

## PETROGRAFIA DEL CLINKER DE CEMENTO PORTLAND

*Contribución al conocimiento microscópico del clinker de cemento portland y fenómenos de su hidratación*

P O R

**Dra. Josefa G. de Peláez**

**SUMARIO:** El clinker y su relación con las rocas metamórficas. — Estructura del clinker. — Composición química de los componentes del clinker. — Composición de algunos minerales y su posible relación con alita y celita. — Acción del agua sobre el cemento portland. — Relación entre los productos del fraguado y las zeolitas. — Sílice hidráulica. — Conclusiones.

### EL CLINKER Y SU RELACIÓN CON LAS ROCAS METAMÓRFICAS

Si se observa con microscopio una lámina delgada de clinker, notamos que no es una sustancia homogénea (Fig. 1). En una pasta pardoverdosa se destacan secciones incoloras, muy refringentes, con contornos hexagonales o rectangulares más o menos regulares. La preparación tiene el aspecto de una roca, pareciéndose a una diabasa, donde aparecen los cristales de plagioclasa y el olivino rellenando los espacios dejados por el feldespato que ha cristalizado primero.

Trátase, por consiguiente, de una sustancia mineral en estado cristalino y diferenciada por lo menos en dos compuestos con propiedades ópticas distintas. Es una roca producida artificialmente.

Se sabe que el cemento portland se obtiene calentando fuertemente una mezcla pulverizada y convenientemente dosificada de cal-

cáreos muy puros y arcilla. El carbonato de calcio se descompone hacia los 800°C. en óxido de calcio y anhídrido carbónico y entre 1400° ó 1500° el óxido se combina con la sílice y la alúmina de la arcilla para formar las escorias que llamamos *clinker*.

Las condiciones en que se realiza el proceso químico con el empleo de hornos giratorios modernos, donde la mezcla se somete poco

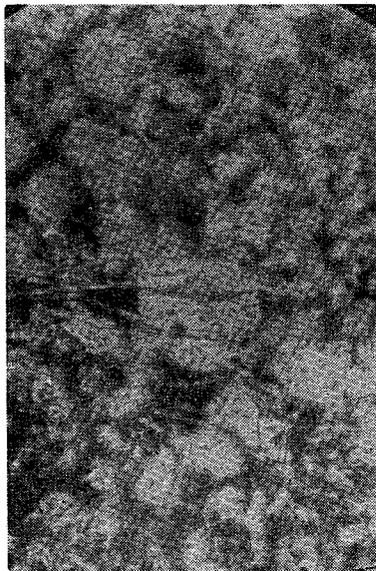
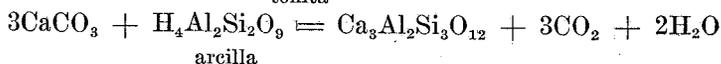
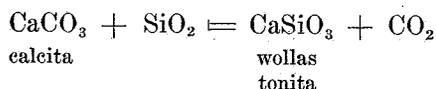


FIGURA 1. — Cristales de alita (elementos claros) en clinker normal. Aumento 240. Nícoles II.

a poco a temperaturas más elevadas hasta un momento en que temperatura y presión se mantienen constantes durante cierto tiempo, permite a las partículas de la materia una conveniente orientación para lograr las estructuras cristalinas que caracterizan al clinker, capaz de dar un buen cemento portland.

Veamos lo que ocurre en la naturaleza: la Litología dice que *metamorfismo* es la transformación de carácter químico y estructural que sufre una roca con posterioridad a su formación, sin que se destruya la masa total. Por efecto de las elevadas temperaturas

que acompañan a las efusiones magmáticas, los calcáreos arcillosos pueden transformarse en los siguientes minerales: granate, vesubiana, wollastonita, diópsido, tremolita, zoicita, epidoto, plagioclasas, et. Tiene lugar un proceso de metamorfismo termal que podríamos relacionarlo con el que origina al clinker y que explicarían las siguientes fórmulas (1):



Con las mezclas que se echan al horno para obtener el clinker, los industriales imitan la composición de los calcáreos arcillosos que dieron por calcinación los primeros productos hidráulicos que se llamaron cementos naturales. Relacionemos ahora ese metamorfismo que provoca el hombre sometiendo la mezcla de rocas a elevadas temperaturas y acelerando el proceso con la pulverización del material y comparemos con las modificaciones que sufren esas mismas rocas en la naturaleza, por efecto del calor que llega desde las capas profundas de la Tierra durante las efusiones magmáticas.

Estudiando los minerales que se forman como consecuencia del metamorfismo térmico de los calcáreos arcillosos y comparándolos con los compuestos, también en estado cristalino del clinker y reflexionando sobre las condiciones en que estas substancias se han formado, posiblemente se llegará a conclusiones sencillas y prácticas, de interés industrial y científico.

#### ESTRUCTURA DEL CLINKER

En 1887, H. Le Chatelier fué el primer investigador que utilizó el microscopio para estudiar la estructura del clinker de cemento portland y se licitó a considerar los caracteres morfológicos

(1) F. RINNE. — *La Science des Roches*, pág. 303.

de los componentes observados en láminas delgadas y con luz ordinaria. Más tarde (1897) Törnebohm, en un prolijo estudio petrográfico, propone los nombres, hasta hoy adoptados, de los constituyentes del clinker.

Las observaciones a que se refiere este trabajo, se han hecho sobre clinker normal cuyo análisis químico es el siguiente:

Sílice total ( $\text{SiO}_2$ ) .....	22,42 %
Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) .....	6,02 "
Oxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) .....	2,30 "
Cal ( $\text{CaO}$ ) .....	64,90 "
Magnesia ( $\text{MgO}$ ) .....	3,97 "
Anhídrido sulfúrico ( $\text{CO}_2$ ) .....	no contiene
Alcalis .....	0,15 %
Pérdidas al fuego .....	0,24 "

En las preparaciones microscópicas de clinker de esta composición, se han observado elementos cristalinos incoloros, con contornos casi hexagonales o rectangulares y hábito prismático, a los que Törnebohm designó con el nombre de *alita* (Fig. 2). Los espacios que dejan estos cristales están ocupados por una substancia también en estado cristalino pero sin forma propia y de color pardo verdoso, a la que el mismo autor denominó *celita*.

