <sup>-7</sup> Amp
6	-	-
6	0,5	30
6	1,0	59
6	2,0	114
6	2,5	114
6	3,5	189

T A B L A III

Ión estudiado	Concentración de Ba <sup>++</sup> M	Límite de detección $\frac{(Ba^{++})}{(x)}$
Sodio	10 <sup>-3</sup>	0,5
Potasio	10 <sup>-3</sup>	0,2
Magnesio	10 <sup>-3</sup>	0,05
Aluminio	10 <sup>-3</sup>	0,5

65 % de óxido de calcio y entre 1 y 4 % de trióxido de azufre. En base a estas consideraciones se ensaya la siguiente técnica de trabajo: se atacan 0,6 g de carbonato de calcio con 5 ml de ácido clorhídrico (1:1); se calienta a ebullición y se diluye, se agregan 2 g de carbonato de calcio, nuevamente se calienta a ebullición y se filtra por papel de poro medio.

Al filtrado se le adiciona cloruro de bario en cantidad suficiente para alcanzar concentraciones finales comprendidas entre 0 y  $3,5 \times 10^{-3}$  M.

Se lleva a volumen final de 100 ml en matraz aforado y se realizan las determinaciones polarográficas.

En la Tabla II, se indica la composición final de las soluciones ensayadas y los resultados obtenidos.

En la Figura 1 se muestra la respuesta de corriente en función de la concentración de ión bario.

El polarógrafo utilizado para realizar las medidas es un Metrohm AG CH-9100 Herisau-Polarecord-E 261 y AC-Modulador E 393. Las condiciones de trabajo son las siguientes:

Voltaje inicial:	-1,0 Volt
Barrido de voltaje:	-2,0 Volt
Sobrepotencial de C.A.:	50 mV
Sensibilidad:	$5 \times 10^{-8}$ Amp/mm

Los datos informados corresponden a valores promedio de tres series de determinaciones.

De los resultados obtenidos se deduce que:

a) En las relaciones ensayadas, el calcio no interfiere en la resolución de la onda de reducción del ión bario.

b) La respuesta de corriente es lineal con las variaciones de concentración del ión bario.

c) La corriente residual, en el pico de la onda de reducción del bario, es despreciable.

### 3. Interferencia de iones sodio, potasio, magnesio y aluminio.

Para estudiar la interferencia de los iones sodio, po-

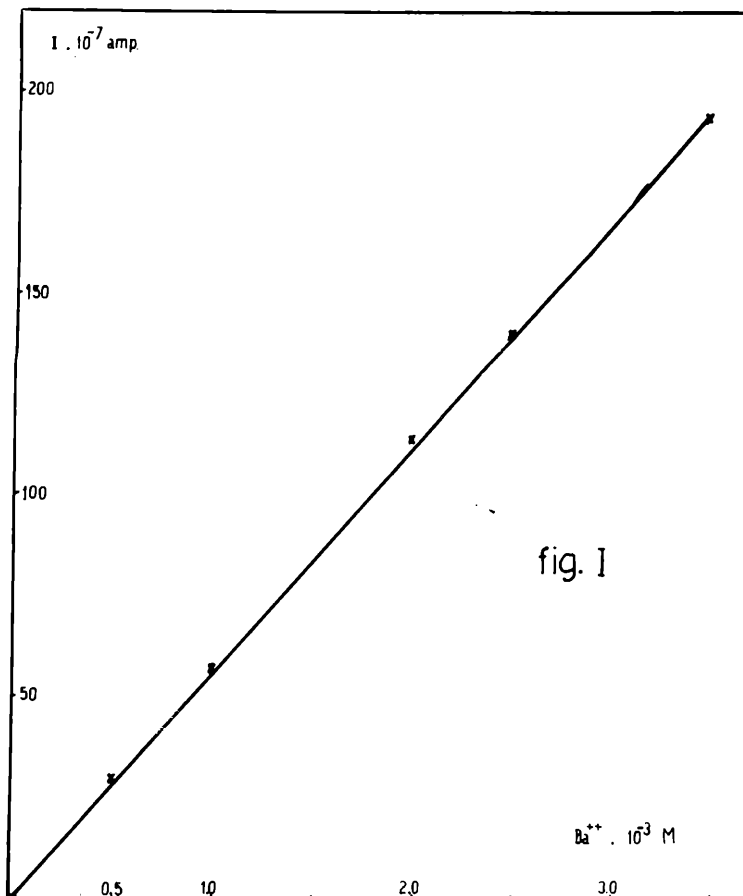


fig. I

tasio, magnesio y aluminio, se utiliza una técnica similar a la indicada, agregando en este caso una concentración constante de ión bario, igual a  $10^{-3}$  M, y concentraciones variables de cada ión interferente, manteniendo las siguientes relaciones:

$$\frac{\text{Ba}^{++}}{x} = \frac{1}{1} \quad ; \quad \frac{1}{10} \quad ; \quad \frac{10}{1}$$

$$x = \text{Na}^+ \quad ; \quad \text{K}^+ \quad ; \quad \text{Mg}^{++} \quad ; \quad \text{Al}^{+++}$$

Los resultados obtenidos, se informan en la Tabla III. Los mismos corresponden a valores promedio de tres series de determinaciones. Las condiciones polarográficas son las indicadas anteriormente.



