

Una técnica para discriminar cuantitativamente en un cemento los carbonatos formados por meteorización de los procedentes de adiciones

MANUEL ELICES CALAFAT, Dr. Ing.

Laboratorio Central de Ensayo de Materiales. Centro de Estudios y Experimentación O. P.

INTRODUCCION

Por diversos motivos, tanto de índole legal como científica, puede plantearse la necesidad de distinguir cuantitativamente entre los carbonatos contenidos en un cemento originados por un proceso de carbonatación y los procedentes de adiciones.

Aspecto legal

Las normas que regulan la composición química de los cementos admiten la incorporación de adiciones no nocivas en cantidades inferiores a un determinado tanto por ciento. A veces se utiliza caliza finamente molida como aditivo. Si el cemento ha sufrido un proceso de carbonatación como consecuencia de un almacenamiento prolongado, o en presencia de una atmósfera rica en CO_2 , el contenido en carbonato cálcico aumentará. Cuando el porcentaje de adiciones esté en el borde del admitido por la norma puede darse la circunstancia de que un análisis de productos inocuos, realizado al cabo de un cierto tiempo, arroje resultados superiores a los tolerados, debido al proceso de carbonatación.

Interés científico

La carbonatación atmosférica del cemento se produce por reacción del CaO con el CO_2 y el vapor de agua contenidos en la atmósfera. La cal que se ha transformado en carbonato ya no puede participar en las reacciones de hidratación del cemento, alterando sus propiedades. Para estudiar la influencia de la carbonatación en la actividad de un cemento es preciso poder separar los carbonatos formados por meteorización de los carbonatos procedentes de calizas.

Antecedentes

Esta separación no puede efectuarse por los procedimientos tradicionales, utilizando reactivos químicos, porque se trata en los dos casos del mismo compuesto, CaCO_3 (se menciona siempre el CaCO_3 , aún sabiendo que pueden hallarse, en menor proporción, otros

carbonatos; principalmente de metales alcalinos y alcalinotérreos, así como carboaluminatos y, eventualmente carbosilicatos).

Si la estructura de los cristales formados por carbonatación fuera distinta a la del aditivo calcáreo, podría distinguirse utilizando la difracción de rayos X. Nada hace sospechar que sea así (1). En los difractogramas de un cemento anhidro carbonatado, obtenidos en el Laboratorio Central, aparece únicamente la estructura trigonal de la calcita (fig. 1).

Es posible que se puedan distinguir, microscópicamente, las partículas de caliza de las partículas de clínker carbonatado. Tras un minucioso análisis (utilizando un microscopio electrónico de barrido) de muestras carbonatadas a las que se añadió caliza no se obtuvieron resultados satisfactorios. Con la ayuda de la microsonda se detectaron partículas de CaCO_3 , pero no pudo ponerse de manifiesto la carbonatación sobre los granos de clínker (fig. 2). A partir de las figuras 2c y 2d se puede deducir que la partícula central es un carbonato rodeado por partículas de silicato cálcico. Este resultado está de acuerdo con la morfología que se puede observar en la figura 2a. La distribución del carbono que aparece en la figura 2b no permite asegurar que los granos de clínker estén carbonatados; este efecto se podría detectar, probablemente, mediante espectroscopía Auger.

Pero existe una diferencia —que nos permitirá resolver el problema— entre el CaCO_3 de una caliza y el producido por carbonatación: la radiactividad de éste último.

DETERMINACION DE LA CARBONATAACION

Fundamento del método

Todas las calizas, incluyendo las de origen orgánico, se originaron por precipitación del calcio con el CO_2 , (2). También el CaCO_3 producido por carbonatación. No todas las moléculas de CO_2 son iguales, porque intervienen en su formación los isótopos del carbono: ^{12}C , ^{13}C y ^{14}C . El carbono 14 es radiactivo, con un período de semidesintegración de unos 5.570 años (3). Por consiguiente, puede suponerse que la radiactividad de la caliza es despreciable, ya que las más recientes (calizas miocénicas) se formaron hace varios millones de años (2). Por otra parte, en los productos de carbonatación debe hallarse una actividad específica igual a la detectada en el CO_2 atmosférico en los últimos años. Por consiguiente, si se mide la radiactividad de un cemento debida al CO_2 de carbonatación, se puede conocer la cantidad de CO_2 atmosférico incorporado, es decir, el grado de carbonatación.

