



Formulaciones de nuevos morteros y cementos especiales basadas en suproducidos de magnesio

Joan Formosa Mitjans

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT DE BARCELONA

FACULTAT DE QUÍMICA

**DEPARTAMENT DE CIÈNCIA DELS MATERIALS I ENGINYERIA
METAL·LÚRGICA**

**“FORMULACIONES DE NUEVOS
MORTEROS Y CEMENTOS ESPECIALES
BASADAS EN SUPRODUCTOS DE
MAGNESIO”**

PROGRAMA: Ciència i Tecnologia de Materials
BIENIO: 2006-2008

CO-DIRECTORES: Dr. Josep M^a Chimenos Ribera
Dra. Ana M^a Lacasta Palacio

TUTOR: Dr. Josep M^a Chimenos Ribera

Memoria presentada por:
Joan Formosa Mitjans
Para optar al grado de Doctor por la Universitat de Barcelona

Barcelona, Octubre de 2012

Josep M^a Chimenos Ribera, Profesor Titular de Universidad del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universitat de Barcelona, y Ana M^a Lacasta Palacio, Profesora Titular de Universidad del Departamento de Física Aplicada de la Universitat Politècnica de Catalunya.

CERTIFICA:

Que el presente trabajo titulado ***“Formulaciones de nuevos morteros y cementos especiales basadas en subproductos de magnesio”*** ha sido realizado en el Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universitat de Barcelona por el Sr. Joan Formosa Mitjans y constituye su Memoria de Tesis Doctoral.

Barcelona, 2012

Dr. Josep M^a Chimenos Ribera

Dra. Ana M^a Lacasta Palacio

Índice general	i
Índice de Tablas y Figuras	ix
Nomenclatura	xxi
Capítulo 1.- ANTECEDENTES	1
1.1 ANTECEDENTES EN EL GRUPO DE INVESTIGACIÓN	4
1.1.1 LA EMPRESA MAGNESITAS NAVARRAS S.A.	4
1.1.2 ANTECEDENTES DEL GRUPO DE INVESTIGACIÓN CON SUBPRODUCTOS DE MAGNESIO	6
1.2 BIBLIOGRAFÍA	9
Capítulo 2.- INTRODUCCIÓN	13
2.1 MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN	16
2.1.1 EL CEMENTO PORTLAND	16
2.1.2 SOSTENIBILIDAD EN EL SECTOR DE LA CONSTRUCCIÓN	20
2.2 PROTECCIÓN PASIVA FRENTE AL FUEGO	22
2.2.1 MORTEROS DE PROTECCIÓN PASIVA FRENTE AL FUEGO	23
2.2.1.1 <i>Efecto de la temperatura sobre el cemento Portland</i>	23
2.2.1.2 <i>Desarrollo de morteros de protección pasiva frente al fuego</i>	25
2.3 CEMENTOS QUÍMICOS ÁCIDO-BASE	26
2.3.1 CEMENTOS QUÍMICOS DE FOSFATO	27
2.3.1.1 <i>Cementos de fosfato-magnesia (MPC)</i>	30
2.4 MORTEROS REPARADORES	34

2.4.1 MATERIALES REPARADORES DE HORMIGÓN.....	34
2.4.2 REQUERIMIENTOS DE LOS MORTEROS REPARADORES	37
2.5 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	40
2.5.1 DISEÑOS FACTORIALES.....	43
2.5.2 METODOLOGÍA DE SUPERFICIES DE RESPUESTA.....	43
2.5.3 REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE RESULTADOS	44
2.6 BIBLIOGRAFÍA	44
Capítulo 3.- OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL	51
Capítulo 4.-CARACTERIZACIÓN DE LOS SUBPRODUCTOS DE MAGNESIO	57
4.1 SUBPRODUCTO DE CARBONATO DE MAGNESIO (LG-MC).....	60
4.1.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y FÍSICA	61
4.1.1.1 Difracción de rayos X (DRX)	61
4.1.1.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)	62
4.1.1.3 Superficie específica (BET)	63
4.1.1.4 Densidad	63
4.1.1.5 Tamaño de partícula.....	64
4.1.2 CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA.....	66
4.1.3 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA	69
4.1.3.1 Análisis termogravimétrico (ATG)	70
4.1.3.1 Análisis del flujo de calor DSC-DTA.....	72
4.2 SUBPRODUCTO DE ÓXIDO DE MAGNESIO (LG-MgO)	74

4.2.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y FÍSICA.....	74
4.2.1.1 <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	74
4.2.1.2 <i>Fluorescencia de rayos X (FRX)</i>	76
4.2.1.3 <i>Superficie específica (BET)</i>	77
4.2.1.4 <i>Reactividad mediante ensayo del ácido cítrico</i>	77
4.2.1.5 <i>Densidad</i>	78
4.2.1.6 <i>Tamaño de partícula</i>	78
4.2.2 CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA	80
4.2.3 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.....	84
4.2.3.1 <i>Análisis termogravimétrico (ATG)</i>	84
4.2.3.2 <i>Flujo de calor DSC-DTA</i>	92
4.3 SUBPRODUCTO DE HIDRÓXIDO DE MAGNESIO (LG-MH)	95
4.3.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y FÍSICA.....	95
4.3.1.1 <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	95
4.3.1.2 <i>Fluorescencia de rayos X (FRX)</i>	97
4.3.1.3 <i>Superficie específica (BET)</i>	98
4.3.1.4 <i>Densidad</i>	98
4.3.1.5 <i>Tamaño de partícula</i>	98
4.3.2 CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA	101
4.3.3 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.....	106
4.3.3.1 <i>Análisis termogravimétrico (ATG)</i>	107
4.3.3.2 <i>Flujo de calor DSC-DTA</i>	111

4.3.3.3	<i>DRX in situ del LG-MH a elevadas temperaturas.....</i>	114
4.3.3.4	<i>Estudio térmico de la reacción de sulfatación del LG-MH</i>	116
4.3.4	EVALUACIÓN Y JUSTIFICACIÓN DEL PICO EXOTÉRMICO DEL LG-MH122	
4.3.4.1	<i>Alimentación de horno (AH3)</i>	123
4.3.4.2	<i>Petrocoke (P).....</i>	127
4.3.4.3	<i>Estimación del contenido de petrocoke en el LG-MH.....</i>	135
4.4	BIBLIOGRAFÍA	139
	Capítulo 5.-MORTEROS DE PROTECCIÓN PASIVA FRENTE AL FUEGO FORMULADOS CON SUBPRODUCTOS DE MAGNESIO	143
5.1	MATERIALES	146
5.1.1	CEMENTO PORTLAND	147
5.1.2	VERMICULITA.....	149
5.1.2.1	<i>Caracterización química y física</i>	151
5.1.2.2	<i>Caracterización microscópica</i>	155
5.1.2.3	<i>Caracterización térmica</i>	157
5.1.3	MORTERO PYROK.....	161
5.1.3.1	<i>Difracción de Rayos X (DRX).....</i>	161
5.2	FORMULACIÓN DE MORTEROS PPF CON SUBPRODUCTOS DE MAGNESIO	162
5.2.1	FORMULACIONES ESTUDIADAS.....	163
5.2.1.1	<i>Procedimiento de amasado</i>	163
5.2.1.2	<i>Dosificaciones y probetas</i>	164

5.2.1.3	<i>Procedimiento de curado</i>	168
5.2.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS MORTEROS	169
5.2.2.1	<i>Propiedades físicas</i>	169
5.2.2.2	<i>Propiedades a elevadas temperaturas</i>	175
5.2.2.3	<i>Caracterización microscópica</i>	187
5.3	FORMULACIONES CON OTROS ÁRIDOS COMERCIALES Y ESTUDIO COMPARATIVO CON OTROS MORTEROS RESISTENTES AL FUEGO.....	191
5.3.1	FORMULACIONES ESTUDIADAS	191
5.3.1.1	<i>Procedimiento de amasado</i>	192
5.3.1.2	<i>Dosificaciones y probetas</i>	192
5.3.1.3	<i>Procedimiento de curado</i>	194
5.3.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS MORTEROS COMPARATIVOS.	194
5.3.2.1	<i>Propiedades físicas a temperatura ambiente</i>	195
5.3.2.2	<i>Propiedades térmicas</i>	198
5.3.2.3	<i>Caracterización microscópica</i>	206
5.3.3	DOSIFICACIONES DE MORTEROS CON SUBPRODUCTOS DE MAGNESIO Y VERMICULITA.....	207
5.4	BIBLIOGRAFÍA.....	209
Capítulo 6.- OPTIMIZACIÓN DE LA FORMULACIÓN DE CEMENTOS DE FOSFATO CON ÓXIDO DE MAGNESIO DE BAJO CONTENIDO.....		213
6.1	ESTUDIOS PRELIMINARES.....	217
6.1.1	DESARROLLO DE FORMULACIONES PRELIMINARES	217

6.1.2 PROTOCOLO PARA LA OBTENCIÓN DE CBPC.....	222
6.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	224
6.2.1 ESTABLECIMIENTO DE LAS VARIABLES O FACTORES	224
6.2.2 MATRIZ DE EXPERIMENTOS	226
6.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS	228
6.3.1 TIEMPO INICIAL DE FRAGUADO (IST)	229
6.3.2 TIEMPO FINAL DE FRAGUADO (FST)	232
6.3.3 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN A 1 Día.....	233
6.3.4 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN A 7 DíaS	235
6.3.5 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN A 28 DíaS	236
6.3.6 COMPARATIVA DE LA RESISTENCIA DE COMPRESIÓN A 1, 7 Y 28 DÍAS	237
6.4 OPTIMIZACIÓN DE LA DOSIFICACIÓN	238
6.5 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	239
6.6 EFECTO DEL ADITIVO SOBRE EL CALOR DE REACCIÓN	244
6.7 BIBLIOGRAFÍA	254
Capítulo 7.- VIABILIDAD DEL USO DE LAS FORMULACIONES DE CBPC EN APLICACIONES CONSTRUCTIVAS	257
7.1 FORMULACIONES ESTUDIADAS	260
7.2 PROPIEDADES DEL CBPC COMO MORTERO REPARADOR	261
7.2.1 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE POROSIDAD	261

7.2.2 DETERMINACIÓN DE LA ABSORCIÓN DE AGUA POR CAPILARIDAD	264
7.2.3 DETERMINACIÓN DEL MÓDULO DE ELASTICIDAD (MOE)....	269
7.2.3.1 Ensayo por excitación de la vibración por impulso.....	269
7.2.3.2 Ensayo de pulsos ultrasónicos	270
7.2.3.3 Módulo de Young	271
7.2.4 DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA ADHESIÓN SOBRE SOPORTE	274
7.2.4.1 Ensayo de tracción indirecta.....	274
7.2.4.2 Ensayo de flexo-tracción a cuatro puntos	278
7.3 ESTUDIO DE LA DURABILIDAD Y OTRAS PROPIEDADES FÍSICAS	283
7.3.1 RESISTENCIA A LAS HELADAS.....	284
7.3.2 RESISTENCIA A LA CRISTALIZACIÓN DE SALES SOLUBLES	288
7.3.3 EVALUACIÓN DE LA VARIACIÓN DE LA ESTRUCTURA CAPILAR CONSECUENCIA DE LOS ENVEJECIMIENTOS ARTIFICIALES	294
7.3.4 DETERMINACIÓN DE LA PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA	297
7.4 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LOS CBPC SELECCIONADOS	301
7.4.1 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA	302
7.4.2 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DESPUÉS DE APLICAR TEMPERATURA.....	303
7.5 BIBLIOGRAFÍA.....	305

Capítulo 8.- CONCLUSIONES..... 309

8.1 MORTEROS DE PROTECCIÓN PASIVA FRENTE AL FUEGO (PPF)
FORMULADOS CON LG-MC Y LG-MH..... 312

8.2 CEMENTOS QUÍMICOS DE FOSFATO (CBPC) COMO MATERIAL
REPARADOR FORMULADOS CON LG-MgO..... 313

Anexo A1

1.1 PATENTE ES2288420A1

1.2 MATERIALS SCIENCE FORUM 587-588 (2008) 898-902A18

1.3 BOLETÍN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERÁMICA Y VIDRIO 47
(5) (2008) 293-297A23

1.4 CEMENT AND CONCRETE RESEARCH 41 (2) (2011) 191-196.....A28

1.5 THERMOCHIMICA ACTA 515 (1-2) (2011) 43-50A34

1.6 CERAMICS INTERNATIONAL 38 (3) (2012) 2483-2493.....A42

Índice de Tablas:

Tabla 2.1 Compatibilidad estructural – Requisitos generales de los morteros de reparación	35
Tabla 2.2 Categorías de los sistemas de reparación en parche de hormigón .	35
Tabla 4.1 FRX del LG-MC.....	62
Tabla 4.2 Porcentajes en volumen del tamaño de partícula del LG-MC	66
Tabla 4.3 ATG del LG-MC. Pérdida de masa asociada a los compuestos	71
Tabla 4.4 Composición del LG-MC	72
Tabla 4.5 FRX del LG-MgO.....	76
Tabla 4.6 Porcentajes en volumen del tamaño de partícula del LG-MgO	79
Tabla 4.7 ATG del LG-MgO. Pérdida de masa asociada a los compuestos en aire	87
Tabla 4.8 Composición del LG-MgO obtenida del ATG en aire	87
Tabla 4.9 ATG del LG-MgO. Pérdida de masa asociada a los compuestos en N ₂	91
Tabla 4.10 Composición del LG-MgO obtenida del ATG en N ₂	92
Tabla 4.11 FRX del LG-MH.....	97
Tabla 4.12 Porcentajes en volumen del tamaño de partícula del LG-MH	100
Tabla 4.13 ATG del LG-MH. Pérdida de masa asociada a los compuestos en aire	108
Tabla 4.14 Composición del LG-MH obtenida del ATG en aire	109
Tabla 4.15 ATG del LG-MH. Pérdida de masa asociada a los compuestos en N ₂	111
Tabla 4.16 Composición del LG-MH obtenida del ATG en N ₂	111
Tabla 4.17 FRX del AH3	124
Tabla 4.18 ATG del AH3. Pérdida de masa asociada a los compuestos	125

Tabla 4.19 Composición del AH3	126
Tabla 4.20 Análisis ICP-AES e ICP-MS del petrocake	129
Tabla 4.21 Relación de calor y masa de muestra empleada	136
Tabla 5.1 Composición del cemento Portland	148
Tabla 5.2 Composición mineralógica Bogue del cemento Portland.....	149
Tabla 5.3 Características del cemento Portland	149
Tabla 5.4 FRX de la vermiculita.....	151
Tabla 5.5 Porcentajes en volumen del tamaño de partícula de vermiculita	154
Tabla 5.6 Referencias de las mezclas de subproductos para el estudio de señal DSC-DTA.....	165
Tabla 5.7 Dosificaciones estudiadas	166
Tabla 5.8 Densidad y porosidad de los morteros	174
Tabla 5.9 Conductividad térmica y difusividad térmica de los morteros	175
Tabla 5.10 Dosificaciones de los morteros comparativos.....	193
Tabla 5.11 Densidad y porosidad de MV.....	197
Tabla 5.12 Dosificaciones de morteros con LG-MH y V	208
Tabla 6.1 Dosificaciones del estudio preliminar.....	220
Tabla 6.2 Matriz del diseño de experimentos codificada y decodificada	227
Tabla 6.3 Resultados de los tiempos de fraguado y resistencias de compresión de las formulaciones.....	229
Tabla 6.4 Objetivo de optimización para los factores y respuestas y formulaciones propuestas	239
Tabla 6.5 Dosificaciones estudiadas en el calorímetro X-600	246
Tabla 6.6 Dosificaciones estudiadas en AdiaCal TM	250
Tabla 7.1 Formulaciones seleccionadas	260
Tabla 7.2 Proporción de áridos para la formulación del mortero de cemento Portland	280

Tabla 7.3 Probetas ensayadas a los ciclos hielo-deshielo	287
Tabla 7.4 Probetas ensayadas mediante cristalización de sales	294
Tabla 7.5 Porcentaje del incremento de la porosidad a consecuencia de los envejecimientos artificiales	296
Tabla 7.6 Conductividad térmica y difusividad térmica de los CBPC	302

Índice de Figuras:

Figura 1.1 <i>Proceso de calcinación de la magnesita natural llevado a cabo en la empresa Magnesitas Navarras S.A.</i>	5
Figura 1.2 <i>Ámbito de colaboración de la empresa Magnesitas Navarras S.A. y el grupo de investigación Diopma</i>	6
Figura 2.1 <i>Proceso de fabricación del cemento Portland</i>	17
Figura 2.2 <i>Estrategias futuras para cubrir las necesidades del sector cementero</i>	19
Figura 2.3 <i>Resistencia del acero en función de la temperatura</i>	26
Figura 4.1 <i>Difractograma del LG-MC</i>	61
Figura 4.2 <i>Comparativa de la fracción acumulada del LG-MC frente a Fuller.</i> 65	
Figura 4.3 <i>Distribución de porcentaje en volumen del tamaño de partícula del LG-MC</i>	66
Figura 4.4 <i>Micrografía SEM del aspecto general del LG-MC</i>	67
Figura 4.5 <i>Micrografía SEM de las partículas del LG-MC</i>	68
Figura 4.6 <i>Micrografía SEM del LG-MC recubierta en carbono</i>	68
Figura 4.7 <i>Micrografía SEM y microanálisis EDS (A, B, C) del eLG-MC</i>	69
Figura 4.8 <i>ATG (continua) y DTG (discontinua), del LG-MC en aire a 10 °C·min⁻¹</i>	71
Figura 4.9 <i>Señal DSC-DTA del LG-MC en aire a 10 °C·min⁻¹</i>	73

Figura 4.10 <i>Difractograma del LG-MgO</i>	75
Figura 4.11 <i>Distribución de porcentaje en volumen del tamaño de partícula del LG-MgO</i>	79
Figura 4.12 <i>Micrografía SEM del aspecto general del subproducto LG-MgO</i> ..	81
Figura 4.13 <i>Micrografía SEM del LG-MgO e indicación de las zonas analizadas mediante EDS</i>	81
Figura 4.14 <i>Análisis EDS de las zonas indicadas en la Figura 4.13</i>	83
Figura 4.15 <i>ATG (continua) y DTG (discontinua), del LG-MgO en aire a 10 °C·min⁻¹</i>	85
Figura 4.16 <i>ATG (continua) y DTG (discontinua), del LG-MgO en N₂ a 10 °C·min⁻¹</i>	89
Figura 4.17 <i>Señal DSC-DTA del LG-MgO en aire a 10 °C·min⁻¹</i>	94
Figura 4.18 <i>Señal DSC-DTA del LG-MgO en N₂ a 10 °C·min⁻¹</i>	94
Figura 4.19 <i>Difractograma del LG-MH</i>	96
Figura 4.20 <i>Comparativa de la fracción acumulada del LG-MH frente a Fuller</i> 99	
Figura 4.21 <i>Distribución de porcentaje en volumen del tamaño de partícula del LG-MH</i>	100
Figura 4.22 <i>Comparativa entre LG-MC y LG-MH de la distribución de porcentaje en volumen del tamaño de partícula</i>	101
Figura 4.23 <i>Micrografía SEM del aspecto general del subproducto LG-MH</i> ...	102
Figura 4.24 <i>Micrografía SEM de las sub-partículas del LG-MH</i>	103
Figura 4.25 <i>Micrografía SEM de una sub-partícula del LG-MH</i>	103
Figura 4.26 <i>Micrografía SEM del eLG-MH y mapeos de Mg, O y Ca</i>	105
Figura 4.27 <i>Micrografía SEM de una zona del eLG-MH y microanálisis EDS</i> 106	
Figura 4.28 <i>ATG (continua) y su derivada (discontinua), del LG-MH en aire a 10 °C·min⁻¹</i>	107

Figura 4.29 ATG (continua) y su derivada (discontinua), del LG-MH en N_2 a $10^\circ C \cdot min^{-1}$	110
Figura 4.30 Señal DSC-DTA del LG-MH en aire a $10^\circ C \cdot min^{-1}$	112
Figura 4.31 Señal DSC-DTA del LG-MH en aire (continua) y en N_2 (discontinua) a $10^\circ C \cdot min^{-1}$	113
Figura 4.32 DRX del LG-MH a distintas temperaturas. Brucita ($Mg(OH)_2$, B), magnesita ($MgCO_3$, M), dolomita ($CaMg(CO_3)_2$, D), calcita ($CaCO_3$, C), aragonita ($CaCO_3$, A), cuarzo (SiO_2 , Q), periclase (MgO , P), cal (CaO , L) y anhidrita ($CaSO_4$, AH)	116
Figura 4.33 ATG (continua) y su derivada (discontinua), de LG-MH en aire a $10^\circ C \cdot min^{-1}$ hasta $1400^\circ C$	118
Figura 4.34 ATG (continua) y su derivada (discontinua), de LG-MH en N_2 a $10^\circ C \cdot min^{-1}$ hasta $1400^\circ C$	119
Figura 4.35 Señal DSC-DTA en aire (continua) y N_2 (discontinua), del LG-MH a $10^\circ C \cdot min^{-1}$ hasta $1400^\circ C$	119
Figura 4.36 ATG (continua) y su derivada (discontinua), del LG-MH en atmósfera de N_2 hasta 805 y posterior atmósfera de aire hasta $1400^\circ C$ a $10^\circ C \cdot min^{-1}$	120
Figura 4.37 Señal DSC-DTA del LG-MH correspondiente a la Figura 4.36 ...	121
Figura 4.38 ATG (continua) y su derivada (discontinua), del AH3 en aire a $10^\circ C \cdot min^{-1}$	125
Figura 4.39 Señal DSC-DTA del AH3 en aire a $10^\circ C \cdot min^{-1}$	127
Figura 4.40 Perfil cromatográfico total de la muestra petrocake	130
Figura 4.41 Perfil cromatográfico de la muestra petrocake, solamente de las $m/z = 71$	130
Figura 4.42 Espectro de masas de la muestra petrocake	130
Figura 4.43 Comparativa del perfil cromatográfico del LG-MH (arriba) con el de petrocake (abajo)	132

Figura 4.44 ATG (●) y su derivada (□), del petrocoke en aire (continua) y en nitrógeno (discontinua), a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	133
Figura 4.45 Señal DSC-DTA del petrocoke en aire a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	134
Figura 4.46 Señal DSC-DTA del petrocoke en N_2 a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	135
Figura 4.47 Integración del pico exotérmico del LG-MH en aire correspondiente a la Figura 4.35.....	136
Figura 5.1 Comparativa de la fracción acumulada de vermiculita frente a Fuller	154
Figura 5.2 Micrografía SEM del aspecto general de la vermiculita	156
Figura 5.3 Micrografía SEM de la estructura exfoliada de una partícula de vermiculita	156
Figura 5.4 ATG (continua) y su derivada (discontinua), de la vermiculita en aire a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	158
Figura 5.5 Señal DTA, de la vermiculita en aire a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	159
Figura 5.6 DSC de la vermiculita en aire a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	160
Figura 5.7 Difractograma del mortero Pyr.....	162
Figura 5.8 Amasadora de morteros (izquierda) y recipiente de mezcla (derecha)	164
Figura 5.9 Señal DSC-DTA de los subproductos de magnesio y de dos mezclas de ellos	165
Figura 5.10 Mesa de sacudidas y molde para la realización del ensayo.....	167
Figura 5.11 Tipos de probetas empleadas. Ensayo de horno tubular (arriba), ensayo de propiedades mecánicas (centro), ensayo de conductividad térmica y aislamiento térmico (abajo).....	168
Figura 5.12 Resistencia a flexo-tracción a 28 días, promedio (columnas) y rango de valores mínimo y máximo (barras)	170
Figura 5.13 Dispositivo para ensayo de flexo-tracción	171
Figura 5.14 Dispositivo para ensayo de compresión	171

Figura 5.15 Resistencia a compresión a 28 días, promedio (columnas) y rango de valores mínimo y máximo (barras)	172
Figura 5.16 Horno tubular utilizado en el ensayo	176
Figura 5.17 Temperatura interna frente al tiempo de las muestras ensayadas bajo programa lento en el horno tubular	178
Figura 5.18 Temperatura interna, como en la Figura 5.17, pero para programa rápido	178
Figura 5.19 Tiempo al cual se alcanzan determinadas temperaturas al aumentar el porcentaje de LG-MH	181
Figura 5.20 ATG de los morteros 100LG-MH, 50LG-MH y 0LG-MH, en aire a 10 °C·min ⁻¹	182
Figura 5.21 Señal DSC-DTA de los morteros 100LG-MH, 50LG-MH y 0LG-MH, en aire a 10 °C·min ⁻¹	183
Figura 5.22 Horno, puerta supletoria y disposición del ensayo térmico en placa	184
Figura 5.23 Ensayo de aislamiento térmico de los morteros en forma de placa	186
Figura 5.24 Fotografías de las placas tras el ensayo de aislamiento térmico, de las formulaciones 0LG-MH, 25LG-MH y 50LG-MH	186
Figura 5.25 Micrografía SEM del aspecto general del mortero 100LG-MH....	187
Figura 5.26 Micrografía SEM aumentada del mortero 100LG-MH	188
Figura 5.27 Micrografía SEM del aspecto general del mortero 0LG-MH.....	189
Figura 5.28 Micrografía SEM aumentada del mortero 0LG-MH	189
Figura 5.29 Micrografía SEM del aspecto general del mortero 50LG-MH.....	190
Figura 5.30 Micrografía SEM aumentada del mortero 50LG-MH	191
Figura 5.31 Comparativa de la resistencia a flexo-tracción a 28 días, promedio (columnas) y rango de valores mínimo y máximo (barras)	195

Figura 5.32 Comparativa resistencia a compresión a 28 días, promedio (columnas) y rango de valores mínimo y máximo (barras)	196
Figura 5.33 Comparativa de la temperatura interna frente al tiempo bajo el programa lento en el horno tubular.....	200
Figura 5.34 Comparativa de la temperatura interna frente al tiempo bajo el programa rápido en el horno tubular	201
Figura 5.35 Resistencia a compresión posterior al ensayo en horno tubular .	203
Figura 5.36 ATG (continua) y señal DSC-DTA (discontinua) del mortero Pyr en aire a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	204
Figura 5.37 ATG (continua) y señal DSC-DTA (discontinua) del mortero MV en aire a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	205
Figura 5.38 Micrografía SEM del aspecto general del mortero MV	206
Figura 5.39 Micrografía SEM aumentada del mortero MV	207
Figura 5.40 Temperatura interna frente al tiempo, de los morteros formulados con LG-MH y V, ensayadas bajo programa lento en el horno tubular	209
Figura 6.1 Máquina taladradora con hélice (arriba) y ejemplo de realización de la amasada (abajo)	222
Figura 6.2 Aparato Vicat (izquierda) y agujas empleadas (derecha)	223
Figura 6.3 Superficie de respuesta del tiempo inicial de fraguado en función de LG-MgO y HB	231
Figura 6.4 Superficie de respuesta del tiempo final de fraguado en función de LG-MgO y HB	233
Figura 6.5 Superficie de respuesta de la resistencia a compresión a un día en función de LG-MgO y HB.....	234
Figura 6.6 Superficie de respuesta de la resistencia a compresión a 7 días en función de LG-MgO y HB.....	235
Figura 6.7 Superficie de respuesta de la resistencia a compresión a 28 días en función de LG-MgO y HB.....	237