Las secciones de clinker "no cocido", se presentan como una masa parda, homogénea, mientras en las láminas de clinker "recocido" es evidente la formación de una substancia en estado vítreo y los ángulos de los cristales de alita aparecen redondeados y dan la impresión de refundidos en el magma.

Es tan característica la preparación microscópica de un clinker normal, en la que se destaca la mayor proporción de alita bien cristalizada, que puede constituir un método para determinar la calidad del producto.

El análisis petrográfico de estos componentes cristalinos del clinker, ha dado los siguientes datos: *Alita* (Fig. 3), preséntase en cristales incoloros, con hábito prismático achatado, contornos en general irregulares, pero es fácil observar individuos con forma de

— 981 —

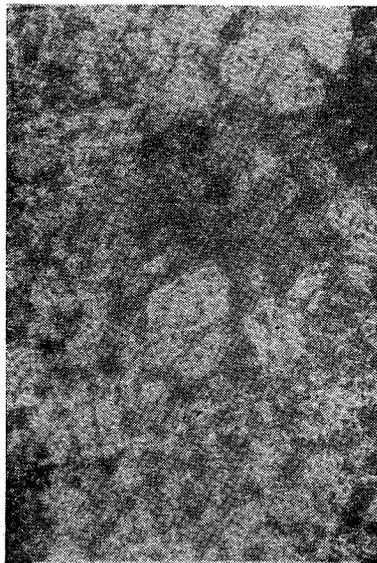


FIGURA 2. — En el centro de una preparación de clinker normal, un cristal de alita con contornos regulares. Aumento 240. Nícoles II.

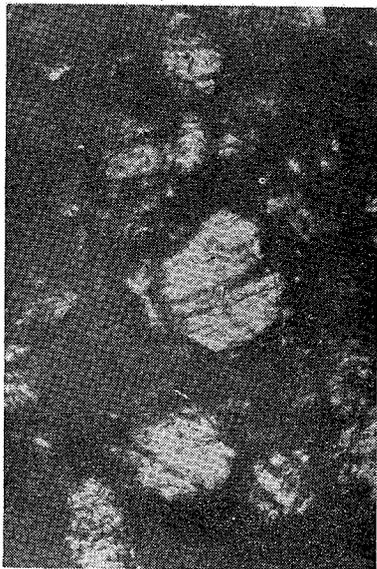


FIGURA 3. -- Cristales de alita con hábito prismático achatado. En clinker normal. Aumento 500. Nícoles +.

hexágonos o de rectángulos. Relieve acentuado; refringencia elevada y clivaje según el alargamiento (fig. 4). Con nicoles cruzados, alita presenta birrefringencia muy débil. Las secciones alargadas o rectangulares, son más claras que las hexagonales y la extinción es paralela al alargamiento que coincide con la dirección de vibración  $\gamma'$ . Es muy difícil conseguir figuras de interferencia a causa



FIGURA 4. — Cristales de alita mostrando las líneas de clivaje. Aumento 500. Nicoles  $\perp$ .

de la débil birrefringencia y sólo en secciones rectangulares se ha observado pocas veces la salida de un eje óptico, con lo que se ha podido comprobar su carácter biáxico y negativo.

La *celita* preséntase, según se dijo, como una masa cristalina de color pardo amarillento hasta pardo verdoso, que une los cristales incoloros de alita. Por consiguiente, no tiene contornos propios y esto dificulta la determinación de algunas propiedades ópticas. Se observan líneas oscuras como grietas, irregularmente distribuidas y que no pueden interpretarse como líneas de clivaje. Entre

nicos cruzados se ha observado birrefringencia elevada y no ha sido posible distinguir figuras de interferencia.

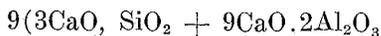
Los otros componentes citados por Törnebohm, *belita* y *felita*, no se han observado en el material disponible.

#### COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS COMPONENTES DEL CLINKER

Nos referiremos ahora a la posible composición química de los componentes esenciales del clinker.

Algunas de las fórmulas y propiedades que los investigadores atribuyen a *alita*, son las siguientes:

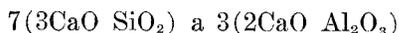
Para Le Chatelier, el principal, pero no el único constituyente hidráulico sería el silicato tricálcico,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Este compuesto correspondería al denominado *alita* por Törnebohm. Este autor le asigna la fórmula:



y sostenía que era un compuesto complejo.

W. Michäelis dice que el silicato tricálcico no existe como componente del clinker, pero que el constituyente hidráulico es una solución sólida de CaO en silicatos y aluminatos menos básicos.

Clifford Richardson explica la constitución del clinker del siguiente modo: si hay presente una cantidad suficiente de cal, ésta debe formar  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  y  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ; si el aluminato se disuelve en el silicato tricálcico, se forma *alita* y no *celita*. Para este autor, la proporción relativa de *alita* y *celita*, depende de la relación entre sílice y alúmina presentes en la mezcla y el grado de basicidad, manteniéndose la estructura con la siguiente relación:



La teoría de las soluciones sólidas es sostenida también por E. D. Campell, A. H. White, Hendrickx, H. Kühn, W. Dyckerhoff y otros investigadores. Wilhelm Michäelis dice que *alita*, el constituyente con mayor contenido de cal, que se forma al calor blanco, es

el primer compuesto que cristaliza y lo considera como una *mezcla isomorfa* de óxido de calcio, aluminato de calcio y silicato de calcio. Pero los componentes que tienen que formar esa mezcla isomorfa, cristalizan en distintos sistemas, como demuestran los siguientes datos:

Oxido de calcio (CaO),	cristaliza en el sistema	cúbico		
Aluminatos de calcio:				
3CaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	''	''	''	''
CaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	''	''	''	monoclínico
Silicatos de calcio:				
CaO SiO <sub>2</sub> .....	''	''	''	''
3CaO 2SiO <sub>2</sub> .....	''	''	''	rómbico
2CaO SiO <sub>2</sub> .....	''	''	''	triclínico
3CaO SiO <sub>2</sub> .....	''	''	''	monoclínico?