Técnicas utilizadas

El ^{14}C , contenido en una muestra de cemento meteorizado, se puede extraer en forma de CO_2 atacando químicamente el cemento con ClH diluido. La radiactividad del gas se puede medir directamente mediante un contador proporcional; pero como se disponía de un equipo de centelleo líquido, se recurrió a sintetizar benceno a expensas del CO_2 extraído. La síntesis del benceno se consigue, en general, a través de los siguientes pasos: obtención de carburo de litio por reacción, a temperatura elevada, del CO_2 con litio. Obtención de acetileno, por descomposición del carburo de litio con agua destilada, y, finalmente, obtención de benceno, por trimerización del acetileno, proceso catalizado por vanadio sobre soporte de alúmina.

La actividad radiactiva del benceno se determina mediante la técnica de centelleo, en fase líquida, basada en los siguientes procesos: las partículas beta emitidas por el ^{14}C ceden su energía cinética a unas moléculas especiales (centelleadoras) actuando como in-

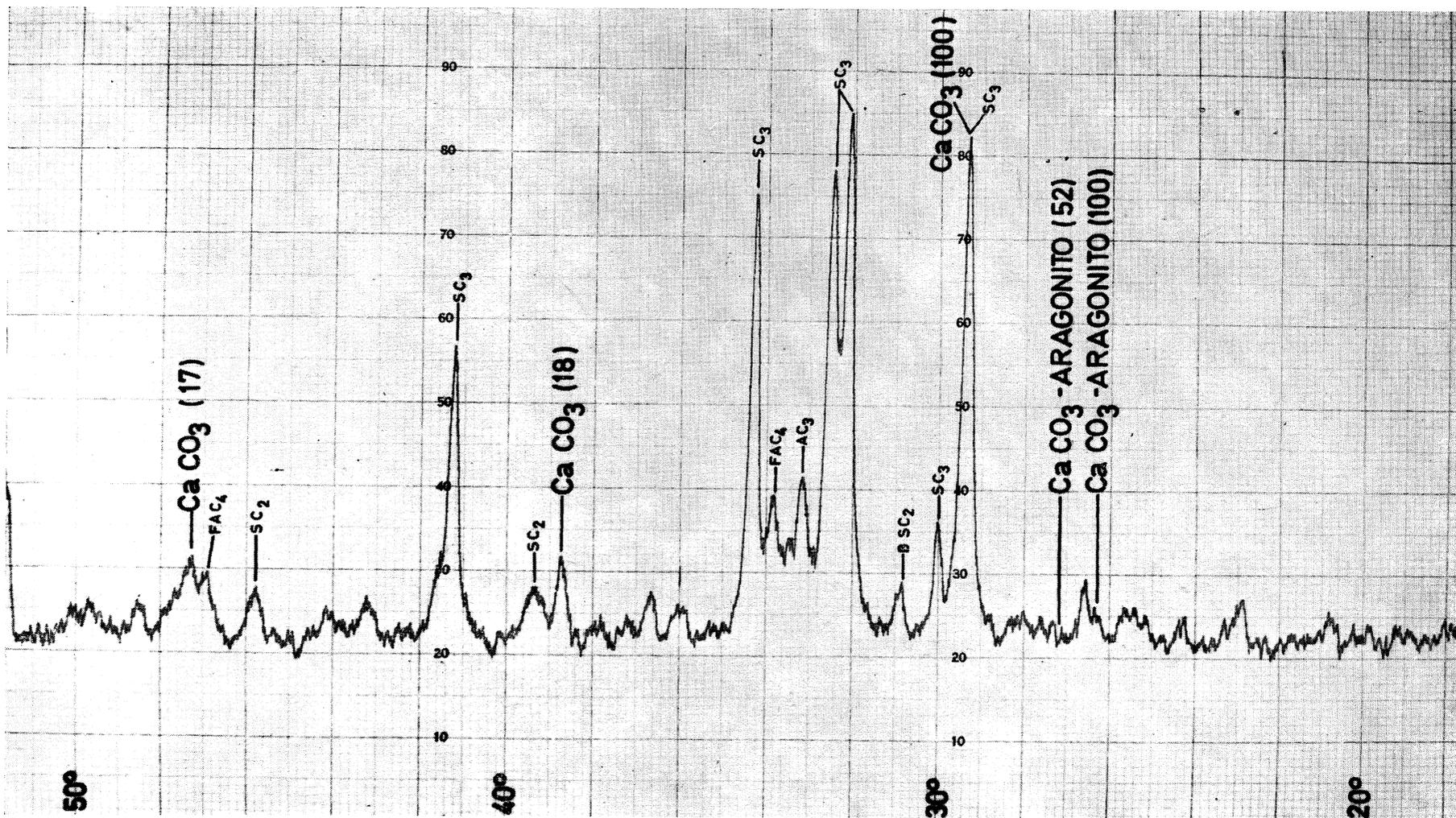


Fig. 1.—Difractograma de un cemento carbonatado. Solamente se detecta la estructura trigonal de la calcita. La estructura rómbica del aragonito no aparece.

