

Resistencia química del hormigón

XI.- Contribución al estudio del sistema: cemento P-450-Y hidratado-agua desionizada

DEMETRIO GASPARETEBAR, JOSE LUIS SAGRERA-MORENO
 Drs. en Ciencias Químicas
 M.^a FRANCISCA BERMEJO-MUÑOZ
 Leda. en Ciencias Químicas
 IETCC

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia el comportamiento de un cemento portland industrial resistente al yeso (P-450-Y) con un contenido calculado (Bogue) nulo de C_3A , del 10,8 % de C_4AF y del 81,7 % de $C_3S + C_2S$, cuando se somete a la acción del agua desionizada (y de otras disoluciones agresivas; éstas serán objeto de otras publicaciones) que atraviesa un lecho granulado fabricado con dicho cemento una vez hidratado y curado a edades distintas, determinando:

- La evolución del contenido de los iones $Ca(II)$ y $SO_4(II)$ de las diversas fracciones recogidas del agua desionizada que ha atravesado el lecho de cemento, así como la del pH y de la conductividad.
- La variación del contenido de los iones mencionados, que se encuentran formando compuestos, en el cemento del lecho antes y después de ser sometido a la acción del agua desionizada.
- Las modificaciones estructurales experimentadas por los compuestos cristalinos del cemento hidratado del lecho, sometidos a la acción del agua desionizada.

1. INTRODUCCION

En trabajos anteriores se ha estudiado el comportamiento de un cemento portland resistente al yeso, análogo al presente, (cemento 2 <> P-450-Y) cuando las probetas de mortero (1:3), fabricadas con este cemento, se someten a la acción del agua potable filtrada y del agua de mar natural sumergiéndolas durante períodos variables de tiempo (1) (2) o cuando se hacen pasar 14 l de agua de mar artificial (ASTM D 1141-75) a través de un lecho de mortero (1:3) (3) (4), determinando la variación de las resistencias mecánicas, la evolución del coeficiente de corrosión Koch-Steineggér y la concentración de los iones $Ca(II)$, $Mg(II)$ y $SO_4(II)$ tanto del agua de mar en (1) (2) (3) (4) como de la fracción enriquecida (pasta de cemento hidratado-atacado), extraída del mencionado lecho de mortero en (3) (4) y la de $Cl(I)$ de dicha agua de mar en (1) (2) (3) (4).

Este trabajo, continuación de otros anteriores (3) (4), se ha realizado para contribuir al conocimiento de la resistencia química de los diversos tipos de cemento, en general, frente a la acción de las aguas agresivas y en este caso, de un modo especial, de disoluciones acuosas de sulfato de sodio, de sulfato de magnesio y de agua desionizada cuando fluyen a través de un lecho de cemento hidratado. De los resultados obtenidos se dará cuenta en ésta y en sucesivas publicaciones.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En el presente trabajo, se estudia el comportamiento de un cemento portland resistente al yeso (P-450-Y), designado como cemento 2 en (1) (3), cuando los lechos fabricados con dicho cemento 2, una vez que se ha hidratado y conservado durante 7 ó 28 días en un recinto estanco con una humedad relativa superior a 90 % y una temperatura de $21 \pm 2^\circ\text{C}$, se someten a la acción del agua potable desionizada (sistema cemento 2 hidratado-agua desionizada), objeto del presente artículo, de una disolución de sulfato de sodio (sistema cemento 2 hidratado-disolución de sulfato de sodio) y de una disolución de sulfato de magnesio (sistema cemento 2 hidratado-disolución de sulfato de magnesio), determinando:

- a) La variación de la concentración de los iones Ca (II) y $\text{SO}_4 \text{ (II)}$, en los dos primeros sistemas, de los iones Ca (II) , Mg (II) y $\text{SO}_4 \text{ (II)}$, en el tercer sistema, tanto de las disoluciones agresivas como del cemento hidratado del lecho.
- b) La evolución del pH y de la conductividad en función de las fracciones de agresivo extraídas.
- c) Las modificaciones estructurales experimentadas por el cemento hidratado del lecho.

2.1. Materiales utilizados

a) *Cemento 2*

Se ha utilizado el cemento portland industrial resistente al yeso, cemento 2 de (1) (2) (3), que responde a las características químicas, físicas, mecánicas y estructurales (*) que se resumen en (3), así como a su resistencia química (Koch-Steinegger) frente al agua de mar artificial.

b) *Disoluciones agresivas (**)*

En este trabajo se han utilizado las siguientes disoluciones agresivas:

— Agua desionizada, que se ha obtenido a partir de agua potable, haciéndola pasar por un filtro tipo Chamberlain y por un lecho mixto formado por dos resinas (catiónica sulfónica fuerte y aniónica fuerte).

— Disolución de sulfato de sodio, con una concentración de $\text{SO}_4 \text{ (II)} = 1,42 \text{ g/l} \langle \rangle \langle \rangle 1,48 \times 10^{-2}$ moles/litro. Se ha preparado disolviendo 2,1 g de sulfato de sodio

(*) Composición potencial calculada (Bogue) $\text{C}_3\text{A} = 0,0 \%$, e.p.; $\text{C}_4\text{AF} = 10,8 \%$, e.p.; $\text{C}_3\text{S} = 75,6 \%$, e.p.; $\text{C}_2\text{S} = 6,1 \%$, e.p.; $\text{C}_2\text{A} + \text{C}_4\text{AF} = 10,8 \%$; $2\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF} = 10,8 \%$.

(**) La concentración de ion $\text{SO}_4 \text{ (II)}$ en una disolución saturada de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) es $1,10 \text{ g/l} \langle \rangle \langle \rangle 1,14 \times 10^{-2}$ moles/litro, a 25°C .

(Na_2SO_4) comercial (*) en 1 litro de agua desionizada. Posteriormente se ha comprobado, experimentalmente, la concentración del ion SO_4 (II) en la disolución.

- Disolución de sulfato de magnesio, con una concentración de SO_4 (II) = 1,076 g/l $\langle \rangle$ $\langle \rangle$ $1,12 \times 10^{-2}$ moles/litro y de Mg (II) = 0,272 g/l $\langle \rangle$ $\langle \rangle$ $1,12 \times 10^{-2}$ moles/litro. Se ha preparado disolviendo 2,76 g de sulfato de magnesio heptahidrato ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) comercial (*) en un litro de agua desionizada. La concentración de los iones SO_4 (II) y Mg (II), en la disolución, se ha comprobado experimentalmente.

