

7.2.
Resistentes
a los
sulfatos
JOSÉ LAFARGA
OSTERET
Dr. en Ciencias Químicas
Cementos Guadalquivir



Cuando el Director de este Instituto me invitó para que les hablara a ustedes sobre los cementos resistentes a los sulfatos, me puso en un terrible apuro. Y si he aceptado, se debe a que a mí, como creo que a la mayoría de los cementeros españoles, me resulta prácticamente imposible negarle cualquier colaboración a Nadal.

Naturalmente, sé que le hubiese sido muy fácil sustituirme con ventaja para ustedes, incluso sin salir de esta casa, donde todos conocen, por lo menos, tres o cuatro especialistas, que no hace falta nombrar.

Mis dudas no se debían a una lógica actitud de modestia, superada por mi natural atrevimiento, pues incluso tenía preparada una intervención para criticar algunos puntos del nuevo Pliego. Mis dudas se fundaban en el temor que esta intervención mía pudiera parecerles una inelegante publicidad de un particular tipo de cemento, que se produce en la fábrica que yo dirijo.

Su presencia en esta sala, que tanto agradezco, disipa mis últimos temores, pues no creo que hayan venido dispuestos a soportar el canto publicitario de un producto, hecho por mí, cuando la T.V. nos ha acostumbrado a que la publicidad se haga con música y chicas agradables, especialmente las chicas.

Por todo ello, permítanme asegurarles que he procurado ser totalmente objetivo, y que la mayor parte de lo que voy a decirles es fruto de la experiencia y trabajos de muy diversos autores, cuya bibliografía está, naturalmente, a su disposición.

En un país donde, como se ha dicho con precisión, el yeso afecta cerca de la cuarta parte de su suelo, no hay duda que la posibilidad de ataque selenitoso constituye un espinoso problema, que tanto los fabricantes como los consumidores de aglomerantes hidráulicos no podemos soslayar. Si, además, consideramos la indudable posibilidad y probabilidad de formación de compuestos sulfatados en las aguas residuales urbanas e industriales, junto con los residuos de combustión, no es de extrañar el interés general para resolver la cuestión, como quedó confirmado por el éxito del I Coloquio Internacional sobre las Obras Públicas en terrenos yesíferos, celebrado en Madrid a finales de 1962.

Entre las recomendaciones propuestas, en relación con los aglomerantes, se dice: «6.^a En cada caso, se deberá utilizar el tipo de cemento más apropiado a las circunstancias concurrentes en la obra, teniendo en cuenta:

- a) Que en los medios líquidos que contienen ion SO_4^{2-} no debe construirse la obra sin adoptar, como mínimo, la precaución de conocer la concentración en iones sulfato, sulfito, sulfuro y cloruro, así como los iones sodio, potasio, calcio, magnesio, hierro y amonio.
- b) Siendo el principal responsable del ataque a los cementos portland el aluminato tricálcico, a expensas del cual se forma el sulfoaluminato cálcico expansivo, se aconseja el empleo de aglomerantes que estén exentos de aluminato tricálcico o muy pobres en él y cuyo contenido de cal libre sea mínimo.
- c) Es indispensable un correcto y esmerado sistema de ejecución de las fábricas en esta clase de terrenos, cumpliéndose exactamente todas las condiciones requeridas de dosificación, elaboración, puesta en obra, acabado y curado del hormigón.

El empleo de cualquier cemento especial no exime del cumplimiento de las anteriores prescripciones.»

Si para tratar el presente tema sobre cementos resistentes a los sulfatos hiciéramos nuestras, de modo absoluto, las anteriores conclusiones, nuestro trabajo se reduciría a hablar de un solo tipo de cemento: el exento de aluminato tricálcico, con menos del 1 por 100 de cal libre.

Si ustedes no estuviesen conformes con ello—y tendrían toda la razón—habrían de oponerse al prestigio de los ilustres investigadores que han intervenido en la redacción de las conclusiones, en las que les aseguramos no hemos tomado parte.

En realidad, estas recomendaciones constituyen unas condiciones límites, o tal vez debiéramos decir limitadas, y trataremos de aclararlo:

Es cierto, y constituye una teoría comprobada por multitud de experiencias, que el principal causante de la sensibilidad de un cemento frente a los sulfatos es su contenido en aluminato tricálcico, por la formación del sulfoaluminato cálcico expansivo. Y se puede admitir, aunque con bastantes limitaciones, que la cal libre presente influye desfavorablemente.

