

680-28 INFLUENCIA DE LA ADICION DE DETERMINADOS AGENTES TENSOACTIVOS
EN LA RETRACCION DE LAS PASTAS Y MORTEROS DE CEMENTO PORTLAND (*)

Dr. J. Calleja Carrete

- S I N O P S I S -

Se consideran en este trabajo, por una parte, el mecanismo de la acción de los agentes tensoactivos; por otra, las distintas teorías emitidas sobre el fenómeno de la retracción y, finalmente, los resultados experimentales en cuanto a los efectos de la presencia del "Plastiment", como agente tensoactivo, en las pastas y morteros de cemento portland.

I. INTRODUCCION

Al emprender este estudio, cuyos resultados han de considerarse con el carácter más general posible, se optó por centrarlo en un determinado producto de adición para los aglomerados de cemento portland, en primer lugar, por fijar ideas y, en segundo, por su extendido empleo y el más amplio conocimiento que de él se tiene en vista de la abundante bibliografía existente acerca del mismo.

En 1934, aproximadamente a los dos años de ser lanzado al mercado el producto suizo llamado "Plastiment", conocido como aditivo para los morteros y hormigones de cemento portland, el E.M.P.A. de Zurich (Laboratorio Federal Suizo para el Ensayo de Materiales), emitía un informe de su director M. Ros (1) acerca de la influencia de dicho produc

(*) Trabajo presentado en el XXVIII Congreso Internacional de Química Industrial.

to en las propiedades de las pastas puras de cemento, morteros normales, morteros de albañilería y hormigones.

Se había estudiado la consistencia, fraguado, resistencias mecánicas, resistencia a las heladas, impermeabilidad, desgaste, expansión y retracción de los mismos con y sin adición de "Plastiment", a fines comparativos durante un período de un año, siendo las adiciones en todos los casos del 1% con respecto al peso del cemento. Los resultados, brevemente resumidos y expuestos de manera cualitativa, omitiendo cifras, fueron los siguientes:

1º Consistencia.

El "Plastiment" rebaja la cantidad de agua de amasado para una consistencia dada, en el caso de la pasta dura de cemento, y más aún en el del mortero normal. Aparte de aumentar la docilidad, ello contribuye a la mejora de otras características técnicas de los morteros y hormigones. En éstos el aumento de docilidad es distinto al producido por una mayor proporción de agua de amasado. La docilidad del hormigón con "Plastiment" decrece si aquél permanece en reposo durante un cierto tiempo (2).

2º Fraguado.

El "Plastiment" retrasa tanto el principio como el final del fraguado, siendo por ello menor la elevación de temperatura durante el mismo (3).

3º Resistencias mecánicas.

En los morteros, a igualdad de agua de amasado, el "Plastiment" no rebaja las resistencias. A igualdad de consistencia, y como consecuencia del menor porcentaje de agua de amasado y de la mayor pro

porción relativa de cemento, entre otras causas, las resistencias aumentan, siendo mayor el aumento de las de compresión que el de las de flexión. En los hormigones la elevación de resistencia es mayor a edades tempranas y cuanto más secos sean aquéllos. También en este caso las resistencias a compresión aumentan más que las a tracción.

4º Resistencia a las heladas.

Esta característica mejora en todos los casos con la adición de "Plastiment", especialmente si la consistencia del hormigón no es flúida (4).

5º Impermeabilidad.

El "Plastiment" aumenta la impermeabilidad de los hormigones, contribuyendo a ello los demás factores que normalmente mejoran este aspecto, y en la misma forma que en ausencia del producto.

6º Desgaste.

La resistencia al desgaste (chorro de arena) de los morteros con "Plastiment" se incrementa en todos los casos.

7º Expansión.

Respecto del ensayo de Le Chatelier en caliente, el "Plastiment" no ejerce acción perjudicial.

8º Corrosión y adherencia de las armaduras.

La adición de "Plastiment" protege las armaduras contra la corrosión, en el caso del hormigón armado o pretensado, al producir un aumento de compacidad (5), (6), (7), (8). Por esta misma razón aumenta considerablemente la adherencia entre el hormigón y las armaduras (3), (6), (7), (8), (9), (10). Ello resulta como consecuencia de la disminución del agua de amasado (11).

