

Resistencia química del hormigón

XIV.- Contribución al estudio del sistema: Cemento P-450-Y hidratado-disolución de sulfato de magnesio

DEMETRIO GASPARETEBAR, JOSE LUIS SAGRERA-MORENO y M.^a FRANCISCA BERMEJO-MUSOZ
IETCC

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia el comportamiento de un cemento portland industrial resistente al yeso (P-450-Y) con un contenido calculado (Bogue) nulo de C_3A , del 10,8 % de C_4AF y de 81,7 % de $C_3S + C_2S$, cuando se somete a la acción de una disolución de sulfato de magnesio, con una concentración de 2,76 g/l de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ $\langle \rangle$ $1,12 \times 10^{-2}$ moles/litro de SO_4 (II) $\langle \rangle$ $1,12 \times 10^{-2}$ moles/litro de Mg (II), que atraviesa sendos lechos granulados fabricados con dicho cemento, una vez hidratado y curado durante distintos períodos de tiempo, determinando:

- La evolución del contenido de iones Ca (II), Mg (II) y SO_4 (II) en las diversas fracciones recogidas de la disolución de sulfato de magnesio, que han atravesado los lechos de cemento, así como la del pH y de la conductividad.
- La variación del contenido de los mencionados iones, que se encuentran formando compuestos, en el cemento de los lechos, cuando se someten a la acción de la mencionada disolución de sulfato de magnesio.
- Las modificaciones estructurales experimentadas por los compuestos cristalinos del cemento hidratado de los lechos, sometidos a la acción de dicha disolución de sulfato de magnesio.
- La identificación de los compuestos cristalinos de la nueva fase sólida formada en las diversas fracciones recogidas de la disolución de sulfato de magnesio, que atraviesaron los lechos de cemento.

INTRODUCCION

En trabajos anteriores (1) (2) se ha estudiado el comportamiento de un cemento portland industrial resistente al yeso (P-450-Y), análogo al del presente artículo, cuando se somete a la acción del agua desionizada (sistema: cemento P-450-Y hidratado-agua desioniza-

da) (1) y a la acción de una disolución de sulfato de sodio (*) (sistema: cemento P-450-Y hidratado-disolución de sulfato de sodio) (2), que atraviesan sendos lechos granulados fabricados con dicho cemento, una vez hidratado y curado durante 7 y 28 días, determinando la evolución del pH y de la conductividad iónica, la del contenido de los iones Ca (II) y SO₄ (II) en el agua desionizada, en la disolución de sulfato de sodio y en el cemento de los lechos, así como las modificaciones estructurales experimentadas por los compuestos cristalinos del cemento hidratado de los mencionados lechos.

Este cemento P-450-Y es, teóricamente, el mismo utilizado en otros trabajos, en donde se estudió el comportamiento de dicho cemento cuando las probetas de mortero (1:3) se someten a la acción del agua potable filtrada y del agua de mar natural, sumergidas durante distintos períodos de tiempo (3) (4), o cuando se hace pasar agua de mar artificial (ASTM D 1141-75) a través del lecho granulado de mortero (5) (6).

El presente trabajo, continuación de otros (1) (2) (5) (6), se ha realizado para contribuir al conocimiento de la resistencia química de los cementos, en general, frente a la acción de distintas disoluciones agresivas cuando fluyen a través de un lecho granulado de cemento hidratado y curado durante 7 y 28 días.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se estudia el comportamiento de un cemento portland industrial resistente al yeso [P-450-Y, designado como cemento 2 en (1) (2) (3) (4) (5) (6)] cuando los lechos fabricados con dicho cemento 2, una vez que se ha hidratado-granulado y conservado durante 7 ó 28 días en un recinto estanco con una humedad relativa superior a 90 %, a una temperatura de $21 \pm 2^\circ\text{C}$, se someten a la acción de una disolución acuosa de sulfato de magnesio, determinando:

- a) La concentración de los iones Ca (II), Mg (II) y SO₄ (II) tanto en la disolución potencialmente agresiva, antes y después de pasar por el lecho, como en el cemento del lecho, al principio y después de haber pasado por el mismo la disolución de sulfato de magnesio.
- b) La evolución del pH y de la conductividad, en función de las fracciones recogidas de la disolución de sulfato de magnesio que han atravesado el lecho.
- c) Las modificaciones estructurales experimentadas por los compuestos cristalinos del cemento hidratado del lecho, sometido a la acción de la mencionada disolución.
- d) Las características químicas y estructurales de la nueva fase sólida formada en la disolución que ha atravesado el lecho.

2.1. Materiales utilizados

a) *Cemento 2*

Se ha utilizado el cemento portland industrial resistente al yeso, cemento 2 de (1) (2) (3) (4) (5) (6), que responde a las características químicas, físicas, mecánicas y estructurales (**), que se reseñan en (5), así como su resistencia química (Koch-Steinegger) frente al agua de mar artificial (ASTM D 1141-75).

(*) La concentración de SO₄ (II) es 1,42 g/l $\langle \rangle$ $1,48 \times 10^{-2}$ moles/litro y en una disolución saturada de yeso 1,10 g/l $\langle \rangle$ $1,14 \times 10^{-2}$ moles/litro, a 25°C.

(**) La composición potencial calculada (Bogue) es:

C:A = 0,0 %, e.p.; C:AF = 10,8 %, e.p.; C:S = 75,6 %, e.p.; C:S = 6,1, e.p.: $2\text{C:A} + \text{C:AF} = 10,8 \%$.

b) *Disolución de sulfato de magnesio, con una concentración de:*

$$\text{SO}_4 \text{ (II)} = 1,076 \text{ g/l} \llcorner \llcorner 1,12 \times 10^{-2} \text{ moles/litro y de}$$

$$\text{Mg (II)} = 0,272 \text{ g/l} \llcorner \llcorner 1,12 \times 10^{-2} \text{ moles/litro}$$

Esta disolución se ha preparado disolviendo 2,76 g ($\times 75$) de sulfato de magnesio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), comercial, en un litro ($\times 75$) de agua desionizada. La concentración de los iones $\text{SO}_4 \text{ (II)}$ y Mg (II) , en la disolución, se ha comprobado experimentalmente.

La pureza del $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ utilizado se ha determinado por vía química y por DRX.

2.2. Técnica operatoria

a) *Preparación del lecho de cemento hidratado*

A partir del cemento 2 $\llcorner \llcorner$ P-450-Y, objeto del presente estudio, se han preparado dos lechos granulados de cemento hidratado (uno corresponde a la muestra conservada en la cámara húmeda durante 7 días y otro durante 28 días), según se describe en (1).

b) *Equipo y técnica de trabajo*

Se ha empleado un equipo de trabajo análogo al descrito en (4) y utilizado una técnica de trabajo similar.

c) *Preparación de la fase sólida*

La nueva fase sólida formada en las diversas fracciones de la disolución de sulfato de magnesio, que han atravesado los lechos de cemento hidratado, se ha separado de la fase líquida por filtración y se ha secado en una corriente de nitrógeno; a continuación, dada la pequeña cantidad formada (del orden de mg), se ha unido hasta tener cantidad suficiente para poder hacer el estudio por DRX y por análisis químico.

d) *Determinaciones efectuadas*

d.1.) En cada una de las distintas fracciones recogidas de la disolución de sulfato de magnesio se ha determinado:

d.1.1.) El contenido de los iones Ca (II) , Mg (II) y $\text{SO}_4 \text{ (II)}$ presentes en la disolución: los dos primeros complexométricamente y el tercero gravimétricamente, al estado de BaSO_4 .

d.1.2.) El valor del pH y de la conductividad, utilizando un pH-metro digital, Crison 501, con electrodo Metrohm AG tipo 9100 Herisau y un conductímetro digital, Crison 522, con célula Metrohm CH tipo 9100 Herisau.

d.2.) En la pasta granulada de cemento, antes y después de pasar la disolución, se ha determinado:

d.2.1.) La composición química [Ca (II) , Mg (II) y $\text{SO}_4 \text{ (II)}$], de acuerdo con las técnicas de trabajo descritas en el Pliego RC-75 (7).

d.2.2.) La composición estructural por DRX, utilizando un equipo marca Philips PW-1010 de 1 kW de potencia, con una unidad de registro PW-1540.