2.2. Técnica operatoria

a) Preparación del lecho

A partir del cemento 2 $\langle \rangle$ cemento P-450-Y, objeto del presente estudio, se ha preparado el lecho del cemento hidratado, para ello se ha procedido del siguiente modo:

Una vez amasado el cemento con el agua correspondiente a su consistencia normal (500 gramos de cemento y 135 ml de agua filtrada) se introduce en una cámara húmeda, con una humedad relativa superior al 90 % y una temperatura de $21 \pm 2^\circ\text{C}$. Después de ocho horas de permanencia en dicha cámara, se pasa toda la pasta de cemento por un tamiz que tiene 1,5 mm de luz de malla; de este modo se tiene una pasta granulada de cemento, que se lleva, a continuación, a la cámara húmeda en donde se deja siete o veintiocho días, según la edad que se considere en cada caso.

b) Equipo y técnica de trabajo

b.1) Equipo de trabajo

Se ha utilizado un equipo de trabajo análogo al descrito en (4).

b.2) Técnica de trabajo

Se toman aproximadamente 70 g de la pasta granulada de cemento, en cada caso, y se introducen en la columna descrita en (4).

Cada una de las disoluciones agresivas, preparadas según se describe en el apartado 2.1. y que se encuentra en el depósito nodriza, atraviesa el lecho de cemento, recogándose las diversas fracciones, en función del tiempo, que se señalan en los apartados correspondientes de cada sistema.

Tanto en la parte superior de la columna, no ocupada por el lecho de cemento, como en el resto de los depósitos del equipo, aislados de la atmósfera, se introduce nitrógeno antes de comenzar el ensayo, con el fin de evitar la reacción de carbonatación por el CO_2 del medio ambiente.

c) Determinaciones efectuadas

En cada una de las distintas fracciones recogidas se ha determinado:

- c.1) El contenido de los iones Ca (II) y SO_4 (II) presentes en el agua desionizada y en la disolución de sulfato de sodio, y el de Ca (II), Mg (II) y SO_4 (II) en la disolución de sulfato de magnesio.

(*) La pureza de estos compuestos se ha determinado por vía química y por DRX.

El contenido de los iones Ca (II) y Mg (II) se ha determinado por complexometría con EDTA y el de SO_4 (II) gravimétricamente, al estado de BaSO_4 .

- c.2) El valor del pH y de la conductividad, utilizando un pH-metro digital, Crison 501, con electrodo Metrohm AG, tipo 9100 Herisau y un conductímetro digital, Crison 522, con célula Metrohm AG, tipo 9100 Herisau.

En la pasta granulada de cemento, antes y después de pasar la disolución, se ha determinado:

- c.3) La composición química, de acuerdo con las técnicas de trabajo descritas en el Pliego RC-75 (5).
- c.4) La composición estructural por DRX, utilizando un equipo marca Philips PW-1010 de 1 kW de potencia, con unidad de registro PW-1540.

Las condiciones de trabajo han sido las siguientes: ánodo de cobre, $kV = 50$, $mA = 20$, desmultiplicador = 8, constante de tiempo = 2, multiplicador = 1, canal = 12 V, amplitud = 29 V, atenuación = 4, velocidad de registro = 2°/minuto, velocidad de la carta = 40.

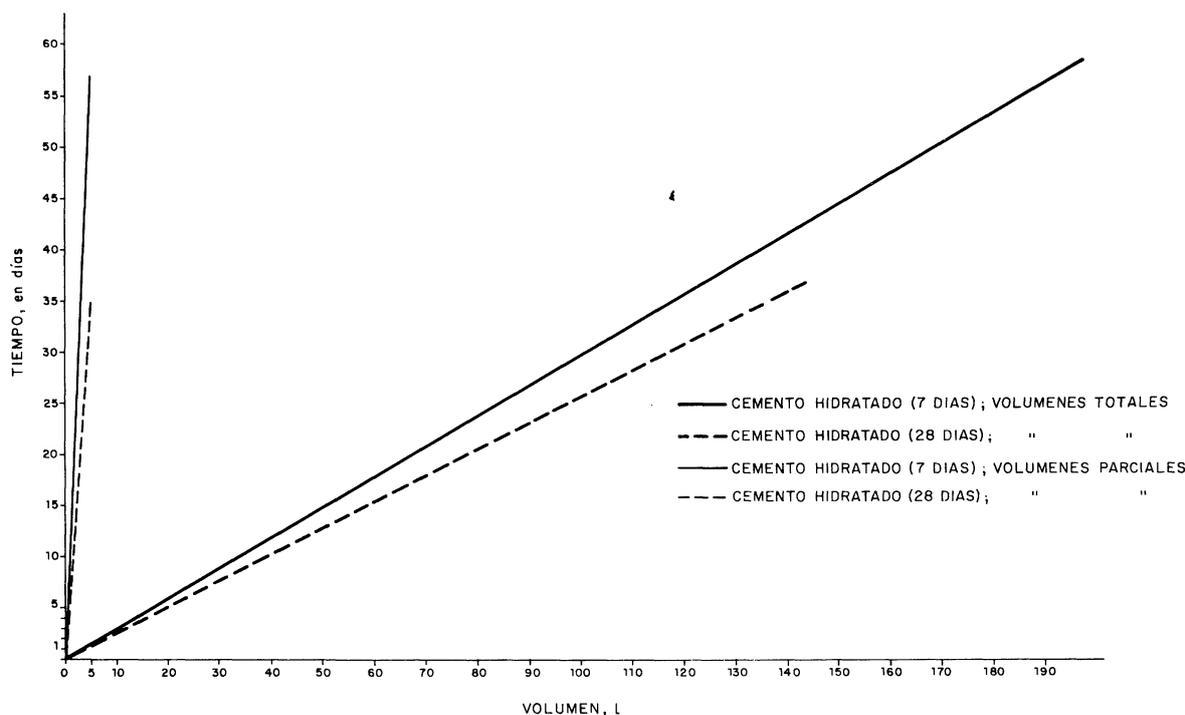


Fig. 1.—Cantidad de agua desionizada que ha atravesado los lechos.

