

## 1. Introducción

### 1.1. CEMENTO PÓRTLAND. DEFINICIÓN, FABRICACIÓN Y COMPONENTES

El cemento Pórtland es un conglomerante hidráulico; es decir, un material inorgánico finamente dividido que amasado convenientemente con agua forma una pasta que fragua y endurece en función de una serie de reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido, conserva su resistencia y estabilidad, incluso bajo el agua (UNE EN 197-1:2000). Se obtiene por molienda conjunta del clínker, de un regulador de fraguado, generalmente yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), y de adiciones tales como escorias vítreas de horno alto, cenizas volantes, esquistos calcinados, humo de sílice, puzolanas naturales, etc.

El clínker se obtiene mediante la cocción, hasta sinterización (temperaturas próximas a  $1500^\circ\text{C}$ ), de una mezcla homogénea de calizas y arcillas (crudo). Está formado por una mezcla de silicatos, aluminatos y ferritoaluminatos de calcio (Taylor, 1997). En el proceso de fabricación del clínker, las calizas aportan principalmente el óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) y las arcillas los óxidos de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Además se utilizan, respectivamente, arena, cenizas de pirita o caolín como correctores de las proporciones necesarias de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En el proceso de clinkerización, entre  $550$  y  $1.000^\circ\text{C}$ , se produce la deshidratación de las arcillas y posterior disociación en los correspondientes óxidos, así como la decarbonatación de las calizas. Entre  $1.000$  y  $1.250^\circ\text{C}$  tiene lugar la formación, por reacción en estado sólido, de los compuestos  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_2\text{AS}$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  y  $\text{C}_4\text{AF}$ . A temperaturas superiores a  $1.250^\circ\text{C}$  se forma, a velocidad lenta,  $\text{C}_3\text{S}$  por reacción en estado sólido entre el  $\text{C}_2\text{S}$  y el  $\text{CaO}$ . A  $1.338^\circ\text{C}$ , a partir del eutéctico del sistema cuaternario  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se produce la fusión parcial de  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ , junto con una porción de  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$  y  $\text{CaO}$ , formando una fase líquida que facilita el transporte de iones, incrementando la velocidad de formación de  $\text{C}_3\text{S}$ . De esta manera, entre  $1.400$  y  $1.450^\circ\text{C}$ , una parte del  $\text{C}_2\text{S}$  formado reacciona con la cal restante para producir  $\text{C}_3\text{S}$ , con cierta cantidad de iones en disolución sólida. El proceso se considera acabado cuando no queda  $\text{CaO}$  libre (Taylor, 1997).

La composición química del clínker de cemento Pórtland se muestra en la Tabla 1.

TABLA 1  
Composición química del clinker de cemento Pórtland

Óxidos	Proporción en el clinker
CaO	60-69 %
SiO <sub>2</sub>	18-24 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-8 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-8 %
MgO	1-5 %
Minoritarios (Óxidos de Ti, Zn, Na, K, Mn)	<8,5 %

La composición mineralógica del clinker de cemento Pórtland aparece en la Tabla 2.

TABLA 2  
Composición mineralógica del clinker de cemento Pórtland

Fases	% Peso
C <sub>3</sub> S	50-70 %
C <sub>2</sub> S	15-25 %
C <sub>3</sub> A	5-15 %
C <sub>4</sub> AF	5-15 %

El clinker también puede contener otras fases minoritarias tales como MgO (periclasa) y CaO libre, e incluso se pueden detectar en él sulfatos alcalinos, formados a partir del azufre que contienen las materias primas o los combustibles utilizados.

La fase mayoritaria del clinker de cemento Pórtland se denomina *alita*. Es una disolución sólida del silicato tricálcico, C<sub>3</sub>S, con incorporación de diferentes iones tales como Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, etc. El C<sub>3</sub>S puede presentarse con diferentes formas cristalinas polimórficas. Cuando se encuentra puro cristaliza en el sistema triclinico, pero con la incorporación de otros elementos, y a altas temperaturas, puede transformarse en monoclinico o romboédrico.

