

Acción del CO₂ sobre un cemento portland

I. Influencia sobre las características químicas y fisicomecánicas

DEMETRIO GASPAR-TEBAR y MIGUEL MUÑOZ-PLAZA

IETcc

1. INTRODUCCION

El efecto que el dióxido de carbono produce sobre los compuestos anhidros e hidratados del cemento portland ha sido objeto de estudio por numerosos investigadores, debido a la influencia que ejerce en las propiedades de los conglomerados correspondientes.

La reacción de carbonatación del cemento portland lleva consigo una modificación de la composición química y estructural del mismo que afecta a sus propiedades físicas y fisicomecánicas; hecho que puede influir, además, en grado distinto, en la durabilidad de las estructuras de hormigón.

En general, la acción del dióxido de carbono sobre el cemento portland, tanto anhidro como hidratado, es compleja debido a las características del cemento y a las variables que influyen en dicha reacción, entre las que cabe destacar: cantidad de CO₂, tiempo de exposición, humedad relativa, temperatura y presión del medio en donde se encuentra el cemento anhidro o hidratado, edad del hormigón y estado de hidratación, relación agua/cemento, dosificación, compacidad, etc. De aquí que, con el fin de conocer el mecanismo de la reacción entre el CO₂ y los compuestos del cemento portland hidratado y, fundamentalmente, la influencia que ejerce en las propiedades tecnológicas del hormigón, se haya realizado este trabajo, que constituye una primera etapa del estudio que sobre carbonatación del hormigón se piensa realizar.

En el presente artículo se estudia la influencia que el CO₂ puro ejerce sobre las características químicas, físicas y fisicomecánicas de un cemento portland (P-450). En artículos sucesivos se dará cuenta de la modificación que experimenta la composición mineralógica del cemento objeto de estudio, haciendo uso de la espectrometría infrarroja y de la difracción de rayos X.

2. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

Lea y Desch (1) señalan que la fase última de cualquier producto de cemento conservado al aire es carbonato de calcio y sílice hidratada, alúmina y óxido férrico, compuestos que se forman por descomposición de los del cemento por acción del dióxido de carbono.

Venuat y Alexandre (2) realizan un estudio amplio sobre la carbonatación del hormigón, destacando la influencia de la humedad relativa, de la naturaleza del cemento, de la finura del mismo, de la adición de componentes secundarios activos (cenizas volantes y escorias) y de la relación agua/cemento. La carbonatación se efectúa en un recinto diseñado al efecto, a la temperatura del laboratorio y a la presión ambiente. Según dichos autores la carbonatación es nula en una atmósfera seca o saturada de humedad, siendo máxima cuando la humedad relativa se encuentra en el entorno del 50 %.

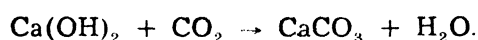
En lo referente al mecanismo de la reacción del dióxido de carbono con los compuestos del cemento portland hay que distinguir entre cemento anhidro e hidratado y, en cuanto a este último, se han de tener en cuenta las condiciones en que se lleva a cabo la hidratación.

Gaspar-Tébar, del Olmo-Rodríguez y Vázquez-Moreno (3) y Muñoz-Plaza (4) han puesto de manifiesto que las reacciones de carbonatación del cemento anhidro producen una alteración de los sulfatos, aluminatos y silicatos, especialmente del $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, presentes en el cemento; formándose fundamentalmente silicatos y aluminatos carbonatados y carbonato de calcio (amorfo y/o cristalizado), hecho que produce una modificación de las propiedades físicas y fisicomecánicas del cemento.

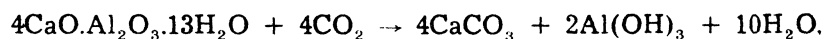
En lo concerniente a la reacción del dióxido de carbono con el cemento hidratado hay que considerar las condiciones de hidratación ya que, como Kalousek (5) y Aitken y Taylor (6) ponen de manifiesto, las diferencias más notables de las pastas hidratadas en condiciones hidrotérmicas con las pastas hidratadas en condiciones normales, radican en la composición distinta de los silicatos de calcio hidratados.

La reacción del CO_2 con los componentes del cemento hidratado, según Venuat y Alexandre (2), Meyers (7), Fernández-París (8) y otros autores, tiene lugar de acuerdo con el siguiente esquema:

a) Carbonatación de la portlandita:



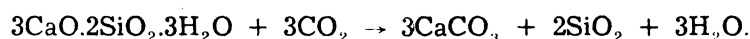
b) Carbonatación de los aluminatos hidratados:



formándose, también, compuestos intermedios como el siguiente:

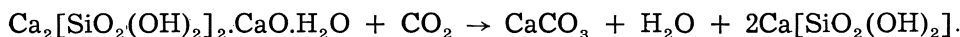


c) Carbonatación de los silicatos hidratados (tobermorita):

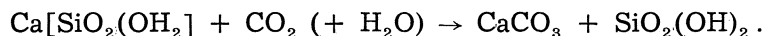


Sin embargo, las reacciones del CO_2 con los silicatos es un problema mucho más complejo que el breve esquema apuntado anteriormente.

Fernández París (9) señala que la carbonatación del gel de tobermorita tiene lugar de la forma siguiente:



Joisel (10) supone que se produce carbonato de calcio y sílice hidratada en virtud de la siguiente reacción:



Meyers (7) considera que la sílice liberada durante la carbonatación se encuentra como $\text{SiO}_2(\text{OH})_2$ y afirma que los silicatos de calcio hidratados sometidos a la acción del dióxido de carbono dejan un residuo insoluble en ácido clorhídrico diluido, que está formado por sílice amorfa, hecho que puede influir en la determinación del contenido de cemento de hormigones antiguos. Gaspar-Tébar, Vázquez-Moreno y Muñoz-Plaza (11) y Regourd (12), independientemente, han constatado las observaciones de Meyers.

La velocidad de carbonatación es un parámetro de interés en el estudio del fenómeno; esta velocidad depende de infinidad de factores, entre los que cabe destacar: tiempo de carbonatación, composición del material, dimensiones de las probetas de ensayo, estado de hidratación del material y condiciones atmosféricas (presión y temperatura).

Venuat y Alexandre (2) señalan que dicha velocidad es constante al principio:

$$\frac{dx}{dt} = K,$$

siendo x la profundidad de la capa carbonatada y t el tiempo de carbonatación; y que, una vez transcurrido el período inicial, la velocidad es inversamente proporcional a la profundidad carbonatada:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K}{x}.$$

Alexandre (13), en su informe general del Simposio Internacional RILEM sobre "Carbonatación del Hormigón" (Inglaterra, abril 1976), hace un estudio sobre la velocidad de carbonatación, señalando que un factor que afecta seriamente a la cinética de la carbonatación es el grado de hidratación y el contenido en agua del material. Es evidente que la carbonatación aumenta con la relación agua/cemento; si esta relación aumenta la cantidad de agua evaporable es mayor, dejando, por tanto, un mayor número de vacíos que favorece la salida del agua libre y la difusión hacia el interior del dióxido de carbono.

