

Determinación del contenido de OH⁻ en la fase acuosa de los poros de matrices cementantes por un método empírico de lixiviación

Determination of the OH⁻ content in the aqueous phase of hardened cementitious materials by an empirical leaching method

M. CASTELLOTE, M. C. ALONSO, C. ANDRADE

Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC)

Fecha de recepción: 3-VII-2001

Fecha de aceptación: 15-X-2001

ESPAÑA

RESUMEN

El método más fiable de determinación de iones hidroxilo en una fase acuosa de materiales cementantes es la extracción de la misma mediante aplicación de presión (pore-pressing). Sin embargo, este método necesita un equipo especial además de una cantidad de muestra relativamente alta. En la presente investigación, se propone la determinación de la concentración de OH⁻ en la fase acuosa del hormigón mediante un método de lixiviación en muestra granulada. El programa experimental se ha realizado a partir de morteros con 5 diferentes materiales cementantes y tres disoluciones de lixiviado distintas. En el tratamiento de los resultados, se han considerado diferentes fenómenos (dilución + disolución de las fases sólidas) que tienen lugar durante la lixiviación, hasta llegar a obtener los resultados obtenidos por la técnica de extracción por presión. La concordancia encontrada es suficientemente buena para todos los materiales ensayados, a pesar de que el mecanismo de la extracción no se ha clarificado en su totalidad y de que son las concentraciones y no las actividades de los iones las que se han tenido en cuenta para los cálculos. Por tanto, en esta etapa de la investigación, el método que se propone se puede considerar como empírico.

SUMMARY

The most reliable method to determine the concentration of hydroxyl ions in the aqueous phase of hardened cementitious materials is the squeezing of concrete at high pressures. However, this method needs special equipment as well as a relatively high amount of sample to be carried out. In present research, the determination of the OH⁻ concentration in the concrete pore solution is undertaken by a leaching method in granulated samples. The experimental program has been made using mortars with 5 different binders and three different leaching solutions. In the treatment of the results, different phenomena (dilution + dissolution of solid phases) occurring during leaching have been taken into account until reaching the target values validated by comparison with those obtained by means of the high pressure technique. The agreement found is good enough, for every binder tested, in spite of the fact that fully understanding of the leaching mechanism is not achieved and that concentrations and not activities of the ions are taken into account in the calculations. Therefore, the method suggested is empirical at present stage.

PALABRAS CLAVE: fase acuosa de los poros, iones hidroxilo, análisis, lixiviación, método empírico.

KEYWORDS: pore solution, hydroxyl ions, analysis, leaching, empirical method

1. INTRODUCCIÓN

La determinación de la concentración de iones hidroxilo en la solución acuosa de los poros en hormigón endurecido presenta cada día mayor interés. Por un lado, diversos estudios sugieren que la fase acuosa tiene un papel importante en los procesos de hidratación y en la naturaleza del gel resultante CSH (1-8). Por otro, el pH de la fase acuosa es directamente responsable de la pasividad de las armaduras.

Las armaduras embebidas en el hormigón se despasivan cuando se alcanza en su superficie una determinada cantidad de cloruros, siendo la relación Cl^-/OH^- el parámetro más fiable para tener en cuenta la corrosión en el hormigón armado (9).

Hausmann (10) y Gouda (11) fueron los primeros en identificar un valor umbral para la corrosión en términos de Cl^-/OH^- . Sin embargo, dada la dificultad de medir la concentración de OH^- en hormigón, los contenidos de Cl^- libres y totales por peso de cemento u hormigón han sido los parámetros más ampliamente utilizados para indicar el riesgo de corrosión.

Por tanto, existe un interés creciente en determinar la concentración de estos iones en los poros de los materiales cementantes. El método más fiable, a pesar de sus limitaciones (12), parece ser la aplicación de grandes presiones al hormigón para obtener la fase acuosa de sus poros (13-17). Los mayores problemas relacionados con este método son la necesidad de: a) una cantidad relativamente grande de muestra, no siempre disponible y b) un aparato especial y relativamente caro. Recientemente, se han desarrollado algunos métodos de lixiviación, pero sólo se han obtenido resultados satisfactorios para los iones cloruro (18,19). En (18) se propone un método de extracción acuosa, y en (19) se desarrolla un método de lixiviación alcalina, basado en ideas dadas en (20). Ambos métodos (18) y (19), han sido validados en un ensayo interlaboratorios sobre análisis de cloruros (21).

En lo que respecta a la determinación de (OH^-), en (22) se propone un método de lixiviación in-situ basado en realizar un pequeño agujero en la superficie del hormigón e introducir en él unas gotas de agua. La pequeña cantidad de agua usada reduce el impacto de dilución en el lixiviado. Sin embargo, en (23, 24) se argumenta que los valores obtenidos en la lixiviación no son fiables, principalmente debido a la disolución de la fase sólida, que da lugar a la disolución de mayores cantidades de OH^- .

En este artículo, se presenta un método de lixiviación para determinar la concentración de iones hidroxilo en

1. INTRODUCTION

The need of determining the hydroxyl concentration of the pore solution of hardened concrete arises in many circumstances. On one hand, various studies suggest that the pH of the pore solution has an important role in the hydration processes and in the nature of the resulting CSH gel (1-8). On the other hand, the pH of the aqueous phase is directly responsible of the passivity of the reinforcements.

Reinforcing steel bars embedded in concrete depassivate when a certain amount of chlorides is built up in their surrounding, being the Cl^-/OH^- ratio the most accurate parameter to take into account the corrosion onset in reinforced concrete (9).

Hausmann (10) and Gouda (11) were the first identifying a value of threshold for corrosion in terms of the Cl^-/OH^- . However, due to the difficulty in measuring OH^- concentration in concrete, the free and total chloride contents by weight of cement or concrete are other parameters that have been widely used to indicate the corrosion risk.

Therefore, there is a great interest in determining these ions in the pores of cementitious materials. The most accurate method, in spite of its limitations (12), seems to be the squeezing at high pressures of the concrete in order to obtain its pore solution (13-17). The main problems related to this method are that it is necessary: a) a quite large amount of sample, not always available and b) a special and relatively expensive device. In order to have a simpler method of analysis, some leaching methods have been recently developed, but only for chlorides proper results have been reported (18,19). In (18) a water extraction method has been proposed by AFREM, and in (19) an alkaline leaching method is developed by the authors, based on the ideas given in (20). Both methods, (18) and (19) have been validated in a Round Robin Test on chloride analysis (21).

Concerning the determination of (OH^-), an in-situ leaching method based in making a small hole in the concrete surface and introducing in it some water drops is proposed in (22). The small amount of water used reduces the dilution impact on the leached amount. However in (23, 24) it is reported that the values obtained by leaching were not reliable, mainly due to the dissolution of solid phases, which feed the solution with higher amounts of OH^- .

In present paper, a laboratory leaching method for determining the concentration of hydroxyl ions in the

la fase acuosa de los materiales cementantes, precondicionados en forma granulada. Este método se ha validado con la técnica de pore-pressing para diferentes morteros y rangos de concentración de OH⁻. El método tiene en cuenta la disolución de fases sólidas (Portlandita) durante el proceso de extracción. En los cálculos finales, es necesario el introducir un factor; por tanto, en esta etapa de la investigación, el método que se propone se puede considerar como empírico.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales y probetas

Se prepararon dos series de morteros, ambas con relación agua/cemento = 0,5 y cemento/arena 1/3; la primera para desarrollar el método y la segunda para validarlo.

1) La primera serie consistió en morteros de 5 tipos de materiales cementantes distintos, cuyas composiciones químicas se dan en la Tabla 1. Los materiales usados fueron:

M-1) Cemento Portland ordinario (OPC I), con bajo contenido en C₃A (<1%) y bajo contenido alcalino (<0,43 Na₂Oeq.) (llamado OPC-I bajo C₃A)

M-2) Cemento Portland ordinario (OPC I), con alto contenido en C₃A (>9%) y alto contenido alcalino (>0,84 Na₂Oeq.) (llamado OPC-I alto C₃A).

M-3) OPC-I bajo C₃A más 35% de cenizas volantes clase F.

M-4) OPC-I alto C₃A más 35% de cenizas volantes clase F.

M-5) Cemento alto en alúmina, HAC.

aqueous phase of hardened cementitious materials, in a granulated form, is presented. This method has been validated with the high pressure technique for different binders and ranges of OH⁻ concentrations. In addition, it considers and balances the dissolution of solid phases (portlandite) during the process of extraction. A factor has to be included in the calculations at present stage, because the leaching mechanism is not yet fully understood.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials and specimens

Two series of mortar specimens with a w/c = 0.5 and c/s = 1/3 were prepared; the first one to develop the method and the second one to validate it.

1) The first series consisted in mortar specimens using 5 different type of binders, whose chemical composition is given in Table 1. The binders were:

M-1) Ordinary Portland Cement (OPC I), with low C₃A content (< 1%) and low alkaline content (< 0.43 Na₂O eq.) (named as OPC-I low C₃A).

M-2) Ordinary Portland Cement (OPC I), with high C₃A content (> 9 %) and high alkaline content (> 0.84% Na₂O eq.) (named as OPC-I high C₃A).

