

QUIMICA DEL CEMENTO

PARTE II

Rómulo Ochoa L. y Elcna Flores B.*

1. INTRODUCCION

En la parte I, iniciamos este trabajo de "Química del Cemento", describiendo los aspectos estructurales a nivel molecular de este material. Se ha efectuado la descripción de los insumos para su fabricación. Continuamos la "Química del Cemento", describiendo las propiedades físicas y químicas del cemento tan pronto sale de los hornos como "clinker", al que se le añade yeso para ser considerado cemento Portland. Trataremos del control de calidad de insumos y cementos.

2. FRAGUADO Y ENDURECIMIENTO

Por la observación del fraguado del yeso anhidro, o de la cal hidratada, cuyos materiales originales fueron "piedras" de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y CaCO_3 que al ser calcinados dieron lugar a CaSO_4 ó "Yeso de Paris", y de CaO , "cal viva" para el segundo caso al que se le apaga con un mol de H_2O para obtener un polvo sumamente fino de Ca(OH)_2 ó $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, que al agregarse un exceso

* Pontificia Universidad Católica del Perú, Dpto. de Ciencias. Sección Química

de agua, en ambos casos se tiene un cambio de las propiedades físicas que consiste en un cambio gradual de una suspensión a un sólido inicialmente delesnable hasta adquirir una determinada rigidez francamente sólida. Esto se conoce como FRAGUADO, que puede variar entre minutos a horas. Terminado el fraguado continúa el ENDURECIMIENTO, aspecto que puede durar años, etapa en la cual la superficie resiste el rayado por otros materiales más duros que el marmol ó hasta llegar al cuarzo, SiO_2 .

La explicación de estos fenómenos, ha sido hecha a base de hipótesis tales como la de *crystalización*: formación de redes iónicas al alcanzar la situación, y la de *gelificación*, que similarmente a la sobresaturación primero se hidratan los compuestos anhidros en forma desordenada: FRAGUADO y luego se elimina el agua en forma constante, al tiempo que absorbe gas carbónico, CO_2 , del ambiente: ENDURECIMIENTO.

La mayoría de los investigadores piensan que hay cuatro etapas en el cemento Portland como se muestra en la Figura 1:

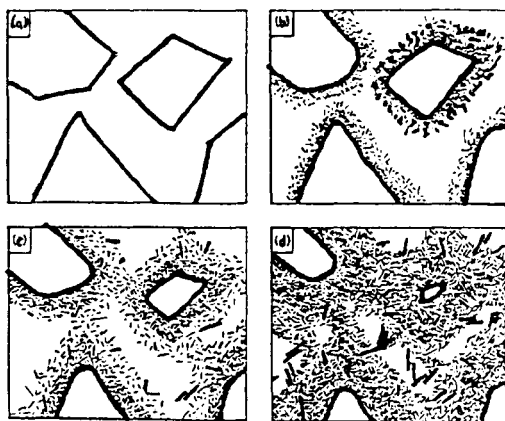


Figura 1. Etapas del Cemento Portland

- a) Dispersión de los granos de clinker sin reaccionar en el agua.
- b) Después de unos minutos, los productos de hidratación crecen hacia adentro y hacia afuera de la superficie de cada grano.

- c) Después de unas horas, las capas que recubren los diferentes granos de clinker se juntan, volviéndose así el conjunto de gel continuo (fraguado).
- d) Después de unos días, ha ocurrido una transformación posterior del gel (endurecimiento).

3. TIPOS DE CEMENTO

En la mayoría de los países en que se fabrica el cemento Portland, existen varios tipos con diferentes características. Las variables más importantes son la velocidad de endurecimiento, la velocidad de desprendimiento de calor y cantidad de calor desprendida durante la hidratación y la resistencia del cemento endurecido al ataque por soluciones de sulfatos. Estas características están influidas por las cuatro fases: silicato tricálcico (C_3S), β -silicato dicálcico ($B-C_2S$), aluminato tricálcico (C_3A) y solución sólida de ferrito (con composición comprendida aprox. entre C_2F y C_6A_2F , que se acerca con frecuencia a C_4AF); y, por factores físicos, como la finura alcanzada por la molienda. La Tabla 1 da los nombres y las composiciones medias de la fase potencial de los cinco tipos de cemento Portland fabricados en los Estados Unidos.