Por otra parte, hace un estudio crítico de las fórmulas empíricas más o menos simplificadas, que han sido expuestas por diferentes autores, a fin de calcular el tiempo, t , necesario para que se carbonate un determinado espesor de hormigón, x , entre las que cabe destacar las siguientes:

a) expresión de Verbeck:

$$x \text{ (cm)} = K t^{1/2} \text{ (años)}. \quad K \simeq 0,5$$

b) Expresión de Joisel:

$$x \text{ (cm)} = 0,05t^{1/2} \text{ (días)}.$$

c) Expresión de Kishitani:

$$\text{Para } a/c \geq 0,6 \quad t \text{ (años)} = \frac{0,3 (1,15 + 3 a/c)}{R^2 (a/c - 0,25)} x^2 \text{ (cm)}$$

$$\text{Para } a/c < 0,6 \quad t \text{ (años)} = \frac{7,2}{R^2 (4,6 a/c - 1,76)} x^2 \text{ (cm)}$$

R es una característica de cada tipo de cemento variando de 0,2 a 6,4.

d) Expresión de Smolczyk (14):

Fórmula B:

$$x = 8,46 \left(\frac{10 a/c}{\sqrt{N_7}} - 0,193 - 0,076 a/c \right) \sqrt{t} + 0,95.$$

Fórmula R:

$$x = 7,00 \left(\frac{10 a/c}{\sqrt{N_t}} - 0,175 \right) \sqrt{t} - 0,50$$

en donde:

x = grado de carbonatación, en mm;

t = tiempo de carbonatación;

N_7 = resistencias a compresión, a 7 días;

N_t = resistencias a compresión, a t días.

Kondo, Daimon y Akiba (15) estudian prácticamente el mecanismo y la cinética de la carbonatación del cemento fraguado en hormigones y morteros, llegando a la conclusión de que la expresión del grado de neutralización determinada por Hamada

$$t = \alpha \cdot x^2,$$

en donde:

t se expresa en años.

α (que vale 7,3) es el espesor de la capa carbonatada, en cm. puede modificarse en el sentido de expresarla, en una primera aproximación, por la ecuación:

$$L^2 = (L + l)^2 = Ke \cdot t$$

en donde:

L = espesor carbonatado;

t = tiempo de carbonatación;

Ke = constante experimental del grado de neutralización;

l = constante relacionada con el período de inducción de la reacción.

Smolczyk (14), Thuret (16), Schubert y otros (17) (18), Alekseev y Rozental (19) han estudiado, asimismo, la velocidad de carbonatación en distintos cementos normales y de adición.

Verbeck (20) ha demostrado que el grado máximo de carbonatación tiene lugar cuando la humedad relativa está comprendida entre el 40 y el 80 %, conclusión de gran interés por sus consecuencias prácticas. Venuat y Alexandre (2) y Alexandre (13) (21) llegan a la conclusión de que la humedad relativa óptima para que la reacción de carbonatación tenga lugar es, a 20°C, del 50 %.

La determinación de la profundidad de la capa carbonatada ha sido objeto de varios trabajos y continúa siendo un problema sobre el que se sigue trabajando. Meyer (22) ha utilizado indicadores de pH como fenolftaleína, timolftaleína y alizarina amarilla R y, si bien se ha empleado un método radioquímico (uso del CO₂ marcado) y Reyjonen y Pihlajavaara (23) hacen uso de la radiografía neutrónica, los indicadores coloreados son los más utilizados. Longuet y Courtault (24) presentaron un dispositivo especial para la determinación de la difusión del CO₂ en el hormigón en el Simposio Internacional RILEM sobre "Carbonatación del Hormigón" (Inglaterra, abril 1976). En esta misma reunión Essig y Hilsdorf (25) y Rozental y Alekseev (26) propusieron nuevos sistemas para determinar el espesor carbonatado basándose en medidas de porosidad.

La carbonatación modifica la estructura de los compuestos de la pasta hidratada de cemento y así se comprende que puedan variar ciertas propiedades tales como resistencias mecánicas, resistencia química a los agentes agresivos, dureza superficial, porosidad, estabilidad, retracción, coloración de la superficie, etc. Samuelsson (27) estudia la influencia de la carbonatación en la coloración de las superficies.

Hornain (28) y Pihlajavaara (29), entre otros, han constatado que las resistencias mecánicas aumentaban con la carbonatación. Meyers (7), trabajando sobre morteros 1:3, ha encontrado resistencias de casi el doble, tanto a la compresión como a la tracción sobre las probetas carbonatadas con relación a las no carbonatadas. Leber y Blakey (30) afirman que el endurecimiento en atmósfera de CO₂ aumenta considerablemente la resistencia de morteros y hormigones. Manns y Schatz (31), por una parte, y Sauman y Lach (32), por otra, llegan a conclusiones similares a las anteriormente expuestas.

Algunos autores señalan el aumento de la resistencia del hormigón a las aguas agresivas después de una carbonatación previa. Arber y Vivian (33) han realizado ensayos sobre probetas de mortero sumergidas en una disolución concentrada al 10 % de sulfato amónico; después de diversos tratamientos han observado que el ataque es tanto más débil cuanto más carbonatadas están las probetas.

Calleja (34), en su informe presentado al Simposio Internacional RILEM sobre "Carbonatación del Hormigón" (Inglaterra, abril 1976), estudia diferentes aspectos de la carbonatación de pastas, morteros y hormigones en relación con la durabilidad y propiedades beneficiosas que produce la carbonatación.

Fernández-Peña (35) (36) y Fernández-Peña y Vázquez (37) han hecho estudios sobre la durabilidad de morteros carbonatados, apoyándose en la espectroscopía IR, llegando a la conclusión de que, en general, las probetas carbonatadas aumentaban su resistencia química frente a diversos agentes agresivos. A conclusiones similares llega Ionescu (38), que estudia la durabilidad de hormigones ligeros.

Schwiete (39) indica que las retracciones que experimentan algunos morteros estudiados a la edad de 180 días están comprendidas entre un 13 y un 33 %; la retracción es mayor en el caso de que los morteros estén conservados en atmósfera rica en CO₂ en lugar de aire. Kroone (40) ha demostrado que la retracción hidráulica debida a la carbonatación es, sobre todo, función de las condiciones de secado previo y de la concentración de CO₂.

Pihlajavaara (41) afirma, también, que la retracción depende de los períodos de secado y conservación en CO_2 . Lea y Desch (1) relacionan la retracción con la porosidad, tamaño de la probeta y las condiciones de curado.