El silicato bicálcico, C<sub>2</sub>S, o *belita*, puede encontrarse en diferentes formas polimórficas ( $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$  o  $\gamma$ ), pero en el clinker se encuentra generalmente estabilizado en la forma metaestable  $\beta$  por la inclusión de iones extraños en la red cristalina (principalmente K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Al<sup>3+</sup>) (Taylor, 1997).

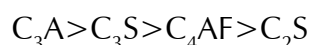
El C<sub>3</sub>A puede presentar diversas formas polimórficas: cúbica, ortorrómbica o monoclinica, no existiendo transformación entre ellas. La sustitución de átomos de calcio por iones alcalinos (Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>) o por otros iones (Si<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, etc.) cambia la simetría del cristal puro. En el clinker de cemento Pórtland esta fase se encuentra principalmente en las formas cúbica u ortorrómbica. De todas las fases mineralógicas que integran el clinker esta es la más reactiva frente al agua y la que tiene más influencia sobre la hidratación del cemento, a primeras edades.

La fase ferrítica es una disolución sólida de composición variable y fórmula:  $C_2A_{(1-x)}F_x$ , donde  $x$  puede variar desde 1 a 0,33, y con extremos comprendidos entre el  $C_2F$  ( $2CaO \cdot Fe_2O_3$ ) y el hipotético  $C_2A$  ( $2CaO \cdot Al_2O_3$ ), siendo el componente que más frecuentemente se encuentra en el clínker Pórtland el  $C_4AF$  y, en ocasiones, el  $C_6AF_2$ .

## 1.2. HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PÓRTLAND

La hidratación es una secuencia de reacciones químicas entre los componentes minerales del clínker, el sulfato cálcico y el agua. Estas reacciones se producen de manera simultánea, a diferentes velocidades e influenciándose unas sobre otras. Este proceso conduce finalmente al fraguado y endurecimiento de la pasta de cemento (Jawed *et al.*, 1983).

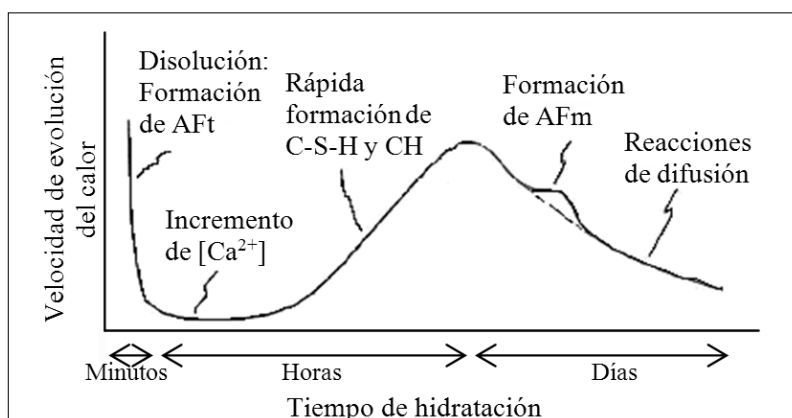
La velocidad de la reacción de hidratación de cada una de las fases del clínker de cemento Pórtland es diferente. El orden decreciente en reactividad es el siguiente:



Sin embargo, la reactividad de los cementos, aun teniendo una composición química y mineralógica similar, puede modificarse por: la historia térmica del clínker, su velocidad de enfriamiento, la finura del cemento, la temperatura de hidratación, la presencia de aditivos, etc.

Químicamente, la hidratación es un proceso complejo de disolución-precipitación, donde las fases anhidras del cemento dan lugar a la formación de compuestos que tienen solubilidades más bajas que los correspondientes minerales del clínker, produciéndose la precipitación de hidratos coloidales y cristalinos.

Las reacciones de hidratación del cemento son exotérmicas y pueden seguirse mediante calorimetría de conducción isoterma (véase Figura 1). La curva de evolución del calor del cemento Pórtland es similar a la del  $C_3S$ , al ser este el componente mayoritario del cemento (Jawed *et al.*, 1983; Odler, 1998).