Pero aún hay más, no cabe ninguna duda que el efecto perjudicial: grietas, expansiones y disgregación, es un efecto mecánico debido a una causa química: reacción topoquímica $\text{C}_3\text{A} - \text{CaSO}_4$. Y una reacción química se impide naturalmente suprimiendo alguno de los compuestos reaccionantes, pero también se impide imposibilitando el contacto entre ellos.

Si consiguiéramos un hormigón totalmente impermeable, tendríamos la plena seguridad de una estabilidad absoluta frente a los agentes externos, fueran sulfatos u otros. Desgraciadamente, la impermeabilidad absoluta en el tiempo, sólo se puede asegurar cuando dicho tiempo ha pasado.

Por todo esto, hemos dicho en alguna ocasión: Con casi todos los tipos de cementos se pueden conseguir hormigones resistentes a los sulfatos, pero sólo muy pocos tipos de cemento aseguran la resistencia del hormigón a los sulfatos.

Abundando en este criterio, permítasenos repetir lo que escribimos en una publicación nuestra sobre los cementos resistentes a los sulfatos, en abril de 1962:

Decíamos: Compartimos la opinión que se inclina por abandonar la idea de un conglomerante de uso universal y creemos en la utilidad de disponer de una adecuada variedad de clases de cementos, que satisfagan en cada caso las necesidades de los hormigones y morteros, proyectados con arreglo a las condiciones específicas de cada nueva obra.

No creemos en la existencia de «super» ni «infracementos», creemos simplemente en la existencia de diversos tipos de conglomerantes. Y para una economía como la nuestra estimamos tan injusto supervalorar la calidad de un material dado, como, por cómoda seguridad, no aprovechar adecuadamente sus propias características.

El cementero cumple fijando y garantizando la calidad de sus productos. Es el consumidor quien debe elegir, en cada caso, entre los cementos disponibles, o pedir la creación de nuevos tipos, mas sin olvidar, cuando de fabricar hormigón se trata, que el cemento no es más que uno de los elementos constitutivos del mismo, el más importante si se quiere, pero que también cuentan los restantes elementos.

En el último Pliego y recientes disposiciones sobre calidad nos parece que ha imperado un criterio análogo, aunque, como en el caso de los Coloquios sobre el Yeso, debemos decirlo, que tampoco hemos tenido intervención.

Dado el poco tiempo disponible para enfocar el tema se nos presentaban tres alternativas:

La primera sería darle un tono rigurosamente científico, analizando todas las causas posibles de los ataques de los sulfatos, con discusión de las diversas teorías vigentes y exposición de las numerosas experiencias realizadas. Pero para ello necesitaríamos un tiempo y una preparación que sentimos no poseer, y además, en realidad, poco nuevo podríamos aportar que ustedes no conociesen.

TABLA I.
Grados de ataque

GRADOS	ATAQUE POSIBLE	SULFATOS COMO SO ₃ EN:		
		AGUAS CORRIENTES	AGUAS ESTANCADAS	TERRENOS
		mg/litro		%
0	NINGUNO	< 150	< 300	< 0.15
1	MODERADO	150-450	300-900	0.15-0.30
2	FUERTE	450-1500	900-3000	0.30-0.50
3	MUY FUERTE	> 1.500	> 3.000	> 0.50

La segunda podría ser el análisis de las distintas calidades y tipos de cementos en orden a su resistencia ante los medios agresivos, estudiando desde puntos de vista técnicos y económicos los tipos más convenientes. Pero dirigirse a un auditorio de cementeros para hablarles de los tipos de cementos que deben fabricar o no, además de parecernos presuntuoso, nos parece infantil e ingenuo.

La tercera alternativa, que hemos preferido adoptar, consideramos es constructiva y práctica, de utilidad para fabricantes y consumidores. Simplemente consiste en fijar una gradación de los ataques y, a la par, una clasificación de los diversos tipos de cementos existentes, capaces de responder a dichos ataques. No se nos oculta que toda clasificación entraña una serie de supuestos relativos y discutibles; por ello, aunque hemos procurado justificar cuanto vamos a exponer, no pretendemos que tomen ustedes nuestras propuestas y conclusiones como definitivas, ya que ello sólo sería posible con la colaboración de fabricantes y consumidores.