Por último, hemos de indicar que existen, sobre todo en los Estados Unidos, fábricas de bloques de hormigón tratados por la recuperación de gases calientes de las calderas y que contienen CO_2 en una cantidad aproximada al 15 %. Toennies y Shideler (42) indican las condiciones de trabajo con el fin de obtener un tratamiento correcto y enuncian una serie de ventajas, entre las que destacan el aumento de las resistencias mecánicas, la reducción de la retracción, el aumento de la resistencia química frente a medios agresivos, eventualmente menos eflorescencias, etc. Otros autores (2) señalan, además, que un hormigón carbonatado tiene un tono más regular y que un enlucido de yeso es más fácil de aplicar, el cual se fija mejor sobre una superficie de hormigón carbonatada.

En resumen, la bibliografía a nuestro alcance que se ha estudiado acerca de la carbonatación de morteros y hormigones, se refiere, por regla general, a la influencia que ejerce sobre las propiedades físicas y tecnológicas de los mismos; habiéndose puesto de manifiesto que los aspectos teóricos y fundamentales de esta reacción, tales como el mecanismo, cinética y conocimiento de los compuestos mineralógicos carbonatados, no están estudiados con la extensión debida, por lo que se ha creído necesario realizar el presente trabajo, ya que los factores mencionados influyen de forma decisiva en las transformaciones tanto físicas como químicas de la pasta endurecida de cemento y, por consiguiente, en sus propiedades tecnológicas.

3. ESTUDIO DEL SISTEMA CEMENTO PORTLAND HIDRATADO- CO_2

Con objeto de estudiar la influencia que el dióxido de carbono ejerce sobre los compuestos hidratados del cemento portland, objeto de estudio, se han determinado, en este trabajo, las variaciones de peso, dimensiones, grado de carbonatación y de las resistencias mecánicas (a flexión) que experimentan las probetas de pasta de cemento, en cada caso, así como la pérdida por calcinación y los contenidos de Ca(II) , Si(IV) , CO_2 y residuo insoluble en HCl (1:5), habiendo realizado, además, un estudio por espectrometría infrarroja y por difracción de rayos X de la pasta de cemento hidratada y carbonatada.

Las variables que se han considerado han sido el tiempo de curado-conservación y de permanencia en presencia de CO_2 , habiendo fijado la humedad relativa del medio (50 %) y la temperatura ($20^\circ \pm 2^\circ\text{C}$) de acuerdo con las conclusiones de los trabajos reseñados en el estudio bibliográfico. La relación *a/c* para preparar la pasta de cemento ha sido 0,50.

El tiempo máximo de permanencia de las probetas de cemento hidratado en una atmósfera saturada de CO_2 puro (7 días) corresponde al caso en que la sección de las mencionadas probetas, con las dimensiones especificadas para este caso, no experimentan coloración con la disolución de fenolftaleína.

En el artículo presente se da cuenta de la influencia que ejerce el CO_2 puro sobre las características químicas, físicas y fisicomecánicas del cemento hidratado objeto de estudio. En artículos sucesivos se dará cuenta de la influencia que ejerce el CO_2 sobre la composición mineralógica de dicho cemento.

3.1. Cemento empleado

En este trabajo se ha utilizado un cemento P-450, fabricado por la industria española, que responde a las características, determinadas de acuerdo con la técnica de trabajo descrita en el PCCH-64 (43), que se incluyen en la tabla 1.

Los valores correspondientes a la composición química, referidos a la muestra seca a 105°-110°C, se han expresado, en % en peso, como óxidos, excepto la pérdida por calcinación y el residuo insoluble.

TABLE 1
Características del cemento

Determinaciones	%, en peso	Características físicas y mecánicas
Pérdida por calcinación, P.F.	1,7	Densidad real, g/cm³ 3,12
Residuo insoluble, R.I.	0,6	Estabilidad de volumen
Dióxido de silicio, SiO ₂	19,8	(expansión autoclave) 0,8 %
Oxido férrico, Fe ₂ O ₃	1,6	Tiempo de fraguado
Oxido de aluminio, Al ₂ O ₃	6,2	principio, después de 2 h 00 min
Oxido de calcio, CaO	63,9	final, antes de 4 h 10 min
Oxido de magnesio, MgO	2,0	Resistencias mecánicas, kp/cm²
Trióxido de azufre, SO ₃	3,8	a flexotracción:
Oxido de calcio libre	0,3	3 días 56
Composición potencial calculada (BOGUE)		7 días 59
Silicato tricálcico, C ₃ S	54,5	28 días 71
Silicato bicálcico, C ₂ S	15,7	a compresión:
Aluminato tricálcico, C ₃ A	13,8	3 días 309
Ferritoaluminato tetracálcico, C ₄ AF	5,0	7 días 423
Sulfato cálcico, CaSO ₄	8,2	28 días 470

3.2. Técnica operatoria

A partir del cemento anhidro se han preparado cuatro series de probetas de pasta pura de 1 × 1 × 6 cm, con una relación a/c = 0,50, que se han conservado en una cámara húmeda, a 21° ± 2°C con una humedad relativa superior al 90 %, durante 1, 3, 7 y 28 días. Transcurridos estos períodos de tiempo se han sometido a la acción de una atmósfera de CO₂ puro, procedente de una botella de gas carbónico, tres grupos de seis probetas, de cada serie, en un recipiente estanco, a 20° ± 2°C con una humedad relativa del 50 %, durante 1 día (6 probetas), 3 días (6 probetas) y 7 días (6 probetas), quedando otro

cuarto grupo de 6 probetas como testigo, que no se somete a la acción del CO_2 . A continuación se determina en cada serie las características químicas, físicas y fisicomecánicas reseñadas anteriormente.

Técnicas de trabajo utilizadas

Las características químicas se han determinado de acuerdo con las técnicas descritas en el PCCH-64 (43); el grado de carbonatación, por la coloración que experimenta, en su caso, una sección de las probetas cuando se trata con una disolución de fenolftaleína (1 g de fenolftaleína disuelto en 50 ml de alcohol y 50 ml de agua desionizada; el disolvente utilizado responde a las observaciones hechas por Forrester (44), ya que cuando se evapora el disolvente en la superficie del cemento se minimiza la migración de los iones) y las restantes características estudiadas por medio de técnicas normales.

3.3. Resultados y discusión

a) Variación de peso y dimensiones

En la tabla 2 se recogen los resultados obtenidos, longitud y peso, media de seis valores concordantes correspondientes a seis probetas por grupo de cada serie.

La longitud de las probetas de pasta pura permanece prácticamente constante, no influyendo en ellas los distintos tratamientos que se han estudiado. Por el contrario, el peso experimenta un ligero incremento, de un modo especial el de aquellas probetas sometidas a la acción del CO_2 durante 7 días y que se han curado previamente en la cámara húmeda, con una humedad relativa superior al 90 %, uno y tres días.