**Figura 1.** Velocidad de evolución del calor durante la hidratación del cemento Pórtland.

De acuerdo con la curva y datos calorimétricos mostrados en la Figura 1, en el proceso de hidratación del cemento se pueden diferenciar los siguientes periodos:

- Periodo de preinducción: Cuando el cemento entra en contacto con el agua se produce una rápida disolución de los minerales del clínker (principalmente de  $C_3S$  y  $C_3A$ ), así como de los sulfatos presentes en el cemento. Las especies iónicas pasan a la fase líquida, produciéndose, por lo tanto, un aumento de la concentración de  $AlO_4^{5-}$ ,  $SiO_4^{4-}$  y  $Ca^{2+}$  y de los iones  $SO_4^{2-}$ , procedentes del yeso y los sulfatos alcalinos. En los primeros minutos se produce una hidratación inicial del  $C_3S$ , así como la formación de etringita  $C_6As_3H_{32}$  (Aft) por reacción del  $C_3A$  con el yeso y el agua. Durante este periodo se desprende una gran cantidad de calor.
- Periodo de inducción: A medida que la hidratación evoluciona, la velocidad de la misma disminuye de manera significativa durante unas horas. En este periodo, la concentración de iones  $Ca^{2+}$  en la fase líquida alcanza la sobresaturación y se inicia la nucleación y crecimiento del gel C-S-H y la formación y precipitación de portlandita,  $Ca(OH)_2$ . La concentración de iones  $SO_4^{2-}$  permanece constante, ya que la fracción consumida en la formación de etringita es reemplazada por la disolución progresiva del sulfato cálcico presente.
- Periodo de aceleración: El proceso de hidratación se acelera de nuevo y es controlado por la nucleación y crecimiento de los productos de hidratación. Se forman grandes cantidades de gel C-S-H, y la portlandita continúa precipitando, produciéndose un descenso de la concentración de iones  $Ca^{2+}$  en la disolución, lo que provoca una nueva aceleración en la velocidad de disolución del  $C_3S$ , y un aumento del calor desprendido. Debido a la formación masiva de etringita, la concentración de iones  $SO_4^{2-}$  empieza a descender. Es la etapa de intensificación de los procesos reactivos y en la que mayor cantidad de productos de reacción se forman.
- Periodo de deceleración: Se produce una disminución de las velocidades de reacción y la etringita puede transformarse en monosulfoaluminato cálcico hidratado, como consecuencia del descenso de la concentración de iones sulfato en disolución. En este periodo de deceleración, la hidratación del  $C_2S$  puede empezar a ser significativa. En esta última etapa, las partículas anhidras de los silicatos están rodeadas por una densa capa de hidratos y, por lo tanto, la velocidad de reacción pasa a estar controlada por la difusión de los iones a través de dicha capa. Se produce en esta etapa la condensación y densificación del gel C-S-H.

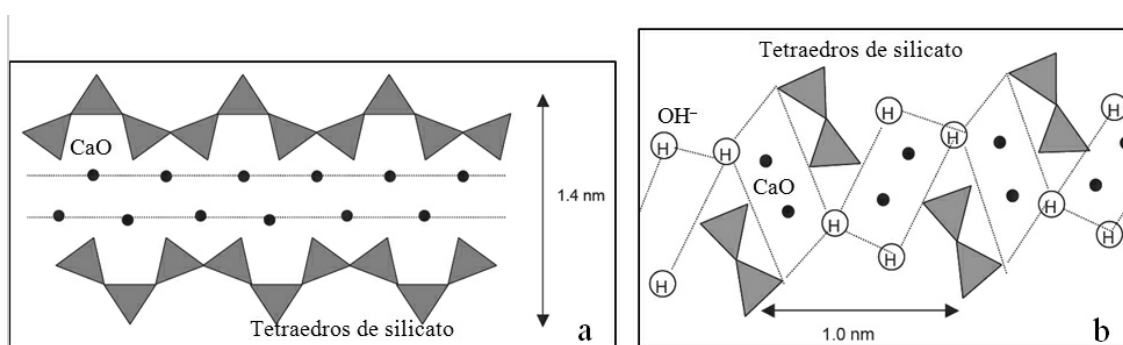
### 1.3. ESTRUCTURA DEL PRINCIPAL PRODUCTO DE HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PÓRTLAND: EL GEL C-S-H