M-3) OPC-I low C₃A plus 35 % fly ash class F.

M-4) OPC-I high C₃A plus 35% fly ash class F.

M-5) High Alumina Cement, HAC.

TABLA 1/TABLE 1

Composición química (%) de los cementos y las cenizas volantes usadas
Chemical composition (%) of cements and fly ash used

	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	L of I	I R
OPC I bajo/low C₃A	3.89	19.89	3.05	4.12	63.71	1.55	0.13	0.45	1.53	1.92
OPC I alto/high C₃A	3.23	18.78	5.63	3.05	62.86	1.78	0.18	1.00	3.45	1.97
Cen. vol. Fly ash	0.00	43.80	28.48	15.26	5.94	1.28	0.81	1.08	2.07	-
HAC	0.03	2.74	43.49	14.24	38.51	0.44	-	-	-	-
OPC II - F	2.70	17.17	4.97	2.69	61.35	2.80	-	-	5.42	1.32

Las muestras se curaron durante 7 días en cámara húmeda al 100% de humedad relativa, y después de trituradas, se conservaron en atmósfera de N_2 y al 100% de humedad durante 6 meses antes de hacer los análisis.

2) La segunda serie consistió en 4 morteros (V-1, V-2, V-3, V-4) con distintas concentraciones de cloruros (0,5%, 1,0%, 3,0%, 6,0% respectivamente frente al peso de muestra). Todos fueron preparados con cemento Portland ordinario (OPC) del tipo llamado M-2 en la serie 1. En este caso, fueron curadas 28 días en una cámara al 100% de HR. La composición del cemento se encuentra en la Tabla 1.

2.2. Procedimiento de lixiviación

El método pretende determinar, mediante lixiviación, el contenido real de iones hidroxilo en la disolución de los poros de hormigón y morteros, expresándolo como concentración o como porcentaje sobre muestra seca. Como previamente se ha mencionado, el método experimental es muy similar al descrito en (19) para determinar cloruros libres. Por tanto, las partes comunes se describirán muy brevemente.

2.2.1. Realización experimental

Acondicionamiento de la muestra y equipo

El acondicionamiento de la muestra y el equipo necesario son exactamente los mismos que para la extracción de cloruros solubles (19). La muestra (mortero u hormigón) tiene que estar triturada (no molida) a un tamaño de partícula entre 2,5 y 3,5 mm en forma homogénea (muestra granulada), teniendo cuidado de no calentar y por tanto secar la muestra. Debe pesarse y finalmente colocarse en una cámara de 100% RH hasta el ensayo.

La extracción puede realizarse en un dispositivo de vidrio, especialmente diseñado para este tipo de tests, descrito en (19). Sin embargo, si no está disponible, pueden usarse tubos de ensayo de plástico hermético. Es preferible el uso del aparato especial, esquematizado en la Figura 1, porque fue diseñado para permitir el desplazamiento del aire por el paso de N_2 a través de la muestra. Cuando se utilizan tubos de ensayo, el aire que queda también debe ser desplazado con gas N_2 sin agitación, para dejar la muestra en una atmósfera cuasi inerte, libre de CO_2 que, de acuerdo a los resultados, también evita la carbonatación posterior.

The specimens were cured during 7 days in a 100% humidity chamber before being crushed. After crushing, they were in N_2 atmosphere in a 100% humidity chamber for 6 months prior making the analyses.

2) The second series consisted in a series of four mortars (V-1, V-2, V-3 and V-4) with different concentrations of total admixed chloride (0.5%, 1.0%, 3.0% and 6% respectively by weight of sample). The specimens were all prepared with an Ordinary Portland Cement (OPC) of the type named as M-2 in series 1. In this case, the specimens were cured during 28 days in a chamber at 100% of RH. The cement composition was given in Table 1.

2.2. Leaching procedure

The method aims to determine, through leaching, the actual content of hydroxyl ions in the pore solution of hardened concrete or mortars, expressing it either as concentration or as dry basis percentage. As previously mentioned, the experimental method is very similar to that described in (19) for determining free chlorides. Therefore, the common parts will be described very briefly.

2.2.1. Experimental recipe

Sample conditioning and equipment

The sample conditioning and the equipment needed are exactly the same than in the case of extracting water soluble chlorides (19). The sample (mortar or concrete) has to be crushed (not grinded) to a particle size between 2.5 and 3.5 mm in a homogeneous form (granulated sample), taking care of not heating, and subsequently drying it. It must be weighed and finally stored in a 100% RH chamber until testing.

The extraction can be performed in the glass device, specially designed for this kind of tests, described in (19). However, if not available, a simple hermetic plastic test tube can be used. It is preferable the use of the special device, schematically presented in Figure 1, because it was designed to allow the displacement of the air by passing N_2 through the sample. When test tubes are used, the remaining air has also to be displaced with N_2 gas without stirring, the device is then hermetically locked in a quasi-inert atmosphere CO_2 free that, according to the obtained results, also avoids further carbonation.

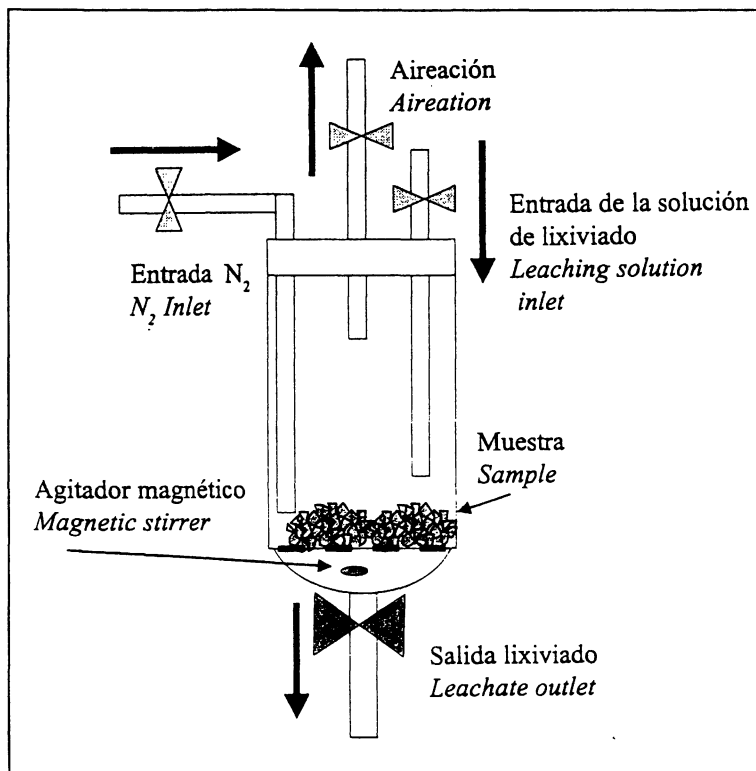


Figura 1.- Representación esquemática del dispositivo de lixiviación.

Figure 1.- Schematic representation of the leaching device.

Preparación de la muestra y proceso de extracción

Estos pasos a seguir para la realización de este método son los mismos que para la extracción de cloruros solubles (19), pero cambiando la solución de lixiviación y el análisis del lixiviado.

La muestra a analizar se divide en dos partes: una de ellas de unos 3 gramos, exactamente pesada. La otra parte es el resto de la muestra. Los 3 g anteriores se sitúan en el dispositivo de lixiviación, y se añaden 2 ml de disolución de lixiviado. Esta disolución, preparada con antelación, está basada en agua descarbonatada. Después de desplazar el aire con gas N_2 , la muestra se agita unos 30 segundos y se deja reposar durante 24 horas en la disolución. Tras este tiempo, se agita de nuevo y se obtiene el lixiviado por filtración.

La segunda parte de la muestra se utiliza para determinar el contenido de agua libre capilar. Para llevar a cabo esta determinación, la muestra se pesa y se introduce durante 24 horas en una estufa a 105 °C. Después de este tiempo la muestra se pesa de nuevo y se determina el porcentaje de agua libre.

Specimen preparation and extraction process

These steps are the same than for water soluble chloride (19), but changing the leaching solution and the analysis to perform in the leachate.

The granulated sample to be analysed is split in two parts: one of them, of about 3 grams in weight of the sample, precisely recording the amount weighed. The other part is the rest of the sample. The above 3 g sample is placed in the leaching device, and 2 ml of the leaching solution are added. This solution should be previously prepared based in decarbonated water. After the displacing of the air with N_2 gas, the sample is stirred for about 30 seconds and left to rest for 24 h in the solution. After this time, it is stirred again and the leached liquid is obtained by filtration.

The second part of the sample is used to determine the capillary free water content. To carry out this determination, the sample is weighed and introduced for 24 h in a stove at 105 °C. After this time, the sample is weighed again and the free water percentage is dry basis determined.

2.2.2. Base teórica del método

Este método está basado en tres supuestos:

- 1) El volumen de agua determinado (en la muestra secada durante 24 horas a 105 °C) representa el volumen de disolución contenido en los poros de la muestra.
- 2) El equilibrio entre la disolución de los poros de la muestra y el lixiviado se alcanza en el tiempo del ensayo. Esto significa que después de 24 horas, la diferencia entre sus composiciones químicas es despreciable.
- 3) Las fases precipitadas (principalmente portlandita) pueden disolverse en el proceso.