Tabla 1. Tipos de Cemento Portland

Cemento	Composición de la fase potencial%					CaO libre %	CaSO ₄ %	Total %
	Tipo Descripción	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF			
I De uso general	45	27	11	8	2,9	0,5	3,1	98
II De moderado calor de endurecimiento	44	31	5	13	2,5	0,4	2,8	99
III De rápida resistencia mecánica	53	19	11	9	2,0	0,7	4,0	99
IV De bajo calor	28	49	4	12	1,8	0,2	3,2	98
V Resistente a los sulfatos	38	43	4	9	1,9	0,5	2,7	99

4. CEMENTO PUZOLANICO

Las puzolanas se han definido como materiales que, aunque no son aglomerantes, contienen sustancias que, a temperatura ordinaria se combinan con la cal en medio acuoso para formar sustancias insolubles, y en esta forma, actúan como cementos.

Como ejemplo pueden citarse ciertos materiales naturales de origen volcánico y materiales artificiales fabricados calcinando ciertas arcillas o pizarras.

La actividad puzolánica

“La actividad puzolánica” es el índice ó grado de reactividad o capacidad que tienen estos materiales de combinarse con la cal (Ca(OH)_2) a temperatura ordinaria y en presencia de agua para formar nuevos compuestos hidratados insolubles con propiedades hidráulicas.

El grado de “reactividad” de una puzolana natural o artificial dependerá de muchos factores como la estructura química y morfología; pero el factor determinante para la reactividad es el contenido de fase vítrea, zeolítica o amorfa del material puzolánico.

Según algunos investigadores la fase amorfa es la más importante que la zeolítica en las puzolanas naturales por su mayor reactividad puzolánica.

Los cementos puzolánicos son mezclas de una puzolana y cemento Portland.

La composición química de las pastas de cemento puzolánico hidratado especialmente cuando en su composición entran puzolanas volcánicas o tobas zeolíticas, es diferente a la de las pastas de cemento Portland hidratado, tanto en el contenido de hidróxido cálcico como en la cantidad y composición total de silicato cálcico hidratado. Esto ha sido confirmado en parte por Rayos X. Las pastas se prepararon con 4 cementos puzolánicos.

Los contenidos en SiO_2 , CaO , Al_2O_3 y Fe_2O_3 de los clinkers de los cementos se muestran en la siguiente Tabla 2:

Tabla 2. Análisis químico del clinker

Clinker	1	2	3	4
SiO ₂	21.8	23.3	21.9	24.8
CaO	63.6	64.8	67.0	68.9
Al ₂ O ₃	7.10	5.0	3.9	1.7
Fe ₂ O ₃	2.45	0.5	2.8	0.45

5. ANALISIS QUIMICO DE LOS CEMENTOS

Un procedimiento analítico ideal combina la rapidez con la simplicidad y la exactitud.

Un esquema típico puede determinar la sílice por método gravimétrico, luego de un ataque de la muestra con HCl; de esta manera también se obtiene el contenido de residuos insolubles.

Luego de la determinación de la sílice se reserva el filtrado para analizar otros componentes. El contenido de hierro y aluminio se determina en una parte alícuota del filtrado separándose primero por precipitación en medio amoniacal y luego por filtración, los hidróxidos de Fe (III) y Al (III) y eventualmente el titanio, fósforo y manganeso.

En el líquido se determina el CaO y MgO por titulación complexométrica con EDTA. El calcio y magnesio juntos a pH 10 con negro de eriocromo T como indicador, y el calcio a pH 12 con calcón carboxílico como indicador. El contenido de MgO se halla por diferencia.

El precipitado de los hidróxidos se redisuelve en HCl y en la disolución resultante se determinan el Fe₂O₃ y Al₂O₃ por titulación complexométrica, el hierro a pH 2-3 con ácido sulfosalicílico como indicador y el aluminio a pH 4-5 con naranja de xilenol como indicador.

Para la determinación de manganeso se toma una alícuota de la fiola que contiene los hidróxidos disueltos en H₂SO₄, se agrega KIO₄, se calienta a ebullición y se mide la absorbancia a 525nm.