Figura 6.8 Difractograma del mortero 60LG3HB curado a 28 días	241
Figura 6.9 Micrografía SEM de la superficie de fractura de la probeta 60LG0HB. Mapas EDS de O, Mg, Ca, K, P y Si	243
Figura 6.10 Línea de barrido EDS de una partícula de periclase embebida en la matriz de K-estruvita de la probeta 60LG0HB.....	244
Figura 6.11 Calorímetro X-600.....	245
Figura 6.12 Diferencia de temperatura entre el CBPC a estudio y el mortero de referencia frente al tiempo. Calorímetro X-600	247
Figura 6.13 Representación de la Figura 6.12 hasta 4 horas	248
Figura 6.14 Tiempo para alcanzar el primer máximo de temperatura en función del porcentaje de HB. X-600	249
Figura 6.15 Tiempo del segundo pico en función del porcentaje de HB. X-600	250
Figura 6.16 Temperatura frente al tiempo de los CBPC estudiados en AdiaCal TM	251
Figura 6.17 Tiempo para alcanzar el primer máximo de temperatura en función del porcentaje de HB. AdiaCal TM	252
Figura 6.18 Tiempo del segundo pico en función del porcentaje de HB. AdiCal TM	253
Figura 7.1 Equipo empleado para la determinación del porcentaje de porosidad	262
Figura 7.2 Detalle del goteo dentro de la campana de vacío	262
Figura 7.3 Peso hidrostático de la probeta saturada.....	263
Figura 7.4 Porosidad de las probetas estudiadas (pre-envejecimiento).....	264
Figura 7.5 Disposición del ensayo de absorción de agua por capilaridad.....	265
Figura 7.6 Absorción de agua por capilaridad.....	266
Figura 7.7 Coeficiente de absorción de agua por capilaridad	267

Figura 7.8 Comparativa de porosidad (○) y coeficiente de capilaridad C (●), de las formulaciones sometidas a estudio	268
Figura 7.9 Medición del MOE por excitación de la vibración por impulso.....	270
Figura 7.10 Medición del MOE por ultrasonidos.....	271
Figura 7.11 Módulo de Young obtenido por excitación de la vibración por impulso a la edad de 1, 7 y 28 días	272
Figura 7.12 Módulo de Young obtenido por ultrasonidos a la edad de 1 y 7 días	272
Figura 7.13 Muestras de CBPC adheridas al terrazo con las sufrideras enganchadas (izquierda). Ensayo de tracción con medidor de adherencia electrónico (derecha).....	275
Figura 7.14 Rotura a.....	276
Figura 7.15 Rotura b.....	276
Figura 7.16 Rotura c.....	276
Figura 7.17 Resistencia a la adhesión CBPC/terrazo obtenido por tracción a la edad de 2 y 7 días	277
Figura 7.18 Detalle de las probetas 60LG0.25HB ensayadas por tracción indirecta, 2 días (izquierda) y 7 días (derecha).....	278
Figura 7.19 Dispositivo de ensayo a flexo-tracción de cuatro puntos.....	279
Figura 7.20 Ensayo de la resistencia a la adhesión por flexo-tracción a 4 puntos	280
Figura 7.21 Resistencia a la adhesión del CBPC/hormigón por flexo-tracción a 4 puntos a la edad de 2 y 7 días.....	281
Figura 7.22 Detalle de las probetas 60LG1HB ensayadas por flexo-tracción a 4 puntos, 2 días (superior) y 7 días (inferior)	283
Figura 7.23 Congelación de las probetas (izquierda) y descongelación en baño de agua (derecha)	285
Figura 7.24 Módulo de resistencia a las heladas.....	286

Figura 7.25 Variación del volumen aparente a lo largo de los ciclos hielo/deshielo	288
Figura 7.26 Preparación de la solución salina de Na_2SO_4	290
Figura 7.27 Probetas sumergidas en solución salina	290
Figura 7.28 Limpieza de las probetas de sales y control de la salinidad con conductímetro	290
Figura 7.29 Detalle de la salida de la sal del interior de las probetas	291
Figura 7.30 Ganancia de masa por acumulación de cristales en el envejecimiento por cristalización de sales solubles	292
Figura 7.31 Pérdida de masa por envejecimiento artificial de cristalización de sales solubles.....	293
Figura 7.32 Variación de la porosidad a consecuencia del envejecimiento artificial.....	295
Figura 7.33 Variación de la capilaridad a consecuencia del envejecimiento artificial.....	297
Figura 7.34 Cubetas de ensayo de permeabilidad de vapor de agua (izquierda). Detalle de una cubeta y probeta ensayada (derecha).....	298
Figura 7.35 Detalle del área de una de las probetas de la formulación 60LG2HB	299
Figura 7.36 Permeabilidad al vapor de agua	300
Figura 7.37 Resistencia a la difusión del vapor de agua.....	301
Figura 7.38 Comparativa de las propiedades de resistencia a compresión tras ensayo térmico a las distintas rampas de temperatura	305

Nomenclatura:

A	Área de la superficie de ensayo.
A/S	Relación entre la masa de agua y de sólido.
AFAM	Asociación Nacional de Fabricantes de Mortero.
AH3	Alimentación de horno.
ANOVA	Análisis de la varianza.
ATG	Análisis termogravimétrico.
<i>b</i>	Ancho de la probeta.
BET	Superficie específica.
C	Coeficiente de absorción de agua por capilaridad.
C/A	Relación entre la masa de cemento y de árido.
C ₂ S	Belita (2CaO·SiO ₂).
C ₃ A	Felita (3CaO·SiO ₂).
C ₃ S	Alita (3CaO·SiO ₂).
C ₄ AF	Celita (4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃).
CAC	Cemento de aluminato cálcico.
CBPC	Cerámicos de fosfato enlazados químicamente, <i>Chemically Bonded Phosphate ceramic</i> .
CCM	<i>Caustic-Calcined Magnesite</i> .
CH	Hidróxido cálcico.
CSH	Silicato cálcico hidratado, tobermorita o gel CSH.

CSI	<i>Cement Sustainable Initiative.</i>
d	Altura de la probeta.
d_{50}	Tamaño medio de partícula.
DBM	<i>Dead-Burned Magnesite.</i>
DIOPMA	Centre de Disseny i Optimització de Processos i Materials.
DoE	Diseño de experimentos.
DRX	Difracción de rayos X.
DSC	Calorimetría diferencial de barrido.
DTA	Análisis térmico diferencial.
DTG	Derivada de la pérdida de masa respecto a la temperatura.
DualBSD	Detector de electrones retrodispersados.
EDS	Microanálisis por energías dispersas.
Elem	Elementos.
eLG-MC	Embutición del LG-MC en resina.
eLG-MH	Embutición del LG-MH en resina.
END	Ensayos no destructivos.
EPS	Poliestireno expandido.
EPSEB	Escola Politècnica Superior de l'Edificació de Barcelona.
f	Frecuencia de vibración longitudinal.
F1, F2, F3	Formulaciones propuestas por el diseño de experimentos.
FFT	Transformada rápida de Fourier.

FRX	Fluorescencia de rayos X.
FST	Tiempo final de fraguado.
F_u	Carga de rotura.
f_u	Resistencia a la adhesión.
GC-MS	Cromatografía de Gases acoplada a Espectroscopia de masas.
GICITED	Grupo Interdisciplinar de Ciencia y Tecnología en Edificación.
H	Módulo de resistencia a las heladas.
HB	ácido bórico (H_3BO_3)
H_s	Sustrato de hormigón.
ICP-AES	Espectroscopia de Emisión Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo.
ICP-MS	Espectroscopia de Masas por Plasma de Acoplamiento Inductivo.
IST	Tiempo inicial de fraguado.
L	Longitud de la barra prismática. También hace referencia a la distancia de los rodillos inferiores.
l	Longitud de los rodillos superiores.
LG-MC	Carbonato de magnesio de bajo contenido. <i>Low-Grade Magnesium Carbonate</i> . Estéril de flotación. Subproducto de carbonato de magnesio.
LG-MgO	Óxido de magnesio de bajo contenido. <i>Low-Grade Magnesium Oxide</i> . Polvos de ciclón. Subproducto de óxido de magnesio.
LG-MH	Hidróxido de magnesio de bajo contenido. <i>Low-Grade Magnesium Hydroxide</i> . Hidrato. Subproducto de hidróxido de magnesio.

LOI	Loss on ignition.
m/z	Relación entre la masa y la carga.
m''	Masa por unidad de área.
M_0	Masa inicial en seco. Masa de la probeta seca.
MAGNA	Magnesitas Navarras S.A.
M_f	Masa final de la probeta una vez lavada y seca.
$M_{h,n}$	Masa hidrostática después de n ciclos.
M_i	Masa final una vez seca la probeta.
MKP	Fosfato monopotásico (KH_2PO_4).
MOC	Cemento de oxiclورو de magnesio.
MOE	Módulo de elasticidad.
MOS	Cemento de oxisulfato de magnesio.
MPC	Cemento de fosfato-magnésico. <i>Magnesia-phosphate cement</i> .
M_r	Mortero reparador.
$M_{s,0}$	Masa de la probeta saturada después de la inmersión y antes de la congelación.
$M_{s,n}$	Masa de la probeta saturada después de n ciclos.
μ	Factor de resistencia a la difusión del vapor de agua.
OPC	Cemento Portland.
P	Petrocoke.
p/v	Relación expresada en peso/volumen.

PC	Petrocoke retenido.
PPF	Protección pasiva frente al fuego.
Pyr	Mortero Pyrok amasado y curado a 28 días.
R_A	Resistencia a la difusión del vapor de agua.
R_c	Resistencia de compresión.
R_f	Resistencia de flexo-tracción.
RSU	Residuos sólidos urbanos.
R_x	Transductor receptor.
S	Superficie de la embocadura del recinto del ensayo.
SEM	Microscopio electrónico de barrido. Microscopia electrónica de barrido.
STPP	Tripolifosfato sódico, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.
t	Tiempo.
Téc	Técnica empleada.
t_R	Tiempos de retención.
T_x	Transductor emisor.
UB	Universitat de Barcelona.
UPC	Universitat Politècnica de Catalunya.
V	Vermiculita. En fórmula se refiere a la velocidad de paso longitudinal.
$V_{b,0}$	Volumen aparente antes de la congelación.
$V_{b,n}$	Volumen aparente después de n ciclos.

WBCSD	<i>World Business Council for Sustainable Development.</i>
W/C	Relación de la masa de agua y la masa de cemento.
W_{vp}	Permeabilidad al vapor de agua.
α	Difusividad térmica.
$\Delta G/\Delta t$	Flujo del vapor de agua (pendiente).
ΔM	Variación/aumento de masa.
Δp	Diferencia de la presión del vapor de agua entre el aire ambiente y la disolución salina.
ΔV_b	Incremento de volumen aparente.
λ	Conductividad térmica.
Λ	Permeanza al vapor de agua.
ρ	Densidad.
100LG-MH	Mortero dosificado con 100 % de LG-MH como árido.
75LG-MH	Mortero dosificado con 75 % de LG-MH y 25 % de LG-MC como áridos.
50LG-MH	Mortero dosificado con 50 % de LG-MH y 50 % de LG-MC como áridos.
25LG-MH	Mortero dosificado con 25 % de LG-MH y 75 % de LG-MC como áridos.
0LG-MH	Mortero dosificado con 0 % de LG-MH y 100 % de LG-MH como árido.
55LG-A	Formulación del estudio preliminar, 55 % de LG-MgO + 45 % de MKP con una relación A/S de 0.24.

55LG-B	Formulación del estudio preliminar, 55 % de LG-MgO + 45% de MKP con una relación A/S de 0.26.
55LG-C	Formulación del estudio preliminar, 55 % de LG-MgO+45% de MKP con una relación A/S de 0.28.
60LG0.25HB	Formulación con 60 % de LG-MgO y 40 % de MKP con una relación A/S de 0.24 y con una adición de 0.25 % de HB sobre el contenido de sólido. Esta notación se ha seguido para el resto de formulaciones.
MV	Mortero formulado con cemento Portland y vermiculita como árido.
M6V	Mortero formulado con cemento Portland y con un 6 % de vermiculita como árido, siendo el resto de árido LG-MH.
M10V	Mortero formulado con cemento Portland y con un 10 % de vermiculita como árido, siendo el resto de árido LG-MH.
M15V	Mortero formulado con cemento Portland y con un 15 % de vermiculita como árido, siendo el resto de árido LG-MH.
Mezcla 1	Es 100 % del subproducto LG-MH, en la referencia de las mezclas para DSC-DTA.
Mezcla 2	Contiene un 75 % de LG-MH y 25 % de LG-MC, en la referencia de las mezclas para DSC-DTA.
Mezcla 3	Contiene un 50 % de LG-MH y un 50 % de LG-MC, en la referencia de las mezclas para DSC-DTA.
Mezcla 4	Es 100 % del subproducto de LG-MC, en la referencia de las mezclas para DSC-DTA.

Capítulo 1.- Antecedentes

La empresa Magnesitas Navarras S.A.

Antecedentes del grupo de investigación con subproductos de magnesio

Bibliografía



Capítulo 1.- ANTECEDENTES

El trabajo de investigación llevado a cabo en esta tesis doctoral, se encuentra enmarcado en la reutilización de subproductos industriales para el desarrollo de diferentes materiales de construcción y soluciones constructivas. Concretamente se emplean subproductos de magnesio provenientes del proceso de calcinación de la magnesita natural. Además, se enmarca en un proyecto de colaboración entre el grupo de investigación, Centre de Disseny i Optimització de Processos i Materials (DIOPMA), y la empresa Magnesitas Navarras S.A. (MAGNA). Así, los subproductos de magnesio empleados en la presente tesis doctoral provienen de esta empresa.

En el presente capítulo se describe el proceso industrial de la empresa, así como los distintos proyectos de investigación fruto de la colaboración del grupo DIOPMA con la empresa MAGNA en los últimos años, que se encuentran relacionados con la presente tesis doctoral.

1.1 ANTECEDENTES EN EL GRUPO DE INVESTIGACIÓN

La colaboración entre el grupo de investigación (DIOPMA), de la Universitat de Barcelona (UB), y la empresa Magnesitas Navarras S.A. nace en el año 1996 a partir de un convenio de colaboración que, hasta la fecha, ha generado distintos proyectos de investigación, tesis doctorales, proyectos finales de carrera y másteres en química experimental. Asimismo, fruto de los diferentes proyectos de investigación llevados a cabo y, a partir de esta colaboración se han derivado distintas patentes de utilidad^{1,2,3,4,5}, y artículos en revistas científicas internacionales indexadas^{6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16}.

1.1.1 LA EMPRESA MAGNESITAS NAVARRAS S.A.

La empresa Magnesitas Navarras S.A. centra su principal actividad industrial en la obtención de óxido de magnesio (MgO) a partir de la calcinación de menas naturales ricas en magnesita (MgCO_3). Estas menas naturales provienen de las distintas minas a cielo abierto propiedad de la empresa, siendo posteriormente tratadas en la planta que se encuentra en la localidad de Zubiri (Navarra, España). La empresa calcina alrededor de 450000 toneladas anuales de magnesita para obtener las correspondientes 170000 toneladas de MgO . Así, y según el tratamiento térmico al que es sometido el carbonato magnésico, se obtienen los siguientes productos comercializados por la empresa, con ámbitos de aplicación diferentes:

- Magnesita Calcinada a Muerte, Dead-Burned Magnesite (DBM). Tratada a temperaturas próximas a los 1800°C . Indispensable en la siderurgia como material refractario. También se la denomina magnesita sinterizada o sínter de magnesita.
- Magnesita Calcinada Cáustica, Caustic-Calined Magnesite (CCM). Tratada aproximadamente a unos 1.100°C . Se produce un óxido magnésico más reactivo que el anterior, siendo utilizado en agricultura, ganadería, medio ambiente y otras tecnologías industriales y químicas¹⁷.

En la Figura 1.1 se describe el proceso industrial llevado a cabo en las instalaciones de la planta de Zubiri.

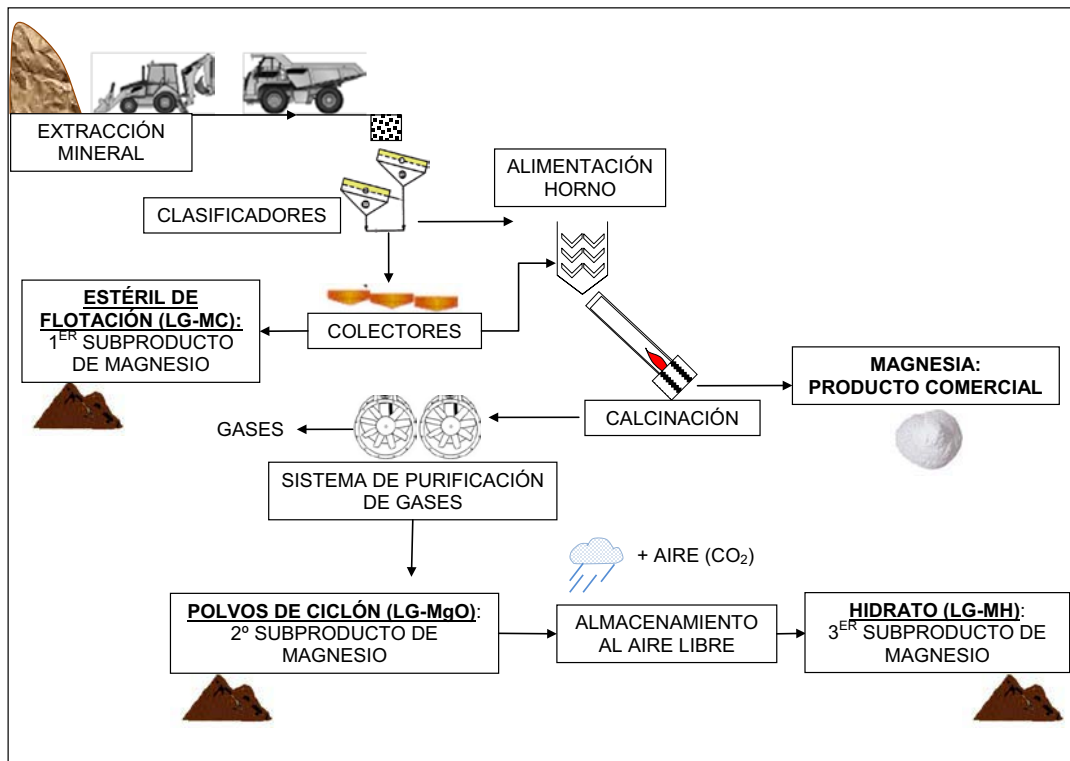


Figura 1.1 Proceso de calcinación de la magnesita natural llevado a cabo en la empresa Magnesitas Navarras S.A

Tal y como puede apreciarse en la anterior figura, se obtienen tres subproductos industriales durante el proceso de calcinación de la magnesita natural. A pesar de que la empresa ya comercializa parte de estos subproductos para distintas aplicaciones tecnológicas, como por ejemplo la estabilización de suelos contaminados con metales pesados y otros usos medioambientales¹⁰, hay un especial interés en ampliar su abanico de aplicaciones. Así, de acuerdo con las líneas de investigación llevadas a cabo en el grupo de investigación DIOPMA, cabe la posibilidad de diversificar las aplicaciones de estos subproductos mediante su empleo en el desarrollo de nuevos materiales destinados al sector de la construcción, potenciando así criterios de sostenibilidad, económicos, reciclabilidad y medio ambiente, siendo éste también uno de los principales objetivos de la presente tesis doctoral.

Tal y como se discutirá posteriormente en el capítulo 4, donde se describe y caracteriza con más detalle los distintos subproductos utilizados en el desarrollo del presente trabajo de investigación, el subproducto denominado *Low-Grade Magnesium Carbonate* (LG-MC) está compuesto básicamente de carbonato magnésico, mientras que el denominado *Low-Grade Magnesium Oxide* (LG-MgO) se trata básicamente de un óxido de magnesio de baja ley o bajo contenido que se obtiene en los filtros de mangas en forma de polvo de ciclón. La recuperación de este subproducto se corresponde aproximadamente con el 30 % de la producción de MgO, es decir, anualmente se obtienen unas 51000 toneladas. Finalmente el *Low-Grade Magnesium Hydroxide* (LG-MH) está compuesto mayoritariamente por brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), también de bajo contenido, generada durante la hidratación del LG-MgO.

1.1.2 ANTECEDENTES DEL GRUPO DE INVESTIGACIÓN CON SUBPRODUCTOS DE MAGNESIO

Los largos años de colaboración con la empresa ha permitido emplear óxido e hidróxido de magnesio de bajo contenido en distintas aplicaciones y ámbitos tecnológicos, tal y como se detalla en la Figura 1.2.

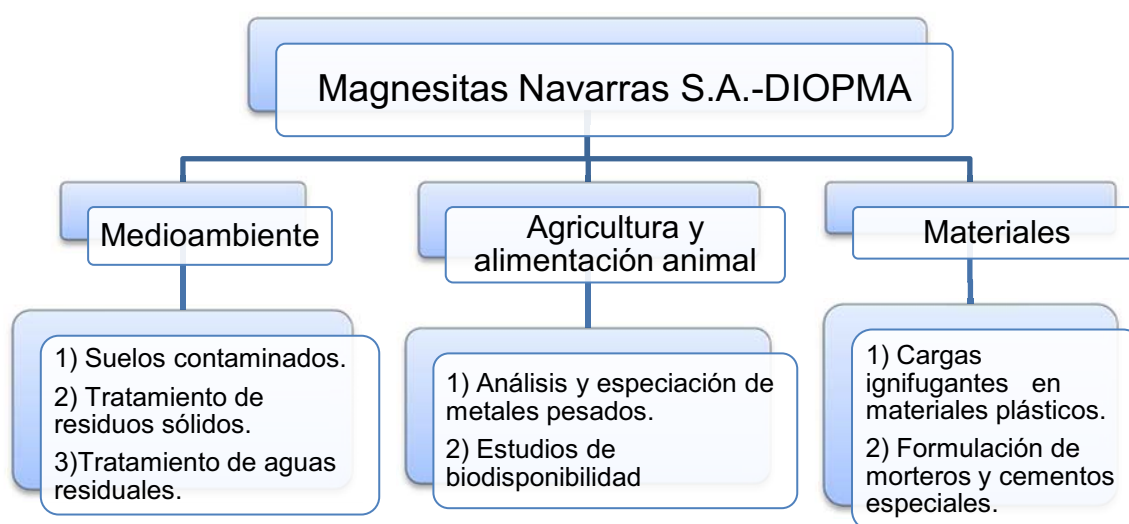


Figura 1.2 *Ámbito de colaboración de la empresa Magnesitas Navarras S.A. y el grupo de investigación Diopma*

El inicio de la colaboración con la empresa Magnesitas Navarras S.A. dio lugar a la tesis doctoral de la Dra. A.I. Fernández Renna titulada: “Procedimiento para la obtención de hidromagnesita. Estudio cinético.”, en la cual se detalla el uso de subproductos óxidos/hidróxidos de magnesio para la obtención de hidromagnesita ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) de elevada pureza, como posible precursor para la obtención de óxido de magnesio también de elevada pureza. Este estudio permitió conocer de primera mano el proceso de calcinación llevado a cabo en la empresa y las distintas problemáticas en la generación de sus productos. En el desarrollo del trabajo de investigación se estudia por primera vez la utilización del subproducto LG-MgO como material de partida para la obtención de un producto de elevado valor añadido¹⁸. El conocimiento adquirido en el proceso de calcinación y los productos obtenidos en el mismo, derivó posteriormente hacia estudios dirigidos a dar una salida a los distintos subproductos del propio proceso industrial.

Destacar entre los proyectos de investigación desarrollados el correspondiente a la tesis doctoral de la Dra. L. Haurie Ibarra, titulada: “Estudio de la hidromagnesita sintética como retardante de llama en EVA y mezclas LDPE/EVA”. Este trabajo de investigación fue el precursor dentro del grupo en el empleo de cargas minerales como aditivos retardantes de llama en polímeros, debido, entre otros factores, a su descomposición endotérmica. A partir de los conocimientos desarrollados en este estudio, me fue posible realizar con posterioridad el máster experimental en química, con el título: “Evaluación de un hidróxido de magnesio de bajo contenido como retardante de llama en EVA”, en el cual se pone de manifiesto la posibilidad de emplear el subproducto LG-MH como carga mineral para mejorar el comportamiento al fuego del polímero EVA. El mecanismo de descomposición endotérmica que presenta el LG-MH alrededor de los 350 °C permite retardar la llama en matrices poliméricas¹⁹. Fruto de los resultados desarrollados en este trabajo se adquiere cierto conocimiento que puede trasladarse al desarrollo de morteros para la protección pasiva al fuego formulados con este subproducto. De los resultados más relevantes se deriva un artículo internacional en una revista científica indexada¹⁹ y una patente de utilidad nacional⁴.

Otros trabajos de investigación realizados en el grupo DIOPMA han permitido demostrar la posibilidad de emplear algunos de los subproductos de magnesio en otros ámbitos de la Ingeniería Metalúrgica y la Ciencia de los Materiales. De entre estos destacan la estabilización de suelos contaminados con metales pesados¹⁰ ó polvo de horno de arco eléctrico con el subproducto LG-MgO⁸, así como su aplicación en otras tecnologías medioambientales^{12,14}.

Asimismo, otra línea de investigación importante dentro del grupo y relacionada con la presente tesis doctoral, se fundamenta en la formación de la estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a partir de hidróxido/óxido de magnesio de bajo contenido (LG-MH y/o LG-MgO) para la recuperación de nitrógeno amoniacal procedente de aguas residuales y deyecciones ganaderas^{5,9}. Fruto de los resultados y el conocimiento desarrollado en los estudios de formación de la estruvita a partir de subproductos de magnesio, se derivó el proceso de obtención de cementos de fosfato a partir de LG-MgO.

