

Tesis de Posgrado

Soluciones acuosas en el proceso de fraguado del cemento Portland

Albé, Héctor Luis

1944

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Albé, Héctor Luis. (1944). Soluciones acuosas en el proceso de fraguado del cemento Portland. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0363_Albe.pdf

Cita tipo Chicago:

Albé, Héctor Luis. "Soluciones acuosas en el proceso de fraguado del cemento Portland". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1944.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0363_Albe.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Soluciones acuosas en el proceso de fraguado del cemento Portland

Tesis: 363

Estudio que Héctor Luis Albé
presenta como tesis al
Doctorado en Química

Buenos Aires

1944

FOENBA.

AGRADEZCO:

al Dr. Rogelio Trelles, quien me indicó el tema y colocó a mi disposición las instalaciones del Laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación,

al Dr. Daniel Bengolea, bajo cuya acertada dirección pude realizar el trabajo,

a los Dres. E. Bachmann y C. Hickethier quienes me dieron noticias de tareas similares en el extranjero e ideas sobre esta investigación.

En fin, al personal del Laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación y de esta Facultad, que con los medios a su alcance trataron de satisfacer mis requerimientos.

— o —

1

FOFNA
EL CEMENTO PORTLAND

CONSIDERACIONES GENERALES.

La denominación general de cemento involucra toda sustancia que posea carácter de aglomerante. Por su importancia tanto técnica como científica y por su naturaleza, deben diferenciarse del conjunto, aquellos materiales aglomerantes que encuentran empleo en la construcción de edificios y obras de ingeniería. Para ello es suficiente tener en cuenta que en dichos materiales predominan ciertos ingredientes, destacándose fundamentalmente la cal. De allí la denominación de "cementos calizos". Además suele emplearse la terminología de "cementos hidráulicos", atendiendo a la propiedad característica de fraguar debajo del agua.

El cemento Portland pertenece a este tipo de materiales. El pliego de condiciones para la provisión y recibo de cemento Portland destinado a obras nacionales del Ministerio de Obras Públicas de la Nación, establece en forma clara una definición:

"El cemento Portland artificial normal, es el aglomerante hidráulico que se obtiene pulverizando finamente el clinker formado por la calcinación hasta principio de fusión, de una mezcla íntima de materiales calcáreos y arcillosos, convertidos previamente en polvo fino.

"No se admite la adición de otras sustancias después de la cocción, exceptuando el sulfato de calcio y el agua, que se agregan con fines especiales.

"Contiene como mínimo 1.7 partes de CaO para una parte de SiO₂ soluble, más Al₂O₃ más Fe₂O₃.

"El anhídrido sulfúrico no debe exceder de 2.5%"

TIPOS DE CEMENTO.

De la mezcla íntima de materiales crudos, se obtenía hasta hace unos años, un cemento Portland de propiedades bastante constantes; pero, últimamente se han modificado los dosajes, a fin de preparar cementos de varios tipos para poder satisfacer condiciones que han surgido en las construcciones y obras: alta resistencia inicial, bajo calor, variedad para pozos petrolíferos, etc.

CEMENTO DE ALTA RESISTENCIA INICIAL.

Este cemento alcanza en 24 horas, una resistencia considerable; se requiere en obras donde es de mucha importancia la rapidez de ejecución. Es un cemento Portland cuyo clinker ha sido calcinado en forma más completa, más rico en cal y de moliendo muy fino.

CEMENTO PORTLAND DE BAJO CALOR DE ENDURECIMIENTO.

Las construcciones de grandes diques, en las que priman grandes bloques de cemento ha permitido el desarrollo de la elaboración de cementos de bajo y moderado calor de endurecimiento. Se han obtenido, disminuyendo en los cementos normales el porcentaje de los compuestos responsables de la producción de calor: silicato y aluminato tricálcico. Esa disminución se compensa con el aumento de silicato dicálcico y aluminoferrito tetracálcico, lo que a su vez provoca retardo en el desarrollo de las resistencias. Tales cementos se denominan "cementos de bajo calor de endurecimiento", que derivan de los cementos normales, en los que se disminuye solamente el porcentaje de aluminato tricálcico; moliéndolos finamente desarrollan resistencias como los cementos normales; producen el 10% menos de calor que éstos últimos.

CEMENTO PORTLAND PARA POZOS PETROLIFEROS.

Deben ser cementos que resistan determinadas temperaturas y fundamentalmente, determinadas acciones químicas. Son cementos con retardadores o aceleradores que fraguan a determinado tiempo, permitiendo su cómoda distribución, especialmente utilizados para aislar napas de agua o fisuras en los pozos.

CEMENTO PORTLAND BLANCO.

Es un cemento común, de materias primas muy puras, de bajo contenido en hierro. Debe estar exento de contaminaciones oscuras; con tal objeto, se lo calcina empleándose gas.

CEMENTO PARA ALBANILERIA.

Debe ser plástico, liso, de extendimiento libre; debe hacer una perfecta **ligazón** sin grietas de encogimiento. Puede contener pequeños ingredientes agregados para mejorar su plasticidad o para reducir su contracción.

En resumen: el proceso de elaboración del cemento Portland fué conocido en el año 1824, pero el producto obtenido ha sido mejorado a lo largo de años de estudio y experimentación. Sus usos se han extendido tanto que en la fecha es uno de los materiales principales en las actividades de la construcción. Se ha dicho que el consumo de cemento es un índice del adelanto de civilización de un país.

MATERIAS PRIMAS Y ELABORACION.

Las materias primas empleadas en la elaboración del cemento Portland son los materiales calcáreos que proveen el óxido de calcio y los materiales arcillosos que suministran la sílice, la alúmina y el óxido de hierro. Tanto unos como los otros existen en la naturaleza en varias formas constituyendo numerosas rocas. Pueden usarse también productos que derivan de ciertas industrias, principalmente residuos de fábricas de álcalis, y escorias de altos hornos.

La fuente de cal está constituida por calizas, margas, cretas y subproductos de la industria de álcalis, mientras que la de arcillosos lo es por arcillas, esquistos, pizarras, escorias de altos hornos.

Se conocen dos procesos de elaboración de Portland, según que las materias primas se muelan o se mezclen en condiciones húmedas o secas.

En el proceso por vía seca los materiales se trituran y se secan en secadores rotatorios; se mezclan en forma dosificada moliéndose por medio de molinos tubulares. El polvo obtenido se envía al horno de cocción.

En el proceso por vía húmeda la materia prima se prepara de otra manera; a veces se deslíe enteramente tanto la arcilla como la creta, otras, se deslíe una sola de las materias, fundamentalmente la arcilla.

En el primer caso, obtenida la papilla, se envía a molinos tubulares y una vez dosificada se cuece. En el segundo caso se deslíe la arcilla, mientras que la caliza se tritura y ambos junto con agua se vuelcan en molinos a tubos, de los cuales se obtiene una pasta fluída que alimenta a los hornos.

La mezcla dosificada de crudos se somete a una cocción a elevadas temperaturas, que provoca una serie de combinaciones favorecidas por el comienzo de fusión de algunos de los componentes de la mezcla. Esta cocción se verifica en hornos rotativos de acero, revestidos de material refractario de naturaleza adecuada, provistos de enfriadores también cilíndricos; la calefacción se hace con chorro de carbón pulverizado, fuel oil, gas o productos de molienda vegetal, de acuerdo a las posibilidades económicas. Los hornos tienen una pendiente de unos 4% hacia la zona de inyección del combustible; la mezcla, cargada por el extremo más elevado, se vá calentando gradualmente, produciéndose las reacciones físico-químicas que darán por resultado la clinkerización.

Las reacciones que ocurren durante el cocido son:

- 1) Evaporación del agua de la mezcla.
- 2) Eliminación del agua de la arcilla.
- 3) Disociación del carbonato de magnesio.
- 4) Disociación del carbonato de calcio.
- 5) Combinación de la cal y la arcilla.

Estas reacciones se yuxtaponen, siendo la última la reacción más importante. En la figura 1 puede observarse la distribución de las temperaturas en un horno de unos 60 m. de largo y sus acciones principales (fig.16)

COMPOSICION DEL CEMENTO

Aunque fundamentalmente se trata de tres o cuatro constituyentes, la composición del cemento es de por sí bastante compleja. Esos constituyentes se expresan, como en Mineralogía, por medio de la suma de óxidos o de derivados de ácidos silícicos hipotéticos o de ácidos aluminosilícicos. Esta forma de expresión no es exacta, pues los estudios sobre la estructura y combinación de los silicatos empleando el método de los rayos X, no han confirmado la existencia de dichos ácidos. Por lo tanto escribir un silicato mineral como combinación de los óxidos que lo componen, no sería correcto. Además se ha comprobado que las moléculas de esos silicatos está constituida por uniones silicio-oxígeno en forma de complejos, a veces, numerosos, donde cada átomo de silicio constituye un eslabón que une a dos átomos de oxígeno. Cuando en el compuesto figura Aluminio, éste se halla reemplazando al silicio. Los metales restantes, sodio, potasio, etc, etc, están unidos al oxígeno. Por otra parte se ha constatado que la unión silicio-oxígeno (SiO_2) no se separa del resto de la molécula, por eso los silicatos de este tipo no pueden dar nunca tales iones en solución. Sin embargo, la forma de expresión de estructura de silicatos como suma de óxidos es la más cómoda y la más apropiada para definir los constituyentes; de ahí la razón de su empleo frecuente.

En el cemento Portland, los compuestos que se forman por cocción, provienen de reacciones mutuas entre la cal, la sílice, la alúmina y el óxido de hierro, la magnesia

y los álcalis. Como la temperatura de elaboración no es la que corresponde a la de fusión total de los materiales, no pueden aplicarse conclusiones físico químicas, ya que la masa está desplazada del estado de equilibrio. Sin embargo se ha comprobado que ese desplazamiento no modifica cualitativamente las conclusiones que se obtienen considerando al clinker como un producto de equilibrio; solo variará las proporciones de los constituyentes.(1)

A continuación se indica brevemente las características principales de los óxidos que pueden ser considerados como componentes de los cementos y de los compuestos a que ellos dan origen.

OXIDO DE CALCIO.

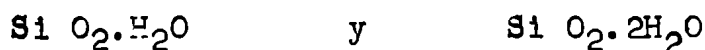
Proviene de la descomposición del carbonato de calcio. Es de color blanco amorfo. Tanto su densidad como la reacción con el agua depende de la temperatura de calcinación; la densidad varía entre 3,08 y 3,3 al aumentar dicha temperatura y el apagado es más violento cuanto menor es aquella.

OXIDO DE SILICIO.

La sílice se encuentra en el cemento, en forma combinada; proviene de la descomposición de la arcilla empleada. A temperatura ambiente es indiferente frente a compuestos químicos; pero sometida a altas temperaturas (como en la cocción del cemento) reacciona con las bases; entonces se comporta como un óxido de naturaleza ácida, dando origen a los silicatos.

La reactividad de la sílice depende de la superficie que presenta; se ha comprobado (2) que reducida a polvo impalpable, se transforma en ácido silícico coloidal por simple ebullición con agua.

Los compuestos hidratados de sílice son de naturaleza coloidal. Hay discrepancia sobre la composición de tales hidratos, pero las sales que resultan de ellos, se refieren a sílice mono y dihidratada; por ello se mencionan metasilicatos y ortosilicatos que provienen de los distintos ácidos:



OXIDO DE HIERRO.

Su presencia en el cemento Portland se debe a la presencia de hierro en la materia prima, arcilla o pizarra o su agregado. El óxido férrico calentado a 1100°C y a presión

atmosférica, se disocia formando soluciones sólidas de Fe_3O_4 en Fe_2O_3 .

Se conocen en la naturaleza compuestos hidratados, principalmente el monohidrato, del que sintéticamente se prepararon dos variedades: una amarilla y otra rojiza.

OXIDO DE ALUMINIO.

La alúmina existe en los cementos en forma combinada; proviene de la arcilla empleada. En la naturaleza se encuentra al estado puro, como corindón. En las combinaciones manifiesta carácter básico; con sílice se encuentra en las arcillas, y con óxido de hierro, titanio y sílice, en la bauxita.

Los compuestos hidratados, obtenidos por precipitación, tienen naturaleza coloidal. Hay discusiones sobre la composición de tales hidratos, salvo para el trihidróxido $Al(OH)_3$ ó $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. En el fraguado del cemento Portland no aparece el hidróxido de aluminio.

Los óxidos brevemente enunciados reaccionan entre sí y con los compuestos de magnesio, sodio y potasio, durante la cocción del cemento. Esas reacciones se verifican cuando la temperatura a que se somete la mezcla dosificada de materias primas corresponde al punto de fusión incipiente; el conjunto podrá entonces parecer homogéneo, sin haberse alcanzado la formación de algún compuesto definido, sino mas bien, alguna solución sólida o un cuerpo constituido por componentes limitados.

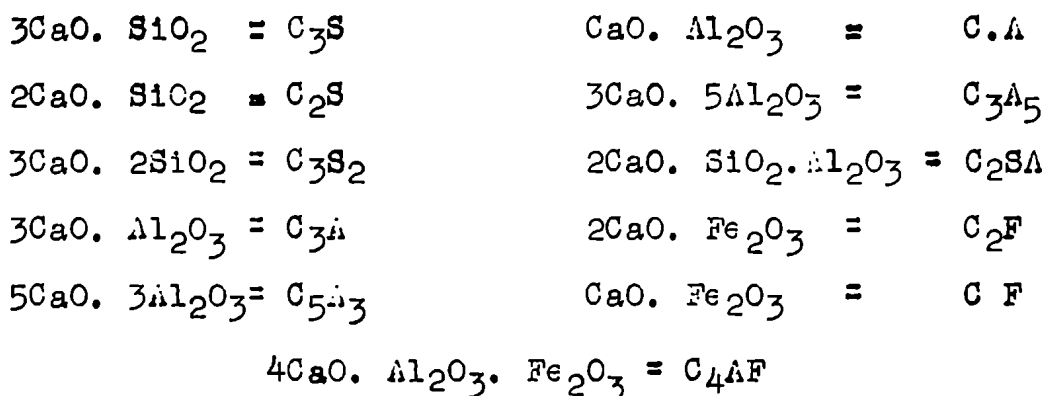
Las reacciones se pueden seguir **pass a pass** mediante el llamado "análisis térmico" construyendo además las curvas tiempo-temperatura. Pero como en las mezclas que tienen sílice, se producen fenómenos de sobrefusión que no permiten observar claramente los puntos que corresponden a los eutécticos, se realiza además el proceso inverso del método citado, o sea, calentando las mezclas en estudio a diversas temperaturas y "congelando" la masa resultante; vale decir, se aplica el método de "congelación del equilibrio" Se persiste en esta congelación hasta que se obtenga una masa vítrea, determinándose así la temperatura de fusión.

Los compuestos formados se individualizan por algunas propiedades ópticas, tal el índice de refracción,

la desviación del plano de luz polarizada, etc.

La representación gráfica de las curvas citadas anteriormente, limitan zonas de fases primarias, en las que algunos de los sólidos comienza a separarse por enfriamiento de la mezcla.

De acuerdo a un convenio reciente los principales constituyentes del cemento, se expresan abreviadamente de la manera siguiente:



Los compuestos que se indican a continuación son los que se encuentran en general en el cemento Portland. De ellos, hay algunos de naturaleza binaria, otros de naturaleza ternaria y aún cuaternaria.

SILICATO DICÁLCICO.

Corresponde al ácido ortosilícico de fórmula $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o sea $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Se conocen tres variantes de este compuesto: α , β y γ .

La variedad α es estable a más de 1420°C a menos temperatura se transforma en la variedad β , la que a su vez a menos de 675°C se transforma en la variedad γ . Las tres formas pertenecen a diferentes sistemas cristalinos manifestando distintas propiedades (3).

El pasaje de variedad α ó β a la γ está acompañada de un aumento de volumen del 10%; por ello al enfriarse la masa de ortosilicatos, se obtiene un conglomerado duro de variedades α y β pues la velocidad de enfriamiento es mayor que la de transformación en variedad γ . Por lo tanto a medida que esta transformación se produce, la masa aumenta de volumen y se resquebraja, dando lugar a la pulverización del conjunto.

SILICATO TRICÁLCICO.

Responde a la fórmula $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Es inestable a temperatura ambiente; pero es tan pequeña la velocidad de transformación que se lo puede considerar estable. Se pre-

senta como gránulos de poca birrefringencia.

Se descompone tanto por debajo de 1250°C como por encima de 1900°C , dando los mismos productos de disociación: silicato dicálcico y óxido de calcio. En este sentido parece ser el único compuesto que manifiesta tal carácter.

Es tal vez el compuesto más importante del cemento Portland.

ALUMINATOS DE CALCIO.

Se encuentra el aluminato tricálcico de fórmula $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, el trialuminato pentacálcico, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ y el monoaluminato de calcio, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Estos compuestos tienen mayor importancia en los cementos aluminosos.

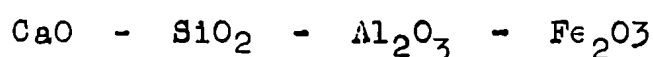
SISTEMAS TERNARIOS.

El compuesto ternario más importante es el aluminoferrito tetracálcico, también llamado brownmillerita, que ha sido muy bien estudiado por W.C.Hansen, L.T.Brownmiller y R.H.Boguc.(4). Además, es de primordial importancia el estudio de la relación de los óxidos de calcio, aluminio y silicio, por ser los que en mayor proporción intervienen en la composición del cemento; el diagrama de equilibrio está representado en la figura 2 en la que se representa la zona del cemento Portland (1).

En cuanto al aluminoferrito tetracálcico, pertenece al sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Se presenta en gránulos prismáticos de color rojizo. En el diagrama de equilibrio (fig.3) puede observarse un punto invariante a 1345°C en el cual existe equilibrio entre el C_4AF , el CaO y el C_3A ; esto demuestra la presencia del C_4AF en el Portland.

SISTEMAS CUATERNARIOS.

Los compuestos posibles pueden quedar encerrados dentro de un tetraedro regular, figurando en los cuatro vértices, los cuatro óxidos del sistema:



representado en la fig.4.