3. RESULTADOS

- Sistema: cemento P-450-Y hidratado-agua desionizada

3.1. Volúmenes extraídos de agua desionizada, en función del tiempo

En la figura 1 se incluyen los volúmenes parciales, y totales, recogidos de agua desionizada, que ha pasado a través del lecho granulada de cemento, en función del tiempo, correspondientes al cemento granulada conservado 7 días. Durante las primeras 11 horas las fracciones de agua desionizada se han recogido cada hora; el caudal que ha atravesado

el lecho se encuentra comprendido entre 0,14 y 0,16 l/h y el volumen total ha sido 1,69 l. En las siguientes 12 horas, se ha hecho sólo una extracción, habiéndose recogido 1,53 l. La cadencia de recogida, a partir de las primeras 24 horas y hasta la extracción 27 (96 h), ha sido 4, una cada 33 horas (12 horas), y 1 en las otras 12 horas, durante 24 horas, hasta un total de 3 ciclos completos y, posteriormente, durante 3 ciclos de 24 horas, 2 extracciones, una cada 6 horas (12 horas), y 1 en las 12 horas restantes; a partir de este momento y hasta el final se ha efectuado una extracción cada 24 horas.

El volumen total de agua desionizada que ha atravesado el lecho ha sido 194,6 l durante 56 días.

Así mismo, en la figura 1 también se incluyen los volúmenes parciales y totales recogidos de agua desionizada que ha pasado a través del lecho granulado de cemento 2, hidratado y curado 28 días. Durante las primeras 8 horas se han efectuado otras tantas extracciones, 1 por hora, recogiendo de 0,16 a 0,22 l por extracción. A continuación, los tiempos de recogida se han ido espaciando, como en el caso anterior, efectuando 4 extracciones cada 24 horas durante tres ciclos (1 extracción cada 3 horas y otra cada 15 horas); posteriormente las extracciones se han efectuado cada 24 horas, durante 32 días, recogiendo de 3 a 4 l de agua desionizada cada 24 horas.

El volumen total de agua desionizada que ha atravesado el lecho ha sido 140,19 l durante 36 días.

3.2. Evolución del contenido de Ca (II)

Estudio de los valores analíticos

En la figura 2 se han representado en abscisas las extracciones (volumen acumulado, en l) y en ordenadas las concentraciones de Ca (II), en (moles/litro) $\times 10^{-2}$, presentes en cada una de las extracciones de agua desionizada, que ha atravesado el lecho de cemento hidratado durante 7 y 28 días.

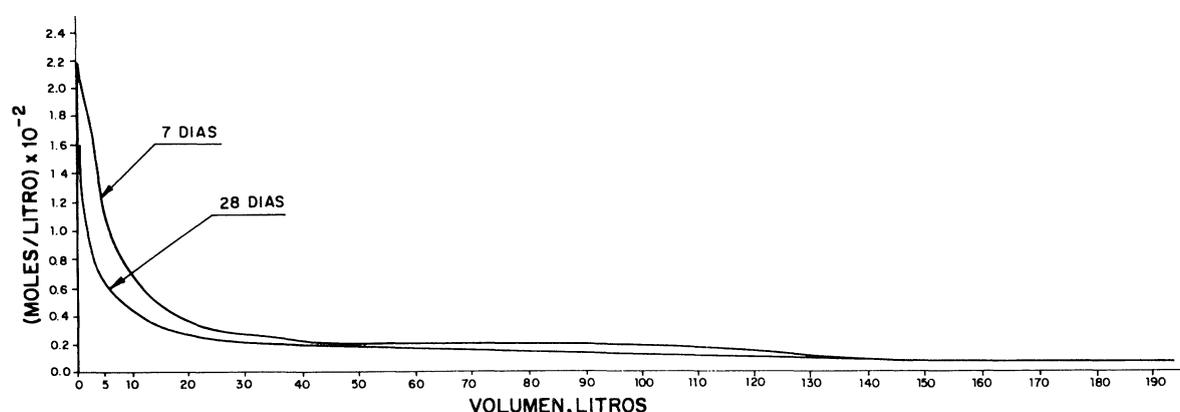


Fig. 2.—Sistema: cemento 2 hidratado (7-28 días)-agua desionizada.
Evolución del contenido de Ca (II).

En la primera extracción (0,14 l) del lecho de cemento hidratado y curado durante 7 días, la concentración de Ca (II) es $1,8 \times 10^{-2}$ moles/litro y en la segunda (0,15 l/h), se alcanza el valor máximo $2,2 \times 10^{-2}$ moles/l. A continuación, la cantidad de Ca (II) extraída experimenta un descenso, exponencial, brusco; cuando han pasado 40 l y hasta que han atravesado el lecho 135 l, la cantidad por extracción (24 horas) es aproximadamente $0,2 \times 10^{-2}$ moles/litro.

Desde esta extracción y hasta el final (194,69 l) la cantidad de Ca (II) es, por extracción, aproximadamente $0,1 \times 10^{-2}$ moles/litro.

En el lecho del cemento hidratado, curado durante 28 días, las cantidades de Ca (II) extraídas, en cada una de las primeras 27 extracciones (40,56 l), es inferior al caso del lecho correspondiente al cemento hidratado y curado durante 7 días y del mismo orden en las restantes. La evolución de las cantidades de Ca (II), por extracción, es análoga en ambos casos (fig. 2).

En la figura 3 se han representado en abscisas las extracciones acumulativas (volumen total de agua desionizada que ha pasado por cada uno de los lechos, cemento hidratado y curado durante 7 y 28 días) y en ordenadas los moles totales de Ca (II) extraídos.