9º Retracción.

El "Plastiment" no eleva sensiblemente la retracción de las pastas puras de cemento. Parece incluso que ésta disminuye algo en las primeras semanas, aumentando después a partir de noventa días y cesando la diferencia al cabo de un año. En los morteros de albañilería la retracción parece aumentar algo, si bien de manera insignificante. En el hormigón aumenta también muy poco, y en razón inversa de la edad.

Considerando más detalladamente este aspecto de la retracción, cabe decir que los datos consignados parecen no ser del todo concluyentes, como tampoco los dados a conocer con posterioridad al citado informe (1), según se deduce de lo que sigue, extractado de un informe más reciente (4).

a) La retracción, según el ensayo del E.M.P.A., es prácticamente igual para pastas puras, morteros de albañilería y hormigones con y sin adición de "Plastiment". Se indica, sin embargo, que la disminución del agua de amasado, producida por él, rebaja la retracción de las grandes masas de hormigón, disminuyendo en ellas el riesgo de la formación de grietas y la permeabilidad (12), (13).

b) En las conclusiones generales del informe se indica que la adición de "Plastiment" no ejerce prácticamente influencia sobre la retracción, así como que no actúa desfavorablemente con respecto a la estabilidad de volumen.

c) En el mismo sentido se manifiestan las conclusiones de Bolomey (3), Danusso (14) y Haegermann (15), citados en el informe (4). Lo mismo ha sido confirmado también por Stucky (11) y otros (9). Ninguna modificación ulterior ha sido puesta de manifiesto por el E.M.P.A. (16).

A los anteriores hay que añadir los siguientes datos de otros trabajos y ensayos:

d) H. Derron (17), al tratar con posterioridad de las propiedades del "Plastiment", cita los resultados de distintos laboratorios, en el sentido de que la retracción de los morteros y hormigones que contienen dicho producto es prácticamente igual a la de los que no lo contienen. A igual conclusión llega Scheidegger (10), y lo mismo puede decirse de los resultados logrados por el laboratorio del Bureau Ve ritas, en cuanto a ensayos realizados con otros productos de adición a base de "Plastiment".

e) Lea y Lee (18), entre otros, consideran que la retracción del hormigón aumenta con la relación agua/cemento y con el contenido en cemento de la mezcla. El efecto causado en la retracción por la variación de la relación agua/cemento es tanto mayor cuanto mayor es el contenido de cemento en el hormigón. A análogas conclusiones llega Davis (19).

En cuanto a hormigones de tipo especial se refiere, experiencias soviéticas muestran que la retracción en los hormigones de vacío es menor que en los vibrados y apisonados, observándose a veces en los primeros una ligera expansión. Al mismo tiempo, su retracción máxima es menor y se alcanza en ellos a mayor edad.

Por otra parte, en ensayos llevados a cabo en muestras de agua extraídas de un hormigón con "Plastiment", en proporción de 1% con respecto al peso del cemento, se pone en evidencia que el agua sólo contiene el 5% del producto, quedando el 95% restante en la masa del hormigón.

De esto se deduce que si el "Plastiment" ejerce una acción favorable en el aspecto de la retracción, su empleo en el caso de los hormigones de vacío podría tal vez reducir la retracción de éstos casi en su totalidad (20).

II. PARTE TEORICA

Todas o la mayor parte de las acciones ya citadas, ejercidas por el "Plastiment" sobre los morteros y hormigones a los que se adiciona, pueden explicarse teniendo en cuenta la naturaleza del producto.

Por otra parte, en el aspecto de la retracción, único que fundamentalmente se destaca en este trabajo, conviene tener presentes las bases de las distintas teorías emitidas para explicar el fenómeno.

1. Naturaleza y acción del "Plastiment"

Según los datos consignados por De Frá (21) (véase también Duriez (22), el "Plastiment", producto protegido por patentes, es un compuesto tensoactivo formado por un radical orgánico apolar y, por tanto, hidrófobo, consistente en una cadena hidrocarbonada lineal de 50 átomos, poco ramificada, a la cual va ligado otro radical inorgánico, fuertemente polar e hidrófilo.