El hecho de emplear los subproductos generados por la empresa en el sector de la construcción, además de ampliar el abanico de posibilidades, permitiría dar una gran salida a este tipo de residuos industriales, debido a la gran cantidad de material necesaria para la formulación de morteros y cementos especiales de aplicación en este sector. Este punto se encuentra enmarcado en el apartado de desarrollo de nuevos materiales, descrito en el punto 2 de la Figura 1.2, siendo el que se ha llevado a cabo en la presente tesis doctoral. Con este objetivo, el grupo DIOPMA inició en el año 2005 una colaboración con los investigadores de los Laboratorios de Materiales y del Fuego de la Escola Politècnica Superior de l'Edificació de Barcelona (EPSEB) de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). Estos investigadores, que actualmente constituyen el Grupo Interdisciplinar de Ciencia y Tecnología en Edificación (GICITED), comparten el interés por la investigación en el ámbito de la edificación, y más concretamente en los materiales de construcción y en la simulación de procesos fisicoquímicos a partir de modelos matemáticos. Abordan cuestiones vinculadas al desarrollo de nuevos materiales con prestaciones específicas para su uso en construcción, al uso de técnicas de diagnosis no destructivas, a la evaluación de eficiencia energética y de las

condiciones de confort acústico, el comportamiento de los materiales frente al fuego, a la simulación computacional y al diseño de elementos dirigidos hacia una edificación más sostenible²⁰.

Fruto de esta relación entre los grupos DIOPMA y GICITED se ha llevado a cabo la presente tesis doctoral, codirigida por un investigador de cada uno de los dos grupos. Para su desarrollo se han utilizado tanto los recursos e instalaciones de la UB como aquellos propios de los Laboratorios del Fuego y de Materiales ubicados en la EPSEB.

1.2 BIBLIOGRAFÍA

¹ Espiell F., Chimenos J.M., Fernández M.A., Segarra M., Fernández A.I., Procedimiento para la fabricación de carbonato básico de magnesio a partir de materiales naturales o subproductos con un contenido en magnesio. ES2141677. Magnesitas Navarras, S.A (2000).

² Espiell F., Chimenos J.M., Fernández A.I., Segarra M., Fernández M.A., Método para la estabilización de metales pesados contenidos en residuos sólidos y suelos, mediante la aplicación de óxido de magnesio de baja ley. ES2191530 Magnesitas Navarras, S.A (2003).

³ Chimenos J.M., Fernández A.I., Espiell F., Segarra M., Formosa J., Haurie L., Rosell J.R., Utilización de compuestos de magnesio de bajo contenido en la formulación de morteros para la protección contra el fuego. ES2288420 Magnesitas Navarras, S.A (2008).

⁴ Chimenos J.M., Fernández A.I., Espiell F., Segarra M., Formosa J., Haurie L., Velasco J.I., Composición de un mineral de magnesio como retardante de llama. ES2288421 Magnesitas Navarras, S.A (2008).

⁵ Espiell F., Segarra M., Chimenos J.M., Fernández A.I., Procedimiento para la reducción de la concentración de amonio en deyecciones de explotaciones ganaderas. ES2332300 Magnesitas Navarras, S.A (2010).

⁶ Fernández A.I., Chimenos J.M., Segarra M., Fernández M.A., Espiell F., Kinetic study of carbonation of MgO slurries, Hydrometallurgy 53 (1999) 155-167.

-
- ⁷ Fernández A.I., Chimenos J.M., Segarra M., Fernández M.A., Espiell F., Procedure to obtain hydromagnesite from a MgO-containing residue. Kinetic study, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39 (2000) 3653-3658.
- ⁸ Fernández A.I., Chimenos J.M., Raventós N., Miralles L., Espiell F., Stabilization of electric arc furnace dust with low-grade MgO prior to landfill, *Journal of Environmental Engineering* 129 (2003) 275-279.
- ⁹ Chimenos J.M., Fernández A.I., Villalba G., Segarra M., Urruticoechea A., Artaza B., Espiell F., Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting from the process of cochineal extraction using MgO-containing by-product, *Water Research* 37 (2003) 1601-1607.
- ¹⁰ García M.A., Chimenos J.M., Fernández A.I., Miralles L., Segarra M., Espiell F., Low-grade MgO used to stabilize heavy metals in highly contaminated soils, *Chemosphere* 56 (2004) 481-491.
- ¹¹ Haurie L., Fernández A.I., Velasco J.I., Chimenos J.M., Ticó-grau J.R., Espiell F., Synthetic hydromagnesite as flame retardant. A study of the stearic coating process, *Macromolecular Symposia* 221 (2005) 165-174.
- ¹² Navarro A., Chimenos J.M., Muntaner D., Fernández A.I., Permeable reactive barriers for the removal of heavy metals: Lab-scale experiments with low-grade magnesium oxide, *Ground Water Monitoring and Remediation* 26 (2006) 142-152.
- ¹³ Haurie L., Fernández A.I., Velasco J.I., Chimenos J.M., López Cuesta J.M., Espiell F., Synthetic hydromagnesite as flame retardant. Evaluation of the flame behaviour in a polyethylene matrix, *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 989-994.
- ¹⁴ Chimenos J.M., Fernández A.I., Hernández A., Haurie L., Espiell F., Ayora C., Optimization of phosphate removal in anodizing aluminium wastewater, *Water Research* 40 (2006) 137-143.
- ¹⁵ Haurie L., Fernández A.I., Velasco J.I., Chimenos J.M., Lopez-Cuesta J.M., Espiell F., Effects of milling on the thermal stability of synthetic hydromagnesite, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 1010-1018.
- ¹⁶ Haurie L., Fernández A.I., Velasco J.I., Chimenos J.M., López Cuesta J.M., Espiell F., Thermal stability and flame retardancy of LDPE/EVA blends filled with synthetic hydromagnesite/aluminium hydroxide/montmorillonite and magnesium hydroxide/aluminium hydroxide/montmorillonite mixtures, *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 1082-1087.

¹⁷ <http://www.magnesitasnavarras.es/> (visitada el 9-09-2012).

¹⁸ Fernández A.I., Procedimiento para la obtención de hidromagnesita. Estudio cinético. Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona, Facultat de Química, Departament d'enginyeria química i metal·lúrgia, Barcelona (1999).

¹⁹ Fernández A.I., Haurie L., Formosa J., Chimenos J.M., Antunes M., Velasco J.I., Characterization of poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) filled with low-grade magnesium hydroxide, Polymer Degradation and Stability 94 (2009) 57-60.

²⁰ <http://gicited.upc.edu/cat/index.html>, (visitada el 15-09-2012).

Capítulo 2.- Introducción

Materiales de construcción

Protección pasiva frente al fuego

Cementos químicos ácido-base

Morteros reparadores

Diseño de experimentos

Bibliografía



Capítulo 2.- INTRODUCCIÓN

En este trabajo de investigación se proponen como posibles soluciones constructivas el desarrollo de morteros de protección pasiva frente al fuego (PPF) y, por otro lado, el desarrollo de cementos químicos de fosfato, *Chemically Bonded Phosphate Ceramic* (CBPC), como material reparador. Por lo que a continuación se detalla el estado del arte y aquellos aspectos de interés relacionados con la temática de la investigación desarrollada en la presente tesis doctoral.

Inicialmente se introducen brevemente los materiales de construcción y los criterios de sostenibilidad en el sector de la construcción. A continuación se describen aquellos aspectos más relacionados con las soluciones constructivas propuestas, es decir, la protección pasiva frente al fuego, los cementos químicos de fosfato y los morteros reparadores. Y finalmente se describe brevemente una herramienta estadística empleada como soporte para el desarrollo CBPC, el diseño de experimentos (DoE).

2.1 MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

Para enmarcar el empleo de subproductos de magnesio en la formulación de morteros y cementos especiales, se describe en el siguiente apartado algunos de los puntos de interés para una mejor comprensión de la problemática existente, tanto desde el punto de vista económico como medioambiental.

Se distinguen distintos materiales de construcción. Una primera clasificación podría diferenciarlos desde el punto de vista de composición: materiales de origen pétreo y materiales de origen no pétreo. Entre los materiales de origen no pétreo se encuentran los metales (ej: acero), los plásticos (ej: PVC), etc. Entre los materiales de origen pétreo se encuentra el cemento, y otros tipos de conglomerantes que, por lo general, se emplean en grandes cantidades. Estos conglomerantes, al ser mezclados adecuadamente con áridos, agua y/o aditivos u otras adiciones, dan lugar a los materiales denominados conglomerados, como son los morteros y los hormigones. La principal diferencia entre ambos, en cuanto a composición se refiere, radica en el tamaño de los áridos. Es decir, se entiende como mortero aquel material en el cual los áridos empleados se encuentran por debajo de 4 mm de diámetro. Este tipo de árido se denomina arena. En cambio, el hormigón contiene además de arena un árido más grueso, denominado grava. Esta distinta composición da lugar a que los morteros y los hormigones presenten prestaciones diferentes. Por lo general, los hormigones son materiales destinados a ser elementos constructivos de carga, mientras que los morteros se destinan a cubrir otros ámbitos, como por ejemplo, recubrimientos, reparación, adhesivos para azulejos, rejuntado, monocapa, etc.

2.1.1 EL CEMENTO PORTLAND

El proceso de fabricación del cemento Portland se detalla a continuación en la Figura 2.1. A partir de la mezcla de las materias primas naturales, caliza y arcilla, se obtiene un material denominado crudo.

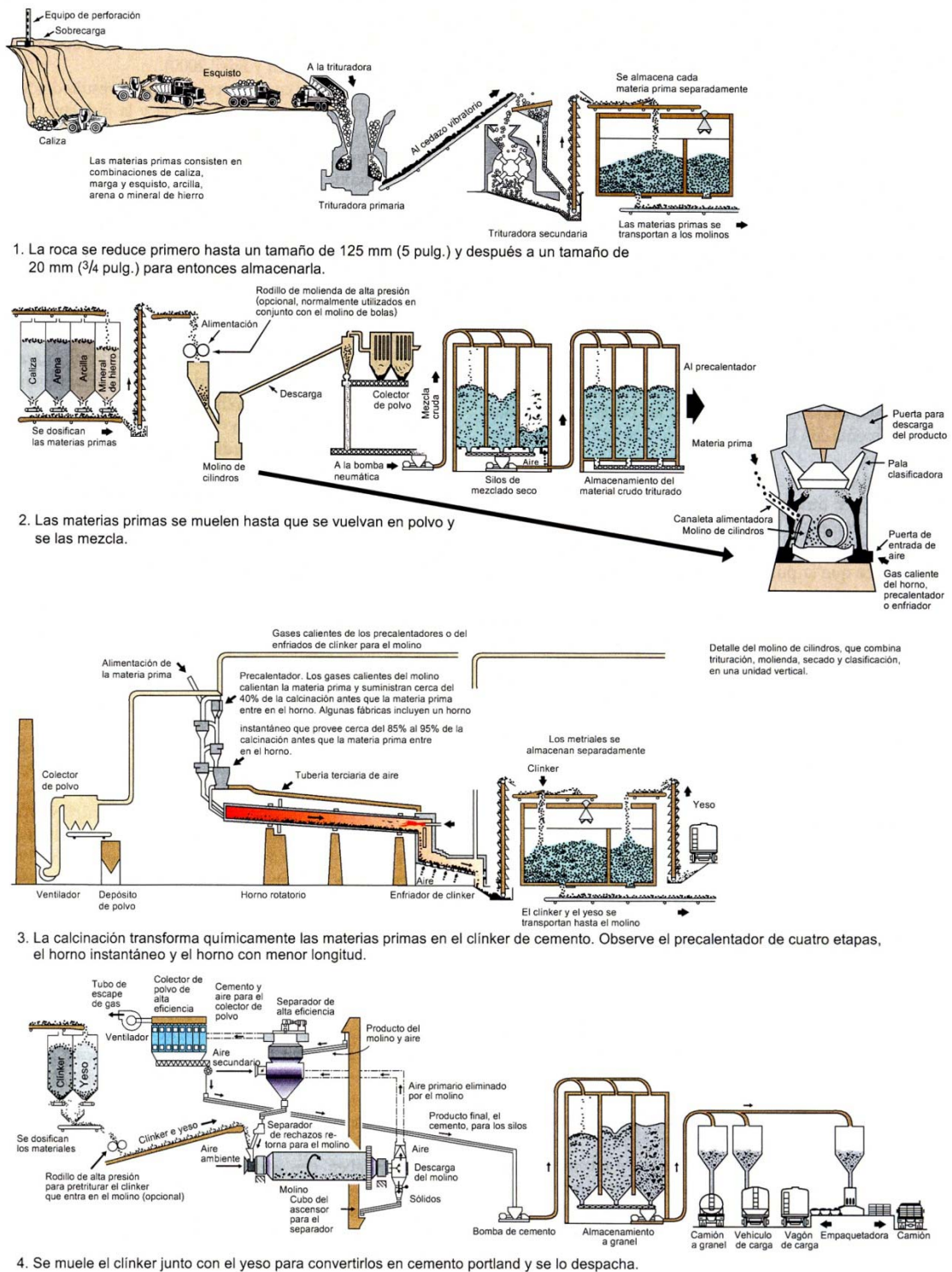


Figura 2.1 Proceso de fabricación del cemento Portland

Aproximadamente, para obtener 1 tonelada de cemento Portland (OPC) son necesarias 1.7 toneladas de materias primas. El crudo se mezcla con materiales correctores y se muele la mezcla, la cual posteriormente se calienta

hasta temperaturas próximas a los 1450 °C, momento en el que se produce la sinterización para la obtención de un nuevo material denominado clínker (módulos esféricos) del cemento Portland. Posteriormente se enfría lentamente hasta 1000 °C, formándose la composición y estructura definitiva del clínker, cuya composición principal se encuentra formada por una mezcla de C_3S : alita, $(3CaO \cdot SiO_2)$, C_2S : belita $(2CaO \cdot SiO_2)$, C_3A : felita $(3CaO \cdot Al_2O_3)$ y C_4AF : celita $(4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3)$. Seguidamente, se procede a un súbito enfriamiento hasta 100 °C, para evitar la inversión de las reacciones, y se almacena en silos. Finalmente, se procede a la molienda del clínker junto con yeso y otras adiciones al cemento, para obtener lo que hoy se conoce como cemento Portland. El yeso se emplea como agente regulador del fraguado, mientras que las adiciones permiten minimizar los costes al ser necesario una menor cantidad de clínker.

Durante el proceso de fabricación del cemento Portland es necesario un elevado consumo energético, siendo elevada la emisión gases contaminantes de efecto invernadero. La energía necesaria para la obtención de 1 kg de cemento Portland es de 5.4-6 MJ¹, mientras que la huella de CO₂ para la producción de 1 kg de OPC es de 0.906-1 kg¹. La producción de OPC anual es cercana a los 2000 millones de toneladas, y supone entre un 6 y un 7 % de las emisiones anuales de CO₂ a nivel mundial. De continuar a este ritmo, se prevé que para el año 2025 la producción anual será del orden de los 3500 millones de toneladas, lo que supondría unas emisiones de CO₂ equivalentes a las que se generan hoy en día en toda Europa, considerando aquí las emisiones de todas las industrias y los medios de transporte². No escapa que este es uno de los puntos de mayor interés a tratar por parte de las industrias cementeras. Por ello urge la necesidad de reducir los consumos energéticos y las emisiones contaminantes, y poder cumplir el Protocolo de Kioto de 1997, siguiendo los criterios de sostenibilidad y gestión medioambiental marcados por las Naciones Unidas.

En este sentido, en el año 1999, diez de las empresas cementeras más importantes del mundo, agrupadas en el *Cement Sustainable Initiative* (CSI) y bajo la tutela del *World Business Council for Sustainable Development*

(WBCSD), encargaron al *Battelle Memorial Institute*, empresa consultora y sin ánimo de lucro con sede en Estados Unidos, un trabajo de investigación independiente para la consecución de los retos de sostenibilidad en la industria del cemento. El informe de *Battelle* del año 2002³ recoge los puntos más importantes a tratar para la consecución del objetivo perseguido, siendo algunas de las directrices a seguir las que se resumen en la Figura 2.2.

Como combustibles alternativos se recomienda el uso de residuos industriales; de este modo se pueden resolver problemas de tratamiento de residuos, reducir necesidades de vertedero, disminuir las emisiones causantes del efecto invernadero y ahorrar en combustibles fósiles. Entre las posibles alternativas, se diferencia entre aquellas destinadas al quemador principal (2000 °C) y al precalcinador (1100 °C). Así, para el quemador principal se proponen harinas cárnicas, aceites usados, disolventes no halogenados, etc., mientras que para el precalcinador, neumáticos troceados, lodos de papelera, lodos de depuradora, residuos de madera, etc.

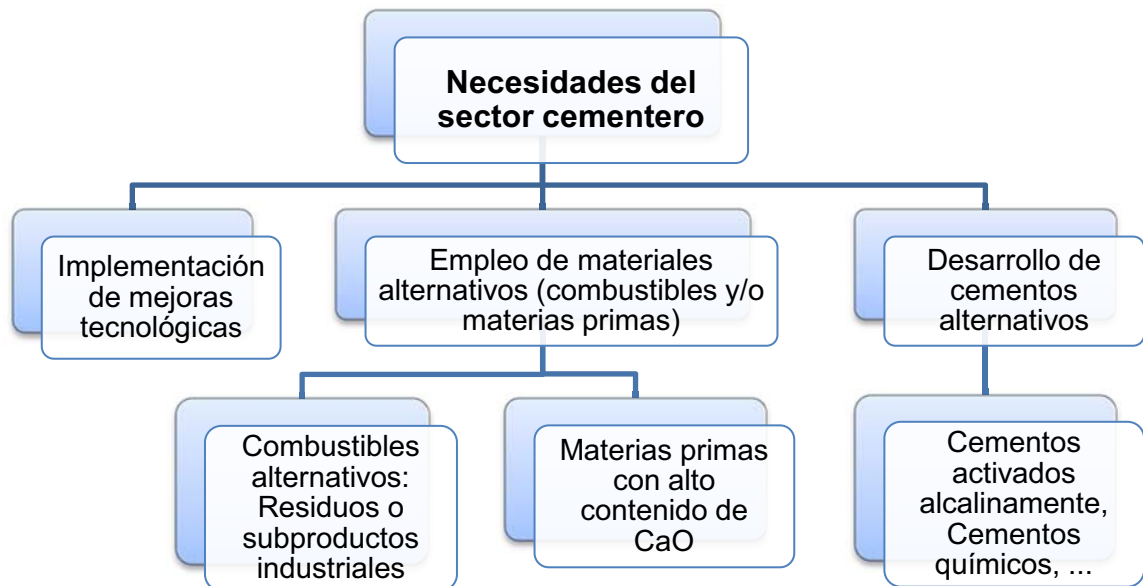


Figura 2.2 Estrategias futuras para cubrir las necesidades del sector cementero

Por otro lado, en la formulación del crudo, el uso de materias primas alternativas con elevado contenido de CaO minimizan las emisiones de CO₂, así como el coste energético, minimizando la cantidad de caliza (CaCO₃) para la obtención del OPC. Es evidente que estas materias primas alternativas

deben cumplir, además de los criterios de comportamiento ambiental, con las garantías de seguridad y con el control de calidad del proceso y de los productos. Así, en el desarrollo de las investigaciones llevadas a cabo en los últimos años se emplean como alternativa a las materias primas convencionales, escorias de alto horno, cenizas volantes ricas en CaO, residuos de demolición, cenizas de residuos sólidos urbanos (RSU), residuos cerámicos, rechazos de cal y calizas de recuperación, estériles de mina, arenas de fundición, etc.

En cuanto al desarrollo de nuevos cementos, éste se lleva a cabo mayoritariamente en centros de investigación, siendo su aplicación en el campo de la construcción escasa a día de hoy. Destacar en este punto las investigaciones realizadas en el Instituto Eduardo Torroja del CSIC para el desarrollo de cementos activados alcalinamente, cementos de sulfoaluminato cálcico y cementos alcalinos híbridos². Asimismo, destacar también las investigaciones realizadas en otros grupos de investigación sobre la formulación de cementos de fosfato, cuyos resultados son muy esperanzadores⁴. Es este último ámbito de la investigación el que se encuentra directamente relacionado con parte de la presente tesis doctoral, en la que se desarrollarán cementos de fosfato formulados con subproductos de magnesio.

2.1.2 SOSTENIBILIDAD EN EL SECTOR DE LA CONSTRUCCIÓN

El uso de subproductos para el desarrollo de materiales de construcción podría enmarcarse dentro del ámbito del reciclaje de los materiales y la sostenibilidad, a la vez que se cubre con unas necesidades específicas y se cumple con la legislación vigente⁵.

El hormigón es uno de los materiales de construcción más empleados por la humanidad, y se estima que la producción anual es de aproximadamente 1 tonelada de hormigón por persona⁶. Por otro lado, dado que el hormigón está constituido mayoritariamente por áridos naturales, es esencial evaluar el impacto ambiental del uso de estos materiales para el desarrollo de hormigones. Mediante el uso de áridos reciclados o de subproductos

industriales puede contribuirse a la disminución del uso de materias primas, consiguiendo cerrar un ciclo de vida mediante el uso de estos recursos⁷.

Esta recuperación (reutilización o reciclaje) de áridos para la construcción puede jugar un papel importante en beneficio del medioambiente⁸. Evidentemente, el uso de materiales derivados de la demolición del hormigón es uno de los posibles materiales destinados a este propósito; incluso en la normativa⁹ se encuentra recogido el empleo de estos escombros. Estos materiales deben competir con otros de bajo coste en el mercado de las materias primas. No obstante, cuando las propiedades de dichos subproductos industriales hacen posible su uso en aplicaciones específicas con un elevado valor añadido, pueden competir con éxito con aquellas materias primas obtenidas a partir de fuentes naturales, consiguiendo de esta manera reducir los costes ambientales y de gestión de residuos¹⁰.

Este es un tema de creciente interés en la actualidad, dado que, entre otros motivos y debido a la crisis económica actual, se pretende disminuir los costes en el desarrollo de materiales de construcción. En consecuencia, en los últimos años se están llevando a cabo investigaciones, tanto en hormigones, morteros como en nuevos cementos, cuyo eje principal de desarrollo es la reutilización de subproductos industriales y residuos de la construcción como substitutos, total o parcialmente, de materias primas naturales. Sin embargo, mientras que los áridos utilizados para la formulación de hormigones deben cumplir una estricta normativa⁹, a los empleados en la formulación de morteros se les exige una normativa no tan severa, dado que éstos tienen unas sollicitaciones de carga menores.

Debido a la gran cantidad de material a emplear para el desarrollo de estos materiales, y a pesar de utilizar una tecnología relativamente económica, cabe la posibilidad de minimizar los costes mediante el reciclaje industrial, tanto desde el punto de vista de la industria cementera, como de la industria hormigonera y de morteros.

Para poder emplear un árido en el desarrollo de un material de construcción deben conocerse las posibles interacciones que pueden darse con el

conglomerante hidráulico, en este caso, con el cemento Portland. Así, por ejemplo, en la actualidad se estudia la actividad puzolánica de las cenizas volantes¹¹ y otros subproductos y residuos.

En este sentido, no debe alarmar el uso de LG-MH para el desarrollo de morteros con cemento Portland, dado que el LG-MH es básicamente brucita - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - y el resto son fases inertes (ver capítulo 4). Así, el uso de una fase hidratada del MgO no debe dar lugar a un proceso de cambio estructural al reaccionar con el agua de amasado, para pasar de una estructura cúbica de la magnesia a una de hexagonal de la brucita, lo que produciría una expansión volumétrica¹². Por lo tanto, es de esperar que sea posible emplear los subproductos LG-MH y LG-MC como áridos, con OPC como conglomerante para el desarrollo de morteros.

2.2 PROTECCIÓN PASIVA FRENTE AL FUEGO

La protección frente al fuego es un tema de creciente interés debido a la aplicación de normativa vigente, así como la conciencia en la sociedad civil de los posibles riegos de un incendio¹³. Además, la aplicación de dicha normativa es cada vez más estricta e impone unos criterios y restricciones más severas en la protección de elementos constructivos¹⁴, debido en gran parte a que se encuentra fuertemente influenciada por la activa investigación llevada a cabo, tanto en el desarrollo de aditivos retardantes del fuego como en encontrar y/o desarrollar materiales que actúen como elementos estructurales de protección pasiva.

Los distintos enfoques que se consideran para proteger una estructura constructiva dependen, entre otros factores, del nivel del riesgo, de la resistencia requerida y del material empleado. Las soluciones constructivas más comunes consisten en pinturas intumescentes o morteros de protección contra el fuego formulados con áridos ligeros para la protección del hormigón armado o reforzado con acero, de la madera, o de estructuras metálicas. Sin embargo, hay algunas diferencias significativas entre estas soluciones constructivas: i) mientras las pinturas intumescentes proporcionan un acabado

liso, los morteros dejan las superficies rugosas y ii) si se requiere un tiempo de resistencia elevado, éste no se puede conseguir con pinturas intumescentes.

La protección pasiva frente al fuego (PPF) trata de evitar el inicio de las llamas, contenerlas o disminuir su propagación a través del uso de elementos que minimicen el efecto del fuego y garanticen la integridad de los elementos estructurales.

El comportamiento del fuego se mide en términos de reacción y resistencia. La reacción del material incluye la respuesta del material por sí mismo, como por ejemplo la propagación de llama y el tiempo de ignición frente a otros, mientras que la resistencia del fuego se define como el tiempo durante el cual el elemento considerado cumple su función y evita la propagación de una parte del edificio a otra, mientras se mantiene la integridad estructural^{15,16}.

2.2.1 MORTEROS DE PROTECCIÓN PASIVA FRENTE AL FUEGO

En este apartado se detallan los aspectos de interés en el desarrollo de los morteros de PPF. Debido a que los morteros desarrollados en la presente tesis doctoral se han formulado empleando cemento Portland como conglomerante hidráulico, se detallan en el siguiente punto aquellos aspectos más relevantes relacionados con los efectos de la temperatura sobre este tipo de conglomerante.