Si no hubiera disolución de las fases precipitadas (como en el caso de los cloruros), de acuerdo con las dos primeras consideraciones, la concentración y el porcentaje de OH⁻ en seco, o de cualquiera de las especies en la fase acuosa de los poros, vendría dada por la dilución de la muestra en el líquido de lixiviado, de acuerdo con las ecuaciones 1 y 2 respectivamente (que son las ecuaciones usadas para la concentración de cloruros solubles, en (19)).

$$[M_{\text{poros}}] = [M_{\text{leach}}] \frac{W + 2}{W} \quad [1]$$

$$\% M = [M_{\text{poros}}] H P 10^{-3} \quad [2]$$

Donde:

$[M_{\text{poros}}]$ = Concentración de la especie M en la disolución de los poros de la muestra (mol/l)
 $[M_{\text{lixiviado}}]$ = Concentración de la especie M en la disolución del lixiviado (mol/l)
W = Agua evaporable de la muestra
H = Porcentaje de agua evaporable en la muestra
P = Peso molecular de la especie M

Sin embargo, como se prevé que también se de la suposición nº 3 para los iones OH⁻, las ecuaciones 1 y 2 deben ser modificadas. El objetivo de este trabajo es resolver este aspecto, ya que determina la solución de lixiviado óptima a usar además de los cálculos subsiguientes.

2.3. Plan de ensayos

El plan experimental está dividido en dos partes:

- a) Desarrollo del método.
- b) Validación del método en distintas muestras.

Este procedimiento se presenta esquemáticamente en la Figura 2.

2.2.2. Theoretical basis of the method

The method is based in three assumptions:

- 1) The volume of the water determined (in the separate sample dried at 105 °C during 24 h) represents the volume of the solution contained in the pores of the sample.
- 2) Equilibrium between the pore solution of the sample and the leaching solution is reached during the time of the test. This means that after the settled time of the test, any difference between their chemical compositions is neglected.
- 3) Precipitated phases (mainly portlandite) might be dissolved in the process.

If there were not dissolution of precipitated phases (as in the case of chlorides), according to the two first assumptions, the concentration and percentage on dry basis of OH⁻, or of any species in the aqueous phase of pores, would be given by the dilution of the sample in the leaching liquid, according to equations 1 and 2 respectively (which are the equations used for water soluble chloride concentration, in (19)).

Where:

$[M_{\text{poros}}]$ = Concentration of the species M in the pore solution of the sample (mol/l)
 $[M_{\text{leach}}]$ = Concentration of the species M in the leaching solution (mol/l)
W = Evaporable water in the sample (ml)
H = Percentage of evaporable water in the sample
P = Molecular weight of the species M

However, as for OH⁻ ions the assumption 3 is likely to happen, equations 1 and 2 have to be modified. The aim of present research is to solve this aspect, as it determines the optimum leaching solution to be used as well as the subsequent calculations.

2.3. Experimental planning

The experimental plan is divided into two parts:

- a) Development of the method.
- b) Validation of the method in different specimens.

This procedure has been represented schematically in Figure 2.

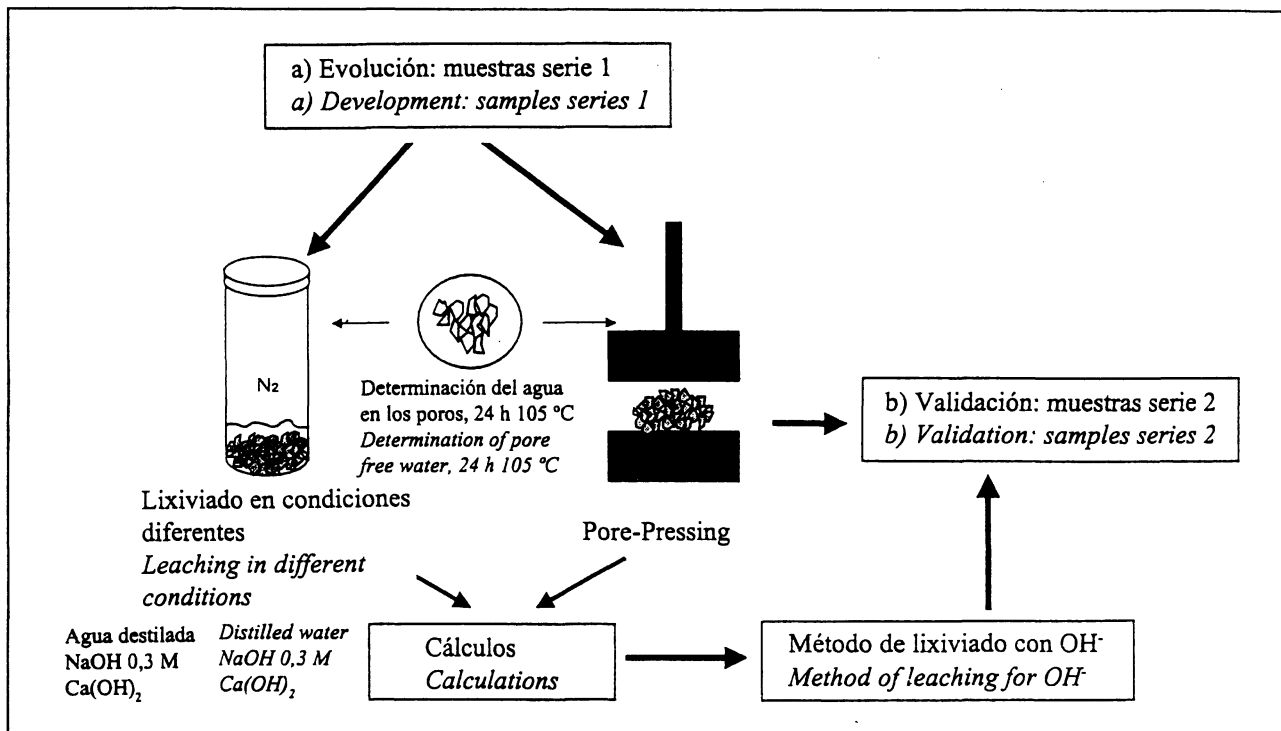


Figura 2.- Representación esquemática del del plan de ensayos diseñado.

Figure 2.- Schematic representation of the experimental planning designed.

2.3.1. Desarrollo del método

Con el fin de determinar la disolución de lixiviación óptima, los procesos implicados y sus correspondientes cálculos, se realizó la lixiviación de los cinco morteros de la serie 1, por duplicado, con tres disoluciones diferentes. Al mismo tiempo que las lixiviaciones, y, por tanto, con el mismo grado de humedad (también con muestras duplicadas) se extrajo la fase acuosa por presión a otras muestras gemelas, para tener el valor real de los OH⁻ en las disoluciones de los poros, que fue utilizado como referencia.

Las tres disoluciones de lixiviado ensayadas han sido:

- Agua descarbonatada, para tener una disolución de referencia sin introducir ningún ión nuevo al sistema.
- NaOH 0.3 M, porque proporciona un valor de pH que se asume corresponde a la media del pH de la fase acuosa dentro de los materiales cementantes.
- Una disolución saturada y filtrada de Ca(OH)₂, para evitar la lixiviación de la portlandita precipitada.

Después de las extracciones, se realizó el análisis de la concentración de OH⁻ (por valoración ácida) Ca⁺⁺, Na⁺ y K⁺ (por espectroscopía de absorción atómica) en la disolución de los poros, obtenida después de la extracción por presión y en los lixiviados.

2.3.1. Development of the method

In order to determine the optimum leaching solution, the processes involved and the corresponding calculations, leaching of the five mortars of series 1, in duplicate specimens, with the three solutions selected, were performed. At the same moment of making the leaching experiments, and therefore with the same humidity degree, (also in duplicate samples) squeezing of twin specimens was made in order to have the actual target values of OH⁻ in the pore solutions, which was used as reference.

The three different leaching solutions tested have been:

- Decarbonated water, to have a reference solution not introducing any new ions in the system.
- NaOH 0.3 M, because it provides a value of pH that is assumed to be an average of the pH of aqueous phase inside hardened cementitious materials.
- filtered saturated solution of Ca(OH)₂ to avoid any leaching of precipitated portlandite.

After the extractions, analysis of the concentration of OH⁻ (by acid titration) and Ca⁺⁺, Na⁺ and K⁺ (by atomic absorption spectroscopy), in the pore solutions, obtained after the squeezing at high pressure and in the leachates, were carried out.

2.3.2. Validación del método

Una vez establecido el método, se validó (a partir de los datos de pore-pressing) con las especies correspondientes a la serie 2.

3. RESULTADOS

3.1. Desarrollo del método

La Figura 3 muestra la concentración de iones OH^- para los cinco morteros diferentes de la serie 1, en la fase acuosa obtenida por extracción bajo presión. Como puede observarse, la reproducibilidad de las muestras es bastante buena, existiendo diferencias significativas entre valores de distintas muestras.

Tras llevar a cabo el proceso de lixiviación con las tres disoluciones previamente mencionadas, las concentraciones de los diferentes iones en los lixiviados se dan en la Tabla 2.