Encaja, por consiguiente, entre los reactivos usados en la técnica de la flotación de minerales, y que se conocen con los nombres de espumantes, colectores, dispersantes, humectantes, etc. (23), (24).

Como se sabe, los espumantes son sustancias que, por su naturaleza química en una disolución acuosa se orientan y concentran en la interfase aire-disolución, dando lugar a una adsorción positiva y

produciendo un descenso de la tensión superficial, de acuerdo con la ecuación de Gibbs (25). Ello es así por estar constituida su molécula por un radical orgánico, apolar e hidrófobo (o aerófilo), unido a un grupo polar soluble y, por tanto, hidrófilo (o aerófilo). La parte apolar de la molécula tiende a orientarse hacia el aire en la interfase, es decir, fuera del líquido, mientras que el grupo polar permanece en la disolución.

Las moléculas superficiales cuya mutua atracción da lugar a la tensión superficial, en lugar de ser moléculas polares de agua, con tendencia a la polimerización, tal como sucede en el agua pura, en el caso de la disolución de uno de los citados cuerpos llamados difilos, son grupos apolares aerófilos, con menor afinidad entre sí.

Si accidentalmente se produce una burbuja de aire dentro de la disolución, en la nueva interfase creada se fijarán las moléculas del espumante en la forma dicha y la burbuja ascenderá, estabilizándose sin romperse en la superficie, puesto que en estas condiciones la energía superficial es menor y el sistema es, por consiguiente, más estable (26).

En efecto, para que una burbuja se rompa, es preciso que su superficie aumente hasta que se produzca una discontinuidad en la superficie límite, venciendo la tensión superficial. Si en la interfase hay adsorbido un espumante, todo aumento de superficie supone una disminución de concentración de aquél en ésta, lo cual va unido a un aumento de la tensión superficial y, por tanto, de la energía del sistema. Este se halla, por consiguiente, en equilibrio, ya que la tendencia a dicho aumento se opone a la rotura de la burbuja.

Por tanto, si se inyecta aire a través de una disolución - que contiene un espumante, resulta una espuma estable y persistente (fig. 1).

Como los espumantes, los colectores poseen un grupo polar hidrófilo unido a una cadena hidrocarbonada hidrófoba. Se unen a las partículas minerales en suspensión, modificando su mojabilidad, ya que al fijarse sobre su superficie por el grupo polar, queda orientado hacia la disolución el resto hidrófobo que, en cambio, tiene como se ha visto, afinidad por el aire y por otras moléculas orgánicas. Así pues, las partículas minerales revestidas de colector tienden a aglomerarse entre sí en agregados (fig. 2, a). Por otra parte, el colector unido por su extremo polar al mineral fija sobre la superficie de éste burbujas de aire estabilizadas por los restos hidrófobos (aerófilos), ya que las burbujas tienen afinidad por los restos no polares y carecen de ella para los polares que se hidratan (fig. 2, b y c), obteniéndose un sistema - más estable.

En efecto, al ponerse en contacto una partícula recubierta de colector con una burbuja estabilizada por el espumante, las dos superficies hidrófobas formadas por grupos mutuamente solubles y miscibles tienden a juntarse, disminuyendo la superficie total del sistema, puesto que ello va acompañado de una disminución de energía del mismo en la cantidad correspondiente a la de la superficie que desaparece. Así pues, la espuma trifásica sólido-colector, espumante-aire es más estable que la bifásica espumante-aire.

De lo dicho se deduce que algunos espumantes pueden actuar como colectores y viceversa, si bien, en general, cada tipo de reactivo tiene su acción específica.

La unión de los colectores a la superficie de las partículas minerales puede tener lugar por unión química entre determinados iones de éstas y los grupos polares de aquéllas, con formación de compuestos insolubles que evitan el mojado del mineral. Pero, aparte de toda reacción química, la adsorción puede dar lugar a fenómenos de condensación física de moléculas idénticas sobre la superficie de las partículas. Prueba de ello es que este tipo de adsorción se da incluso con moléculas hidrocarbonadas exentas de grupos funcionales químicos activos. Además, con un mismo colector pueden darse simultáneamente fenómenos de adsorción y reacción química.