2.2.1.1 Efecto de la temperatura sobre el cemento Portland

Al exponer a elevadas temperaturas un mortero, hormigón, o bien un OPC, se producen cambios en la composición química, estructura física y el contenido de agua. Estos cambios suceden principalmente en la pasta de cemento endurecida, aunque también pueden tener lugar en los áridos empleados en función de su naturaleza. Generalmente, el principal cambio que sufre el material es la pérdida gradual de agua. Además, se produce la deshidratación (deshidroxilación) del hidróxido cálcico (portlandita), transformándose en óxido de calcio. En este proceso el agua que se encuentra químicamente ligada es

gradualmente liberada pasando a ser agua libre (vapor). Durante este proceso de descomposición térmica, es fácilmente entendible que se modifique la red porosa debido a la presión del vapor de agua generada, pasando la mayoría de los áridos empleados a ser áridos anhídridos. Por otro lado, a elevadas temperaturas, los áridos de composición mineralógica silícea sufren transformaciones cristalinas, mientras que los áridos calcáreos sufren descomposición endotérmica liberando gran cantidad de gas CO_2 . A temperaturas más elevadas, por encima de los $1000\text{ }^\circ\text{C}$, tanto los áridos como la pasta de cemento funden parcialmente. Como consecuencia de todos estos procesos, se generan expansiones de volumen de varios tipos (térmica, conversión cristalina, etc.) pudiendo fracturar el material o incluso llegar a producirse la explosión en *spalling* (astillamiento)¹⁷.

La pasta de cemento Portland pierde, principalmente, el agua evaporable al alcanzar los $105\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, este proceso empieza a partir de los $40\text{ }^\circ\text{C}$ debido a los distintos tipos de agua (gel, capilar). A partir de los $105\text{ }^\circ\text{C}$ se producen fenómenos de deshidratación y conversión. En primer lugar se deshidrata la tobermorita o gel CSH (silicato cálcico hidratado), alrededor de los $105\text{ }^\circ\text{C}$. Antes de los $200\text{ }^\circ\text{C}$ se produce la descomposición endotérmica del sulfoaluminato cálcico. Y a temperaturas más elevadas, entre 500 y $600\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente, descompone el hidróxido cálcico (CH). Finalmente, alrededor de los $800\text{ }^\circ\text{C}$ se produce la descomposición del carbonato cálcico si ha habido suficiente tiempo para la carbonatación atmosférica del CH. En cuanto a la porosidad, puede afirmarse que ésta aumenta de forma casi parabólica entre 0 y $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Este comportamiento se debe a la progresiva rotura de la estructura del gel CSH, así como a las deshidrataciones sucesivas que van teniendo lugar a partir de los diferentes productos hidratados del OPC. Finalmente puede concluirse que la pasta de cemento Portland empieza a fluidificar alrededor de los $1350\text{ }^\circ\text{C}$ por fusión de alguna de sus fases¹⁷.

Este comportamiento de la pasta de cemento Portland frente a la temperatura es intrínseco del conglomerante. Por lo tanto, para mejorar el comportamiento al fuego de los morteros y/u hormigones desarrollados con este tipo de cemento cabe la posibilidad de emplear áridos que dificulten o retrasen los

procesos de descomposición térmica del cemento y, en consecuencia, mejoren el comportamiento térmico del material.

2.2.1.2 Desarrollo de morteros de protección pasiva frente al fuego

El desarrollo de los morteros PPF se fundamenta principalmente en la utilización de áridos que puedan mejorar el comportamiento frente al fuego o a la exposición del material a elevadas temperaturas. Así, puede encontrarse que han sido ampliamente empleados distintos tipos de áridos: cenizas^{10,18,19,20,21,22,23}, perlita^{18,24,25,26,27} y vermiculita^{21,23,27,28}, para la formulación tanto de morteros como de hormigones con propiedades de PPF. Por lo general, este tipo de áridos presentan una elevada ligereza como consecuencia de su elevada porosidad, así como un elevado poder aislante, pudiendo llegar a ser hasta cuatro veces más resistentes a la transmisión de calor que la arena comúnmente empleada en la formulación de morteros^{25,29}. Además, tanto la perlita como la vermiculita presentan la característica de retener agua^{23,24} en el interior de sus cavidades estructurales, generando durante los procesos de exposición a elevadas temperaturas un *plateau* o meseta de evaporación de agua que retarda el tiempo para adquirir una determinada temperatura¹⁹. Este fenómeno se encuentra directamente relacionado con los procesos de evaporación-condensación del agua dentro del material, que tienen lugar desde la cara expuesta al fuego o de mayor temperatura, hacia el interior del material²³.

Por lo general, este tipo de morteros de PPF tiene su principal aplicación en el desarrollo de paneles o de morteros de proyección. Estos últimos se emplean mayoritariamente para proteger superficialmente del fuego y de la temperatura las estructuras de los hormigones reforzados con acero o perfiles metálicos. Cada metal o aleación tiene una temperatura crítica, por encima de la cual el perfil ya no es capaz de soportar la carga para la cual se ha diseñado. Así, por ejemplo, para el acero al carbono, como puede observarse en la Figura 2.3, la temperatura crítica se encuentra alrededor de los 400 °C^{22,30,31}.

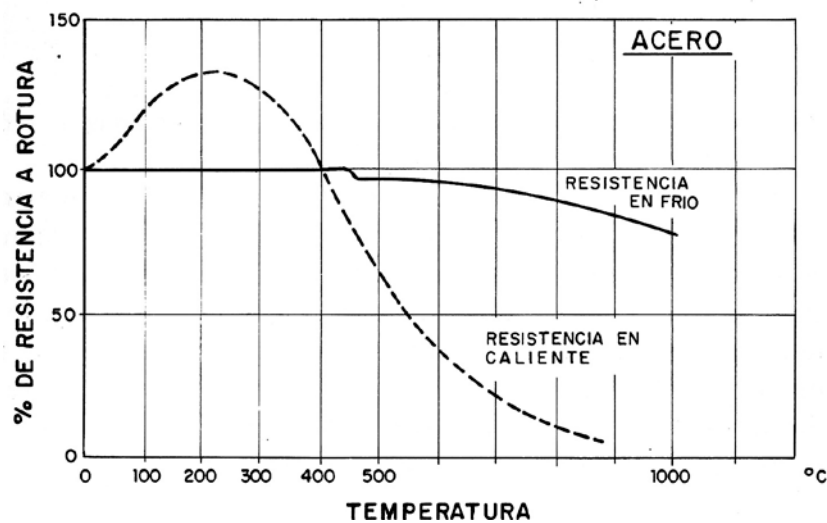


Figura 2.3 Resistencia del acero en función de la temperatura³¹

2.3 CEMENTOS QUÍMICOS ÁCIDO-BASE

Los cementos químicos ácido-base se empezaron a desarrollar a mitades del siglo XIX. Como su nombre indica se forman a partir de la interacción de un ácido y una base, cuya reacción forma un hidrogel salino cementoso que ofrece una ruta alternativa a la formación por polimerización de materiales macromoleculares. Endurecen rápidamente, y algunos de ellos presentan propiedades inusuales en cementos, tales como la adhesión o la translucidez. Además, su campo de aplicación es muy amplio, abarcando desde la construcción hasta la biomedicina. Existen básicamente tres tipos de cementos ácido-base: polialquenoato, oxisal y de fosfato³².

Actualmente este tipo de cementos se encuentran enmarcados en el desarrollo de nuevos materiales de construcción para mejorar nuevas solicitudes, así como promover una mejora medioambiental. Estos materiales se pueden considerar cerámicos debido a su estructura cristalina, aunque también pueden considerarse cementos⁴ por su proceso de obtención y conformado a temperatura ambiente. Es por ello que, en adelante, se tratarán indistintamente como materiales cerámicos o como cementos.

2.3.1 CEMENTOS QUÍMICOS DE FOSFATO

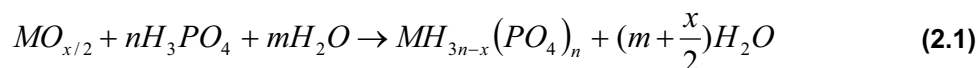
A los cementos químicos de fosfato se les denomina con el acrónimo CBPC (*Chemically Bonded Phosphate Ceramics*). Presentan como característica principal un fraguado rápido a temperatura ambiente acompañado de un buen desarrollo de resistencia inicial.

Los primeros cementos químicos de fosfato fueron desarrollados en el siglo pasado. Inicialmente se aplicaron como materiales refractarios para el moldeo de aleaciones dentales^{33,34}. El desarrollo de los cementos de fosfato en el campo de los biomateriales durante los últimos 30 años ha ayudado a enfocar su uso a otro tipo de aplicaciones, en gran parte debido a la facilidad de obtención de estos materiales cerámicos. Entre las nuevas aplicaciones se encuentra su uso como material reparador de estructuras de hormigón³⁵, cubiertas de puentes, autopistas y pistas de aeropuertos³⁶, así como su utilización para la estabilización de residuos peligrosos^{37,38} y la contención de residuos nucleares³⁹. Sin embargo, en la actualidad, su mayor aplicación sigue siendo como biomateriales, dadas sus características de biocompatibilidad⁴⁰.

Wilson y Nicholson³² fueron los primeros en sentar las bases generales para la formación de cementos químicos de fosfato. De los resultados presentados por estos investigadores puede decirse que los CBPC se obtienen por endurecimiento químico, reaccionando un compuesto ácido de fosfato con un óxido metálico parcialmente soluble en medio acuoso, cuyas etapas consisten de manera general en:

1. Disolución de los óxidos metálicos en una solución ácida rica en aniones para formar los correspondientes cationes metálicos.
2. Interacción de los cationes metálicos y aniones de la solución para formar complejos neutros.
3. Gelificación de los complejos y saturación de la solución.
4. Precipitación de los sólidos a partir de la solución de gel saturada para formar una red interconectada cristalina, semicristalina o desordenada.

La reacción general ácido–base que tiene lugar para la formación de un cemento químico de fosfato, considerando un óxido metálico, se puede escribir como:



Donde x se corresponde con la valencia del metal M , $n \geq (1/3)x$, y m es un valor arbitrario que define la cantidad de agua añadida en la reacción.

La disolución del ácido fosfórico en agua da lugar a aniones de fosfato, formando una solución ácida con un pH bajo. En esta solución se disuelve gradualmente el óxido metálico, formando los correspondientes cationes metálicos que, a su vez, reaccionan con los aniones de fosfato. El producto de la reacción es inicialmente un gel de fosfatos de los cationes metálicos hidratados que, posteriormente, cristalizan parcialmente como fosfatos insolubles.

Tal y como puede deducirse de lo anteriormente expuesto, los CBPC se pueden formular a partir de diferentes materiales de partida, y de ellos dependerá la velocidad de la reacción, el pH de la solución y las propiedades finales del cemento. Los fosfatos ácidos más empleados son los hidrogenofosfatos de amonio, calcio, sodio, potasio y aluminio. Esta selección obedece a criterios de optimización en el proceso de formación. Interesa que la fuente de fosfato empleada contenga el máximo contenido de P_2O_5 para disminuir la cantidad necesaria en la formación de CBPC. Esta conclusión puede inducir a pensar a que se debe emplear el ácido fosfórico (H_3PO_3). Sin embargo, al tratarse éste de un líquido de difícil manipulación, es preferible trabajar con productos sólidos. Así, por ejemplo, el fosfato monopotásico (KH_2PO_4 ; MKP) es de los más empleados, a pesar de su menor contenido de P_2O_5 frente a otros, como por ejemplo el $Na_2H_2PO_4$. Esto se debe principalmente a los excelentes cerámicos obtenidos por el uso del mismo y, además, a que este es un sólido levemente ácido⁴.

Por otro lado, los óxidos con propiedades más adecuadas para la formación del CBPC son aquellos que presentan una baja solubilidad, siendo los óxidos de magnesio (MgO) y zinc (ZnO) los más empleados.

Destacar en este sentido los estudios llevados a cabo por Wagh y Jeong⁴¹, en los que se realiza un análisis exhaustivo de la química implicada en las etapas de obtención de los cementos de fosfato. En este estudio se concluye que para la correcta formación cristalina de CBPC es necesario que la solubilidad del óxido empleado sea lo suficientemente elevada para la formación del gel, pero al mismo tiempo, suficientemente baja para permitir una lenta cristalización del gel. Además, dado que el proceso de formación del CBPC desprende calor (reacción exotérmica), la velocidad de producción de calor debe ser lo suficientemente lenta para permitir que el gel de fosfato precipite lentamente, dando lugar a una estructura bien ordenada y en la que los cristales crezcan adecuadamente para formar un monolito cerámico.

Es tal la importancia y magnitud que alcanzan los cementos desarrollados empleando como fuente de catión metálico el MgO, que estos en particular se han denominado *magnesia-phosphate cement* (MPC)⁴². Dentro de este grupo de materiales se encuentran agrupados los CBPC formulados a partir de distintas fuentes de anión fosfato.

Tal y como describen Soudée y Péra³⁶, en las últimas décadas se han propuesto distintos mecanismos de formación, sobre todo en lo que a la interacción entre MgO y $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ se refiere. Estos investigadores proponen que tal y como se agrega el agua de mezclado a los sólidos, el fosfato diácido de amonio se disuelve hasta la saturación, mientras la magnesia (MgO) comienza a mojarse. La caída en el pH, observada durante este período, supone la disociación de la magnesia a través de una reacción ácido-base. La cinética de esta reacción depende mayoritariamente de la estructura de la superficie de la magnesia, excepto cuando hay carbonato de magnesio presente, el cual acelera el proceso de disolución. Para la magnesia, cuanto mayor es la cantidad de defectos estructurales superficiales (bordes, cavidades, esquinas), mejor se moja, entendiendo por mojado la habilidad que

tiene una solución líquida en extenderse por una superficie y establecer contacto íntimo con cada saliente o entrante de la misma. En este caso, el mojado y la nucleación se encuentran favorecidos cuanto mayor es la interfase entre la magnesita y el fosfato diácido de amonio. Por lo tanto, disminuir el tamaño de partícula mejora la reactividad y, por el contrario, calcinarlo a elevadas temperaturas disminuye la reactividad, debido al proceso de sinterización en el que tiene lugar un crecimiento de los granos y a la aglomeración de partículas que reduce la superficie total. A medida que avanza la disociación de la magnesita, los iones Mg^{2+} presentes en la solución se complejan como $Mg(H_2O)_6^{2+}$ y pueden pasar a sustituir a las moléculas de agua y adsorberse sobre la superficie del MgO . Estos complejos permanecen unidos a la superficie y la recubren progresivamente. Finalmente los iones PO_4^{3-} y NH_4^+ y los complejos $Mg(H_2O)_6^{2+}$ adheridos a la superficie desarrollan una nueva estructura de estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) por enlaces de puente de hidrógeno.

2.3.1.1 Cementos de fosfato-magnesita (MPC)

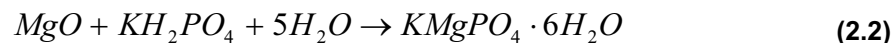
Al centrar la investigación en el empleo de MgO como fuente de catión metálico para el desarrollo de CBPC se deben tener en cuenta algunos aspectos. En primer lugar hay que considerar que el control de la velocidad de reacción ácido-base se establece a partir de la velocidad de disolución del óxido metálico. En este sentido, la solubilidad del MgO decrece al aumentar el pH y es prácticamente insignificante en la región alcalina. Por ello debe considerarse que la región alcalina carece de interés en el proceso de formación de CBPC, dado que el producto final es neutro y, por lo tanto, la reacción no llega a la región alcalina de pHs. Esta solubilidad está relacionada con el valor del pH de la solución. Para el caso de la magnesita, se establece que la solubilidad precisa de un pH mínimo de 8.46, siendo éste gobernado por la presencia de magnesita sólida en la suspensión. Al tratarse de un valor de pH elevado para el desarrollo de MPC, no se obtienen productos adecuados, no pudiendo conformarse materiales de gran volumen. Sin embargo, al pre-calcinar la magnesita, se disminuye su reactividad, y mediante el empleo de sales de

fosfato en lugar de ácido fosfórico se disminuye la solubilidad de ésta, incluso a pHs bajos, así como la exotermia de la reacción⁴. Por lo tanto, es factible de ser utilizada para la obtención de cerámicos de gran volumen. De esta forma se puede decir que el grado de calcinación permite controlar la solubilidad y obtener un producto final adecuado^{37,43,44}.

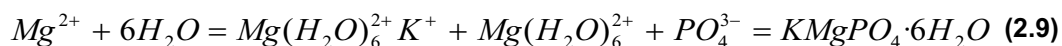
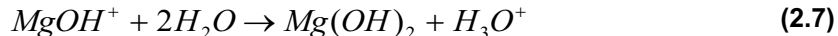
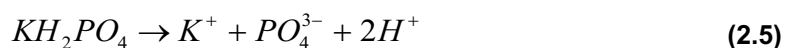
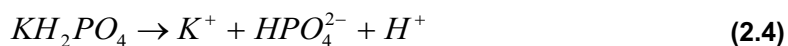
A partir de los resultados obtenidos en otros estudios se concluye que desde un punto de vista económico es preferible emplear retardantes de fraguado, como por ejemplo ácido bórico (H_3BO_3 , HB), en lugar de pre-calcinar para controlar la solubilidad del MgO ^{45,46}. Existe la posibilidad de emplear otros aditivos para controlar la exotermia de la reacción y obtener unos tiempos de trabajabilidad razonables para el desarrollo de MPC, como es el caso del bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)^{40,47,48,49}. También cabe la posibilidad de emplear tripolifosfato sódico ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, STPP), cuyas características floclantes mejoran la compactación de la mezcla húmeda disminuyendo la porosidad y mejorando la resistencia a compresión del material final⁵⁰.

Tal y como se ha comentado con anterioridad, el desarrollo de CBPC y más concretamente de MPC se puede realizar empleando distintas fuentes de anión fosfato, en la presente tesis doctoral el estudio se ha centrado en el empleo de MKP. Aunque el MKP es uno de los fosfatos menos económicos, presenta algunas ventajas respecto a los otros. Al usar MKP se obtiene un único producto final e insoluble en agua. El MKP presenta una constante de disociación baja y, respecto a otros fosfatos alcalinos, presenta una menor solubilidad, lo que retarda el tiempo de fraguado, mejorando así la trabajabilidad de la mezcla. Asimismo, el uso de MKP permite emplear numerosos tipos de cargas para la formación de un material conglomerado, lo que permite disminuir los costes de fabricación. Además, del mismo existe una amplia información bibliográfica, sobre todo aquellas investigaciones llevadas a cabo en el *Argonne National Laboratory*, donde se desarrolló a partir de MKP y MgO un producto llamado Ceramicrete[®], mezcla de las palabras inglesas *ceramic* (cerámico) y *concrete* (hormigón), debido las propiedades comunes que presenta de ambos tipos de materiales⁴.

La reacción que tiene lugar al emplear como materiales de partida MKP y MgO para desarrollar MPC se expresa a continuación:



En un estudio reciente, Ding et al.⁵¹ proponen el siguiente mecanismo de reacción:

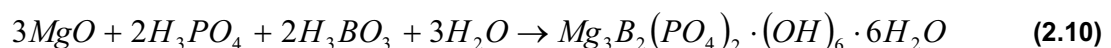


Dejando de lado la posible calcinación del MgO y el uso de retardantes de fraguado, se establece que la velocidad de fraguado depende en gran medida de la proporción de los materiales de partida y de la cantidad de agua de amasado. En cualquier caso, el producto resultante de la reacción es una sal de fosfato de magnesio y potasio con 6 aguas de hidratación, conocida con el nombre de K-estruvita ($KMgPO_4 \cdot 6H_2O$), por su similitud con la estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$).

Al emplear un MgO proveniente de la calcinación de la magnesita, cabe la posibilidad que queden carbonatos sin descomponer si el tiempo o temperatura de permanencia en el horno no han sido suficientes. En estos casos, se

encuentra reportado en la bibliografía que el carbonato magnésico (MgCO_3) puede hacer que la reacción ácido-base sea más rápida debido a que la disociación del carbonato es más rápida que la de la magnesia⁵². Sin embargo, cabe destacar que para que un carbonato magnésico de procedencia mineral sea soluble en un ácido tipo MKP, es necesario que previamente a la formación de MgO haya sido sometido a un tratamiento térmico, durante el cual el carbonato pase a formar una estructura esponjosa al empezar a liberar el CO_2 . Si este tratamiento térmico no es lo suficientemente prolongado o no se alcanza la suficiente temperatura, no se consigue descarbonatar completamente el MgCO_3 y se obtiene un carbonato magnésico de mayor superficie específica, aumentando su reactividad y haciéndolo suficientemente reactivo como para solubilizarse en una solución ácida de MKP. Por ello, en la bibliografía se recomienda la calcinación del MgO para disminuir su reactividad, además dado que las temperaturas de calcinación suelen oscilar entre los 900 y 1600 °C^{40,41,50,53,54} cabe considerar que no queden restos de MgCO_3 sin descomponer.

En cuanto al uso de retardantes de fraguado, el mecanismo a través del cual se produce el retardo al emplear compuestos de boro ha generado distintas opiniones al respecto⁵⁵. Por un lado, algunos investigadores consideran que la absorción de especies de ácido bórico en la superficie de las partículas de magnesia produce una disminución de la velocidad de disolución del MgO ⁴⁸, actuando del mismo modo que los retardantes en sistemas de OPC. Otro grupo de investigadores proponen que la propiedad de los iones $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ de aceptar cationes produce la precipitación de un recubrimiento inhibitor sobre las partículas de magnesia⁴⁷, de acuerdo con la siguiente reacción⁴:



El producto resultante es un compuesto hidratado denominado *lueneburgite*⁴⁶ o *lünebergite*⁴. Este compuesto menos soluble, limita la disolución del MgO en la solución ácida. Posteriormente, a medida que aumenta el pH de la solución, el recubrimiento se disuelve lentamente en la solución y las partículas de MgO

quedan nuevamente expuestas en la solución ácida. En consecuencia, la presencia de H_3BO_3 prolonga la disolución del MgO y disminuye la velocidad de la reacción ácido-base. Como referencia, la adición de 1% en peso de ácido bórico respecto al sólido (MgO puro) puede llegar a incrementar el tiempo de fraguado de 1.5 a 4.5 horas⁴.

2.4 MORTEROS REPARADORES

Debido a las características de tiempo de fraguado, resistencia a la compresión y adhesión al hormigón, en la presente tesis doctoral se evalúa el potencial como morteros reparadores de los CBPC desarrollados. Por ello a continuación se detallan algunas características que deben cumplir dichos morteros, a la vez que se realiza una visión global de algunos de los materiales que pueden ser empleados con este fin.

2.4.1 MATERIALES REPARADORES DE HORMIGÓN

En un estudio reciente realizado por Pacheco-Torgal et al.⁵⁶ se expone el creciente interés que va a suponer en los próximos años la rehabilitación de infraestructuras. En el estudio se estima que las necesidades de rehabilitación en los próximos 5 años, sólo en USA, sobrepasarán los 1.6 billones de dólares⁵⁶. Asimismo, se establecen las características que debe cumplir un mortero de reparación, tal y como se muestra en la Tabla 2.1⁵⁶.

Una clasificación general en cuanto al tipo de morteros de reparación, puede ser la siguiente:

- Cementos inorgánicos (cemento Portland acelerado y/o modificado, cemento de aluminato cálcico modificado, cemento de magnesia-fosfato, etc.).
- Materiales poliméricos (termofraguables: resinas epoxi, resinas de poliuretano y poliéster) y acrílicos (metacrilato, polimetil metacrilato)⁵⁷.

Una clasificación más precisa ubica a la mayoría de los materiales usados en reparaciones rápidas de estructuras de hormigón dentro de alguna de las categorías que se indican en la Tabla 2.2⁵⁸.

Tabla 2.1 Compatibilidad estructural – Requisitos generales de los morteros de reparación

Propiedades	Relación entre el mortero reparador (Mr) y el sustrato de hormigón (Hs)
Fuerza de compresión, tracción, y flexión	$Mr \geq Hs$
Módulo elástico de compresión, tracción, y flexión	$Mr \sim Hs$
Coeficiente de Poisson	Depende del módulo y del tipo de reparación
Coeficiente de expansión térmica	$Mr \sim Hs$
Adhesión a tracción y en cizalla	$Mr \geq Hs$
Curado y contracción a largo plazo	$Mr \geq Hs$
Capacidad de deformación	$Mr \geq Hs$
Fluencia	Depende, efecto deseable o no deseable
Rendimiento de fatiga	$Mr \geq Hs$

Tabla 2.2 Categorías de los sistemas de reparación en parche de hormigón

Resinas	Modificados poliméricos de cemento	Base cemento
A: Epoxi	D: Estireno butadieno	G: Portland
B: Poliéster	E: Vinil acetato	H: Aluminato cálcico
C: Acrílico	F: Fosfato de magnesio	I: Hormigón fluido

Si se utilizan cementos tradicionales como el cemento Portland (aún el modificado), el lento desarrollo de resistencia demora considerablemente la puesta en servicio. Si bien se logra un fraguado rápido (30 minutos) y resistencia inicial relativamente alta con cemento Portland Tipo I modificado, éstos tienen la desventaja de requerir agua en el curado, además de ser susceptibles a un posible ataque por sulfatos.

Los cementos de aluminato cálcico (CAC) fueron originalmente desarrollados como cementos resistentes a los sulfatos. Presentan la desventaja de que los hidratos formados son meta-estables y su conversión puede causar pérdida significativa de resistencia, limitando las aplicaciones de este material. Si se mezcla cemento Portland con CAC se logra un fraguado acelerado pero la resistencia final es baja y va acompañada de una gran contracción.

Existen otros tipos de cementos que se han estudiado como posibles alternativas para aplicar como morteros reparados. Un ejemplo son los cementos de oxiclورو de magnesio (MOC), conocidos como cemento Sorel, y los cementos de oxisulfato de magnesio (MOS). Ambos tienen muy buenas propiedades, pero una vez endurecidos si entran en contacto prolongado con agua, la resistencia disminuye marcadamente a causa de la inestabilidad de sus fases. Otro inconveniente de los MOC es que son fácilmente dañados por los ácidos y tienden a corroer tanto al acero como al aluminio.

Otro posible grupo de materiales con características adecuadas para desarrollar morteros reparadores son los geopolímeros. Éstos han sido valorados como material de reparación de autopistas ya que fraguan rápidamente y desarrollan elevada resistencia a la compresión. Sin embargo, presentan una desventaja importante al tratarse de un sistema de dos componentes en el que se debe manipular y transportar una base de difícil manipulación para activar el proceso.

Las resinas termofraguables (epoxi y poliéster) son un grupo de materiales totalmente diferentes de los cementos inorgánicos. Alcanzan resistencias a la compresión muy elevadas y generalmente son curados por calentamiento o por la propia reacción exotérmica que pueden presentar al emplearlos.