En dicho gráfico, corresponde a la zona del cemento Portland, el sistema: $\text{CaO} - \text{C}_2\text{S} - \text{C}_4\text{AF} - \text{C}_5\text{A}_3$. que aparece ampliado en la fig.5

En este sistema, cualquier mezcla que cristaliza presenta los cuatro sólidos que figuran en los vértices

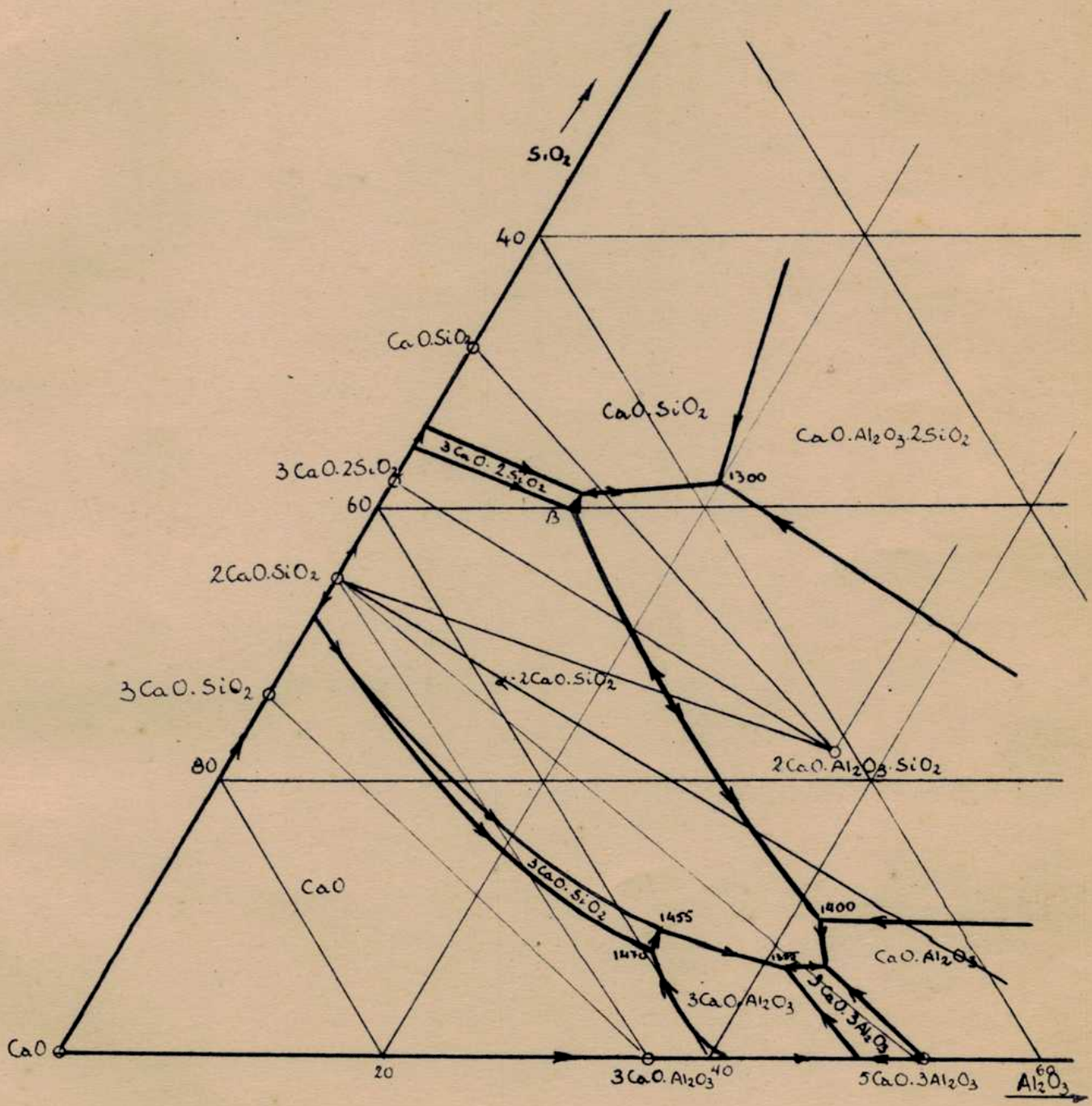


Fig 2 - Diagrama de equilibrio $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -

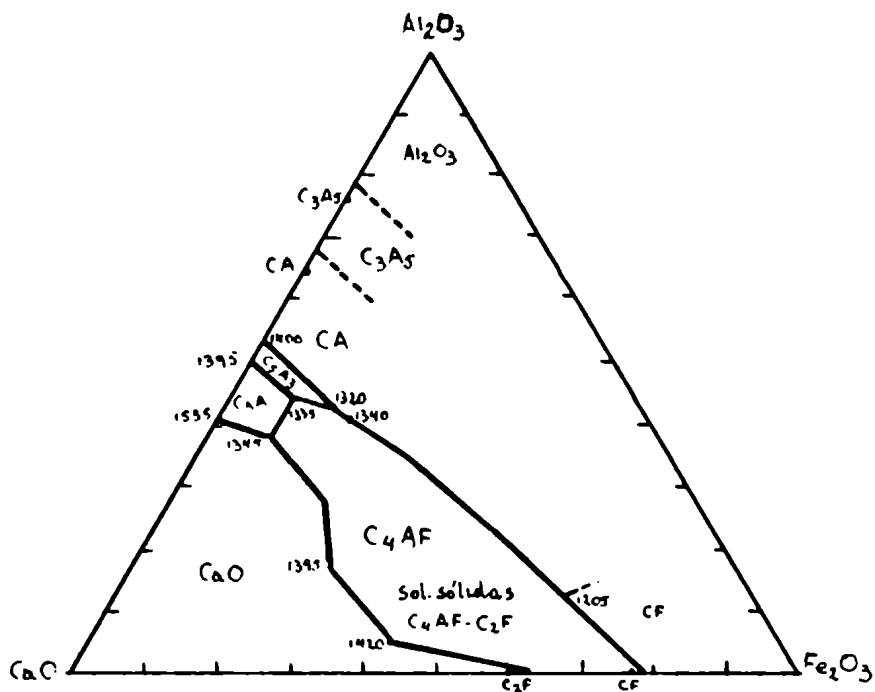


Fig 3- Sistema
CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃

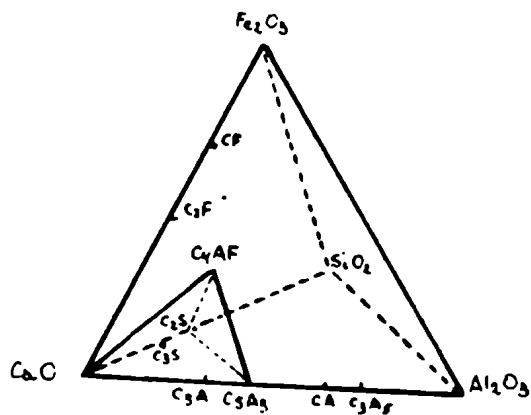


Fig 4- Sistema
CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃

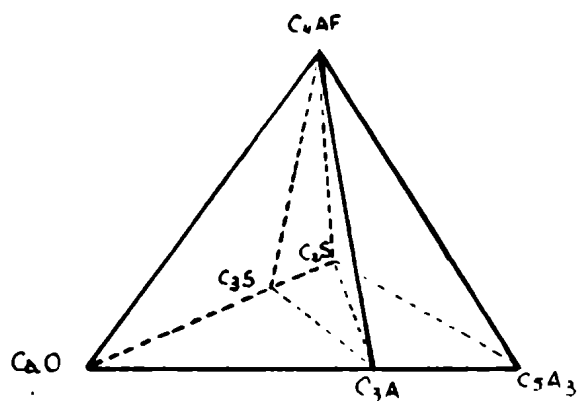


Fig 5- Sistema
CaO-C₃A₃-C₂S-C₄AF

del tetraedro. El tetraedro total $\text{CaO} - \text{C}_4\text{AF} - \text{C}_5\text{A}_3 - \text{C}_2\text{S}$. aparece dividido en tres tetraedros internos, por medio de dos planos: $\text{C}_4\text{AF} - \text{C}_3\text{A} - \text{C}_2\text{S}$ y $\text{C}_4\text{AF} - \text{C}_3\text{A} - \text{C}_3\text{S}$. Se ha comprobado que la zona de composición de casi todos los cementos Portland es la que corresponde al tetraedro $\text{C}_4\text{AF} - \text{C}_3\text{A} - \text{C}_2\text{S} - \text{C}_3\text{S}$.

LOS ALCALIS EN EL PORTLAND.

Se ha dicho anteriormente que los compuestos que aparecen en el Portland provienen de reacciones mutuas entre el CaO , la Al_2O_3 , la SiO_2 y el Fe_2O_3 , el MgO y los álcalis.

Los trabajos más importantes realizados hasta la fecha son los estudios del sistema $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (5) y del $\text{CaO} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (6).

El sistema $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ se halla representado en la figura 6.

Los autores han encontrado dos compuestos ternarios: el $3\text{CaO} \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ o sea $\text{C}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{A}_5$ y el $8\text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ o sea $\text{C}_8 \cdot \text{N} \cdot \text{A}_3$. El primer compuesto no se disocia ni funde a más de 1630°C ; es biáxico. El segundo se disocia en cal y líquido a 1508°C . Es también biáxico.

Solo tiene significación el compuesto C_8NA_3 . Puede observarse en el diagrama la vecindad del campo de dicho compuesto con el C_3A . No puede identificarse directamente ese compuesto por observación microscópica, puesto que está en pequeña concentración y además las propiedades ópticas son semejantes a las de otros constituyentes del cemento. Además la línea principal de difracción de rayos X presentada por el C_8NA_3 coincide con la del C_3A ; solo cuando la concentración de dicho compuesto es relativamente alta podría inferirse su presencia. Por eso que el estudio térmico solamente da las bases para establecer la naturaleza de los compuestos de soda. Aunque este método indica que el C_8NA_3 es estable en presencia de C_3S , C_2S y C_4AF y MgO , los autores aseguran para el Na_2O su existencia como tal compuesto ternario. En ese caso el Na_2O puede reemplazar algo de OCa en el C_3A formando el C_8NA_3 , aunque también el reemplazo puede efectuarse en el C_4AF o en los silicatos. Dicha cuestión para los compuestos

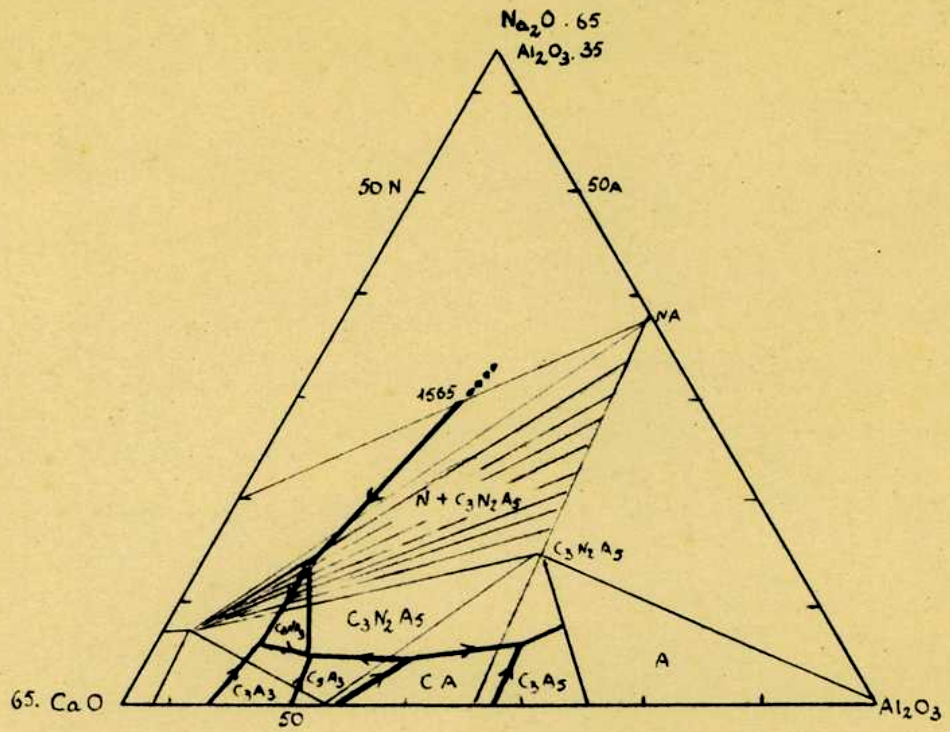
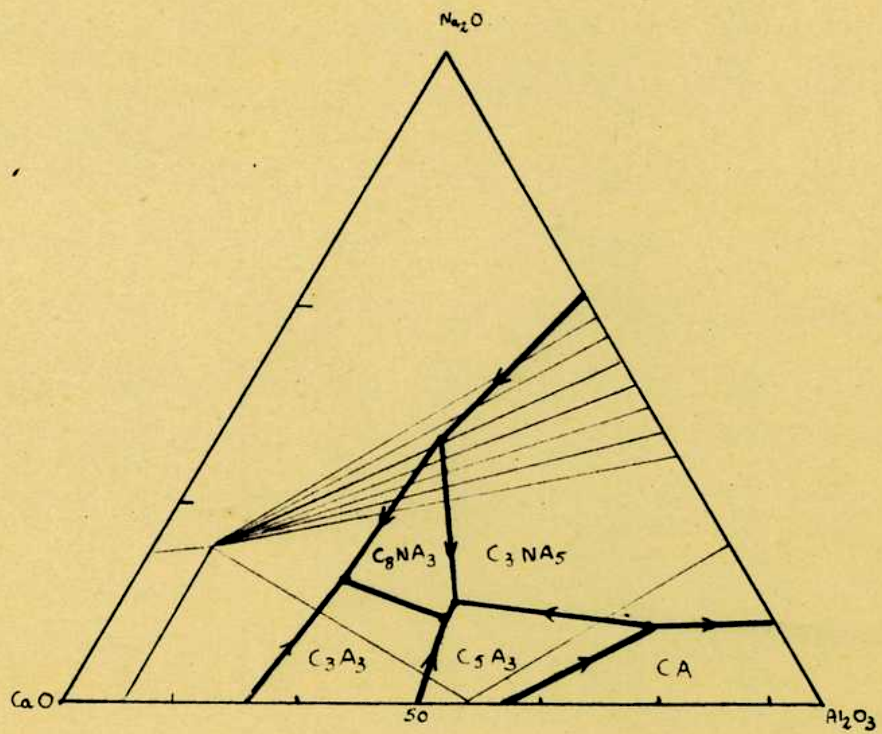


Fig 6- Sistema CaO-Na₂O-Al₂O₃



Fracción

de sodio no ha sido aún aclarada.

Se ha estudiado además el sistema binario $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, (7) encontrándose tres compuestos: el $2\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2$, el $\text{Na}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$ y el $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2$. El único posible en el cemento parece ser el $2\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, aunque es más probable la existencia de un silicato de sodio y calcio.

El sistema $\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ está representado en la fig.7. Brownmiller no ha encontrado ningún compuesto binario de $\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}$, pero en cambio, notó la presencia de dos fases en la observación microscópica de preparación de K_2O y Al_2O_3 calentados a unos 1650°C . Estas fases están formadas por K_2O y Al_2O_3 y $\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$. El $\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3$ cristaliza en sistema cúbico, como gránulos incoloros y redondeados, aunque a veces afecta la forma de octaedros perfectos. Es muy higroscópico. Está formado por 48.06% de K_2O y 51.94% de Al_2O_3 . Se observó además que el K_2O puede estar en solución sólida con el C_5A_3 ; el índice de refracción de esta solución varía con la concentración del K_2O ; cuando ésta es del 2% el índice es 1.593 mientras que el índice de refracción del C_5A_3 puro es de 1.608. El espectro de difracción de rayos X varía en forma regular con la concentración de K_2O en la solución.

En la fig.8 aparecen los puntos G y D que son quintuples, en los que hay tres sólidos, líquido y vapor. El punto G corresponde a una composición de CaO 39%, K_2O 5% y Al_2O_3 56% y en el que el equilibrio es entre el $\text{C}_5\text{A}_3 (+\text{K}_2\text{O}) - \text{CA}$ y KA .

El punto D es el eutéctico para $\text{C}_5\text{A}_3 (+\text{K}_2\text{O})$, C_3A y KA con una composición de 48% de CaO , 4,8% de K_2O y 47,2% de Al_2O_3 .

G.W. Morey, F.G. Kracek y N.L. Bowen (8) estudiaron el sistema $\text{CaO} - \text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, encontrando un silicato potásico-cálcico, al que asignaron la fórmula $\text{K}_2\text{O}.\text{CaO}.\text{SiO}_2$. Funde a 1630°C y forma un eutéctico con el C_2S .

No hay noticias de trabajos sobre mezclas más básicas que las ya enunciadas.

Los álcalis se encuentran como impurezas en las materias primas; durante la cocción del cemento, se vola-

5

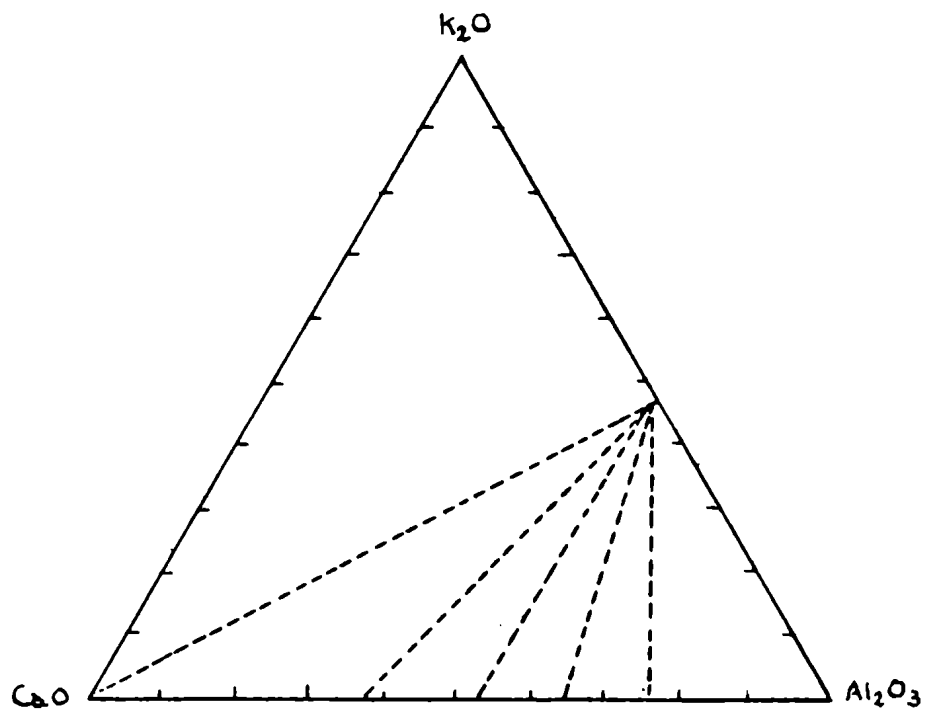
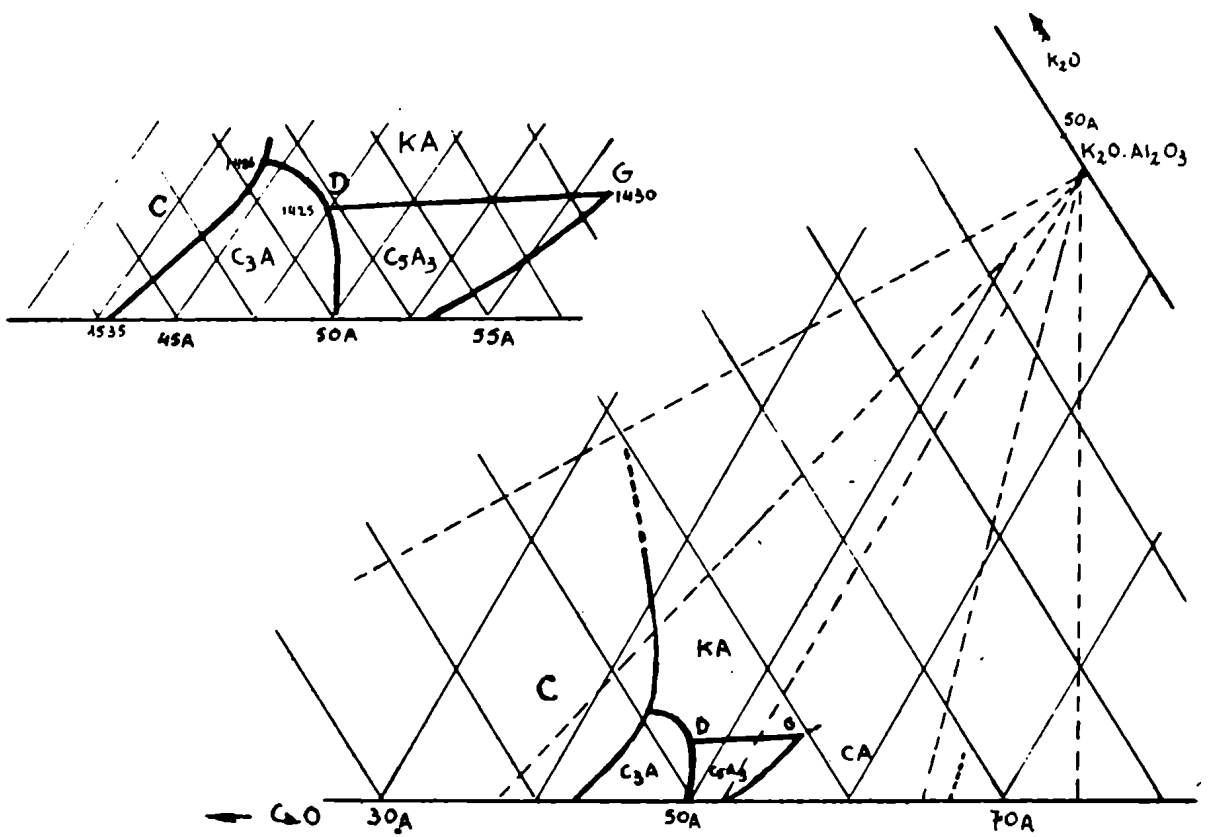


Fig 7. Cristalización en el sistema $\text{CaO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$



- Fig 8 -

tiliza la mayor parte de ellos, apareciendo en el polvo arrastrado del horno, en forma tal que se trató de aumentar su concentración por adición de feldespato al crudo, para poder utilizar el polvo como manantial de potasa.