A partir de los valores de la Tabla 2, se calcularon las concentraciones de OH^- en los poros considerando la dilución del proceso (ecuación 1). En los casos de lixiviación con NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, además del uso de la ecuación 1 es necesario restar la cantidad de OH^- que se incorporan en el lixiviante. En la Figura 4, se comparan los valores así obtenidos con los valores extracción por presión, donde además se representa la línea correspondiente a la igualdad. La Figura 4 muestra que, a pesar de haber hecho la corrección por dilución, la

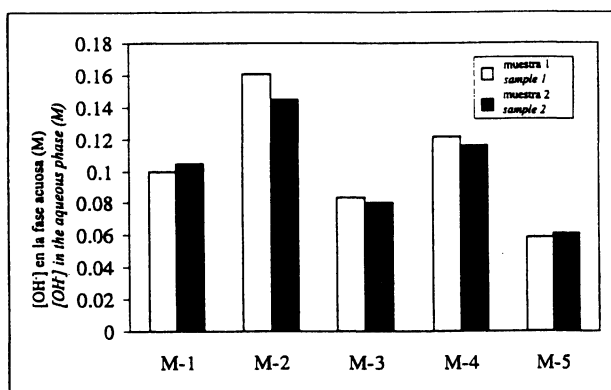


Figura 3.- Concentración de iones OH^- , para los cinco morteros de la serie 1, en la fase acuosa de los poros extraída bajo presión.

Figure 3.- Concentration of OH^- ions for the five different mortars of series 1, analysed after squeezing the specimens and extracting the pore solution.

2.3.2. Validation of the method

Once the method was established, it was validated by the high pressure technique, with the specimens corresponding to series 2.

3. RESULTS

3.1. Development of the method

Figure 3 shows the concentration of OH^- ions for the five different mortars of series 1 tested, analysed after squeezing the specimens and extracting the pore solution. As can be deduced, repeatability of the values is quite good, being noticeable the difference between values corresponding to different specimens.

After performing the leaching process with the three different solutions previously mentioned, the concentrations of the different ions found for the different mortars are given in Table 2.

From values in Table 2, the concentrations of OH^- in the pores only considering the dilution process (equation 1), were calculated. In the case of using NaOH and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in addition to the application of equation 1, it is necessary to subtract the amount of hydroxyl ions added with the leaching solutions. Comparison of the values so obtained with the target one (high pressure value), are given in Figure 4, where the equality line also is depicted. Figure 4 shows that, in spite of making the correction by

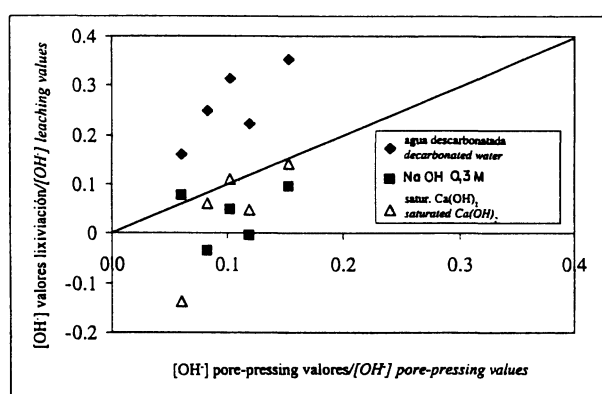


Figura 4.- Comparación de los valores de OH^- (por pore-pressing) con aquellos calculados por el método de lixiviación (sólo considerando dilución) para las tres disoluciones ensayadas.

Figure 4.- Comparison of the target values of OH^- (pore-pressing values) with those calculated from the leaching method (only considering dilution) for the three different solutions tested.

TABLA 2/TABLE 2

Concentración de los diferentes iones analizados en los tres diferentes lixiviados para las cinco dosificaciones ensayadas

Concentration of the different ions analysed in the three different leachates for the five dosages tested

		Concentración (M) en el lixiviado/Concentration (M) in the leachate			
		OH ⁻	Ca ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺
M-1	d. agua/d. water	0.054	1.02E-02	6.96E-03	1.79E-02
	NaOH 0.3 M	0.250	2.99E-03	2.30E-01	1.79E-02
	Sat. Ca(OH) ₂	0.064	1.37E-02	6.52E-03	1.59E-02
M-2	d. agua/d. water	0.059	6.74E-03	1.30E-02	2.84E-02
	NaOH 0.3 M	0.260	1.25E-03	2.26E-01	2.76E-02
	Sat. Ca(OH) ₂	0.070	8.73E-03	1.04E-02	2.76E-02
M-3	d. agua/d. water	0.042	4.99E-03	6.96E-03	1.89E-02
	NaOH 0.3 M	0.239	1.25E-03	2.17E-01	1.87E-02
	Sat. Ca(OH) ₂	0.056	3.74E-03	4.35E-03	9.72E-03
M-4	d. agua/d. water	0.040	2.50E-04	1.17E-02	2.51E-02
	NaOH 0.3 M	0.239	1.90E-04	2.09E-01	2.71E-02
	Sat. Ca(OH) ₂	0.053	2.74E-03	1.13E-02	2.74E-02
M-5	d. agua/d. water	0.027	7.49E-04	3.04E-03	2.81E-03
	NaOH 0.3 M	0.257	2.00E-05	2.43E-01	2.56E-03
	Sat. Ca(OH) ₂	0.022	2.25E-03	4.35E-03	2.56E-03

concordancia con los valores de presión no es suficientemente buena para ninguna de las disoluciones probadas. Por tanto, hay que considerar la disolución adicional de las fases sólidas.

3.2. Validación del método

En la Figura 5 se muestra la concentración de iones OH⁻ para los cuatro morteros de la serie 2, amasados con el mismo cemento, pero con distintas cantidades de NaCl añadido. En ella, puede apreciarse que, en esta ocasión, los valores son más altos que para la serie 1.

dilution, the accordance with the squeezing values is not good enough for any of the three solutions tested. Therefore, additional dissolution of phases has to be taken into account, which will be further illustrated.

3.2. Validation of the method

Figure 5 shows the concentration of OH⁻ ions for the four different mortars of series 2, which are cast with the same cement but with different amounts of NaCl added. It can be noticed that in this case values are higher than for series 1.

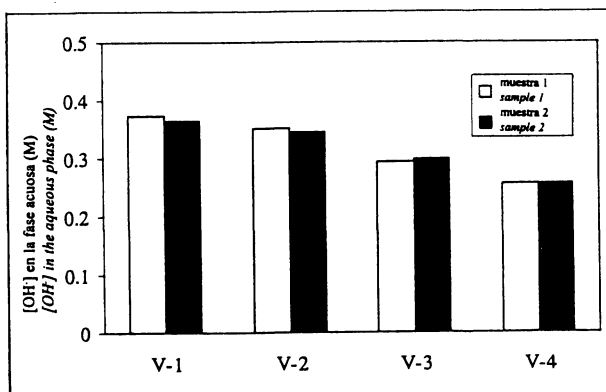


Figura 5.- Concentración de los iones OH⁻ en los morteros de la serie 2, analizados después de aplicar presión sobre las muestras y extraerles la disolución de los poros.

Figure 5.- Concentration of OH⁻ ions for the four different mortars of series 2, analysed after squeezing the specimens and extracting the pore solution.

Las concentraciones de OH⁻ y Ca⁺⁺ encontradas en los lixiviados después de la aplicación del método seleccionado se presentan en la Tabla 3.

After performing the leaching process with decarbonated water, the mean concentrations of OH⁻ and Ca⁺⁺ found for the different samples are given in Table 3.

TABLA 3/TABLE 3

Concentración de OH⁻ y Ca⁺⁺ en los lixiviados de la serie 2
Concentration of OH⁻ and Ca⁺⁺ found for the four dosages tested

	Concentración (M) en el lixiviado/ <i>Concentration (M) in the leachate</i>	
	OH ⁻	Ca ⁺⁺
V-1	0.093	6.25E-03
V-2	0.102	5.00E-03
V-3	0.103	5.00E-03
V-4	0.110	7.50E-03

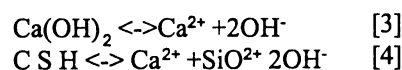
4. DISCUSIÓN

4.1. Desarrollo del método

Como se ha mostrado en la Figura 4, cuando se lixivía con agua destilada, la concentración de iones OH⁻ queda sobrestimada para los cinco morteros ensayados. Sin embargo, cuando se utilizan las otras dos disoluciones, NaOH y Ca(OH)₂, puede tener lugar precipitación de fases, llegándose incluso a encontrar valores negativos al descontar los OH⁻ del lixivante. Por tanto, dependiendo del pH de la disolución lixivadora, tendrá lugar disolución y/o precipitación de las fases sólidas. Sin embargo, como el pH de la fase acuosa es un dato desconocido cuando se va a aplicar el método, se ha considerado que la mejor solución de lixivante es aquella cuyo pH sea menor que el de la disolución de los poros, para asegurar que tendrá lugar siempre disolución, y que será el único fenómeno a tener en cuenta. Este es el caso del agua destilada. Por tanto, las disoluciones alcalinas se han descartado para posterior tratamiento, y los cálculos que siguen se refieren a los resultados del agua descarbonada.