Cuando existe posibilidad de ataque por sulfatos, la primera pregunta que hay que contestar, antes de recomendar el tipo de cemento, es: ¿Cuánto sulfato hay o puede haber y bajo qué forma se presenta?

Porque si al dosificar un hormigón se varía la calidad y cantidad de cemento en orden a conseguir las resistencias adecuadas, según los esfuerzos y sollicitaciones externas, no hay razón alguna para dejar de pensar en hormigones con mayores o menores resistencias químicas, según las circunstancias.

Refiriéndonos a la resistencia contra los sulfatos, se nos ocurre, para empezar a entendernos, establecer una simple tabla, que indicando las posibilidades de ataque, nos sirva de primera referencia para clasificar los cementos.

Aunque los límites marcados en la tabla I sean factibles de ampliarse o reducirse, según criterios, gustos y deseo de seguridad, está claro que es posible establecer la tabla II, para indicar el grado de resistencia que se puede esperar de los cementos:

TABLA II. Grados de resistencias

RESISTENCIAS		TIPOS DE CEMENTOS
0	Ninguna	Sin resistencia
1	Moderada	Con moderada resistencia a los sulfatos
2	Alta	Con alta resistencia a los sulfatos
3	Muy alta	Con muy alta resistencia a los sulfatos

TIPOS DE CEMENTOS RESISTENTES A LOS SULFATOS

Los distintos tipos de cementos, que por sus propiedades son aptos para confeccionar morteros y hormigones resistentes a los sulfatos, pueden clasificarse, atendiendo a su composición, en tres grupos principales:

- a) Cementos portland.
- b) Cementos portland con agregados secundarios.
- c) Cementos especiales.

a) Cementos portland.

La resistencia del cemento portland a los sulfatos está íntimamente ligada, fundamentalmente, a su contenido en aluminato tricálcico, aunque pueda existir una posible influencia de su contenido en cal libre y en álcalis, al menos cuando se presenten en un cierto porcentaje, que suele ser superior a los normales en un cemento bien fabricado.

Se ha pretendido definir, mediante una ecuación, un módulo indicador de la posible resistencia de los cementos portland a los sulfatos: así el módulo A de Meier-Grolman:

$$A = \frac{C_3S + C_2S + C_4AF}{CaO \text{ libre} + 1,27C_3A + 0,7 \text{ álcalis} + CaSO_4}$$

que indica que un cemento es resistente cuando A es mayor que 9.

En la práctica da igual relacionar la resistencia con el contenido en aluminato tricálcico o con el valor del módulo A, como puede verse en las figuras 1, 2 y 3.