La polaridad o no polaridad de la superficie de los minerales y su capacidad de hidratación determina, bien sea su adherencia a las burbujas de aire (flotabilidad), o bien su mojabilidad por el agua. Para conseguir la primera es preciso crear una superficie no polar, mediante adsorción de un reactivo (colector) que presente hacia el interior de la masa líquida cadenas o grupos hidrófobos (fig. 2, b).

Para procurar la segunda es menester que la adsorción proporcione un revestimiento exteriormente polar. Se induce así una mojabilidad indirecta, aun en el caso de superficies no mojables de por sí, puesto que los grupos polares tienden a disolverse y, por tanto, a situarse en el interior del líquido (acción dispersante, fig. 3).

A esto hay que añadir que el hecho de que una molécula constituida por una cadena hidrocarbonada con un grupo polar se fije a la superficie del mineral por el extremo hidrófilo o el hidrófobo, perjudicando o favoreciendo en cada caso la mojabilidad (viceversa respecto de la flotabilidad), depende de la naturaleza de la superficie del sólido y del carácter más o menos hidrófobo del grupo polar frente a su afinidad

dad o adsorbilidad por dicha superficie, teniendo en cuenta todas las posibles interacciones físicas y químicas.

En esto influye también notablemente el carácter mono o multimolecular de la capa de reactivo fijada sobre la superficie del sólido (lo que depende de la naturaleza de aquél (27)), pues en el segundo caso, si bien la primera capa puede estar unida de modo que el resto a-polar quede orientado hacia el líquido, la capa más externa puede orientarse en sentido contrario (formación de multicapas, fig. 4).

Los humectantes y dispersantes, otro tipo de reactivos empleados en flotación, actúan en sentido opuesto al de los colectores. Tienen propiedades penetrantes, emulsificantes y detergentes y reducen la estabilidad de la espuma. Actúan por recubrimiento de las partículas, produciendo una superficie exterior mojable y dotando a aquéllas de cargas eléctricas del mismo signo que provocan su mutua repulsión (fig. 3), (28).

Entre estas sustancias las hay de naturaleza coloidal. El cemento es, por ejemplo, un buen dispersante por dar lugar a hidróxidos coloidales (soles). En presencia de determinados electrolitos estos soles pueden actuar, por el contrario, como floculadores, de la misma manera que ciertas sales pueden ejercer una influencia nociva en la flo-tación.

Para que una micela sea estable se precisa una carga eléctrica en su superficie, compensada por iones de signo contrario en el seno de la dispersión, constituyendo una doble capa eléctrica con una parte fija y otra difusa (Helmholtz, Gouy, Stern, fig. 5, I).

Entre la superficie de las micelas y la disolución se establecen, a través de la doble capa, los potenciales que se indican en la

figura 5, en función de la distancia. El potencial electrocinético ζ , determina la estabilidad del coloide. En efecto, siendo fijo el potencial termodinámico, toda disminución en el valor de ζ debe llevar consigo un aumento de la diferencia de potencial A-B y, por tanto, una mayor acumulación de cargas positivas en la doble capa fija, lo cual puede producir la neutralización completa o parcial del conjunto, aún negativo, formado por la partícula y dicha parte fija. En el caso de que el conjunto micela-doble capa fija sea positivo por una acumulación de cationes en exceso (fig. 5, II), la disminución del potencial ζ ocasiona una disminución en el exceso de cargas positivas en la doble capa fija, con el efecto de la neutralización parcial o completa de dicho conjunto. En todo caso, a un valor nulo del potencial electrocinético corresponde el punto isoeléctrico de la micela; pero, aún sin llegar a alcanzarse éste, la neutralización parcial debilita la repulsión entre las micelas cargadas, acortándose las distancias entre ellas hasta el punto de que pueden surgir atracciones causadas por fuerzas de van der Waals, las cuales producen coagulación.

Recíprocamente, toda elevación del potencial electrocinético tiende a estabilizar los coloides.