De los resultados de la Tabla III, se deduce que para una concentración de bario igual a  $10^{-3}$  M, el ión sodio no interfiere hasta una concentración de  $2 \times 10^{-3}$  M.

La interferencia del potasio se manifiesta para una concentración de  $5 \times 10^{-3}$  M, siendo la del bario de  $10^{-3}$  M.

El magnesio interfiere en concentraciones superiores a  $2 \times 10^{-2}$  M y el aluminio en valores que superan la concentración  $5 \times 10^{-3}$  M.

Estas relaciones de concentración están por encima de los tenores en que se encuentran, los elementos estudiados, en un cemento.

Por consiguiente estos iones no interfieren en la determinación de bario en un cemento.

#### 4. Respuesta de la corriente pico, a la concentración de sulfato.

Se utiliza una técnica similar a la descrita en el punto anterior, manteniendo ahora constante la concentración de bario, igual a  $6 \times 10^{-3}$  M y variando la concentración de sulfato en un rango de 0 a  $4 \times 10^{-3}$  M.

Los resultados, promedio de tres series de determinaciones, se informan en la Tabla IV y se representan en la figura 2.

Las condiciones de trabajo para la determinación polarográfica son las siguientes:

Voltaje inicial:	- 1,0 Volt
Barrido de voltaje:	- 2,0 Volt
Sobrepotencial de C.A.:	50 mV
Sensibilidad:	$2 \times 10^{-7}$ Amp/mm

5. Como conclusiones de los ensayos realizados se deducen las siguientes:

a) Parámetros de la ecuación

$$i = K (C_{Ba^{++}} + k C_{SO_4^{=}}) + B \quad (1)$$

De la conclusión c) del punto 2 puede deducirse que la

T A B L A IV

Concentración de Ba <sup>++</sup> 10 <sup>-3</sup> M	Concentración de SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> 10 <sup>-3</sup> M	Altura de onda 10 <sup>-7</sup> Amp
6	0	508
6	1	438
6	2	364
6	3	296
6	3,5	260
6	4	226

ordenada al origen, es igual a cero:

$$B = 0$$

De la Tabla II y figura 1 se desprende que la respuesta de corriente, es lineal para la concentración de bario.

$$K = \frac{i \text{ (Amp)}}{C_{Ba^{++}} \text{ (Molar)}}$$

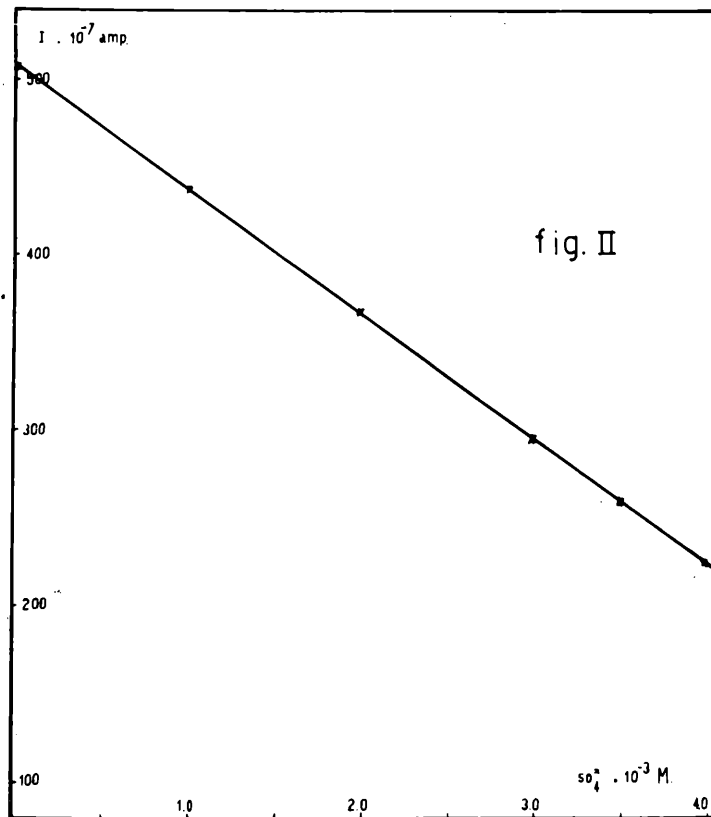
y tiene un valor de  $(58,2 \pm 0,8) \times 10^{-4}$