Los álcalis provienen además de las cenizas del carbón utilizado en la cocción.

CONSTITUCION DEL CEMENTO.

Hemos dicho que los compuestos más importantes, en el equilibrio que se alcanza a partir del CaO , el SiO_2 , el Al_2O_3 y el Fe_2O_3 , son el C_3S , C_2S , C_3A , C_5A_3 y el C_4AF .

Por cocción de las materias primas, se obtiene el clinker del cemento o sea una vitrificación en la cual se funde hasta el 30% del total. En tales condiciones no pueden alcanzarse estados de equilibrio puesto que las reacciones químicas entre sólidos se operan con lentitud (dependen de las velocidades de transformación de fase sólida en líquida y de la velocidad de reacción entre ambas sustancias al estado líquido). Por lo tanto, debe considerarse el clinker como una mezcla íntima de varios sólidos. Esto aumenta la dificultad de identificación de los compuestos, puesto que cualquier reacción química específica de uno de ellos puede ser entorpecida o enmascarada por la presencia íntima de los demás.

Se ha recurrido a métodos basados en propiedades físicas para tener idea de la constitución del cemento Portland tales como examen óptico de materiales reducidos a polvo, ó de láminas delgadas de clinker (como examen de rocas), o superficies pulidas atacadas o no por ácidos, análisis por rayos X etc.

Guttman y Gille (9) han separado por centrifugación las materias sólidas de un clinker, aprovechando sus diferentes densidades, pero comprobaron que no puede obtenerse una buena separación, por la compenetración de un compuesto en el otro.

El estudio más interesante es el de la observación microscópica de láminas delgadas obtenidas de acuerdo a la técnica empleada en Petrografía.

Los primeros trabajos que se refieren

a la constitución del cemento fueron los de Le Chatelier y Törnebohm. Observaron cuatro clases de compuestos cristalinos a los que llamaron respectivamente alita, belita, celita y felita.

El más abundante era la alita; se presentaba como cristales rectangulares o hexagonales, biáxicos de poca birrefringencia. La belita tenía aspecto de granos oscuros bastante birrefringentes. La celita era de color amarillo anaranjado oscuro y muy birrefringente, mientras que la felita se presentaba incolora, y en forma de gránulos alargados de mucha birrefringencia. La celita formaba el material de relleno en la lámina de clinker. Además de estos cuatro tipos, Törnebohm describía otro mineral, material de relleno, vítreo incoloro de mucha birrefringencia. En cuanto a la composición de tales materiales, se indicaba:

Para <u>alita</u> (10).	SiO ₂	24.51%	Mn ₂ O ₃	0.1%
	TiO ₂	0.1%	CaO	70.84%
	Al ₂ O ₃	2.06%	MgO	0.92%
	Fe ₂ O ₃	1.23%	Na ₂ O	0.25%.

lo cual indicaba una composición molecular de:



Basados en los rontgenogramas, Brownmiller y Bogue (11) expresaron que en diversos clinkeres hallaron las proporciones siguientes:

C ₃ S	37%	41%	50%
C ₂ S	38%	35%	31%
C ₃ A	13%	13%	3%
C ₄ A.F	8%	7%	15%
MgO.	4.1%	3.1%	0.6%
CaO libre	0%	0.4%	0%

En cuanto a otros óxidos, tales como el FeO, el Fe₂O₃, el MnO, el MgO, TiO₂, Al₂O₃ y posiblemente los de potasio y sodio, pueden estar en soluciones sólidas en algunos de los compuestos citados. principalmente en el C₃S, puesto que Anderson y Lee (12) demostraron que es capaz de admitir pequeñas cantidades.

La belita y la felita corresponden al C₂S α y β respectivamente (13).

En cuanto a la celita su identificación es más difícil por ser material intersticial: se ha comprobado que

contiene hierro, asignándosele por tal causa la composición de C_4AF .

En resumen: la observación microscópica de láminas delgadas de clinker comprueba la presencia de los siguientes compuestos: C_3S de forma prismática y de color grisáceo por interferencia bajo nicoles cruzados; C_2S de aspecto granular, de colores variados, desde amarillo al rojo; cristales pardos y materia intersticial, anisótropos y pleocroicos; y materia intersticial parda opaca.

En la materia intersticial parda, deben encontrarse entremezclados los componentes secundarios con el C_3A y el C_4AF . De cualquier manera su composición ha de ser muy variada, pues es el líquido madre del que se separaron los tres primeros componentes.

PROCESO DE HIDRATACION DEL CEMENTO PORTLAND

Cuando de amasa cierta cantidad de cemento Portland con determinada cantidad de agua de manera de formar una pasta más o menos consistente, se verifican ciertas reacciones que dan lugar al fraguado y endurecimiento del cemento empleado, o sea, se desarrollan propiedades de hidráulidad.

Los componentes del cemento son anhídros, pero reaccionan con el ~~agua~~ agua añadida dando los hidratos correspondientes, solubilizándose cierta fracción de ellos y depositándose luego paulatinamente los sólidos disueltos de manera de mantener constantemente el equilibrio con los compuestos hidratados. La velocidad de reacción con el agua y la de formación de la solución depende tanto de la naturaleza como del estado físico de los componentes.

Se indica a continuación la hidratación de los principales componentes del cemento Portland.

a) HIDRATACION DE LOS SILICATOS.

Silicato tricálcico. Reacciona rápidamente con el agua dando solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y un silicato hidratado según la ecuación

$$3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + x\text{CaO} \cdot \text{y SiO}_2 \text{ aq.}$$

El final de la reacción se caracteriza por la separación de cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, quedando la solución saturada y en equilibrio con el silicato hidratado; si se reemplaza la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por agua, se vuelven a hidratar nuevas cantidades del silicato. Continuando con el proceso, se produce la hidrólisis completa del C_3S , obteniéndose finalmente sílice hidratada (14). Además, para que se verifique esta completa hidratación es necesario moler varias veces la masa a fin de obtenerse

nuevas superficies de ataque; puesto que los gránulos primitivos se recubren de una película de silicato hidratado que los preserva de ulteriores ataques del agua.

Se ha querido activar esta hidratación por calentamiento en autoclave, después de haberse endurecido el C_3S en agua durante 24 horas. Se ha comprobado (15) por métodos petrográficos que los productos obtenidos no son los mismos.

Silicato dicálcico. Tanto la variedad C como la β reaccionan con el agua dando una masa que va fraguando sin tiempo definido, sino lentamente a través de varios días. El silicato dicálcico β no fragua ni endurece cuando se amasa con agua.

Los gránulos primitivos de las variedades C ó β presentan con el tiempo una capa de un silicato hidratado amorfo, pasando a la solución pequeña cantidad de $Ca(OH)_2$; si la relación agua:sólido es algo elevada no se forman cristales de $Ca(OH)_2$.

El gel que se forma durante la hidratación de la variedad β , cristaliza como $C_2S \cdot nH_2O$ cuando se lo somete a alta presión y temperatura (15).

b) HIDRATACION DE LOS ALUMINATOS.

Klein y Phillips (29) declaran que todos los aluminatos anhídros tratados con exceso de agua sobre porta-objetos, muestran al microscopio cristales birrefringentes hexagonales, al mismo tiempo que separan alúmina gelatinosa. En el caso del aluminato tricalcico aparecen los cristales pero contrariamente no la alúmina. Afirman que éste aluminato reacciona directamente con el agua y los óxidos calcáreos se desdoblan en C_3A y Al_2O_3 . El C_3A se comporta en forma análoga al cemento Portland cuando se amasa, aunque requiere mayor cantidad de agua para adquirir igual plasticidad. El fraguado comienza y termina en pocas horas. Los cristales hexagonales que se forman, al cabo de varias semanas dan la variedad isométrica $C_3A \cdot 6H_2O$.

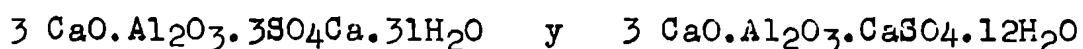
c) HIDRATACION DEL ALUMINOFERRITO TETRACALCICO.

El fraguado de éste compuesto es parecido al del C_3A pero sin fraguado relámpago. Comienza a los treinta minutos con desprendimiento de calor. En forma rápida se forman las plaquitas hexagonales de C_3A hidratado, que pasan a formar la

variedad isométrica $C_3A \cdot 6H_2O$. Como no queda cal libre, se admite la existencia de un ferrito monocálcico hidratado, que se precipita, sobre los gránulos no atacados de C_4AF , como un compuesto de color rojo y amorfo.

El yeso ejerce una acción marcada sobre esta hidratación, puesto que se forma sulfoaluminato de calcio, que aparece en forma de agujas.

Los sulfoaluminatos conocidos se producen por acción del sulfato de calcio sobre soluciones de aluminatos de calcio. Ellos corresponden a:



El primero de ellos existe en la Naturaleza; parece ser que se produce durante el fraguado del cemento. El segundo también es posible que se forme durante el fraguado, pues los álcalis presentes son suficientes para dar un pH óptimo para su formación.

Análogo a los sulfoaluminatos, se ha citado un sulfoferrito de fórmula $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3 CaSO_4 \cdot H_2O$ (16)

De todos los compuestos hidratados integrantes del cemento Portland, los más importantes son el $Ca(OH)_2$, el $CaSO_4$, los silicatos de calcio, los aluminatos de calcio, los sulfoaluminatos y los cloroaluminatos.

El hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$ se presenta en cristales de forma de prisma hexagonal; su solubilidad disminuye con la temperatura y con la basicidad del medio.

El sulfato de calcio, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, son agujas o prismas monoclinicos; la solubilidad disminuye después de los $40^\circ C$ y más aún si hay CaO presente.

Los silicatos de calcio hidratados son numerosos y la literatura muestra la inseguridad de su estudio. Parece no haber seguridad sobre su obtención a partir de la reacción de silicatos anhidros y agua a temperatura ordinaria. En cambio según Le Chatelier, se obtiene por acción del agua de cal sobre gel de sílice (se obtuvo uno i puro). Se realizaron sobre él muchos ensayos: si se añade agua se disuelve se formando cal hasta

una concentración de 0.07 g de CaO por litro y un pH de 10.5 a 11; si se le coloca en solución que contenga más de 0.07 g de CaO por litro, absorbe cal (17) dando la relación cal:sílice mayor que 1. Se ha visto (18) que el contenido en cal aumenta según la concentración de la solución, pudiendo llegar la relación anterior al valor de 2.

Respecto al C_3S se ha encontrado (14)(19) que en su levigación con agua cede fácilmente una molécula de cal pero luego son más difíciles ulteriores separaciones, como sucede con el C_2S , de tal manera que se asigna al compuesto hidratado del C_3S una proporción de cal próxima a 2 con respecto a la sílice. La confirmación se encontró en un trabajo de Klasse y Kühl (20) que por precipitación de una solución de SiO_3Na_2 con $(NO_3)_2Ca$ había obtenido una relación, para el silicato de calcio sólido, de $\frac{\text{cal}}{\text{sílice}} = 1.8$. Teniendo en cuenta que este sólido es una mezcla de varios silicatos, puede admitirse la existencia de un silicato de relación $\frac{\text{cal}}{\text{sílice}} = 2$.

Se conocen varios aluminatos de calcio hidratados; todos ellos, excepto el $C_3A \cdot 6H_2O$ que cristaliza en el sistema cúbico, se presentan como agujas o como plaquitas hexagonales. Del silicato tricálcico se conocen tres hidratos con 6, 12 y 18 moléculas de agua. (este último para algunos autores posee 21 moléculas de agua). Lafuma (21) encontró que el aluminato tetracálcico cede cal si se halla en una solución que no llegue a contener 1.08 g de CaO por litro; forma entonces el aluminato dicálcico hidratado. Los aluminatos están caracterizados por su límite fijo de hidrólisis.

EL ORDEN Y LA VELOCIDAD DE HIDRATACION.

El compuesto que primeramente reacciona hidratándose, cuando se efectúa el amasado con agua del cemento, es el aluminato tricálcico; le sigue el silicato tricálcico y finalmente el silicato dicálcico. Como consecuencia de ello se infiere que las velocidades de hidratación serán: elevada para el C_3A y C_3S y lentas para los demás. Se ha encontrado que para el C_3A la hidratación se completa a las 24 horas; para el C_3S se aprecia bien a los 7 días y para el C_2S se aprecia a plazos mayores. Estos valo-

res varían cuando esos compuestos son integrantes de un cemento, vale decir, cuando están en presencia de yeso; algunos autores (22) han hallado que el yeso acelera la velocidad de hidratación del C_3S .

TEORIA SOBRE EL FRAGUADO Y EL ENDURECIMIENTO

Se entiende por fraguado del cemento el pasaje de masa plástica, obtenida por un conveniente amasado con agua, al de pasta quebradiza que se desintegra si se desea moldearla. Esta masa, a partir de ese momento, va adquiriendo consolidación y desarrollando resistencias hasta alcanzar finalmente la dureza de una piedra. No puede negarse que mientras duren ambos procesos se llevan a cabo reacciones de hidratación de los compuestos que constituyen el cemento.

Dos tipos diferentes de teorías tratan de explicar la complejidad de tales fenómenos.

La más antigua interpretación corresponde a Le Chatelier, que atribuye el fraguado y endurecimiento a la trabazón de los cristales que se forman durante la hidratación de los componentes. Para él, una mezcla hidráulica da con el agua un sistema inestable; el sistema estable está constituido por un hidrato de dicha mezcla o por un sistema de compuestos hidratados. Según la Termodinámica, la solubilidad del sistema estable es inferior a la del inestable. Por lo tanto con cantidad de agua suficiente para disolver el sistema inestable se formará una solución que se saturará paulatinamente, alcanzando el límite de saturación del sistema estable (hidrato ó hidratos) pasado el cual se producirá una cristalización espontánea, que provoca el fraguado. La separación de una parte del sistema estable permite que la solución pueda disolver nuevas cantidades del sistema inestable (mezcla cemento-agua), repitiéndose el proceso hasta la transformación total del sistema primitivo.

Frente a esta explicación del fraguado, Michaëlis presentó su teoría basada en una idea de Zulkowsky (23): en el fraguado se produce una alteración de la forma y el volumen de los granos, tornándose la masa floculosa y coherente.

El cemento Portland, suspendido mucho tiempo en agua, da una masa gelatinosa, amorfa que más tarde endurece, disminuyendo su volumen. Según esta teoría hay semejanza de comportamiento con el gel de sílice obtenido por precipitación de una solución de silicato de sodio con ácido clorhídrico. El gel se contrae poco a poco, eliminando agua por el fenómeno llamado sinéresis, hasta que el coágulo contiene alrededor de 90% de agua. Si se continúa la eliminación de agua, se llega al "punto de opacidad" determinado por la pérdida de transparencia del conjunto. Una vez alcanzado este estado, el gel no se contrae más; por lo tanto ulteriores eliminaciones de agua, dejan en la masa verdaderos poros vacíos; al final del proceso ésta presenta un aspecto vítreo y duro; tal es el agáta o pedernal.

Según Michaëlis, al amasar durante cierto tiempo el cemento con agua, algunos compuestos, debido a la hidratación y a la poca solubilidad de sus hidratos, forman soluciones sobresaturadas; luego, esos compuestos hidratados, súbitamente coagulan alrededor de los gránulos que constituyen el cemento. El gel está constituido por silicato de calcio hidratado, aluminato de calcio hidratado, sulfoaluminatos, aluminato y cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Este gel elimina progresivamente el agua, pasando a formar una masa de consistencia cada vez más dura. En este sentido, el autor compara el fenómeno con el que se produce en una esponja y agua: la masa de cemento absorbe agua por presión osmótica; las paredes de cada partícula reaccionan con ella formándose así el hidrogel. Y análogamente, como en la esponja, se pueden aglomerar sus partículas por presión, desalojando el agua que la impregnaba; el hidrogel elimina el agua por sinéresis. Para Michaëlis el endurecimiento bajo el agua estaría provocado por una especie de "succión" interna del agua que permitiría a ésta llegar a los núcleos anhidros.

El comportamiento del cemento Portland fraguado se asemeja al de los coloides rígidos, aún cuando contiene algunos compuestos cristalinos. Por ello la mejor explicación se obtiene a partir de la teoría de Michaëlis. A pesar de ello hoy se han modificado las ideas de Le Chatelier y ambas teorías y otras que se han elaborado en base a ellas, están en discusión.

Baykoff (24) modificó las ideas de Le Chatelier, introduciendo el concepto de tres etapas en el proceso de fraguado: disolución, coloidación y cristalización. Durante la primer etapa, el líquido se satura poco a poco con fracciones de distintos componentes solubles del cemento. Diversas reacciones químicas producidas entre los constituyentes, darían origen a la segunda etapa; como su nombre lo indica, se forma una masa de naturaleza coloidal. Finalmente, el gel pasaría paulatinamente al estado cristalino, desarrollándose las resistencias propias del cemento endurecido.