Buenos dispersantes son, por ejemplo, los llamados aerosoles, derivados sulfónicos de ácidos orgánicos. Por sus cualidades, estas sustancias favorecen las operaciones de molienda en la industria del cemento.

Entre los compuestos orgánicos sulfonados hay ejemplos de buenos espumantes, colectores y dispersantes, con acción bien específica (24).

El "Plastiment" parece ser uno de estos derivados sulfónicos. Añadido a una suspensión o pasta acuosa de cemento, cabe admitir

dos posibilidades: o se fija sobre las partículas de cemento por su grupo polar, o lo hace por su extremo hidrófobo. En el primer caso actuaría como espumante y colector, estabilizaría cualquier espuma trifásica eventual y haría flotar al cemento. En el segundo, su acción se asemejaría a la de los humectantes (fig. 3), produciendo la dispersión de las partículas, la eliminación de las burbujas de aire interpuestas entre ellas y tendiendo a destruir cualquier espuma que incidentalmente pudiera producirse por agitación en las operaciones de amasado. En este sentido el "Plastiment" nada tendría que ver con los llamados agentes inclusores de aire en los morteros y hormigones ("air entraining - agents"). Las diferencias esenciales entre éstos y los plastificantes han sido puestas de relieve por Duriez (28).

De las dos posibilidades señaladas parece más razonable la segunda, en vista de los efectos producidos por el aditivo, y así lo admite De Prá (21). Es lógico, puesto que el grupo sulfónico no forma compos insolubles con los componentes del cemento [acción colectoras y una de las acciones colmatantes señaladas por Graf (29)], y cualquier unión circunstancial de tipo químico sería destruida por solubilidad e hidrólisis (30).

Además, la acción colmatante del "Plastiment" tiene lugar aun a pesar de que el peso específico de los morteros con adiciones orgánicas de este tipo disminuye, en general (31), debido a un aumento de porosidad. Si hubiera de explicarse dicha acción colmatante de acuerdo con otro de los mecanismos señalados por Graf (29), mediante la formación por adsorción de un recubrimiento de carácter hidrófobo en la superficie de los poros capilares, de tal modo que aquél repeliese al agua, impidiendo su paso por ellos, no habría más remedio que admitir que es

te efecto es muy superior al contrario causado por un aumento de porosidad (32).

De hecho, nuestras propias experiencias demuestran que el "Plastiment", más que como espumante o como colector, en presencia del cemento se comporta como defloculador y dispersante. Cuando a este efecto quiere sumarse el de la inclusión de aire, es preciso añadir al "Plastiment" alguno de los citados espumantes y, en definitiva, "air entraining agents". A base de "Plastiment" como dispersante se conocen y utilizan los aireantes "Plastocrete" y "Frioplast", en los que es fácil reconocer el carácter espumante (30).

La acción dispersante del "Plastiment" puede explicarse, por otra parte, si se tiene en cuenta la naturaleza coloidal de las suspensiones acuosas de cemento, ya que al cargarse negativamente las partículas, por adsorción de una capa monomolecular de "Plastiment", según el esquema de la figura 3, se crea una doble capa entre la superficie de adsorción con carácter electronegativo y los cationes hidrófilos de la disolución (fig. 5), cuyo potencial electrocinético es, sin duda, lo bastante elevado para mantener establemente disperso el sistema.

Dado que el "Plastiment" tiene también carácter coloidal - (33), no es lógico suponer que frente a las micelas del cemento actúe como coloide protector, impidiendo la creación de formaciones cristalinas, lo cual ha sido comprobado en algunos casos con ayuda del microscopio electrónico (32). (continuará)