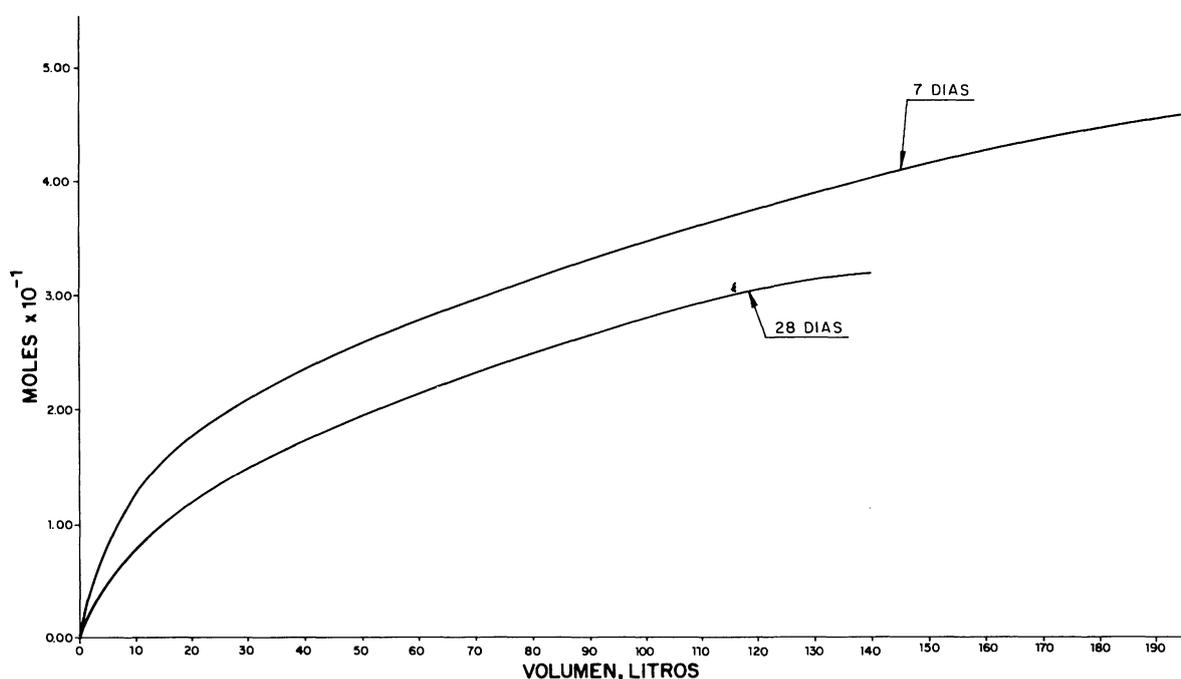


Fig. 3.—Sistema: cemento 2 hidratado (7-28 días)-agua desionizada.
Evolución del contenido de Ca (II) extraído, total.

La cantidad de Ca (II) extraída de ambos lechos de cemento es función del volumen de agua desionizada que ha atravesado el lecho; esta cantidad aumenta rápidamente en las primeras extracciones y, a continuación, se hace menor hasta llegar a ser prácticamente constante, sobre todo después que han pasado 70 l. Dicha cantidad de Ca (II) extraída es mayor en el caso del lecho de cemento hidratado y curado durante el menor período de tiempo (7 días).

Balance iónico

En la tabla 1 figuran los contenidos de Ca (II), en moles, que existen en los 57,23 g de cemento, puestos inicialmente en el lecho, y en los 23,41 g de cemento, referidas ambas cantidades al producto calcinado, después de pasar a su través 194,69 l de agua desionizada; así mismo, se encuentran los contenidos de dicho ion en el agua desionizada, antes y después de pasar por el lecho de cemento hidratado y granulado, del sistema cemento 2 hidratado (7 días)-agua desionizada.

En la tabla 2 se incluyen los contenidos del mencionado ion Ca (II) en los 53,87 g y 30,42

gramos de cemento del lecho de cemento hidratado, referidos al producto calcinado, antes y después de pasar 140,19 l de agua desionizada por el lecho de cemento hidratado y granulado del sistema cemento 2 hidratado (28 días)-agua desionizada, así como en dicha agua desionizada.

En ambas tablas se puede observar que, en el primer sistema (tabla 1), aproximadamente el 66 % del ion Ca (II) presente en el cemento inicial del lecho (0,70 moles) ha pasado al agua desionizada (0,46 moles) que ha atravesado el mismo (194,69 l); el resto (0,21 moles), es decir, aproximadamente el 30 % ha quedado en el cemento.

Sin embargo, en el caso del segundo sistema (tabla 2), que corresponde al cemento hidratado y curado durante 28 días, solamente el 50,8 % del contenido del ion Ca (II) en el cemento (0,65 moles) ha sido extraído por el agua desionizada, quedando el resto (0,30 moles < > 46 %) en el cemento después de pasar 140,19 l de agua desionizada.

Las cantidades de cemento, en ambos casos, ha experimentado una disminución (33,82 gramos < > 59 %, en el primer sistema, y 23,45 g < > 43,5 %, en el segundo) que corresponde, fundamentalmente, con las de Ca (II) puestas en juego.

TABLA 1

Sistema: cemento 2 hidratado (7 días)-agua desionizada
Cantidades de Ca (II), en moles, en los componentes (iniciales y finales)

Componentes	Cantidades		Ca (II), moles	
	Iniciales	Finales	Iniciales	Finales
Cemento	57,23 g	23,41 g	0,70	0,21
Agua desionizada	194,69 l	194,69 l	0,00	0,46
Suma	0,70	0,67

TABLA 2

Sistema: cemento 2 hidratado (28 días)-agua desionizada
Cantidades de Ca (II), en moles, en los componentes (iniciales y finales)

Componentes	Cantidades		Ca (II), moles	
	Iniciales	Finales	Iniciales	Finales
Cemento	53,87 g	30,42 g	0,65	0,30
Agua desionizada	140,19 l	140,19 l	0,00	0,33
Suma	0,65	0,63

3.3. Evolución del contenido de SO₄ (II)

Estudio de los valores analíticos

En la figura 4 se han representado en abscisas las extracciones (volumen acumulado,

en l) y en ordenadas las concentraciones de SO_4 (II), en (moles/litro) $\times 10^{-4}$ presentes en cada una de las 30 primeras extracciones, cuando 17,1 l de agua desionizada han atravesado el lecho de cemento hidratado y curado durante 7 días, y de las 17 extracciones, que corresponden a 11,73 l, para el caso del lecho de cemento hidratado y curado durante 28 días. En las restantes extracciones efectuadas en ambos casos no ha sido posible determinar gravimétricamente el contenido de SO_4 (II), debido a la pequeña concentración existente.

La concentración de SO_4 (II) en la primera extracción (0,14 l) del lecho de cemento hidratado y curado durante 7 días es $8,05 \times 10^{-4}$ moles/litro, valor máximo; a continuación disminuye exponencialmente a medida que aumenta la cantidad de agua desionizada que ha pasado a través del lecho, alcanzando el valor $1,5 \times 10^{-4}$ moles/litro cuando han pasado 16,66 l de dicha agua, valor que se conserva hasta la extracción que corresponde a 17,11 litros.