TABLA 2

Sistema cemento hidratado - CO_2 . Variación de longitud (l), peso y resistencias a flexión

Serie n.º	Curado probetas (cámara húmeda) días	Días en CO_2	l. cm	Peso. g	Resistencias a flexión	
					kp/cm ²	Δ , %
1	1	0	6,10	10,9	44	—
		1	6,13	11,1	58	32
		3	6,10	11,1	92	109
		7	6,10	11,4	120	173
2	3	0	6,09	10,8	60	—
		1	6,13	11,1	66	10
		3	6,10	11,1	87	45
		7	6,07	11,4	103	72
3	7	0	6,10	11,1	70	—
		1	6,06	11,9	75	7
		3	6,13	11,1	76	9
		7	6,12	11,1	100	43
4	28	0	6,06	9,9	76	—
		1	6,10	11,0	79	4
		3	6,12	11,3	82	8
		7	6,15	11,1	87	15

b) Resistencias mecánicas a flexión (*)

Los resultados, media de seis valores concordantes que corresponden a seis probetas, figuran en la tabla 2. En todas las series se observa que a medida que aumenta el tiempo de permanencia en la atmósfera de CO_2 se incrementan las resistencias a flexión, correspondiendo los valores mayores a los grupos de probetas de las distintas series que no se colorean con la disolución de fenolftaleína.

Las resistencias a flexión de las probetas de la serie n.º 1, conservada 1 día en el recinto húmedo y sometida, posteriormente, a la acción del CO_2 durante 7 días han alcanzado los valores mayores de todas las series estudiadas, siguiéndole las de la serie n.º 2, sometidas, también, durante 7 días al CO_2 .

Los incrementos, en %, de las resistencias, con relación a las probetas de la misma serie que no se han sometido a la acción del CO_2 , figuran en dicha tabla 26 en ella se puede observar que los mayores incrementos, para un mismo tratamiento con CO_2 , corresponden a la serie n.º 1.

En la figura 1, en donde se ha representado la influencia que ejerce el curado previo (tiempo de permanencia en la cámara húmeda: 1, 3, 7 y 28 días) sobre las resistencias a flexión de las probetas estudiadas sometidas durante 1, 3 y 7 días a la acción del CO_2 , se puede observar que las resistencias mayores corresponden, en todos los casos, a las probetas sometidas durante 7 días a la acción del CO_2 .

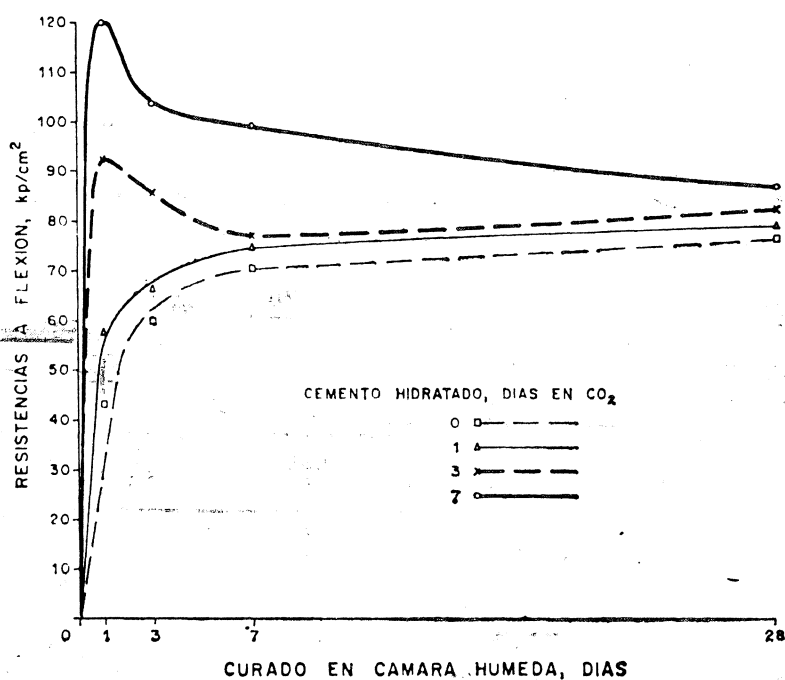


Fig. 1.—Sistema cemento hidratado- CO_2 . Evolución de las resistencias a flexión.

c) Grado de carbonatación

Una sección de las probetas se ha tratado con una disolución de fenolftaleína, habiendo observado que las probetas no sometidas a la acción del CO_2 se colorean totalmente de rojo-violeta y que las sometidas durante 1 y 3 días al CO_2 se colorean un 80 y un 50 %, respectivamente. Las probetas expuestas durante 7 días no experimentan prácticamente coloración.

(*) Dadas las dimensiones de las probetas no se han determinado las resistencias mecánicas a compresión.

El intervalo de pH de viraje de la fenolftaleína está comprendido entre 8,0 y 9,6; el cambio de color es de incoloro a rojo-violeta.

La pasta de cemento hidratada con un pH de 11,5 a 12,5 adquiere la coloración rojo-violeta; sin embargo, cuando se somete a la acción del CO₂ no se colorea en parte o totalmente debido a una neutralización, en mayor o menor grado, de los iones hidroxilo de tal suerte que el pH puede descender hasta alcanzar valores del orden de 8, produciéndose, entre otras, la reacción



en virtud de la cual se forma carbonato de calcio, incorporando 1 mol de CO₂, a la vez que deja libre otro de H₂O y se liberan 580 calorías por gramo de CaO (45) que, en determinados casos, pueden producir la transformación del H₂O (líquida) en H₂O (vapor). El CO₂ al reaccionar con el Ca(OH)₂ puede dar lugar, como producto intermedio, al carbonato ácido de calcio.

El dióxido de carbono reacciona en primer lugar con los compuestos hidratados del cemento que se encuentra en la superficie de las probetas y a continuación se difunde por los poros y capilares, desde el exterior hasta el interior de un modo homogéneo, a través de las distintas caras de dichas probetas, produciendo la neutralización de los hidroxilo, la formación de carbonato de calcio y de otros compuestos carbonatados, como se ha probado por espectrometría IR y por difracción de rayos X (*), fenómeno que lleva consigo el mencionado incremento de peso y de las resistencias mecánicas de las probetas.

d) Composición química

En la tabla 3 se recogen los resultados obtenidos, que corresponden a una muestra media de la probeta pulverizada de cada una de las distintas series estudiadas, expresados en tanto por ciento en peso y referidos a la muestra conservada en un desecador con atmósfera inerte, tabla 3 (1), y al producto calcinado, [tabla 3 (2)].