M. J. M. Jaspers (<sup>2</sup>), en un estudio detenido sobre "la constitución química del cemento portland", dice que considerando los caracteres ácidos y básicos del cemento portland y la temperatura elevada a que se efectúa la cocción, es de suponer que los elementos de este cemento no se encuentran en forma de óxidos libres, sino de combinaciones; y que sabiendo por los estudios microscópicos que el clinker es un sistema heterogéneo, se debe recurrir a leyes físico-químicas concernientes al equilibrio de los sistemas heterogéneos, para estudiar la constitución del cemento. Considerando los sistemas binarios CaO - SiO<sub>2</sub> y CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> llega a la conclusión de que sólo los compuestos 2CaO SiO<sub>2</sub>, 3CaO SiO<sub>2</sub>, 3CaO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y a veces 3CaO 5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son los constituyentes del cemento portland y poseen propiedades hidráulicas.

Los investigadores han preparado en el laboratorio muchos silicatos y numerosas interpretaciones han tratado de poner de acuerdo la práctica industrial y la teoría. Las más variadas fórmulas tratan de explicar el equilibrio de los elementos que forman las dos estructuras cristalinas que descubre el microscopio, a las que

(2) *Revue de materianx de construction et de travaux publics.* (Agosto, 1936.

distinguiamos con los nombres de alita y celita. El estado cristalino de estas dos substancias nos demuestra su grado de equilibrio. Sabemos que para obtener estas substancias cristalizadas han debido asociarse convenientemente las siguientes agrupaciones de átomos:  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que son constituyentes principales de los calcáreos y de las arcillas que se utilizan para preparar el clinker. Sabemos también que el clinker, en condiciones especiales, puede formar con el agua una substancia de cierta consistencia y bastante estable a la acción físico-química de la atmósfera.

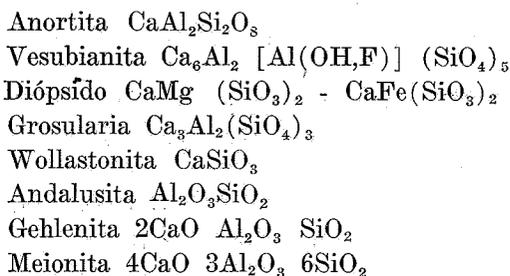
Por otra parte, la estructura del clinker es simple. El microscopio pone en evidencia dos constituyentes esenciales: *alita*, que se separa primero durante la diferenciación de ese magma que origina el clinker y *celita* que llena los espacios dejados por alita y se presenta también en estado cristalino. Se conocen las propiedades ópticas de estos elementos del clinker y sabiendo que su estado cristalino nos indica una composición química definida, se quiere expresarla por una fórmula. Esto tampoco sería una cuestión difícil, ya que en el laboratorio se han realizado análisis muy complicados y se ha llegado a fórmulas exactas, pero hay que tener presente los fenómenos del "fraguado" y la cuestión ha planteado dudas y a ello se debe tantas interpretaciones teóricas y tantas fórmulas.

Es posible que observaciones y reflexiones más prolijas sobre la génesis de los minerales, nos conduzcan a explicaciones más sencillas y más claras en lo que se refiere a la naturaleza de los elementos estructurales del clinker y a los fenómenos de fraguado.

#### COMPOSICIÓN DE ALGUNOS MINERALES Y SU POSIBLE RELACIÓN CON ALITA Y CELITA

Hemos comparado al clinker con una roca metamórfica producida por una acción térmica. Ahora busquemos en la naturaleza los minerales de formación secundaria que se han originado por efecto de temperaturas que se suponen equivalentes a las que se producen en los hornos de cemento, actuando sobre calcáreos arci-

illosos. En estas condiciones podrían formarse los siguientes minerales:



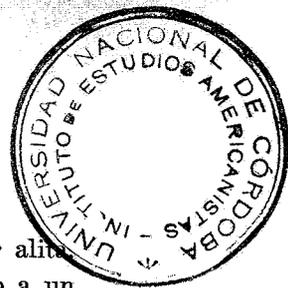
De estos minerales, los que se aproximan más a la composición atribuida a alita y celita y por sus propiedades ópticas, son gehlenita y anortita.

Según los estudios de los equilibrios de los sistemas heterogéneos, en un sistema ternario  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , pueden originarse dos combinaciones, la *gehlenita*, estable a su temperatura de fusión,  $1590^\circ\text{C}$ . y la *anortita* que se forma a  $1550^\circ\text{C}$ .

Estos compuestos no tienen propiedades hidráulicas capaces de ser comprobadas en condiciones ordinarias de temperatura, presión, humedad, etc., pero pensemos en lo que ocurre en la naturaleza cuando los feldespatos, en un estado especial, no sólo se transforman en caolín sino también en otros productos cristalinos (zeolitas) que pueden servirnos para interpretar los fenómenos de fraguado.

Sabemos que el clinker, para ser utilizado como material cementante, se pulveriza y se conserva especialmente a fin de que sus componentes no sufran alteraciones que modifiquen sus propiedades hidráulicas. El clinker está formado, pues, por dos compuestos de sílice, alúmina, óxido de calcio y menor proporción de óxido férrico y magnesia; dos compuestos definidos porque se presentan cristalizados, pero poco estables porque en presencia del agua dan lugar, inmediatamente a otros productos.

Alita, el elemento mineral que primero se separa en el magma, sería un alumosilicato de calcio con gran proporción de óxido



— 987 —

de calcio, y celita, que ha ocupado los espacios dejados por alita sería un alumosilicato de calcio, hierro y magnesio, parecido a un diópsido. Estos componentes, si hemos de comparar sus productos de hidratación con las zeolitas, deben tener moléculas muy semejantes a las de los feldespatos.