4.1.1. Considerando dilución más disolución de Ca(OH)₂

Desde el punto de vista de los OH⁻, la pasta de cemento hidratada se puede considerar como una solución sólida de gel CSH y Ca(OH)₂ en equilibrio con el agua de los poros, debido al hecho de que las fases de Al y Fe no contribuyen significativamente a la concentración de OH⁻. El sistema se puede describir de forma muy simplificada por las siguientes reacciones (7):



4. DISCUSSION

4.1. Development of the method

As was shown in Figure 4, when leaching using distilled water, the concentration of hydroxyl ions is overestimated for the five mortars tested. However, when using the other two alkaline solutions, NaOH and Ca(OH)₂ precipitation of solid phases can occur, finding even negative values when calculating the OH⁻ from leaching. Therefore, depending on the pH of the leaching solution, dissolution and/or precipitation of solid phases will take place. However, as the pH of the aqueous phase is not known when leaching, it has been considered that the best leaching solution is one whose pH is always lower than that of pore solution, to be sure that dissolution will take place and that it is the only phenomenon to consider. This is the case of the distilled decarbonated water. Therefore, the alkaline solutions have been discarded for further treatment, and the subsequent calculations are referred to the results with decarbonated water.

4.1.1. Considering dilution plus dissolution of Ca(OH)₂

For the sake of the determination of the OH⁻ concentration in the pore solution, hydrated cement paste can be considered mainly as a solid solution of CSH gel and Ca(OH)₂ in equilibrium with the pore water solution, due to the fact that Al and Fe phases do not contribute significantly to the OH⁻ level. The system can be then described in a very simplified form by the following reactions (7):

Por tanto, una disminución en el pH de la fase acuosa debido a la adición de agua como solución lixiviante, llevará a la disolución de las fases sólidas, empezando por $\text{Ca}(\text{OH})_2$, cuyo producto de solubilidad ($4.68\text{E}-6$) (25) es más alto que el del CSH ($1.58\text{E}-8$), según (6). Tras la completa disolución de la portlandita, el gel CSH empieza a disolverse y se degrada a gel de sílice (26). Por tanto, la primera corrección necesaria ha sido el compensar la disolución de portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, precipitada en las paredes de los poros.

Para hacerlo de forma rigurosa, es necesario considerar que las soluciones de los poros son electrolitos concentrados cuyo comportamiento difiere del ideal de las soluciones diluidas. Por tanto, al considerar el equilibrio químico entre las fases sólidas y sus iones en disolución, en lugar de los valores de las concentraciones, son las *actividades* de las diferentes especies involucradas las que se deben considerar. En la bibliografía se encuentran diferentes estudios acerca de los equilibrios químicos de la solución de los poros del hormigón (27-30). En lo que respecta al $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en (27) y (28) se realizó un extenso estudio, y se constató que el mismo valor de pH, no implica la misma fuerza iónica, que es el factor realmente decisivo de la constante de equilibrio. Además, se dedujo la importancia de la presencia de SO_4^{2-} y la coexistencia, en la disolución, de la forma monovalente del calcio (CaOH^+) con la divalente (Ca^{2+}), que también es función del pH.

Sin embargo, las actividades particulares de las especies en las disoluciones presentan una cierta dificultad para ser determinadas (30), y es necesario llevar a cabo el análisis de cada ión en la disolución, lo que puede hacer demasiado laboriosa la determinación, en contra de la idea inicial de tener un método más simple que el de la extracción por presión. Por tanto, como paso preliminar, en este trabajo se ha considerado que la constante del producto de solubilidad del hidróxido de calcio en la disolución de los poros en la pasta de cemento puede ser expresada en función de las concentraciones de Ca y OH. La cantidad de portlandita disuelta ha sido calculada considerando la constante del producto de solubilidad termodinámica sin considerar su fuerza iónica.

Corrección de la portlandita disuelta (por iteración progresiva)

A partir de este supuesto, con el fin de hacer la corrección de la portlandita disuelta, se siguieron los siguientes pasos:

a) A partir del valor de (Ca^{2+}) en el lixiviado, se calculó la concentración de calcio en la disolución de

Therefore, a decrease in the pH of the aqueous phase due to the addition of water as leaching solution, will lead to dissolution of the solid phases, starting by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ whose solubility product ($4.68\text{E}-6$) (25) is higher than that of CSH ($1.58\text{E}-8$) (according to (6)) After complete dissolution of the portlandite, the CSH gel starts to dissolve and degrades to Silica gel (26). Therefore, the first correction needed has been to compensate the dissolution of portlandite, $(\text{CaOH})_2$ precipitated in the pore walls.

In order to do so in a rigorous form, it is necessary to consider that pore solutions are concentrated electrolytes whose behaviour differs from that of ideal diluted solutions. Therefore, when considering the chemical equilibria between solid phases and their ions in solution, the activities of the different species involved have to be taken into account instead of the values of concentrations. Different studies have been undertaken the chemical equilibria in the concrete pore solution (27-30). Concerning the case of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (27) and (28) an extensive study was carried out, and it was pointed out that the same value of pH does not imply the same ionic strength, which is really the decisive factor of the equilibrium constant. In addition, it was deduced the important role of the presence of SO_4^{2-} and the co-existence, in the solution, of a monovalent form of calcium (CaOH^+) with the divalent one (Ca^{2+}), which also is a function of the pH.

However, the particular activities of species in the solutions present a certain difficulty to be determined (30), and the analysis of every ion in the solution is needed, which may make too laborious the determination, in opposition to the original idea of having a more simple method than the high pressure one. Therefore, as a preliminary step, in this work it has been assumed that the solubility product constants for the calcium hydroxide in the pore solution of the cement paste can be expressed in terms of concentrations of Ca^{2+} and OH. Thus, the amount of dissolved portlandite has been calculated considering its thermodynamic Solubility Product Constant without considering the ionic strength.

Correction of the dissolved portlandite (by progressive iteration)

From this assumption, in order to make the correction for the dissolved portlandite, the following steps were followed:

a) From the value of (Ca^{2+}) in the leachate, calculation of the concentration of calcium in the

los poros, sólo corrigiendo la dilución (usando la ecuación 1). El correspondiente valor de (OH^-) había sido determinado previamente (véase figura 4).

b) Si el producto de la concentración de calcio, así determinado, multiplicado por el cuadrado de la concentración de hidroxilos es mayor que la Constante del Producto de Solubilidad ($4.68E-6$), ha debido de tener lugar disolución de portlandita. La cantidad de $Ca(OH)_2$ disuelto se puede calcular por iteración a partir del exceso de estos iones en su correspondiente proporción estequiométrica.

En la Tabla 4 se presenta la concentración de (Ca^{2+}) en la disolución sólo considerando dilución (paso a), la cantidad (en mg) disuelta en las cinco muestras (paso b), la (Ca^{2+}) en la solución de los poros considerando la disolución, y la comparación entre los valores así obtenidos de (OH^-) con los de pore-pressing.

De los valores de la Tabla 4, se puede apreciar que los valores de (OH^-) calculados han disminuido, especialmente para las muestras M-1, M-2 y M-3, siendo más cercanos al valor de referencia que cuando sólo se consideraba la dilución (véase figura 3). Aun así, siguen estando sobrestimados. Esto implica que debe haber otra fase liberando iones hidroxilo durante la lixiviación. Aunque la estequiometría del gel CSH es incierta (y depende de la composición de la disolución en contacto con él) se puede asumir que se degrada según la ecuación 4. Por tanto, si estuviera teniendo lugar la disolución del CSH, ya se habría considerado como si fuera portlandita, porque daría Ca^{2+} y OH^- como productos resultantes en la misma proporción que el $Ca(OH)_2$.

En cualquier caso, para conocer si ha tenido lugar la disolución del gel CSH, se ha calculado la fracción en peso de la cantidad de pasta que se ha disuelto como portlandita. Los resultados se muestran también en la Tabla 4, donde se puede ver que la cantidad de portlandita disuelta es una fracción muy pequeña de la pasta. Por tanto, no toda la portlandita de la pasta se ha disuelto. Por lo cual, y de acuerdo con la discusión previa, el gel CSH no debe de haberse alterado, lo que era esperable teniendo en cuenta que la relación líquido/ sólido es mínima (3g/2 ml) para evitar en la medida de lo posible la alteración del sistema.

Corrección de la portlandita disuelta sin iteración

Como puede deducirse de los resultados de la Tabla 4, prácticamente todo el calcio presente en el lixiviado proviene de la disolución de las fases sólidas (portlandita), porque, a pH mayores de 13, la concentración de Ca^{2+} es muy pequeña en la solución de los poros.

pore solution, only correcting for dilution (using equation 1). The corresponding value for (OH^-) had been determined previously (see figure 4).

b) If the product of the so determined (Ca^{2+}) multiplied by the square of the hydroxyl concentration is higher than the Solubility Product Constant ($4.68E-6$), dissolution of portlandite must have taken place. The amount of $Ca(OH)_2$ that has been dissolved can be calculated by the excess of these ions in the corresponding stoichiometric proportion, by iteration.