La concentración de SO_4 (II) en la primera extracción (0,20 l) del lecho de cemento hidratado y curado durante 28 días es $2,05 \times 10^{-4}$ moles/litro, aumentando en las siguientes hasta alcanzar en la cuarta extracción (0,67 l) el valor $4,4 \times 10^{-4}$ moles/litro; a partir de esta extracción, dicha concentración disminuye exponencialmente a medida que aumenta el volumen de agua desionizada que ha atravesado el lecho, hasta alcanzar el valor $0,7 \times 10^{-4}$ moles/litro cuando han pasado 11,74 litros. En el caso de este lecho las cantidades extraídas de SO_4 (II) son inferiores que las correspondientes al lecho de cemento curado durante menor número de días.

En la figura 5 se han representado en abscisas las extracciones acumulativas (volumen total de agua desionizada que ha pasado por cada uno de los lechos) y en ordenadas los moles totales de SO_4 (II) extraídos, en donde puede apreciarse que los mencionados moles extraídos, de SO_4 (II) son función del volumen de agua desionizada que ha atravesado el lecho y del tiempo de curado del cemento, mayor en 7 días. La cantidad extraída es mayor en los primeros volúmenes de agua desionizada.

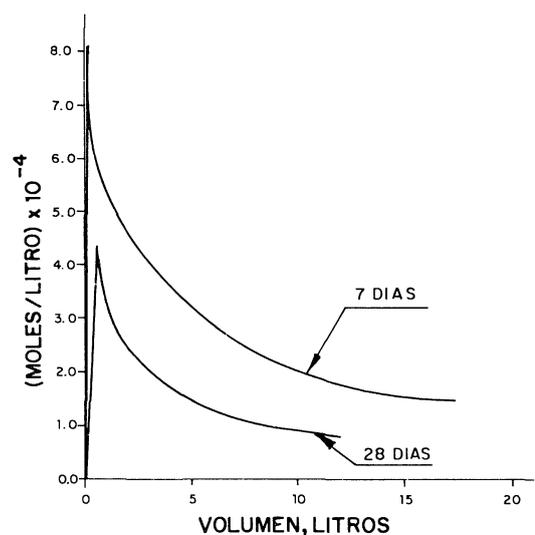


Fig. 4.—Sistema: cemento 2 hidratado (7-28 días)-agua desionizada.

Evolución del contenido de SO_4 (II).

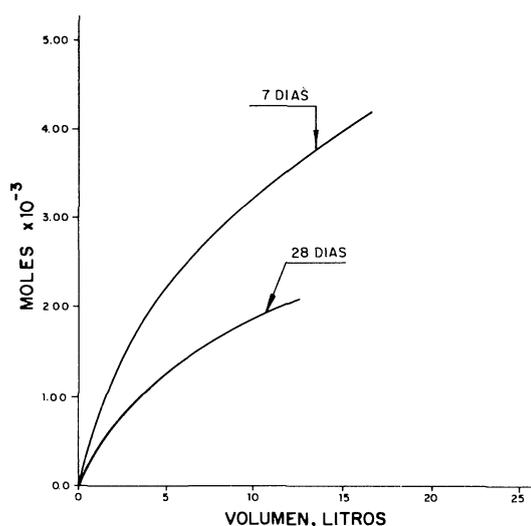


Fig. 5.—Sistema: cemento 2 hidratado (7-28 días)-agua desionizada.

Evolución del contenido de SO_4 (II) extraído, total.

Balance iónico

En la tabla 3 figuran los contenidos de SO_4 (II), en moles, que existen en los 57,23 g de cemento, puestos inicialmente en el lecho, y en los 23,41 g de cemento, referidos en ambos casos al producto calcinado, después de pasar a su través 194,69 l de agua desionizada; así mismo, se encuentran los contenidos de dicho ion en el agua desionizada, antes de pasar por el lecho, y en los 16,66 l, del agua, en donde se ha determinado, 16,66 l del agua, en donde se ha determinado, 11,73 l una vez que atravesaron el mencionado lecho de cemento hidratado y granulado del sistema cemento 2 hidratado (7 días)-agua desionizada.

En la tabla 4 se incluyen los contenidos de dicho ion SO_4 (II) tanto en los 53,87 y 30,42 g de cemento del lecho, referidos al producto calcinado, antes y después de pasar 140,19 l de agua desionizada, como en el agua desionizada, antes de pasar por el lecho, y en los 11,73 l, del agua, en donde se ha determinado, 16,66 l del agua, en donde se ha determinado, 11,73 l una vez que atravesaron el mencionado lecho de cemento hidratado y granulado del sistema cemento 2 hidratado (28 días)-agua desionizada.

TABLA 3

Sistema: cemento 2 hidratado (7 días)-agua desionizada
Cantidades de SO_4 (II), en moles, en los componentes (iniciales y finales)

Componentes	Cantidades		SO_4 (II), moles	
	Iniciales	Finales	Iniciales	Finales
Cemento	57,23 g	23,41 g	$1,40 \times 10^{-2}$	$0,58 \times 10^{-2}$
Agua desionizada	194,69 l	16,66 l	0,00	$0,42 \times 10^{-2}$
Suma		$1,40 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-2}$

TABLA 4

Sistema: cemento 2 hidratado (28 días)-agua desionizada
Cantidades de SO_4 (II), en moles, en los componentes (iniciales y finales)

Componentes	Cantidades		SO_4 (II), moles	
	Iniciales	Finales	Iniciales	Finales
Cemento	53,87 g	30,42 g	$1,40 \times 10^{-2}$	$0,74 \times 10^{-2}$
Agua desionizada	140,19 l	11,73 l	0,00	$0,20 \times 10^{-2}$
Suma		$1,40 \times 10^{-2}$	$0,94 \times 10^{-2}$

En ambas tablas se puede observar que mientras que en el primer sistema (tabla 3) ha quedado 41 % ($0,58 \times 10^{-2}$ moles) del total de iones SO_4 (II) del cemento ($1,44 \times 10^{-2}$ moles) una vez que han pasado 194,69 l de agua desionizada, en el segundo sistema (tabla 4) ha quedado 53 % ($0,74 \times 10^{-2}$ moles de los $1,4 \times 10^{-2}$ moles originales).