Tutomu Maeda (25) opina que el fraguado se verifica, como expresa Le Chatelier, por una cristalización en el seno de una solución sobresaturada con respecto a ciertos constituyentes del cemento; pero el endurecimiento según él, no estaría provocado por la trabazón de dichos cristales sino por una capa acuosa adsorbida sobre la superficie. (26)

Forsén observó que cuando el fraguado ocurre en forma rápida los aluminatos y los silicatos del cemento pasan aceleradamente a la solución, encontrándose poco Ca(OH)_2 disuelto. Se forma un precipitado gelatinoso de sílice e hidróxido de aluminio. Inversamente, cuando el fraguado es del tipo normal, la concentración de Ca(OH)_2 en la solución es alta, disminuyéndose la solubilidad de los aluminatos. Forsén indica que el endurecimiento progresa por la formación de una solución sobresaturada de la que disminuye luego la presencia de silicato de calcio hidratado por separación bajo la forma microcristalina. Esta acción se retarda cuando los gránulos son rodeados de un film protector que contiene sal de C_3A con sales de calcio ó C_4AF .

En resumen: podemos explicar en forma breve los cambios posibles de estado del cemento durante el fraguado y endurecimiento. Los granos son atacados por el agua de amasado formando una masa amorfa de aspecto gelatinoso, dentro de la cual se encuentran ciertos elementos cristalinos; la transformación de este gel es lo que en un principio determina las propiedades del cemento fraguado. Conservado en ambiente húmedo no sufre variaciones apreciables de volumen, pero se contrae en forma irreversible cuando se reduce el contenido de agua por secado. Esta forma debe ser considerada la más estable y a ella tiende

constantemente. A través del tiempo puede sufrir ciertas alteraciones, principalmente el aumento de tamaño de las micelas del gel de silicato, hasta alcanzar el de los cristales.

Koyanagi (28) observó microscópicamente el cemento durante el fraguado y el endurecimiento. Lo fundamental es la presencia de muchos cristales de distintas clases y composición. Durante el proceso de fraguado no son muchos los que se forman, pero en los cementos endurecidos aparecen mucho más desarrollados. Observó que en los cementos de alta resistencia inicial, el crecimiento empezó enseguida, aunque el número y tamaño de los cristales es semejante al de los cementos normales. Para él, tienen mucha importancia en el proceso de endurecimiento, los cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

El fraguado del cemento comienza con la hidratación de los compuestos aluminosos y con la formación de los sulfoaluminatos; contribuye también al fraguado inicial la hidratación del C_3S . Además, la velocidad de hidratación depende del porcentaje en que se hallan los componentes, cada uno de los cuales reacciona en forma característica con el agua, y de la superficie específica del cemento.

La rapidez del fraguado (medido en forma arbitraria por el tiempo transcurrido entre el amasado y el momento en que la pasta resiste una determinada presión) está en relación directa con el contenido de alúmina y de óxido de hierro. Por otra parte influyen diversos factores de orden químico; en primer lugar la cantidad de sulfatos, según las normas británicas, no debe exceder el 2.75% (para el pliego nacional de 2.5% expresado como SO_3) pues se ocasionaría expansiones lentas en el cemento fraguado; algunas de ellas son retardadores cuando actúan en dosis pequeñas y aceleradores en mayor cantidad; además su acción a veces está subordinada a la composición del cemento.

En los últimos años se ha dado importancia a los álcalis, pues se encuentran formando parte de compuestos, de los que fácilmente se desprende cierta fracción pasando al agua de amasado; de allí que el curso de la hidratación de los otros componentes y por lo tanto el fraguado, presentara ciertas modificaciones. Cuando el cemento se amasa con gran cantidad de agua, la influencia de los álcalis es pequeña, casi nula;

pero si la dosis de agua es reducida, como ocurre en el empleo práctico del cemento, la concentración de los álcalis en la solución se hace evidente e influye sobre la solubilidad de los demás integrantes, especialmente la cal.

TRADUCCION DEL TRABAJO QUE SE TOMO POR GUIA
DE ESTA INVESTIGACION.

Los doctores Tutomu Maeda y Ryûzô Syôzi publicaron en el número del 10 de Diciembre de 1933, volumen 23 páginas 137 a 152 del "Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research" (Komagone, Hongo, Tokyo) el siguiente trabajo: "La fase acuosa de cemento Portland en la proporción de mezclas prácticas" (en esperanto)

A continuación se explica el fundamento, método operatorio y resultados de esta investigación.

Para considerar la reacción entre cemento Portland y agua, debe conocerse la constitución del clinker, tarea difícil y lenta como demuestra la bibliografía. Nosotros estudiamos la constitución de la fase acuosa en una mezcla de cemento durante el endurecimiento, aunque los cambios en ella no pueden indicar las reacciones que se producen. Las investigaciones sobre el tema fueron realizadas anteriormente por algunos autores, pero con un defecto general: emplean una cantidad grande de agua que no se cumple en la práctica, pudiendo ocurrir las reacciones de otra manera.

El interés fundamental reside en la SiO_2 , principalmente cuando la cantidad de H_2O es pequeña, como se verá más adelante, por tal razón se estudió la concentración de SiO_2 , Ca^{++} y SO_4^{--} en la fase líquida, empleando 27% de agua. En tales determinaciones, por casualidad, se descubrió que la alcalinidad, a causa de las combinaciones alcalinas, es notablemen-

te grande. Por eso la atención se desvió hacia la alcalinidad de la fase acuosa, estudiándose también el fenómeno de disolución acuosa de las combinaciones alcalinas en el cemento.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Cuando la proporción de agua en la mezcla era pequeña, se extrajo mediante un ultrafiltro de alta presión hecho por Kretz-Göttingen, filtrándose la solución después de un tiempo definido; pero como en la masa se producen fisuras por las que escapa el aire sin producir arrastre, fué empleado también un filtro a mano. La parte principal del aparato está hecho de latón estañado pudiendo resistir 125 atmósferas de presión; el volumen donde se introdujo la mezcla es de 250 cm³ y la superficie filtrante ocupa 32 cm². En la parte inferior hay una placa de filtración con muchos agujeros pequeños; sobre esta se colocó un par de papeles de filtro (Tôyô 131) algo humedecidos y en algunos casos, membranas filtrantes según Zsigmondy-Bachmann interpuestas entre dos papeles de filtro común.

La solución se recogió en frascos provistos de torres con KOH para evitar la acción del carbónico del aire.

En algunas extracciones se colocó el aparato en un termóstato a 25°C. Además para comprobar cualquier variación de temperatura dentro del aparato, mediante una termopar de plata constatan colocado en el centro de la masa y otro en "Mobiloil B" empleado como base, controlaron toda variación por medio de un galvanómetro de Leeds y Northrup, telescopio y escala. Por este método, en el espacio de 6 h.20 min. comprobaron dos elevaciones alternadas de temperaturas en el interior de la mezcla colocada en el aparato dentro del termóstato a 25°C, cuyo máximo fué de 2°C.

Para el análisis de la solución emplearon los siguientes métodos:-

SiO₂; por el método del HCl; en algunos casos con HF probaron la sílice recogida.

Fe₂O₃ + Al₂O₃; por el método del amoníaco.

Ca⁺⁺; por el método del oxalato; calcinando a 450° y pesándolo como CO₃Ca.

SO₄⁻; como BaSO₄.

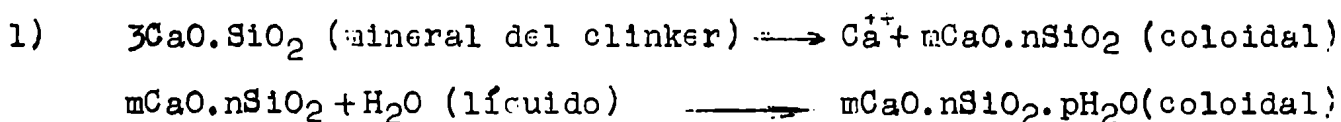
OH ; por HCl N/10; los indicadores fueron: fenolftaleína y rojo de metilo. En algunos casos heliantina.

Na K; como $\text{CaNa} + \text{CaK}$. Luego el K^+ como cloroplatinato.

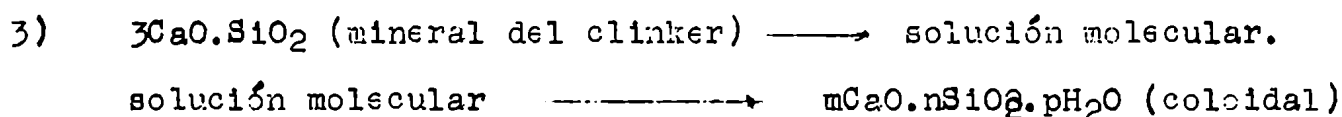
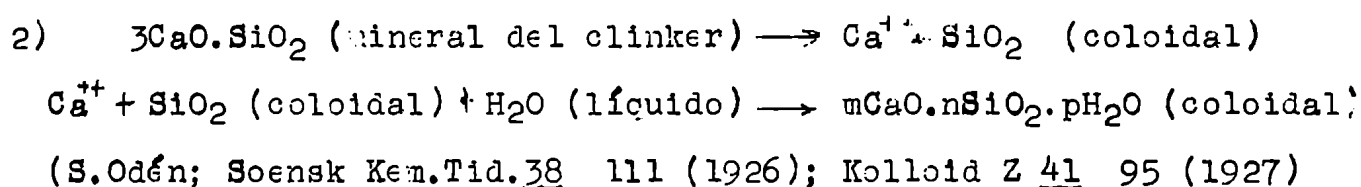
I) EL CONTENIDO DE SILICE EN LA FASE ACUOSA
EN EL CASO DE 27% DE AGUA.

A pesar de los trabajos efectuados hasta ahora, no existe un concepto definido acerca de la reacción del cemento con el agua. Se atribuye la mayor importancia al C_3S . El mecanismo de la reacción de este silicato con el agua es incierto, aún cuando Kùhl y Wang Tao (Zement, 21 - 105-120-134 y 165 (1932) estiman que rápidamente el CaO del Ca_3S pasa a la solución quedando Ca_3S_2 en forma sólida hidratada.

No se conocen experiencias para el caso de pequeñas cantidades de agua. Según nuestro parecer la reacción del Ca_3S con el agua puede ser considerada de diversas maneras:



Hay duda sobre si los iones Ca^{++} participan en la reacción entre el $m\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2$ y el H_2O (A. J. P. Wan der Burgh Chem. Weekblad 29 616 (1932); Chem. Abstr. 27 582 (1933))



De los tres conceptos anteriores, el primero es similar al de Kùhl. Para demostrar los conceptos anotados determinamos SiO_2 en una cantidad pequeña de solución a 27% de agua, porque su existencia nos puede en algo aclarar el mecanismo de la reacción. El cemento empleado en estos experimentos fué fabricado por una compañía japonesa; lo llamamos cemento A, cuya composición es la siguiente:

CO_2	0.346%	Al_2O_3	5.41%
CaO libre	1.16%	Fe_2O_3	2.98%
CaO combinado	64.77%	SO_3	1.09%
SiO_2	23.64%		

Los dosajes de CaO combinado (contiene carbonato), SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 fueron hechos por Yamane. El CO_2 se determinó por absorción con solución de KOH, después de desprenderlo por HCl. La cal libre por el método del ácido benzoico [G.E. Bessey: I. Soc. Chem. Ind. 49 360T (1930)], [H. Rathke: Zement 20 651 (1931)]. Para evitar formación eventual de cal por descomposición del silicato de calcio, calentamos el cemento a 450° ; por ello el porcentaje de cal libre se refiere solamente a CaO y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y no al CaCO_3 . El agua empleada era destilada y hervida para eliminar carbónico.

Primeramente efectuamos experimentos de comparación sin emplear cemento:

TABLA II

No.	8	9	10	6
Condición.	Solamente agua. Pt.	Solamente agua. Porcelana.	Solamente agua. Pt	Arena normal agua=200:200g
Solución (g)	40g	40	100	102
SiO_2	0,1	0,2	0,2	0,9
Errores	W	W.P.	W.	W.P.
SiO_2 correg.	0	0	0	0.4

Los números 8 a 10 dan los errores en SiO_2 introducidos por empleo del H_2O y otros reactivos (W) o por empleo de porcelana (P). El del agua fué de 0,1 mg en 40 g de solución y el de la porcelana de 0,1 mg en 40 g de solución; el No.6 indica el error obtenido al dejar la arena durante 24 h. en agua a 14° $15,4^\circ\text{C}$. El error corregido 0,4 se expresa por 8.

La tabla III indica los resultados obtenidos empleando cemento.

Se expresa por O el papel de filtro y por M membrana filtrante.

Como puede observarse en " SiO_2 corregida (mg)" las cantidades son vestigios o nula, no influyendo el tipo de filtro.

Empleando arena normal, resultó: (b)

TABLA III

Número	4	5	7	11
Filtro	0	M	0	0
Tiempo (h)	12	12	12	12
Temp. (°C)	16,2-17,2	15,8-16,7	15,2-16,2	16,6-18,0
Presión (atm)	20	30	22	25
Duración de ll (min)	8	10	8	8
Solución (g)	35,25	33,10	111,15	34,60
SiO ₂ (mg)	0,6	0,4	0,8	0,3
Errores	W.P.	W.P.	W.P.	W
SiO ₂ correg.(mg)	0,4	0,2	0,2	0,2

TABLA III
(contin.)

Número	1	2	3	12(b)
Filtro	M	0	M	M
Tiempo (h)	20	24	24	24
Temp. (°C)	17,5-19,0	16,0-17,5	16,8-18,2	16,9-19,6
Presión (atm)	25	35	50	20
Durac.	8	8	8	8
Solución	18,30	21,95	22,70	40,00
SiO ₂	0,1	0,1	0,3	0,2
Errores	W.P.	W.f.	W.P.	W.S.
SiO ₂ correg.	0	0	0,2	0

La relación cemento: arena: agua = 150:450:72, o sea 12% de agua en relación al cemento + arena y 48% de agua en relación al cemento.

En otras palabras: si existiese SiO₂ en la fase líquida, atravesaría el filtro de membrana mientras que la de la fase sólida no puede atravesar el filtro de papel. No podemos extraer ninguna conclusión de esos experimentos, que nos aclaren la reacción del C₃S; sin embargo, es cierto que no produce el C₃S una solución sobresaturada medible. Por tal razón no consideramos

la SiO_2 en los siguientes experimentos. Además probamos la existencia de Fe_2O_3 y Al_2O_3 en la solución. El resultado es el siguiente:

TABLA IV

Número	44	43	14	15(a)
Filtro	0	0	0	0
Tiempo (h)	2	5	17	24
Temp. (°C)	-	-	17,5-19,5	17-21,2
Presión (atm)	a mano	a mano	25	-
Solución (g)	22,387	14,556	23,95	20,50
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (mg).	0,1	0	0,2	0,3

a) cemento:arena:agua = 150:450:72 g.

Los valores de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ no fueron corregidos. También se encuentran en pequeña cantidad.

II) LA CANTIDAD DE Ca^{++} Y SO_4^- EN LA FASE ACUOSA
EN EL CASO DE 27% DE AGUA.

Determinamos Ca^{++} y en algunos casos SO_4^- en la solución.

Primeramente se usó cemento A; el resultado es el siguiente:

TABLA V

Número	45-46	47-48	33	34
Tiempo (h)	2	5	5	5
Temp. (°C)	-	-	18,0-18,5	16,5-18,5
Presión (atm) (8 min)	a mano	a mano	a mano	a mano
$\frac{\text{mM}}{1000}$ • g. sol	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ca}^{++} \\ \text{SO}_4^- \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ca}^{++} \\ \text{SO}_4^- \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ca}^{++} \\ \text{SO}_4^- \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ca}^{++} \\ \text{SO}_4^- \end{array} \right.$
	25,03	24,87	-	-

Número	36	30	31	32	39	17 ^c	18 ^d	19 ^e
Tiempo (h)	5	10	10	10	10	18	18	18
Temp. (°C)	14,5-15,5	19,5-21	19-20	19-20	15-16	16,5-19-5	18-19,5	16,5-18,5
Presión (8 min)	a mano	12	12	10	--	20	25	25
$\frac{\text{mM}}{1000}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ca}^{++} \\ \text{SO}_4^- \end{array} \right.$	--	8,793	8,709	9,859	--	9,023	8,519	9,015
	27,78	--	--	--	2,208	--	--	--

Número.	41,42	22,23	24,25	26,27	28,29	37,38
Tiempo (h)	18	24	24	24	24	24
Temp. (°C)	18-19,5	17-19	16-20	15-19	16-19,5	15-16,5
Presión (8min)	25	25	25	27	25	25
Ca ⁺⁺	9,832	8,435	7,910	7,330	8,729	8,572
SO ₄ ⁻	0,1753	--	--	--	--	0,2491
	$\frac{\text{mM}}{1000}$					

(c) papel de filtro humedecido sobre membrana.

(e) filtros de papel dos veces humedecidos después de algo secos.

(d) dos papeles de filtro humedecidos.

Los valores nos expresan que el CaSO₄. 2H₂O ó CaSO₄ 1/2H₂O y posiblemente CaO ó Ca(OH)₂ se disuelven. Entre 5 y 10 horas la concentración del SO₄ se hace menor rápidamente, por formación de sulfoaluminato de calcio. Por otra parte la concentración de Ca(OH)₂ se hace poco a poco menor por aumento de la concentración de hidróxido alcalino como veremos más adelante.

Se hicieron investigaciones sobre otros dos cementos, llamados B y C, cuyas composiciones figuran en la table VI.

TABLE VI

Muestra	B	C
Pérdida por calc.	1,50	1,69
CaO libre	1,49	1,40
CaO combinado.	64,68	63,74
SiO ₂	21,79	21,10
Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	8,08	8,13
SO ₃	1,11	1,39
Na ₂ O	0,32	0,30
K ₂ O	0,17	0,21

El resultado de esta serie fué el siguiente:

TABLA VII

Número	55	56	57	51	53	50	52	49	54
Muestra	B	B	B	C	C	C	C	C	C
Tiempo (h)	3	3	3	3	3	6	6	8	12
Presión (atm)	mano	mano	mano	mano	mano	10	--	40	35
$\frac{\text{mM}}{1000}$ g. Ca ⁺⁺	33,23	--	--	23,13	23,94	18,77	21,77	7,966	5,622
$\frac{\text{mM}}{1000}$ SO ₄ ⁻	17,99	17,13	--	40,87	42,32	39,71	44,60	7,341	0,5920

Estos cementos se comportan en forma diferente. El cemento B elimina más Ca⁺⁺ y menos SO₄⁻. Una diferencia importante es que al principio la concentración de SO₄⁻ es mayor que la de Ca⁺⁺ en el cemento C y en el A. Esto sucede posiblemente porque el OH⁻ y el Ca⁺⁺ reaccionan, haciendo quedar un exceso de SO₄⁻ en solución; por tal razón parece que se encuentra sulfato alcalino.

III) LA INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE AGUA

Las concentraciones de los constituyentes de la fase acuosa, dependen de la cantidad de agua.

Aún cuando en el caso de B el tiempo es diferente, parece no haber un cambio grande durante estos tiempos.

TABLA VIII

CEMENTO B 27% 3h - 40-60% 5h 25°C

% H ₂ O	27	40	50	60
SO ₄ ⁻	17,56	12,63	11,85	13,07
Ca ⁺⁺	33,23	33,36	34,00	35,86
Σ (OH) ₂ ⁻	34,10	35,27	36,5	34,84
(OH) ₂ [Ca ⁺⁺]	15,67	20,73	22,15	22,79
(OH) ₂ [Na ⁺ , K ⁺]	18,43	14,54	14,30	12,05

TABLA IXI
CEMENTO C 3h 25°C

% H ₂ O	27	50
SO ₄ ⁻	41,60	25,14
Ca ⁺⁺	23,54	28,22
Σ (OH) ₂	53,51	43,61
(OH) ₂ [Ca ⁺⁺]	0	3,08
(OH) ₂ [Na ⁺ +K ⁺]	53,51 (a)	40,53

a) El remanente de Na⁺+K⁺ se debe combinar con 18,06 mM de SO₄⁻, a saber, Na⁺+K⁺ es en total 71,57 mM.