Las condiciones de trabajo han sido las reseñadas en (1).

d.3.) En la nueva fase sólida se ha determinado, así mismo, el contenido de Ca (II) y Mg (II), como en d.1.1.) y la composición estructural por DRX, como en d.2.2.).

3. RESULTADOS

- Sistema: cemento P-450-Y hidratado-disolución de sulfato de magnesio

3.1. Volúmenes extraídos de la disolución de sulfato de magnesio, en función del tiempo

En la figura 1 se incluyen los volúmenes parciales y totales recogidos de la disolución de sulfato de magnesio, que han pasado a través de los lechos granulados de cemento, en función del tiempo, correspondientes al cemento hidratado y conservado durante 7 y 28 días.

Durante las primeras 12 horas la cadencia de recogida ha sido 1 extracción por hora (0,10 a 0,15 l/h) y 1 en las restantes 12 horas (1,40 a 1,60 l); posteriormente, cada 24 horas, durante 4 días para el lecho del cemento hidratado y curado 7 días y durante 7 días para el lecho del cemento hidratado y curado 28 días, se ha efectuado 1 extracción cada 3-4 horas durante 3 veces (0,40 a 0,60 l) y 1 en las restantes horas. Por último, la cadencia se ha incrementado, haciendo 1 extracción diaria hasta que se han recogido 17,04 litros durante 8 días para el sistema cemento 2 hidratado (7 días)-disolución de sulfato de magnesio ya que el lecho se colmató (figura 2), impidiendo el paso de la disolución, y 30,62 litros durante 9 días para el sistema: cemento 2 hidratado (28 días)-disolución de sulfato de magnesio.

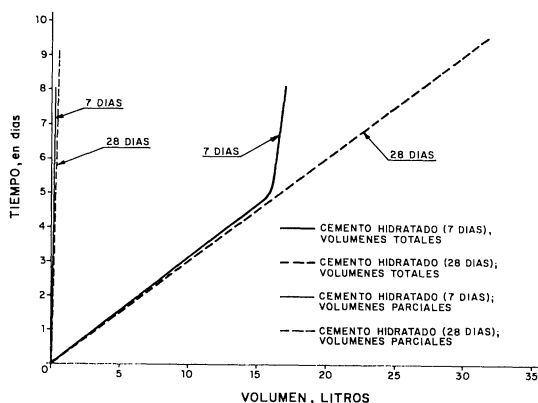


Fig. 1.—Sistemas: cemento 2 hidratado (7 y 28 días)-disolución de sulfato de magnesio.

Cantidad de disolución que ha atravesado los lechos.

Las líneas correspondientes a volúmenes totales son las rectas de menor pendiente.



Fig. 2.—Sistema: cemento 2 hidratado (7 días)-disolución de sulfato de magnesio.

Vista del lecho de cemento hidratado-atacado.

3.2. Variación de los contenidos de Ca (II) y de Mg (II)

a) Sistema: cemento 2 hidratado (7 días)-disolución de sulfato de magnesio

Estudio de los valores analíticos

En la figura 3 se han representado en abscisas las extracciones (volumen acumulado de la disolución, en litros) y en ordenadas las concentraciones de Ca (II) y de Mg (II), en (moles/litro) $\times 10^{-2}$, presentes en cada una de las extracciones de la disolución de sulfato de magnesio, que ha atravesado el lecho granulado de cemento hidratado y curado durante 7 días.

El Ca(OH)_2 , que se encuentra en el cemento hidratado, se disuelve parcialmente en la disolución de sulfato de magnesio; en las primeras extracciones el contenido de Ca (II) —o lo que es lo mismo, Ca(OH)_2 disuelto— aumenta, alcanzando su valor máximo ($2,8 \times 10^{-2}$ moles/litro) cuando han pasado por el lecho 0,72 litros. A continuación, disminuye la cantidad de Ca (II) en cada extracción, teniendo el valor mínimo ($0,4 \times 10^{-2}$ moles/litro) cuando han atravesado el lecho 14,57 litros de la disolución, aumentando en las siguientes extracciones.

El Mg (II) que se encuentra en la disolución ($1,12 \times 10^{-2}$ moles/litro) disminuye, parcial o totalmente, cuando ésta pasa por el lecho por ser retenido por el mismo. La disminución, o retención por el lecho, es total desde las dos primeras extracciones (0,13 a 0,25 litros) hasta que han pasado 10,61 litros y desde que han pasado 16,67 litros hasta el final, y parcial en el entorno comprendido entre 10,61 y 16,67 litros. El contenido máximo de Mg (II) en la disolución o retención mínima ($0,73 \times 10^{-2}$ moles/litro) se corresponde con la extracción que ha disuelto la menor cantidad de Ca(OH)_2 , [el contenido de Ca (II) en la disolución es $0,42 \times 10^{-2}$ moles/litro] cuando han atravesado el lecho 14,57 litros de la disolución de sulfato de magnesio.

En este sistema, la evolución del contenido de Mg (II) en la disolución, o retención por el lecho de cemento, está íntimamente ligada a la del Ca (II) en la disolución, o lo que

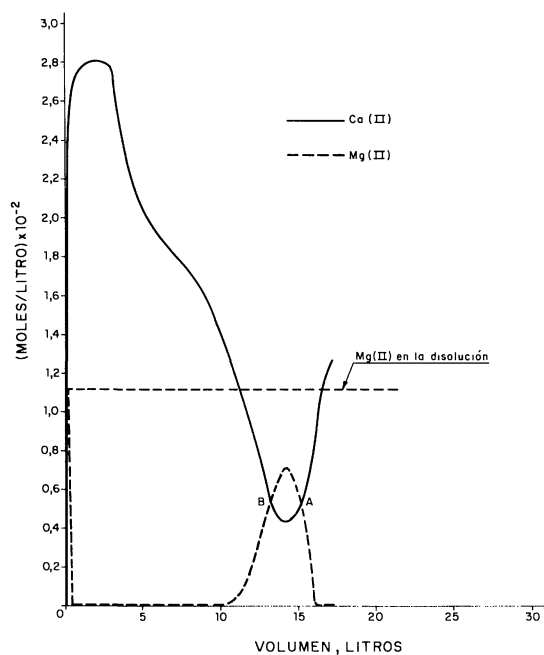


Fig. 3.—Sistema: cemento 2 hidratado (7 días)-disolución de sulfato de magnesio. Evolución de los contenidos de Ca (II) y de Mg (II).

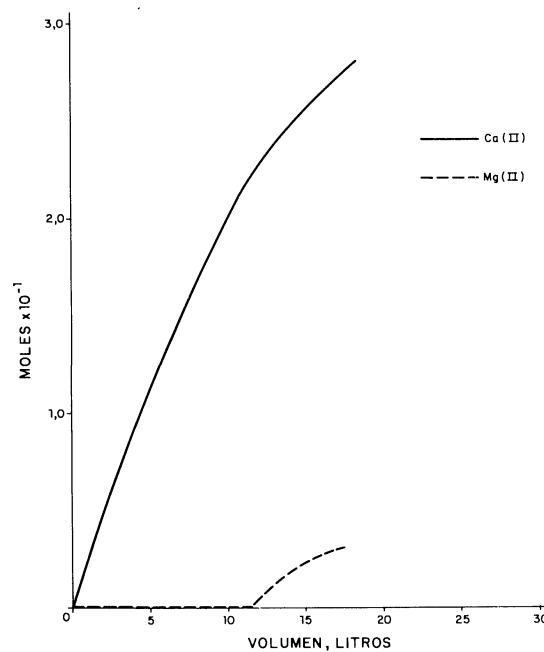


Fig. 4.—Sistema: cemento 2 hidratado (7 días)-disolución de sulfato de magnesio. Evolución de los contenidos de Ca (II) y de Mg (II), totales.

es lo mismo del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto que procede del cemento hidratado del lecho, de tal modo que cuando el contenido de uno aumenta el del otro disminuye y viceversa, excepto cuando la concentración de Ca (II) en la disolución es $\geq 1,12 \times 10^{-2}$ moles/litro, en cuyo caso es nula la de Mg (II).