Considerando la ecuación (1), se deduce que:

$$\begin{aligned} i &= K C_{Ba^{++}} + K k C_{SO_4^{=}} & (2) \\ (i - K C_{Ba^{++}}) &= K k C_{SO_4^{=}} \end{aligned}$$

y llamando "a" al producto de constantes, se tiene:

$$a = K.k = \frac{\text{(Amp)}}{\text{(Molar)}}$$



$$i - K C_{Ba^{++}} = a C_{SO_4^{2-}}$$

$$a = \frac{(i - K C_{Ba^{++}})}{C_{SO_4^{2-}}} \quad (3)$$

Este parámetro se obtiene a partir de la Tabla IV, resultando un valor de:

$$a = -(70,39 \pm 0,31) \times 10^{-4}$$

A partir del valor del parámetro a, se deduce el de la constante k, que es igual a la relación de concentraciones de bario y sulfato:

$$k = \frac{C_{Ba^{++}} \text{ (Molar)}}{C_{SO_4^{2-}} \text{ (Molar)}}$$

Siendo

$$a = K \cdot k$$

se deduce

$$k = \frac{a}{K} = \frac{(\text{Molar})}{(\text{Molar})} \quad (4)$$

obteniéndose un valor igual a:

$$k = -(1,20 \pm 0,06)$$

b) La concentración final de iones, que resulta, al aplicar la técnica propuesta a un cemento, está por debajo de los límites de interferencia.

---

#### DETERMINACION SOBRE MUESTRAS DE CEMENTO

---

Se trabajó con cuatro muestras de cemento, en las que previamente se determinó el contenido de sulfato, según la técnica gravimétrica clásica.

La información de los datos obtenidos se da en la Tabla V.

T A B L A V

Muestra	$\text{SO}_4^{=}$	$\text{SO}_3$
Nº	$10^{-3} \text{ M}$	%
1	0,44	0,70
2	0,94	1,50
3	1,28	1,90
4	1,56	2,50

T A B L A VI

Muestra	Altura de onda $10^{-7}$ Amp			Altura de onda $10^{-7}$ Amp			Valor promedio $10^{-7}$ Amp	Valor promedio $10^{-7}$ Amp
	$S = 2,04 \times 10^{-5} M$ (*)			$S = 2,04 \times 10^{-5} M$ (*)				
	1	2	3	1	2	3		
Blanco	508	508	508	508,0	564	564	564,0	564,0
1	484	468	480	477,3	359	359	359,0	359,0
2	443	442	442	442,3	295	296	295,5	295,5
3	422	416	416	418,0	275	275	275,0	275,0
4	397	396	396	396,3	247	247	247,0	247,0

(\*) Sobreagregado de sulfato.

---

## TECNICA PARA LA DETERMINACION POLAROGRAFICA

---

Se pesan 0,5 g de cemento y se agregan 2 ml de  $\text{SO}_4^{=}$   $10^{-1}$  M (de modo de obtener una concentración final de  $2 \times 10^{-3}$  M) (\*). Atacar en caliente con 5 ml de ácido clorhídrico (1:1); agregar 4 gotas de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes; calentar a ebullición y diluir.

Se adicionan 2 g de carbonato de calcio, se lleva a ebullición durante 5 minutos, se diluye y se filtra por papel de poro medio. Se agregan 6 ml de  $\text{BaCl}_2$   $10^{-1}$  M (\*\*) y se lleva a volumen final de 100 ml en matraz aforado.

Se ensaya conjuntamente en blanco de la siguiente forma: se pesan 0,6 g de  $\text{CaCO}_3$  y se atacan en caliente con 5 ml de HCl (1:1); se agregan 4 gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 100 volúmenes, se calienta a ebullición y se diluye; se adicionan 2 g de carbonato de calcio; se calienta a ebullición durante 5 minutos y se filtra por papel de poro medio; se agregan 6 ml de  $\text{BaCl}_2$   $10^{-1}$  M y se lleva a volumen de 100 ml en matraz aforado.

Los resultados obtenidos se informan en la tabla VI.

Las condiciones experimentales para el barrido polarográfico, son las siguientes:

Voltaje inicial:	- 1,0 Volt
Barrido de voltaje:	- 2,0 Volt
Sobrepotencial de C.A.:	50 mV
Sensibilidad:	$2 \times 10^{-7}$ Amp/mm

La disminución media, para un sobreagregado de  $2,04 \times 10^{-3}$  M de ión sulfato, es igual a  $143,5 \pm 4$ , con un

---

\* En este caso la concentración final de  $\text{SO}_4^{=}$  es igual a  $2,04 \times 10^{-3}$  M.