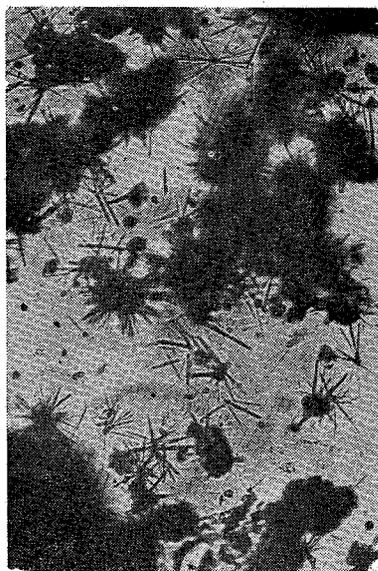


FIGURA 5. — Aguja formada al hidratar polvo de 10 a 25 micrones. Aumento 500.

#### ACCIÓN DEL AGUA SOBRE EL CEMENTO PORTLAND

A fin de explicar los fenómenos de “presa” o “fraguado”, que dan como resultado un producto bastante estable a los agentes atmosféricos y a los cambios de temperatura, se han realizado una serie de observaciones microscópicas, con polvo de cemento microtamizado. Se ha utilizado cuatro tipos de polvos: de menos de 10 micrones, de 10 a 25 micrones, de 25 a 40 micrones y de 40 a 88 micrones. Las preparaciones se hicieron con pequeña cantidad

de polvo, exceso de agua y rodeando el cubreobjeto con parafina para evitar la evaporación del líquido.

Se han hecho las siguientes observaciones: después de poner el polvo de cemento en contacto con el agua, los granos comienzan a perder su aspecto cristalino, se vuelven turbios, se hinchan y con fuerte aumento se advierte la formación de agujas en la superficie de los granos (Fig. 5). Al cabo de dos o tres horas, los granos se cubren de agujas, cuyo largo depende de la proporción

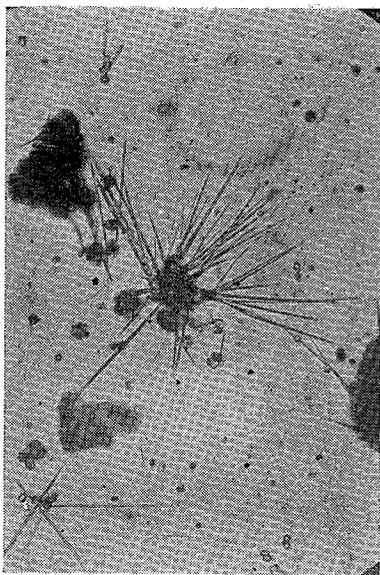


FIGURA 6. — Agujas formadas en exceso de agua con polvo de 10 a 25 micrones. Aumento 500.

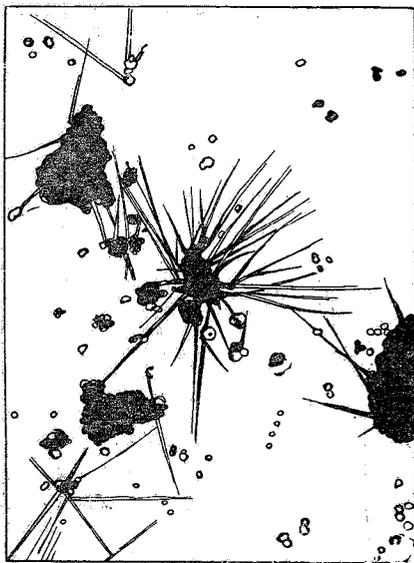


FIGURA 6 bis. — Dibujo que destaca la disposición de las agujas en la microfotografía

de cemento y agua. Cuando hay pocos granos y exceso de agua, las agujas son largas (Fig. 6).

Las mismas preparaciones examinadas después de tres días y con gran aumento, presentaron las agujas transformadas en finísimas hileras de partículas dando conjuntos granulares con tendencia a la simetría hexagonal (Figs. 7 y 8).

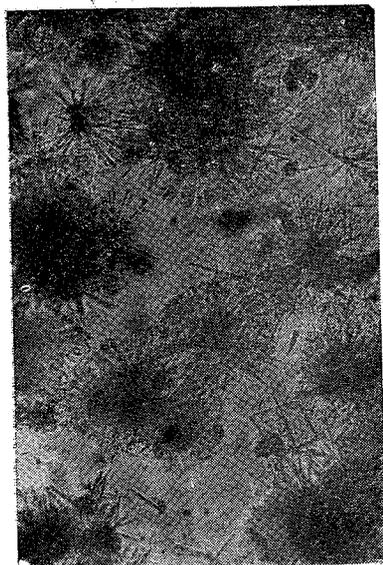


FIGURA 7. — Esferolitos que después de tres días de formados presentan granulaciones. Polvo de 10 a 25 micrones. Aumento 500.

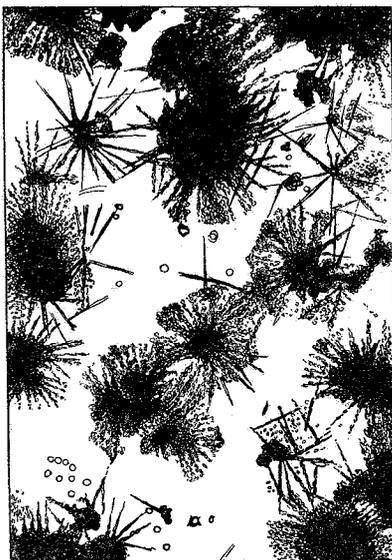


FIGURA 7 bis. — Dibujo sobre la microfotografía para destacar la tendencia a la simetría hexagonal.