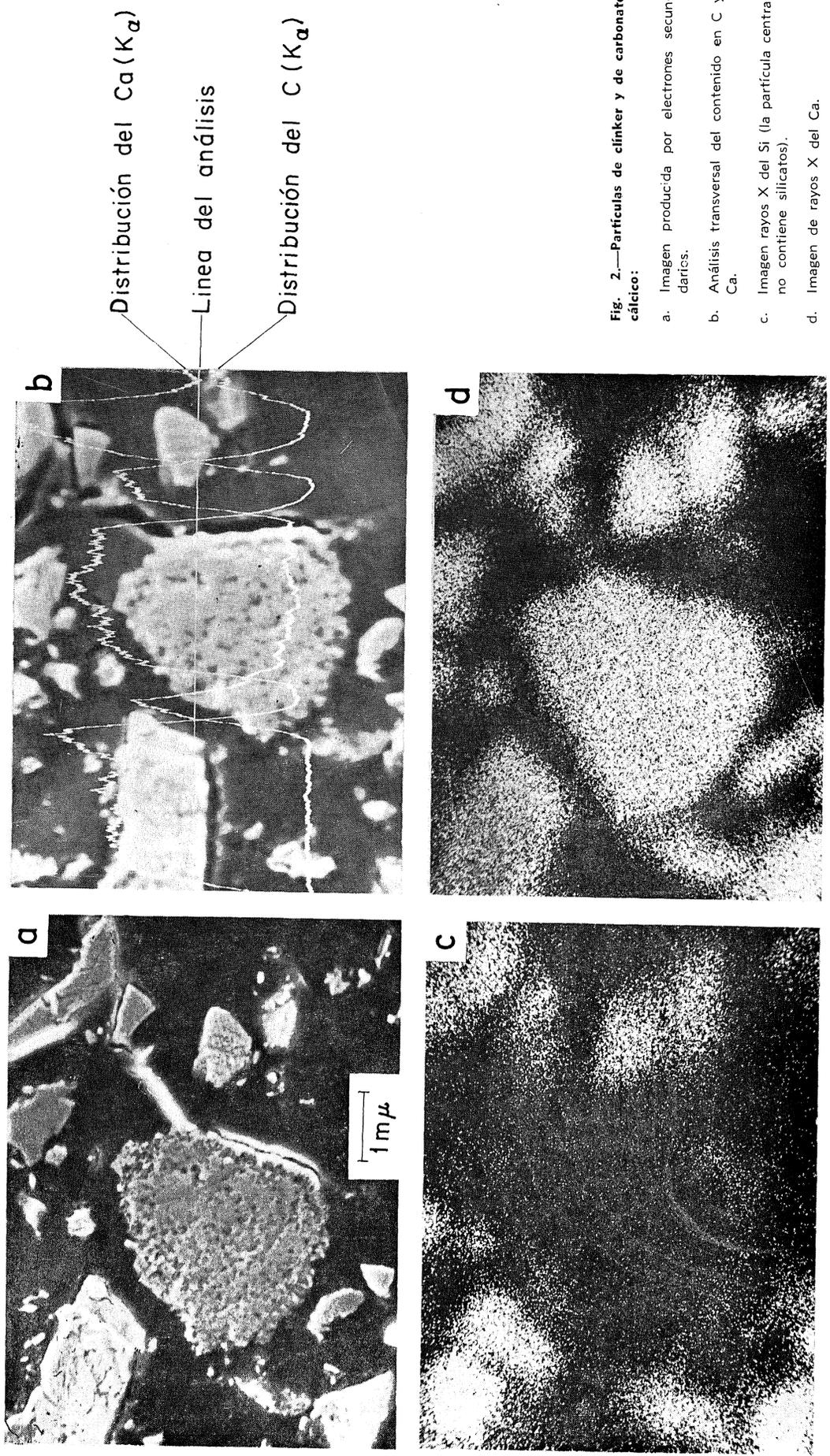


Fig. 2.—Partículas de clínker y de carbonato cálcico:

- a. Imagen producida por electrones secundarios.
- b. Análisis transversal del contenido en C y Ca.
- c. Imagen rayos X del Si (la partícula central no contiene silicatos).
- d. Imagen de rayos X del Ca.

termediarias las moléculas del disolvente. Las moléculas centelleadoras se desexcitan emitiendo fotones, que se detectan mediante un fotomultiplicador. La solución centelleadora utilizable en estos casos suele estar formada por el propio benceno, en el que se han disuelto: PPO (2,5-difenil-oxazol) y dimetil POPOP [1,4-bis-2-(4-metil-5-fenil-oxazolil)-benceno]. En general, el espectro de fotones emitido por el centelleador primario (PPO) no coincide con la zona de máxima sensibilidad del fotomultiplicador, por lo que es necesario añadir un centelleador secundario (dimetil POPOP) que absorba la radiación y la remita en la zona de máxima eficiencia de fotomultiplicador.

Para el calibrado del equipo de medida se utilizan, paralelamente, muestras-patrones de carbono moderno con una actividad conocida con precisión. En el estudio realizado se ha usado un patrón de carbono con $15,3 \pm 0,1$ dpm (desintegraciones por minuto) por cada gramo de carbono, suministrado por el "National Bureau of Standards" en forma de ácido oxálico. Para la sintetización de benceno el ácido oxálico se ataca con permanganato potásico, y el CO_2 liberado se procesa como se ha indicado anteriormente.