Para determinar el contenido de fósforo se toma una alícuota de las solución de los hidróxidos de Fe(III) y Al(III), se añade Na₂SO₃ al 10%, se

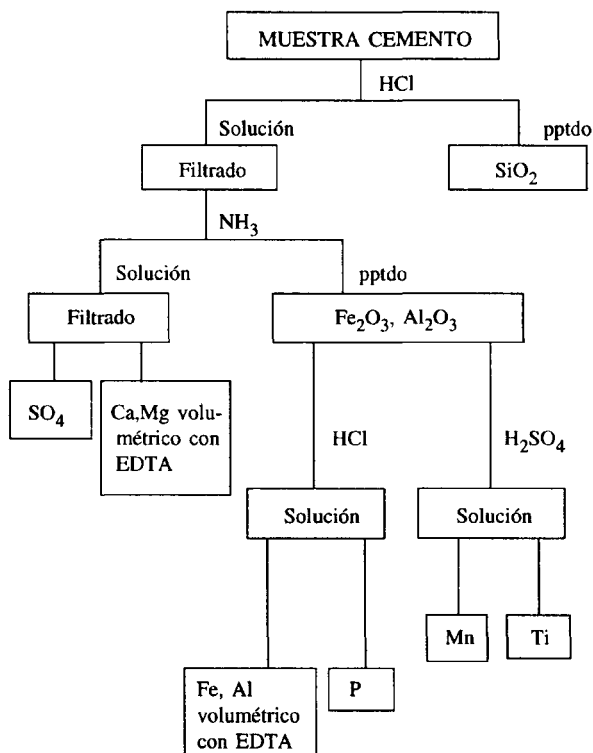
hiere fuertemente y se le agrega molibdato de hidracina, se calienta a 90°C por 5 min. y luego se enfría rápidamente, luego de llevar a fiola se mide la absorbancia de la solución a 830 nm. o 650 nm.

Para determinar titanio se toma una alcuota de la solución de los hidróxidos disueltos de Fe(III) y Al(III) en H_2SO_4 , se coloca en una fiola de 100 mL. Se añade 25 mL de H_2O_2 al 3% y se enrasa con agua destilada. Se mide la absorbancia de la solución a 420 nm.

La determinación de sodio y potasio se hace por espectrofotometría de llama a las siguientes longitudes de onda:

Na 589 nm

K 766,5 nm



MARCHA ANALITICA DE UN CEMENTO

En la actualidad se tienen métodos alternativos para la determinación de trazas de elementos.

Uno de los equipos más usados es el de Absorción Atómica, mediante el cual se pueden analizar trazas de diversas sustancias, siempre que se tomen todas las precauciones del caso para que la muestra a medir no se "contamine" en el transcurso de su preparación.

Mediante esta técnica se puede determinar el contenido de MgO , Na_2O y K_2O previa separación de la sílice por adición de HCl y posteriormente de HF . La solución resultante se lleva a una fiola y se le añade una solución de ácido bórico al 4%.

Las condiciones requeridas para cada caso son las siguientes:

Elemento	Longitud de Onda (nm)
K	766,5
Na	589,0
Mg	285,2

En todos los casos se necesita usar la mezcla aire/acetileno:

Presión de acetileno = 10 p.s.i
Presión de aire = 30 p.s.i

6. METODOS FISICOS

Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X se utiliza con dos objetivos principales:

- Analíticamente, para la identificación de compuestos desconocidos, y para la identificación y estimación, a veces cuantitativa de las fases presentes en las mezclas.
- Estructuralmente, para suministrar información sobre la constitución de los compuestos individuales.

Fluorescencia de rayos X

Un átomo es bombardeado por una radiación de energía adecuada se producirán excitaciones en los electrones, que pasarán a niveles energéticos superiores, y que posteriormente decaerán a su estado basal, con la emisión de radiaciones de longitud de onda características.

Si se tiene una muestra con diferentes elementos y se irradia con un haz de rayos X se producirán emisiones de todos los elementos presentes, en proporción a la cantidad de cada uno de ellos. Para poder separar estas radiaciones y cuantificarlas se utiliza el principio de la difracción.

Microscopía óptica

La microscopía óptica tiene varios usos dentro del campo que nos interesa: puede dar información sobre la morfología y la textura de un material, es decir, tamaño y forma de las partículas que lo integran, y forma de estar agrupadas; de esta manera puede decirse si las partículas son cristalinas o amorfas, ya que los materiales cristalinos pueden ser identificados por sus propiedades ópticas; también puede obtenerse información sobre la estructura cristalina.