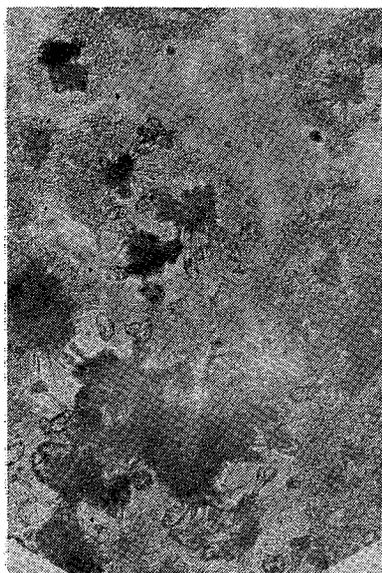


FIGURA 8. — Esferolitos transformados después de tres días en finas granulaciones. Polvo 10 a 25 micrones. Aumento 500.



FIGURA 8 bis. — Dibujo sobre la microfotografía para destacar detalles de la orientación de las agujas.

Con polvo de 40 a 88 micrones y exceso de agua, en muchas ocasiones y con tiempos de hidratación que variaron entre dos y

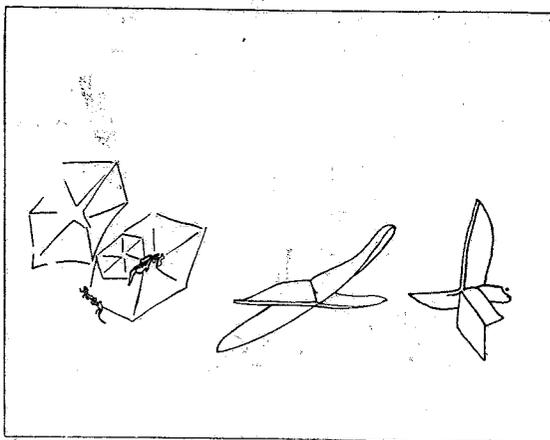


FIGURA 9. — Figuras de cristales formados en exceso de agua, con polvo de 40 a 88 micrones.

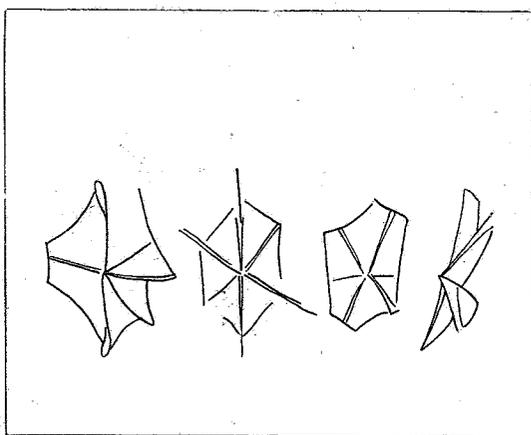


FIGURA 10. — Cristales formados en exceso de agua, con polvo de cemento de 40 a 88 micrones.

cuarenta y ocho horas, se observaron las figuras que muestran los dibujos (Figs. 9 y 10). Las agujas se presentaron desarrolladas en

planos que se cortan en ángulos de 30, 60 y 120 grados o en figuras hexagonales con agujas que se cortan en el centro del polígono.

Las microfotografías (Figs. 11, 12, 13 y 14), aunque poco felices, documentan la apreciación de esas figuras cristalinias.

Antes de pretender interpretar los fenómenos de lo que llamaremos “hidratación del cemento”, es necesario hacer una síntesis de los estudios realizados.

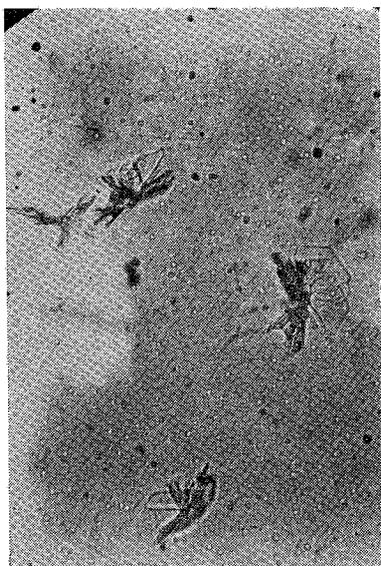


FIGURA 11. — Figuras hexagonales de cristales formados con polvo de 25 a 40 micrones. Diámetro 500.



FIGURA 11 bis. — Dibujos sobre la microfotografía para destacar las figuras hexagonales.

Las primeras observaciones hechas por Le Chatelier, dan a conocer la formación de silicatos hidratados cristalinios. Más tarde, W. Michäelis asigna gran importancia a las substancias coloidales que intervienen en el fenómeno y con este motivo se ponen en discusión la teoría cristaloides y la coloidal. Al admitir que el cemento portland está compuesto por *alita* (silicato tricálcico), *belita* (silicato bicálcico) y *celita* (ferrito aluminato de calcio), se proce-

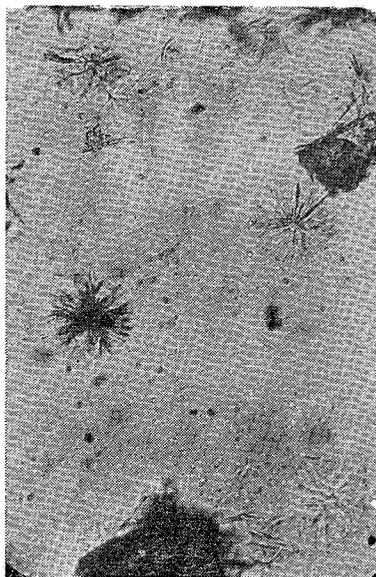


FIGURA 12. — Esferolitos que tienden a la simetría hexagonal. Polvo de 40 a 88 micrones. Aumento 500.

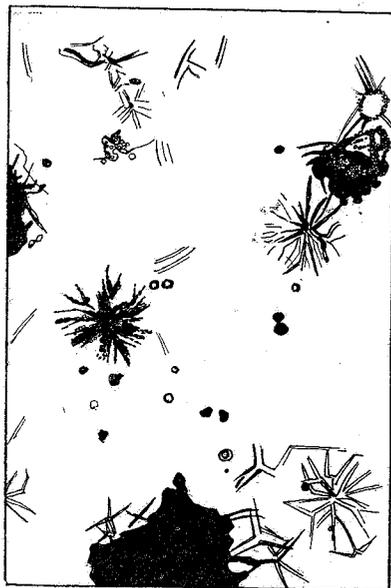


FIGURA 12 bis. — Dibujo sobre la microfotografía para destacar la orientación de las agujas.



