

la química del cemento portland

ALBERTO VIRELLA BLODA

Director de la Companhia Portuguesa da Cimentos Brancos

Desde que el hormigón adquirió en el mundo un prestigio tal que lo situó, destacadamente, en un lugar preponderante entre los materiales de construcción, aumentó el interés general por sus componentes y, especialmente, por el cemento portland.

Es bien sabido, que por cada m³ de hormigón se tiene: cerca de 1 t de áridos, que no siempre son inertes; unos 150 l de agua de naturaleza por lo general desconocida, y un promedio de 300 kg de cemento portland.

A este último, como producto de mayor solvencia y precio más alto, se le atribuyen las máximas responsabilidades, aun en ciertos casos de fracasos que le son muy difícilmente imputables. Parece ser que el cemento tan sólo se recuerda cuando lo justifica un sinsabor de cualquier especie. Si todo corre bien, el constructor hace grandes elogios a la buena calidad de su hormigón, desde luego bien dosificado, con áridos óptimamente escogidos, cuidadosamente puesto en obra, vibrado a la perfección, y a otras varias circunstancias de permanente interés y frecuentemente olvidadas.

Es excusada e inoportuna la defensa del cemento portland, material que, siendo un producto químico industrial, está sujeto, como tal, a las variables aleatorias propias de toda fabricación.

Asimismo, por tratarse de un producto químico, hay que atribuir a la química del cemento un papel primordial indiscutible, en el cual nos interesa destacar dos aspectos distintos y complementarios.

Por el primero de ellos, en los laboratorios fabriles se someten al análisis químico las primeras materias, productos semifabricados, el cemento portland propiamente dicho y otros muchos materiales, como combustibles, refractarios, aleaciones metálicas, lubricantes, etc.

De acuerdo con los resultados analíticos, se orienta la fabricación de modo que se obtenga un producto capaz de satisfacer las características esenciales para garantizar su aplicación en las condiciones normales de resistencia y seguridad.

El segundo aspecto de la química del cemento reviste una mayor trascendencia, ya que se trata de descubrir cómo y porqué se dan los fenómenos vinculados a las propiedades ligantes para luego, tras el mejor conocimiento de dichas causas, establecer las condiciones necesarias para mejorar la calidad, perfeccionar las técnicas de fabricación y obtener nuevos tipos de conglomerantes dotados de características especiales.

Aquí debemos reconocer que la carreta anduvo, casi siempre, al frente de los bueyes. Se produjo antes cemento, y hasta un buen cemento portland, que se supo lo que era y por qué actuaba como material aglomerante.

Podríamos mencionar un gran número de hombres de ciencia, al frente de ellos VICAT, CANDLOT, MICHAELIS, LE CHATELIER, TORNEBOHM y otros, autores de las primeras teorías sobre la constitución y el fraguado de los cementos. Teorías que estaban más o menos próximas de la realidad de los hechos, pero que fueron siempre motivo de ardorosas y apasionadas controversias, frecuentemente con una total falta de colaboración y armonía entre los científicos de diferentes países.

La celebración de los llamados «Simposios Internacionales de Química de los Cementos» fue, sin duda, una medida saludable que contribuyó a aclarar la confusión reinante en los areópagos científicos de antaño.

El I Simposio tuvo lugar en Londres, en enero de 1918, bajo los auspicios de la Sociedad Faraday, antes de terminar la primera guerra mundial; por lo tanto, con la total exclusión de los investigadores de los Imperios Centrales. Pasados veinte años, en 1938, se reunió el II Simposio en Estocolmo. El III, en 1952, regresó a Londres. Entretanto, el mundo había sido sacudido por una segunda guerra, lo cual no fue óbice para que, restablecida la paz, se pregonasen espectaculares progresos científicos.

Apenas transcurridos ocho años, en 1960, se celebró en Wáshington el IV Simposio y ya se anuncia, para 1968, la celebración del V Simposio en Toquio, coincidiendo con el quincuagésimo aniversario de la primera reunión internacional.

Sería imposible dar un breve resumen de las novedades que cada Simposio aportó a la química del cemento. Diremos, apenas que, en el I, se dio relieve a los sistemas binarios y ternarios y a los diagramas de fases, reciente conquista, por aquel entonces, de los investigadores americanos.