En el cálculo de concentraciones de OH⁻ hemos supuesto que el Ca⁺⁺ primeramente se combina con OH⁻; a su vez el resto de OH⁻ se combina con Na⁺ y K⁺. Por tal razón si SO₄⁻ es mayor que Ca⁺⁺, el resto de SO₄⁻ debe combinarse con Na⁺ y K⁺.

De los resultados obtenidos podemos decir que en la primera etapa de endurecimiento la concentración de SO₄⁻ es mayor a menor porcentaje de agua, e inversamente la concentración de Ca⁺⁺ es mayor. La concentración de Na⁺ y K⁺ (expresada como (OH)₂ (K⁺+Na⁺)) es mayor a menor porcentaje de agua. No podemos decir nada respecto a esto por comportarse en forma diferente tanto B como C.

III) LA RELACION ENTRE LA CONSTITUCION DE LA SOLUCION Y EL TIEMPO A 25°C Y 50% DE AGUA.

Se estudió la relación entre la constitución de la solución y el tiempo, a 25°C para 50% de agua. Se emplearon los cementos B y C. El experimento hecho con B se publicó en Jaebón T. Maeda y R. Syôzi: Kwagaku. Science 3 279 (1933)

Los resultados figuran en las tablas X y XI y en los gráficos 3 y 4.

La escala de tiempo se expresa en forma logarítmica.

TABLA X

CEMENTO B: agua = 100:50 EN PESO 25°C

CONCENTRACION $\frac{\text{mM}}{1000}$ Y DE SOLUCION. -

Tiempo	2	5	8	12	24	36
SO_4^{--}	15,11	11,85	1,564	50,2	0	0
Ca^{++}	38,28	34,00	19,52	15,02	11,60	8,921
$\Sigma (\text{OH})_2$	35,32	--	37,50	--	50,49	62,71
$(\text{OH})_2 [\text{Ca}^{++}]$	23,17	22,15	17,96	15,02	11,60	8,921
$(\text{OH})_2 [\text{K}^+\text{Na}^+]$	12,15	--	19,54	--	38,89	53,79

TABLA XI

CEMENTO C: $\text{H}_2\text{O} = 100:50$ EN PESO 25°CCONCENTRACION $\frac{\text{mM}}{1000}$ g SOLUCION. -

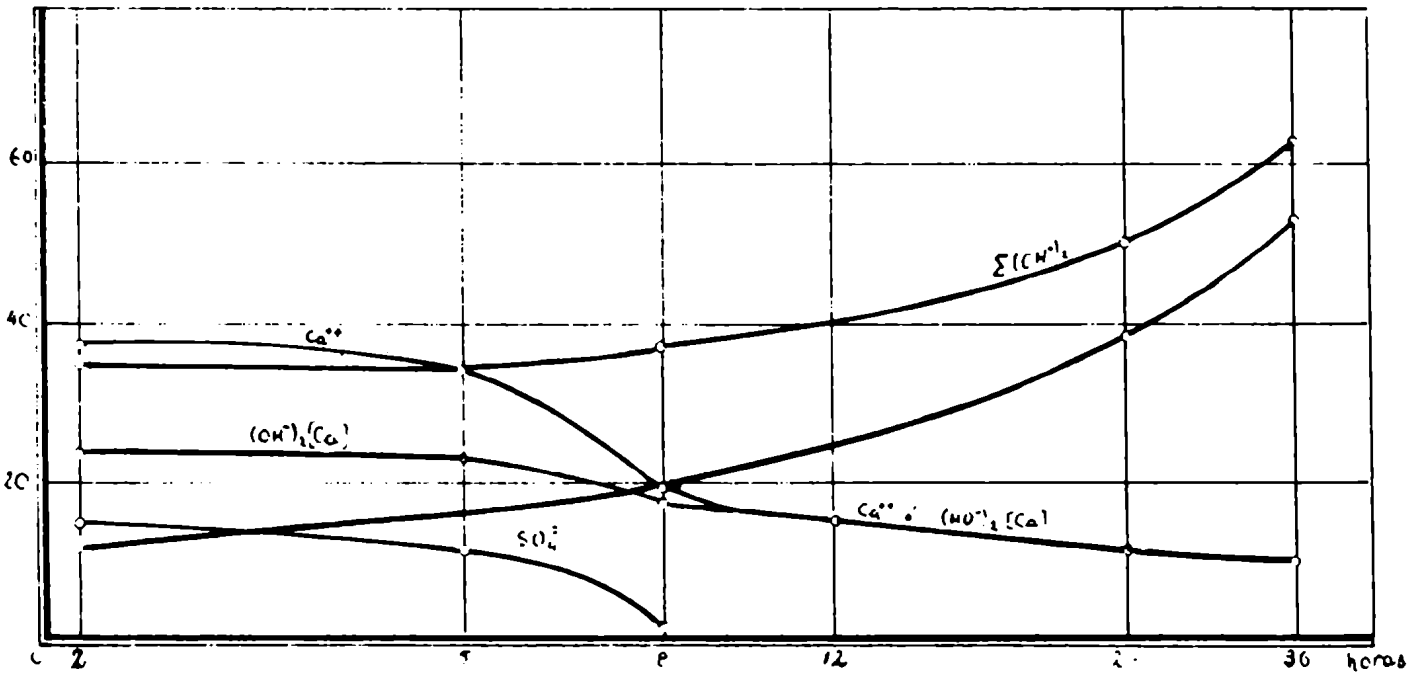
Tiempo	2	3	5	8	12	36
SO_4^{--}	25,46	25,14	27,92	4,006	1,400	0
Ca^{++}	29,17	28,22	27,50	12,39	8,818	7,016
$\Sigma (\text{OH})_2$	44,08	43,61	44,01	64,15	73,22	89,61
$(\text{OH})_2 [\text{Ca}^{++}]$	3,708	3,087	0	8,384	7,418	7,016
$(\text{OH})_2 [\text{K}^+\text{Na}^+]$	40,37	40,53	44,01	55,77	65,80	82,59

En las dos series anteriores, hasta 8 horas usamos la prensa a mano para filtrar; para más de 8 horas usamos filtro a alta presión. La presión máxima empleada fué de 70 atm.

Para otros constituyentes y para un análisis más preciso de Na^+ y K^+ experimentamos con C. Para SiO_2 y $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ se obtuvieron los siguientes resultados:

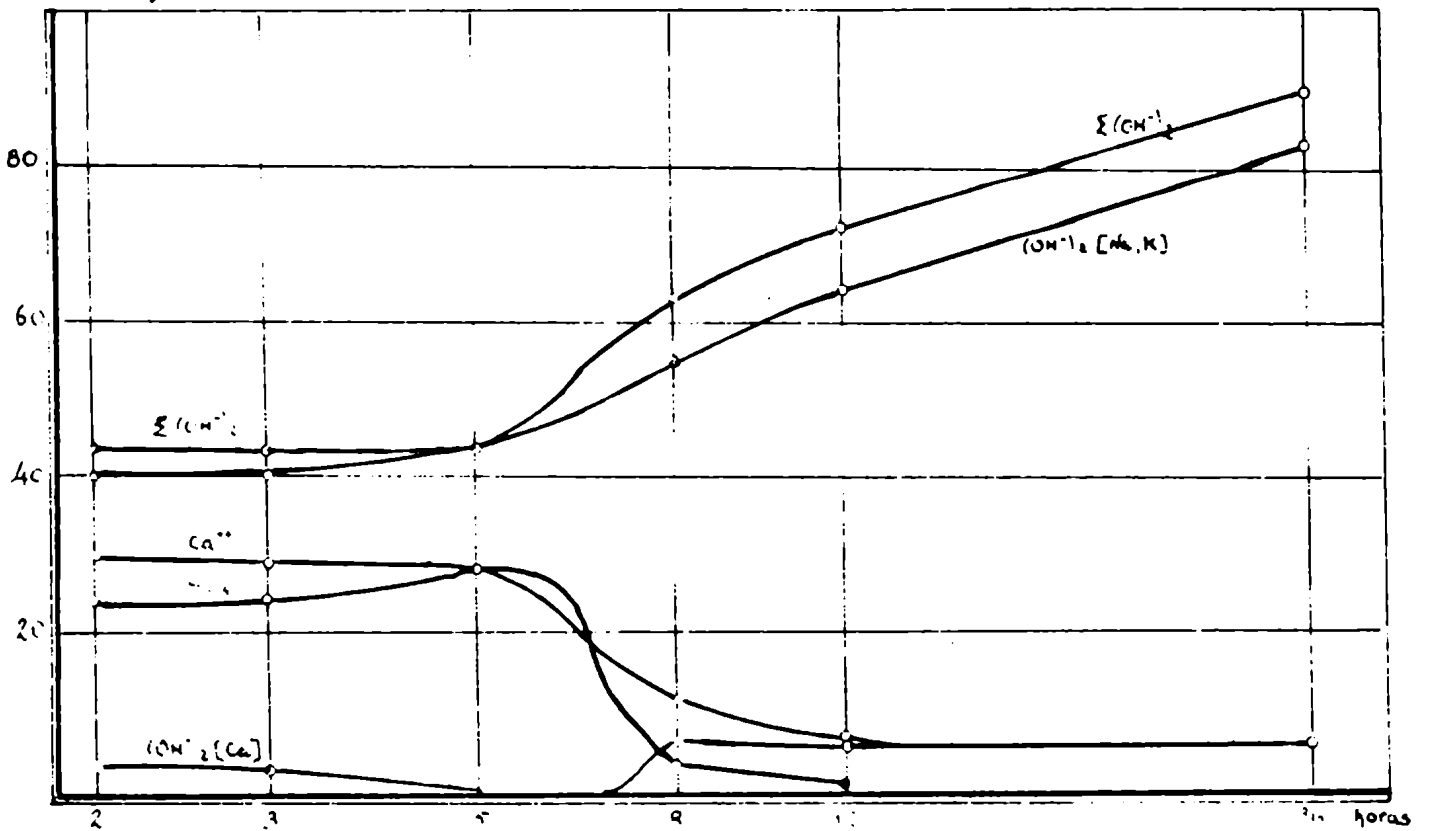
CONSTITUYENTE.	SiO_2		$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	
Tiempo (h)	12	36	12	36
Solución (g)	52,337	6,7045	52,337	6,7045
Peso (mg)	1,1	0,2	0,1	0,05
Concentr.	0,35	0,5	0,02	0,07

Conc. $\frac{m^2}{1000 \text{ g sol.}}$



-Fig 3-

Conc. $\frac{m^2}{1000 \text{ g sol.}}$



-Fig 4-

Ultimamente Khl y otros indicaron que en el caso de mezclas de cemento con agua de cal en relación 30 g: 300 cm³., la solubilidad del hidrosilicato de calcio es muy pequeña, en tanto que la del dihidro aluminato es de 10 mg de Al₂O₃ por litro (aproximadamente 0,1 ml/1000 g de solución). Para nuestras determinaciones los valores son inversos, aunque los resultados de Al₂O₃ + Fe₂O₃ no son dignos de tanta f como los de SiO₂. La alcalinidad de la solución debida al hidróxido alcalino puede hacerse de 0,13 a 0,17 N después de 12 y 36 hs. respectivamente.

Como la determinación de Na⁺ y K⁺ se hizo por titulación, es dudoso si el (OH)₂ [Na, K] expresa la cantidad de Na⁺ y K⁺ en fase acuosa. Por ello se hizo correctamente por gravimetría. Pesamos el álcali en la forma de NaCl + KCl empleando 52,337 g de solución después de 12 hs (cemento C). Intentamos separar K⁺ y Na⁺ durante la experiencia. La cantidad de ClNa + KCl obtenido fué de 0,4164 g y si la titulación y análisis gravimétrico del cemento fueron bien efectuados, debe ser obtenido 0,4362. Si el resultado de la titulación se expresa totalmente como NaCl, la cantidad resultaría 0,4026 g de NaCl. Por este cálculo se demuestra que el cálculo de K⁺ y Na⁺ por titulación no es exacto.

En primer lugar debemos hacer notar que mientras los valores de SO₄⁻, Ca⁺⁺, Σ (OH⁻)₂ y Na⁺ y K⁺ (expresado por (OH)₂ [Na, K] exceptuando solo el valor obtenido para 5 hs. en cemento C. son definidos; los de [(OH)₂ (Ca)] y [(OH)₂ (Na, K)] son arbitrarios, o variables. Por eso cuando discutimos el resultado, las curvas para (OH)₂ [Ca] no tienen significado, pero las curvas para (OH)₂ [K, Na] sí lo tienen, porque expresan también la cantidad de K⁺ y Na⁺ según lo demuestra el análisis gravimétrico. En segundo lugar se debe recordar que las concentraciones de diversos constituyentes en fase líquida se aumentan no sólo por solución sino por disociación de agua que pasa a hidratar compuestos.

Discutiremos lo siguiente:

a) Fenómenos comunes en B y C. En la fase líquida se alcanzan enseguida los valores máximos de las concentraciones de SO₄⁻ y Ca⁺⁺, aún cuando en C se eleva un poco la SO₄⁻ entre 3 y 5 horas. Entre 5 y 8 horas las SO₄⁻ y Ca⁺⁺ disminuyen rápidamente. La SO₄⁻ se hace poco a poco pequeña hasta 0. La de Ca⁺⁺ también disminuye

pero conserva su pequeño valor durante largo tiempo. Los anteriores fenómenos de disolución se comprenden que suceden por la disolución de $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ y también por la de CaO ó $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La disminución rápida de SO_4^{--} y Ca^{++} es posible por la precipitación de sulfato aluminato de calcio; el Al_2O_3 combinado se transforma en poca cantidad en Al_2 como aluminato en fase líquida. Se comprende que la precipitación puede suceder quedando SO_4^{--} y Ca^{++} constantes. Las $[\text{K}][\text{Na}]$ aumentan continuamente desde el comienzo; después de 36 horas, en B es aproximadamente 0,11 N y en C 0,17 N. Entonces la alcalinidad por $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se hace muy pequeña: en B es sólo de 14,2% de la alcalinidad total y en C 7,8%. En resumen: la alcalinidad de la fase líquida se debe principalmente a los hidróxidos alcalinos.

Acercos de la alcalinidad hay algunos trabajos (p.ej. T. Yoshioka y K. Kumagai I. Soc. Chem. Ind. Japan 34 258 (1931)); pero en relación a pequeño porcentaje de agua conocemos solamente la opinión de Merriam: "se encontró que la alcalinidad original de los extractos varía desde 2,5 a 4, aumentando gradualmente con el tiempo hasta un valor ~ 10 alcanzado algunas horas después. Más allá de este punto es imposible exprimir la masa. La expresión de la alcalinidad es tal que 2,2 significa **qué son necesarios 2,2 cm³. de HCl 0,5N para neutralizar 25 cm³. de solución en presencia de metil orange**". Según esto, alcalinidad 1 corresponde a 0,02 N; por lo tanto la alcalinidad comienza con un valor de 0,05 0,08 N y se hace 0,16 0,20 N. Estos valores son del mismo orden que los nuestros.

b) Fenómenos diferentes en B y C. Los fenómenos fundamentales son semejantes en ambos cementos; la diferencia más remarcable es la concentración de Na^+ y K^+ al principio. Después de 2 horas es 3,3 veces superior en C. Las concentraciones aumentan con el tiempo. En C la alcalinidad es casi constante entre 2 y 5 hs. Ello se debe, posiblemente, a que la capacidad de disolución de los compuestos alcalinos es grande; reacciona el Ca^{++} con OH^- y precipita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ quedando constante $\Sigma(\text{OH}^-)_2$ hasta que $[\text{Ca}^{++}]$ comienza a disminuir. Entonces la concentración de $\Sigma(\text{OH}^-)_2$ aumenta rápidamente entre 5 y 8 hs.

Según los análisis son semejantes los porcentajes de Na_2O y K_2O de ambos cementos; por lo tanto el diferente

comportamiento anotado, debe ser aclarado desde otro punto de vista. Atribuimos la causa a la distinta finura de B y C

IV) FENOMENO DE DISOLUCION ACUOSA DE ALCALI EN CEMENTO.

Al reaccionar con H_2O el cemento cede Na^+ y K^+ . Ferriman opina que la combinación es aluminato alcalino que se disuelve. La sal disuelta reacciona con $Ca(OH)_2$ en solución, precipitando aluminato de calcio. S. Nagy (Cemento gairon) [37. 1930] dice que las combinaciones alcalinas son aluminosilicatos, o sea, una especie de feldespatos. En cambio Kühl [Tonind. Ztg 57 461 (1933)] manifiesta que sulfato y álcali aproximadamente se neutralizan en el cemento.

El mecanismo de la reacción no se conoce; no se sabe si se produce una simple descomposición o si se produce una especie de intercambio de bases.

Nosotros probamos primeramente el efecto que produce el calentamiento y la proporción de disolución de Na^+ y K^+ . Se calentaron 3,1987 g del cemento C con 50 cm³ de agua en cápsula de platino durante 1 hora en baño maría hirviente. Después de cinco decantaciones y lavados con 200 cm³ de agua se filtró. Por el método conocido pesamos $ClNa$ ClK y luego separamos K^+ como K_2PtCl_6 . El porcentaje de Na_2O fué 0,173 y el de K_2O 0,114. Según eso 56% del álcali original pasaron al agua. Las proporciones en peso y molares $\frac{Na_2O}{K_2O}$ en solución fueron 1,53 y 2,32 respectivamente, mientras que en el cemento original son: 1,48 y 2,25. Resulta claro que ambos álcalis se disuelven aproximadamente en la misma proporción en que se encuentran en el cemento. Solo se trabajó con extractos hasta 36 horas; mas allá fué imposible obtener extractos. Por ello con el cemento C aplicamos el siguiente método. Después de mezclar durante varios minutos cemento y agua (100:50) colocamos la mezcla en 3 tubos de ensayo (1,5 cm. de diametro y 15,5 cm. de altura) y lo dejamos a temperatura ambiente (28-31°C). Después de tiempos definidos rompimos los tubos y separamos el cemento en 3 partes, no mezclándolas entre sí para poder conocer el efecto de la altura. Se pulverizaron las pruebas en mortero de ágata y se pesó. Con 200 cm³. de H_2O se extrajo a través de filtro de succión "Nutsche" y se pasó a un vaso de

300 cm³. empleando 50 cm³. de H₂O. Se agregó 3 gr. de (NH₄)₂ CO₃ sólido, se filtró y se evaporó apareciendo de nuevo un precipitado tal vez de CaCO₃. Se refiltró la solución clara y se tituló la solución clara con HCl 0,1 N empleando metil orange.

(Nota: Probablemente se eliminaron las sales de amonio (CO₃) antes de la titulación con HCl cosa que no se anotó en el trabajo original. H.L.Albé)

El valor obtenido expresa la cantidad de Na⁺+K⁺. Un experimento de comparación con aproximadamente 10 g de cemento no dió resultado. La prueba que perteneció a la parte inferior del tubo de ensayo dió un poco más de álcali, mientras que las dos superiores no se diferenciaron mayormente. Como se sabía la cantidad de cemento empleado, se calculó el porcentaje de descomposición:

TABLE XIII

Tiempo (h)	3 x 24	7 x 24	21 x 24
Descomposic. %	75,25	88,87	106,1

(Descomposición significa opuesto a combinación.)