FIGURA 13. — Figuras planas obtenidas con polvo de 40 a 88 micrones en exceso de agua. Aumento 500.



FIGURA 13 bis. — Dibujos sobre la microfotografía para destacar la orientación de los planos.

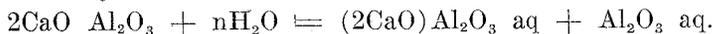
dió a interpretar los fenómenos de hidrólisis y de hidratación de estos constituyentes, investigando con productos preparados por síntesis en el laboratorio .

Kleim y Phillips, al tratar el aluminato tricálcico ( $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$ ) con agua, observó primero agujas cristalinas y luego placas hexagonales, haciendo notar que sus caracteres ópticos son seme-



FIGURA 14. — Figuras planas de cristales. Polvo de 40 a 88 micrones. Aumento de 600 diámetros

jantes. En cuanto a la hidratación del aluminato monocálcico ( $\text{CaO Al}_2\text{O}_3$ ), Sestini dice que comienza después de pocos minutos, formándose una masa amorfa, gelatinosa y luego los granos se transforman en esferoides radiados, demostrando que se trata de un gel de alúmina y de aluminatos:



En el laboratorio se ha preparado el compuesto  $4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{ Fe}_2\text{O}_3$  que al tratarlo con agua se comporta como la celita del cemento portland, formando rápidamente agujas sin que se observen

crisales de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , lo que se explica, suponiendo que se forma al mismo tiempo  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  aq. y  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , de los cuales, el ferrito cálcico no tiene propiedades hidráulicas.

Sestini da a conocer las investigaciones sistemáticas de W. H. Lerch y R. H. Bogue sobre los constituyentes del cemento portland preparados por síntesis, pulverizados finamente y tratados con agua en ampollas de vidrio cerradas, para determinar el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  por la concentración oxhidriliónica expresada en pH.

En la investigación de los fenómenos que tienen lugar en el proceso de endurecimiento del cemento portland, los métodos microscópicos son los más antiguos. Sestini dice, refiriéndose a estos métodos, que “si bien los resultados son de difícil interpretación y poco seguros en las conclusiones, se vuelven cada vez más útiles a medida que progresan los otros medios de investigación físico-químicos”.

La formación de agujas sobre los granos de clinker, puestos en contacto con el agua, y su transformación en crisales de simetría hexagonal, ha sido explicada de la siguiente manera: “Las primeras agujas son probablemente aluminatos básicos, los que se transforman en otros aluminatos más básicos, en forma de tablas hexagonales”. Se supone que los compuestos  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , son los primeros que se hidrotizan y que a medida que aumenta la concentración oxhidriliónica originada por  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , disminuye el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la solución.

Otros fenómenos observados son los que se relacionan con la formación de *geles*, atribuida a silicatos menos básicos que  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  y  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Considérase que el agua de empaste utilizada en la preparación de un mortero de cemento portland, es absorbida en primer lugar para cumplir la hidrólisis del silicato tricálcico y la hidratación de los aluminatos, constituyendo los *fenómenos de presa* y en segundo término para la formación y consolidación de los geles, lo que da por resultado el *endurecimiento* de la pasta.

Kühl y otros investigadores sostienen la teoría coloidal, discutiendo las interpretaciones anteriores sobre los fenómenos de presa y endurecimiento del cemento. Se basan en las observaciones directas de pastas endurecidas, donde no se ponen en evidencia las for-

mas cristalinas que sólo se distinguen claramente en preparaciones con exceso de agua.

Pero F. Tippmann ha demostrado que un cemento que ha fraguado en una mezcla de geles y microcristales de hidrato de calcio, éstos no toman la forma de tablillas ni de prismas hexagonales, sino simplemente de laminillas cuya configuración corresponde al espacio disponible en la masa del gel.

Dice Sestini que el mismo Kühl, examinando viejas preparaciones de cemento endurecido, que había considerado como formadas exclusivamente por geles, encontró que tenían estructura cristalina.

Las últimas teorías para interpretar estos fenómenos, son las que relacionan los compuestos hidratados del cemento con las zeolitas. Y de esta manera se orienta la observación hacia los fenómenos de la naturaleza, los que pueden darnos las explicaciones más claras.

#### RELACIÓN ENTRE LOS PRODUCTOS DEL FRAGUADO Y LAS ZEOLITAS

D. H. Lafuma ha sido uno de los primeros investigadores que ha hecho notar las relaciones que ofrece el grupo de los minerales conocido con el nombre de zeolitas y los compuestos hidratados de los cementos hidráulicos.

Las zeolitas son alumosilicatos de calcio, sodio o de potasio, más raramente de bario o estroncio y que fueron considerados como compuestos hidratados, pero que se ha llegado a demostrar que el agua que contienen es de distinta naturaleza que el agua de cristalización de las sales hidratadas. Que el agua que contienen las zeolitas no es agua de cristalización como la que contiene el yeso o el sulfato de cobre, se ha demostrado observando el modo de perder el agua cuando se calientan. Todas las zeolitas contienen agua, a veces en cantidad apreciable y pueden perder la mayor parte con facilidad y de un modo continuo y luego reabsorberla, siempre que no se haya calentado intensa y prolongadamente.

Según D'Achiardi, la disociación de las zeolitas en silicatos an-

hidros y agua, es distinta a la de las sales con agua de cristalización, donde al lado de moléculas intactas, se tienen otras completamente deshidratadas. En las zeolitas la deshidratación es más regular y no produce profundas modificaciones como en las verdaderas sales hidratadas.