El gel C-S-H se forma en la hidratación de los silicatos cálcicos ( $C_3S$  y  $C_2S$ ) del clínker del cemento Pórtland. Es el responsable de la durabilidad y de las elevadas resistencias alcanzadas por este cemento. En una pasta totalmente hidratada supone alrededor del 60% del total de los productos de hidratación formados. Es un compuesto prácticamente amorfo (muy baja cristalinidad), de elevada superficie específica y con una relación Ca/Si variable entre 1,2 y 2,1 (Richardson, 2008). La composición de este gel varía con el tiempo de hidratación y por eso se expresa con la fórmula genérica:  $xCaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ .

Según el modelo propuesto por Taylor (Taylor, 1986), el gel C-S-H tiene una estructura laminar desordenada, donde las diferentes capas tienen estructuras derivadas de 1,4 nm tobermorita ( $Ca_5Si_6O_{26}H_{18}$ ) (Figura 2.a) o de jennita ( $Ca_9Si_6O_{32}H_{22}$ ) (Figura 2.b). En dicha estructura las cadenas de silicatos son *dreierketten*, es decir, se repiten a intervalos de tres tetraedros. En la estructura de 1,4 nm tobermorita, dos de los

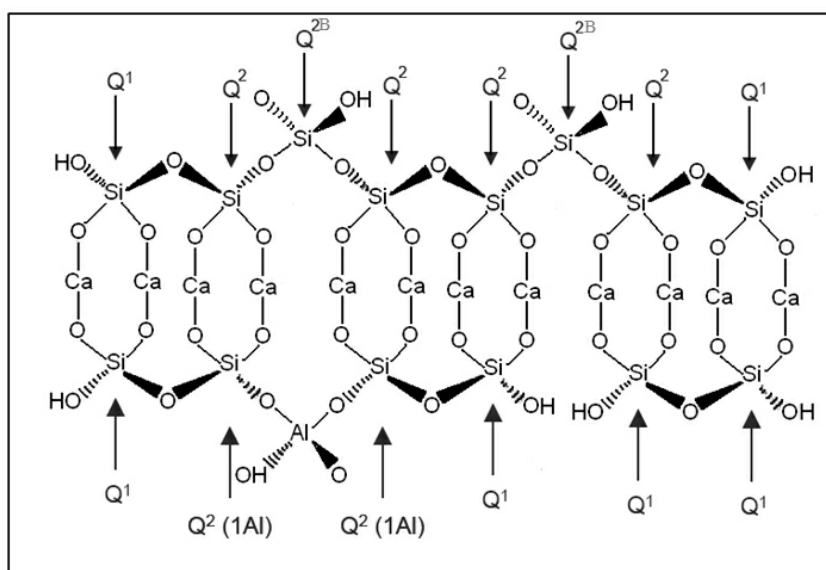
tetraedros comparten dos átomos de oxígeno con la lámina central de CaO, mientras que el tercer tetraedro no está unido a esta lámina central. La diferencia entre la estructura de 1,4 nm tobermorita y jennita está en que en esta última se sustituye un tetraedro por una fila de grupos  $\text{OH}^-$ . Esta sustitución origina una ondulación de las capas de Ca-O, donde algunos de los átomos de oxígeno son compartidos con los tetraedros (Chen *et al.*, 2004).

Cada cadena de silicatos está constituida por  $(3n-1)$  tetraedros, siendo  $n$  un número natural que se corresponde con el número de unidades tetraédricas individuales. En la pasta de cemento Pórtland las unidades de aniones tetraédricas  $n$  suelen formar cadenas de 2 hasta 5 eslabones.