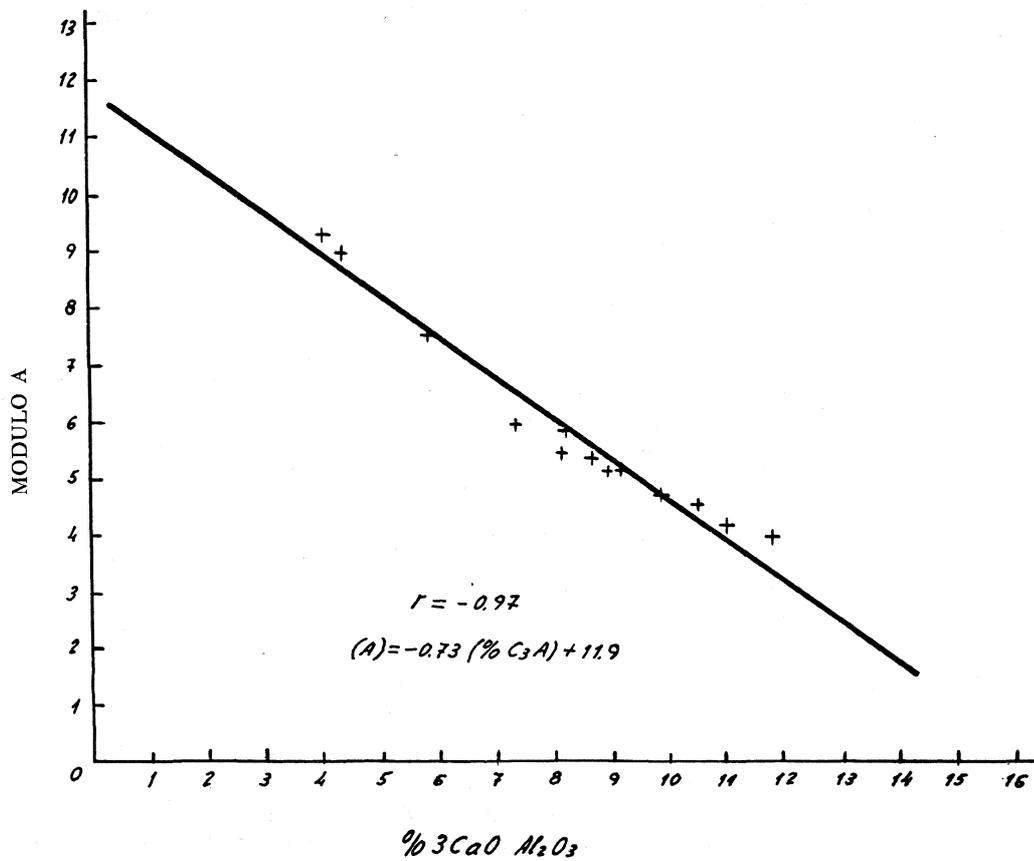


Fig. 1.

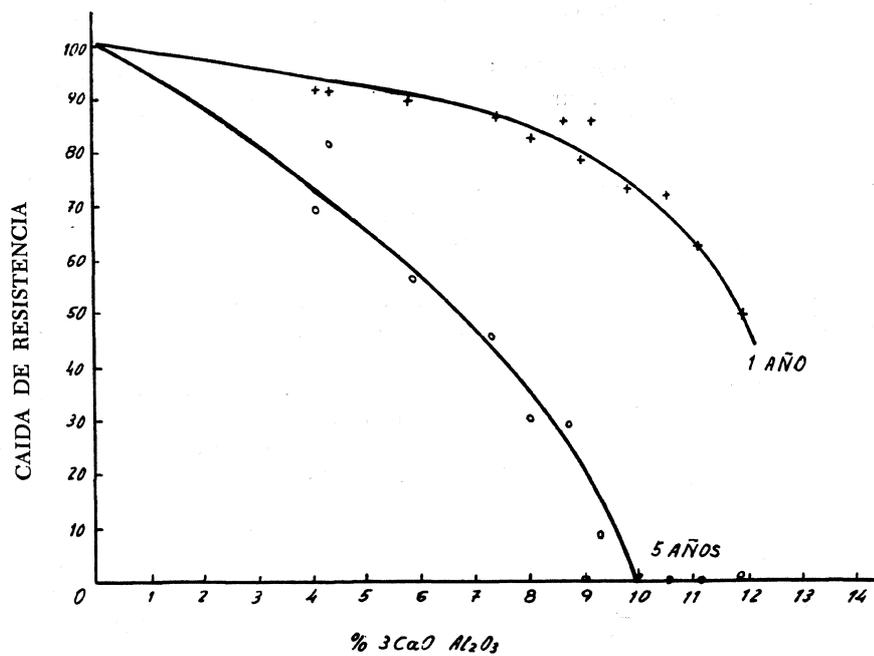


Fig. 2.