Después de 3 semanas la descomposición alcanzó 106,1%. Sin embargo el análisis gravimétrico podría incluir un error, porque el procedimiento es algo difícil. Si suponemos que 106,1% es el máximo, el porcentaje de error no es grande, considerando la técnica gravimétrica. Aquí reside la esperanza de un nuevo método para determinar álcali en cemento Portland.

V) RESUMEN.

- 1) Por medio de un ultra filtro a presión y un filtro a mano estudiamos la fase acuosa de la mezcla de cemento Portland en proporciones de mezclas prácticas.
- 2) En el caso de 27% de agua estudiamos: SiO₂, Al₂O₃ + Fe₂O₃, Ca⁺⁺, SO₄⁻⁻ y la alcalinidad total en la fase líquida.
- 3) Estudiamos la influencia de las proporciones de agua en mezclas de 27,40,50 y 60% de agua.
- 4) Usando 2 clases de cementos estudiamos sistemáticamente la relación entre la constitución de la fase líquida y el tiempo a 25°C y 50% de agua.

- 5) La alcalinidad para hidróxidos alcalinos es algo grande: por ej. un cemento con 50% de agua tiene 0,17 N de hidróxido alcalino después de 36 horas; luego la alcalinidad debida al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es sólo el 7,8% de la total.
- 6) La combinación de los álcalis en el momento es tal, que después de 3 semanas pasa todo el álcali en solución.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

De acuerdo al trabajo realizado por los Doctores Maeda y Shozi se procedió al estudio de las soluciones obtenidas del amasado de tres cementos escogidos de tal manera que el contenido en álcalis oscilan entre 0,49 % y 1,49 % expresado como suma de óxidos de sodio y potasio.-

Por razones prácticas se adoptó el método de prensado a mano, uniformando los tiempos de amasado y de hidratación, carga de la prensa empleada y tiempo de prensado.-

APARATO:

La prensa para extraer la solución de la pasta (fig.1) consta de un tubo de bronce de paredes de 5 mm. de espesor; el diámetro interno es de 40 mm. y la altura de 155 mm., por lo que su volumen útil alcanza unos 160 cm³.- En la parte inferior mediante un reborde interno, calza una placa circular del mismo metal de 5 mm. de espesor con agujeros colocados a unos 3 mm. uno del otro.-

En la parte superior tiene dos soportes de hierro en los que se sujeta, por medio de dos bulones, un puente de bronce; éste tiene una tuerca central por la que pasa un tornillo sin fin también de hierro, cuyo paso es de 5 mm. , accionado por una palanca de 600 mm. de largo formada por dos brazos iguales.-

El conjunto se sujeta firmemente a una mesa por medio de bulones y abrazaderas.- Es desmontable para poder ser lavado después de cada operación.-

Sobre la placa perforada se coloca una tela de bronce para sostener el filtro de papel grueso.-

La solución se recoge en un vaso Erlenmeyer de 150 ml. tarado, a través de un embudo de 7 cm. de diámetro provisto de un papel de filtro común.- La boca del vaso se protege con un disco de papel rígido con un agujero central por el que pasa el vástago del embudo.-

PREPARACION DE LAS MEZCLAS:

Se amasa el cemento con el agua destilada en proporción de

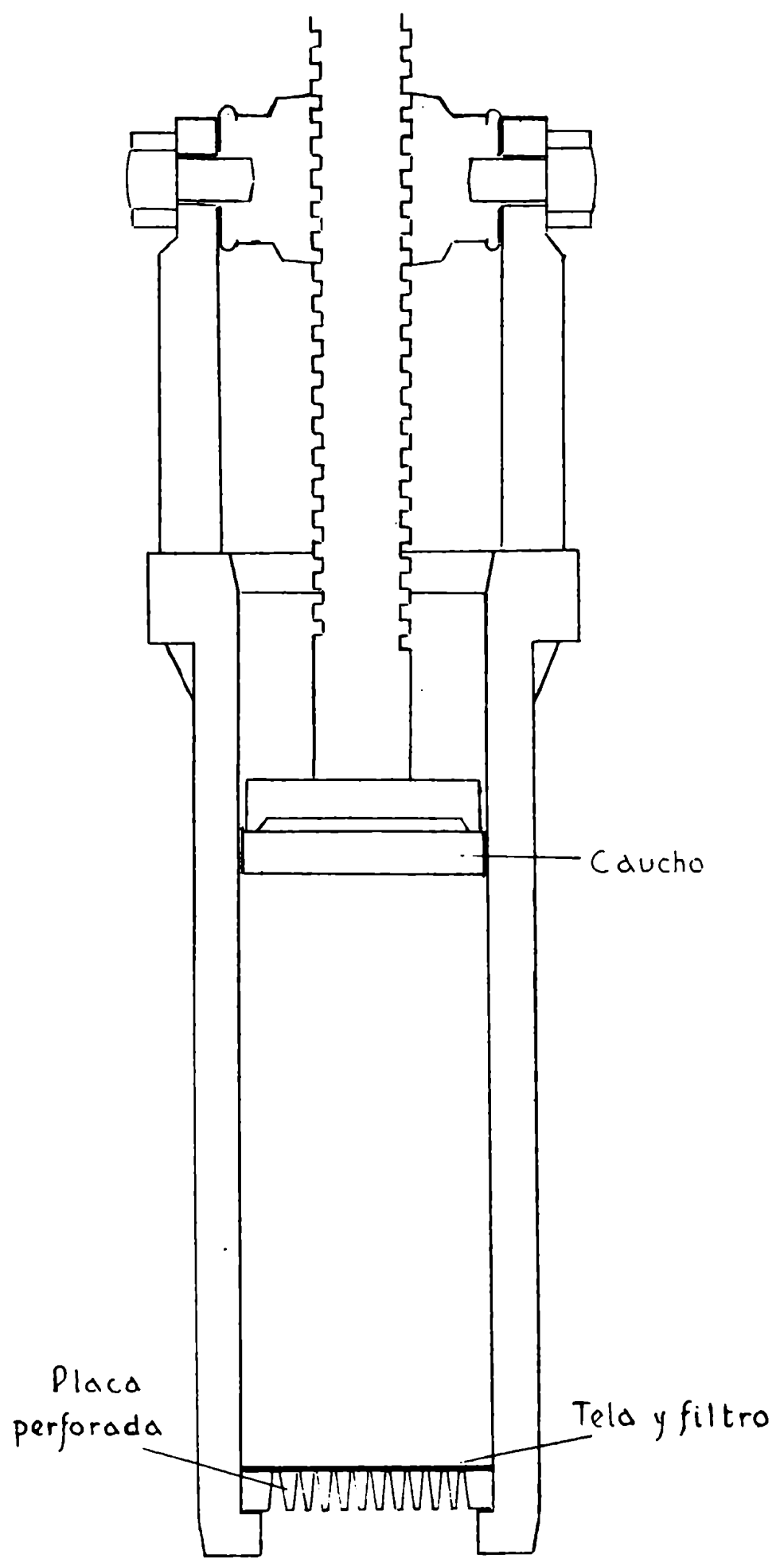


Fig1- Prenso

de 27 %, 50 % y 100 % en peso.-

En los casos de pastas con 27 % de agua se emplean 200 gramos de cemento a fin de obtener la suficiente cantidad de solución para efectuar los análisis. Para el caso de 50 % de agua - basta el empleo de 200 gramos de cemento; en cambio para porcentajes de 100 % se deben usar 100 gramos de cemento.-

Las mezclas con 50 % y 100 % de agua son bastante fluidas; por ello se efectúan en cápsula de porcelana, mientras que con 27 % de agua deben ser amasadas en recipiente de bronce.-

Una vez colocada la cantidad pesada de cemento en el plato de bronce en la cápsula de porcelana, se agrega el volumen correspondiente de agua destilada mientras se agita, obteniéndose una pasta homogénea a los 3 minutos de amasado.-

La observación de las variaciones que produce el tiempo de hidratación, solo se efectuó sobre mezclas con 50 % de agua; las de menor porcentaje no pudieron ser manipuladas después de la 3er. hora de reposo.-

Mientras transcurría la hidratación, las mezclas de cementos fueron mantenidas a temperatura y humedad constante. Se alojaron en la cámara húmeda a 20°C del laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación, removiéndose el conjunto cada 30 minutos hasta que el aspecto de la masa fuese homogéneo.-

PRENSADO:

Se trasvasa el contenido del recipiente a la prensa ya dispuesta, se coloca el disco de caucho en la parte superior para evitar la salida de solución y se abulona el puente; estas operaciones demandan unos 2 minutos.-

Se comienza el prensado, accionando la palanca media vuelta cada 2 minutos; luego se aumenta gradualmente.- Son suficientes 25 minutos para dar por terminada la operación.- Se retira el Erlenmeyer, se tapa, se desmonta el aparato y se lava, dejándolo dispuesto para otra extracción.-

ANALISIS:

Sobre el total de la solución extraída y pesada, se efectuó

el análisis en el siguiente orden:

alcalinidad: por titulación con ácido clorhídrico décimo normal, frente a heliantina como indicador.

calcio : por precipitación como oxalato, valorando luego con permanganato décimo normal.

sulfato : por precipitación como sulfato de bario.

alcales : determinación de la suma como cloruros, separando luego el potasio como perclorato.

No se determinó sílice en la solución así como tampoco iones aluminio y hierro, por no haberse encontrado en análisis anteriores y además teniendo en cuenta el criterio de los Doctores Maeda y Shoji.-

MUESTRAS DE CEMENTO:

Los cementos escogidos fueron numerados I- II y III; presentan los siguientes porcentajes en óxido de calcio, anhídrido sulfúrico, óxidos de potasio y de sodio.-

Cemento	I	II	III
CaO	67,0%	64,8%	61,5%
SO ₃	2,06%	1,56%	1,61%
K ₂ O	0,30%	0,63%	0,52%
Na ₂ O	0,19%	0,46%	0,97%
K ₂ O + Na ₂ O	0,49%	1,09%	1,49%

R E S U L T A D O S O B T E N I D O S

INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE AGUA.

Las concentraciones de los constituyentes de las soluciones dependen de la cantidad de agua empleada en el amasado del cemento.- Los valores obtenidos al emplear 27 %, 50 % y 100 % de agua figuran en las tablas 1 - 2 y 3, que corresponden a los cementos I - II y III respectivamente.- Las concentraciones se expresan en miliequivalentes por Kg. de solución; además se indica la temperatura reinante durante la experiencia.

TABLA I

H ₂ O %	27	50	100
temp °C	23	23	23
[OH ⁻]	41	59,2	55,2
[Ca ⁺]	53,2	77,2	81
[SO ₄ ⁻]	36,5	33,5	32,5
[K ⁺]	14,5	11,9	5,6
[Na ⁺]	9,4	4,5	2,8
[K ⁺ + Na ⁺]	23,9	16,4	8,4

TABLA II

H ₂ O %	27	50	100
temp. °C	25	25	25
[OH ⁻]	60	71,2	57,4
[Ca ⁺]	69,5	69,4	70,6
[SO ₄ ⁻]	160	92,1	57,9
[K ⁺]	128	76	38
[Na ⁺]	21,5	18,7	8
[K ⁺ + Na ⁺]	149,5	94,7	46

TABLA 3

H ₂ O %	27	50	100
Temp. °C	27	27	27
[OH ⁻]	82,3	89,8	60
[Ca ⁺]	32,6	47	57,3
[SO ₄ ⁻]	207,9	135,5	71,1
[K ⁺]	169,9	117,2	54
[Na ⁺]	87	60,4	19
[K ⁺ + Na ⁺]	256,9	177,6	73

Estos valores se hallan representados en los gráficos 2-3-4 y 5.-

No se ha determinado aún en qué forma se halla distribuída el agua empleada, dentro de la mezcla; es decir qué cantidad de ella forma parte de la solución y cual es la fracción que interviene en la formación de los compuestos hidratados a que da lugar la reacción de los integrantes anhidros de los cementos con el agua. Sobre tal problema, S. Giertz Hedström (30) publicó un trabajo que realizó sobre muestras de 50 gramos a temperatura ambiente, de alúmina, cemento Portland especial, Portland tipo A, Portland de endurecimiento lento, Portland de escorias de hierro. Manifiesta dicho autor que la "retención de agua aumenta para cada material ensayado en el orden citado, pero que se desconoce la forma de retención.- Es indudable que un porcentaje de agua,

tal vez algunas unidades por cien, no constituye la solución.- Además es comprensible que quedará retenida mayor proporción de agua cuanto menor sea el porcentaje de ella empleado, es decir, cuanto mayor se haga la relación cemento: agua.-

Por tales razones se produce un cierto error de apreciación cuando se anotan los valores hallados, ya que no corresponderán a los porcentajes de 27 - 50 y 100 sino a otros algo menores.- Esos valores, en las curvas se hallarán desplazados hacia la izquierda.-

a)- CONCENTRACION DE IONES CALCIO:

En la figura 3 se representa gráficamente las concentraciones halladas. Puede decirse que, en general, la concentración de calcio aumenta con la cantidad de agua empleada.- Las curvas, pronunciadas en un principio, tienden a un valor constante a medida que la relación cemento: agua se hace menor.- Por otra parte, la menor concentración hallada corresponde al cemento del que se solubiliza más álcali.-

b)- CONCENTRACION DE IONES SULFATO:

Las variaciones de concentración están representadas en la figura 4 - Se aprecia un descenso pronunciado para los cementos II y III que son los de menor riqueza de anhídrido sulfúrico, pero los más ricos en álcalis.-

Parece que las curvas representativas de esas variaciones expresan en forma aproximada, una simple dilución. Vale decir, que en esos cementos la disolución de los sulfatos se verifica rápidamente, sin ser necesarias mayores cantidades de agua.-

Por el contrario, el cemento I que posee el menor contenido en álcalis pero el mayor en calcio, manifiesta una solubilización progresiva de los sulfatos, aunque no llega a mantenerse constante.-

c)- CONCENTRACION DE LOS ALCALIS:

La figura 5 muestra gráficamente las variaciones obtenidas en las concentraciones de los álcalis en las soluciones, expresa

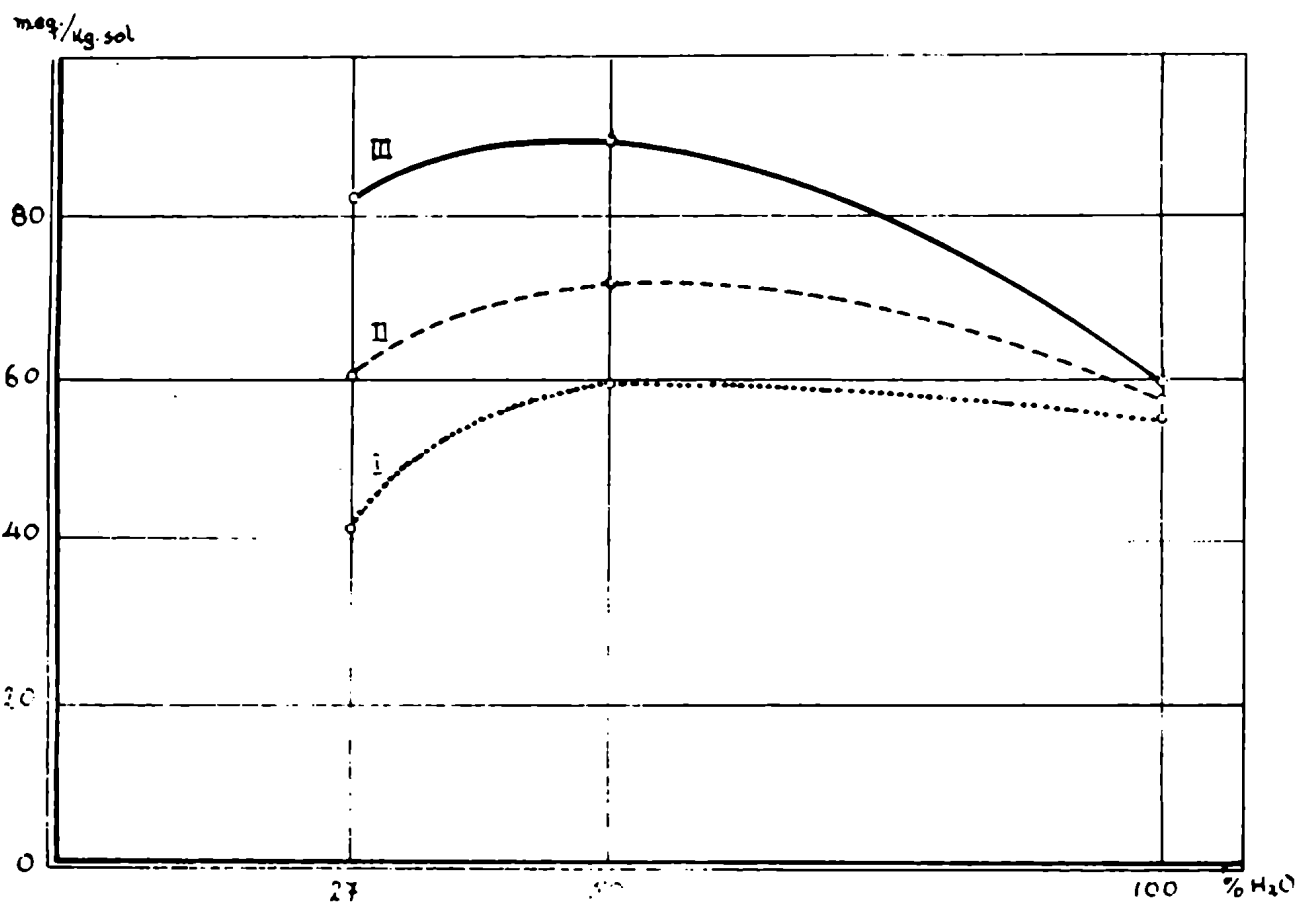


Fig 2 - Alcalinidad según la proporción de agua (tiempo: 1/2 h.)