**Figura 2.** a) Estructura de la 1,4 nm tobermorita; b) estructura de la jennita.

Por otro lado, Richardson y sus colaboradores propusieron un modelo de gel C-S-H similar al de Taylor, pero estos autores asumieron que el  $\text{Al}^{3+}$  u otros cationes trivalentes podían sustituir al  $\text{Si}^{4+}$  en los tetraedros puente y que el balance de cargas era posible por la incorporación de cationes alcalinos o de iones  $\text{Ca}^{2+}$  entre las capas (Figura 3) (Richardson *et al.*, 1993).



**Figura 3.** Estructura del gel C-S-H.

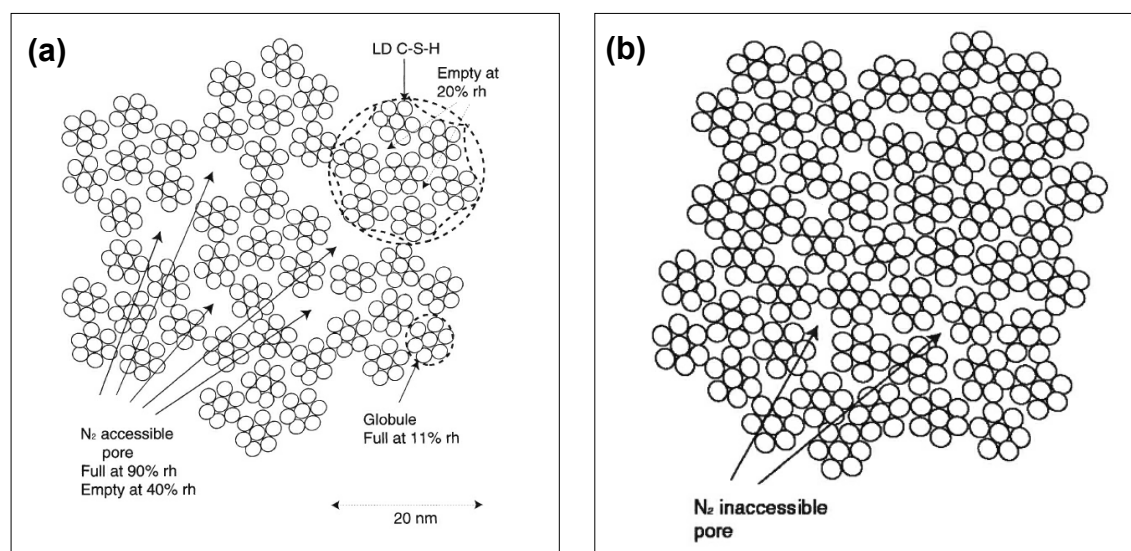
La nomenclatura para los enlaces del silicio presentada en la Figura 3 se utiliza, entre otras técnicas, en resonancia magnética nuclear (RMN), donde:  $Q^0$  representa a un tetraedro de  $[\text{Si}(\text{OH})_4]$  aislado en forma de monómero,  $Q^1$  de final de cadena,  $Q^2$

tetraedro intermedio de cadena,  $Q^{2B}$  tetraedro puente,  $Q^3$  tetraedro en un plano y  $Q^4$  en una estructura tridimensional.

Como se ha comentado anteriormente, el Al puede sustituir al Si, especialmente en los tetraedros puente, dando lugar a las unidades  $Q^2(1Al)$ .

A su vez, Jennings (Jennings, 2000, 2008) propuso un modelo estructural del gel C-S-H, que indica la existencia de ciertas partículas esféricas formadas por unidades de gel o glóbulos (quasi esferas de 5 nm de diámetro). Estos glóbulos están formados por láminas de tobermorita y/o Jennita, que se empaquetan irregularmente. Estos glóbulos pueden agregarse, dependiendo del grado de empaquetamiento de los mismos, para formar un gel de baja densidad (LD) o uno de alta densidad (HD).