AÑOS QUE TARDAN LAS PROBETAS EN ALCANZAR EXPANSION

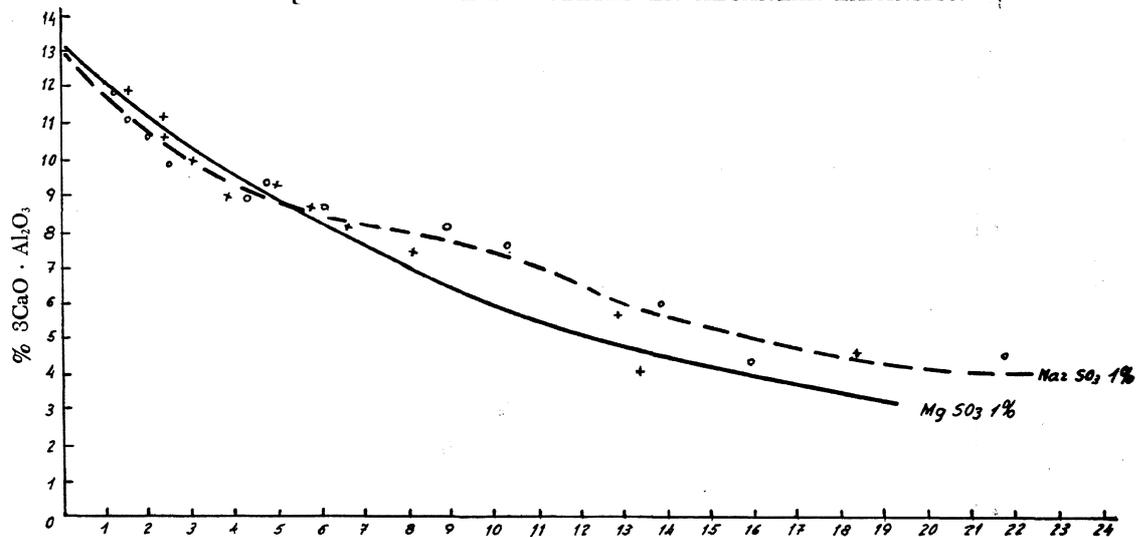


Fig. 3.

Como consecuencia de lo expuesto, es aconsejable limitar el contenido en aluminato tricálcico de los cementos resistentes a los sulfatos, criterio que recoge las normas A.S.T.M. y el vigente Pliego de recepción de conglomerantes hidráulicos. Esta limitación parcial, aunque indudablemente mejora la resistencia de los cementos frente a los sulfatos, no es suficiente cuando la agresividad de las aguas y terrenos es elevada. Este hecho ha obligado a los químicos del cemento a fabricar productos exentos totalmente de aluminato tricálcico.

b) Cementos portland con agregados secundarios.

Incluimos aquí todos los conglomerantes fabricados mezclando clínker o cemento portland con materiales naturales o artificiales con hidraulicidad potencial. Sean cementos puzolánicos, de trass, siderúrgicos o de escorias.

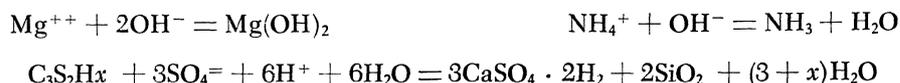
Aunque la mayor parte de estos cementos presentan cierta resistencia frente a los sulfatos, no son resistentes de manera absoluta y general, y existen experiencias y ejemplos prácticos de deterioro de hormigones fabricados con estos tipos de cementos.

No está claramente definida la mecánica de su resistencia frente a los sulfatos, porque, entre otras cosas, hay muchas lagunas en la química de las puzolanas.

El aumento de las resistencias químicas de los cementos tipo puzolánico se basa en gran parte en la alta compacidad, que puede alcanzarse en los hormigones y en relación con el menor ataque de los sulfatos debe achacarse, más que a un efecto químico, a la «dilución» del aluminato tricálcico en la mezcla, pues está comprobado que se comportan mejor los cementos fabricados con clínkeres bajos en dicho compuesto.

Algunos basan su mejor resistencia a la falta de cal libre, que reacciona con el material puzolánico, pero esto no está totalmente demostrado y de cualquier forma no tendrá mayor importancia, pues el aumento de la calidad de fabricación general hace que los cementos presenten siempre bajas cifras de cal libre en la realidad.

El ataque de los compuestos selenitosos a los cementos de tipo puzolánico puede explicarse, en primer lugar, por reacción con el C₃A procedente del clínker o con el formado por interacción de los compuestos aluminosos y cálcico de la mezcla, o bien por reacción, con pH bajo, especialmente en los casos de sulfatos magnésico o amónico, del ion sulfato con el gel de tobermorita, presente en algunos cementos de tipo escoria y puzolánico:



Por todo ello, creemos que no hay inconveniente en considerar los cementos fabricados a base de clínker y material de tipo puzolánico, en principio como con grado de resistencia 1, es decir, con moderada resistencia; pero para ser incluidos como de alta o muy alta resistencia debe garantizarse en la mezcla, por un lado, la calidad de clínker, que debe ser siempre de bajo o nulo contenido en C₃A, y contar con la seguridad de la inocuidad del material que se mezcla.