Hay 4 técnicas que se utilizan preferentemente:

1. El microscopio binocular que es útil para un examen preliminar de las muestras, pero no da información detallada.
2. El microscopio petrográfico puede usarse para examinar pequeños fragmentos de material con luz transmitida.
Este método da información más completa sobre las propiedades ópticas de las sustancias transparentes pero no es el mejor método para estudiar la textura de un material no homogéneo como roca o clinker.
3. El microscopio polarizante puede emplearse con secciones delgadas (25 micras de espesor) de materiales transparentes y se puede determinar todas las propiedades ópticas distintas del índice de refracción.
4. El microscopio de reflexión o metalúrgico puede emplearse para estudiar secciones pulidas mediante luz polarizada.

Análisis granulométrico

Los problemas relativos al análisis granulométrico y a las medidas de superficie específica tienen una gran importancia en el campo de la química del cemento.

El problema abarca 2 aspectos:

Determinaciones sobre materiales anhidros (por ejemplo Cemento Portland y Clinker), y determinaciones sobre pastas hidratadas. El factor que más contribuye a esta división es el propio tamaño de partículas.

Aunque el grano de cemento es pequeño, su dimensión media es 1 000 veces más grande que el de las partículas de silicato cálcico hidratado que se forman en la hidratación del cemento Portland. Por ello las técnicas que se emplean frecuentemente para el cemento anhidro o hidratado son diferentes.

Espectroscopía Infrarroja

El espectro de absorción infrarroja de un compuesto puede ser usado como si fuese una "huella dactilar" o para análisis cualitativo y cuantitativo de mezclas. En este terreno compite con los métodos de rayos X, e incluso tiene ventajas sobre ellos para algunas aplicaciones. Su principal característica proviene del hecho de ser función de la masa atómica y de las fuerzas interatómicas, de su geometría, y de que pueden sacarse conclusiones sobre aspectos estructurales, a partir de estos espectros.

La absorción infrarroja de los silicatos tiene lugar en el intervalo de los $4\ 000\text{ cm}^{-1}$ (2,5 micras) todos los silicatos muestran una fuerte absorción en la proximidades de los $1\ 000\text{ cm}^{-1}$, asociada con las vibraciones de enlace de valencia Si-O. Las vibraciones de deformación del enlace Si-O suceden para frecuencias más bajas y varían más con la posición en los distintos silicatos. Ver Figura 2.

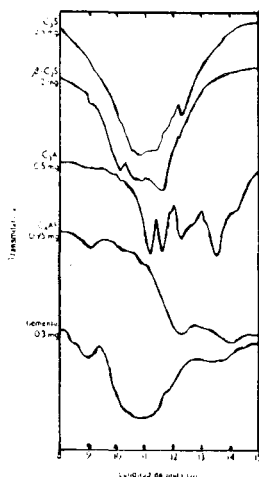


Figura 2. Espectros de absorción de infrarrojos de los constituyentes del clinker y de un cemento típico.

7. BIBLIOGRAFIA

1. Taylor, H.F.W. (1971) **Enciclopedia de la Química Industrial**, tomo I y 2 "La Química del Cemento", Ediciones URMO, Bilbao, p. 13-63.
2. Winnacker, K. y Weingaertner, E. (1954) **Tecnología Química**, tomo II "Química Industrial Inorgánica", Editorial Gustavo Gili S.A., Barcelona, p. 307-324.
3. Parker Sybil, P. (1987) **Mc Graw-Hill Encyclopedia of Science and Technology**, Mc Graw-Hill Publishing Company, New York, p. 338, 1475.
4. Keyser, C.A. (1986) **Materials Science in Engineering**, Charles E. Merrill Publishing Company, USA, p. 322-337.
5. Diamant, R.M.E. (1970) **The Chemistry of Building Materials**, Business Books Limited, London, p. 1-23.
6. Jastrzebski Zbigniew, D. (1979) **Naturaleza y Propiedades de los Materiales para Ingeniería**, Nueva Editorial Interamericana, México, p.356-362.
7. Christian Gary, D. (1986) **Analytical Chemistry**, John Wiley & Sons Inc, New York, p. 409-417.
8. Bernejo, M. Francisco (1990) **Química Analítica General Cuantitativa e Instrumental**, Editorial Paraninfo S.A., España, p. 1286-1297.
9. Büchner, W., Schliebe, R., Winter, G., Büchel, K.H. (1986) **Industrielle Anorganische Chemie**, Verlagsgesellschaft, Weinherm, p. 392-404.