En las gráficas que representan la evolución del contenido de Ca (II) y de Mg (II) en las distintas extracciones (figura 3) se puede apreciar que existen dos puntos de corte, A y B, en los que se cumple que la concentración en moles/litro de Ca (II) y la de Mg (II) son iguales:

$$[\text{Ca (II)}] = [\text{Mg (II)}] = 0,6 \times 10^{-2} \text{ moles/litro}$$

y, además, una zona comprendida entre los volúmenes 10,61 litros y 16,67 litros, en abscisas, $0,00 \times 10^{-2}$ moles/litro y $1,12 \times 10^{-2}$ moles/litro, en ordenadas, en donde

$$[\text{Ca (II)}] + [\text{Mg (II)}] = \text{cte } (1,12 \times 10^{-2} \text{ moles/litro})$$

Por otra parte es conveniente señalar que el lecho de cemento se colmató por formación de un precipitado de color blanco de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, no permitiendo, por consiguiente, el paso de la disolución de sulfato de magnesio (figura 2).

En la figura 4 se han representado en abscisas las extracciones acumulativas (volumen total de la disolución de sulfato de magnesio que ha pasado por el lecho de cemento, en litros) y en ordenadas los moles $\times 10^{-1}$ totales de Ca (II) extraídos del lecho de cemento y de Mg (II) presentes en la disolución.

La extracción total de Ca (II) aumenta linealmente conforme lo hace el volumen de la disolución de sulfato de magnesio, que ha atravesado el lecho, (sobre todo en los primeros 10,61 litros), mientras que el Mg (II) de la disolución ha desaparecido de la misma. A partir de este volumen (10,61 litros), el Mg (II) acumulado no se elimina totalmente, disminuyendo la cantidad total de Mg (II) retenida por el lecho, mientras que la evolución del incremento de Ca (II) extraída se hace menor.

En la mayoría de las extracciones ha aparecido una nueva fase sólida en pequeña magnitud, del orden de mg, que unida para tener cantidad suficiente se ha estudiado por DRX y por análisis químico. Está formada por calcita y por brucita.

Balance iónico

En la tabla 1 figuran los contenidos de Ca (II) y de Mg (II), en moles, que existen en los 57,23 g de cemento puestos inicialmente en el lecho y en los 46,16 g de cemento después de pasar a su través 17,04 litros de la disolución de sulfato de magnesio; ambas cantidades están referidas al producto calcinado. Así mismo, se encuentran los contenidos de dichos iones en la disolución de sulfato de magnesio, antes y después de pasar por el lecho de cemento hidratado-granulado y curado durante 7 días.

Los contenidos de Ca (II) y de Mg (II), que figuran en la disolución final, corresponden a las cantidades que existen en la fase líquida y en la nueva fase sólida que se ha formado en dicha disolución.

El Ca (II) presente en el cemento (0,70 moles) ha experimentado una disminución del 47,1 % $\langle \rangle$ 0,33 moles, que se encuentra en la disolución; en el lecho quedan 0,37 moles $\langle \rangle$ 52,9 %. Por el contrario, el contenido de Mg (II) del lecho $0,65 \times 10^{-2}$ moles, se ha incrementado ($15,35 \times 10^{-2}$ moles) un 80,1 %, habiendo disminuido en la disolución (19,9 %), de tal modo que de los $19,08 \times 10^{-2}$ moles originales quedan $3,80 \times 10^{-2}$ moles.

T A B L A 1

*Sistema: cemento 2 hidratado (7 días)-disolución de sulfato de magnesio
Cantidades de Ca (II) y de Mg (II), en moles, en los componentes (iniciales y finales)*

Componentes	Cantidades		Ca (II), en moles		Mg (II), en moles	
	Iniciales	Finales	Iniciales	Finales	Iniciales	Finales
Cemento	57,23 g	46,16 g	0,70	0,37	$0,65 \times 10^{-2}$	$16,00 \times 10^{-2}$
Disolución de sulfato de magnesio	17,04 l	17,04 l	0,00	0,33	$19,08 \times 10^{-2}$	$3,80 \times 10^{-2}$
Suma			0,70	0,70	$19,73 \times 10^{-2}$	$19,80 \times 10^{-2}$

b) *Sistema: cemento 2 hidratado (28 días)-disolución de sulfato de magnesio*

Estudio de los valores analíticos

En la figura 5 se han representado en abscisas los volúmenes que han atravesado el lecho, en litros, de la disolución de sulfato de magnesio y en ordenadas las concentraciones de Ca (II) y de Mg (II), en (moles/litro) $\times 10^{-2}$, presentes en cada una de las fracciones recogidas.

El Ca(OH)_2 del cemento hidratado se disuelve parcialmente en la disolución de sulfato de magnesio; en las primeras extracciones el Ca(OH)_2 disuelto, es decir, el contenido de Ca (II) en la disolución, aumenta, alcanzando el valor máximo ($2,38 \times 10^{-2}$ moles/litro) cuando han pasado 0,21 litros de agresivo. A continuación, la cantidad de Ca (II) disminuye en cada extracción, teniendo el valor mínimo ($0,08 \times 10^{-2}$ moles/litro a $0,10 \times 10^{-2}$ moles/litro) una vez que han atravesado el lecho 19,98 litros, valor que se conserva hasta el final.

El Mg (II) presente en la disolución ($1,12 \times 10^{-2}$ moles/litro) disminuye, parcial o totalmente, cuando pasa por el lecho en donde queda retenido. Esta disminución de Mg (II) en la disolución, o retención por el lecho, es total desde la primera extracción (0,10 litros) hasta que han pasado 5,95 litros y parcial en las restantes extracciones, disminuyendo la cantidad retenida conforme aumenta el volumen de disolución, hasta que han atravesado el lecho 19,98 litros, en cuyo caso se tienen en la disolución $1,04 \times 10^{-2}$ moles/litro de Mg (II), valor que permanece constante en las restantes extracciones.

En esta zona, en donde las concentraciones de Ca (II) y de Mg (II) en la disolución en moles/litro permanecen prácticamente constantes, se cumple que la suma de las concentraciones de Ca (II) y de Mg (II), en moles/litro, es constante

$$[\text{Ca (II)}] + [\text{Mg (II)}] = \text{cte} (\approx 1,12 \times 10^{-2} \text{ moles/litro})$$

Cuando el lecho ha sido atravesado por 9,75 litros de la disolución, el contenido de Ca (II) y de Mg (II) en la misma es análogo ($0,58 \times 10^{-2}$ moles/litro a $0,60 \times 10^{-2}$ moles/litro); es decir, se han extraído $0,58 \times 10^{-2}$ moles/litro a $0,60 \times 10^{-2}$ moles/litro de Ca (II) y se han eliminado otros tantos moles/litro de Mg (II), produciéndose un punto de intersección en las gráficas que representan la evolución de los contenidos de Ca (II) y de Mg (II) en la disolución.

En la figura 6 se han representado en abscisas las extracciones acumulativas (volumen total de la disolución de sulfato de magnesio que ha atravesado el lecho de cemento, en

litros) y en ordenadas los moles $\times 10^{-1}$ totales de Ca (II) extraídos de dicho lecho de cemento y de Mg (II) presentes en la disolución y que, por consiguiente, no se han eliminado.

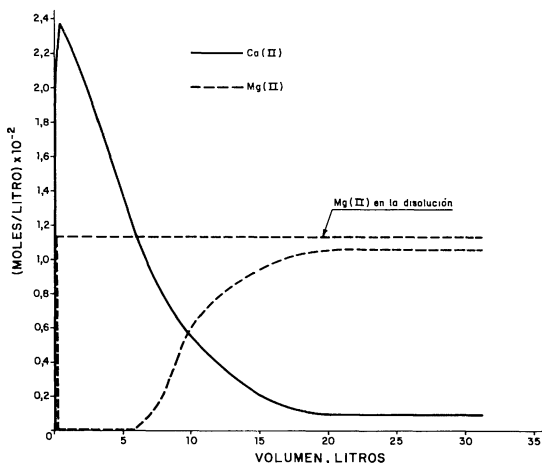


Fig. 5.—Sistema: cemento 2 hidratado (28 días)-disolución de sulfato de magnesio. Evolución de los contenidos de Ca (II) y de Mg (II).