- - -

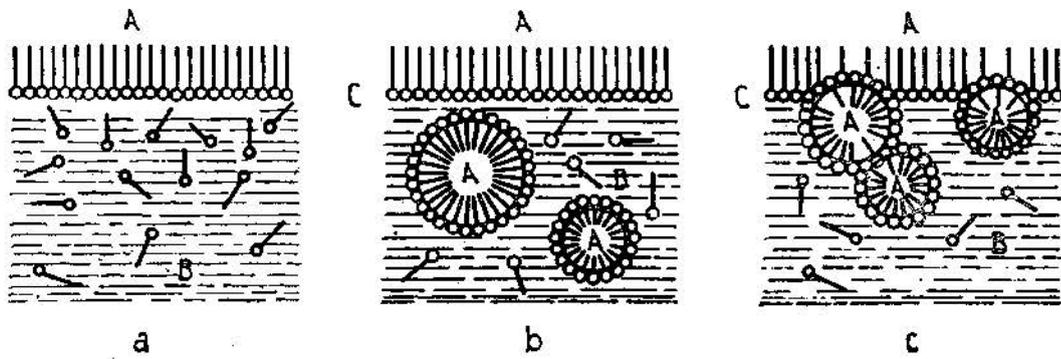


Fig. 1.

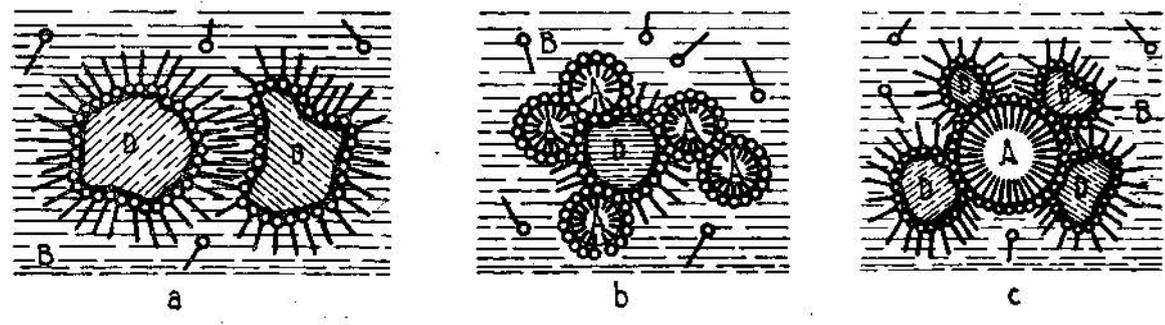


Fig. 2.

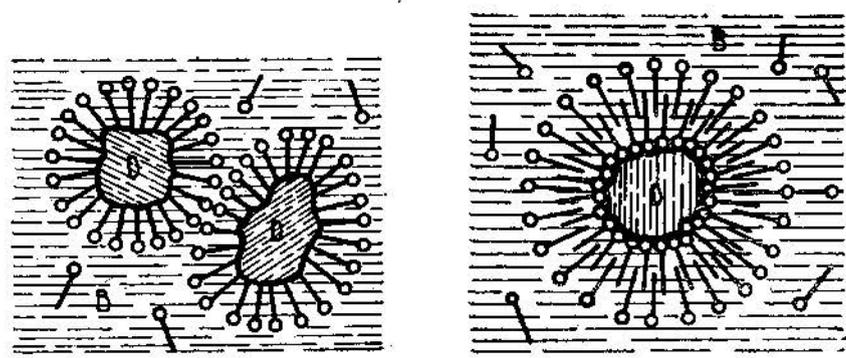


Fig. 3.

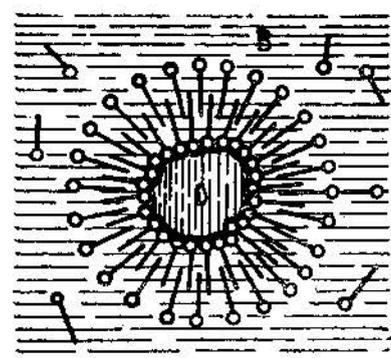


Fig. 4.

Datos complementarios de las figuras 1, 2, 3 y 4.

A, fase gaseosa (aire); B, fase líquida (agua o disolución); C, superficie límite (interfase); D, fase sólida (mineral); o, grupo polar hidrófilo; —, resto apolar aerófilo; espumante (fig. 1); o—, molécula de colector (figuras 2 y 4); humectante (fig. 3).