Table 4 presents the (Ca^{2+}) in the pore solution prior the consideration of the dissolution (step a), the amount (in mg) dissolved for the five samples (step b), the (Ca^{2+}) in the pore solution, and the comparison (ratio) between the resulting (OH^-) values with those of the high pressure technique.

From the values of Table 4, it can be deduced that the calculated values of (OH^-) in the pore solution have decreased, especially for specimens M-1, M-2 and M-3, being closer to the target value than when only considered dilution (see figure 3). Nevertheless, they continue to be overestimated. This fact implies that there must be another phase liberating hydroxyl ions when leaching. Even though the stoichiometry of the CSH gel is uncertain (and depends on the composition of the solution in contact with it) it can be assumed that it degrades according to equation 4. Therefore, if dissolution of CSH were taking place, it would have been already considered as if it were portlandite, because it would give Ca^{2+} and OH^- as the resulting products in the same proportion than the $Ca(OH)_2$.

In order to know if there has been dissolution of CSH, the weight fraction of the amount of paste that has dissolved as portlandite, has been calculated. The results are also given in Table 4, where it can be seen that the fraction of portlandite dissolved is a very small fraction of the paste. Therefore, not all the portlandite in the paste has been dissolved. Therefore, and according to the previous discussion, the CSH gel seems not to be altered, which was expected providing that the ratio liquid/solid was minimised (3 g/2 ml) to avoid alteration of the system as much as possible.

Correction of the dissolved portlandite without iteration

As can be deduced from results of Table 4, almost all the amount of Calcium present in the leachates comes from the dissolution of the solid phases (portlandite), because, at pH higher than 13, the concentration of Ca^{2+} is very small in the pore solution.

TABLA 4/TABLE 4

Resultados obtenidos considerando los efectos de dilución y disolución de portlandita, y comparación con la (OH⁻) resultante del pore-pressing

Results obtained after correction considering both the effects of dilution plus dissolution of portlandite, and the comparison (ratio) between the resulting (OH⁻) with the high pressure ones

	mmol/l Ca ²⁺ en poros considerando sólo la dilución <i>mmol Ca²⁺ in pores only considering dilution</i>	mg Ca(OH) ₂ disueltos <i>mg Ca(OH)₂ dissolved</i>	mmol/l Ca ²⁺ en poros considerando la dilución más disolución de Ca(OH) ₂ <i>mmol Ca²⁺ in pores considering dilution plus dissolution of Ca(OH)₂</i>	Relación/Ratio [OH] _{lixiv/leach} [OH] alta presión <i>high press.</i>	Pasta lixiviada como portlandita (%) <i>Paste leached as portlandite (%)</i>
M-1	59.28	1.77	0.28	1.92	0.234
M-2	40.06	1.17	0.08	1.78	0.157
M-3	29.13	0.86	0.20	2.32	0.113
M-4	1.39	0.04	0.19	1.85	0.005
M-5	4.39	0.12	0.39	2.55	0.015

Por lo tanto, desde un punto de vista práctico, y considerando que son las concentraciones y no los coeficientes de actividad las que se están teniendo en cuenta, no parece necesario iterar para sustraer el exceso de calcio e iones OH⁻ hasta alcanzar el producto de solubilidad. Todo el calcio presente en la disolución puede tomarse como proveniente de la portlandita disuelta sin cambios notables en el resultado.

Los valores calculados de esta forma se presentan en la Figura 6 donde para una mejor comparación, se muestran de nuevo los que se obtuvieron sólo considerando la dilución. En esta figura se aprecia que a pesar de que los nuevos valores (considerando dilución y disolución) siguen estando sobrestimados, se redistribuyen alrededor de una línea paralela a la línea de igualdad con los valores del pore-pressing (línea discontinua en el dibujo), lo que significa que, desde este punto, se podría usar un factor único para corregir los valores resultantes. Esto no era posible considerando sólo la dilución, como claramente se ve en la Figura 6.

4.1.2. Considerando dilución más disolución de Ca(OH)₂ más exceso de K⁺ y Na⁺ en el lixiviado

Teniendo en cuenta que todavía existe una fuente desconocida de iones OH⁻ al lixiviar, como siguiente paso se ha hecho otra corrección por sustracción del exceso de iones sodio y potasio en el lixiviado. Este paso pretende averiguar de dónde vienen los OH⁻, es decir, el mecanismo de lixiviación, pero para ello es necesario conocer los valores de Na⁺ y K⁺. En este caso se conocen a partir de los resultados del pore-pressing, pero hay que considerar que no será el caso al aplicar el método a muestras problema.

Therefore, from a practical point of view, and considering that concentrations and not activity coefficients are being considered, it does not seem necessary to iterate to subtract the excess of Ca²⁺ and OH⁻ ions until reaching the solubility product. All the calcium analysed in solution can be taken as coming from the dissolved portlandite without noticeable change in the results.

The values calculated in this way are presented in Figure 6, where those obtained only by dilution have been depicted again, for a better comparison. In this figure it can be seen that, even though the new values (considering dilution plus dissolution) keep overestimated, they redistribute around a line parallel to the equality line with the squeezing values (dotted line in the figure), which means that from this point, a unique factor could be used to correct all the resulting values. That was not possible when only considering dilution, as is clearly shown in Figure 6.

4.1.2. Considering dilution plus dissolution of Ca(OH)₂ plus excess of Na⁺ and K⁺ in the leachate

Providing that it is still an unknown source of leached OH⁻, as a further step, another correction has been made by subtracting the excess of sodium and potassium ions in the leachate. This step aims of finding out where these OH⁻ come from, that is to say, the mechanism of leaching, but to make it, it is necessary to know the actual values of Na⁺ and K⁺ supplied by the squeezing of the samples, which will not be the case when applying the method.

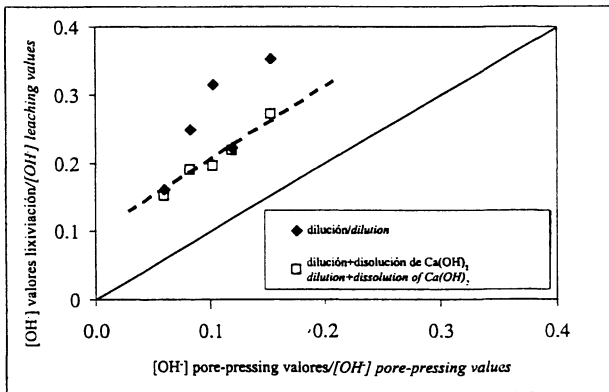


Figura 6.- Comparación de los valores de OH^- por el método de pore-pressing con aquéllos calculados por el método de lixiviación (considerando sólo dilución más disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$), para lixiviación con agua.

Figure 6.- Comparison of the target values of OH^- (high pressure technique values) with those calculated from the leaching method (only considering dilution, and considering dilution plus dissolution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, for leaching with water.

En la Figura 7 se presenta la comparación de los valores así calculados con los de pore-pressing; los valores de los pasos anteriores se presentan de nuevo para facilitar la comparación. De la Figura 7, se puede deducir que para las muestras M-1 a M-4, tiene lugar la disolución de una fase conteniendo Na^+ y K^+ , y su consideración permite la corrección de los valores de OH^- obtenidos por lixiviación. Sin embargo, en el caso de M-5, no ha sido detectado un exceso de Na^+ y K^+ en el lixiviado. A pesar de esto, para esta dosificación, alguna otra especie, todavía desconocida, está aportando iones hidroxilo a la disolución.

4.1.3. Metodología propuesta

A pesar de que el mecanismo de la lixiviación de OH^- no se ha clarificado en su totalidad, a partir de esta investigación se ha podido desarrollar un método práctico y sencillo, que no necesita realizar excesivos análisis ni conocer las cantidades o valores reales de la muestra, en ningún sentido. Desde un punto de vista práctico, como se ha señalado ya, después de la corrección de la portlandita disuelta, se puede usar un factor único para corregir los resultados obtenidos. Los factores individuales y los parámetros estadísticos se dan en la Tabla 5. La corrección para la portlandita disuelta tiene la ventaja que está hecha en base a la constante termodinámica y, por tanto, sólo es necesario el análisis del Ca^{2+} y OH^- en el lixiviado. Trabajos posteriores permitirán conocer si el considerar la fuerza iónica real puede mejorar el presente desarrollo sin necesidad de introducir complejidades excesivas.

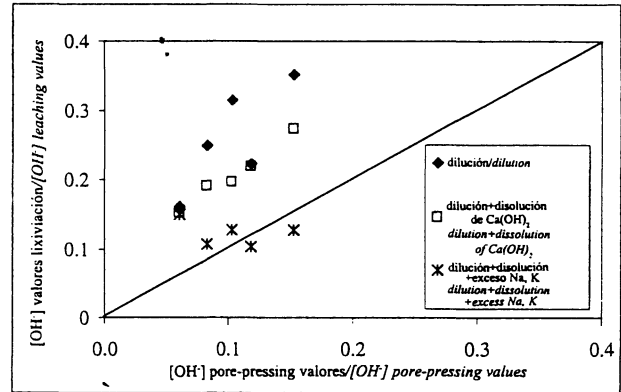


Figura 7.- Comparación de los valores de pore-pressing con los calculados por lixiviación considerando dilución más disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más el exceso de Na^+ y K^+ en el lixiviado.