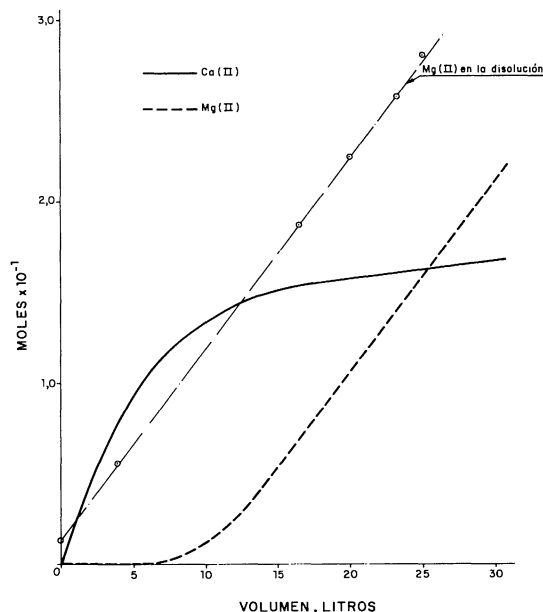


Fig. 6.—Sistema: cemento 2 hidratado (28 días)-disolución de sulfato de magnesio. Evolución de los contenidos de Ca (II) y de Mg (II), totales.

La evolución del contenido de Ca (II) en las primeras extracciones, hasta que han pasado 5,41 litros de disolución, sigue una marcha análoga a la del caso anterior; se han extraído $1,00 \times 10^{-1}$ moles/5,41 litros $\langle \rangle$ $0,18 \times 10^{-1}$ moles/litro. A partir de este volumen se produce un cambio de pendiente en la recta, ya que la cantidad de Ca (II) extraída es $0,52 \times 10^{-1}$ moles/10,34 litros $\langle \rangle$ $0,05 \times 10^{-1}$ moles/litro hasta que han atravesado el lecho 15,75 litros y de $0,14 \times 10^{-1}$ moles/14,87 litros $\langle \rangle$ $0,01 \times 10^{-1}$ moles/litro desde los mencionados 15,75 litros hasta que se recogieron 30,82 litros.

Con relación a la evolución del contenido de Mg (II) de la disolución de sulfato de magnesio, cuando atraviesa el lecho, se aprecia que en un primer tramo ha desaparecido, quedando retenido por el mismo hasta que han pasado 5,41 litros de dicha disolución y que, a partir de este volumen, la cantidad de Mg (II) presente aumente linealmente. Las cantidades de dicho ion son menores que las teóricas; esta diferencia es del mismo orden a lo largo del tramo que se encuentra comprendido entre 14 litros y 30,62 litros.

Comparando ambas gráficas, evolución de los contenidos de Ca (II) y de Mg (II) en la disolución, se observa que existe un punto de intersección, para 25,5 litros, en donde las concentraciones totales de Ca (II) y de Mg (II) puestas en juego son iguales ($1,62 \times 10^{-1}$ moles); a partir de este punto las cantidades totales de Ca (II) extraídas son menores que las Mg (II) totales presentes en la disolución.

Comparando las figuras 3 y 5 se aprecia que la cantidad de Ca (II) en la disolución, o lo que es lo mismo de Ca(OH)_2 disuelto, se ve influenciada por la presencia de Mg (II) en dicha disolución y viceversa; de tal modo que cuando la concentración de Ca (II) es máxima, la de Mg (II) es mínima, llegando a desaparecer cuando la primera es $\geq 1,12 \times 10^{-2}$ moles/litro. Por otra parte, se observa que ambas concentraciones son iguales ($\sim 0,60 \times 10^{-2}$ moles/litro) en determinadas extracciones de ambos sistemas.

En la mayoría de las extracciones ha aparecido un precipitado de pequeña magnitud, del orden de mg, que unida para tener cantidad suficiente se ha estudiado por DRX y por análisis químico.

Está formado por calcita y por brucita.

Balance iónico

En la tabla 2 figuran los contenidos de Ca (II) y de Mg (II), en moles, que existen en los 53,87 g de cemento puestos inicialmente en el lecho y en los 52,83 g de cemento después de pasar a su través 30,62 litros de la disolución de sulfato de magnesio; ambas cantidades están referidas al producto calcinado. Así mismo, se encuentran los contenidos de dichos iones en la disolución de sulfato de magnesio, antes y después de pasar por el lecho de cemento hidratado-granulado y curado durante 28 días.

T A B L A 2

*Sistema: cemento 2 hidratado (28 días)-disolución de sulfato de magnesio
Cantidades de Ca (II) y de Mg (II), en moles, en los componentes (iniciales y finales)*

Componentes	Cantidades		Ca (II), en moles		Mg (II), en moles	
	Iniciales	Finales	Iniciales	Finales	Iniciales	Finales
Cemento	53,87 g	52,83 g	0,66	0,49	$0,66 \times 10^{-2}$	$14,00 \times 10^{-2}$
Disolución de sulfato de magnesio	30,62 l	30,62 l	0,00	0,17	$36,00 \times 10^{-2}$	$22,00 \times 10^{-2}$
Suma			0,66	0,66	$36,66 \times 10^{-2}$	$36,00 \times 10^{-2}$

Las cantidades de Ca (II) y de Mg (II) que figuran en la disolución final corresponden a las cantidades que existen en la fase líquida y en la nueva fase sólida que se ha formado en dicha disolución.

De los 0,66 moles de Ca (II) que existían en el cemento del lecho original, se han encontrado 0,17 moles en la disolución, habiendo experimentado una disminución del 25,8 %; el resto (0,49 moles $\langle \rangle$ 74.2 %) ha quedado en el lecho.

El Mg (II) presente en la disolución ($36,00 \times 10^{-2}$ moles) ha experimentado una disminución del 38,9 % $\langle \rangle$ $14,00 \times 10^{-2}$ moles, quedando retenido en el lecho de cemento.

3.3. Variación del contenido de SO_4 (II)

Estudio de los valores analíticos

En la figura 7 se han representado en abscisas las extracciones (volumen acumulado, en litros) y en ordenadas las concentraciones de SO_4 (II), en (moles/litro) $\times 10^{-2}$, presentes en cada una de las extracciones efectuadas en los lechos de cemento 2 hidratado y curado durante 7 y 28 días.

En el caso del sistema cemento 2 hidratado (7 días)-disolución de sulfato de magnesio, se observa que la concentración de SO_4 (II), $1,12 \times 10^{-2}$ moles/litro, ha experimentado un descenso en la primera extracción de $0,78 \times 10^{-2}$ moles/litro; en las restantes extracciones, también tiene lugar un descenso de menor intensidad conforme aumenta el

volumen de la disolución que ha pasado por el lecho o, lo que es lo mismo, la cantidad de SO_4 (II) en la disolución es cada vez mayor.

La concentración del ion SO_4 (II), en la disolución agresiva del sistema cemento 2 hidratado (28 días)-disolución de sulfato de magnesio, sigue una evolución análoga al caso anterior; la retención en la primera extracción es menor. Cuando han pasado 24 litros de la disolución de sulfato de magnesio la concentración de Mg (II) no experimenta variación.

En la figura 8 se encuentran representados en abscisas las extracciones acumulativas (volumen total de la disolución de sulfato de magnesio que ha pasado por los lechos, en litros) y en ordenadas los moles $\times 10^{-1}$ totales extraídos de SO_4 (II), en donde puede apreciarse que la cantidad total de SO_4 (II) en la disolución crece linealmente conforme lo hace el volumen de la disolución; la evolución de estas cantidades es análoga y ligeramente inferior ($\approx 0,1 \times 10^{-1}$ moles) a la teórica (real).