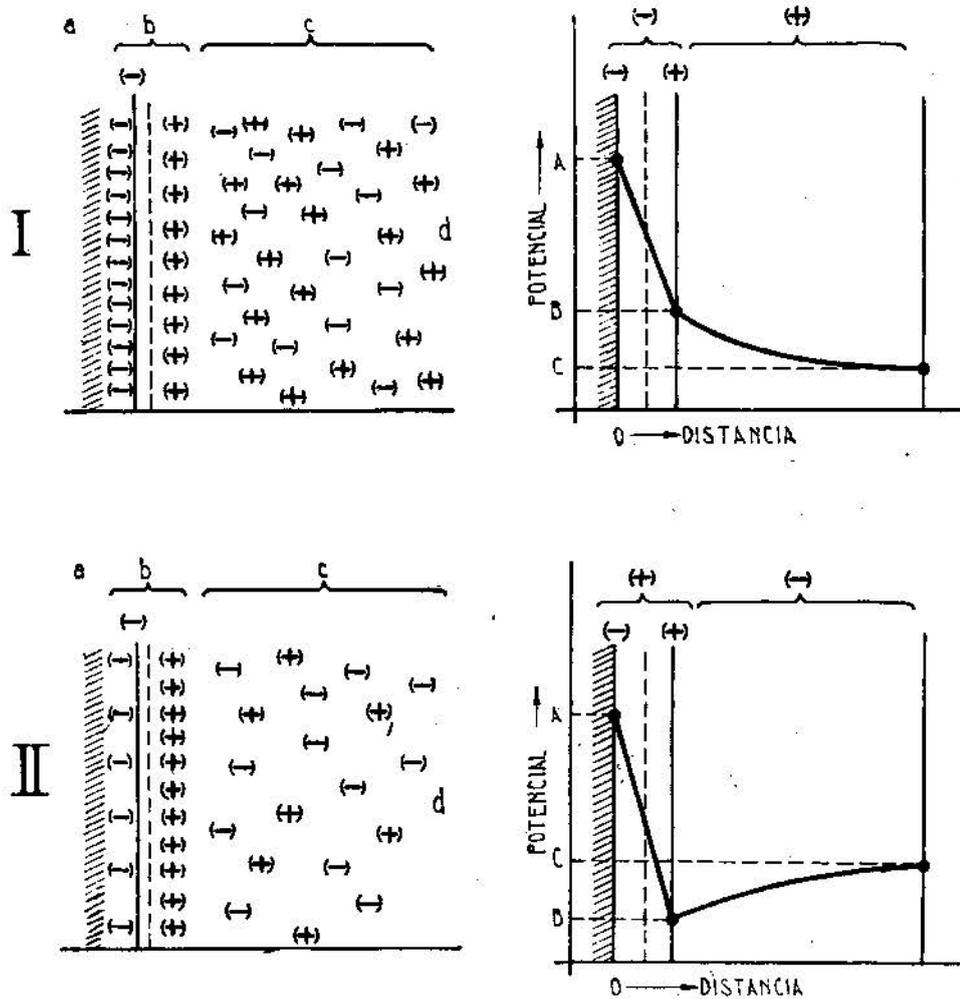


Fig. 5.

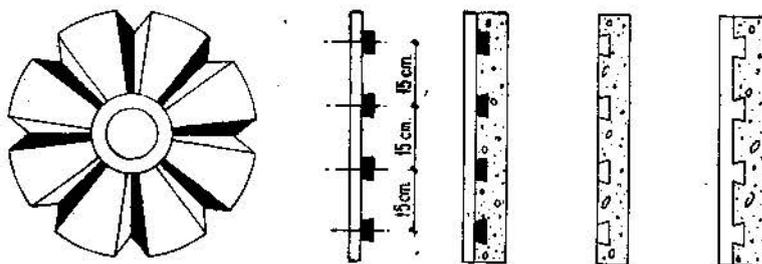


Fig. 6.

Datos complementarios de la figura 5.

a, superficie de la micela; b, parte fija de la doble capa; c, parte difusa de la doble capa; d, seno de la disolución; A, potencial en la superficie de la micela cargada negativamente; C, potencial en el seno de la disolución; AC, potencial electrotermodinámico o de Nernst; AB, potencial de la doble capa fija de Helmholtz; BC, potencial electrocinético o de Freundlich.

Fig. 6.—Representación esquemática de los «kifs» y de su modo de empleo