TABLE 3
Sistema cemento hidratado-CO₂. Determinaciones analíticas

Serie n.º	Curado probetas (cámara húmeda) días	Días en CO ₂	(1)					(2)		
			R.I.	SiO ₂	CaO	CO ₂	P.F.	R.I.	SiO ₂	CaO
1	1	0	0,4	17,6	61,0	1,6	4,7	0,4	18,4	63,9
		1	0,6	17,1	59,4	4,3	7,5	0,6	18,4	63,9
		3	0,6	16,1	56,0	9,2	13,0	0,7	18,2	63,3
		7	2,9	12,9	53,1	14,9	19,5	3,5	15,5	63,4
2	3	0	0,7	17,1	60,2	1,7	4,9	0,7	17,9	63,1
		1	0,8	16,9	59,6	3,2	6,2	0,9	17,9	63,3
		3	1,0	15,7	56,3	8,2	12,3	1,1	17,7	63,3
		7	2,7	13,1	52,8	14,1	19,4	3,2	15,6	63,0
3	7	0	0,9	17,0	59,8	1,7	5,8	0,9	18,0	63,3
		1	0,9	16,8	60,3	3,0	6,1	1,0	17,8	64,0
		3	1,0	15,9	56,4	7,9	12,1	1,2	17,8	63,2
		7	2,4	13,5	53,3	14,0	19,0	2,9	16,0	63,5
4	28	0	0,9	16,0	58,8	1,8	7,9	1,0	17,3	63,4
		1	1,0	16,4	58,4	3,1	8,4	1,1	17,8	63,3
		3	1,1	15,6	56,3	7,1	12,0	1,2	17,5	63,0
		7	2,1	13,8	53,3	11,5	18,8	2,5	16,4	63,3

(1) Valores, expresados en % en peso, referidos a la muestra conservada en un desecador y atmósfera inerte hasta peso constante.

(2) Valores, expresados en % en peso, referidos a la muestra calcinada.

(*) De estos trabajos se dará cuenta en otras publicaciones.

Examinando los valores obtenidos se puede observar que el contenido de CaO permanece prácticamente constante [tabla 3 (2)], mientras que los del residuo insoluble en HCl (1:5) se incrementan a medida que lo hace el tiempo de contacto del cemento hidratado con el CO₂ y los correspondientes al SiO₂, procedentes de los silicatos solubles en HCl (1:5), disminuyen, manteniéndose prácticamente constante la suma % SiO₂ + % R.I. en las distintas muestras analizadas.

Los valores correspondientes al CO₂ y a la pérdida por calcinación (P.F.), [tabla 3 (1)], aumentan a medida que lo hace el tiempo de permanencia en la atmósfera de CO₂. Los incrementos del % de CO₂ son del mismo orden que los correspondientes al % de P.F.

Los fenómenos observados en lo que se refiere al incremento del % de R.I. en HCl y la disminución del % de SiO₂, permaneciendo constante la suma de ambos, así como el aumento del % de CO₂, nos induce a pensar que tiene lugar una transformación parcial de los silicatos de calcio hidratados, solubles en HCl (1:5), en SiO₂ no soluble en dicho ácido, transformación que está relacionada con el contenido de CO₂ y, por tanto, con el grado de carbonatación.

El contenido de R.I. en muestras procedentes de la superficie y del interior de las probetas (zonas no coloreadas y coloreadas con la disolución de fenolftaleína) curadas 3 días en cámara húmeda y sometidas a la acción del CO₂ durante 3 días de la serie n.º 1 es 3,1 y 0,6 %, respectivamente; valores que son del mismo orden que los correspondientes a las probetas de la misma serie sometidas durante 7 días a la acción del CO₂ (no se colorean con la disolución de fenolftaleína) y que las no sometidas a dicha acción (se colorean con fenolftaleína).

Por otra parte, consideramos que el incremento del contenido de CO₂ se debe a la formación de carbonato de calcio y de otros compuestos carbonatados que se han detectado por el estudio efectuado por espectrometría I.R. y por difracción de rayos X.

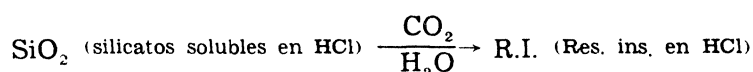
En la tabla 4 se incluyen los valores de la relación % SiO₂/ % R.I. de las muestras analizadas que corresponden al conjunto de las probetas.

TABLA 4

% SiO₂/ % R.I. en HCl (1:5)

Serie n.º	Curado probetas (cámara húmeda) días	Días en CO ₂			
		0	1	3	7
1	1	31,9	30,6	24,9	4,40
2	3	24,2	20,6	16,5	4,77
3	7	19,1	17,8	15,3	5,61
4	28	17,5	16,9	14,1	6,53

Consideramos que durante la carbonatación de los silicatos de calcio hidratados tiene lugar la reacción:



en donde, al SiO₂ transformado en no soluble se ha asignado como R.I. (confirmado por ataque con HF + H₂SO₄).

El valor de la relación mencionada disminuye a medida que aumenta el tiempo de permanencia de las probetas en CO₂ y, por consiguiente, el contenido de CO₂, el grado de carbonatación y las resistencias a flexión, como puede apreciarse en las figuras 2 y 3, respectivamente.

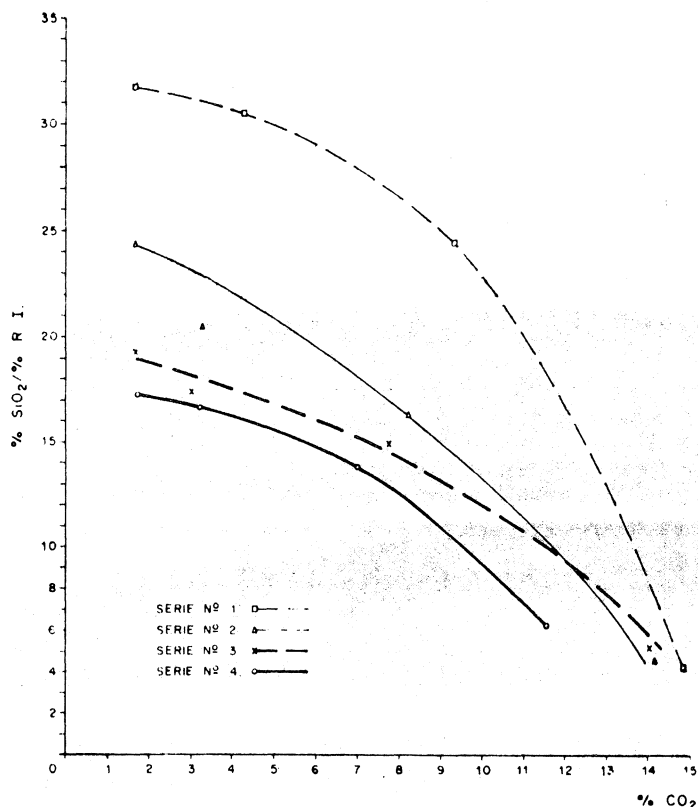


Fig. 2.—Sistema cemento hidratado-CO₂: % SiO₂/ % R.I.-% CO₂.