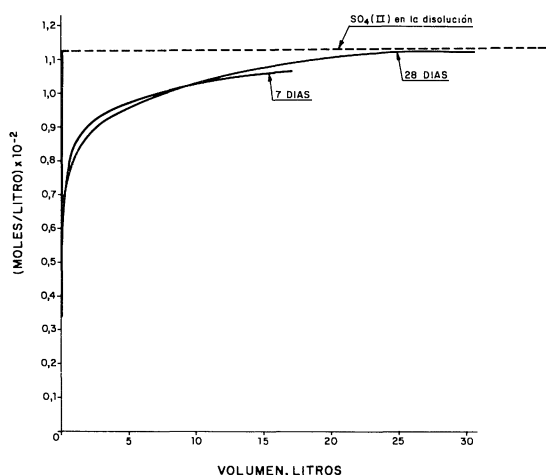


Fig. 7.—Sistemas: cemento 2 hidratado (7 y 28 días)-disolución de sulfato de magnesio. Evolución del contenido de SO_4 (II).

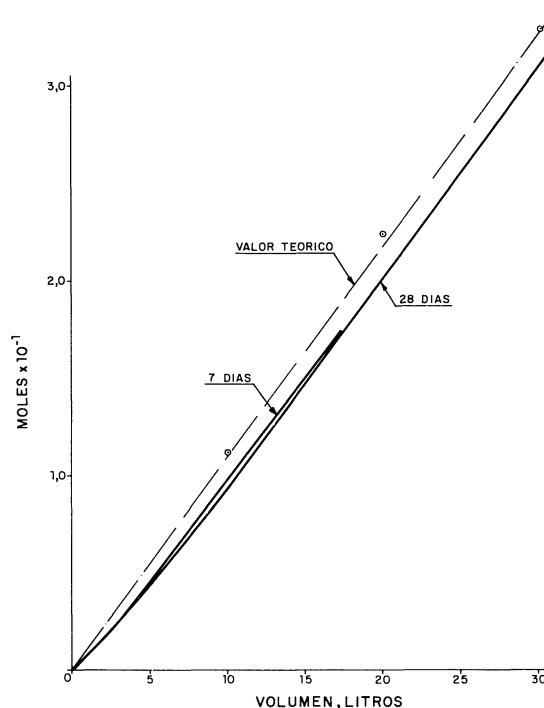


Fig. 8.—Sistemas: cemento 2 hidratado (7 y 28 días)-disolución de sulfato de magnesio. Evolución del contenido de SO_4 (II), total.

Balance iónico

En la tabla 3 figuran los contenidos de SO_4 (II), en moles, que existen en los 57,23 g y 46,16 g de cemento, referidos al producto calcinado, puestos inicialmente en el lecho y presentes una vez que han pasado 17,04 litros de la disolución de sulfato de magnesio; así mismo, se encuentran los contenidos de dicho ion en los 17,04 litros de la mencionada disolución antes y después de pasar por el lecho del sistema cemento 2 hidratado (7 días)-disolución de sulfato de magnesio.

En la tabla 4 se incluyen los contenidos de SO_4 (II) tanto en los 53,87 g y 52,83 g de cemento del lecho, referidos al producto calcinado, antes y después de pasar 30,62 litros de la disolución de sulfato de magnesio, como en dicha disolución, también antes y después de atravesar el lecho del sistema cemento 2 hidratado (28 días)-disolución de sulfato de magnesio.

En dichas tablas se puede observar que ambos lechos experimentan un incremento del ion SO_4 (II) de $2,30 \times 10^{-2}$ moles en el primer sistema (tabla 3) y de $3,58 \times 10^{-2}$ moles en el segundo (tabla 4); dichas cantidades se corresponden con la disminución experimentada en la disolución de sulfato de magnesio.

T A B L A 3

*Sistema: cemento 2 hidratado (7 días)-disolución de sulfato de magnesio
Cantidades de SO_4 (II), en moles, en los componentes (iniciales y finales)*

Componentes	Cantidades		SO_4 (II), en moles	
	Iniciales	Finales	Iniciales	Finales
Cemento	57,23 g	46,16 g	$1,40 \times 10^{-2}$	$3,70 \times 10^{-2}$
Disolución de sulfato de magnesio ...	17,04 l	17,04 l	$20,00 \times 10^{-2}$	$19,00 \times 10^{-2}$
Suma			$21,40 \times 10^{-2}$	$22,70 \times 10^{-2}$

T A B L A 4

*Sistema: cemento 2 hidratado (28 días)-disolución de sulfato de magnesio
Cantidades de SO_4 (II), en moles, en los componentes (iniciales y finales)*

Componentes	Cantidades		SO_4 (II), en moles	
	Iniciales	Finales	Iniciales	Finales
Cemento	53,87 g	52,83 g	$1,32 \times 10^{-2}$	$4,90 \times 10^{-2}$
Disolución de sulfato de magnesio ...	30,62 l	30,62 l	$35,00 \times 10^{-2}$	$32,00 \times 10^{-2}$
Suma			$36,32 \times 10^{-2}$	$36,90 \times 10^{-2}$

3.4. Variación del pH y de la conductividad

En la figura 9 se han representado los valores del pH y de la conductividad, $(\text{mho/cm}) \times 10^{-3}$, en ordenadas, de la disolución de sulfato de magnesio, en función del volumen de dicha disolución (litros) que ha atravesado los lechos de cemento hidratado y granulado, en abscisas.

Variación del pH

En el sistema cemento 2 hidratado (7 días)-disolución de sulfato de magnesio, el pH presenta valores comprendidos entre 11,8 y 11,9 desde la primera extracción hasta que han pasado por el lecho 11,11 litros de la disolución; a continuación, experimenta un descenso, el pH oscila entre 10,5 y 10,6, y finalmente un incremento, alcanzando los valores iniciales cuando han atravesado el lecho 17,04 litros de la mencionada disolución de sulfato de magnesio.

En el segundo sistema, el pH alcanza en las primeras extracciones valores situados en el entorno de 11,8, que se conservan hasta que han pasado por el lecho 5,38 litros de la disolución. A continuación, el pH disminuye; se obtienen valores situados entre 10,6 y 10,7 desde que han atravesado el lecho 10,23 litros de la disolución de sulfato de magnesio hasta el final.

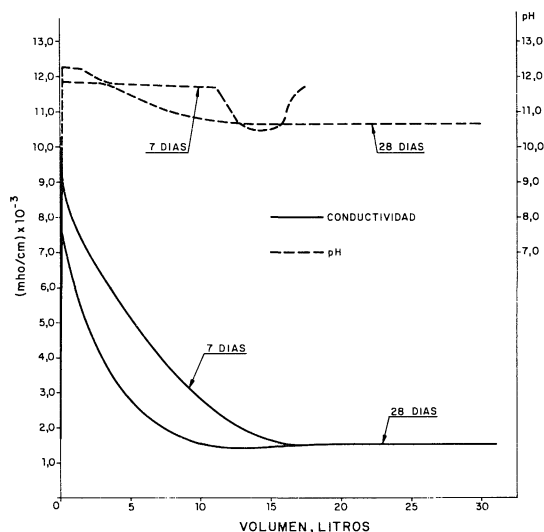


Fig. 9.—Sistemas: cemento 2 hidratado (7 y 28 días)-disolución de sulfato de magnesio. Evolución del pH y de la conductividad.

Variación de la conductividad

En ambos sistemas, la conductividad de la disolución de sulfato de magnesio ($1,5 \times 10^{-3}$ mho/cm) experimenta un aumento importante cuando han pasado las primeras cantidades (0,13-0,10 litros) a través de los lechos de cemento, alcanzando los valores $9,9 \times 10^{-3}$ mho/cm para el primer sistema y $7,5 \times 10^{-3}$ mho/cm para el segundo. A continuación, dicha conductividad disminuye exponencialmente, obteniéndose los valores $1,5 \times 10^{-3}$ mho/cm para los dos sistemas, una vez que han pasado 10,27 litros de la disolución en el primero y 12,71 litros en el segundo; este valor se conserva hasta que han pasado los 30,62 litros en el segundo sistema y 16,29 litros en el primero, en donde experimenta un incremento en las dos últimas extracciones ($2,2 \times 10^{-3}$ mho/cm).