Figure 7.- Comparison of the values of the high pressure technique with those calculated by leaching, considering dilution plus dissolution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ plus excess of Na^+ and K^+ in the leachate.

The comparison of the so calculated values with those of the high pressure technique are presented in Figure 7, where again the previous steps in the development of the method are depicted, for the sake of comparison. From Figure 7, it can be deduced that for M-1 to M-4, the dissolution of a phase containing Na^+ and K^+ takes place, and its consideration allows the correction of the values of OH^- obtained by leaching. However, in the case of M-5, an excess of Na^+ and K^+ in the leachate has not been detected, as long as the cement used is different. In spite of this, some other unknown species are giving hydroxyl ions to the solution.

4.1.3. Proposed methodology

Even though the mechanism is not still fully understood, a practical and simple method, without the need of making lots of analyses and of knowing the dosages or actual values of the sample in any way, has been developed. From a practical point of view, as it has already pointed out, after correction for dissolved portlandite, a unique factor could be used to correct all the resulting values. The individual factors, as well as the corresponding statistical parameters are given in Table 5. The correction for dissolved portlandite presents the advantage that is made on the basis of a thermodynamic constant and therefore only analyses of OH^- and Ca^{2+} in the leachate are needed. Further work analysing all the ions will enable to compare whether, the rigorous consideration of the actual ionic strength can improve present development, without introducing unnecessary complexity.

TABLA 5/TABLE 5

Factores de corrección y parámetros estadísticos de los valores de lixiviación (considerando dilución más el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto

Individual factors of correction of the leaching values (considering dilution plus dissolved $\text{Ca}(\text{OH})_2$). The mean value and the coefficient of variation are also given.

	Factor empírico/Empiric factor	Media/Average	Coef. de variación (%)/Coeff of variation (%)
M-1	0.522	0.490	15
M-2	0.562		
M-3	0.431		
M-4	0.542		
M-5	0.394		

Como puede verse en la Tabla 5, el coeficiente de variación del valor resultante es del 15%, que está dentro del rango habitual para los materiales cementantes (como ejemplo, para resistencia mecánica de hormigones, se permite hasta el 30%)

Por tanto, para calcular la concentración de OH^- en la solución de los poros a partir de este método de lixiviación, se utilizará la siguiente expresión (ecuación 5):

$$[\text{OH}]_{\text{poros}} = 0,49 \left[\frac{W + 2}{W} \right] [[\text{OH}]_{\text{leach}} - 2[\text{Ca}]_{\text{leach}}] \quad [5]$$

4.2. Validación del método

La metodología propuesta se ha aplicado a los morteros de la serie 2, lixiviando con agua destilada y decarbonatada y corrigiendo los valores obtenidos teniendo en cuenta el efecto de la dilución, disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y aplicando el factor empírico (ecuación 5) Los resultados se muestran en la Figura 8, donde también se representan los valores

As can be seen in Table 5, the resulting coefficient of variation of the averaged value is a 15%, which is in the ordinary range for cementitious materials (as an example, for compressive strength of concretes, up to a 30% is allowed).

Therefore, to calculate the OH^- concentration in the pore solution from this water leaching method, the following expression has to be used (equation 5):

4.2. Validation of the method

The proposed methodology has been applied to the four mortars of series 2, making the leaching with distilled and decarbonated water and correcting the obtained values in the leachate taking into account the effect of dilution, dissolution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and applying the empirical factor (equation 5). The results are given in Figure 8, where also the values

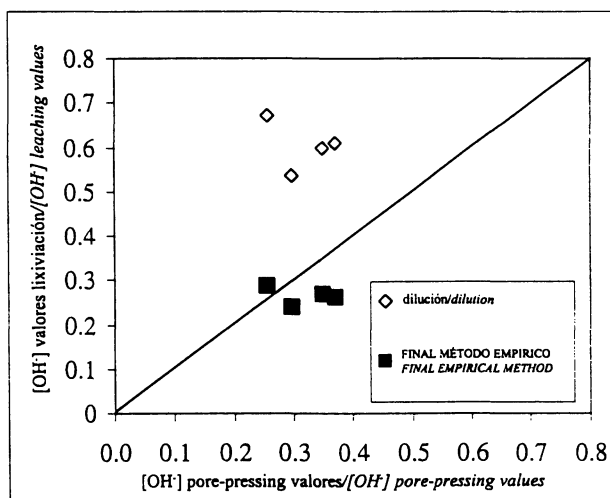


Figura 8.- Validación del método: comparación de los valores de extracción de la fase acuosa por presión con aquéllos calculados por lixiviación con agua destilada. Corrección sólo por dilución, así como los valores finales que arroja el método de lixiviación propuesto.

Figure 8.- Validation of the method: comparison of the values of the high pressure technique with those calculated by leaching with distilled water. Correction only by dilution, as well as the final values given by the leaching method are shown.

considerando sólo la dilución para ilustrar la magnitud de la corrección. De esta figura, se puede deducir que la metodología desarrollada es suficientemente válida, al menos para los cementos del tipo de los aquí estudiados, y en diferentes rangos de (OH⁻) en la solución de los poros.

Sin embargo, es necesario hacer hincapié en que el problema no está solucionado desde un punto de vista riguroso. Es necesario continuar con esta investigación, analizando completamente las disoluciones y aplicando los correspondientes coeficientes de actividad para considerar la fuerza iónica de los electrolitos, de forma que se pueda clarificar completamente el mecanismo de lixiviación y asignar una significación física al factor empírico dado aquí.

5. CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta que en este punto de la investigación la simplicidad y la realización del menor número posible de análisis han primado sobre el tratamiento riguroso, las conclusiones que pueden deducirse son:

- 1) Se ha desarrollado un método de determinación de iones hidroxilo en la fase acuosa de los poros de las matrices de base cemento. El método se ha validado mediante la extracción de fase acuosa por presión (pore-pressing), técnica que hasta ahora es aceptada como la única fiable.
- 2) La disolución de lixiviación propuesta es agua destilada descarbonatada, en una relación líquido (ml) / muestra sólida (g) de 2/3, y con un tiempo de contacto óptimo de 24 horas en una atmósfera inerte (libre de CO₂).
- 3) La muestra debe estar triturada a un tamaño de partícula en el rango de 2,5-3,5 mm.
- 4) El método está basado en las siguientes suposiciones: a) El volumen de agua libre representa el volumen de la disolución contenida en los poros de la muestra. b) Se alcanza el equilibrio entre la disolución de los poros de la muestra y la disolución de lixiviado en el tiempo de ensayo. c) Las fases precipitadas se disuelven en el proceso de lixiviación aportando iones OH⁻ adicionales. d) No se ha considerado la fuerza iónica de la disolución de los poros.
- 5) De acuerdo con las suposiciones anteriores, la concentración de iones OH⁻ en la fase acuosa de los poros viene dada por la siguiente expresión:

$$[OH]_{\text{poros}} = 0,49 \left[\frac{W + 2}{W} \right] [[OH]_{\text{leach}} - 2[Ca]_{\text{leach}}] \quad [6]$$

calculated considering only dilution have been shown to illustrate the magnitude of the correction. From this figure, it can be deduced that the developed methodology is valid enough, at least for the kind of cements tested in this research, and in different ranges of OH⁻ in the pore solution.

However, from a rigorous point of view the problem is not solved yet. It is necessary to continue with this research, analysing completely the solutions and applying the corresponding activity coefficients to account for the ionic strength of the electrolytes, in order to fully clarify the leaching mechanism and to assign a physical significance to the empiric factor given here.

5. CONCLUSIONS

Providing that the simplicity and saving of analyses have been considered at this step of the research over the rigorous chemical treatment, the conclusions that can be drawn up are:

- 1) *A leaching procedure for determining the concentration of hydroxyl ions in the aqueous phase of hardened cementitious materials has been developed. This method has been validated with the high pressure technique, which until now is accepted as the most reliable procedure.*
- 2) *The leaching solution proposed is distilled-decarbonated water in a ratio liquid (ml)/solid sample (g) of 2/3 with and optimum time of contact of 24 h in an inert (CO₂ free) environment.*
- 3) *The sample has to be prepared in a granulated form in the range of 2.5-3.5 mm.*
- 4) *The method is based in the following assumptions: a) The volume of the free water represents the volume of the solution contained in the pores of the sample. b) Equilibrium between the pore solution of the sample and the leaching solution is reached during the test time. c) Precipitated phases dissolve in the leaching process supplying additional hydroxyl ions. d) The ionic strength of the solution has not been considered.*
- 5) *According to the previous assumptions, the concentration of OH⁻ in the pore solution can be calculated by means of the following equation:*

Donde: $[OH]_{pores}$ = Concentración de OH^- en la disolución de los poros de la muestra (mol/l);
 $[OH]_{leach}$ = Concentración de OH^- en el lixiviado (mol/l);
 $[Ca]_{leach}$ = Concentración de Ca^{+2} en el lixiviado (mol/l) y
 W = Agua evaporable en la muestra (ml).