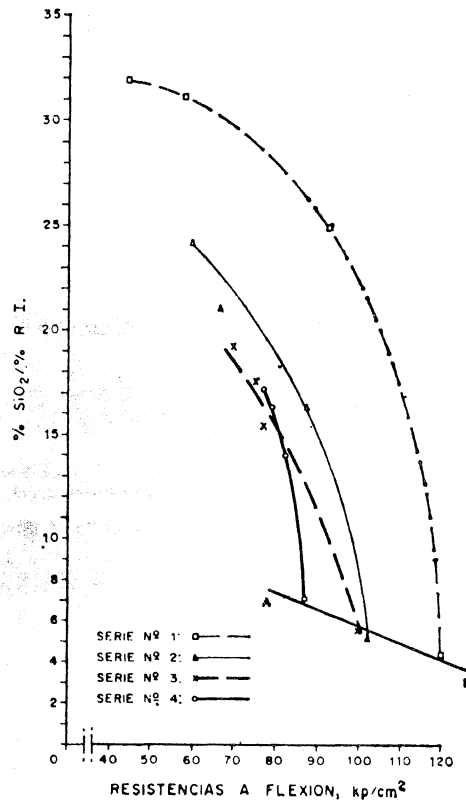


Fig. 3.—Sistema cemento hidratado-CO₂: % SiO₂/ % R.I.-resistencias a flexión.

En la fig. 3, la recta AB que une los valores % SiO₂/ % R.I.-resistencias a flexión de las probetas de las cuatro series estudiadas, que se han sometido a la acción del CO₂ durante 7 días (no se colorean con la disolución de fenolftaleína), presenta pendiente negativa y responde a la ecuación (ajustada por mínimos cuadrados):

$$\frac{\% \text{ SiO}_2}{\% \text{ R.I.}} = - 0,07 R_f + 11,97,$$

en donde R_f = resistencia a flexión

que a su vez es función del grado de carbonatación.

4. ESTUDIO DEL SISTEMA CEMENTO PORTLAND ANHIDRO-CO₂

Con objeto de completar el estudio presente, desde un punto de vista comparativo, se ha determinado la influencia que ejerce el CO₂ sobre el cemento portland anhidro en sus características químicas, mineralógicas y fisicomecánicas.

4.1. Técnica operatoria

El cemento anhidro, 200 g extendidos en una capa de ~ 1 cm de espesor, se ha sometido en un recipiente estanco, a $20^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ con una humedad relativa del 50 %, a la acción de una atmósfera de CO_2 puro durante 7 y 28 días. A continuación, se han preparado cuatro grupos de probetas, 6 unidades por grupo de pasta pura para cada una de las nuevas series, n.º 5 y n.º 6, correspondientes a las dos edades de tratamiento. La relación a/c ha sido 0,50; las probetas de las dos series se han conservado en una cámara húmeda, a $21^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ con una humedad relativa superior al 90 %, durante 1, 3, 7 y 28 días, determinando, una vez transcurridos estos plazos de tiempo, las mismas características que en el caso del sistema cemento portland hidratado- CO_2 , así como de la serie testigo fabricada con cemento portland con la misma relación a/c y conservada durante el mismo tiempo en análogas condiciones.

Del mismo modo se han determinado los contenidos de SiO_2 , CaO , CO_2 , R.I. y P.F. del sistema cemento portland anhidro- CO_2 .

4.2. Resultados y discusión

a) Variaciones de peso, dimensiones y resistencias a flexión

En la tabla 5 se encuentran los valores correspondientes al peso, dimensiones y resistencias a flexión (media de los seis valores de cada grupo). La longitud y el peso de las probetas permanece prácticamente constante; sin embargo, las resistencias mecánicas a flexión de las probetas hechas con cemento portland carbonatado son menores que las correspondientes a las probetas fabricadas con cemento portland, sobre todo a las primeras edades, llegando a experimentar un descenso del 50 % a las 24 horas, (figura 4).

TABLA 5
Variación de longitud (l), peso y resistencias a flexión
Sistema cemento anhidro- CO_2

Serie n.º	Días en CO_2	Curado probetas (cámara húmeda) días	l , cm	Peso, g	Resistencias a flexión, kp/cm^2
testigo	0	1	6,10	10,9	44
		3	6,09	10,8	60
		7	6,10	11,1	70
		28	6,06	9,9	76
5	7	1	6,01	10,7	19
		3	6,01	11,1	48
		7	6,01	11,2	65
		28	6,01	11,0	75
6	28	1	6,01	10,8	22
		3	6,01	11,1	49
		7	6,01	11,0	62
		28	6,00	11,2	69

b) Grado de carbonatación

La coloración que adquieren las secciones de las probetas de los distintos grupos con la disolución de fenolftaleína es heterogénea, presentando unas zonas puntuales no coloreadas que deben corresponder a los compuestos de calcio formados durante la carbonatación, especialmente los carbonatos.

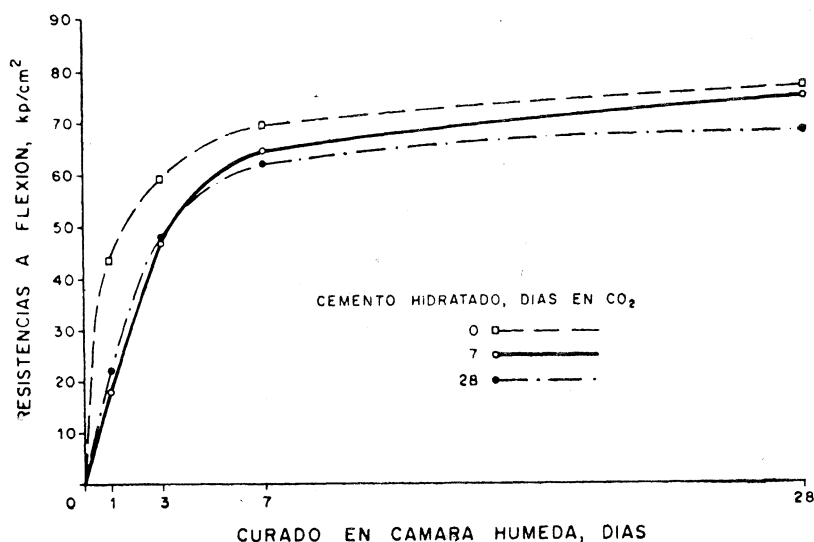


Fig. 4.—Sistema (cemento + CO₂)-H₂O. Evolución de las resistencias a flexión.

c) Composición química

El cemento anhidro [tabla 6 (2)], experimenta un aumento del residuo insoluble en HCl (1:5) y una disminución del contenido de SiO₂, permaneciendo prácticamente constante la suma de ambos, conforme se incrementa el tiempo de contacto con el CO₂, así como la cantidad de CaO; el tanto por ciento de CO₂ aumenta con el grado de carbonatación, de la misma manera que la pérdida por calcinación [tabla 6 (1)].