3.5. Estudio por DRX del cemento hidratado y del hidrato sometido a la acción de la disolución de sulfato de magnesio

En la figura 10 se incluyen los DRX del cemento 2 hidratado (7 días) y cemento 2 hidratado (28 días), antes y después de ser sometidos a la acción de la disolución de sulfato de magnesio. En los mencionados diagramas de difracción de rayos X se han detectado los picos de los siguientes compuestos cristalinos:

a) Diagramas de difracción de rayos X del cemento 2 hidratado (7 y 28 días)

- Ettringita; los picos de este compuesto tienen una intensidad análoga en ambos DRX.
- Portlandita; la intensidad de los picos en el DRX del cemento hidratado y curado durante 28 días es 1,25 veces mayor que la del DRX del cemento hidratado y curado 7 días, como consecuencia del avance de las reacciones de hidratación.
- Calcita; los picos de este compuesto son de intensidad análoga en los dos diagramas.
- Compuestos anhidros del cemento, cuyos picos presentan menor intensidad en el DRX del cemento 2 hidratado y curado durante el período de tiempo más largo (28 días), debido al mayor grado de hidratación.

b) Diagramas de difracción de rayos X del cemento 2 hidratado (7 y 28 días), sometido a la acción de la disolución de sulfato de magnesio.

- Ettringita; los picos de este compuesto se han detectado en los DRX de las muestras de los dos lechos. Su intensidad es ligeramente inferior en el diagrama de la muestra correspondiente al lecho fabricado con el cemento hidratado y curado durante 28 días que la de los DRX de las muestras de ambos lechos no sometidos a la acción de la disolución, y mayor ($\approx \times 2$) en el DRX de la muestra del lecho hidratado y curado 7 días.
- Yeso; los picos de mediana (lecho, 7 días) y de pequeña (lecho, 28 días) intensidad se han detectado en los DRX de las dos muestras.

- Brucita; los picos de este compuesto, de análoga intensidad, aparecen en los DRX de ambas muestras.
- Calcita (en ambos DRX); la intensidad de los picos en el diagrama de la muestra de cemento hidratado (7 días) es ligeramente mayor que la del diagrama del cemento hidratado (28 días) y ésta del mismo orden que la de las muestras de los dos lechos de cemento antes de someterlos a la acción de la disolución de sulfato de magnesio.
- Compuestos anhidros del cemento; sus picos son de intensidad inferior que en los DRX del cemento 2 hidratado durante 7 ó 28 días, sin someterlo a la acción de la disolución de sulfato de magnesio, por el avance de las reacciones de hidratación de los sistemas estudiados. A su vez, dicha intensidad es menor en el DRX del segundo sistema.
- Los picos de la portlandita han desaparecido en los DRX de estas dos muestras de cemento 2 hidratado (7 y 28 días), sometido a la acción de la disolución de sulfato de magnesio.

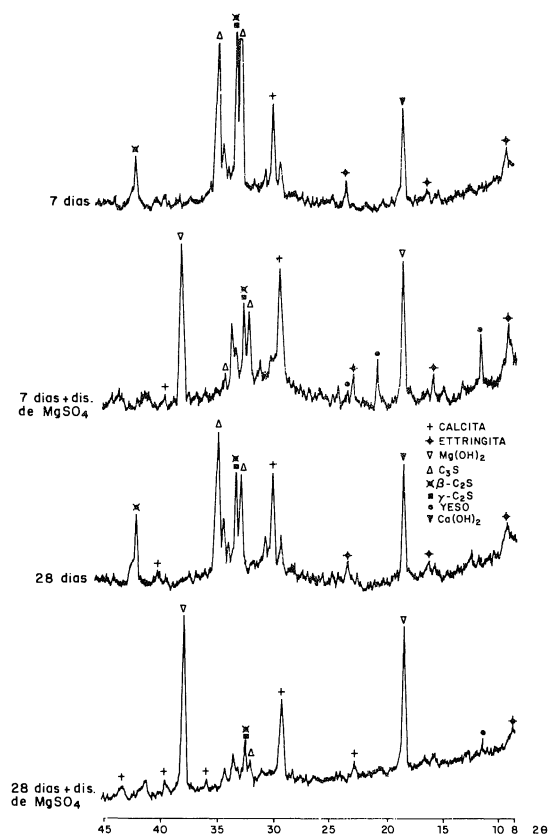


Fig. 10.—DRX del cemento hidratado (7 y 28 días) antes y después de ser sometido a la acción de una disolución de sulfato de magnesio.

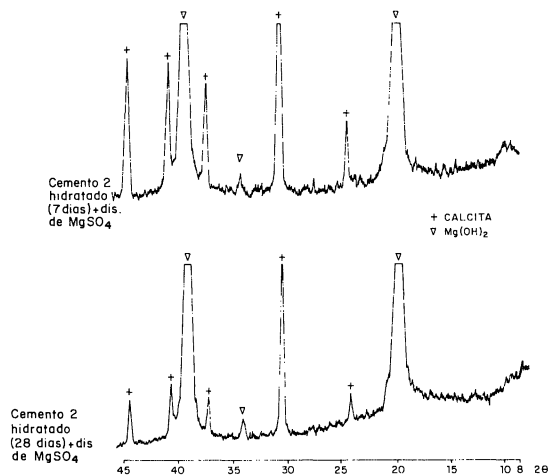


Fig. 11.—Sistemas: cemento 2 hidratado (7 y 28 días)-disolución de sulfato de magnesio. DRX de la fase sólida formada.

3.6. Estudio por DRX de la fase sólida formada en la disolución de sulfato de magnesio que ha atravesado los lechos

En la nueva fase sólida que se ha formado, en pequeña cantidad (del orden de mg), en cada una de las extracciones, filtrada, secada en atmósfera inerte y unida en dos y tres grupos, según se trate del 1.º o del 2.º sistema, se han identificado los picos de los compuestos cristalinos calcita y brucita. En la figura 11 se incluyen dos diagramas, representativos de los 5 efectuados, que corresponden a cada uno de los sistemas.

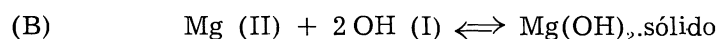
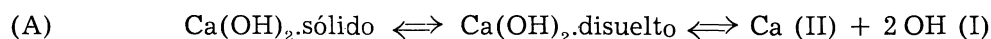
4. INTERPRETACION DE RESULTADOS

En el sistema cemento 2 hidratado (7 y 28 días)-disolución de sulfato de magnesio se producen un conjunto de procesos fisicoquímicos que dan lugar a la formación de compuestos en el lecho de cemento, sometido a la acción de la mencionada disolución, a la disolución de otros en el disolvente y a la formación de una nueva fase sólida en el seno de la disolución que ha atravesado el lecho.

En el lecho de cemento, como se ha probado por DRX, se han formado unos compuestos que no existían, brucita y yeso secundario, y otros que se encontraban presentes, ettringita y calcita. Además, ha desaparecido la portlandita y han disminuido los compuestos anhidros de la fracción clínker.

La disolución que ha atravesado el lecho ha experimentado modificaciones en lo que se refiere al contenido de Ca (II), Mg (II) y SO₄ (II), así como del pH y de la conductividad; en su seno se ha formado una nueva fase sólida que está compuesta por las sustancias cristalinas calcita y brucita.

La formación de la brucita, Mg(OH)₂, en el lecho de cemento tiene lugar por reacción entre los iones OH (I) del Ca (OH)₂, procedente de las reacciones de hidratación del cemento, y el Mg (II) que existe en la disolución, cuando ésta atraviesa el lecho, según los equilibrios parciales:



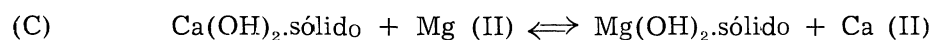
dando lugar a la formación de Mg(OH)₂.sólido ya que

$$\left. \begin{array}{l} P_s [\text{Mg(OH)}_2] = 1,8 \times 10^{-11} \\ P'_s [\text{Ca(OH)}_2] = 5,5 \times 10^{-6} \end{array} \right\} P_s < P'_s$$

cumpléndose, por otra parte, que

$$[\text{Mg (II)}] [\text{OH (I)}]^2 > P_s$$

y, por consiguiente, se obtiene el equilibrio final:



en donde se aprecia que por cada mol que desaparece de Mg (II) en la disolución, aparece otro de Ca (II).