3.4. Evolución del pH y de la conductividad

En la figura 6 se han representado los valores del pH y de la conductividad (mho/cm),

en ordenadas, en función del volumen de agua desionizada (litros) que ha atravesado el lecho de cemento hidratado y granulado, en abscisas.

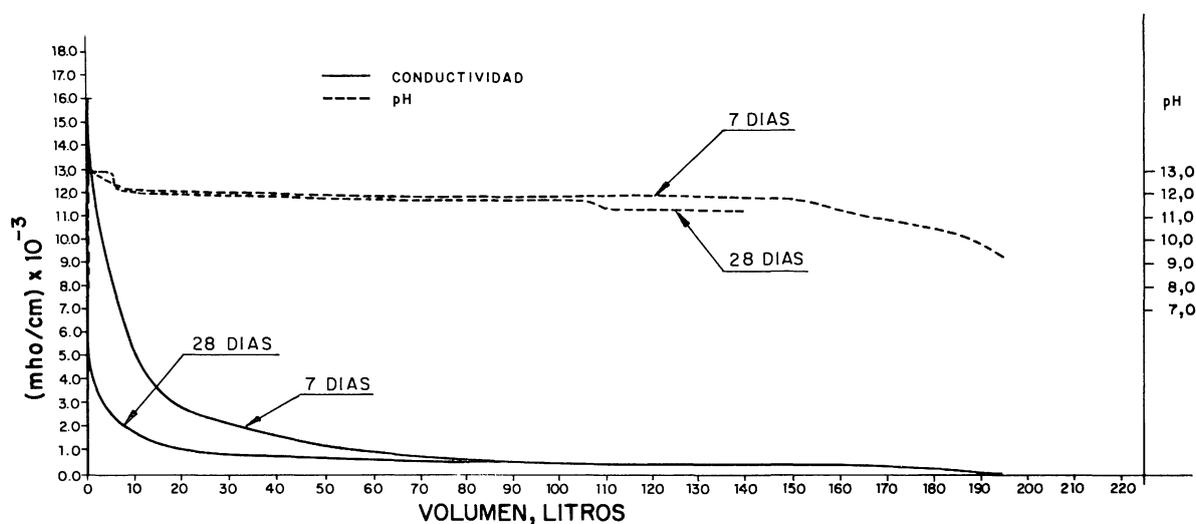


Fig. 6.—Sistema: cemento 2 hidratado (7-28 días)-agua desionizada. Evolución del pH y de la conductividad.

Evolución del pH

En ambos sistemas, cemento 2 hidratado (7 días)-agua desionizada y cemento 2 hidratado (28 días)-agua desionizada, el pH sigue una evolución análoga en las extracciones correspondientes a los primeros 96,65 litros de agua desionizada. Así, en las primeras fracciones, y hasta 5 litros, se obtienen los valores mayores (el pH se encuentra comprendido entre 1,25 y 13,0); a continuación, experimenta un descenso (pH entre 11,8 y 12,0) hasta que han pasado 159,62 litros de agua desionizada en el primer sistema y 107,44 litros en el segundo.

En el primer sistema, después que han pasado 159,62 litros de agua desionizada, el pH vuelve a disminuir; su valor se encuentra en el entorno de 10,5, llegando a ser menor de 10 y mayor de 9 en las extracciones finales. En el segundo sistema también disminuye el valor del pH, manteniéndose entre 11,0 y 11,5 hasta el final de las extracciones; esta disminución es mayor que en el primer sistema en el mismo entorno de extracciones.

Evolución de conductividad

La conductividad del agua desionizada que ha atravesado los lechos de cemento de ambos sistemas, que alcanza los valores mayores $15,9 \times 10^{-3}$ y $5,8 \times 10^{-3}$ mho/cm para ambos sistemas— cuando han pasado las primeras cantidades de agua desionizada (0,14 y 0,20 litros, respectivamente), disminuye exponencialmente, alcanzando el valor $0,7 \times 10^{-3}$ mho/cm, en los dos casos, en las extracciones que totalizan 80 l.

Los valores de la conductividad correspondientes a las distintas extracciones que responden a los primeros 80 litros de agua desionizada del sistema cemento 2 hidratado (28 días)-agua desionizada son menores que las análogas del sistema cemento 2 hidratado (7 días)-agua desionizada; a partir de este volumen son, para las extracciones restantes, del mismo orden.

3.5. Estudio del cemento hidratado e hidratado-atacado de los lechos por DRX

En la figura 7 se incluyen los DRX del cemento 2 hidratado (7 días) y cemento 2 hidra-

tado (28 días), antes y después de someterlos a la acción del agua desionizada. En los diagramas de rayos X mencionados se han detectado los picos de los siguientes compuestos cristalinos.

- Diagramas de difracción de rayos X del cemento 2 hidratado (7 y 28 días)

— Ettringita; los picos de este compuesto en ambos DRX tienen una intensidad análoga.

— Portlandita; la intensidad del DRX del cemento hidratado y curado durante 28 días es 1,25 veces mayor que la del DRX del cemento 2 hidratado-curado (7 días), como consecuencia del avance de las reacciones de hidratación.

— Calcita; los picos de este compuesto son de intensidad análoga en los diagramas correspondientes.

— Compuestos anhidros del cemento, cuyos picos presentan una intensidad menor en el DRX del cemento 2 hidratado (28 días), debido al mayor grado de hidratación.

- Diagramas de difracción de rayos X del cemento 2 hidratado (7 y 28 días), sometido a la acción del agua desionizada

— Ettringita; la intensidad de los picos de este compuesto, análoga en ambos casos, es menor que en los diagramas del cemento hidratado.

— Calcita; los picos correspondientes a este compuesto presentan una intensidad del mismo orden en los diagramas del cemento 2 hidratado (28 días), antes y después de pasar el agua desionizada. Por el contrario, la intensidad de dicho pico en el DRX del cemento 2 hidratado (7 días) y sometido a la acción del agua desionizada es menor que en el DRX de dicho cemento 2 hidratado (7 días).