Permítasenos aclarar aquí algo que escribíamos hace unos años. Decíamos:

Se ha aducido siempre, en favor de los cementos puzolánicos, la duración de las obras romanas, especialmente de las marítimas. Contra esto cabe oponer, por un lado, que ello se deba a la técnica empleada, que conseguía una compacidad; y por otra parte, que para establecer la duración general de los conglomerantes puzolánicos, empleados por los romanos, sería preciso conocer todas las obras romanas destruidas por la acción del tiempo y del mar.

Con esto les aseguramos que no pretendimos menospreciar ni a los romanos, ni a los cementos puzolánicos, que sinceramente gozan de nuestras mayores simpatías.

Simplemente, tratamos de indicar que nos ha parecido siempre aventurado generalizar, especialmente cuando se trata de materias científicas y técnicas. Por otra parte, es que en realidad sólo somos tradicionalistas en materia religiosa, como cristianos viejos.

Los cementos puzolánicos tienen en sí las suficientes buenas propiedades para no apoyarse en «razones históricas», por muy respetables que éstas sean. Pero conviene dejar bien sentado que entendemos por cementos puzolánicos los que se han fabricado con completa garantía contando con las adecuadas calidades tanto del clínker como del material puzolánico; y que los hormigones que con estos cementos se fabrican se han de realizar de acuerdo con las exigencias técnicas precisas, algo distintas, como ustedes saben, de las que se emplean en el caso del cemento portland. Y en este caso, no tenemos inconveniente en admitir que los cementos puzolánicos pueden sustituir, e incluso aventajar, al cemento portland en ciertas circunstancias.

c) Cementos especiales.

Incluimos aquí aquellos cementos en cuya composición no entra el portland, al menos de forma fundamental: trataremos de los cementos aluminosos y supersulfatados.

Los cementos aluminosos son, en principio, potencialmente resistentes a los sulfatos, ya que, aunque en su composición interviene un alto porcentaje de aluminatos cálcicos, éstos son de mayor basicidad que el tricálcico y no reaccionan con los sulfatos, evitándose así la formación de la peligrosa sal de Candlot. Aunque pequeño en estos cementos, existe el peligro siempre latente de un enriquecimiento cálcico de los aluminatos presentes, que podrían transformarse en aluminato tricálcico, hecho que puede explicar los deterioros observados por ataques de sulfatos en hormigones fabricados con cemento aluminoso.

Por último, debemos hablar de los cementos supersulfatados, en los que parece conseguirse una gran resistencia a los sulfatos. Estos cementos están constituidos por una mezcla de 80 a 85 partes de escorias, 15 de sulfato de cal anhidro y de unas 5 partes de clínker de portland o cal, sin ninguna otra adición. Como ustedes saben, en estos cementos se forma sulfoaluminato de cal durante su endurecimiento, y este sulfoaluminato contribuye a las resistencias mecánicas de este

cemento porque se origina en una cristalización normal y no a través de una reacción topoquímica como la que ocasiona la expansión y deterioro en el caso de ataque de los sulfatos. Como quiera que todo el aluminato tricálcico presente reacciona durante el endurecimiento con el yeso, no parece que pueda haber una posterior reacción topoquímica con los sulfatos agresivos. En realidad, la reciente aparición en el mercado de estos cementos no nos permite enjuiciarlo con cierta seguridad. Son cementos que requieren técnica y tratamientos especiales y, aunque teóricamente nos parecen que pueden ser de alta resistencia, tal vez sea necesario esperar algún tiempo para comprobar su resistencia frente a los sulfatos en las obras que con este cemento se han realizado.

Basándonos en lo anteriormente dicho y en las experiencias y trabajos que conocemos, hemos confeccionado la tabla III. En ella se muestra una clasificación de estos distintos tipos de cemento frente a los sulfatos.

TABLA III. Clasificación de los cementos resistentes a los sulfatos

SULFATOS EN AGUAS Y TERRENO		Grado Especif.	TIPOS DE CEMENTOS
Aguas corrientes	150-450 mg/l SO ₃	1	Portland con menos del 6 % C ₃ A
Aguas estancadas	300-900 mg/l SO ₃		Puzolánico y siderúrgico
Terrenos	0,15-0,30 % SO ₃		
Aguas corrientes	450-1500 mg/l SO ₃	2	Portland con menos del 4 % de C ₃ A
Aguas estancadas	900-3.000 mg/l SO ₃		Puzolánicos y siderúrgicos
Terrenos	0,30-0,50 % SO ₃		Especiales Aluminosos
Aguas corrientes	> 1.500 mg/l SO ₃	3	Portland sin C ₃ A
Aguas estancadas	> 3.000 mg/l SO ₃		Supersulfatados
Terrenos	> 0,50 % SO ₃		Aluminosos especiales

No pretendemos que esta clasificación sea definitiva, pero esperamos que pueda servir de base para otra que ayude a los proyectistas y constructores a la hora de escoger el conglomerante más adecuado para las obras y estructuras que han de estar sometidas al ataque de aguas y terrenos que contengan sulfatos.

