

Efecto del yeso en la hidratación del cemento Portland

(Revisión bibliográfica)

Ing. Jorge Solano J.*

RESUMEN

Se analiza la presencia del yeso en la hidratación del cemento Portland. Se discuten los mecanismos de retardo en la reacción C_3A-H_2O . Finalmente se considera la presencia excesiva de yeso en el cemento Portland.

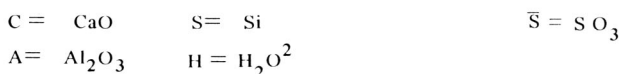
INTRODUCCION

Inmediatamente después de que el cemento Portland es mezclado con agua, se inician una serie de reacciones químicas. Las reacciones del cemento con el agua son conocidas generalmente como proceso de "hidratación", sin embargo este proceso envuelve mucho más que el simple acoplamiento de moléculas de agua con las moléculas de los compuestos originales del cemento. Es más, la razón a la cual ocurren las reacciones varían para diferentes compuestos: algunas reacciones ocurren rápidamente y son responsables de la estructura de la pasta agua —cemento en edades tempranas, mientras que otros requieren un considerable período de tiempo —algunas veces varios años— para alcanzar su estado de total desarrollo.

Debido a esta complejidad, la interacción agua-cemento es frecuentemente estudiada en sistemas "mineral clinker-agua". Los resultados de estas investigaciones son luego aplicados al cemento industrial.

Los componentes más importantes del clinker por ser primariamente responsables del fraguado y ganancia de resistencia, respectivamente, son el aluminato tricálcico (C_3A) y el silicato tricálcico (C_3S)¹

¹ En la química del cemento, las siguientes abreviaciones son válidas



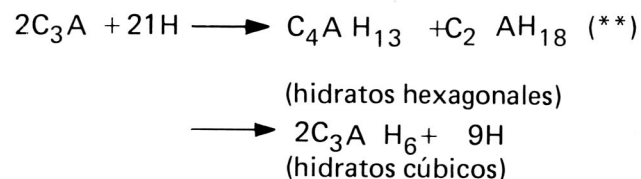
La reacción del C_3A sólo con agua es inmediata, produciendo solución y la formación de un hidrato cristalino, con liberación de una gran cantidad de calor. En cemento Portland, si esta reacción violenta no es moderada por algún medio, se produce el fraguado relámpago. (Fraguado relámpago o rápido es definido como el desarrollo rápido de rigidez en la pasta o concreto recién mezclado, usualmente con la generación de considerable cantidad de calor. Esta rigidez no puede ser superada para obtener de nuevo una mezcla plástica, mediante mezclado adicional, sino con la adición de una cantidad extra de agua [ASTM C-45]).

El mecanismo de reacción del C_3A en presencia de yeso es muy importante debido a su influencia en el fraguado, desarrollo temprano de resistencia, propiedades reológicas y contracción de las pastas de cemento.

El mecanismo de retardo

Las reacciones iniciales de hidratación son extremadamente rápidas, y están dominadas por la hidratación de dos de las principales fases del cemento: los aluminatos y los ferritos.

Si C_3A simple es hidratado, produce hidratos hexagonales que son termodinámicamente inestables con respecto a los hidratos cúbicos.

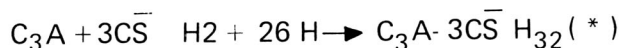


La hidratación del C_3A es retardada cuando los hidratos hexagonales son estabilizados con respecto a los cúbicos.

**Ecuaciones aproximadas, no estequiométricas

* Ingeniero Civil, MSCF, Materiales. Departamento de Construcción, Instituto Tecnológico de Costa Rica.

En la presencia de yeso y la fase líquida C_3A reacciona rápidamente, formando cristales submicroscópicos de sulfoaluminatos de calcio insoluble.



Este sulfoaluminato de calcio ($C_3A \cdot 3CS^-H_{32}$) es llamado también **etringita** por su similitud con el mineral natural del mismo nombre. Esta formación de etringita es la base de una de las teorías del mecanismo de retardo que serán analizadas.

TEORIA DE LA CAPA DE ETRINGITA

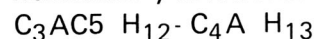
Inmediatamente después de que el agua es agregada a la mezcla seca, una delgada capa de etringita se forma alrededor de las partículas de C_3A , envolviéndolas de una manera casi completa. La subsiguiente reacción entre el C_3A y los iones sulfato se retarda considerablemente a causa de que estos iones deben pasar ahora mediante **difusión** a través de la capa de etringita formada inicialmente y tan pronto alcanzan la superficie del C_3A , reaccionan para formar más etringita.