Generalmente, se trata de sistemas bicomponente, en el que se precisa de una resina y un agente reticulante⁵⁹. Pueden sufrir deformaciones por calentamiento, ya que el coeficiente de expansión térmica de un mortero epoxi es dos veces el de un hormigón o mortero de cemento Portland. Al igual que cualquier otro material polimérico empleado, estas resinas son mucho más caras que cualquiera de los cementos inorgánicos anteriormente mencionados.

Entre estos distintos tipos de cementos, los CBPC han despertado gran interés debido a sus propiedades especiales, tales como tiempo corto de fraguado pero suficiente para la colocación, alta resistencia (inicial y a mayor edad), buena adhesión al hormigón (tanto nuevo como viejo) y al acero, además de una excelente durabilidad a los agentes externos.

2.4.2 REQUERIMIENTOS DE LOS MORTEROS REPARADORES

A parte de las características anteriormente mencionadas en la Tabla 2.1, los morteros de reparación deben cumplir con unos requisitos en cuanto a la puesta en obra se refiere.

El mortero tiene la peculiaridad de ser empleado en edificación en distintas aplicaciones, debido a que ofrece algunas de las siguientes posibilidades, tal como indica la Asociación Nacional de Fabricantes de Mortero (AFAM)⁶⁰:

- **Adaptabilidad formal.** El mortero se puede adaptar a cualquier superficie y volumen, forma e intersticio. Tampoco requiere tolerancias dimensionales.
- **Facilidad de aplicación.** A diferencia de otros materiales los morteros no requieren especial apartamento o sofisticación para su puesta en obra. Pueden ser aplicados manualmente o por proyección.
- **Prestaciones diseñables.** El mortero ofrece la posibilidad de adaptar sus propiedades a las exigencias que se deseen conforme a la composición y dosificación precisas.

Teniendo en cuenta lo expuesto hasta el momento, se puede concluir que un material reparador debe cumplir:

- Altas capacidades mecánicas (compresión-flexotracción).
- Tiempo de fraguado óptimo y buena trabajabilidad.
- Alta capacidad de adherencia⁶¹.
- Altas resistencias químicas ante posibles ataques derivados de su exposición a la intemperie (humedad, infiltración de agua líquida, cristalización de sales solubles, exposición a temperaturas extremas)⁵⁹.
- Dosificación controlada de fábrica.

El mortero reparador debe adquirir buenas propiedades mecánicas, tanto inicialmente, después de su aplicación, como después de largos periodos de tiempo. Aunque la finalidad del mortero reparador no sea la de actuar como material estructural y soportar las cargas de la construcción, debe garantizar buena resistencia mecánica acorde con el conjunto. El caso ideal es aquél en el que la resistencia mecánica del mortero reparador sea igual o superior que la del hormigón estructural a reparar.

La adherencia depende de tres aspectos fundamentales: el mortero, el soporte y la forma de aplicación⁵⁸. La aplicación del mortero se realiza en estado plástico sobre la superficie limpia del soporte, que debe ser porosa y rugosa para favorecer que el mortero penetre y se produzca la adhesión física por anclaje mecánico. Al irse completando el proceso de fraguado, se van formando agujas de cemento hidratado, creándose nuevos puntos de anclaje entre el mortero y la pieza sobre la que se une. Es fundamental que el soporte se encuentre humedecido para que no capture el agua de amasado retenida por el mortero, de este modo se reduce la succión que el soporte realiza sobre el mortero en estado fresco.

La facilidad con que el agua ocupe los poros del mortero depende de su distribución (que debe ser homogénea), de sus tamaños (que deben estar comprendidos en un estrecho margen) y de su conectividad (que debe ser lo mayor posible)⁶². Cuanto más saturado de agua esté el mortero, con más facilidad se producirá una acción destructiva. El agua en estado líquido puede

provenir del agua de amasado sobrante de la hidratación del conglomerante o provenir del exterior.

Asimismo, es conveniente que el mortero sea permeable y permita el paso del vapor de agua a través de su estructura capilar. Un alto grado de difusión de vapor de agua favorece su transpiración y evita la aparición de condensaciones en el interior del mortero por causas higrotérmicas.

Las infiltraciones de agua en el interior del mortero pueden acarrear diversos deterioros según las condiciones ambientales a las que esté expuesto. El agua en estado líquido contenida en la estructura capilar del mortero puede pasar al estado sólido cuando desciende la temperatura. Al congelarse el agua experimenta un incremento de volumen del orden del 9%, lo que genera tensiones internas que pueden dar lugar a la descohesión del material.

Las soluciones acuosas salinas son reconocidas como uno de los agentes de deterioro más agresivo y frecuente que afectan a todo tipo de materiales de construcción. La cristalización de sales en el interior de un material poroso (subeflorescencias) genera tensiones sobre las paredes de los poros pudiendo dar lugar a la fracturación y pérdida de cohesión del material. Por el contrario, cuando las sales cristalizan en la superficie exterior (eflorescencias), las presiones dirigidas son nulas y no suelen producirse daños mayores excepto por lo que respecta a la estética. No obstante, la detección de eflorescencias superficiales es indicativo de la presencia de soluciones salinas dañinas en el interior del material y ofrece una idea del alcance de la migración de agua en los sistemas porosos.

Es posible que en el interior del mortero haya huecos de suficiente tamaño como para que el aumento de volumen (hielo o cristales) se disipe, de tal forma que no se generará presión ni disgregación.

Al considerar los requisitos expuestos, no es de extrañar que los CBPC se hayan empezado a usar como morteros reparadores. Dado que una de sus características es la rapidez con la que fraguan. Sin embargo, interesa que el fraguado sea rápido dentro de un tiempo razonable para poder ser aplicado

sobre la zona a reparar sin perder tiempo en la puesta en servicio. También se requiere que la fluidez que adquiere en estado fresco sea suficiente para que permita una buena trabajabilidad al ser amasado y al ser aplicado. Con este propósito se pueden emplear aditivos, tal y como ya se ha comentado en apartados anteriores.

Finalmente, significar como otra de las cualidades indispensables que presentan los MPC, es que éstos son lo suficientemente resistentes a las agresiones físico-químicas causadas por agentes externos⁶³.

2.5 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

En el siguiente apartado se detalla una pequeña introducción referente al diseño de experimentos (DoE), dado que en la presente tesis doctoral éste se ha empleado como herramienta para el estudio de la formulación de CBPC y la evaluación de los resultados obtenidos. Dicha información se encuentra detallada en el capítulo 6.

Generalmente el efecto que causa un componente de una mezcla sobre las propiedades finales de ésta se analiza de manera individual, realizando experimentos de “ensayo y error”. Estos modelos simples en los que se estudia una variable son fáciles de entender, validar y mantenerse. La estrategia tradicional en la experimentación se basa en estudiar los factores uno a uno; esto es, variar los niveles de un factor mientras los demás permanecen fijos. Sin embargo, esta metodología presenta algunos inconvenientes:

- Se necesitan un gran número de pruebas.
- Las conclusiones obtenidas en el estudio de cada factor tienen un campo de validez muy restringido.
- No es posible estudiar la existencia de interacción entre los factores.
- Es inviable, en muchos casos, por problemas económicos o de tiempo.

La forma con la que se tratan los resultados y posteriormente estos se presentan puede ser clave para que una nueva aplicación en un procedimiento

sea satisfactoria. La estadística ha desarrollado métodos con rigor científico, susceptibles de poder ser aplicados en diferentes situaciones experimentales. A estos métodos se les denomina diseño de experimentos (DoE). El diseño de experimentos aporta la máxima información con el mínimo número de ensayos experimentales. Cuando se aplica en una situación concreta, el propósito final es deducir la forma en que una serie de variables (factores) que dependen del proceso, afectan a una o varias características (respuestas) de interés. Estos modelos, que estudian diversas variables simultáneamente, a menudo ofrecen una gran cantidad de información adicional, pero en general son más complejos de construir y son más sensibles a cambios en el proceso o interferencias⁶⁴.

El DoE como técnica permite verificar la existencia de relaciones o efectos sinérgicos entre los factores estudiados, tanto si forman parte de una mezcla como si no. Estas relaciones entre los factores estudiados pueden afectar, y por ello condicionar, su procesamiento, o, por otro lado, pueden limitar o modificar e incluso permitir nuevas aplicaciones^{65,66,67,68,69,70,71}. Además, las técnicas de diseño de experimentos se basan en estudiar simultáneamente los efectos de todos los factores de interés, para concluir cuáles son más eficaces y proporcionan mejores resultados a un menor coste.

Se debe establecer una planificación coherente del estudio. Para una correcta planificación de un diseño experimental deben seguirse unas etapas ejecutadas de forma secuencial^{72,73} que en general son:

Definir los objetivos del experimento. Es importante en primer lugar definir y justificar la razón por la que se quiere diseñar un experimento y establecer el objetivo que se pretende alcanzar. Para ello debe tenerse una idea clara de cuál es el fin que se persigue. De lo contrario puede desviarse hacia cuestiones secundarias de menor importancia y, por tanto, obtener conclusiones poco útiles para el propósito experimental.

Identificar todas las posibles fuentes de variación. Una fuente de variación es cualquier cosa que pueda generar variabilidad en la respuesta. Es

recomendable hacer una lista de todas las posibles fuentes de variación del problema, distinguiendo aquellas que, a priori, generarán una mayor variabilidad. Las variables pueden ser continuas o discontinuas.

Determinar los niveles de los factores. Se entiende por nivel el valor que puede tomar un factor en un determinado experimento. Normalmente los factores sólo toman dos niveles, el nivel alto (+) y el bajo (-). Este paso es crítico, ya que por muy influyente que sea un factor, puede aparecer como no importante si sus niveles se han escogido demasiado próximos. También, al contrario, un parámetro que afecte poco a la respuesta puede resultar crítico si el intervalo se elige demasiado amplio.

Seleccionar las respuestas. En un solo diseño pueden estudiarse varias respuestas simultáneamente. Hay que prever en este caso que el sistema de medición de estas respuestas no añada variabilidad al estudio, o por lo menos controlar la magnitud de esta variabilidad a la hora de interpretar los resultados.

Diseñar el experimento. Para seleccionar el diseño de experimentos más adecuado (diseño factorial completo, fraccionado...), se debe llegar a un compromiso entre la información que obtenemos y el número de experimentos que hay que realizar.

Realizar el trabajo experimental. Básicamente, se debe poder llevar a cabo todos los experimentos diseñados con el mínimo de incidencias que puedan introducir indeterminaciones en el ensayo, como por ejemplo cambios en las materias primas, diferentes operadores si no se ha considerado como una variable, etc. También hay que controlar la realización del propio experimento con el fin de detectar sucesos no previstos para corregirlos, si es posible, o incluirlos en el análisis de los resultados.

Analizar los datos e interpretar los resultados. Se deben revisar los datos para detectar posibles errores y limitar las conclusiones a términos de significado estadístico. Asimismo, se deben señalar las implicaciones de los resultados para su aplicación práctica.

Los pasos del listado anterior no son independientes y en un determinado momento puede ser necesario volver atrás y modificar decisiones tomadas en algún paso previo.

2.5.1 DISEÑOS FACTORIALES

En general, un DoE contempla la realización de diseños factoriales. Se entiende por diseño factorial el diseño en que los valores de todos los parámetros se varían simultáneamente. En experimentación, los diseños más utilizados son los diseños factoriales a dos niveles (2^k), donde k es el número de factores a controlar⁷⁴. Estos métodos presentan el inconveniente que el número de experimentos a realizar crece enormemente al aumentar el número de parámetros.

Es normal que en una respuesta puedan afectar 6, 7, o más factores. En el último caso un diseño factorial completo necesita la realización de $2^7=128$ experimentos. Aunque en otros ámbitos es un valor frecuente, en la mayoría de los casos tal cantidad de ensayos se aleja de lo razonable. Para tales situaciones se recurre a los diseños factoriales fraccionados⁷⁵, que permiten estudiar un número elevado de factores con un número de experimentos mucho menor que los obtenidos en los diseños factoriales completos.

2.5.2 METODOLOGÍA DE SUPERFICIES DE RESPUESTA

La metodología de superficies de respuesta es un conjunto de técnicas matemáticas, utilizadas en el tratamiento de problemas, en los que una respuesta de interés está influida por varios factores de carácter cuantitativo.

Los diseños que siguen la metodología de superficie de respuesta como el *Central Composite Design* (CCD) o el *3-Level Factorial Design*, adecuados al estudiar factores continuos, están orientados a ajustar un modelo de segundo y tercer grado (cúbico). Generalmente, estos grados de polinomio son más que adecuados para la aproximación de las respuestas y ajustarse a una superficie cuadrática.

Esta es la razón por la que en la presente tesis doctoral se ha escogido un diseño de superficie de respuesta frente a uno factorial. Al tener un número moderado de factores a estudiar es más que adecuado para optimizarlos, ya que profundiza en ellos. Sin embargo, cuando se pretende evaluar un elevado número de factores, categóricos y numéricos, es más adecuado emplear un diseño factorial con dos niveles. Para discernir entre ellos cuáles afectan significativamente y cuáles no.

2.5.3 REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE RESULTADOS

Para interpretar más fácilmente los resultados que ofrece el diseño de experimentos y detectar los efectos que son significativamente importantes, se suelen convertir los datos en gráficos estadísticos. Los tipos más frecuentes son los Diagramas de Pareto⁷⁶ y las representaciones de superficie de respuesta⁷⁷.

En la presente tesis doctoral se han representado los resultados mediante superficie de respuesta. Este tipo de gráfico permite a partir de las respuestas que sí son relevantes (estadísticamente significativas), relacionar numéricamente las condiciones de ensayo del diseño de experimentos, con los resultados experimentales. Es decir, es una representación gráfica del campo experimental (la superficie que se ha estudiado delimitada por los límites de los factores) y las respuestas asociadas.

2.6 BIBLIOGRAFÍA

¹ CES-Selector 2012 software, Granta Design Limited, Cambridge, UK, 2012.

² Shi C., Fernández Jiménez A., Palomo A., New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement, Cement and Concrete Research 41 (2011) 750-763.

-
- ³ <http://www.wbcsd.org/work-program/sector-projects/cement/overview.aspx> (visitada el 10-09-2012).
- ⁴ Wagh A.S., Chemically bonded phosphate ceramics, *Twenty-First Century Materials with Diverse Applications*, Elsevier B.V., Amsterdam (2004).
- ⁵ Lund H.F., *Manual McGraw-Hill de reciclaje*, McGraw-Hill, España (1996).
- ⁶ Van den Heede P., De Belie N., Environmental impact and life cycle assessment (LCA) of traditional and 'green' concretes: literature review and theoretical calculations, *Cement and Concrete Composites* 34 (2012) 431-442.
- ⁷ Marie I., Quiasrawi H., Closed-loop recycling of recycled concrete aggregates, *Journal of Cleaner Production* 37 (2012) 243-248.
- ⁸ Blengini G.A., Garbarino E., Resources and waste management in Turin (Italy): The role of recycled aggregates in the sustainable supply mix, *Journal of Cleaner Production* 18 (2010) 1021-1030.
- ⁹ España. Ministerio de Fomento, EHE-08: instrucción de hormigón estructural, Ministerio de Fomento, Secretaría General Técnica, Madrid (2008).
- ¹⁰ Vilches L.F., Fernández-Pereira C., Olivares del Valle J., Rodríguez Piñero M.A., Vale J., Development of new fire-proof products made from coal fly ash: The CEFYR Project, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 77 (2002) 361-366.
- ¹¹ Deschner F., Winnefeld F., Lothenbach B., Seufert S., Schwesig P., Dittrich S., Goetz-Neunhoeffler F., Neubauer J., Hydration of portland cement with high replacement by silicious fly ash, *Cement and Concrete Research* 42 (2012) 1389-1400.
- ¹² Salomão R., Bittencourt L.R.M., Pandolfelli V.C., A novel approach for magnesia hydration assessment in refractory castables, *Ceramics International* 33 (2007) 803-810.
- ¹³ Wolski A., Dembsey N.A., Meacham B.J., Accommodating perceptions of risk in performance-based building fire safety code development, *Fire Safety Journal* 34 (2000) 297-309.
- ¹⁴ CTE: Código técnico de la edificación DB SI, Madrid Cepreven, Madrid (2006).
- ¹⁵ UNE-EN 13501-1:2007+A1:2010. Clasificación en función del comportamiento frente al fuego de los productos de construcción y elementos para la edificación. Parte 1: Clasificación a partir de datos obtenidos en ensayos de reacción al fuego.

-
- ¹⁶ UNE-EN 1363-1:2000. Ensayos de resistencia al fuego. Parte 1: Requisitos generales.
- ¹⁷ Bazant Z.P., Kaplan M.F., Concrete at high temperatures: Material properties and mathematical models, Concrete Design and Construction Series, Longman Group Limited, UK (2006).
- ¹⁸ Vilches L.F., Fernández-Pereira C., Olivares del Valle J., Vale J., Recycling potential of coal fly ash and titanium waste as new fireproof products, Chemical Engineering Journal 95 (2003) 155-161.
- ¹⁹ Vilches L.F., Leiva C., Vale J., Fernández-Pereira C., Insulating capacity of fly ash pastes used for passive protection against fire, Cement and Concrete Composites 27 (2005) 776-781.
- ²⁰ Leiva C., Vilches L.F., Vale J., Fernández-Pereira C., Influence of the type of ash on the fire resistance characteristics of ash-enriched mortars, Fuel 84 (2005) 1433-1439.
- ²¹ Vilches L.F., Leiva C., Vale J., Olivares J., Fernández-Pereira C., Fire resistance characteristics of plates containing high biomass-ash proportion, Industrial & Engineering Chemistry Research 46 (2007) 4824-4829.
- ²² Leiva C., Vilches L.F., Vale J., Olivares J., Fernández-Pereira C., Effect of carbonaceous matter contents on the fire resistance and mechanical properties of coal fly ash enriched mortars, Fuel 87 (2008) 2977-2982.
- ²³ Leiva C., Vilches L.F., Vale J., Fernández-Pereira C., Fire resistance of biomass ash panels used for internal partitions in buildings, Fire Safety Journal 44 (2009) 622-628.
- ²⁴ Jin Z-F., Asako Y., Yamaguchi Y., Harada M., Fire resistance test for fire protection materials with high water content, International Journal of Heat and Mass Transfer 43 (2000) 4395-4404.
- ²⁵ Demirboga R., Örlung I., Gül R., Effects of expanded perlite aggregate and mineral admixtures on the compressive strength of low-density concretes, Cement and Concrete Research 31 (2001) 1627-1632.
- ²⁶ Suvorov S.A., Skurikhin V.V., High-temperature heat-insulating materials based on vermiculite, Refractories and Industrial Ceramics 43 (2002) 383-389.
- ²⁷ Demirboga R., Gül R., The effects of expanded perlite aggregate, silica fume and fly ash on the thermal conductivity of lightweight concrete, Cement and Concrete Research 33 (2003) 723-727.

-
- ²⁸ Suvorov S.A., Skurikhin V.V., Vermiculite-A promising material for high-temperature heat insulators, *Refractories and Industrial Ceramics* 43 (2003) 186-193.
- ²⁹ Shariff M.A., Exfoliation. WO2006/011690A1. Regional Mining Limited (2006).
- ³⁰ Vilches L.F., Leiva C., Olivares J., Vale J., Fernández C., Coal fly ash-containing sprayed mortar for passive fire protection of steel sections, *Materiales de Construcción* 55 (2005) 25-37.
- ³¹ Fernández Cánovas M., *Patología y terapéutica del hormigón armado*, Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Servicio de Publicaciones, Madrid (1994).
- ³² Wilson A.D., Nicholson J.W., *Chemistry of solid state materials. Acid-Base cements: Their biomedical and industrial applications*, Cambridge University Press, Cambridge (1993).
- ³³ Prosen E.M., Refractory materials for use in making dental casting, US Patent No. 2152152 (1939).
- ³⁴ Prosen E.M., Refractory material suitable for use in casting dental investments, US Patent No 2209404 (1941).
- ³⁵ Yang Q., Zhu B., Zhang S., Wu X., Properties and applications of magnesia-phosphate cement mortar for rapid repair of concrete, *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 1807-1813.
- ³⁶ Soudée E., Péra J., Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements, *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 315-321.
- ³⁷ Wagh A.S., Strain R., Jeong S.Y., Reed D., Krause T., Singh D., Stabilization of rocky flats Pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics, *Journal of Nuclear Materials* 265 (1999) 295-307.
- ³⁸ Randall P., Chattopadhyay S., Advances in encapsulation technologies for the management of mercury-contaminated hazardous wastes, *Journal of Hazardous Materials* B114 (2004) 211-223.
- ³⁹ Borzunov A.I., D'yakov S.V., Pouléktov P.P., Immobilization of radioactive wastes by embedding in phosphate ceramic, *Atomic Energy* 96 (2004) 123-126.
- ⁴⁰ Mestres G., Ginebra M-P., Novel magnesium phosphate cements with early strength and antibacterial properties, *Acta Biomaterialia* 7 (2011) 1853-1861.

-
- ⁴¹ Wagh A.S., Jeong S.Y., Chemically bonded phosphate ceramics: I, A dissolution model of formation, *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003) 1838-1844.
- ⁴² El Jazairi B., The properties of hardened MPC mortar and concrete relevant to the requirements of rapid repair of concrete pavements, *Concrete* 21 (1987) 25-31.
- ⁴³ Jeong S.Y., Wagh A.S., Chemically bonded phosphate ceramics: Cementing the gap between ceramics and cements, Argonne National Laboratory (2002).
- ⁴⁴ Carvalho M.A., Segadães A.M., The hydration of magnesium phosphate cements: effect of powder characteristics on the reaction kinetics, *Materials Science Forum* 591-593 (2008) 833-838.
- ⁴⁵ Sarkar A.K., Phosphate cement-based fast-setting binders, *American Ceramic Society Bulletin* 69 (1990) 234-238.
- ⁴⁶ Sen Gupta P.K., Swihart G.H., Dimitrijevic R., Hossain M.B., The crystal structure of lueneburgite, $Mg_3(H_2O)_6[B_2(OH)_6(PO_4)_2]$, *American Mineralogist* 76 (1991) 1400-1407.
- ⁴⁷ Yang Q., Wu X., Factors influencing properties of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete, *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 389-396.
- ⁴⁸ Hall D.A., Stevens R., El-Jazairi B., The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 455-465.
- ⁴⁹ Chau C.K., Qiao F., Li Z., Microstructure of magnesium potassium phosphate cement, *Construction and Building Materials* 25 (2011) 2911-2917.
- ⁵⁰ Ribeiro D.V., Morelli M.R., Performance analysis of magnesium phosphate cement mortar containing grinding dust, *Materials Research* 12 (2009) 51-56.
- ⁵¹ Ding Z., Dong B., Xing F., Han N., Li Z., Cementing mechanism of potassium phosphate based magnesium phosphate cement, *Ceramics International* 38 (2012) 6281-6288.
- ⁵² Soudée E., Péra J., Influence of magnesia surface on the setting time of magnesia-phosphate cement, *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 153-157.
- ⁵³ Carvalho M.A., Segadães A.M., The hydration of magnesium phosphate cements: Effect of powder characteristics on the reactions kinetics, *Materials Science Forum* 591-593 (2008) 833-838.

-
- ⁵⁴ Ribeiro D.V., Morelli M.R., Influence of the addition of grinding dust of magnesium phosphate cement matrix, *Construction and Building Materials* 23 (2008) 3094-3102.
- ⁵⁵ Qiao F., Chau C.K., Li Z., Calorimetric study of magnesium potassium phosphate cement, *Materials and Structures* 45 (2012) 447-456.
- ⁵⁶ Pacheco-Torgal F., Abdollahnejad Z., Miraldo S., Baklouti S., Ding Y., An overview on the potential of geopolymers for concrete infrastructure rehabilitation, *Construction and Building Materials* 36 (2012) 1053-1058.
- ⁵⁷ Son S-W., Yeon J.H., Mechanical properties of acrylic polymer concrete containing methacrylic acid as an additive, *Construction and Building Materials* 37 (2012) 669-679.
- ⁵⁸ Morgan D.R., Compatibility of concrete repair materials and systems, *Construction and Building Materials* 10 (1996) 57-67.
- ⁵⁹ Çolak A., Çoşgun T., Bakirci A.E., Effects of environmental factors on the adhesion and durability of epoxy-bonded concrete prism, *Construction and Building Materials* 23 (2009) 758-767.
- ⁶⁰ Morteros. Guía general. Asociación Nacional de Fabricantes de Mortero (AFAM), (2003).
- ⁶¹ Naderi M., Adhesion of different concrete repair systems exposed to different environments, *The Journal of Adhesion* 84 (2008) 78-104.
- ⁶² Adleson L, *Materiales para la construcción. Aspectos físicos y químicos de la materia y estructura de los materiales*, Vol 1, Reverté, Barcelona (2001).
- ⁶³ Li Z, Zhang Y., Development of sustainable cementitious materials, *Proceedings of the International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology*, Center for Transportation Research and Education, Iowa State University, USA (2004) 55-76.
- ⁶⁴ Andrews J., Dallin P., Choosing your approach, *Spectroscopy Europe* 15 (2003) 27-29.
- ⁶⁵ Montgomery D.C., *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, New York (1991).
- ⁶⁶ Liu S.J., Chen Y.S., The manufacturing of thermoplastic composite parts by water-assisted injection-molding technology. *Composites Part A* 35 (2004) 171-180.