Una vez medida la actividad radiactiva de la muestra de cemento A_m , expresada en dpm/g de C, ya se puede calcular el grado de meteorización si se conoce la actividad del CO_2 atmosférico, A_a y todo el CO_2 se ha fijado en la forma final de CaCO_3 , y se supone que en la muestra no hay otras fuentes de radiactividad. El tanto por ciento de carbono atmosférico incorporado vendrá dado por:

$$\frac{A_m}{A_a} = \frac{\text{CO}_2 \text{ (atmosférico)}}{\text{CO}_2 \text{ (total)}} = \frac{\text{CaCO}_3 \text{ (meteorización)}}{\text{CaCO}_3 \text{ (total)}}$$

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Resultados

Para comprobar este método se prepararon, en el Laboratorio Central de Ensayo de Materiales de Construcción del Centro de Estudios y Experimentación de O.P., varias muestras con cemento portland. La muestra A estaba formada por cemento que había sufrido un proceso de carbonatación por exposición al CO_2 atmosférico desde principios de 1972 hasta comienzos de 1973. Añadiendo el 10 % en peso de caliza, finamente molida, al cemento original se prepararon otras dos muestras; la muestra B experimentó el mismo proceso de carbonatación que la A. El resto del cemento con adición de caliza, muestra C, se guardó en un frasco herméticamente cerrado para evitar la carbonatación. Por último, la muestra D, que se utilizó como muestra-patrón, se preparó separando una cantidad del cemento utilizado, sin adiciones y sin carbonatar. Al finalizar el período de carbonatación se hizo una determinación del CaCO_3 en las muestras A y B, hallándose valores ligeramente superiores a los iniciales. En la tabla I se resumen las características de las muestras.