En la Figura 4 se muestra la representación ideal de este modelo en dos dimensiones. Los glóbulos se empaquetan para formar el LD C-S-H y el HD C-S-H. El primero corresponde a un empaquetamiento menos denso de las partículas (28% de porosidad 4-20 nm) y en el segundo, las partículas presentan un empaquetamiento más denso (13% de porosidad 1-4 nm) (véase Figura 4b). Los espacios entre las pequeñas unidades, que forman los glóbulos, son los poros interlaminares y los espacios entre glóbulos son los poros del gel. Los espacios entre partículas de alta y baja densidad son los poros mayores del gel. El gel HD correspondería al gel *inner* (gel que se forma en las zonas de reacción de los granos o cristales de  $C_3S$ ); y el gel LD corresponde al gel *outer* (gel que se forma originalmente en los poros de agua).



**Figura 4.** Representación esquemática 2D de a) gel C-S-H de baja densidad (LD), b) gel C-S-H de alta densidad (HD) (Jennings, 2000).

#### 1.4. CAUSAS DE DETERIORO DE LA PASTA DE CEMENTO PÓRTLAND

Las pastas, morteros y hormigones de cemento Pórtland son materiales porosos, vulnerables a los ataques químicos o físicos por parte de agentes agresivos (LEA'S, 2004, Glasser *et al.*, 2008). El resultado de estos ataques es la descomposición de los materiales, caracterizada por una pérdida de masa y de consistencia que conlleva un aumento de la porosidad y pérdida de resistencias mecánicas, con el deterioro y consiguiente colapso del material. Existe una gran variedad de agentes causantes de este

tipo de daño, agentes de tipo físico como la erosión/abrasión y las temperaturas extremas (Metha, 1986) y de tipo químico como el agua, el  $\text{CO}_2$  y el ataque por sulfatos (Skalny *et al.*, 1996), la reacción árido/álcali (Davis and Oberholter, 1988), así como la corrosión de las armaduras metálicas (Page 1975). En la gran mayoría de estos ataques (sobre todo en los de tipo químico) el agua juega un papel muy importante, ya que, es un medio ideal para el transporte de los agentes agresivos al interior de los materiales cementantes. De hecho, el agua es una de las causas principales de deterioro de las pastas de cemento Pórtland (Saito *et al.*, 1992).

La solubilidad en agua de las fases hidratadas del cemento ha sido estudiada por numerosos autores (Atkins *et al.*, 1992, Chen *et al.*, 2004, Perkins y Palmer, 1999, Maltais *et al.*, 2004, Matschei *et al.*, 2007, Glasser *et al.*, 2008), y se presenta, a continuación, en orden decreciente:

$$S_{\text{Ca(OH)}_2} > S_{\text{AFm}} > S_{\text{Friedel's salt}} > S_{\text{AFt}} > S_{\text{C-S-H}}$$

Una de las principales formas de ataque de la pasta de cemento es la descalcificación de sus principales productos de reacción. La primera fase en disolverse o descalcificarse es la portlandita ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) que, tras su ataque, forma o bien sales solubles o bien carbonatos cálcicos que precipitan, a su vez, en los poros del material. Si el ataque externo continúa se puede producir la descalcificación de la etringita y del gel C-S-H, dando lugar a sales solubles de calcio e hidróxidos de aluminio procedentes de la descomposición de la etringita, y compuestos de Ca y Si hidratados con una baja relación Ca/Si o incluso geles de sílice cuando el gel C-S-H es la fase atacada (Puertas *et al.*, 2012, Harris *et al.*, 2002, Haga *et al.*, 2005).

El proceso de descalcificación se describe normalmente por disolución de la portlandita y el gel C-S-H en sistemas de cemento hidratado expuestos al agua pura, incluso puede observarse disolución en otros medios tales como el agua de mar. Estos compuestos hidratados se descomponen debido a la lixiviación de iones (principalmente  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$ ) desde la solución de los poros del cemento, conocida por *pore solution*, al medio externo. El fenómeno afecta típicamente a estructuras que han estado o pudieran estar en contacto con aguas puras y ácidas durante largos periodos de tiempo: presas, tuberías, instalación de acondicionamiento de residuos radiactivos, etc. La química del ataque ha sido descrita por Dow and Glasser (Dow and Glasser, 2003).