El precipitado de Mg(OH)₂ en el lecho produce una disminución de su porosidad, llegando a colmatarlo e impidiendo el paso de la disolución, en el caso del sistema primero, en donde el lecho se ha fabricado con cemento hidratado y curado durante 7 días (figura 2). Como puede apreciarse, la precipitación de Mg(OH)₂ se inicia en la zona superior de la columna del lecho de cemento, por lo que la parte principal de intercambio debe descender a medida que fluye más disolución de sulfato de magnesio; ésta arrastra el Ca (II), que pasó a la disolución, fuera del lecho, teniendo lugar las reacciones de intercambio en zonas más profundas con rendimiento variable que depende, fundamentalmente, de las características del lecho y del grado de hidratación del cemento, como se ha puesto de manifiesto en otro trabajo (8).

El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formado, base bastante débil que precisa un $\text{pH} = 10,6$ para que el $\text{Mg}(\text{II})$ de una disolución 10^{-2} M precipite (9), disminuye la basicidad del medio producida por la disolución del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la disolución de sulfato de magnesio y, por tanto, el pH en grado distinto según las condiciones, de tal modo que llega un momento en el que la concentración de $\text{OH}(\text{I})$, procedente de (A), no es suficiente para que se alcance el producto de solubilidad del $\text{Mg}(\text{OH})_2$, en cuyo caso no precipita.

En este trabajo se ha probado que el $\text{Mg}(\text{II})$ de la disolución ($1,12 \times 10^{-2}$ moles/litro) desaparece total o parcialmente cuando atraviesa el lecho de cemento 2 hidratado (7 ó 28 días), precipitando $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en el mismo, totalmente, cuando la concentración de $\text{Ca}(\text{II})$ en la disolución es $\geq 1,12 \times 10^{-2}$ moles/litro y el $\text{pH} > 11,5$ y, parcialmente, cuando la concentración de $\text{Ca}(\text{II})$ es $< 1,12 \times 10^{-2}$ moles/litro y el $\text{pH} \simeq 10,5$ (figuras 3 y 5).

Cuando la eliminación del $\text{Mg}(\text{II})$ de la disolución, o la precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en el lecho, es parcial se cumple que las concentraciones de los iones presentes [$\text{Ca}(\text{II})$ y $\text{Mg}(\text{II})$, en moles/litro] en la disolución es constante.

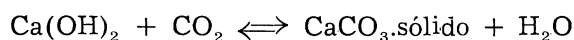
$$[\text{Ca}(\text{II})] + [\text{Mg}(\text{II})] = \text{cte } (1,12 \times 10^{-2} \text{ moles/litro})$$

Además, en los puntos de corte de las gráficas que representan la evolución del contenido de dichos iones, en donde se ha alcanzado el equilibrio (C), se cumple

$$[\text{Ca}(\text{II})] = [\text{Mg}(\text{II})] = 0,6 \times 10^{-2} \text{ moles/litro}$$

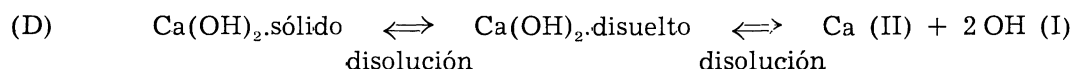
equilibrio ligado a las reacciones de hidratación del cemento y a la formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que se ven favorecidas por la eliminación de iones $\text{OH}(\text{I})$ y por la solubilidad de la portlandita en la disolución.

Parte de la portlandita experimenta la reacción de carbonatación en los lechos, fundamentalmente, antes de someterlos a la acción de la disolución, según:



El $\text{Ca}(\text{II})$ que aparece en la disolución de sulfato de magnesio, que ha atravesado el lecho de cemento hidratado y granulado, procede fundamentalmente del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formado en las reacciones de hidratación de la fracción clínker del cemento.

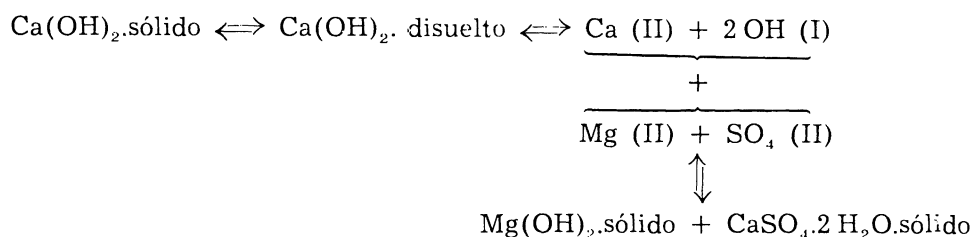
Las reacciones que tienen lugar son:



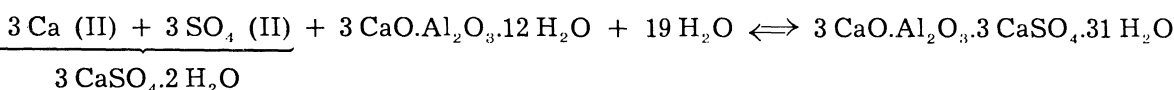
produciendo un incremento brusco de la basicidad del medio y, por consiguiente, del valor del pH , así como de la concentración de $\text{Ca}(\text{II})$.

La evolución del contenido de $\text{Ca}(\text{II})$ en la disolución de sulfato de magnesio que ha atravesado los lechos de los dos sistemas estudiados, o la solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, está íntimamente ligada a la del $\text{Mg}(\text{II})$, y viceversa, como se ha señalado anteriormente.

La formación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — $\text{pk} = 11,5$ —, la liberación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — $\text{pk} = 5,3$ — por el avance de las reacciones de hidratación; el incremento de $\text{Mg}(\text{II})$ en el lecho debido, fundamentalmente, a la reacción de precipitación (C), y la regulación del pH hacen que se favorezca la obtención de $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ — $\text{pk} = 4,6$ — por reacción con los iones $\text{SO}_4(\text{II})$ de la disolución de sulfato de magnesio, según



Por otra parte, los iones $\text{SO}_4 \text{ (II)}$ de la disolución de sulfato de magnesio con los iones Ca (II) del Ca(OH)_2 , presente en el lecho, y con el aluminato de calcio hidratado del cemento dan lugar a la formación de ettringita en pequeña cantidad, dadas las características del cemento 2, y en determinados casos, según



La concentración de $\text{SO}_4 \text{ (II)}$ en la disolución de sulfato de magnesio ($1,12 \times 10^{-2}$ moles/litro) disminuye cuando pasan por el lecho las primeras cantidades de dicha disolución, quedando retenidos los mencionados iones $\text{SO}_4 \text{ (II)}$ por el cemento del lecho (del 10 al 12 %, en este caso, de la cantidad total con la que se ha puesto en contacto); esta disminución es menor conforme aumenta la cantidad de disolución que atraviesa el lecho.

El valor del pH en la disolución de sulfato de magnesio, que ha atravesado el lecho, viene regido fundamentalmente por la presencia de iones OH (I) procedentes del equilibrio (D) y por la eliminación de los mismos al reaccionar con el Mg (II) de la disolución en el lecho, según el equilibrio (C). En las primeras extracciones, en ambos sistemas, el pH de la disolución que atraviesa el lecho experimenta un aumento de casi 5 unidades (se obtienen valores $\geq 11,8$ que se conservan hasta que se han recogido 11,11 litros y más de 17,04 litros, en el primer sistema, y 5,38 litros, en el segundo, de la mencionada disolución) debido al Ca(OH)_2 extraído del cemento, lo que motiva la desaparición del Mg (II) de la disolución que ha precipitado como Mg(OH)_2 en el lecho. A continuación, el valor del pH es $\simeq 10,5$ porque se disuelve menor cantidad de Ca(OH)_2 , de aquí que parte del Mg (II) de la disolución no se haya eliminado por no alcanzarse el P_s del Mg(OH)_2 , como se ha mencionado anteriormente.

La conductividad de las fracciones recogidas de la disolución, que ha atravesado el lecho, es función de los iones presentes en el medio y de su concentración, influyendo de un modo especial la correspondiente a los iones OH (I) ; ésta llega a ser del mismo orden que la de la disolución de sulfato de magnesio ($1,5 \times 10^{-3}$ mho/cm) en la zona correspondiente a $\text{pH} \simeq 10,5$.