En el II Simposio el mayor énfasis correspondió a los espectros de difracción de los rayos X, que iban a resolver muchas dudas sobre los componentes de los clínkeres y de las pastas de cemento hidratadas.

En el III Simposio se presentaron algunos resultados de las observaciones efectuadas con el microscopio electrónico, y, al propio tiempo que se introducían y desarrollaban nuevas técnicas de investigación, de mayor rigor y sensibilidad, flotaba en el aire un tema ciertamente preocupante, bajo el epígrafe de *durabilidad de los productos de hormigón*, en 1952, continuado en 1960, con el estudio de los *procesos destructivos del hormigón* (2).

Para intentar una explicación del porqué de la vulnerabilidad del hormigón, tema que, en definitiva, es el único de la química del cemento que interesa a la gran masa de sus usuarios, tenemos que presentar, antes, un esquema simplificado de la constitución de los compuestos con propiedades hidráulicas.

El actual esquema es francamente demoledor. Embate contra las teorías acerca de compuestos químicos definidos, formados por moléculas todas iguales y bien ordenadas. Ahora se habla de determinadas fases, con estructuras reticulares microcristalinas de normal imperfección. Aparecen en ellas intrusiones de átomos extraños, de especie diferente de la de los componentes principales. Y a estos átomos intrusos se deben algunas de las propiedades, hasta la precaria estabilidad estructural, características de los componentes del cemento.

Sabido es que la mayor actividad hidráulica del cemento portland ordinario corresponde a los silicatos bicálcico y tricálcico. Recordemos que, en la estructura de los silicatos la pieza fundamental es un tetraedro en cuyo núcleo se halla un pequeño átomo de silicio, estando sus vértices ocupados por cuatro voluminosos átomos de oxígeno, con un diámetro 3,4 cuatro veces mayor del que se atribuye al átomo central. Como sea que a cada átomo de silicio tan sólo se pueden combinar dos átomos de oxígeno para obtener un conjunto eléctricamente neutro, algunos de estos cuatro grandes átomos deben ser compartidos por otros tetraedros (covalencia) o neutralizados por cationes de otra especie. Así resultan unas moléculas gigantescas, cuya estabilidad depende de la compacidad de la asociación tetraédrica y del número y tamaño de los cationes interestructurales.

En la fabricación del cemento se opera a temperaturas muy elevadas para obtener silicatos de gran basicidad, no encontrados en la naturaleza. En estos silicatos, cuando por medio de una cuidadosa molienda se les proporciona una gran superficie específica, se manifiesta enseguida su inestabilidad frente al agua. Los fenómenos del fraguado y del endurecimiento, con desprendimiento de calor, son manifestaciones visibles de la destrucción de compuestos anhidros y de la formación de silicatos hidratados, los cuales, sin ser abundantes en demasía, ya se pueden encontrar en la naturaleza. Y hay que notar un hecho curioso, tanto si se parte del silicato bicálcico como del tricálcico, se obtiene un mismo tipo estructural, con desprendimiento del exceso de calcio, bajo la forma de hidrato. La mayor o menor proporción de cationes de calcio contenidos en la estructura inicial tan sólo afecta a la velocidad de reacción y a la cantidad de calor desprendido en la hidratación.

Por la difracción de los rayos X sabemos que los pequeñísimos cristales de silicato cálcico hidratado formados por el fraguado del cemento son análogos a los de un mineral muy raro que fue hallado en Escocia y denominado *tobermorita* (3). Su discutida estructura molecular se ha interpretado como formada por folículos en zigzag de grupos tetraédricos, dispuestos paralelamente. Entre los folículos se intercala un número variable de moléculas de agua y de cationes diversos que puede alterar la distancia interfolicular sin grandes variaciones en la estructura fundamental.

Es interesante constatar que las moléculas de agua interfoliculares poseen un volumen aparente menor que en estado libre, fenómeno que explica el porqué de las contracciones observadas en las pastas de cemento endurecidas.