A este punto de la reacción se producen desprendimientos regulares de la capa de etringita de los granos de C_3A debido a la presión de cristalización (8) pero la superficie desprendida es repuesta nuevamente por la acción de más iones sulfato, proceso que continúa mientras la concentración de SO_3 en la fase disuelta sea suficiente para la formación de etringita. (4). T.C. Powers (7) da otra explicación a este fenómeno. La separación de pequeñas partes del gel —cobertor de los cristales o partículas originales produce que la superficie en estos puntos quede accesible al agua, lo que permite a su vez una rápida reacción en áreas limitadas. Las condiciones dentro y fuera de la capa cobertora de la partícula son tales que una **presión osmótica** puede ser la explicación a ese desprendimiento de la película de etringita de los granos de C_3A .

Recientemente, M. Collepardi, et al (2) han encontrado que la película de etringita sobre los granos de C_3A permanece solamente si la concentración de **Ca (OH) $_2$ cerca de la superficie activa es alta**. Entonces la formación de etringita es esencial para retardar la hidratación del C_3A debido a que su formación libera nuevo Ca (OH) $_2$ y mantiene o-

perativo el proceso de formación de la película. La capa o película de etringita se forma preferentemente en la superficie de los granos de C_3A posiblemente por la **acción catalítica** de la superficie del C_3A durante la nuclearización de la etringita,

Cualquiera que sea el proceso, después de un período corto (usualmente unas pocas horas) una fuerte reacción del resto de C_3A toma lugar, acompañada por la disolución de la capa de etringita formada con anterioridad y por la formación de monosulfatos y soluciones sólidas de la serie:



TEORIA DEL EFECTO BLOQUEADOR

Recientemente ha sido cuestionado si la etringita formada como anteriormente se describió realmente puede prevenir el movimiento de las moléculas de agua. Nuevos datos sobre la disolución y comportamiento electrocinético del C_3A sugieren un mecanismo alterno para el retardo de la hidratación de éste debido a la presencia de iones de sulfato.

Feldman y Ramachodran (3) indican que las expansiones disruptivas que ocurren cuando se forman los sulfoaluminatos sugieren **que la etringita no puede ser considerada como una capa impermeable** y entonces no tiene efecto directo sobre la razón de la reacción.

También Skalny y Tadros (10), Skalny, et al (9) concluyen lo mismo. El siguiente mecanismo se sugiere como alternativa: Al contacto con el agua, el aluminato tricálcico se disuelve **incongruentemente** dejando una capa rica en aluminio en la superficie, iones calcio son entonces **adsorbidos** en esta superficie, produciendo partículas cargadas positivamente, aún cuando el medio es altamente alcalino. La formación de tal estructura parece minimizar los sitios activos de disolución y la razón de disolución del C_3A decrece. En la presencia de pequeñas cantidades del $CaSO_4$ iones sulfato son adsorbidos por las partículas cargadas positivamente, produciendo una reducción adicional de los sitios activos de disolución. Este efecto se dice que es alcanzado, entonces probablemente debido a un **efecto bloqueador de los iones sulfato en los sitios coordinados de disolución**, que de otra manera estarían disponibles a los iones hidroxil para catalizar la disolución de la alúmina y otros óxidos.

* Ecuaciones aproximadas, no estequiométricas.

Después de un período corto, la fragua es causada por la recristalización de la etringita microcristalina en largas "agujas" que unen y entrelazan el espacio entre los granos de C_3A y eventualmente del cemento.

CEMENTOS SOBRE SULFATADOS

Ha sido establecido que la presencia de sulfatos de calcio en la hidratación del cemento evitan el fraguado relámpago generalmente atribuido al C_3A . Es por eso que una cantidad adecuada de yeso debe ser añadida al clinker durante el proceso de molienda.

La cantidad óptima de yeso en el cemento Portland es aquella cantidad ligada al C_3A en el período inicial de fragua (1). Generalmente esta cantidad varía en el rango de 4 al 6 % por peso de cemento.

Cuando la cantidad de yeso es más que la necesaria, existirán expansiones anormales, debido principalmente a la precipitación del yeso secundario, y la subsecuente contracción por secado en la pasta de cemento, (9) y (5).

Un marcado incremento en la expansión a los siete días es generalmente observada cuando el contenido de SO_3 en el cemento es aumentado arriba del nivel particular (5). En el rango pequeño de contenido de SO_3 en el que estas expansiones ocurren, la expansión a los 7 días está linealmente relacionada al contenido de SO_3 en la forma:

$$S_{exp} = K_1 (SO_3\%) + K_2 \quad (10)$$

en donde K_1 varía de 80 a 180 micras por porcentaje de SO_3 y K_2 es constante.

CONCLUSIONES

El papel del yeso en la hidratación del cemento Portland es definitivamente actuar como retardador en la hidratación del C_3A , que de otro modo produciría el "fraguado relámpago" en la pasta de cemento.

El mecanismo de retardo no está de ninguna manera completamente claro: dos teorías han sido analizadas y aún cuando parecen ser totalmente diferentes, coinciden en la formación de una delgada

capa de sulfoaluminato de calcio insoluble en la superficie de los granos de C_3A posiblemente debido a la acción catalítica de la superficie del C_3A cuando los sulfoaluminatos precipitan.