T A B L A I

Características de la muestra	Clave de la muestra	CaCO_3 (%) inicial	CaCO_3 (%), total después de la carbonatación
Cemento carbonatado	A	0	1,3
Cemento con adición de caliza, carbonatado	B	10	11,4
Cemento con adición de caliza, no carbonatado	C	10	(no carbonatación)
Cemento patrón	D	trazas	(no carbonatación)

De cada parte se separaron seis muestras, excepto de la D, de la que sólo se separó una. La medida de la actividad radiactiva de estas muestras corrió a cargo del Gabinete de Aplicaciones Nucleares del Centro de Estudios y Experimentación de O. P. Los resultados, valores medios de la actividad, expresados en dpm por gramo de carbono, se indican en la segunda columna de la tabla II.

Para calcular el grado de carbonatación es preciso conocer la actividad específica del CO_2 atmosférico, A_a . Como es sabido, esta actividad era, antes de 1952, alrededor de 15,3 dpm/g de C. A partir de esta fecha la actividad ha incrementado notablemente como consecuencia del ^{14}C liberado en la atmósfera por las explosiones nucleares. En España, la actividad ha variado como se indica en la figura 3 (4). Teniendo en cuenta que la carbonatación se efectuó, prácticamente, durante el año 1972 podemos estimar, a la vista de la curva anterior, que $A_a = 20$ dpm/g de C.

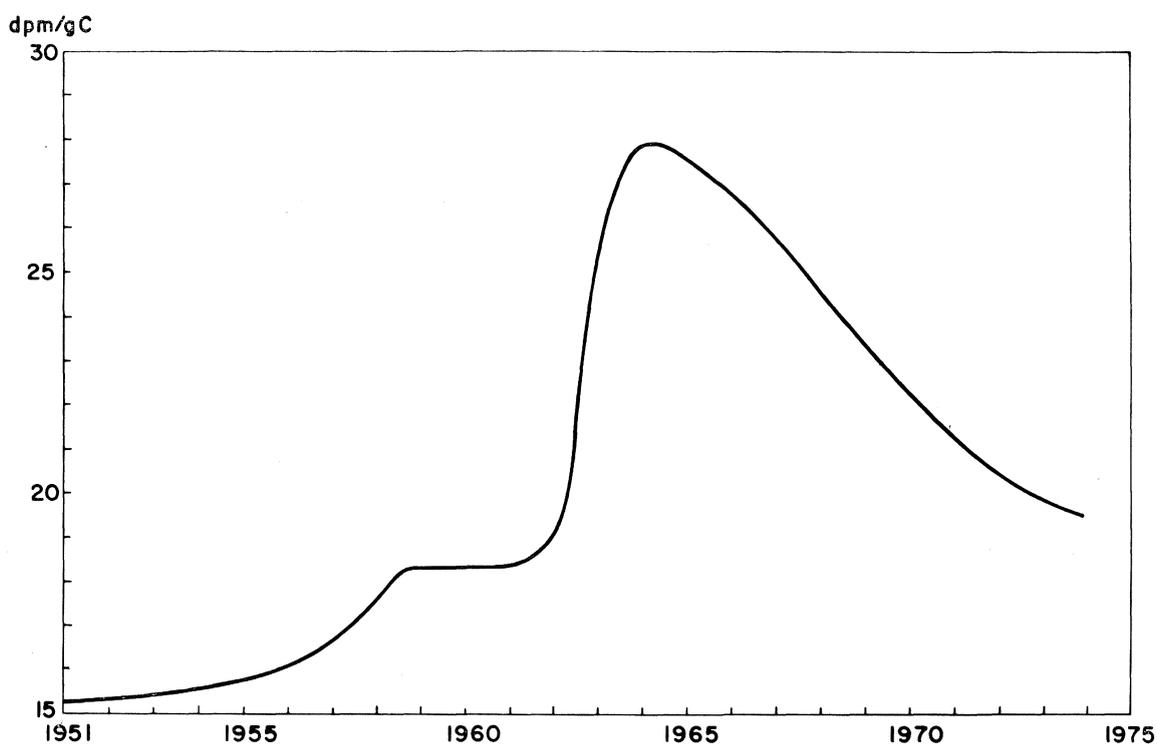


Fig. 3.—Actividad específica del ^{14}C atmosférico durante los últimos años en la Península Ibérica.