Las consecuencias de la lixiviación iónica son un incremento de la porosidad y permeabilidad y una pérdida de las resistencias mecánicas de los materiales de cemento.

Dado que la descalcificación en pastas, morteros y hormigones es un proceso muy lento, se llevan a cabo, a nivel de laboratorio ensayos acelerados para estudiarlo en profundidad y obtener resultados en menor tiempo. Existen diversos métodos, por ejemplo, Saito *et al.* (Saito *et al.*, 1992) el empleo de agua desionizada y gradientes eléctricos para acelerar el proceso, así como la utilización de ácidos orgánicos. Un método de descalcificación muy efectivo es la lixiviación en una disolución concentrada de nitrato amónico (Heukamp *et al.*, 2001). Con este método, se obtiene la descalcificación del gel C-S-H en pocos días, mientras que de forma natural se emplearían varios años.

Otros autores estudiaron el efecto de la descalcificación en la microestructura y el área superficial de pastas de cemento Pórtland blanco y en pastas de silicato tricálcico

co, también por medio de lixiviación en disoluciones de nitrato amónico concentrado (Thomas *et al.*, 2004). Tanto la microestructura como el área superficial fueron medidas empleando dispersión de neutrones de ángulo bajo (SANS) y adsorción de nitrógeno. Los autores encontraron que los valores de SANS para el volumen fractal de la fase gel C-S-H aumentaban significativamente con la lixiviación y el área superficial total por unidad de volumen, medida con esta misma técnica, se duplicaba cuando la relación Ca/Si disminuía de 3,0 a 1,0 por dicho proceso. El área BET de las pastas de cemento blanco aumentaba también con la descalcificación, aunque no de forma muy acusada.

Al igual que en el caso anterior, en estudios de la retracción por descalcificación de pastas de silicato tricálcico, de cemento Pórtland blanco y pastas mixtas de este cemento con un 30% de humo de sílice, se emplearon disoluciones de nitrato amónico para favorecer la lixiviación (Chen *et al.*, 2006). Encontraron que las pastas sufrían una retracción importante e irreversible, como resultado de la descalcificación, particularmente cuando la relación Ca/Si del gel C-S-H era menor que 1,2. Esto coincide con cambios estructurales en el gel C-S-H, tales como una mayor polimerización de los silicatos y una mayor densificación del material. Los autores proponen que la retracción observada se debe inicialmente a esos cambios estructurales en el gel C-S-H, a relaciones Ca/Si de 1,2 y finalmente a la descomposición del gel C-S-H en gel de sílice. Además de esto, la pasta mixta (cemento blanco con 30% de humo de sílice) presenta una retracción mayor que las pastas de cemento blanco puro y menores valores iniciales de Ca/Si en el gel C-S-H.

Se han realizado ensayos de nanoindentación para estudiar dos tipos de gel C-S-H en pastas de cemento sin tratar y pastas lixiviadas con una disolución de nitrato amónico concentrada (Constantinides and Ulm, 2004). Estos autores estudiaron el papel desempeñado por estas fases en las propiedades elásticas de los materiales con base cemento. Encontraron que: i) las propiedades mecánicas se veían menos afectadas por la lixiviación en los geles de alta densidad que en los de baja, ii) el volumen ocupado por las dos fases en la matriz de C-S-H no resultaba afectado por la lixiviación del calcio.

Estudios posteriores (Gaitero *et al.*, 2008) encontraron que la adición de nanopartículas de sílice disminuía la lixiviación del calcio en pastas de cemento, produciéndose un aumento de la resistencia de alrededor de un 30% en pastas curadas y sobre un 100% en especímenes lixiviados, aumentando a su vez la longitud promedio de las cadenas de silicatos en el gel C-S-H. La degradación, en términos de porosidad y de cantidad de calcio perdido, también se reduce significativamente.