\*\* La concentración final de bario es igual a  $5,98 \times 10^{-3}$  M.

T A B L A VII

Muestra Nº	Determinación polarográfica 10 <sup>-3</sup> M	Gravimetría clásica 10 <sup>-3</sup> M
1	0,43	0,44
2	0,93	0,94
3	1,30	1,28
4	1,58	1,56

$$K = (58,2 \pm 0,8) \times 10^{-4} \text{ (Amp)}/(\text{Molar})$$

$$a = K.k = - (70,39 \pm 0,31) \times 10^{-4} \text{ (Amp)}/(\text{Molar})$$

error relativo del 3 %.

En las condiciones indicadas, utilizando la ecuación planteada y los parámetros determinados en el punto anterior, se obtuvieron los valores de concentración de sulfato, indicados en la Tabla VII.

Los datos presentados en la misma corresponden a un valor promedio de tres series de determinaciones.

En base a los resultados obtenidos en la serie de muestras ensayadas, se aconseja el siguiente procedimiento para realizar la determinación de sulfato en un cemento.

Siguiendo la técnica propuesta, realizar un ensayo en blanco y procesar la muestra dos veces, una de ellas con sobreagregado.

En el caso de realizar la determinación de sulfato en una serie de cementos, será necesario realizar un ensayo en blanco y procesar las muestras, efectuando en una de ellas el sobreagregado.

El cálculo de la concentración de sulfato, se realiza de acuerdo al siguiente procedimiento:

a) Ensayo en blanco:

$$\begin{aligned}C_{\text{SO}_4^{2-}} &= 0 \\C_{\text{Ba}^{++}} &= 6 \times 10^{-3} \text{ M} \\i &= K C_{\text{Ba}^{++}} = i_0\end{aligned}\tag{5}$$

b) Muestra:

$$\begin{aligned}C_{\text{SO}_4^{2-}} &= x \text{ M} \\C_{\text{Ba}^{++}} &= 6 \times 10^{-3} \text{ M} \\i &= i_0 + K k (x) = i_0 + a x\end{aligned}\tag{6}$$

c) Muestra más sobreagregado:

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = (x + S) \text{ M}$$



T A B L A VIII

Muestra Nº	Valor medio $10^{-7}$ Amp	Desvío medio $10^{-5}$ M	Desvío medio relativo %	Exactitud media $10^{-5}$ M	Exactitud media relativa %
1	477,3	0,0056	1,30	0,01	2,27
2	442,3	0,0009	0,09	0,01	1,06
3	418,0	0,0078	0,60	0,02	1,56
4	396,0	0,0017	0,10	0,02	1,28

$$C_{Ba^{++}} = 6 \times 10^{-3} M$$

$$i_2 = i_0 + K k (x + S) = i_0 + a(x + S)$$

$$i_2 = i_0 + ax + aS \quad (7)$$

Restando (6) de (7),

$$i_2 - i_1 = ax + aS - ax$$

$$a = \frac{i_2 - i_1}{S} \quad (8)$$

Con la ecuación (8) se reemplaza en (6) y queda:

$$i_1 = i_0 + \frac{(i_2 - i_1)}{S} x$$

$$i_1 - i_0 = \frac{(i_2 - i_1)}{S} x$$

$$x = \left( \frac{i_1 - i_0}{i_2 - i_1} \right) S \quad (9)$$

El análisis de los valores informados en las tablas VI y VII, conduce a las estimaciones que se indican en la Tabla VIII.

---

#### CONCLUSIONES

---

Los datos obtenidos para las muestras de cemento ensayadas son perfectamente satisfactorios en cuanto a reproductibilidad y exactitud, tal como se puede apreciar en la Tabla VIII.

Por consiguiente, la determinación de sulfato en un cemento, mediante el método propuesto, además de ser mucho más rápida que la lograda por la gravimetría clásica, implica un amplio margen de seguridad en lo que se refiere a exactitud y reproductibili-

dad del resultado.

Nota

1. Los ensayos en blanco no se han realizado sobre muestras de clinker, por no disponer de este material con concentración nula de sulfato.

2. Para transformar la concentración de sulfato dada su molaridad, en nuestras condiciones de trabajo, en tenor de  $\text{SO}_3$  % se debe aplicar la siguiente relación:

$$\text{SO}_3 \% = M_{\text{SO}_4}^{(*)} \times 16 \times 100$$

(\*) Concentración molar de sulfato.

---

BIBLIOGRAFIA

---

(1).- A.S.T.M. Standards - Cement; Lime; Gypsum.

(2).- Kolthoff Lingane - Polarography.