Las conductividades iónicas equivalentes de los iones considerados en este sistema, a dilución infinita y a 25°C , expresadas en $\text{ohm}^{-1}\text{.cm}^2 \cdot \text{equiv}^{-1}$ son:

$$\lambda^\circ_{\text{Ca (II)}} = 59,5; \quad \lambda^\circ_{\text{Mg (II)}} = 53,1; \quad \lambda^\circ_{\text{OH (I)}} = 198,0; \quad \lambda^\circ_{\text{SO}_4 \text{ (II)}} = 80,0$$

La eliminación del Ca(OH)_2 del lecho, por formación de Mg(OH)_2 o por disolución en el medio que atraviesa los lechos, favorece las reacciones de hidratación de la fracción clínker del cemento 2, liberando más portlandita que entra en el proceso anterior, llegando a desaparecer de los lechos, a la vez que los silicatos se degradan; una pequeña parte de la portlandita del lecho hidratado durante 7 días ha experimentado la reacción de carbonatación.

Los fenómenos reseñados, que dependen del tiempo de hidratación-curado del cemento, han hecho que las cantidades de cemento de los lechos estudiados experimenten una disminución [11,07 g \llcorner 19 % en el sistema cemento 2 hidratado (7 días)-disolución de sulfato de magnesio y 1,04 g \llcorner 2 % en el sistema cemento 2 hidratado (28 días)-disolución de sulfato de magnesio] que se corresponde, fundamentalmente, con las de Ca (II) y Mg (II) puestas en juego y en menor grado con las de SO₄ (II).

En las diversas fracciones de la fase líquida, disolución de sulfato de magnesio que ha pasado por el lecho, se ha formado una fase sólida en la que se han detectado por DRX los compuestos cristalinos brucita y calcita, que han precipitado por darse las condiciones favorables, pH y concentración, reseñadas anteriormente.

5. CONCLUSIONES

Primera

La disolución de sulfato de magnesio, que atraviesa el lecho granulado de cemento 2 hidratado (7 y 28 días), experimenta cambios importantes que afectan, principalmente, al contenido de Mg (II); éste disminuye total o parcialmente, en todas las extracciones, siendo retenido por el lecho en donde precipita como Mg(OH)₂.

Segunda

El hidróxido de calcio presente en los lechos granulados de cemento 2 hidratado, que procede de las reacciones de hidratación de la fracción clínker, se disuelve parcialmente en la disolución de sulfato de magnesio que atraviesa dichos lechos. La solubilidad del Ca(OH)₂ se ve influenciada por la presencia de Mg (II) en la disolución, que precipita como brucita —Mg(OH)₂— en los lechos, llegando a colmatarlos en determinados casos.

Tercera

La evolución del contenido de Mg (II) en la disolución, o retención por el lecho de cemento, está íntimamente ligada a la de Ca (II), procedente del Ca(OH)₂, en dicha disolución y viceversa, de tal modo que cuando la concentración de uno aumenta, la del otro disminuye.

El contenido de Mg (II) de la disolución de sulfato de magnesio ($1,12 \times 10^{-2}$ moles/litro) desaparece total o parcialmente cuando atraviesa los lechos de cemento. En estos casos, se cumple que cuando el Mg (II) desaparece totalmente en la disolución, la de Ca (II), en la misma, es $\geq 1,12 \times 10^{-2}$ moles/litro y el pH $> 11,5$ y cuando el Mg (II) se elimina parcialmente, la de Ca (II) es $< 1,12 \times 10^{-2}$ moles/litro; la suma de Ca (II) y Mg (II) es $\simeq 1,12 \times 10^{-2}$ moles/litro y el pH del medio $\simeq 10,5$. Además, existen unos puntos singulares, en donde dichas concentraciones son iguales: $[Ca (II)] = [Mg (II)] = 0,6 \times 10^{-2}$ moles/litro.

Cuarta

Los iones SO₄ (II) de la disolución de sulfato de magnesio quedan retenidos, parcialmente, en los lechos de cemento, dando lugar a la formación de pequeñas cantidades de yeso y ettringita; esta retención disminuye conforme aumenta la cantidad de disolución que ha atravesado los lechos, dependiendo, a su vez, del tiempo de curado-conservación del cemento.

Quinta

Los fenómenos reseñados anteriormente (formación de brucita, de yeso y de ettringita; la eliminación de portlandita; junto con el avance de las reacciones de hidratación) que

dependen del tiempo de hidratación-curado del cemento, han hecho que las cantidades de cemento de los lechos estudiados experimenten una pérdida de masa del 19 % y del 2 %, según se trate del cemento hidratado y curado durante 7 días ó 28 días, respectivamente, cuando se someten a la acción de la disolución de sulfato de magnesio.

Sexta

La conductividad de las distintas fracciones recogidas de la disolución de sulfato de magnesio, que han atravesado los lechos de cemento, experimenta un incremento brusco en la primera extracción y, a continuación, una disminución exponencial conforme aumenta el volumen de la disolución de sulfato de magnesio que ha pasado por el lecho. La evolución de la conductividad es función, principalmente, de la concentración de iones OH (I) presentes en la misma que, a su vez, depende de la cantidad de Ca(OH)_2 disuelto y que no hayan reaccionado con el Mg (II).

El valor del pH en la disolución de sulfato de magnesio, que ha atravesado el lecho, viene regido fundamentalmente por la presencia de iones OH (I) procedentes de la disolución del Ca(OH)_2 , que no hayan precipitado con el Mg (II). Sus valores máximos están comprendidos entre 11,7 y 12,2 y los valores mínimos entre 10,5 y 10,7.

Séptima

El cemento 2 hidratado, sometido a la acción de la disolución de sulfato de magnesio, experimenta modificaciones profundas que afectan, principalmente, a su composición estructural, como se ha puesto de manifiesto por DRX, dando lugar a la formación de nuevos compuestos cristalinos (yeso y brucita), a la eliminación de unos (portlandita) y a la disminución (silicatos anhidros de la fracción clínker) o incremento (calcita y ettringita, en determinados casos y en pequeña magnitud) de otros.

Octava

En el sistema estudiado en este artículo, se ha formado en la mayoría de las fracciones recogidas de la disolución de sulfato de magnesio, que han atravesado los lechos de cemento, una nueva fase sólida en pequeña cantidad, en la que se han detectado los compuestos cristalinos brucita y calcita.

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) GASPARE-TEBAR, D.; SAGRERA-MORENO, J. L. y BERMEJO-MUÑOZ, M.^a F.: *Materiales de Construcción*, 183, 17-30, (1981).
- (2) BERMEJO-MUÑOZ, M.^a F.; SAGRERA-MORENO, J. L. y GASPARE-TEBAR, D.: *Materiales de Construcción*, 184, 49-61, (1981).
- (3) GASPARE-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: 174, 43-70, (1979) y 176, 49-77, (1979).
- (4) GASPARE-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 179, 59-79, (1980).
- (5) GASPARE-TEBAR, D.; SAGRERA-MORENO, J. L. y DIAZ-MORA, R.: *Materiales de Construcción*, 180, 75-97, (1980).
- (6) DIAZ-MORA, R.; SAGRERA-MORENO, J. L. y GASPARE-TEBAR, D.: *Materiales de Construcción*, 179, 88, (1980).
- (7) Pliego de prescripciones técnicas generales para la recepción de cementos, (1975) (RC-75); MOP, Servicio de Publicaciones. Madrid, 1975.
- (8) GASPARE-TEBAR, D.; SAGRERA-MORENO, J. L. y DIAZ-MORA, R.: loc. cit., pág. 95.
- (9) CHARLOT, G.: *L'Analyse Qualitative et les reactions en solution*. Edit. Masson et Cie; París, (1963), págs. 213-216.

RECONOCIMIENTO

Nuestro más sincero agradecimiento a las personas del Equipo de Durabilidad del IETcc: Amalia Rodríguez Pereira, Lucila López Solana, Felipe Cantero Palacios y Manuel Cantero Palacios por su valiosa colaboración en la realización de este trabajo.