-
- ⁶⁷ Costa T.H.S., Carvalho D.L., Souza D.C.S., Coutinho F.M.B., Pinto J.C., Kokta B.V., Statistical Experimental Design and Modeling of Polypropylene-Wood Fiber Composites, *Polymer Testing* 19 (2000) 419–428.
- ⁶⁸ Lee J.W., Lee J.C., Pandey J., Ahn S.H., Kang Y.J., Mechanical properties and sound insulation effect of ABS/Carbon-Black composites. *Journal of Composite Materials* 44 (2010) 1701-1716.
- ⁶⁹ Dvir H., Gottlieb M., Daren S., Tartakovsky E., Optimization of a flame-retarded polypropylene composite. *Composites Science and Technology* 63 (2003) 1865-1875.
- ⁷⁰ Rocha M.C.G., Silva A., Coutinho F.M.B., Silva A.L.N., Study of composites based on polypropylene and calcium carbonate by experimental design. *Polymer Testing*, 24 (2005) 1049-1053.
- ⁷¹ Hartikainen J., Hine P., Szabó J.S., Lindner M., Harmia T., Duckett R.A. and Friedrich K., Polypropylene hybrid composites reinforced with long glass fibres and particulate filler. *Composites Science and Technology* 65 (2004) 257-267.
- ⁷² Tye H., Application of statistical ‘design of experiments’ methods in drug discovery, *Drugs Discovery Today* 9 (2004) 485–491.
- ⁷³ Box G.E.P., Hunter W.G., Hunter J.S., Estadística para experimentadores. Reverté S.A., Barcelona (1989).
- ⁷⁴ Basumallick A., Das G.C., Mukherjee S., Design of experiments for synthesizing in situ Ni-SiO₂ and Co-SiO₂ nanocomposites by non-isothermal reduction treatment. *Nanotechnology*, 14 (2003) 903–906.
- ⁷⁵ Dante R.C., Escamilla J.E., Madrigal V., Theuss T., Calderón J. de D., Solorza O., Rivera R., Fractional factorial design of experiments for PEM fuel cell performances improvement, *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 343–348.
- ⁷⁶ García Capdevila J., Síntesis de cerámicos tecnológicos mediante métodos de combustión de geles de acrilamida, Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona, Facultat de química, Departament de ciència dels materials i enginyeria metal·lúrgica, Barcelona (2007).
- ⁷⁷ Niubó M., Formulación y caracterización de materiales compuestos de matriz polimérica con polvo de acería en aplicaciones acústicas, Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona, Facultat de química, Departament de ciència dels materials i enginyeria metal·lúrgica, Barcelona (2011).

Capítulo 3.- Objetivos y planificación experimental



Capítulo 3.- OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL

La presente tesis doctoral tiene como principal finalidad evaluar la posibilidad de emplear subproductos industriales comercializados por la empresa Magnesitas Navarras S.A. para el desarrollo de distintos materiales de construcción como soluciones constructivas específicas. Dichos materiales de construcción pretenden plantearse como posible alternativa a productos ya comercializados, así como para cubrir aquellos rangos que aún no son cubiertos por los productos comerciales ya existentes, además de ser un mecanismo de reutilización de los subproductos de magnesio empleados. Así, se pretende alcanzar el *know-how* necesario para el desarrollo de este tipo de materiales de construcción. Es de interés industrial dar un valor añadido a dichos subproductos y así potenciar criterios de sostenibilidad, reciclabilidad y medioambientales. Para la consecución de este objetivo se establece una metodología de trabajo que se puede desglosar en distintos hitos.

En primer lugar cabe destacar que la realización de una correcta y exhaustiva caracterización de los subproductos es de gran importancia, dado que de este modo se podrá efectuar posteriormente una mejor y correcta dosificación. Por ello, el primer objetivo consiste en elucidar la composición química, las características físicas y morfológicas de cada uno de los subproductos empleados en el desarrollo del trabajo experimental que se llevará a cabo en la presente tesis doctoral.

Posteriormente se dividirá la investigación en dos partes bien diferenciadas por la solución constructiva planteada. Primeramente se focalizará la investigación en la obtención de una formulación para el desarrollo de morteros destinados a la protección pasiva frente al fuego (PPF). En este caso se utilizarán dos subproductos de magnesio (LG-MH y LG-MC) y el cemento Portland como conglomerante. En esta parte de la investigación se persigue responder a los distintos procesos que tienen lugar al emplear este tipo de subproductos como áridos en la formulación de morteros PPF. De este modo se establece como el principal objetivo de esta parte de la investigación la obtención de una formulación preliminar que permita continuar con el desarrollo de morteros PPF mediante el uso de ambos subproductos y obtener en estudios futuros un producto que pueda ser comercializado, ya sea para el desarrollo industrial de paneles de protección como para su uso como morteros de revoco de PPF. Con este propósito se establece una serie de dosificaciones con distintos porcentajes de LG-MH y LG-MC. Estos porcentajes se establecerán a partir de la caracterización preliminar realizada sobre ambos subproductos. Por otro lado, la dosificación de los morteros, cemento/áridos/agua, se realizará considerando las solicitudes para este tipo de morteros de PPF. Así, se establece como nuevo objetivo evaluar algunas de las distintas propiedades que se solicitan a los morteros PPF; es decir, resistencia mecánica, resistencia al fuego y densidad, entre otras. Además se comparará los resultados obtenidos con los de un mortero comercial resistente al fuego. Posteriormente se establece como nuevo objetivo optimizar y potenciar algunas de las propiedades a partir del empleo de un aditivo comúnmente usado en el desarrollo de este tipo de morteros PPF.

La segunda parte de la investigación tiene como principal objetivo sentar las bases para la formulación de un cemento de fosfato enlazado químicamente (CBPC), empleando otro subproducto de magnesio (LG-MgO). Del mismo modo que en el estudio de morteros de PPF, se establecerá una metodología que permitirá ser la precursora para futuros estudios en el desarrollo de estos CBPC como productos comercializables en la reparación de estructuras de hormigón. Inicialmente se realizará un estudio preliminar que tiene como finalidad establecer el rango de dosificación para la obtención de CBPC empleando LG-MgO. Asimismo, este estudio preliminar tiene como meta establecer que es posible formular CBPC empleando dicho subproducto, dado que la información que se encuentra en la bibliografía sólo hace referencia al desarrollo de CBPC con MgO puro. Posterior a este estudio se establecerá un nuevo objetivo consistente en optimizar aún más el rango de dosificación, así como optimizar aquellos parámetros de interés, como por ejemplo el tiempo de fraguado. Para el alcance de dicha finalidad se empleará una herramienta estadística: el diseño de experimentos (DoE). Esta herramienta permite establecer y ampliar el conocimiento de las interacciones entre los distintos componentes de la mezcla y el efecto sobre las propiedades estudiadas. Además, al analizar estadísticamente los resultados se puede reducir el rango de dosificación en función de las características deseadas o solicitadas. De este modo se podrá realizar un estudio más exhaustivo sobre un pequeño grupo de formulaciones. El grupo de formulaciones finalmente seleccionadas se someterá a distintos ensayos focalizados hacia la evaluación como morteros de reparación. Estos ensayos han de permitir cumplir con el objetivo final de esta parte de la investigación; es decir, estudiar el efecto de la dosificación en las propiedades como material de reparación, principalmente en estructuras de hormigón. Además, se estudiará otros parámetros de interés como la durabilidad y el efecto de la temperatura. Éstos son parámetros de interés y a considerar, dado que por lo general los morteros comerciales de reparación son de matriz polimérica y presentan, a priori, peor comportamiento que un material cerámico.

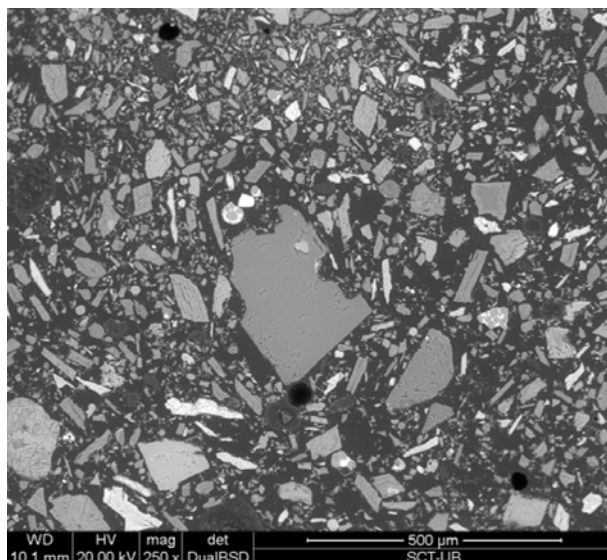
Capítulo 4.- Caracterización de los subproductos de magnesio

Subproducto de carbonato de magnesio (LG-MC)

Subproducto de óxido de magnesio (LG-MgO)

Subproducto de hidróxido de magnesio (LG-MH)

Bibliografía



Capítulo 4.- CARACTERIZACIÓN DE LOS SUBPRODUCTOS DE MAGNESIO

En el presente capítulo se caracterizan los distintos subproductos de magnesio que se utilizan para la formulación de morteros, destinados a la protección pasiva frente al fuego (PPF), y a la formulación de cementos químicos de fosfato (CBPC). Al tratarse de subproductos industriales no puros, este capítulo toma especial interés debido a los posibles efectos que las distintas fases presentes puedan suponer. Parámetros importantes como la dosificación de los subproductos durante la formulación de los morteros y/o cementos, o las características finales de los mismos, pueden verse afectadas por la presencia de una u otra fase. Se detallará a continuación los procedimientos realizados, además de los parámetros empleados. Asimismo, se mostrará también los resultados obtenidos para la caracterización de los tres subproductos empleados en la presente tesis doctoral, tanto desde el punto de vista químico-

físico y morfológico, como térmico. Así, se realizan diversos ensayos para poder determinar con precisión la composición y morfología de cada subproducto. Esta caracterización supone el empleo de diversas técnicas, algunas de las cuales se complementan entre sí para poder extraer una información lo más rigurosa posible.

Para la caracterización de los tres subproductos de magnesio se ha tomado entre 40 y 50 kg de muestra de distintos apilados. Con el propósito de obtener muestras representativas, se ha optado por la realización de un proceso de homogeneizado en dichos subproductos industriales. Este proceso consiste en cuartear y dividir hasta 1/16 cada muestra. Asimismo, y con la finalidad de quitar la posible humedad contenida, se han secado en estufa durante 24 horas a la temperatura de 105°C. Finalmente se han obtenido alrededor de 500g de sub-muestra representativa de cada subproducto de magnesio, los cuales se han sometido posteriormente a su correspondiente caracterización. Dado el diagrama de flujo representado en la Figura 1.1 del capítulo 1, se presentan los subproductos según su orden de obtención en el proceso industrial. Éstos son, un carbonato de magnesio de bajo contenido (LG-MC), un óxido de magnesio de bajo contenido (LG-MgO) y un hidróxido de magnesio de bajo contenido (LG-MH). El primero se obtiene durante el proceso de beneficiación del mineral, el segundo durante la calcinación de la magnesita natural, mientras que el tercero se obtiene en la atemperación e hidratación del segundo.

4.1 SUBPRODUCTO DE CARBONATO DE MAGNESIO (LG-MC)

Este subproducto, tal y como se ha comentado anteriormente, se obtiene en la etapa de beneficiación del mineral, y está formado básicamente de carbonato de magnesio, dado que se obtiene previamente a la calcinación y solamente ha sufrido un proceso de molturación. En la presente tesis doctoral se emplea como árido en la formulación de morteros destinados a la protección pasiva frente al fuego (PPF). Así, en este apartado se detallan los estudios realizados para determinar la composición y morfología de este subproducto, lo que

supone el empleo de diversas técnicas, algunas de las cuales se complementan entre sí.

4.1.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y FÍSICA

Para una correcta interpretación del comportamiento que puede presentar este subproducto al emplearse como árido en la formulación de morteros PPF, se presentan a continuación los estudios realizados para elucidar su composición y estructura.

4.1.1.1 *Difracción de rayos X (DRX)*

En la Figura 4.1 se muestra el difractograma obtenido con un difractómetro Siemens D-500 con geometría Bragg-Brentano a partir de la muestra en polvo del subproducto LG-MC. Éste contiene mayoritariamente magnesita - MgCO_3 -, dolomita - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ -, y cuarzo - SiO_2 -. Como cabía esperar, dada la naturaleza de este subproducto, no se observa ni MgO , ni $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

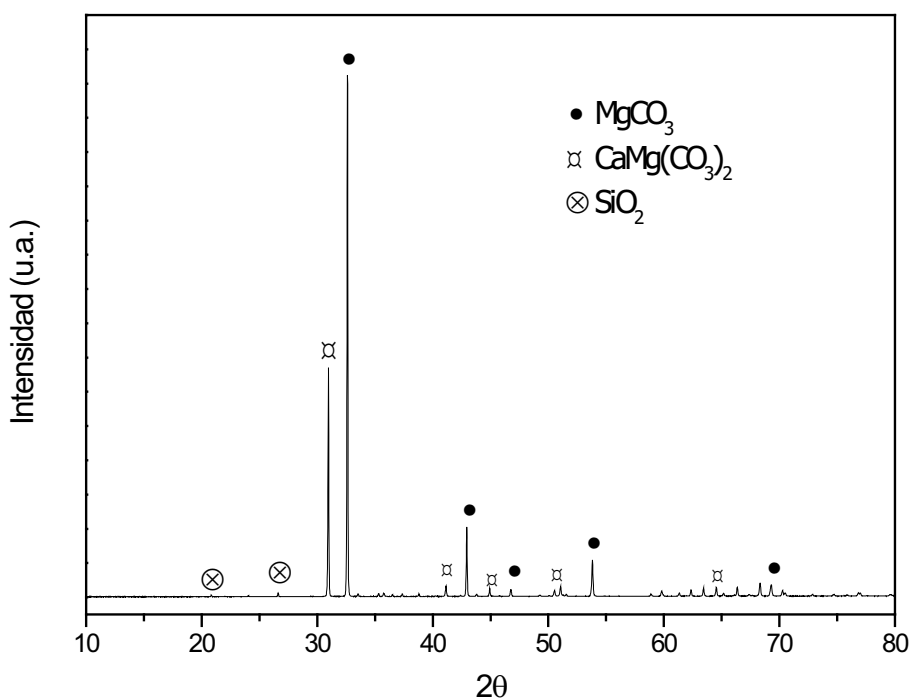


Figura 4.1 Difractograma del LG-MC

4.1.1.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)

Los resultados obtenidos de FRX, mediante un espectrofotómetro secuencial de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF) Philips PW2400, para el LG-MC se muestran en la Tabla 4.1, en forma de sus correspondientes óxidos más estables.

Tabla 4.1 FRX del LG-MC

Óxidos	LG-MC (%)
MgO	33.51
CaO	14.36
SiO ₂	4.55
Fe ₂ O ₃	2.17
Al ₂ O ₃	0.23
MnO	0.09
P ₂ O ₅	0.05
K ₂ O	0.03
TiO ₂	0.02
LOI ^(*)	45.79

^(*)LOI (Loss on ignition a 1100 °C)

Como era de esperar, de entre los valores obtenidos el elemento predominante es el magnesio, seguido a continuación del calcio. Debido a la naturaleza y composición mineralógica de este subproducto se puede observar un elevado valor para el parámetro *Loss on Ignition* (LOI) realizado a 1100 °C. Este parámetro hace referencia a la pérdida por calcinación de los compuestos presentes en el subproducto durante el proceso de obtención de la perla para el estudio de FRX, en el cual se alcanzan 1100 °C. Principalmente se atribuye a la presencia de los diferentes carbonatos que componen el subproducto LG-MC y que se han observado en el estudio de DRX presentado con anterioridad (Figura 4.1). Estos carbonatos, tal y como se discutirá más adelante, descomponen a temperaturas inferiores a los 1000 °C y, a juzgar por el valor

tan elevado del LOI, su contenido en el subproducto LG-MC debe ser grande, como se determinará posteriormente.

4.1.1.3 Superficie específica (BET)

El análisis de la superficie específica (BET) se realiza mediante un equipo Micromeritics Tristar 3000. Esta técnica aporta información respecto a la superficie activa de la muestra sometida a estudio, la cual puede asociarse con la reactividad de la misma, determinándose para ésta un BET de $1.26 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Al tratarse LG-MC de un subproducto natural que no ha sido calcinado en horno, se obtiene un valor muy bajo de superficie específica, que pone de manifiesto que es un material muy poco reactivo y, por lo tanto, muy estable. Este parámetro, como se discutirá posteriormente, será importante a la hora de realizar las dosificaciones de los morteros, principalmente por lo que se refiere al agua de amasado necesaria.

4.1.1.4 Densidad

La determinación de la densidad se ha realizado con un picnómetro de helio Accupic 1330. El subproducto LG-MC presenta un valor de densidad de $2.96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Al comparar este valor con el que se encuentra en la bibliografía¹ para el MgCO_3 y el $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, $3.05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ y $2.86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ respectivamente, se puede concluir que el LG-MC es un producto natural de poca porosidad, con valores de densidad propios de un material que contiene ambos carbonatos. Además se pone de manifiesto que durante el mecanizado del mineral no se genera porosidad. Recordar también en este punto, que mediante este valor es posible evaluar la posibilidad de emplear el LG-MC como árido en morteros de revoco. Un valor demasiado elevado significaría obtener un mortero de escasa adherencia a la superficie que se pretende recubrir, dado que éste fluiría por acción de la gravedad al ser aplicado. A pesar de este inconveniente, este parámetro se puede mejorar en un futuro, dado que aún cabe la posibilidad de

emplear aditivos aireantes o dosificar con áridos más ligeros que disminuyan la densidad del conjunto.

4.1.1.5 Tamaño de partícula

En la dosificación de hormigones, la curva de máxima compacidad dada por Fuller y/o Bolomey, entre otras, permite obtener unos mejores resultados de resistencia mecánica, siendo este parámetro de vital importancia. Sin embargo, en el caso de morteros, al no tratarse de un material que deba soportar cargas excesivas, y menos aun en el caso en el que éste se emplee como mortero de revoco, no es necesario obtener la máxima compacidad. A pesar de ello, el estudio del tamaño de partícula nos permite apreciar si la muestra presenta una distribución homogénea, así como conocer su valor medio en número y en volumen, para poder determinar qué tamaños medios predominan y evaluar el efecto que puedan generar, tanto desde el punto de vista mecánico como en la interacción con el conglomerante hidráulico.

En consecuencia, se ha llevado a cabo la medida de la distribución de tamaños de partícula mediante un equipo Beckman Coulter LS 13 320. Previamente la muestra ha sido dispersada en un baño de ultrasonidos durante cinco minutos y utilizando una solución acuosa saturada como medio portante.

En la Figura 4.2 se muestra la fracción acumulada frente al tamaño de partícula, tanto para la muestra sometida a estudio, LG-MC, como para la curva teórica de Fuller que ha sido calculada según (4.1), aplicada en este caso para morteros, donde d hace referencia al tamaño de partícula y D al tamaño máximo del árido sujeto a estudio, que en el caso del subproducto LG-MC es de 1512 micras. La fracción acumulada de máxima compacidad², expresada como el tanto por ciento que pasa por el tamaño sujeto a estudio (d), es la que se muestra en dicha figura. Destacar que se presenta el eje de las ordenadas en escala logarítmica y el eje de las abscisas en escala lineal. Así, puede apreciarse que el subproducto LG-MC presenta una escasez de la fracción gruesa y un exceso de finos con respecto a Fuller. Como ya se ha comentado

también con anterioridad, esto puede afectar a las propiedades mecánicas que presente el mortero formulado con este tipo de árido.

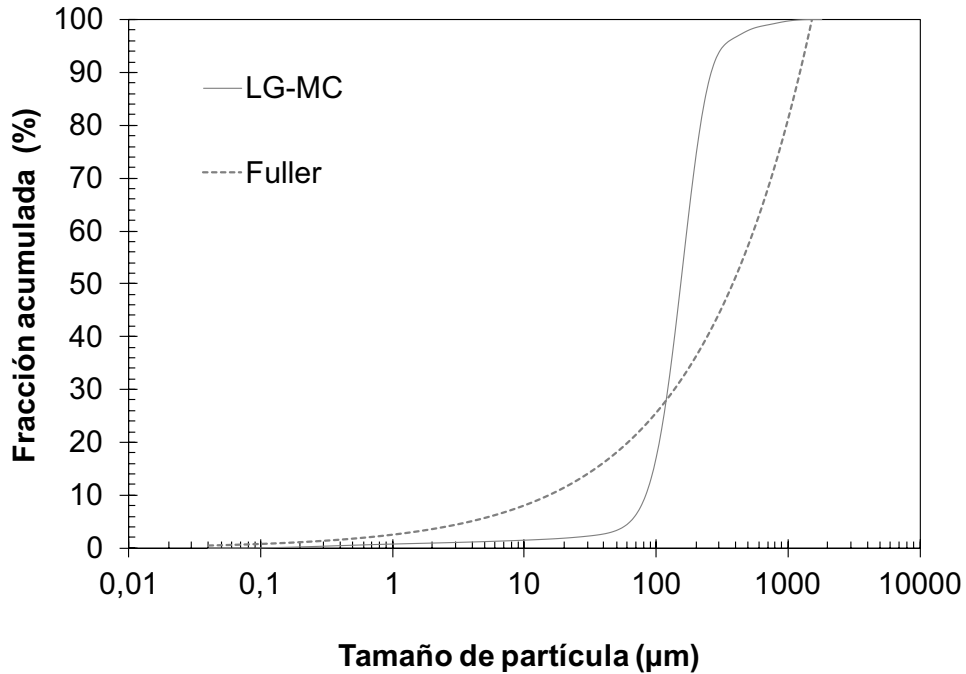


Figura 4.2 Comparativa de la fracción acumulada del LG-MC frente a Fuller

$$Fuller (\% \text{ que pasa}) = 100 \cdot \sqrt{\frac{d}{D}} \quad (4.1)$$

En la Figura 4.3 se representa la distribución volumétrica frente al tamaño de partícula. Mediante esta representación es posible estudiar el volumen que representa un determinado tamaño, suponiendo que las partículas de la muestra son perfectamente esféricas. El hecho de tener un gran volumen de partículas de un mismo tamaño en la muestra, cuando ésta es empleada como árido en la dosificación de morteros, podría afectar a las propiedades de la mezcla resultante. Así, un porcentaje en volumen pequeño para partículas de tamaño elevado significará que su aporte es escaso, a pesar de ser partículas grandes. En la representación de la figura se puede apreciar también que el LG-MC presenta un valor máximo de 200 micras, además de la presencia de dos nodos de cola entre 400 y 2000 micras. A pesar de ello, y debido a que estas colas son prácticamente despreciables, se puede considerar que el LG-

MC presenta una distribución unimodal. Como complemento de la Figura 4.3 se muestra también la Tabla 4.2, resumen de los resultados obtenidos, donde se muestra el diámetro por debajo del cual se encuentra el porcentaje correspondiente de las partículas medidas en volumen.

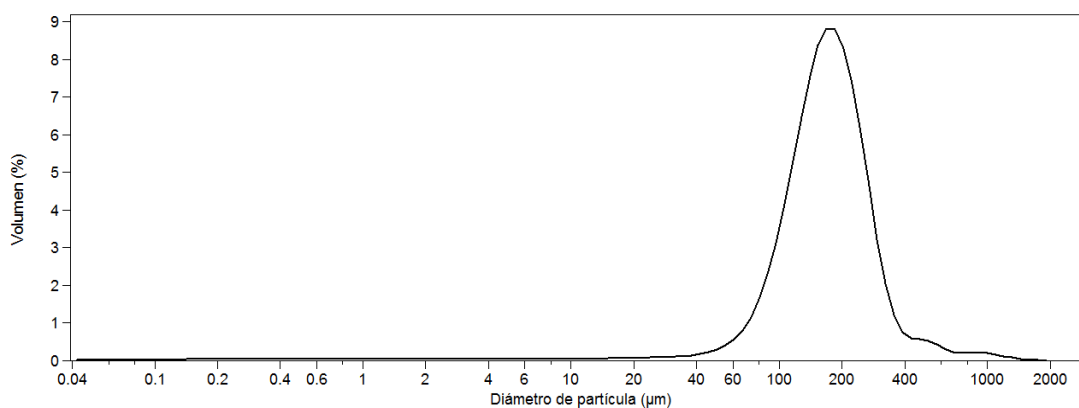


Figura 4.3 Distribución de porcentaje en volumen del tamaño de partícula del LG-MC

Tabla 4.2 Porcentajes en volumen del tamaño de partícula del LG-MC

%	<10	<25	<50	<75	<95
μm	92.07	126.30	170.10	224.80	361.40

4.1.2 CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA

En el presente apartado se ha estudiado las características morfológicas de las partículas del LG-MC mediante observaciones en el microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI Quanta 200. Este equipo permite la observación de las partículas del LG-MC sin necesidad de recubrirlas y en condiciones de bajo vacío, empleando un voltaje de aceleración de 25 kV y una distancia de trabajo de 8.1 mm.

Mediante una previa observación a pocos aumentos, Figura 4.4, es posible apreciar la amplia gama de tamaños granulométricos que presenta el subproducto LG-MC.

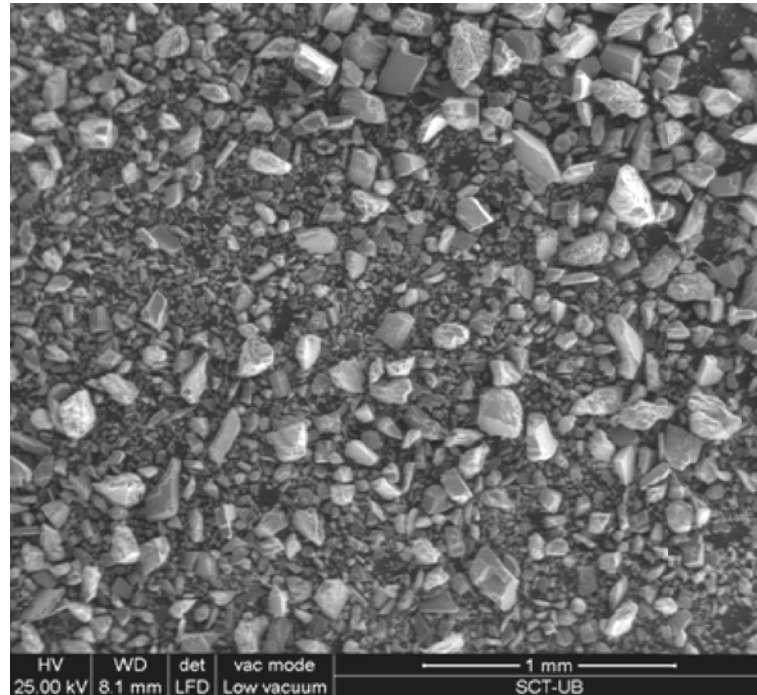


Figura 4.4 Micrografía SEM del aspecto general del LG-MC

En un estudio a más aumentos de la misma muestra se ha observado que las partículas del LG-MC presentan morfología angular. Recordar en este punto el tratamiento de molturación que sufre el mineral antes de llegar a la planta de tratamiento, responsable de generar la morfología angular, tal y como puede apreciarse en la Figura 4.5. Como se discutirá más adelante la morfología de las partículas tiene especial importancia por la interacción con el conglomerante hidráulico.

Como complemento al análisis morfológico de las partículas se ha empleado un microscopio Leica Stereoscan S360 con microanálisis Inca Energy Serie 200 de Oxford Instruments. El estudio se ha realizado sobre una sub-muestra del LG-MC recubierta con una capa de carbono para garantizar la conductividad. Como se puede apreciar nuevamente en la Figura 4.6, las partículas muestran una geometría angular.