Las propiedades aglomerantes, el endurecimiento y las resistencias mecánicas se explicarían por la estructura denticular de los silicatos hidratados, la cual facilitaría la imbricación de unos con otros cristales, llegando a una masa compacta semejante a un fieltro. Contribuye a la adherencia de la pasta de cemento a los agregados pétreos del hormigón la propiedad llamada *epitaxia*, que consiste en el establecimiento de una cierta continuidad de las redes cristalinas de los áridos con las estructuras propias de los cementos hidratados. Este fenómeno se pudo demostrar cuando en el hormigón se empleó machaca de caliza, que reputamos ser la mejor para el cemento portland (4). Cuando en los áridos abundan compuestos silíceos se deben preferir los machacados a los rodados, por la mayor superficie y corrugosidad presentados por los primeros.

No es desdeñable el papel que representan las fases aluminica y férrica, aunque ambas proporcionan compuestos hidratados formados por cristales lisos de propiedades ligantes menos acusadas que en los silicatos. Los aluminatos se hidratan con gran velocidad, y para evitar un fraguado excesivamente rápido, unimos yeso al clínker durante la molienda. El yeso se combina con los aluminatos hidratados, formándose un sulfoaluminato complejo, a

modo de película que envuelve los aluminatos anhidros dificultando la prosecución de su hidratación.

Se sabe que se forman dos sulfoaluminatos. Uno con tres aniones SO_4 y de 30 a 32 moléculas de agua, y otro con un solo anión SO_4 y cerca de 10 moléculas de agua. El primero es un antiguo conocido, descubierto hacia 1890 por CANDLOT y denominado *bacilo del cemento* por MICHAELIS. Posteriormente fue identificado con una especie mineral encontrada en la Renania y denominada *etringita*. A la formación de este trisulfoaluminato se atribuyeron las disgregaciones de algunos hormigones frente a las aguas o los suelos conteniendo sulfatos. De conformidad con esta teoría se estudiaron y aparecieron en el mercado algunos tipos de cementos de moderada o alta *resistencia a los sulfatos*, en los cuales se reducía el contenido potencial de aluminato tricálcico presente en el clínker aumentando la proporción de óxido férrico, para formar así un ferrialuminato tetracálcico, al cual, después de su hidratación, no se le atribuyen propiedades destructivas. El gran volumen molecular del trisulfoaluminato cálcico hidratado es la causa principal de sus efectos destructivos en los hormigones. Por cada átomo-gramo de oxígeno se tiene, en el yeso, un volumen de $12,37 \text{ cm}^3$, en la calcita es de $12,29 \text{ cm}^3$, pero en la etringita el volumen atómico llega a $17,16 \text{ cm}^3$. Este aumento de volumen, durante el fraguado, no causa grandes perjuicios, porque la pasta está todavía blanda y posee bastante fluidez para desplazarse llenando los huecos del hormigón hasta alcanzar un suficiente endurecimiento. Pero si el ataque es tardío o procede de iones SO_4 procedentes del exterior, se originan expansiones que pueden causar la disgregación de la masa.

Sin embargo, la gran responsabilidad que tradicionalmente se atribuyó al trisulfoaluminato está actualmente en tela de juicio y no se puede afirmar que los fenómenos que ocurren estén completa y correctamente explicados. En el caso de los ataques atribuidos a las llamadas *aguas agresivas*, nos vemos forzados a dar la parte de culpa que le pertenece al *ion hidrógeno*, importantísimo factor de vulnerabilidad de los hormigones de cemento.

Las aguas de montaña procedentes de terrenos graníticos, cuyo pH es bastante inferior a 7 y aún las aguas marinas del litoral donde predominan las rocas ácidas, son de una agresividad incomparablemente mayor que las procedentes de terrenos o litorales calizos. En estas circunstancias, los sulfoaluminatos ya formados son destruidos, libertando alúmina y yeso, éste forma nuevas cantidades de etringita inestable y, por una especie de reacción en cadena, se va profundizando el ataque hasta provocar grandes disgregaciones en el hormigón de cemento.

Los átomos de metales alcalinos son otros factores de inestabilidad. Su volumen es, para el sodio, comparable al calcio; pero para el potasio se equipara mejor con los átomos de oxígeno, que ya se describieron como muy voluminosos. Dichos iones, por su tamaño y su fuerte electrovalencia, constituyen un serio peligro para la estabilidad de los hormigones de cemento. Pueden proceder del cemento, de las aguas o de los agregados. En ningún caso los reputamos deseables. Frente a las rocas ácidas los iones alcalinos procuran combinarse con las capas de *silice activa*. La poca superficie que en general presentan los áridos hace que la reacción sea bastante lenta y se observen expansiones después del endurecimiento de la pasta de cemento, dando lugar a inevitables destrucciones.