Una comparación sistemática y prolija en cuanto a deshidratación y reabsorción de agua, entre porciones de pasta de cemento en distintos tiempos de endurecimiento, con algunas zeolitas de composición parecida a la que se supone que tienen los productos de hidratación del cemento, como Huelandita  $[H_4CaAl_2(SiO_3)_6 \cdot 3H_2O]$  y también algunas sales con agua de cristalización, podría ilustrar sobre la naturaleza de los fenómenos de "fraguado".

Se ha comprobado el origen secundario de las zeolitas y se admite que se han formado a expensas de silicatos de aluminio y calcio o de metales alcalinos. Corresponden a metasilicatos y trisilicatos y se relacionan con los productos de alteración de los feldespatos por una acción hidrotermal. F. Rinne dice que a menudo se encuentran formando bellos cristales en las cavidades de rocas volcánicas, sobre todo en basaltos y fonolitas y también en sus tufos como productos secundarios debidos a la actividad termal, indicando que por su aspecto, no deben considerarse como productos de alteración sino de formación termo-mineral. Guareschi dice que en una misma geoda se han observado productos caolínicos y zeolíticos.

Conviene ahora volver la atención hacia el origen y propiedades de las *puzolanas*, cuya relación con las zeolitas y los productos del fraguado del cemento portland, puede ser interesante. En cuanto al origen de las puzolanas, se supone que son tufos volcánicos incoherentes o cenizas volcánicas o el producto de disgregación de las lavas; también se admite que las puzolanas fueron arcillas que sufrieron la acción metamórfica de elevadas temperaturas, por encontrarse en la proximidad de los volcanes.

Este material que fué extraído y utilizado por los antiguos romanos, encuéntrase en muchas regiones que tienen relación con volcanes apagados o en actividad.

Se sabe que las puzolanas mezcladas con agua, no tienen propiedades hidráulicas pero si se pulverizan finamente y se calcinan

ligeramente, fraguan y dan productos tan resistentes como los del cemento portland cuando se la mezcla con cal apagada. Desde luego, esta mezcla no tiene las propiedades del mortero que se prepara con arena y cal, porque en el caso de la puzolana la cal no tiene las propiedades de material ligante sino que es necesario admitir que reacciona con sus elementos para formar *hidraulitas*.

Guareschi da las siguientes cifras para un análisis de los productos de Puzzuoli:

	PUZOLANA	TIERRA DE SANTORINO	TUFOS
Agua . . . . .	12 %	4,29 %	3,12 %
Sílice . . . . .	53 a 60 %	65,43 %	49 a 59 %
Alúmina . . . . .	9 a 21 "	15,01 "	10 a 19 "
Oxido férrico . . . . .	5 a 22 "	1,88 "	4 a 12 "
Oxido de calcio . . . . .	2 a 10 "	2,84 "	1 a 8 "
Oxido de magnesio . . . . .	hasta 2 "	1,06 "	1 a 7 "
Alcalis . . . . .	3 a 6 "	7,61 "	3 a 10 "
Oxido ferroso . . . . .	—	2,06 "	—
Oxido de manganeso . . . . .	—	0,50 "	—

Después de estas consideraciones sobre las puzolanas y que nos servirán más adelante para interpretar los fenómenos de fraguado, seguiremos con la formación de las zeolitas.

Hemos dicho que las zeolitas se pueden formar a expensas de los feldespatos y que en las cavidades de las rocas, donde se las encuentra, están muchas veces junto a los productos caolínicos. De



hidrofluosilícico, por acción del agua sobre el fluoruro de silicio.

4°.) Con sílice soluble obtenida por diálisis.

Landrín observó que las calidades 1, 2 y 4, puestas en contacto con agua de cal, absorbían de 120 a 126 % de cal (CaO), cantidad correspondiente al compuesto  $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  (124,4 de CaO por 100 partes de sílice).

El autor sostiene que este silicato es el que se forma cuando las *puzolanas* se ponen en contacto con el agua de cal y llama *sílice hidráulica* a la sílice apta para combinarse de tal manera con la cal y hace notar que la sílice hidráulica que se encuentra en la harina fósil silícea (tierra de diatomeas) y en las puzolanas, es de la misma naturaleza que la que se forma durante la cocción de las cales hidráulicas.

Teniendo presente estas investigaciones de Landrín y refiriéndonos a los fenómenos que determinan la formación de las zeolitas, al endurecimiento de las puzolanas mezcladas con cal y al fraguado del cemento portland, podríamos llegar a las siguientes conclusiones:

- 1°.) Los feldespatos que se descomponen por una acción hidrotérmica, pueden originar, además del caolín, la sílice soluble o sílice hidráulica capaz de entrar en combinación con el hidróxido de calcio y el de aluminio, formados durante la descomposición. De esta reacción resultarían las zeolitas.
- 2°.) Hemos dicho que las puzolanas se han originado de las cenizas volcánicas, de la disgregación de las lavas o por la acción de elevadas temperaturas sobre las arcillas. En este caso la sílice hidráulica se habría formado según la observación N° 1 de Landrín, es decir, por gran calentamiento de los silicatos alcalinos. Esta sílice hidráulica, formada naturalmente, está en condiciones de reaccionar con el hidróxido de calcio, para dar un material que se endurece en ambiente húmedo, como el cemento.
- 3°.) Los componentes del clínker de cemento portland, forma-

dos a elevadas temperaturas, por reacción de los componentes de la arcilla y de los calcáreos, es decir, la combinación de la sílice ( $\text{SiO}_2$ ), la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), el óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) y el óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), son aluminatos de calcio anhidros y de constitución parecida a la de los feldespatos. Estos compuestos que hemos llamado alita y celita, en contacto con el agua sufren un proceso de hidrólisis como el que deben sufrir los feldespatos que han estado sometidos a una acción hidrotermal. En estas condiciones la sílice puede combinarse con los hidróxidos de calcio y de aluminio que se forman también en presencia del agua y la reacción puede dar origen a sustancias cristalinas del tipo de las zeolitas.