— Compuestos anhidros del cemento; sus picos son de intensidad bastante inferior que en los DRX del cemento 2, hidratado (7 y 28 días), por el avance de las reacciones de hidratación de los sistemas cemento 2 hidratado,-agua desionizada y del mismo orden, en este caso.

— Además se han detectado dos picos de un compuesto de hierro, que responde a la fórmula $\gamma\text{-FeO(OH)}$, en el lecho de cemento hidratado (7 días) por el que han pasado 194,69 l de agua desionizada.

— Los picos de la portlandita han desaparecido en los DRX de estas dos muestras de los cementos hidratados, sometidos a la acción del agua desionizada.

4. INTERPRETACION DE RESULTADOS

El Ca (II) que aparece en el agua desionizada, que ha atravesado el lecho de cemento

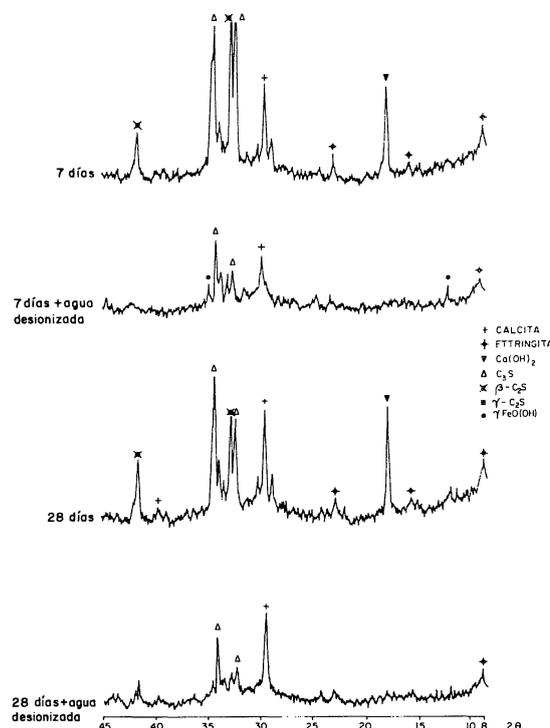
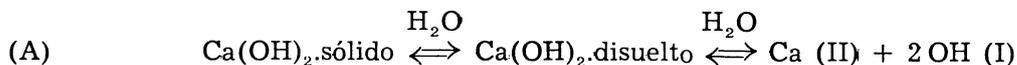


Fig. 7.—DRX del cemento hidratado (7 y 28 días) antes y después de ser sometido a la acción de agua desionizada.

hidratado y granulado, procede fundamentalmente del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formado durante las reacciones de hidratación del C_3S y C_2S de la fracción clínker del cemento, así como a partir del CaO libre.

La solubilidad del hidróxido de calcio ($\text{pK} = 5,3$) en agua es a 20°C $1,230 \text{ g/l}$, según Biczok (6), ó $1,23 \text{ g/l}$ como CaO \leftrightarrow $1,625 \text{ g/l}$ como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, según Duriez y Arrambadi (7). Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



produciendo un incremento brusco de la basicidad del medio y, por consiguiente, del valor del pH. En los sistemas estudiados en este artículo se alcanzan, al principio de las extracciones, valores de 12,5 y 13,0.

En el sistema cemento 2 hidratado (7 días)-agua desionizada se alcanza la solubilidad teórica, contenido de $\text{Ca (II)} = 2,1 \times 10^{-2}$ moles/litro, cuando han pasado por el lecho 0,60 litros del agua desionizada; a continuación disminuye, llegando a ser 21 veces menor ($0,1 \times 10^{-2}$ moles/litro) en las extracciones superiores al paso de 140 litros de agua. En el sistema cemento 2 hidratado (28 días)-agua desionizada la cantidad máxima disuelta de Ca (II) , $1,6 \times 10^{-2}$ moles/litro, se consigue cuando han pasado a través del lecho 0,36 litros de agua desionizada; en las extracciones siguientes disminuye llegando a ser, al final ($0,15 \times 10^{-2}$ moles/litros), 10 veces menor y 15 veces menor que la cantidad teórica alcanzada en el primer sistema.

Los silicatos de calcio hidratados son poco solubles en agua, 50 mg/l como CaO (8) (9) \leftrightarrow \leftrightarrow 66 mg/l como $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

La ettringita se disuelve ligeramente con separación de gel de alúmina, sulfato de calcio dihidratado e hidróxido de calcio, según ciertos autores (10) (11), y es extraordinariamente insoluble ($0,001 \text{ g}$ de SO_3 por 100 ml de agua saturada de cal), según otros (12).

En este trabajo se ha probado por DRX que la intensidad de los picos de la ettringita disminuye cuando el cemento se somete a la acción del agua desionizada, apareciendo el ion SO_4 (II) en la misma; la disminución experimentada por el contenido de dicho ion en el cemento hidratado es del 41 % (para el curado 7 días) y 53 % (para el curado 28 días).

El pH de las distintas fracciones extraídas de agua desionizada viene regido por el equilibrio (A). En la primera extracción, para ambos sistemas, se aprecia un incremento brusco, prácticamente de 6 unidades de pH, con relación al del agua desionizada; el valor de dicho pH es 12,9 para el primer sistema (7 días) y 12,6 para el segundo (28 días).

A medida que la concentración de los iones OH (I) disminuye, por disolverse menor cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, lo hace también el valor del pH, tomando valores próximos a 12 hasta que han pasado 162,73 litros de agua desionizada en el lecho correspondiente al cemento hidratado (7 días) y 107,44 litros al lecho del cemento hidratado (28 días); a partir de estas etapas el pH desciende, sus valores se encuentran comprendidos entre 12 y 9, como consecuencia de la menor cantidad de hidróxido de calcio puesto en juego, el cual llega a desaparecer de ambos lechos de cemento.

En cuanto a la conductividad, que es función de la cantidad de iones presentes en el medio, pasa de $0,04 \times 10^{-3} \text{ mho/cm}$, valor correspondiente al agua desionizada, a $15,87 \times 10^{-3}$ (para el primer sistema, 7 días) y $5,80 \times 10^{-3} \text{ mho/cm}$ (para el segundo sistema,

28 días) en la fracción de agua desionizada de la primera extracción; este incremento se debe a la presencia de iones Ca (II) y OH (I) procedentes del equilibrio (A), e iones SO₄ (II) de la ettringita (véase DRX de la figura 7) presente en la pasta de cemento hidratado y cuyas conductividades iónicas, a dilución infinita y a 25°C, expresadas en ohm⁻¹ · cm² · equiv⁻¹ son λ^o Ca (II) = 59,5; λ^o OH (I) = 198,0 y λ^o SO₄ (II) = 80,0.