Varios puntos deben ser clarificados para decidir cuál es el mecanismo real de retardo. Esto vendrá sin duda con la futura investigación en el campo y el mejor entendimiento del proceso de hidratación.

La presencia en el otro extremo, de altas cantidades de yeso en el cemento Portland produce expansiones indeseables, especialmente en los estados tempranos de endurecimiento.

La cantidad de yeso que parece ser la óptima en el cemento Portland es la cantidad justa ligada al aluminato tricálcico en el período inicial de fragua.

BIBLIOGRAFIA

1. Budnikor, P.P. "Role of Gypsum in the hardening of hydraulic cements" 4th International Symposium on the chemistry of cement, Washington D.C. 1960. Paper IV SI. Vol 1, pp. 469.
2. Colpardi, M, et al. "Retardation of tricalcium aluminate hydration by calcium sulphate. *American Ceramic Society Journal*. Vol. 62, No. 1-2, January-February 1979, pp. 33, 35.
3. Feldman, R. F., et al "The influence of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ upon the hydration character of $3CaO \cdot Al_2O_3$ ". *Mag. Concrete Research* (P. C. A.) Vol. 18, No. 57 pp. 185 198, 1966.
4. Greene, K. T. "Early reaction of Portland Cement. National Bureau of Standards (USA) Vol. 1, pp. 359-373, 1960.
5. Hobbs, D.W. "Expansion and shrinkage of oversulphated Portland cements" *Cement and concrete Research*. Vol. 8, pp. 211-222, 1978
6. Jelenic, I, et al. "Effect of Gypsum on the hydration and strength development of commercial Portland cements containing

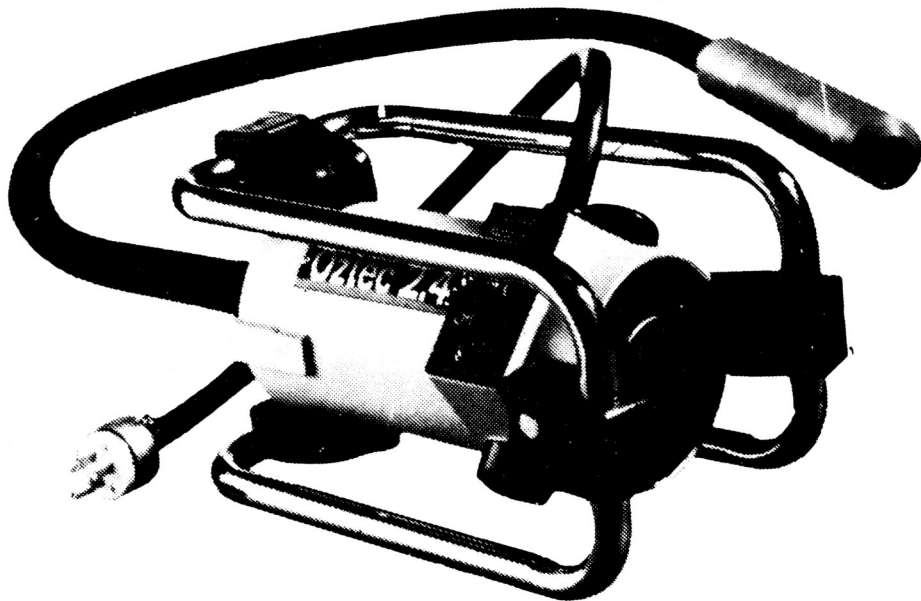
- alkali sulphates". **Cement and concrete research**. Vol. 7, pp. 239-246, 1977.
7. Powers, T.C. "Some physical aspects of the hydration of Portland cement". **Journal Research Development Laboratories** (P. C.A.). Vol. 3, No. 1, pp. 41-56, 1961.
8. Schwiete, H., et al. "Investigations in the systems $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ ". **Highway, Research Board, Special Report No. 90**. Washington D.C., pp. 353-367, 1966.
9. Skalny, J., et al. "Studies on hydration of cement: recent developments" **World cement technology**, September 1978, pp. 183-195.
10. Skalny, J. y Tdros, M. E. "Retardation of Tricalcium Aluminate hydration by sulphates". **American Ceramic Society Journal** Vol. 60, No. 3-4, pp. 174-175, 1977.
11. Solano, J. **Notas del curso CE-697 H. Chemistry and physics of cement**. Dr. Diamond. Durdue University, 1979.

Vibradores para concreto

OZTEC Magon

LA CASA DEL CONSTRUCTOR

- Cabezotes intercambiables de 1 a $2\frac{1}{2}$ pulgadas
- 2 tipos: convencionales y de formaleta
- Eléctricos y de gasolina



San José
Frente al Cementerio Obrero
Teléfono: 22 48 66

HORARIO: Lunes a Viernes
7:30 – 11:30 am 1:30 – 6:00 pm
Sábados: 7:30 am – 12:00 m
AMPLIO PARQUEO

Liberia
50 m sur de la Gobernación
Tel.: 66 04 11