Otra propiedad que puede relacionar las zeolitas con los productos que se forman durante el fraguado del cemento portland, es el cambio de cationes cuando se ponen estas sustancias en contacto de soluciones salinas. De los estudios de las zeolitas contenidas en el suelo agrícola, se sabe que cambian el calcio por el potasio, como las permutitas artificiales. Las observaciones sobre las construcciones de cemento en el medio marino, han demostrado que el cloruro de magnesio y los sulfatos disueltos en el agua de mar, producen cambios sensibles. La magnesia substituye a la cal y los sulfatos alcalinos forman sulfatos de aluminio y de calcio, ocasionando estas reacciones la pérdida de solidez del material. Michäelis aconsejó el empleo de puzolanas en polvo fino, mezcladas al cemento (4), lo que condujo a Vicat a obtener, por vía sintética, el mismo efecto (5) (cementos magnésicos). Esto se explica si se recuerda que se considera a la sílice de las puzolanas, en un estado especial (sílice hidráulica), capaz de reaccionar con el hidrato de calcio puesto en libertad por la magnesia.

Estas consideraciones permiten llamar la atención sobre los estudios recientes de las bentonitas de Mendoza (6), que podrían

(4) GUARESCHI. — *Enciclopedia di Chimica*. — Tomo V, pág. 71.

(5) GUARESCHI. — *Enciclopedia di Chimica*. — Tomo V, pág. 83.

(6) M. TELECHEA. — *El porvenir de la bentonita en los usos industriales*. — Revista Industria Minera, N° 12. Julio 1942. Buenos Aires.

tener aplicación en las construcciones especiales de cemento. Igualmente podría estudiarse las propiedades de las tobas y cenizas volcánicas que abundan en el país.

### C O N C L U S I O N E S

De lo expuesto sobre las relaciones entre los materiales que se forman espontáneamente en la naturaleza y el clinker de cemento portland y productos que se obtienen empastando el cemento con agua, podemos llegar a las siguientes conclusiones:

- 1°. — El clinker se forma en condiciones semejantes a las que dan lugar a la formación de las rocas metamórficas, por efecto de temperaturas elevadas sobre calcáreos arcillosos.
- 2°. — Los componentes del clinker, *alita* y *celita*, se encuentran en estado cristalino y los caracteres ópticos del primero, pueden compararse con los de algunos feldespatos.
- 3°. — Interpretando los fenómenos de fraguado y relacionándolos con los que se supone han dado origen a las zeolitas, la estructura molecular de los componentes del clinker, puede compararse con la de los feldespatos.
- 4°. — La sílice de estos componentes del clinker, como la de los feldespatos que originan las zeolitas y la de las puzolanas, debe encontrarse en un estado especial como la “sílice hidráulica” que se produce en el primer experimento mencionado por Landrín.
- 5°. — Los alumosilicatos que se forman en el clinker, lo mismo que los minerales que dan origen a las zeolitas, en contacto con el agua, deben sufrir un proceso de hidrólisis con formación de silicogeles que luego reaccionan con los hidróxidos de calcio y de aluminio para dar lugar a un estado cristalino que retiene el agua de una manera especial que hemos llamado “zeolítica”, distinta al agua

que contienen las sales hidratadas y de la de los hidrogeles.

- 6°. — Las agujas y láminas cristalinas observadas con microscopio, cuando se pone polvo de cemento portland en exceso de agua, deben interpretarse como cristales esqueléticos. Los cristales hexagonales que se observan en un proceso más avanzado de la cristalización, muestran en muchos casos los restos de esas agujas, que iniciaron la estructura.
- 7°. — En una sección microscópica de una "galleta" de cemento, muy endurecida, se observó una estructura granular finísima de elementos en estado cristalino y birrefringentes. Esto significa que el estado de gel observado durante la hidratación del polvo, desaparece poco a poco en una larga reacción para llegar al estado cristalino que es el que da la máxima estabilidad al material.
- 8°. — Las propiedades del cemento portland endurecido en un proceso de fraguado bien realizado, debe presentar propiedades parecidas a las de las zeolitas al perder y reabsorber el agua en los cambios de temperatura.
- 9°. — Los fenómenos que ocurren en las construcciones de cemento sumergidas en el agua de mar, son parecidos al intercambio de cationes de algunas zeolitas puestas en contacto de ciertas soluciones salinas.
- 10°. — La solución del problema de regulación del fraguado que hoy se hace empíricamente agregando un 3 por ciento de yeso al moler el clinker, debe darla la mejor interpretación de los fenómenos naturales y un estudio comparativo más intenso de los materiales que ofrece la naturaleza.

Córdoba, octubre de 1942.

OBRAS CONSULTADAS

1. — E. ARTINI. — *Lezioni di Mineralogia e Materiali di costruzione.* — Milano, 1929.
2. — S. BERTOLIO. — *Canteras y Minas.* — Barcelona, 1922.
3. — G. D' ACHIARDI. — *Guida al corso di Mineralogia.* — Milano, 1925.
4. — J. D. DANA. — *The system of Mineralogy.*
5. — L. DUPARC. — *Les methodes optiques.* — Leipzig, 1907.
6. — E. GARUFFA. — *Le conquiste dell'industria.* — Tomo VIII.
7. — I. GUARESCHI. — *Nuova Enciclopedia di Chimica.* — Tomo V, Torino, 1925.
8. — C. KEILHACK. — *Geología práctica.* — Barcelona, 1927.
9. — H. OST. — *Trattato di Tecnologia Chimica.* — 1930.
10. — *Revue de materiaux de construction et de travaux publics.* — Agosto, 1936.
11. — F. RINNE. — *La Science des roches.* — París, 1928.
12. — F. RINNE. — *Los cristales y la estructura íntima de la materia.* — Calpe.
13. — Q. SESTINI. — *La chimica del cemento.*
14. — F. SESTINI. — *Il terreno agricola.* — 1924.
15. — G. SILVA. — *I cementi, caratteri e proprietà.* — Torino, 1913.
16. — G. TSCHERMAK. — *Mineralogía.*
17. — N. H. WINCHELL. — *Elements of optical Mineralogy.* — New York, 1927.