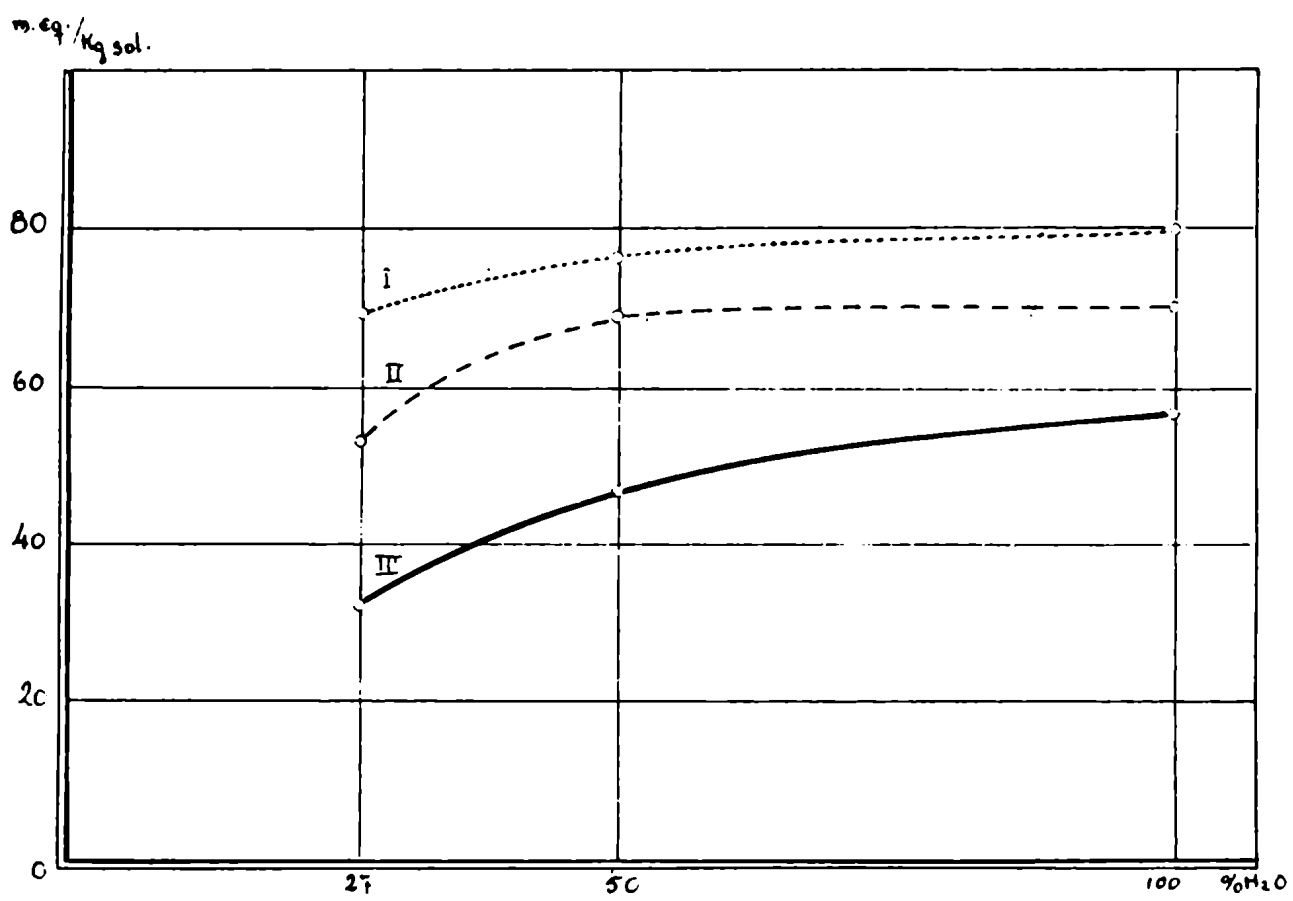
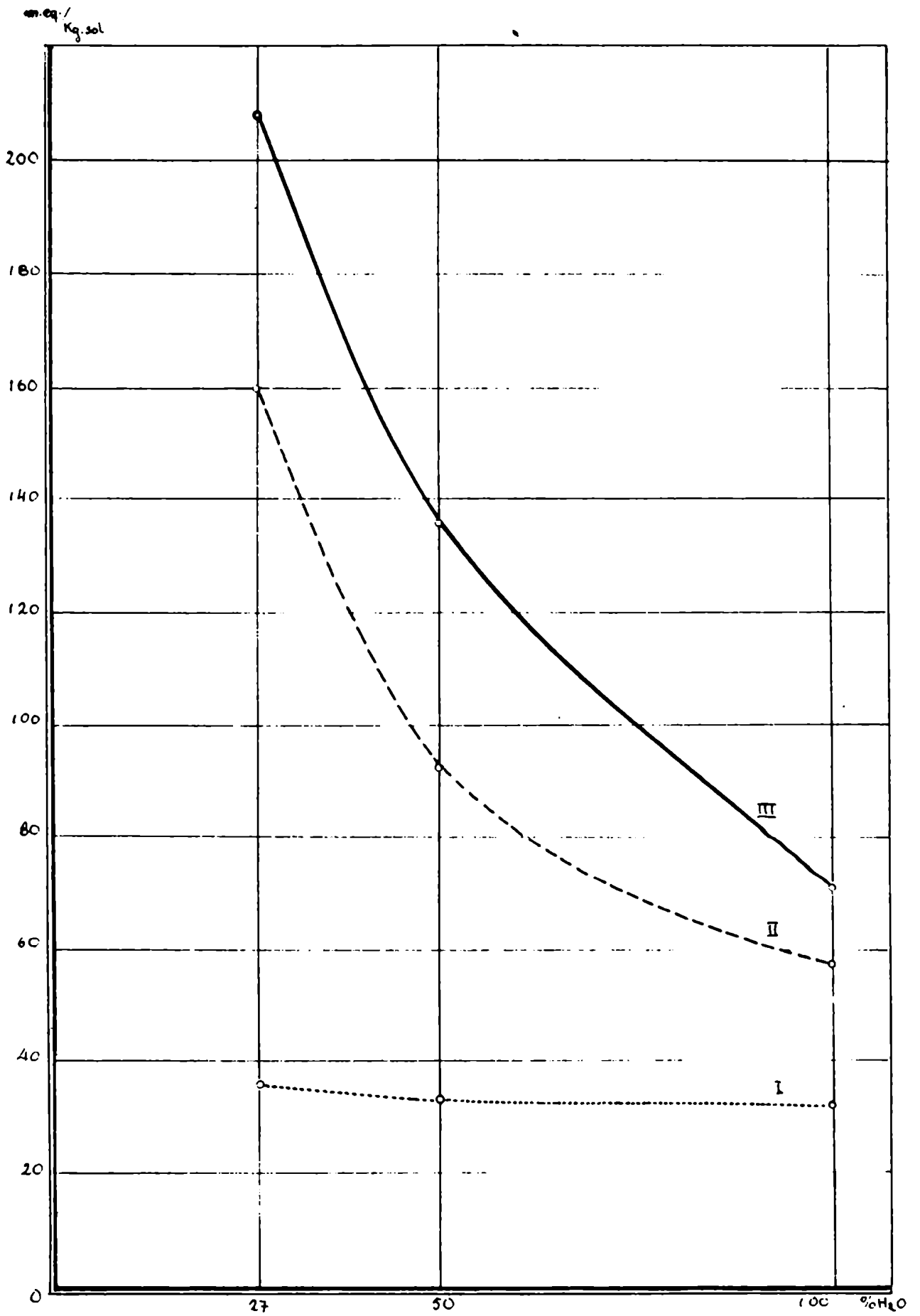


Fig 3 - Concentración de Ca según la proporción de agua (tiempo: 1/2 h.)

Fig 4 - Concentración de sulfato según

La proporción de agua (tiempo: 1/2 h).



das como suma de rón potasio y sodio.- En su solubilización manifiestan un fenómeno similar al de los sulfatos, pero en forma más acentuada.-

Para calcular los porcentajes en que se solubilizan los compuestos alcalinos, se debe suponer que la totalidad del agua empleada en cada amasado, constituye la solución.-

Los cementos secos contienen las siguientes cantidades de potasio y sodio:

100 g. de cemento	I	II	III
g. de potasio	0.249	0.522	0.431
g. de sodio	0.140	0.341	0.719
total	0.389	0.864	1.151

En la tabla 4 figuran las relaciones de la cantidad de potasio (sodio) obtenida de 100 gramos de cada cemento amasados en la proporción correspondiente de agua, con la cantidad de potasio (sodio) que pertenece a esos 100 gramos de cemento seco.- También se indican los porcentajes que representan esas relaciones.-

Se puede deducir que en los cementos de bajo contenido de álcales (cerca de 0,5% expresado como suma de óxidos de potasio y de sodio) la solubilización de los compuestos alcalinos aumenta paulatinamente cuando los amasados se verifican con cantidades crecientes de agua. En los cementos con mayor porcentaje de álcales (cementos II y III) los compuestos alcalinos son de tal naturaleza que su solubilización es alta y rápida aún para cantidades reducidas de agua, sufriendo una dilución cuando se aumentan dichas cantidades para efectuar el amasado.-

TABLA 4

g. de agua		27	50	100
100 g. Cemento I	Relación de K	0.061=6.1%	0.093=9.3%	0.087= 8.7%
	Relación de Na	0.041=4.1%	0.036=3.6%	0.045= 4.5%
	% del total	5.1%	7.2%	7.2%
100 g. Cemento II	Relación de K	0.257=25.7%	0.283=28.3%	0.283=28.3%
	Relación de Na	0.038=3.8%	0.062= 6.2%	0.053= 5.3%
	% del total	17 %	19,5%	19,2%
100 g. Cemento III	Relación de K	0.41 =41 %	0.522=52,9%	0.488=48,8%
	" de Na	0.075= 7,5%	0.096= 9,6%	0.06 = 6 %
	% del total	20.2%	20.2%	22%

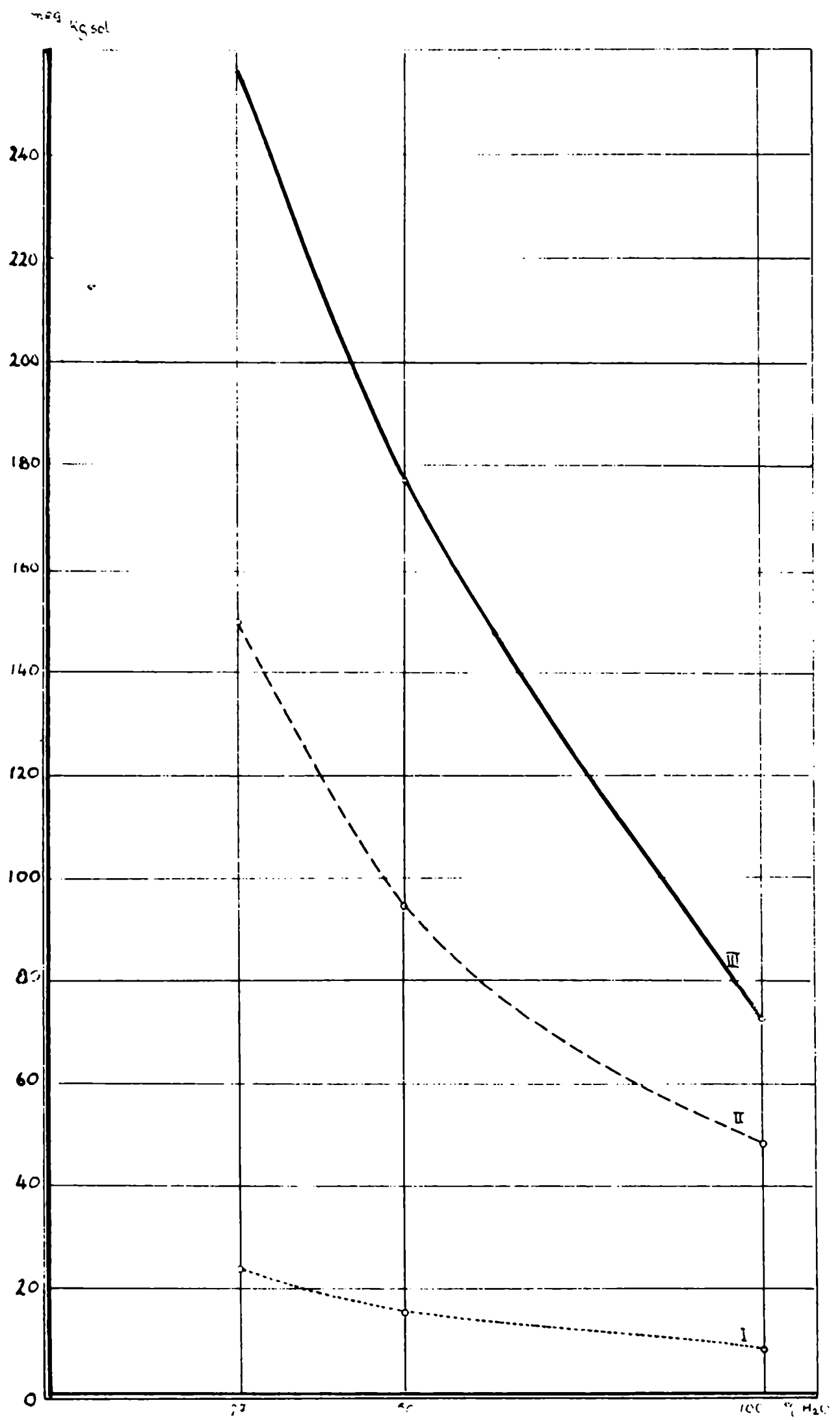


Fig 5- Concentración de alcalis según a proporción de agua (mg/kg sol)

d)- VARIACIONES DE LA ALCALINIDAD

Están representadas en la figura 2.- Además el gráfico 5 indica que una fracción de los álcalis (que podría llamarse soluble) pasa rápidamente en solución; por ello la alcalinidad provocada por los compuestos alcalinos es mayor en los cementos II y III.- Como dato ilustrativo se realizaron mediciones electrométricas de pH, obteniéndose valores comprendidos entre 12,4 y 12,7.-

INFLUENCIA DEL TIEMPO DE HIDRATACION:

La experimentación correspondiente se realizó solamente con mezclas de cementos I - II y III con 50% de agua, para poder obtener suficiente solución para efectuar el análisis.- La temperatura fué en todos los casos de 20°C y el ambiente húmedo.-

Las tablas 5 - 6 y 7 expresan las concentraciones halladas para los iones calcio, sulfato, potasio, sodio y la alcalinidad, en miliequivalentes por Kg. de solución, para los cementos I -II y III respectivamente.-

TABLA 5

Tiempo(h)	1½	2,3/4	5	8
[OH ⁻]	52,1	56,2	57,5	51,2
[Ca ⁺⁺]	64,7	67,7	67,1	57
[SO ₄ ⁻]	27,7	30,6	31	33,8
[K ⁺]	11,2	1,39	15,1	18,4
[Na ⁺]	4,8	6,1	7.	10,5
[K ⁺ -Na ⁺]	15,0	20,0	22,1	28,9

TABLA 6

Tiempo(h)	1½	2,3/4	5	8
[OH ⁻]	87,3	91,1	87,9	88,5
[Ca ⁺⁺]	51,2	50,8	45,2	42,4
[SO ₄ ⁻]	57,4	58,5	61,6	65
[K ⁺]	75,2	79	83,3	85,3
[Na ⁺]	18,5	19	20,2	26,5
[K ⁺ -Na ⁺]	93,7	98,0	103,5	111,8

TABLA 7

Tiempo (h)	1½	2,3/4	5	8
[OH ⁻]	100,5	106	102,6	103,1
[Ca ⁺⁺]	38,2	38,2	35,9	36,5
[SO ₄ ⁻]	105,5	103	107,2	119,6
[K ⁺]	109,7	109,4	107,3	110,4
[Na ⁺]	59	60,9	65,6	74,2
[K ⁺ -Na ⁺]	168,7	170,3	172,9	184,6

a) CONCENTRACION DE IONES CALCIO:

Las variaciones aparecen en el gráfico 7.- Se aprecia un descenso paulatino y poco pronunciado.- La diferencia máxima - con el tiempo se registra en el cemento II, mientras que en el I la concentración desciende más rápidamente entre la 5a. y 8a. hora.- Obsérvese que la concentración más baja en iones calcio corresponde al cemento del que se solubiliza más álcalis (cemento III).-

b)- CONCENTRACION DE IONES SULFATO:

Figura en el gráfico 8.- Al comienzo hay un valor bajo provocado por la separación de los iones sulfatos en forma de sulfato aluminatos.- Pero luego hay un aumento en los tres cementos sin haber diferencia acentuada entre la 2a. y 8a. hora; además esa diferencia es tanto menor cuanto menor álcali contiene el cemento.-

c)- LA RELACION ENTRE CALCIO Y SULFATO:

La tabla 8 muestra las relaciones entre calcio y sulfato (expresados en miliequivalentes) en la solución, junto al contenido de álcalis, expresados como suma de miliequivalentes de potasio y sodio.-

TABLA 8

Tiempo (h)	1½		2,3/4		5		8	
	Rela- cion	Alcalis	Rela- cion	Alcalis	Rela- cion	Alcalis	Rela- cion	Alcalis
Cemento I	2.33	16	2.21	20	2.16	22.1	1.68	28.9
Cemento II	0.89	93,7	0.86	98	0.73	103.5	0.65	118.8
Cemento III	0.36	168,7	0.37	170,3	0.33	172,9	0.30	184.6

La relación calcio: sulfato es superior a la unidad cuando el contenido de álcalis del cemento es bajo (en este caso cerca de 0,5%), en cambio es inferior a la unidad a medida que la riqueza en álcalis del cemento es mayor (superior en este caso a 1%). Cuanto más álcalis pasan a la solución, menor resulta esta

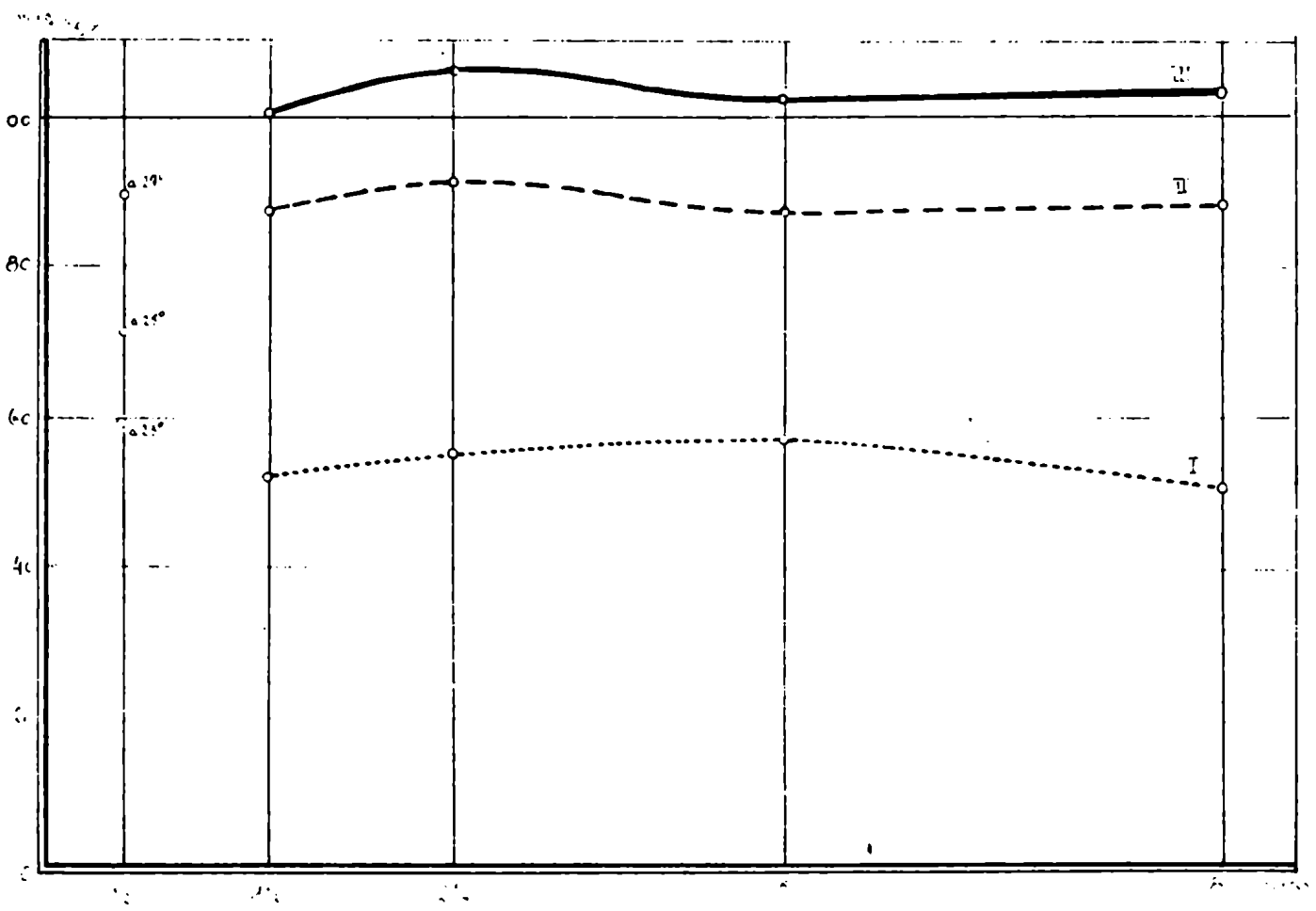


Fig 6 - Alcalinidad según el tiempo de hidratación (a 50% de H₂O)