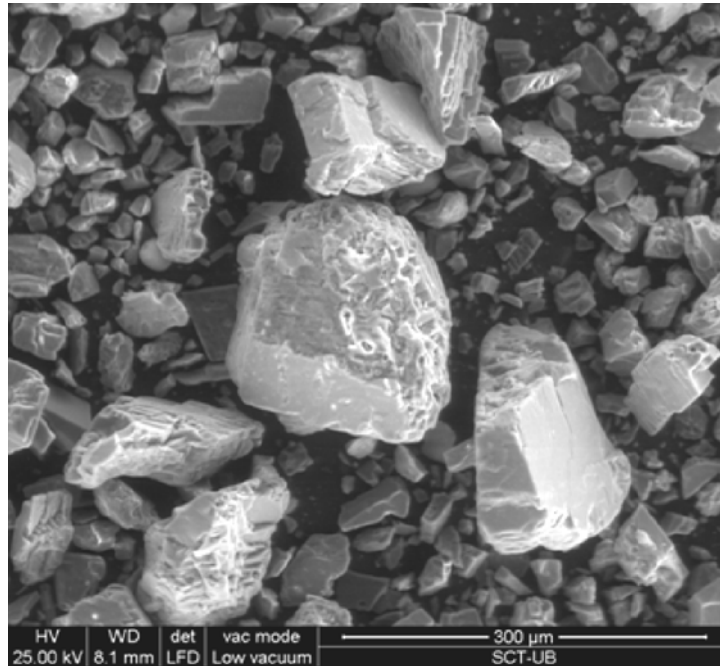


Figura 4.5 Micrografía SEM de las partículas del LG-MC

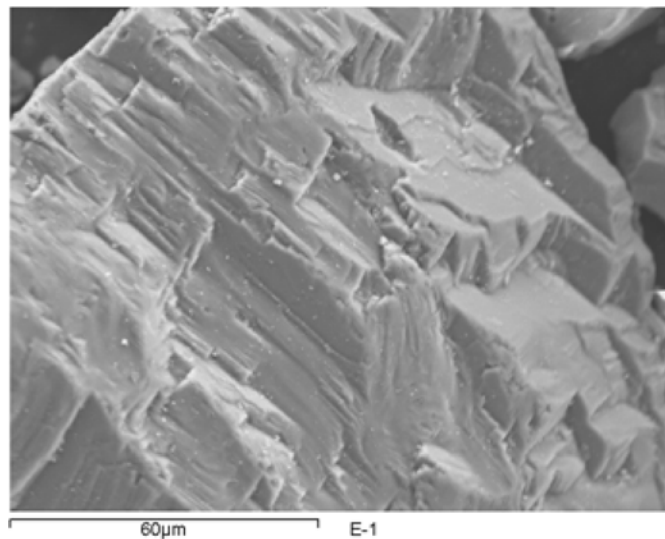


Figura 4.6 Micrografía SEM del LG-MC recubierta en carbono

Paralelamente se ha realizado una probeta de embutición del LG-MC en resina (eLG-MC), convenientemente desbastada y pulida. Posteriormente, ha sido recubierta con una capa de carbono para garantizar la conductividad y poder realizar observaciones al microscopio electrónico. La Figura 4.7 muestra la existencia de fases mineralógicas de distinta composición (A, B, C). Mediante

los resultados anteriores de DRX obtenidos para el LG-MC (Figura 4.1), y los diferentes microanálisis por energías dispersas (EDS), puede atribuirse que la fase A se corresponde a la magnesita, la fase B a la dolomita y, finalmente, la fase C al cuarzo. Además, en general, las partículas presentan una escasa porosidad, hecho habitual en este tipo de formaciones minerales, lo que justificaría también una mayor densidad y una menor superficie específica BET, corroborando los valores obtenidos de estos parámetros en los correspondientes apartados anteriores.

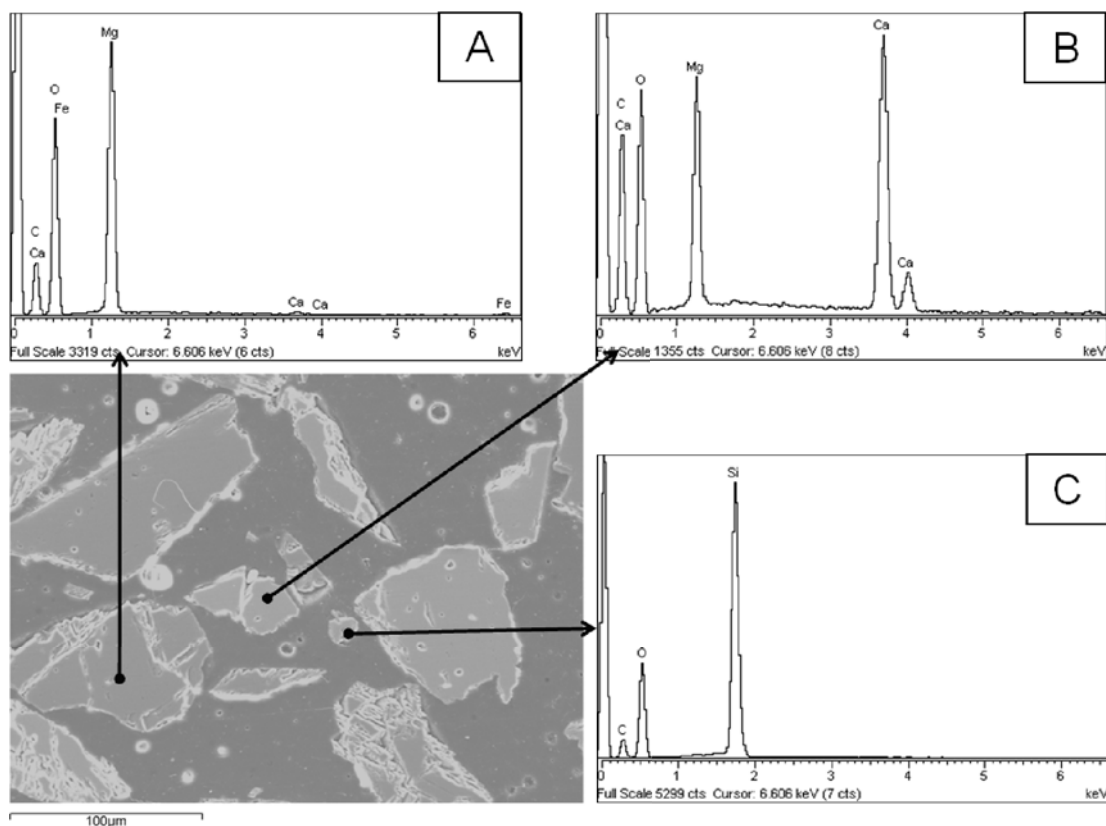


Figura 4.7 Micrografía SEM y microanálisis EDS (A, B, C) del eLG-MC

4.1.3 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

Se detallan a continuación los ensayos térmicos realizados al subproducto LG-MC para estudiar su comportamiento con la temperatura, así como para determinar el porcentaje de las distintas fases mineralógicas de las que se compone. El estudio permitirá también evaluar su potencial como material árido

empleado en la formulación de los morteros destinados a la protección frente al fuego. Por ello, en lugar del habitual análisis térmico en atmósfera de nitrógeno se caracteriza en atmósfera de aire, dado que dichos morteros se emplearían en estas condiciones ambientales.

4.1.3.1 Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico (ATG) se ha realizado mediante un equipo SDT Q600 de TA Instruments, en una atmósfera de aire y un caudal de gas de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. La cantidad de muestra en los ensayos realizados ha sido de $57.5 \pm 0.5 \text{ mg}$. Se ha procedido inicialmente a equilibrar la temperatura del equipo a $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, y calentar posteriormente hasta $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Los resultados obtenidos mediante ATG se muestran en la Figura 4.8, así como la derivada de la pérdida de masa respecto a la temperatura (DTG). Este cálculo permite establecer los valores de temperatura donde se inicia y finaliza cada salto de pérdida de masa, estableciendo así los rangos de una manera más exacta³. Sin embargo, es posible que algunas descomposiciones se solapen y, por lo tanto, deban realizarse los ensayos a menor velocidad para poderlas separar convenientemente^{3,4}.

A partir de los análisis anteriores de DRX, es posible elucidar a qué fases mineralógicas corresponden los saltos observados en la Figura 4.8. Así, en primer lugar se aprecia la descomposición de la magnesita, en el rango de temperaturas de $490\text{-}679 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y, posteriormente, en el rango de $723\text{-}872 \text{ }^{\circ}\text{C}$, la descomposición de la dolomita. Asimismo, destacar que el salto correspondiente a la descomposición de la dolomita presenta un doble pico en la señal DTG, atribuidos a las dos etapas de descomposición consecutivas que tienen lugar⁵. Este comportamiento se encuentra ampliamente reportado en la bibliografía, así como los distintos parámetros que generan este tipo de descomposición^{6,7,8,9}; como por ejemplo, la cantidad de muestra sometida a ensayo⁴.

A partir del porcentaje de pérdida de masa que se presenta en la Tabla 4.3, y gracias a la estequiometría de (4.2) y (4.3), es posible determinar el porcentaje de cada una de las fases mineralógicas que componen el subproducto LG-MC¹⁰. Estos resultados se muestran en la Tabla 4.4, y se corroboran con los resultados de FRX mostrados en la Tabla 4.1.

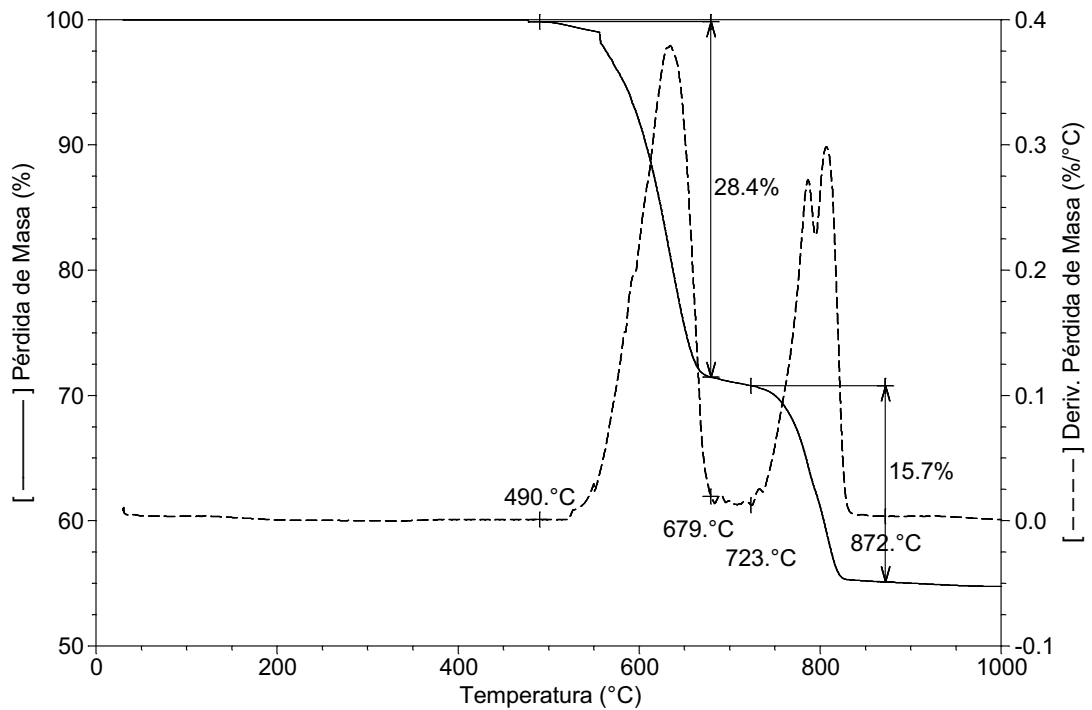
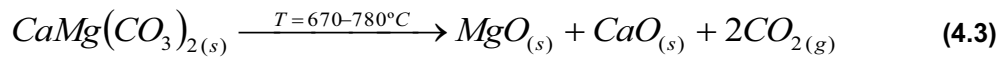
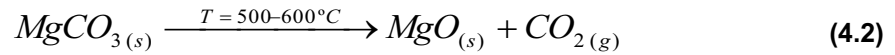


Figura 4.8 ATG (continua) y DTG (discontinua), del LG-MC en aire a $10^{\circ}C \cdot min^{-1}$

Tabla 4.3 ATG del LG-MC. Pérdida de masa asociada a los compuestos

Rango de temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)
490-679	28.4
723-872	15.7

Tabla 4.4 Composición del LG-MC

Compuesto	LG-MC (%)
MgCO ₃	54.4
CaMg(CO ₃) ₂	32.9
Total	87.3

4.1.3.1 Análisis del flujo de calor DSC-DTA

Dado que el subproducto estudiado descompone a elevadas temperaturas, no es posible determinar los calores de descomposición mediante un equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC), ya que actualmente estos equipos presentan la limitación de trabajar hasta 600 °C. Esta limitación se debe al mecanismo de funcionamiento, en el que la muestra y la referencia se mantienen a la misma temperatura mediante un aporte energético (calor), pudiéndose obtener directamente dicho flujo de calor. El equipo empleado (SDT Q600 de TA Instruments) mide la temperatura de la muestra y la del crisol de referencia en todo el rango de temperaturas estudiado. Este análisis se conoce como análisis térmico diferencial (DTA) y se puede transformar en una señal de tipo DSC que, aunque es menos precisa que la obtenida con un equipo DSC, permite obtener una buena aproximación a elevadas temperaturas. Es por ello, que este tipo de calorimetría se conoce como calorimetría DTA o flujo de calor DSC³. En adelante al emplear esta técnica se indicará como señal DSC-DTA para diferenciarla de la técnica propiamente de DSC. Asimismo, dicha señal puede presentarse corrigiendo la pérdida de masa que ha tenido lugar durante el ensayo, de ahí la señal *Flujo de Calor Masa Corregida* que se representa. Ello permite evaluar la capacidad de la muestra de absorber o desprender calor, en qué cantidad y en qué rangos se produce. La Figura 4.9 muestra la señal DSC-DTA obtenida, donde los picos hacia abajo indican un proceso endotérmico. Además, se muestra la integración con el correspondiente valor de energía asociada, expresada en J·g⁻¹, de cada uno de

los picos; así como el valor de temperatura en el mínimo de cada pico (endotérmico), y el valor de temperatura al cual se considera empieza la reacción (*onset*). La temperatura *onset* ha sido calculada, para cada descomposición, en el punto de intersección entre la línea negra (secante al pico) y la línea roja. Las temperaturas iniciales y finales de cada proceso son las indicadas con anterioridad en la Tabla 4.3.

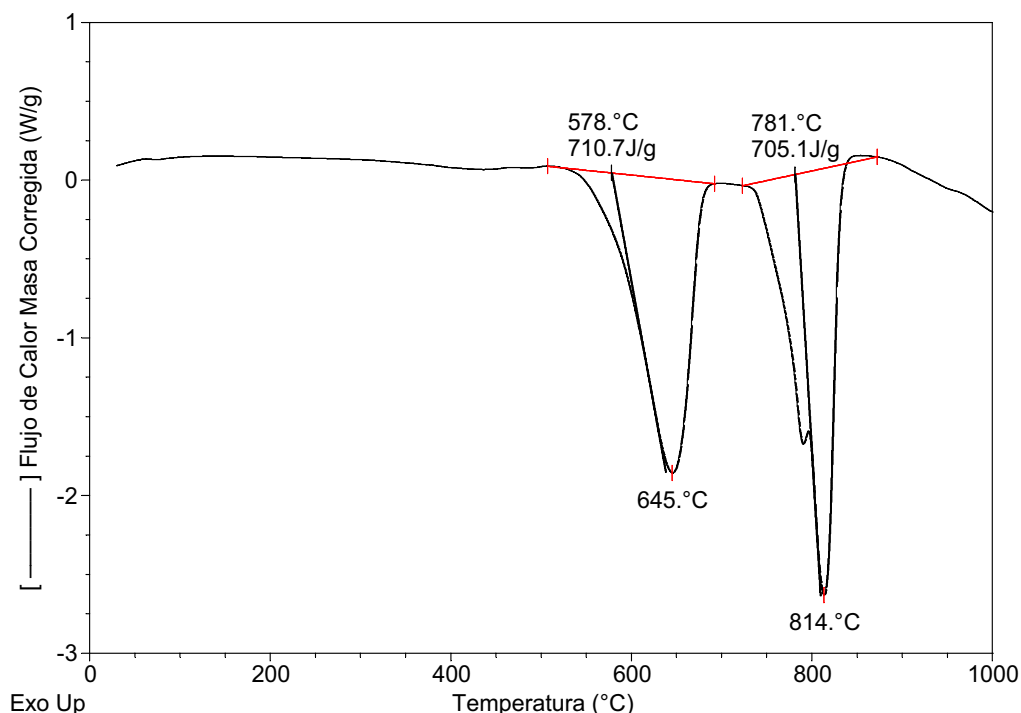


Figura 4.9 Señal DSC-DTA del LG-MC en aire a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Del resultado mostrado en la figura puede desprenderse que el subproducto LG-MC descompone de forma endotérmica mediante dos etapas. Así, se pone de manifiesto su potencial empleo como árido para la formulación de morteros de PPF. Mediante dichas descomposiciones endotérmicas es de esperar que al formular un mortero con dicho subproducto se produzca un retardo del aumento de la temperatura, pudiendo llegar a actuar como barrera en caso de incendio¹¹.

4.2 SUBPRODUCTO DE ÓXIDO DE MAGNESIO (LG-MgO)

Este subproducto, tal y como se ha comentado anteriormente, se recoge durante la etapa de calcinación de la magnesita natural, concretamente en los filtros de mangas en forma de polvos de ciclón. Al tratarse básicamente de MgO, en la presente tesis doctoral se ha empleado como materia prima para la formulación de cementos de fosfato enlazados químicamente (CBPC). Por otro lado, al no estar constituido únicamente de MgO, se considera que las otras fases mineralógicas que componen el subproducto actuarán como *fillers* inertes. Es por ello que los cementos de fosfato desarrollados con este subproducto se podrán considerar morteros. Así, del mismo modo que con el subproducto anterior, se realiza una exhaustiva caracterización mediante diversas técnicas complementarias para elucidar su composición y estructura, así como su morfología.

4.2.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y FÍSICA

En este apartado se presentan los estudios llevados a cabo para elucidar la composición y estructura del subproducto LG-MgO. Destacar que en el desarrollo de CBPC a partir de MgO puro, es posible regular la velocidad de reacción calcinando el óxido para disminuir así su solubilidad^{12,13,14,15,16} en agua. Por ello se hará especial hincapié en los parámetros que afectan o refieren al grado de reactividad del subproducto LG-MgO; es decir, la superficie específica BET, el tamaño de partícula, la densidad, y el ensayo del ácido cítrico. Cabe mencionar que los equipos e instrumentos empleados para su caracterización han sido los que se han detallado con anterioridad para la caracterización de LG-MC, por lo que no se incluye ahora la descripción de los equipos.

4.2.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

El difractograma del LG-MgO se muestra en la Figura 4.10. Se observa la presencia de periclase -MgO- como fase mayoritaria, así como magnesita -

MgCO_3 - no calcinada, dolomita $-\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2-$, cuarzo $-\text{SiO}_2-$ y calcita (o aragonita) $-\text{CaCO}_3-$, provenientes de la magnesita natural, y cal $-\text{CaO}-$ y anhidrita $-\text{CaSO}_4-$ generadas durante la calcinación de la dolomita y el CaCO_3 en el horno de calcinación industrial, tal y como se discutirá más adelante. Asimismo, cabe destacar que se ha observado la posibilidad de que una pequeña cantidad del óxido de magnesio se haya hidratado dando lugar a brucita $-\text{Mg}(\text{OH})_2-$, aunque los picos característicos de ésta quedan enmascarados por los de otras fases mineralógicas presentes en la muestra. Dado que no es posible asegurar mediante esta técnica la presencia de brucita, no se han indicado en la Figura 4.10 los picos correspondientes a dicha fase mineralógica. Sin embargo, mediante el correspondiente estudio termogravimétrico presentado más adelante (apartado 4.2.3.1) se puede observar la descomposición correspondiente al $\text{Mg}(\text{OH})_2$ confirmándose así su presencia en el subproducto LG-MgO.

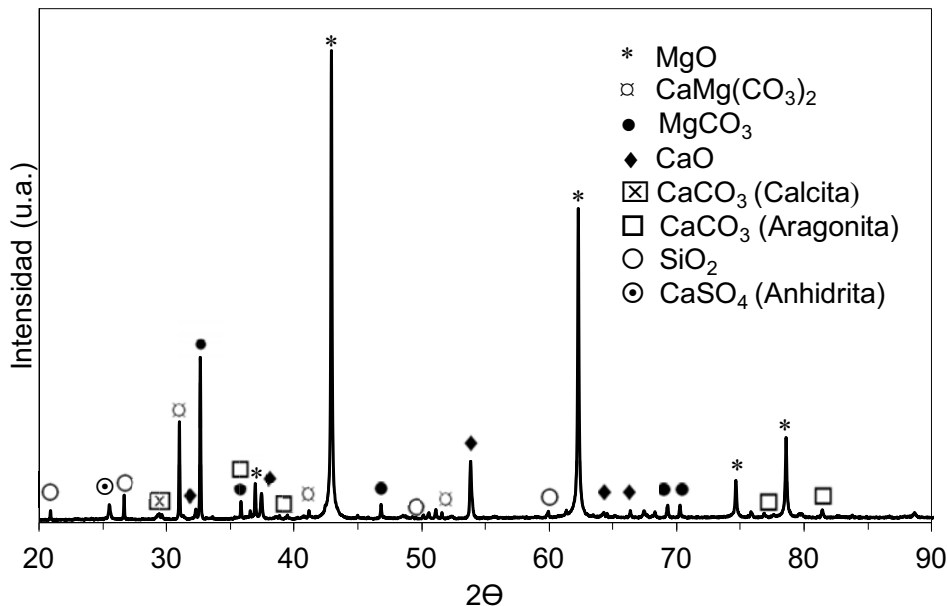


Figura 4.10 Difractograma del LG-MgO

4.2.1.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)

Los resultados obtenidos de FRX para el LG-MgO se muestran en la Tabla 4.5, en forma de sus correspondientes óxidos más estables. Como era de esperar, cabe destacar, de entre los valores obtenidos, que el elemento predominante es el magnesio, seguido a continuación del calcio. Debido a la naturaleza y composición mineralógica de este subproducto se puede observar un elevado valor para el parámetro *Loss on Ignition* (LOI) realizado a 1100 °C. Tal y como se ha argumentado anteriormente, este elevado valor se puede atribuir a la descomposición de los diferentes carbonatos que componen el subproducto LG-MC, y que además se encuentran en un elevado porcentaje.

Cabe destacar que a pesar que el subproducto LG-MgO contiene mayoritariamente óxido de magnesio, el tanto por ciento debe calcularse a partir de un posterior estudio termogravimétrico (ver apartado 4.2.3.1). Es decir, el porcentaje de FRX de MgO puede deberse tanto al mismo óxido de magnesio como al resultado de la descomposición de los distintos compuestos que contienen magnesio, observados con anterioridad en el estudio de DRX.

Tabla 4.5 FRX del LG-MgO

Óxidos	LG-MgO (%)
MgO	63.49
CaO	9.87
SO ₃	4.63
SiO ₂	2.39
Fe ₂ O ₃	2.24
Al ₂ O ₃	0.25
K ₂ O	0.16
V ₂ O ₅	0.16
MnO	0.13
LOI ^(*)	17.18

^(*)LOI (Loss on ignition a 1100 °C)

4.2.1.3 Superficie específica (BET)

El valor determinado en el estudio de la superficie específica (BET) ha sido de $10.35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Al comparar el valor del LG-MgO con una magnesia cáustica comercial, como por ejemplo el óxido de magnesio MC5 de la empresa ISMAF S.A. cuyo valor de BET es de $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, se concluye que este parámetro es mucho más bajo para el subproducto LG-MgO y, por lo tanto, cabe esperar que éste también sea mucho menos reactivo. Aún se hace más notable la diferencia, si se compara con una magnesia cáustica sintética, dado que éstas pueden superar los $170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ¹⁷. Este hecho puede justificarse por el elevado grado de sinterización que ha tenido lugar durante el proceso de calcinación de la magnesita natural en el horno industrial¹⁷. Al aumentar la temperatura o el tiempo de calcinación las imperfecciones cristalinas decrecen y, por lo tanto, la reactividad de la magnesia decrece también¹⁷. Este parámetro, junto con otros determinados para el LG-MgO, permitirá justificar el rango de dosificación estudiado en la presente tesis doctoral al emplear este subproducto para desarrollar cementos de fosfato.

4.2.1.4 Reactividad mediante ensayo del ácido cítrico

Para evaluar la reactividad del óxido de magnesio contenido en el LG-MgO se ha llevado a cabo el ensayo del ácido cítrico. Este ensayo está diseñado para determinar la reactividad por neutralización ácida del MgO, empleando fenolftaleína como indicador. La actividad del MgO se determina mediante el tiempo necesario desde la adición del ácido hasta el viraje del indicador que determina que se ha alcanzado la neutralización¹⁷. Un valor de tiempo de neutralización inferior a 60 s en este ensayo define al MgO como altamente reactivo (*soft-burnt*). Valores comprendidos entre los 180 y 300 s definen al MgO como una magnesia de reactividad media (*medium reactive*), mientras que se denomina de baja reactividad (*hard-burnt*) para valores superiores a 600 s y *dead-burnt* MgO para tiempos de neutralización superiores a los 900 s¹⁸.

Así, al realizar dicho ensayo, se corrobora la baja superficie específica BET, dado que el valor para el ensayo del ácido cítrico para el LG-MgO ha sido de 780 ± 35 s. Por lo tanto, considerando este resultado, puede clasificarse al LG-MgO como magnesia de tipo "hard-burned". Sin embargo, cabe destacar que tal y como se desprende de los resultados obtenidos de DRX el LG-MgO contiene CaO, y éste también se encuentra involucrado en el proceso de neutralización del ácido cítrico y, por lo tanto, induce a un valor de tiempo de neutralización menor del que se obtendría para el óxido de magnesio contenido en el LG-MgO. Así, puede considerarse que el MgO del LG-MgO es en realidad menos reactivo de lo indicado en el test de reactividad.