La variación de la conductividad, como en el caso del pH, viene regida, fundamentalmente, por el equilibrio (A), disminuyendo conforme lo hacen las concentraciones de Ca (II) y de OH (I). La disminución de la conductividad se acusa más intensamente que la del pH.

La disolución progresiva del Ca(OH)₂, electrolito débil, en el agua desionizada que atraviesa los lechos, favorece las reacciones de hidratación de la fracción clínker del cemento, liberando más portlandita que pasa al agua desionizada en forma iónica llegando a desaparecer del lecho de cemento, a la vez que los silicatos correspondientes se degradan. Los fenómenos reseñados se han puesto de manifiesto en el estudio que se ha hecho por DRX.

Las cantidades de cemento de los lechos estudiados han experimentado una disminución [33,82 g <> 59 % para el sistema cemento 2 hidratado (7 días)-agua desionizada y 23,45 gramos <> 43,5 % para el sistema cemento 2 hidratado (28 días)-agua desionizada] que se corresponde, fundamentalmente, con las de Ca (II) puestas en juego y en menor grado con el ion SO₄ (II). Con este supuesto se tiene que los 0,46 moles de Ca (II) corresponden a 0,46 moles de Ca(OH)₂ y a 0,0082 moles de CaSO₄·2 H₂O lo que hace un total de (33,3 g + 1,4 g) 34,7 g para el primer sistema y de 0,32 moles de Ca(OH)₂ y 0,0058 moles de CaSO₄·2 H₂O que equivalen a (23,7 g + 1,0 g) 24,7 g para el segundo sistema.

5. CONCLUSIONES

Primera

El Ca(OH)₂ presente en los lechos de cemento 2 hidratado y granulado, que procede de las reacciones de hidratación del cemento, se disuelve en el agua desionizada que atraviesa dichos lechos.

Los compuestos a base de sulfatos y de un modo especial la ettringita, que se encuentra en el lecho, se disuelven, parcialmente, en el agua desionizada que pasa por el mismo.

Segunda

La cantidad de Ca (II) en el agua desionizada, procedente de los compuestos cálcicos del cemento, extraída de los lechos de cemento hidratado es función del tiempo de curado del cemento hidratado y del volumen de dicha agua desionizada que ha pasado por el lecho, experimentando una disminución exponencial conforme aumenta el mencionado volumen de agua.

El cemento hidratado de los lechos, sometidos a la acción del agua desionizada, experimenta una disminución considerable de masa, que llega a ser del 59 % para el lecho fabricado con el cemento hidratado y curado durante 7 días y del 43,5 % para el cemento hidratado y curado durante 28 días.

Tercera

La conductividad de las distintas fracciones recogidas de agua desionizada, que han atra-

vesado los lechos de cemento, experimenta un incremento brusco al principio y una disminución exponencial conforme aumenta el volumen del agua desionizada. La evolución de la conductividad a lo largo de las distintas extracciones de agua desionizada es función, principalmente, de la concentración de OH⁻ (I) que, a su vez, depende de la cantidad de Ca(OH)₂ disuelto.

Así mismo, el valor del pH de las mencionadas fracciones de agua desionizada es función del Ca(OH)₂ disuelto; los valores máximos (pH = 12,6 a 12,9) se obtienen en las primeras extracciones y los menores (pH = 12 a 9) en las últimas.

Cuarta

Los compuestos cristalinos del cemento hidratado (ettringita, portlandita y calcita), y de la fracción no hidratada del clínker, experimentan una modificación considerable cuando se han sometido a la acción del agua desionizada. Así, en los DRX obtenidos se aprecia que han desaparecido los picos de la portlandita y que ha disminuido de forma considerable la intensidad de los picos de la ettringita, así como la de los silicatos anhidros de la fracción clínker al avanzar las reacciones de hidratación.

Además, se han detectado en el DRX de una zona seleccionada del lecho de cemento hidratado y curado durante 7 días, por el que ha pasado el agua desionizada, los picos del compuesto γ -FeO(OH) procedente de la descomposición del cemento.

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 174, 43-70, (1979) y 176, 49-77, (1979).
- (2) GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 179, 59-79, (1980).
- (3) GASPAR-TEBAR, D.; SAGRERA-MORENO, J. L. y DIAZ-MORA, R.: *Materiales de Construcción*, 180, 75-97, (1980).
- (4) DIAZ-MORA, R.; SAGRERA-MORENO, J. L. y GASPAR-TEBAR, D.: *Materiales de Construcción*, 179, 88, (1980).
- (5) Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para la Recepción de Cementos, 1975 (RC-75): MOP, Servicio de Publicaciones. Madrid, 1975.
- (6) BICZOK, I.: *Corrosión y Protección del Hormigón*. Edic. Urmo; Bilbao, (1972), pág. 211.
- (7) DURIEZ, M. et ARRAMBADI, J.: *Nouv. Trait. Mat. Const.*, Tome 1 Edit. Dunod, París, (1961), págs. 489-490
- (8) ALEGRE, R.: *Ann. de L'Inst. Techn. du Bât. et des Trav. Publ.*; serie: Sols et Fondations, n.º 159, 364, 78, (1978).
- (9) DREYFUS, J.: *La Chimie des Ciments*. Edit. Eyrolles; París, (1960), Tome I, pág. 41.
- (10) TAYLOR, H. F. W.: *The Chemistry of Cements* Acad. Press. Inc.; London and New York, (1964), vol. 1, pág. 261.
- (11) LEA, F. M. y DESCH, E. H.: *Química del Cemento y del Hormigón*. Tipografía Artística; Madrid, (1960), pág. 228.
- (12) BOGUE, R. H.: *La química del Cemento Portland*. Edit. Dossat; Madrid, (1962), pág. 600.

RECONOCIMIENTO

Nuestro más sincero agradecimiento a las personas del Equipo de Durabilidad del IETcc: Amalia Rodríguez Pereira, Lucila López Solana, Felipe Cantero Palacios y Manuel Cantero Palacios por su valiosa colaboración en la realización de este trabajo.