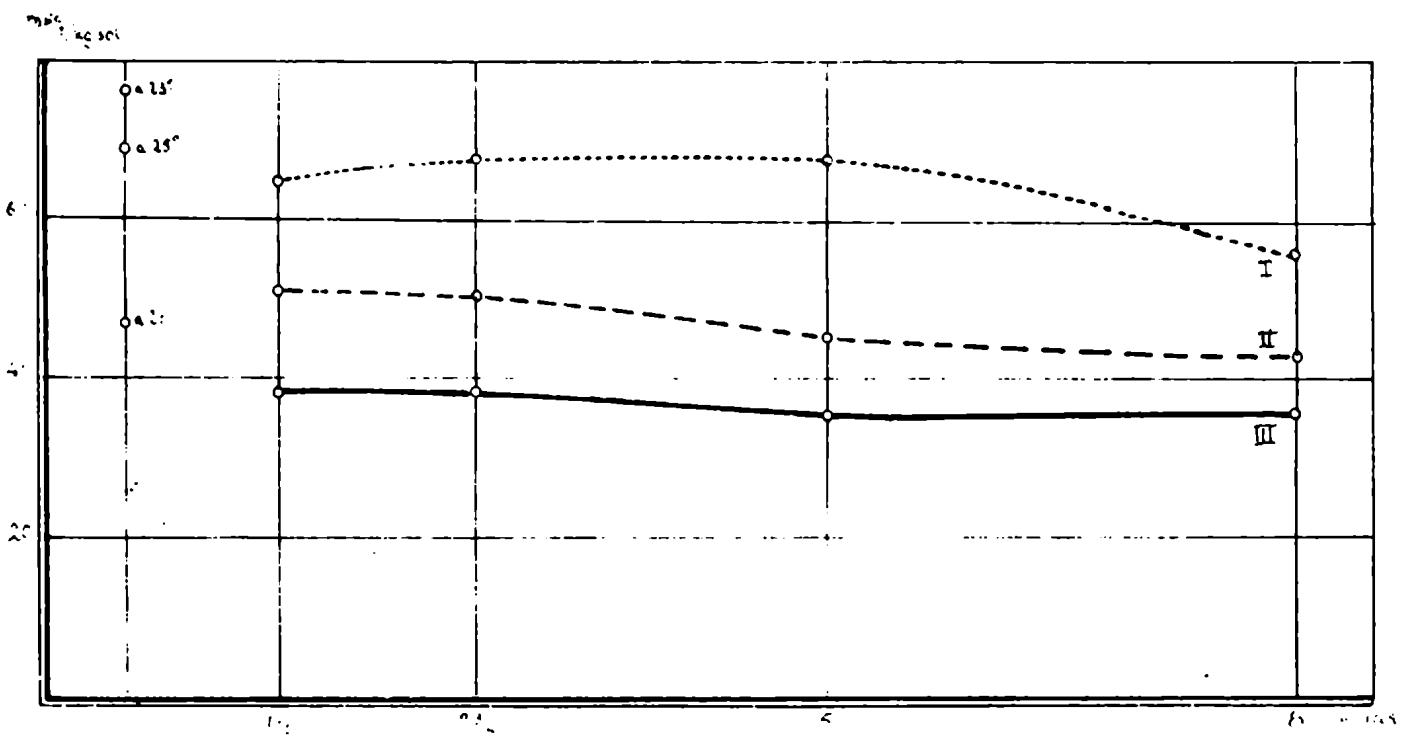


Fig 7 - Concentración de Ca según el tiempo de hidratación (a 50% de H₂O)

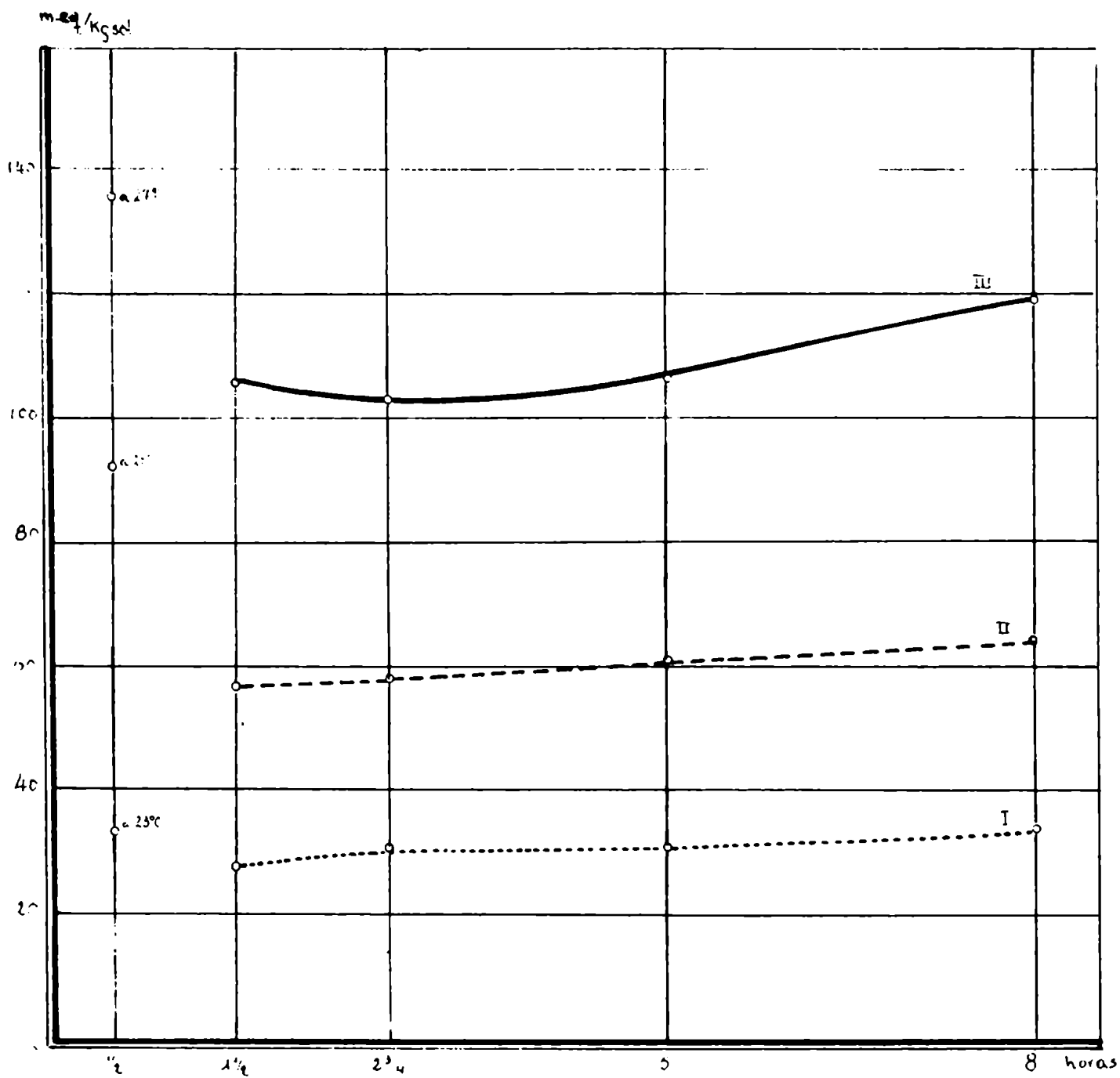


Fig B- Concentración de sulfato según el tiempo
de hidratación (a 50% de H₂O).

relación.- Ello ocurre por efecto de la alcalinidad de la solución sobre la solubilidad del calcio.-

d)- CONCENTRACION DE LOS ALCALIS:

El gráfico 9 representa la variación de la concentración de álcalis.- Ofrece un aspecto semejante a la variación de la concentración de ión sulfato.- En la tabla 9 figuran las relaciones de la cantidad de potasio (sodio) obtenida de 100 gramos de cada cemento amizados con 50 gramos de agua en distintos tiempos de hidratación, con la cantidad de potasio (sodio) que pertenecen a esos 100 gramos de cemento seco.- También se expresan los porcentajes que representan esas relaciones.-

Los cementos I y II ceden tanto el ión sodio como el potasio en la relación en que ellos entran a formar parte de su composición, es decir, más potasio que sodio.- En el cemento III a pesar de haber más sodio que potasio en su composición, se dosa más ión potasio; pero con el transcurso del tiempo, mientras que la concentración de potasio permanece aproximadamente constante, la del sodio aumenta.-

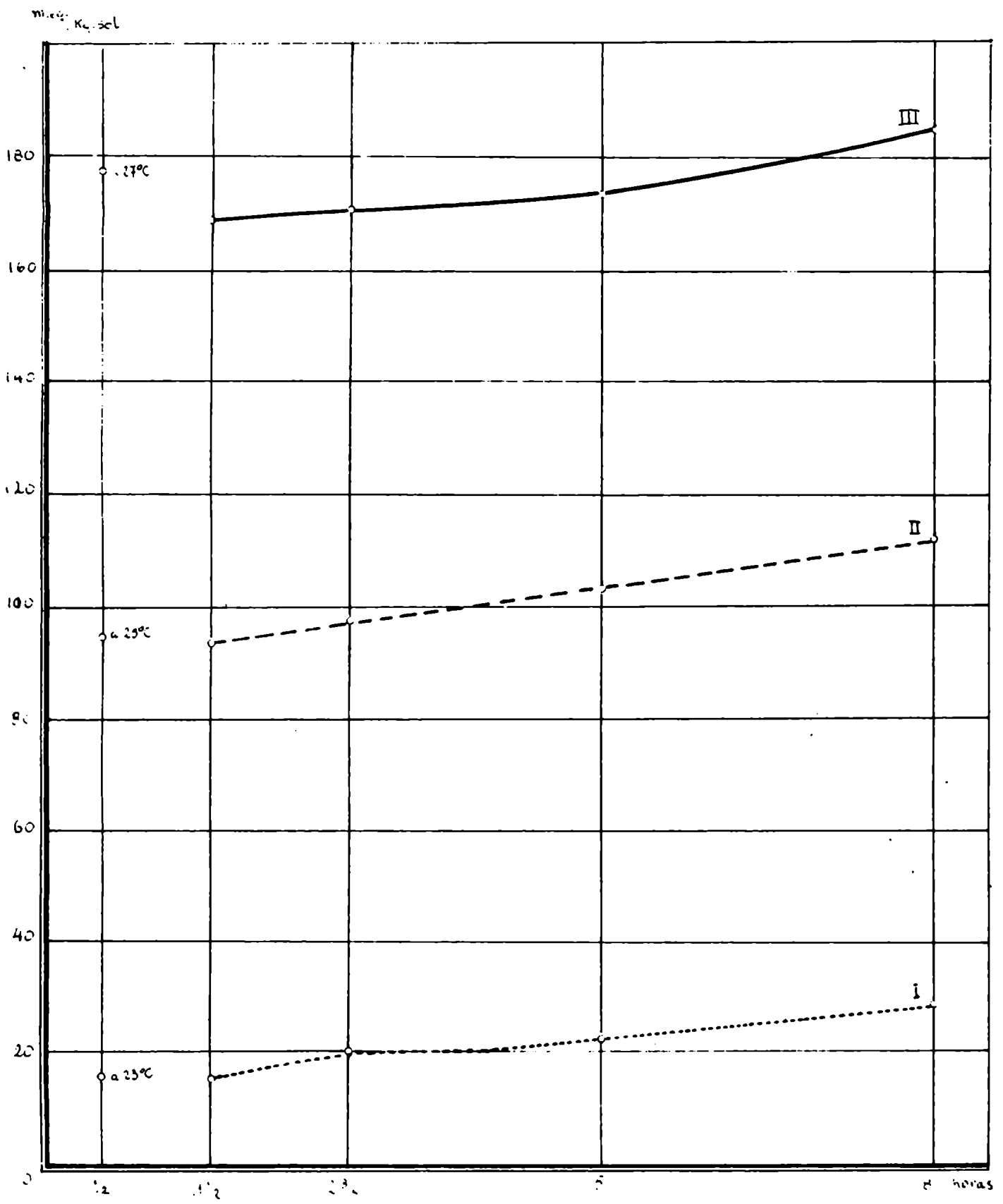
TABLA 9

	Tiempo (h)	1, 1/2	2, 3/4	5	8
Cemento I	Relación de K	0.087=8,7%	0.108=10,8%	0.118=11,8%	0.147=14,7%
	Relación de Na	0.037=3,7%	0.042=4,2%	0.056=5,6%	0.085=8,5%
	% del total	6,9%	8,7%	9,5%	12,3%
Cemento II	Relación de K	0.28=28%	0.294=29,4%	0.31=31%	0.318=31,8%
	Relación de Na	0.062=6,2%	0.063=6,3%	0.067=6,7%	0.088=8,8%
	% del total	19,3%	20,3%	21,4%	22,7%
Cemento III	Relación de K	0.495=49,5%	0.494=49,4%	0.484=48,4%	0.498=49,8%
	Relación de Na	0.094=9,4%	0.097=9,7%	0.097=9,7%	0.115=11,5%
	% del total	24,4%	24,5%	24,2%	25,8%

e)- VARIACIONES DE LA ALCALINIDAD:

Figuran en el gráfico 6.- Después de un ligero aumento,-

Fig^o- Concentración de álcalis según el tiempo
de hidratación (a 50% de H₂O)



PORTLAND

tiende a permanecer constante, excepto para el cemento I en el cual disminuye entre la 5a. y 8a. hora

CONCLUSIONES

DISOLUCION DE LOS ALCALIS:

La reacción de los compuestos alcalinos del cemento con el agua es, en general rápida en lo que se refiere a la liberación de iones sodio y potasio.- Todavía no se ha determinado la naturaleza de dichos compuestos ni el mecanismo de sus reacciones - con el agua; pero una cierta fracción de ellos tiene mayor velocidad de solubilización.-

Las proporciones en que aparecen los álcalis en solución durante el fraguado no son las mismas que tienen en el cemento seco, aunque se ha encontrado que se solubiliza siempre un porcentaje mayor de potasio que de sodio.-

Para cementos de bajo contenido de álcalis (cerca de 0,5%) la solubilidad de los compuestos alcalinos no fué mayor que - 12,3 % del total. En cambio para cementos de mayor riqueza de álcalis el porcentaje de solubilización llegó hasta un valor de 25,8 % del total.-

Los compuestos de potasio mostraron siempre una solubilización mayor que los de sodio.-

DISOLUCION DE LOS SULFATOS

La disolución de los sulfatos se verifica desde un principio o sea con poca proporción de agua.- En general, haciendo la relación cemento: agua cada vez menor, no se produjeron aumentos notables de los sulfatos en solución.-

Durante el fraguado disminuye la concentración de sulfatos, aumentando luego ligeramente.- Las diferencias de concentración entre el comienzo y la 8a. hora son mayores cuanto más alcalino es el cemento.-

DISOLUCION DE COMPUESTOS DE CALCIO:

En general, la disolución es mayor al aumentar la proporción de agua en el amasado.-

CEMBA

Durante el fraguado la solubilización de los compuestos de calcio está afectada por el aumento de alcalinidad en la solución.-

EN RESUMEN: como la solubilidad del sulfato de calcio rige el proceso de fraguado del cemento, es indudable que la presencia de álcalis aún en cantidades pequeñas en el agua de amasado, tiene marcada influencia por actuar sobre la solubilidad del compuesto de calcio.- Y ; como los compuestos alcalinos son de tal naturaleza que una fracción apreciable de ellos pasa rápidamente en solución, esa influencia será aún más marcada en las condiciones de mezclas prácticas de cemento.-

-----o-----

CERNIA

B I B L I O G R A F I A

- (1) G.A.Rankin y F.E.Wright. Amer.Jour.of Sci. IV 39 1 (1915)
- (2) W.Michaëlis. Conferencia sobre cemento. Berlín (1909) (')
- (3) Sundius. Z.Anorg Chem. 213. 343 (1933) (')
- (4) Hansen, Brownmiller y Bogue. Jour,Chem.Soc. 50 396 (1928)
- (5) L.T.Brownmiller y R.H.Bogue. Am.Jour.of Sci. 23 501 (1932)
- (6) L.T.Brownmiller. Am.Jour.of Sci. 29 260 (1935)
- (7) F.C.Kracek. Jour.Phys.Chem. 34 1583 (1930)
- (8) Trans. Soc.Glass Tech. 14 149 (1930) (')
- (9) A.Guttmann y F.Gille. Zement 18 912 (1929) (')
- (10) " " " Zement 18 912 (1929) y 20 144 (1931)(')
- (11) L.T.Brownmiller y R.H.Bogue.Am.J.of Sci. 20 241 (1930).
- (12) O.Anderson y H.C.Lee. Jour.Wash Acad.Sci.23 338 (1933) (')
- (13) Bibliografía mencionada (3)
- (14) W.Lerch y R.H.Bogue. Jour.Phys.Chem. 31 1627 (1927)
- (15) V.V.Lapin. Trav.inst.pétrog.acad sci. URSS 14 5-18 (1940)(C.A.1941)
- (16) W.H.McIntyre y W.Slaw. Soil Sci. 19 125 (1925) (')
- (17) " " " Soil Sci 29 429 (1930) (')
- (18) Building Research Board Annual Report (1933) (')
- (19) W.Lerch y R.H.Bogue. Ind.Eng.Chem. 26 837 (1934)
- (20) Klasse y Köhl. Zement 17 2 (1928)
- (21) Lafuma. Le Ciment (1925)
- (22) P.Bates y A.Klein. Bur.Stand.Tech.Papers 78 (1917)
- (23) Monit.Scient. 4 13-277 (1899) ('')
- (24) Baykoff. CR 182 128 (1926) ('')
- (25) T.Maeda y Le Ciment 33 429 (1928) ('')
- (26) Kumagai y Yoshioka. Chimie industrie. 20 686 (1928)
- (27) Forsen. Zement 27 719-737-753. (1938)
- (28) K.Koyanagi. Zement 23 705 (1934)
- (29) Klein y Phillips. Bur.Stand.Tech.Papers. 43 (1914)
- (30) S.Giertz-Hedström. I.V.A. 65-7 (1935) (C.A.1938)

(') Citado por Lea y Desch.

('') Citado por Pascal.

(C.A.)Chem.Abst.