A partir de estos datos se ha calculado la cantidad de CaCO_3 producido por meteorización en las distintas muestras. Los valores se indican en la tabla II. Los resultados coinciden, bastante bien, con los valores teóricos que cabía esperar obtenidos como diferencia entre las dos últimas columnas de la tabla I.

TABLA II

Muestra	Actividad de la muestra A_m (dpm/g de C)	A_m/A_a	CaCO_3 (meteorización)		CaCO_3 (caliza)	
			Exp.	Teórico	Exp.	Teórico
A	19,1	0,955	1,24	(1,3)	0,06	(0)
B	2,2	0,110	1,25	(1,4)	10,15	(10)
C	0,9	0,045	0,45	(0)	9,55	(10)
D	—	—	—	—	—	—

Comentarios

Las pequeñas discrepancias que se aprecian en la tabla II pueden deberse a las siguientes causas:

- 1) La relación A_m/A_a , para la muestra A, debería ser 1 en vez de 0,955, al no haber añadido caliza. Ello es debido a que hemos supuesto que la actividad específica media durante el año 1972 fue de 20 dpm/g de C, mientras el valor experimental ha sido de $19,1 \pm 0,6$ dpm/g de C. Puede ser un error de interpolación o, posiblemente, que el proceso de carbonatación no haya sido uniforme a lo largo del año y, por lo tanto, no tienen por qué coincidir ambos valores. En cualquier caso el valor 0,06, para la caliza, es falso.
- 2) En la muestra C es donde se acusa una mayor desviación con respecto a los valores previstos, ya que la actividad debería haber sido nula por tratarse de calizas antiguas. Es posible que haya entrado CO_2 atmosférico durante el almacenamiento o durante el proceso de síntesis (en este caso el tratamiento duró 4 días y podría haberse producido una pérdida de vacío en el sistema).
- 3) A partir de la muestra D no se logró sintetizar benceno, a pesar de haber tratado más de 1.000 g de cemento. Ello sirvió para comprobar la bondad del análisis químico anterior y la pureza de la muestra.

Los ensayos descritos han puesto de manifiesto la posibilidad de medir cuantitativamente el grado de carbonatación atmosférica en un cemento que ya contenga caliza. Estos resultados, como ya se indicó al principio, tienen un interés no solamente científico sino, también, legal.

Esta técnica ha sido utilizada, por primera vez, en el Laboratorio Central de Ensayo de Materiales de Construcción, con el fin de separar cuantitativamente los carbonatos procedentes de la meteorización de los carbonatos de adición, en un cemento portland almacenado en un silo durante mucho tiempo.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento: al Dr. Agustín Grau y al Dr. José Calleja, por las fecundas conversaciones y sugerencias; al Dr. Manuel del Campo, por haberme proporcionado las muestras; al Dr. Carlos Barba, por el difractograma de la muestra carbonatada; y al Dr. Enrique Baonza y al Dr. Juan Stein, por la meticulosidad con que han realizado las medidas de la actividad.

REFERENCIAS

- (1) MEGAW, H. D.: *Crystal Structures* (241-249) Saunders (1973).
- (2) MELENDEZ, B. y FUSTER, J. M.: *Geologia* (275-294) Paraninfo (1973).
- (3) COTTON, F. A., WILKINSON, G.: *Advanced inorganic Chemistry* (286) Interscience (1972).
- (4) La curva de la actividad específica del ^{14}C ha sido proporcionada por el Gabinete de Aplicaciones Nucleares del Centro de Estudios y Experimentación de O. P.