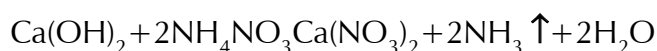
Un gran número de autores han estudiado y modelizado la lixiviación del Ca en cementos, desarrollando modelos basados en la disolución de pastas de cemento para evaluar la composición de las fases líquidas y sólidas (Berner, 1992) y (Faucon *et al.*, 1997), considerando que el mecanismo de transporte por los materiales lixiviados era la difusión (Carde *et al.*, 1996) y (Adenot, 1992), o proponiendo un modelo dual que conjugaba la difusión con la disolución/precipitación de la fase sólida (Garrabrants *et al.*, 2003). La lixiviación del calcio se considera, en general, envuelta en un proceso de difusión-disolución con frentes de disolución que se extienden por la estructura (Heukamp *et al.*, 2001).

Como se ha comentado anteriormente, hay autores que han estudiado el proceso de descalcificación del  $C_3S$  o de cementos blancos, pero no existen estudios comparativos entre las pastas de cemento con diferente composición mineralógica y distintos



contenidos de calcio. En el presente trabajo se ha estudiado de forma comparativa el comportamiento frente a la descalcificación de un  $C_3S$ -triclínico, un cemento gris (OPC) y uno blanco (WOPC). Estas siglas se emplean habitualmente en la bibliografía y corresponden a los nombres de Ordinary Portland Cement y White Ordinary Portland Cement, respectivamente.

Se ha utilizado como método de ataque ácido el descrito por los autores antes citados (Heukamp *et al.*, 2001), es decir, empleando una disolución de nitrato amónico concentrado. Este método consiste en la inmersión de las probetas en una disolución de  $NH_4NO_3$  6M durante diferentes periodos de tiempo. La reacción principal que tiene lugar es:



La portlandita es la primera fase cristalina en ser atacada, después se produce la descalcificación del gel C-S-H. Esta reacción se ve favorecida por la alta solubilidad del nitrato amónico (680 g/kg a 20° C), el cambio de estado de líquido a gas, del  $NH_3$  y la gran solubilidad del nitrato cálcico (121.2 g/100 cm<sup>3</sup> en agua fría).

El equilibrio entre amonio ( $NH_4^+$ ) y amoniaco líquido ( $NH_{3aq}$ ) se establece como:

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_{3aq} + H_3O^+ \quad ; \quad \frac{|NH_{3aq}| |H^+|}{|NH_4^+|} = 10^{-pka}$$

Donde  $|NH_{3aq}|$ ,  $|H_3O^+|$  y  $|NH_4^+|$  son las actividades de las respectivas especies químicas. El pH en el cual las concentraciones de amonio y amoniaco son iguales coincide con el  $pK_a$  del amonio (9,25). Por lo tanto, a valores de pH inferiores a 9,25, la disolución siempre contiene más amonio que amoniaco.

Durante la reacción de lixiviación, el medio alcalino induce la disociación del amonio que se encuentra en los poros de los materiales en forma de amoniaco e iones  $H_3O^+$ . Estos  $H_3O^+$  reaccionan con los  $OH^-$ , reduciendo la actividad de estos (Adenot *et al.*, 1992) y favoreciendo la descomposición de la portlandita. Por el contrario, a  $pH > 9,25$  la pérdida de amonio disminuye la concentración de calcio en el equilibrio y consecuentemente todo el proceso de lixiviación. Por ello, el pH del medio debe ser medido durante los ensayos.

## 2. Objetivo

El objetivo del presente trabajo es describir el proceso de deterioro por descalcificación del cemento Portland. Para ello se ha realizado un estudio comparativo del comportamiento de dos pastas de cemento, una de cemento gris (OPC) y otra de cemento blanco (WOPC) y una fase sintética,  $C_3S$  triclínico, frente a un proceso agresivo de descalcificación y lixiviación con disoluciones de nitrato amónico. Estos materiales utilizados tienen diferente composición mineralógica y distintos contenidos de  $Ca^{2+}$ , y se pretende conocer si esas diferencias afectan a su comportamiento frente al proceso de descalcificación, tras el ataque con la disolución concentrada de nitrato amónico.

El estudio se ha realizado utilizando diferentes técnicas de caracterización de las muestras (pastas), antes y después del proceso de interacción con la disolución agresiva de nitrato amónico.