TABLA 6

Sistema cemento anhidro-CO₂. Determinaciones analíticas

Días en CO ₂	(1)					(2)			% SiO ₂
	R.I.	SiO ₂	CaO	CO ₂	P.F.	R.I.	SiO ₂	CaO	% R.I.
0	0,4	19,2	62,5	0,7	1,7	0,4	19,6	63,5	54,4
7	1,1	18,5	61,9	1,5	2,4	1,1	18,9	63,4	16,7
28	2,3	17,0	61,4	2,5	3,5	2,4	17,6	63,6	7,4

(1) Valores, expresados en % en peso, referidos a la muestra conservada en un desecador y atmósfera inerte hasta peso constante.

(2) Valores, expresados en % en peso, referidos a la muestra calcinada.

Del mismo modo que en el caso del sistema cemento hidratado-CO₂, consideramos que el incremento del R.I. y la disminución del SiO₂ se debe a la transformación parcial de los silicatos de calcio solubles en HCl (1:5) en SiO₂ no soluble.

En el caso del cemento anhidro carbonatado e hidratado posteriormente se mantiene prácticamente constante el contenido de CaO en las dos series consideradas con relación a la serie testigo, tabla 7 (2). Las cantidades de R.I., SiO₂ y P.F. [tabla 7 (1)], siguen una marcha análoga en las tres series, no habiendo detectado una diferencia digna de consideración entre las probetas de las series fabricadas con cemento carbonatado y con el cemento objeto de estudio sin tratar con CO₂. La suma % SiO₂ + % R.I. [tabla 7 (2)], se mantiene, como en los casos anteriores, prácticamente constante así como el contenido de CO₂ y, por tanto, el grado de carbonatación [tabla 7 (1)].

TABLA 7
Sistema (cemento + CO₂)-H₂O. Determinaciones analíticas

Serie n.º	Curado probetas (cámara húmeda) días	(1)					(2)			% SiO ₂
		R.I.	SiO ₂	CaO	CO ₂	P.F.	R.I.	SiO ₂	CaO	% R.I.
testigo	1	0,4	17,6	61,0	1,6	4,7	0,4	18,4	63,9	31,9
	3	0,7	17,1	60,2	1,7	4,9	0,7	17,9	63,1	24,2
	7	0,9	17,0	59,8	1,7	5,8	0,9	18,0	63,3	19,1
	28	0,9	16,0	58,8	1,8	7,9	1,0	17,3	63,4	17,5
5 (7 días en CO ₂)	1	1,3	16,9	60,2	1,7	5,6	1,4	17,9	63,8	13,1
	3	1,8	16,3	60,0	1,7	5,8	1,9	17,3	63,7	9,2
	7	1,8	16,0	59,1	1,8	6,4	2,0	17,1	63,2	8,7
	28	1,9	15,7	58,9	1,8	7,3	2,0	17,0	63,5	8,3
6 (28 días en CO ₂)	1	2,6	15,3	60,3	2,5	5,9	2,8	16,2	63,8	6,9
	3	2,8	14,8	59,3	2,5	6,3	3,0	16,8	63,3	5,3
	7	2,9	14,6	59,3	2,6	6,7	3,1	15,8	63,6	5,1
	28	2,9	14,5	58,9	2,6	7,5	3,1	15,8	63,7	5,0

(1) Valores, expresados en % en peso, referidos a la muestra conservada en un desecador y atmósfera inerte hasta peso constante.

(2) Valores, expresados en % en peso, referidos a la muestra calcinada.

La relación % SiO₂/% R.I. del cemento anhidro carbonatado (tabla 6) experimenta una disminución brusca para el tratado con CO₂ durante 28 días, así como para las probetas hechas con el mismo cemento carbonatado (tabla 7).

5. CONCLUSIONES

Primera:

La acción del CO₂ sobre los compuestos hidratados del cemento portland produce una modificación de la estructura mineralógica y de la composición química de dichos compuestos, incrementándose los contenidos de residuo insoluble en HCl (1:5) y disminuyendo los de SiO₂, procedentes de los silicatos de calcio hidratados solubles en dicho ácido, a la vez que fijan CO₂ formando diversos compuestos carbonatados.

Segunda:

La reacción de carbonatación de las probetas de pasta de cemento hidratado produce una disminución del pH, un ligero aumento del peso de dichas probetas y un incremento de las resistencias mecánicas a flexión.

Los incrementos mayores de peso y de las resistencias a flexión corresponden a las probetas que no se colorean con la disolución de fenolftaleína, conservadas previamente durante 24 horas en una cámara húmeda y sometidas, a continuación, durante 7 días, a la acción de una atmósfera de CO₂ puro. Sin embargo, las probetas conservadas durante 28 días en cámara húmeda y sometidas, posteriormente, a la acción de CO₂ presentan incrementos menores de las resistencias a flexión.

Tercera:

Las modificaciones experimentadas por los compuestos del cemento portland hidratado son tanto más profundas cuanto menor es el tiempo de curado previo, en cámara húmeda, de las probetas de pasta y mayor el tiempo a que están sometidas a la acción del CO₂.

Cuarta:

La carbonatación de la pasta de cemento hidratado, que constituye las probetas con las características geométricas citadas, influye favorablemente en las propiedades mecánicas estudiadas en este caso; hecho que depende del grado de carbonatación alcanzado que, a su vez, es función de las condiciones seguidas en el tratamiento.

Quinta:

El efecto que el CO₂ produce sobre los compuestos anhidros del cemento portland estudiado afecta, asimismo, a su estructura mineralógica y a su composición química, formando compuesto carbonatados y una cantidad mínima de sílice no soluble en HCl (1:5) para un mismo tratamiento que el cemento hidratado.

Las resistencias a flexión de las probetas de pasta, fabricadas con el cemento carbonatado, son menores que las correspondientes a las probetas hechas con el cemento portland, experimentando una disminución digna de consideración sobre todo en las primeras edades.