6) Es necesario continuar con esta investigación para obtener la fuerza iónica de los electrolitos y clarificar el mecanismo de lixiviación, dotando de sentido físico al factor empírico aquí encontrado.

AGRADECIMIENTOS

Loa autores desean agradecer a la Comunidad de Madrid por la beca postdoctoral de M. castellote y a P. Castro y H. Echeverría (CONACIT, Mexico) por su colaboración en los análisis.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) K. Anderson, B. Allard, M. Bengtsson, B. Magnusson. *Cem. And Concr. Res.*, 19 (1989) 327-332.
- (2) K.G. McCurdy, H.N. Stein. *Cem. And Concr. Res.*, 3 (2) (1973) 247-262.
- (3) K.G. McCurdy, H.N. Stein. *Cem. And Concr. Res.*, 3 (2) (1973) 509-520.
- (4) K. Suzuki, T. Nishikawa, H. Ikenaga, S. Ito. *Cem. And Concr. Res.*, 16 (1986) 333-340.
- (5) S. Goto, K. Akazawa, M. Daimon. *Cem. And Concr. Res.*, 22 (1992) 1216-1223.
- (6) S. Song, H.M. Jennings, Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast-furnace slag. *Cement and Concrete Research*, 29 (1999), 159-170.
- (7) H. W. F. Taylor. *Cement Chemistry*, Academic Press, London, 1990.
- (8) H. Matsuyama, J.F. Young, Effects of pH on precipitation of quasi-crystalline calcium silicate hydrate in aqueous solution. *Advances in Cement Research*, 12, N° 1, jan (2000), 29-33.
- (9) M. Pourbaix, *Lectures on Electrochemical Corrosion*, Plenum Press, New York (1973).
- (10) D. A. Hausmann, *Materials Protection, Steel corrosion of concrete. How does it occurs?*, *J. of Mater. Protection*, 6 (19) (1967) 19-23.
- (11) V. K. Gouda, *Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel*, *Brit. Corros. J.*, 5 (1970) 198-203.
- (12) G. K. Glass and N. R. Buenfeld, *The determination of chloride binding relationships*, *Proceedings Int'l RILEM Workshop, Saint Remy Les Cherreuse, France, oct. 15-18 (1995)*.
- (13) P. Longuet, L. Burolen, A. Zelwer, *The liquid phase of hydrated cement (in French)*, *Révue des Matériaux de Construction et des Travaux Publics*, 676 (1973) 35-41.
- (14) R. S. Barneyback and S. Diamond, *Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars*. *Cem. And Concr. Res.*, 11 (2) (1981) 279-285.
- (15) C. L. Page and O. Vennesland, *Pore solution composition and chloride binding capacity of silica fume cement pastes*, *Mater. and Struct.*, 16 (91) (1983) 19-25.
- (16) J. Tritthart, *Chloride binding in cement: I. Investigations to determine the composition of pore water in hardened cement*, *Cem. Concr. Res.*, 19 (4) (1989) 586-594.
- (17) J. Tritthart, *Chloride binding in cement: II. The influence of the hydroxide concentration in the pore solution of hardened cement paste on chloride binding*. *Cem. Concr. Res.*, 19 (1989) 683-691.
- (18) T. Chaussadent and G. Arliguie, *AFREM test procedures concerning chlorides in concrete: Extraction and titration methods*, *Mater. Struct.*, 32 (217) (1999) 230-234.
- (19) M. Castellote, C. Alonso, C. Andrade, P. Castro and M. Echeverría, *Alkaline leaching method for the determination of the chloride content in the aqueous phase of hardened cementitious materials*. *Cem. Concr. Res.*, 31 (2001) 233-238.
- (20) K. Petterson, *Corrosion threshold value and corrosion rate in reinforced concrete*, C. B. I. Report 2:92, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, Sweden, 1992.
- (21) M. Castellote, C. Andrade et al., *Round-Robin Test on chloride analysis in concrete. Part II: Analysis of water soluble chlorides*, 34 (244) (2001) 589-598.
- (22) A. Sagiés, E. I. Moreno, C. Andrade, *Evolution of pH during in-situ leaching in small concrete cavities*. *Cem. Concr. Res.*, 27 (11) (1997) 1747-1760.
- (23) M.N. Haque, O. A. Kayali, *Free and water soluble chloride in concrete*. *Cem. Concr. Res.*, 25 (3) (1995) 531-542.

Where: $[OH]_{pores}$ = Concentration of OH^- in the pore solution of the sample (mol/l);
 $[OH]_{leach}$ = Concentration of OH^- in the leaching solut. (mol/l);
 $[Ca]_{leach}$ = Concentration of Ca^{2+} in the leaching solut. (mol/l)
 W = Evaporable water in the sample (ml);

6) It is necessary to continue with this research to account for the ionic strength of the electrolytes, in order to clarify the leaching mechanism and to find a physical meaning for the empirical factor found here.

ACKNOWLEDGMENTS

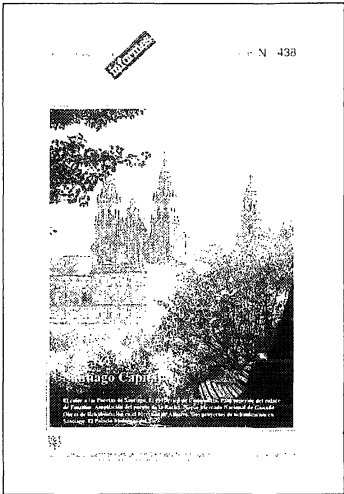
The authors are grateful to the Community of Madrid (Spain) for the postdoctoral grant of M. Castellote, and to P. Castro and M. Echeverría (CONACIT, Mexico) for their help in making the analysis.

- (24) V. Pavlik, Water extraction of chloride, hydroxide and other ions from hardened cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, 30 (2000) 895-906.
- (25) CRC Handbook of Chemistry and Physics. 73rd Edition, Ed. David R. Lide, CRC Press, 1992-93.
- (26) P.W. Brown, J.R. Clifton, Mechanism of deterioration in cement based materials and in lime mortar. *Durability Building Materials* 5, (1988), 409-420.
- (27) A. Moragues, A. Macias, C. Andrade, Equilibria of the Chemical Composition of the concrete pore solution. Part I: Comparative Study of synthetic and extracted solutions. *Cem. Concr. Res.*, 17 (1987) 173-182.
- (28) A. Moragues, A. Macias, C. Andrade, J. Losada, Equilibria of the Chemical Composition of the concrete pore solution. Part II: Calculation of the equilibria constants of the syntetic solutions. *Cem. Concr. Res.*, 18 (1988) 342-350.
- (29) A. Moragues, A. Macias, C. Andrade, S. Goñi, Chemical equilibrium constants of the aqueous cement paste. *Materials Engineering*, Vol 1, nº2, (1989) 453-458.
- (30) G. de Vera, A. Hidalgo, M. A. Climent, C. Andrade, C. Alonso, Chloride-ion activities in simplified synthetic concrete pore solutions: the effect of accompanying ions. *Journal of American Ceramic Society*, 83 (3) (2000), 640-644.

* * *

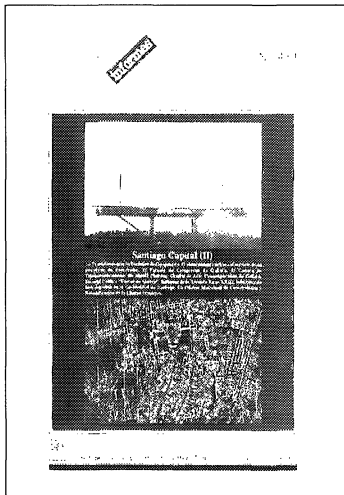
Publicaciones del Instituto Eduardo Torroja - CSIC

Números monográficos de INFORMES



Santiago Capital
(nº 438)

- El color a las puertas de Santiago.
- Un nuevo camino en Santiago, el periférico de Compostela.
- Paso superior del enlace de Fontiñas en la nueva red periférica de Santiago de Compostela. Retorno a Stonehenge.
- El puente de La Rocha en Santiago de Compostela: Ampliación de dos a cuatro carriles de circulación del puente existente en el KM 67 de la CN-550 de La Coruña a Santiago y Tuy.
- Nuevo mercado nacional de Ganado.
- Obras de rehabilitación en el mercado de abastos de la ciudad histórica de Santiago de Compostela.
- Dos proyectos de urbanización en Santiago.
- Palacio multiusos del Sar.



(nº 439)

- La transformación urbanística de Compostela. El planeamiento urbano al servicio de un proyecto de desarrollo (Galicia-España).
- Palacio de Congresos y Exposiciones de Galicia en Santiago (Galicia-España).
- Nueva instalación de Telecomunicaciones. Santiago de Compostela (Galicia-España).
- Centro de Arte Contemporáneo de Galicia en Santiago de Compostela (Galicia-España).
- Escuela Pública "Carne de Abaixo". Santiago de Compostela (Galicia-España).
- Avenida Xoa XXIII. Santiago de Compostela (Galicia-España).
- Edificios para Instituto de Investigación de la Universidad de Santiago. Santiago de Compostela (Galicia-España).
- La Oficina Municipal de Conservación y Rehabilitación de la Ciudad Histórica de Santiago de Compostela (Galicia-España).