En realidad, esta clasificación o cualquier otra que pudiera hacerse, sólo tendrá un valor real cuando se encuentre un método seguro para predecir, «a priori», la resistencia química de los cementos y hormigones. Por ello, séanos permitido hablar de los distintos métodos de ensayo que tienden a cubrir esa finalidad.

Se han ideado y puesto en práctica diversos métodos de ensayos para comprobar las resistencias de los cementos, morteros y hormigones frente a los sulfatos.

Los orientados a obtener resultados para comprobar la resistencia a lo largo del tiempo, aunque de indudable interés para el investigador y los fabricantes, no creemos que debamos tratarlo aquí, pues al consumidor sólo le interesan, en principio, aquellos métodos que les permitan conocer la calidad del cemento antes de utilizarlo, o cuando apenas se ha utilizado, con tiempo suficiente para adoptar remedios defensivos que impidan dificultades irremediables y costosas.

Desgraciadamente, hemos de confesar que por una u otra razón los métodos de ensayos acelerados, de todos conocidos, que se puedan realizar con facilidad en laboratorios de control normales, presentan inconvenientes que sería de interés, bien solucionarlos o bien encontrar nuevos métodos que diesen una mayor seguridad y versatilidad.

Existe, como ustedes saben, si nos referimos sólo a los cementos portland, el método químico, que nos permite determinar la cantidad de C_3A en el cemento y, con ello, fijar el grado de resistencia que dicho cemento va a presentar.

Este método, basado en la determinación cuantitativa del Al_2O_3 y Fe_2O_3 y posterior cálculo del C_3A por la fórmula de Bogue, $3CaO \cdot Al_2O_3 = 2,65Al_2O_3 - 1,69Fe_2O_3$, no es aplicable a los cementos con agregados secundarios, aluminosos y supersulfatados.

Otro método, utilizable sólo para los cementos portland, es el basado en la tentativa A.S.T.M. C-452-63T, que en definitiva se trata de mezclar yeso con el cemento y medir las expansiones de probetas prismáticas conservadas en agua a diferentes edades.

Otro método muy rígido, aunque tampoco parece servir para los cementos puzolánicos, es el método de Anstett.

Por otra parte, este método, si bien asegura la inocuidad de los cementos que satisfacen sus exigencias, puede eliminar cementos que en condiciones normales presentarán una cierta resistencia a los sulfatos.

La realidad, por tanto, estriba en que no existen métodos seguros y generales capaces de pre-determinar el grado de resistencia frente a los sulfatos de los diferentes cementos.

Todo lo anteriormente dicho nos permite sentar algunas conclusiones, que con carácter provisional sometemos a la consideración de ustedes y que, una vez discutidas, podrían elevarse a definitivas tras la oportuna modificación.

CONCLUSIONES

- 1.^a Se pueden establecer tres grados de resistencia de los diferentes cementos a los sulfatos, de acuerdo con la tabla I.
- 2.^a Según su resistencia, los cementos se clasifican:
 - a) De moderada resistencia MRS.
 - b) De alta resistencia ARS.
 - c) De muy alta resistencia MARS.
- 3.^a Es preciso fijar uno o varios métodos de ensayo acelerados que permitan comprobar los grados de resistencia a los sulfatos de los cementos, cualquiera que sea el tipo de aglomerante.

Y como está en curso un importante trabajo de investigación sobre el tema, en este Instituto, sería de desear se completara el mismo con la puesta a punto de métodos de ensayos existentes u otros nuevos. Con esto, no les canso más; muy sinceramente agradezco la amable atención que me han dispensado, y si ustedes tienen algunas preguntas que hacerme, con mucho gusto se las contestaré, si conozco su respuesta. Muchas gracias.