(Continuará)

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) LEA, F. M. y DESCH, E. H.: Química del Cemento y del Hormigón. Tipografía Artística, Madrid (1960), págs. 258-259.
- (2) VENUAT, M. et ALEXANDRE, J.: Rev. des Mat. de Const., 638, 421-427, (1968); 639, 469-481, (1968) y 640, 5-15, (1969).
- (3) GASPAR-TEBAR, D., DEL OLMO-RODRIGUEZ, C. y VAZQUEZ-MORENO, T.: Materiales de Construcción, 161, 17-25, (1976).
- (4) MUÑOZ, M. J.: Tesina, Memoria Lic. en Cienc. Químicas, Madrid (1975).
- (5) KALOUSEK, G.: J. Amer. Concr. Inst., 1, 77-90, (1951).

- (6) AITKEN, A. and TAYLOR, H.: *J. Appl. Chem.*, 10, 7, (1960); según TAYLOR, H. F. W. *La Química de los cementos*; Edit. Urmo, Bilbao (1964), vol. 3, pág. 477.
- (7) MEYERS, S. L.: *Rock Products*, 52, 96-98, (1949).
- (8) FERNANDEZ-PARIS, J. M.: *Monografía n.º 310. IETcc*; Madrid (1973).
- (9) FERNANDEZ-PARIS, J. M.: *Loc. cit.* pág. 25.
- (10) JOISEL, A.: Según VENUAT et ALEXANDRE, *loc. cit.* pág. 492 y FERNANDEZ-PARIS, *loc. cit.* pág. 25.
- (11) GASPARETEBAR, D.; VAZQUEZ-MORENO, T. y MUÑOZ-PLAZA, M.: *Comun. (1.4) RILEM. Int. Symp. "Carb. of Conc."*. Wexham-Springs, Inglaterra (1976).
- (12) REGOURD, M.: *Comun. (5.3) RILEM Int. Symp. "Carb. of Conc."*; Wexham-Springs, Inglaterra (1976).
- (13) ALEXANDRE, J.: *Comun. (3.1) RILEM Int. Symp. "Carb. of Conc."*; Wexham-Springs, Inglaterra (1976).
- (14) SMOLCZYK, H. F.: *Comun. (3.2) RILEM Int. Sym. "Carb. of Conc."*; Wexham-Springs, Inglaterra (1976).
- (15) KONDO, R.; DAIMON, M. and AKIBA, T.: *Proc. of the Fifth Int. Symp. on the Chem. of Cement, part. III, 402-409, Tokyo (1968)*.
- (16) THURET, B.: *Comun. (3.3) RILEM Int. Symp. "Carb. of Conc."*; Wexham-Springs, (1976).
- (17) SCHUBERT, P. and von GERG, W.: *Comun. (3.4) RILEM Int. Symp. "Carb. of Conc."*; Wexham-Springs, Inglaterra (1976).
- (18) SCHUBERT, P. and EFES, Y.: *Comun. (3.5) RILEM Int. Symp. "Carb. of Conc."*; Wexham-Springs, Inglaterra (1976).
- (19) ALEKSEEV, S. N. and ROZENTAZ, N. K.: *Comun. (3.6) RILEM Int. Symp. "Carb. of Conc."*; Wexham-Springs, Inglaterra (1976).
- (20) VERBECK, G.: *P.C.A. Bull. n.º 87. Washington (1958)*.
- (21) ALEXANDRE, J.: *Rev. des Mat. de Const.*; 640, 16-22, (1969)
- (22) MEYER, A.: *Proc. of the Fifth Int. Symp. on the Chem. of Cement., part. III, 394-401, Tokyo, (1968)*.
- (23) REYJONEN, H. and PIHLAJAVAARA, S. E.: *Cement and Conc. Res.* 5, 607-615, (1972).
- (24) LONGUET, P. et COURTAULT, B.: *Comun. (2.2) RILEM Int. Symp. "Carb. of Conc."*; Wexham-Springs, Inglaterra (1976).
- (25) ESSIG, K. and HILSDORF, H. K.: *Comun. (2.3) RILEM Int. Symp. "Carb. of Conc."*; Wexham-Springs, Inglaterra (1976).
- (26) ROZENTAL, N. K. and ALEKSEEV, S. N.: *Comun. (2.4) RILEM Int. Symp. "Carb. of Conc."*; Wexham-Springs, Inglaterra (1976).
- (27) SAMUELSSON, P.: *Comun. (4.2) RILEM Int. Symp. "Carb. of Conc."*; Wexham-Springs, Inglaterra (1976).
- (28) HORNAIN, H.: *Comun. (5.2) RILEM Int. Symp. "Carb. of Conc."*; Wexham-Springs, Inglaterra (1976).
- (29) PIHLAJAVAARA, S. E.: *Comun. (4.5) RILEM Int. Symp. "Carb. of Conc."*; Wexham-Springs, Inglaterra (1976).
- (30) LEBER, O. and BLAKEY, F. A.: *Journ. Amer. Conc. Inst.* 3, 295-308, (1956).
- (31) MANN, W. und SCHATZ, O.: *Betonstein-Ztg.*, 4, 148-156, (1967).
- (32) SAUMAN, Z. and LACH, V.: *Cement and Conc. Res.* 4, 435-446, (1972).
- (33) ARBER, M. G. and VIVIAN, H. E.: *Australian J. of Appl. Sci.* 3, 330-338, (1961).
- (34) CALLEJA, J.: *Comun. (5.1) RILEM Int. Symp. "Carb. of Conc."*; Wexham-Springs, Inglaterra (1976).
- (35) FERNANDEZ-PEÑA, O.: *Comun. 1.ª Reunión Grupo Carb. RILEM, París (1971)*.
- (36) FERNANDEZ-PEÑA, O.: *Comun. 2.ª Reunión Grupo Carb. RILEM, París (1972)*.
- (37) FERNANDEZ-PEÑA, O. y VAZQUEZ, T.: *Cuadernos de Investigación, n.º 27, IETcc; Madrid (1973)*.
- (38) IONESCU, I.: *Comun. (6.8) RILEM Int. Symp. "Carb. of Conc."*; Wexham-Springs, Inglaterra (1976).
- (39) SCHWIETE, E.: *Zement*, vol. 27 (1935), según VENUAT et ALEXANDRE, *loc. cit.* (2), pág. 425.
- (40) KROONE, B.: *Journ. Amer. Conc. Inst.*; 6, 497-510, (1959).
- (41) PIHLAJAVAARA, S. E.: *Comun. (4.6) RILEM Int. Symp. "Carb. of Conc."*; Wexham-Springs, Inglaterra (1976).
- (42) TOENNIES, H. T. and SHIDELER, J. S.: *Journ. Amer. Conc. Inst.*, 5, 617-633, (1963).
- (43) *P.C.C.H. 64*; IETcc, Madrid (1964).
- (44) FORRESTER, J. A.: *Compte Rendu de la 1.ª Reunión du Groupe Carb. RILEM. París 1971*, pág. 56.
- (45) MEYERS, S. L.: *Loc. cit.*, pág. 96.