La actividad de las *puzolanas* se puede, hasta cierto punto, comparar con el ataque de los áridos por los álcalis. Su ventaja procede del hecho de estar finamente molidas, lo que proporciona una gran superficie de contacto entre las fases del cemento y las mal estructuradas redes de silice vítrea de las puzolanas (5). Los excedentes de cationes de calcio, sodio o potasio hallan un fácil alojamiento y hasta pueden formar estructuras microcristalinas en todo semejantes a los compuestos hidratados del cemento, lo que los inhibe para provocar posteriores reacciones de carácter destructivo.

Importa mucho no abusar de los conceptos de *silice activa* o *inactiva*. La actividad química de la sílice es, ante todo, función de la superficie que presenta, y está demostrado que la arena cuarzosa, muy finamente molida, posee reactividad frente a la cal, actuando con bastante rapidez cuando están concomitantes la humedad, la presión y la temperatura (6). Tal es el caso de los *aglomerados sílico-calcáreos*.

En conclusión, confesamos que si hoy se han explicado muchas particularidades del comportamiento de las pastas de cemento, no están desvanecidas nuestras dudas en lo que respecta a su *durabilidad*. Cualquiera de las obras de hormigón de nuestro tiempo no tiene más de un siglo y no tenemos posibilidad de saber lo que le reserva la posteridad.

Reparemos que la *tobermorita*, la *etringita* y los demás minerales del cemento hidratado identificados en las recientes investigaciones son muy raros en la naturaleza, lo que equivale a decir que no fueron escogidos como materiales idóneos para edificar los grandes macizos pétreos de la corteza terrestre. La química del cemento tuvo que acudir al artificio de un exceso de cal combinada en los clínkeres para obtener productos capaces de reaccionar con el agua y, tal vez sea este exceso de cal, tan incómodo ahora, un importante factor de consolidación de las obras de hormigón de cemento, por su lenta conversión en calcita.

Pero si la química del cemento es incapaz de desentrañar el futuro, se puede afirmar, en cambio, que ha conseguido indicar el camino a seguir para mejorar gradualmente la calidad de un producto tan característico de nuestro tiempo que no faltó quien dijera que, para bien o para mal, estamos atravesando la *edad del cemento* (7).

notas

(1) Comunicación presentada por el autor al Coloquio de «Química y Tecnología del Cemento», organizado por el Consejo Cultural de Química de la «Ordem dos Engenheiros» y por la Asociación Técnica de la Industria del Cemento, celebrado en Lisboa, en 27 de enero de 1966.

(2) El V Simposio Internacional de la Química del Cemento debe celebrarse en Tokio, del 6 al 12 de octubre de 1968. Entre los temas de discusión están programados «Durabilidad del Hormigón» (ponente, O. Valenta, de Checoslovaquia) y «Carbonatación del Hormigón» (ponente, M. Hamada, del Japón).

(3) A la *tobermorita* natural se le atribuye la fórmula $S_6C_5H_5$. Fue descubierta en 1880 por Heddle, en Tobermory (Escocia), hallándose también, posteriormente, en Irlanda del Norte y otros lugares.

(4) El tema ha sido ampliamente tratado por el autor en «Empleo de áridos calcáreos en morteros y hormigones», CEMENTO-HORMIGON, núms. 388-389, p. 428-448 y 511-519, julio y agosto de 1966.

(5) La actividad puzolánica actualmente se relaciona con la cantidad de tobermorita capaz de formar con la cal liberada por el cemento. De otra parte, la etringita parece hidrolizarse casi completamente en medio acuoso y en presencia de puzolanas altamente silíceas.

(6) Aitken y Taylor detectaron la formación de girolita, tobermorita, xonotlita, hillebrandita y otros silicatos cálcicos hidratados en pastas de cuarzo y cal, tratadas al autoclave, a temperaturas de 90° a 200° C y a presiones de 1 a 15 atmósferas.

(7) Actualmente el cemento es el producto industrial que alcanza mayor producción. En 1962 se igualaron las producciones de cemento y de acero en 365 millones de toneladas, pero después la producción de cemento ha aumentado en mayor proporción que la de acero.