4.2.1.5 Densidad

El valor de densidad para el subproducto LG-MgO ha sido de $3.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. El hecho que la densidad del LG-MgO sea menor que la que se encuentra en la bibliografía para el MgO, $3.55\text{-}3.68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ¹⁷, puede justificarse por la composición del subproducto, dado que no es 100 % MgO sino que se compone de distintos carbonatos, y éstos son menos densos, tal y como ya se ha comentado con anterioridad en el apartado 4.1.1.4. Además, el valor de densidad para los óxidos de magnesio está relacionado con su grado de sinterización, así, un mayor grado de sinterización hace aumentar la densidad y, por lo tanto, disminuir la superficie específica BET¹⁷.

4.2.1.6 Tamaño de partícula

En este caso, dado que se emplea el subproducto LG-MgO para la formulación de cementos, no se compara con la curva teórica Fuller para morteros. Sin embargo, se considera un parámetro importante, dado que el tamaño de partícula es un parámetro que debe tenerse en cuenta debido al efecto que tiene sobre la velocidad de reacción de formación de los cementos de fosfato enlazados químicamente^{15,16}. Por otro lado, el tamaño de partícula está relacionado también con la temperatura y el tiempo de permanencia en el

horno de calcinación; es decir, a mayor tiempo y/o mayor temperatura de calcinación, mayor es el tamaño de partícula y, por lo tanto, menor la velocidad de reacción en la formación de cementos químicos de fosfato¹⁶.

Debido a las características del presente subproducto, se ha realizado la medida de la distribución de tamaños de partícula dispersando previamente la muestra en un baño de ultrasonidos durante cinco minutos y utilizando acetona como medio portante. En la Figura 4.11 se representa la distribución volumétrica frente al tamaño de partícula. Puede observarse una curva unimodal con un máximo alrededor de 70 micras. Asimismo, se aprecia que el tamaño máximo de las partículas es inferior a las 300 micras. Como complemento del estudio se muestra en la Tabla 4.6 el diámetro por debajo del cual se encuentra el porcentaje correspondiente de las partículas medidas en volumen. Puede afirmarse que se trata mayoritariamente de un subproducto con un tamaño de partícula pequeño, siendo esta característica atribuible al proceso de sinterización, tal y como se ha comentado con anterioridad.

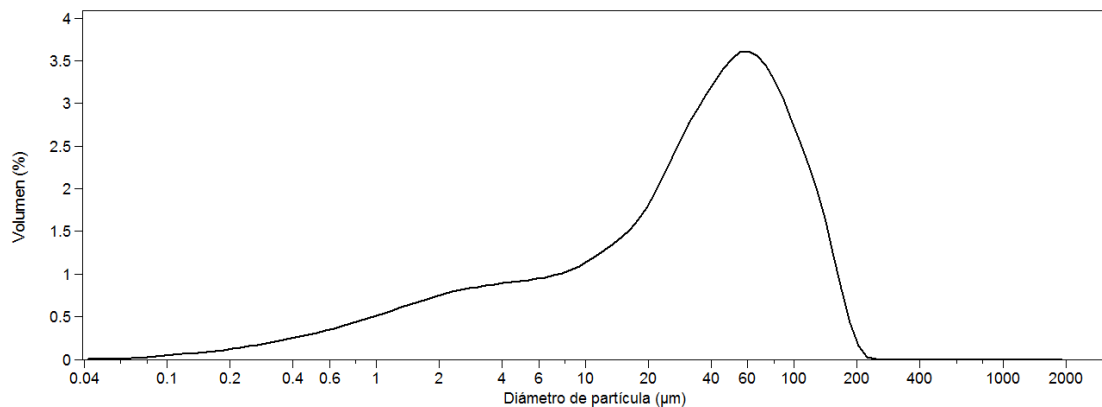


Figura 4.11 Distribución de porcentaje en volumen del tamaño de partícula del LG-MgO

Tabla 4.6 Porcentajes en volumen del tamaño de partícula del LG-MgO

%	<10	<25	<50	<75	<90
µm	1.90	9.07	33.96	67.66	105.90

4.2.2 CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA

Mediante el estudio de microscopía electrónica de barrido (SEM) se estudia la morfología de las distintas partículas del subproducto LG-MgO. Con este propósito se ha embutido dicho subproducto en resina y se ha recubierto en carbono para llevar a cabo el correspondiente análisis EDS. El estudio se ha llevado a cabo mediante un microscopio FEI Quanta 200, empleando un detector de electrones retrodispersados (DualBSD) con una distancia de trabajo de 10.1 mm.

En la Figura 4.12 se muestra una primera micrografía a pocos aumentos para apreciar los distintos tamaños de partícula y las diversas morfologías que presenta el subproducto LG-MgO. En dicha figura se confirma lo estudiado en el apartado correspondiente al tamaño de partícula. Es decir, a partir de los resultados mostrados en la Figura 4.11, se aprecia que las partículas de tamaños más pequeños ocupan tanto o más volumen que las partículas más grandes. Por lo tanto, queda confirmado que las partículas de tamaños pequeños son más numerosas. Asimismo, se observan distintas morfologías para los distintos tamaños, es decir, partículas angulosas, alargadas e incluso algunas esféricas.

Mediante el estudio a más aumentos mostrado en la Figura 4.13 se aprecia que algunas partículas parecen aglomerados de otras. Esta característica es atribuible al propio proceso de sinterización sufrido en el horno de calcinación¹⁶. Cabe destacar que las partículas del subproducto LG-MgO son menos angulosas que las del LG-MC, debido al distinto tratamiento que ha sufrido cada subproducto. Asimismo, se indica en dicha figura las zonas en las que se ha realizado análisis EDS (M1-M5 y R1).

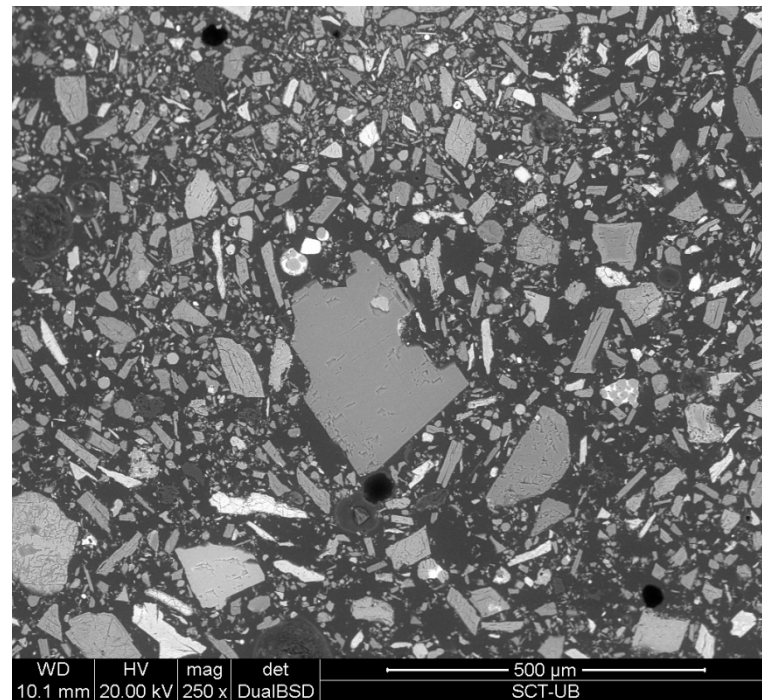


Figura 4.12 *Micrografía SEM del aspecto general del subproducto LG-MgO*

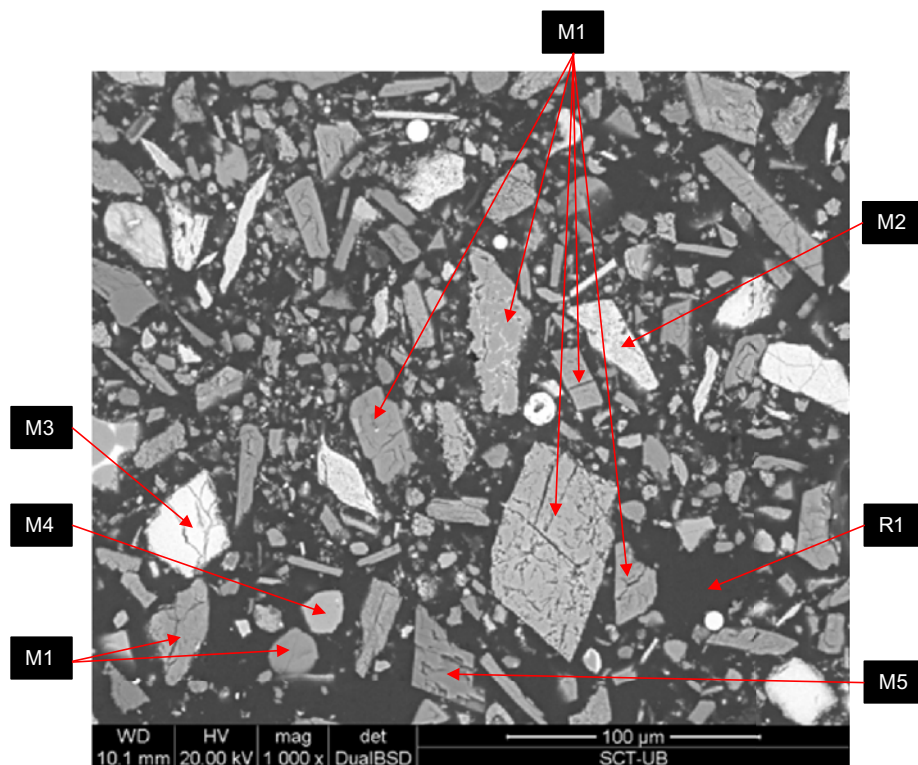


Figura 4.13 *Micrografía SEM del LG-MgO e indicación de las zonas analizadas mediante EDS*

El resultado del análisis EDS para cada una de las zonas se muestra en la Figura 4.14. Así, y con la ayuda de los resultados obtenidos mediante el estudio DRX del subproducto LG-MgO, puede estimarse a qué fase mineralógica corresponde cada zona designada. M1 se corresponde con MgO; M2 con $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ con presencia de azufre debido a la formación de anhidrita observada en DRX (ver Figura 4.10), o bien simplemente a anhidrita; M3 corresponde a $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ que no ha llegado a descomponer; M4 a una partícula con elevado contenido de cuarzo; M5 puede atribuirse a la magnesita debido a que hay mayor contenido de oxígeno; y finalmente, R1 se corresponde con la resina de embutición de base acrílica y pulida con pasta de diamante, de ahí su elevado contenido en carbono.

Por lo tanto, a partir del estudio SEM-EDS realizado sobre la muestra del subproducto LG-MgO embutido en resina, pueden complementarse los resultados obtenidos a través de DRX y tamaño de partícula. Es decir, se aprecian tamaños y morfologías de partícula diversos para el óxido de magnesio contenido en el subproducto LG-MgO (ver zonas M1 de la Figura 4.13), así como partículas con elevado contenido en carbono que indican que la combustión no ha sido completa en el horno de calcinación de la empresa.

Estudios recientes indican que un aumento en el grado de sinterización provoca una reorganización de la estructura superficial de las partículas de MgO generando una disminución de los defectos superficiales¹⁶. Aunque el estudio de la superficie de las partículas de MgO presentes en el subproducto LG-MgO no ha sido el propósito de la investigación llevada a cabo en esta tesis, este comportamiento puede apreciarse ligeramente en la micrografía de la Figura 4.13 en las partículas M1 de menor tamaño, mientras que las partículas M1 de mayor tamaño presentan una morfología superficial más estratificada y con grietas. Sin embargo, para un mejor estudio de esta morfología sería necesario realizar la observación de estas partículas a mayores aumentos para corroborar esta tendencia. A pesar de ello, puede afirmarse que las partículas de MgO más pequeñas se han sinterizado mejor que las de mayor tamaño.

Asimismo, a partir de la observación de la Figura 4.13 se puede afirmar que algunas partículas presentan morfología esponjosa debido al proceso de descarbonatación parcial que han sufrido en el horno de calcinación industrial. Esta morfología es fácilmente observable en las partículas de mayor tamaño.

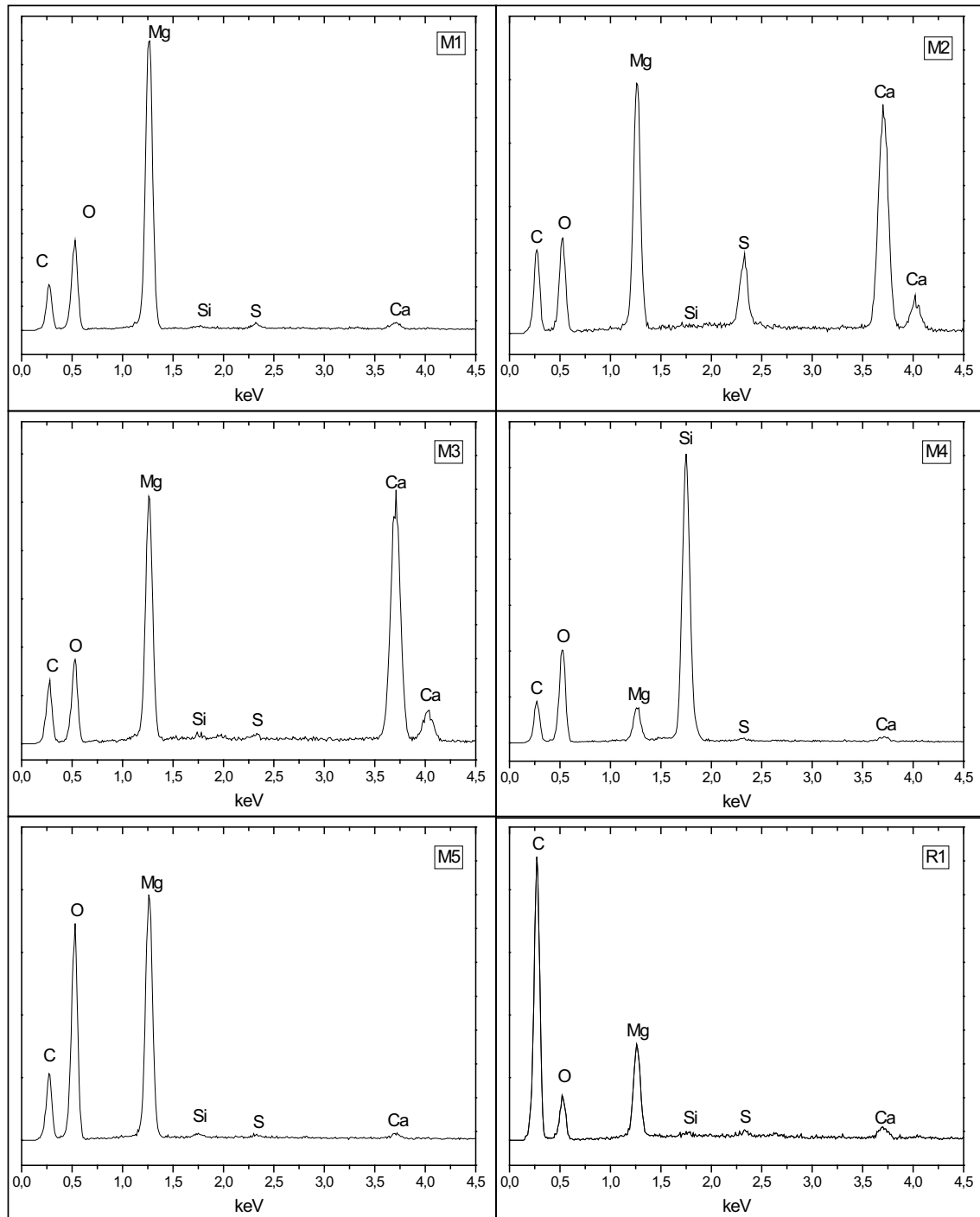


Figura 4.14 Análisis EDS de las zonas indicadas en la Figura 4.13

4.2.3 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

Se detallan a continuación los ensayos realizados al subproducto LG-MgO para estudiar su comportamiento térmico y, tal y como se ha comentado anteriormente, para determinar el porcentaje de las distintas fases mineralógicas de las que se compone. El estudio permitirá evaluar la cantidad de óxido de magnesio contenido en el subproducto LG-MgO, así como establecer el rango de dosificación para las formulaciones preliminares de CBPC.

4.2.3.1 Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico (ATG) se ha realizado mediante un equipo SDT Q600 de TA Instruments, en una atmósfera de aire y empleando un caudal de gas de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. La cantidad de muestra en el ensayo realizado ha sido de $30.0 \pm 0.5 \text{ mg}$. Destacar que para este subproducto se ha empleado menor cantidad de muestra que para el subproducto LG-MC caracterizado anteriormente debido a su menor tamaño de partícula. Se ha procedido inicialmente a equilibrar la temperatura del equipo a $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$, para posteriormente calentar hasta $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Se ha decidido realizar el ensayo hasta $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ debido a la temperatura de descomposición de la anhidrita, que tal y como se encuentra detallado en la bibliografía se encuentra alrededor de los $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ^{19,20,21}. El resultado obtenido mediante ATG en aire se muestra en la Figura 4.15, así como la derivada de la pérdida de masa respecto a la temperatura (DTG), señal que se emplea para establecer los rangos de temperatura en los que tiene lugar cada descomposición.

Se ha seguido el mismo procedimiento para la asignación de compuestos que en el apartado correspondiente para el LG-MC. Es decir, se relaciona el rango de temperaturas de descomposición con las fases mineralógicas obtenidas a partir del correspondiente estudio de DRX (ver Figura 4.10). Así, en primer lugar se aprecia un pequeño salto en el rango de temperaturas comprendido entre $50\text{-}194 \text{ }^{\circ}\text{C}$ que se corresponde con la humedad de la muestra. El

siguiente salto, comprendido entre 194-472 °C, se puede asignar a la descomposición de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, tal y como se detalla en (4.4). Recordar en este punto que no se ha indicado en la correspondiente imagen de DRX (Figura 4.10) porque no se podía asegurar su presencia debido al solapamiento de picos. En este sentido, es posible que pueda haberse hidratado la muestra para transformar una pequeña parte del óxido de magnesio en $\text{Mg}(\text{OH})_2$, teniendo lugar la reacción descrita en (4.4) en el sentido inverso, corroborando lo argumentado en el correspondiente estudio de DRX.

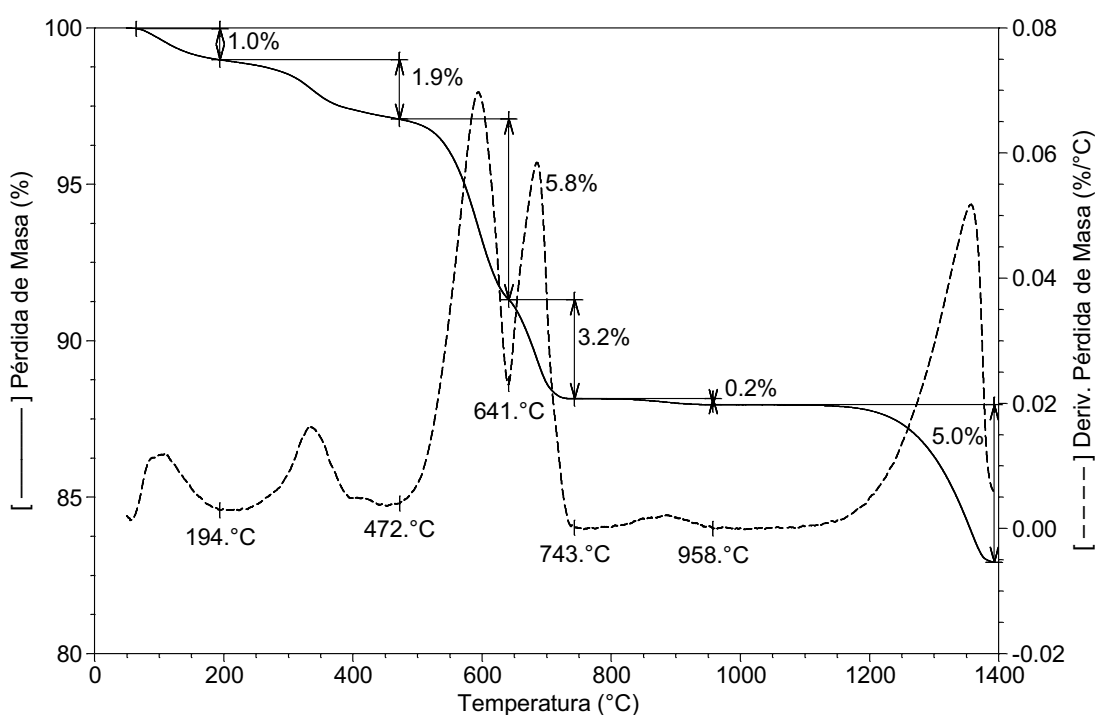
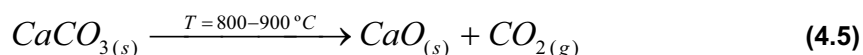


Figura 4.15 ATG (continua) y DTG (discontinua), del LG-MgO en aire a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

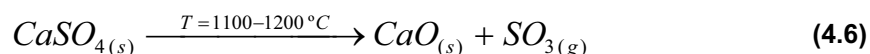


La siguiente descomposición observada en la Figura 4.15 se asigna a la descarboxilación de la magnesita, en el rango de temperaturas comprendido entre 472-641 °C, según (4.2). Posteriormente, en el rango de temperaturas de

641-743 °C, tiene lugar la descomposición de la dolomita descrita anteriormente en (4.3). Asimismo, en el rango comprendido entre 743-958 °C se observa una pequeña descomposición atribuible a la descarbonatación del CaCO_3^{22} , tal y como se muestra en (4.5).



Finalmente, en el rango de temperaturas comprendido entre 958-1400 °C se produce la descomposición de la anhidrita según (4.6).



A partir del porcentaje de pérdida de masa que se presenta en la Tabla 4.7, es posible, gracias a la estequiometría de las reacciones (4.2) a (4.6), determinar el porcentaje de cada una de las fases mineralógicas que componen el subproducto LG-MgO. Asimismo, a partir del correspondiente cálculo estequiométrico de cada una de las fases que sufren descomposición se obtiene el porcentaje de MgO en cada una de ellas. Posteriormente, teniendo en cuenta el porcentaje de MgO obtenido del correspondiente estudio de FRX (ver Tabla 4.5) se puede calcular, por diferencia, el porcentaje de MgO contenido en el subproducto LG-MgO. Se ha seguido este mismo razonamiento para la determinación de CaO presente en dicho subproducto, debido a que éste también se observa en el correspondiente difractograma (ver Figura 4.10). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.8.

Tabla 4.7 ATG del LG-MgO. Pérdida de masa asociada a los compuestos en aire

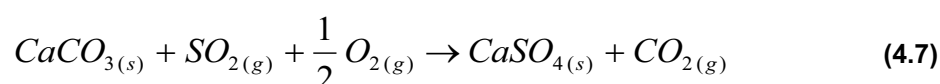
Rango de temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)
50-194	1.0
194-472	1.9
472-641	5.8
641-743	3.2
743-958	0.2
958-1400	5.0

Tabla 4.8 Composición del LG-MgO obtenida del ATG en aire

Compuesto	LG-MgO (%)
MgO	52.5
MgCO ₃	11.1
CaSO ₄	8.5
CaMg(CO ₃) ₂	6.7
Mg(OH) ₂	6.2
CaO	4.1
CaCO ₃	0.5
Total	89.6

Cabe destacar a partir de los resultados que el subproducto LG-MgO mayoritariamente está compuesto por MgO, así como por distintos carbonatos que contienen magnesio. Por otro lado, destacar que parte del óxido de magnesio se ha hidratado formando Mg(OH)₂. En lo referente a los compuestos que contienen calcio, destaca por un lado el pequeño porcentaje de CaCO₃ así como el elevado porcentaje de CaSO₄. Dado que para poder distinguirse mediante DRX la fase mineralógica debe encontrarse en un

porcentaje mayor al 2 %, debe descartarse la posibilidad que el CaCO_3 se encuentre en un valor tan bajo como el obtenido en el presente estudio ATG. Así, puede considerarse que durante la realización de dicho ensayo ATG en aire pueda haber sucedido algún proceso que comporte disminuir el porcentaje de CaCO_3 . Esta pequeña descomposición puede justificarse por la retención de parte del combustible empleado en los hornos de calcinación de la empresa. El combustible en cuestión es petrocake (P), y tal y como se demuestra más adelante en el apartado 4.3.4.2 presenta un elevado contenido en azufre, el cual en un ambiente oxidante puede pasar a SO_2 . Dado que la sulfatación del CaCO_3 ha sido ampliamente estudiada por otros autores^{23,24} como un método convencional y económicamente viable para la extracción del dióxido de azufre (SO_2) en diversos procesos industriales, puede considerarse que el SO_2 formado en medio oxidante puede reaccionar directamente con parte del carbonato cálcico contenido en el subproducto LG-MgO. En tal caso, el proceso se conoce como reacción de sulfatación directa y se expresa según (4.7)²⁵. Esta singularidad se justifica con más detalle en el apartado 4.3 para el subproducto LG-MH, dado que éste se obtiene a partir del LG-MgO y, como se verá más adelante, presenta esta misma reacción.



Por otro lado, a pesar de que aparentemente el resultado de descomposición obtenido por el ATG en aire se corrobora con el valor de LOI obtenido en la FRX, es necesario mencionar que este resultado es coincidente con la pérdida mostrada por el ATG pero a 1400 °C. Sin embargo, la temperatura a la que se realiza la perla para la determinación de FRX es de 1120 °C. Así, si se compara la descomposición obtenida mediante el ATG a 1120 °C se puede observar que no es coincidente con la pérdida de LOI. Sin embargo, esta diferencia puede justificarse por el proceso descrito en (4.7), considerando que durante el proceso de realización de la perla no hay ni suficiente tiempo ni presión parcial de CO_2 para que tenga lugar dicha reacción y, por lo tanto, no son comparables dichas pérdidas de masa.

Así, para una mejor determinación de la composición del LG-MgO se ha realizado, en las mismas condiciones, el ensayo ATG en atmósfera de nitrógeno. Es decir, se ha procedido inicialmente a equilibrar la temperatura del equipo a 50 °C, para posteriormente calentar hasta 1400 °C a una velocidad de 10 °C·min⁻¹, empleando la misma cantidad de muestra, 30.0±0.5 mg, y un caudal de nitrógeno de 100 mL·min⁻¹. El resultado se presenta en la Figura 4.16. Se ha procedido a asignar las descomposiciones y a calcular la composición del subproducto LG-MgO del mismo modo que en el estudio ATG realizado en aire.

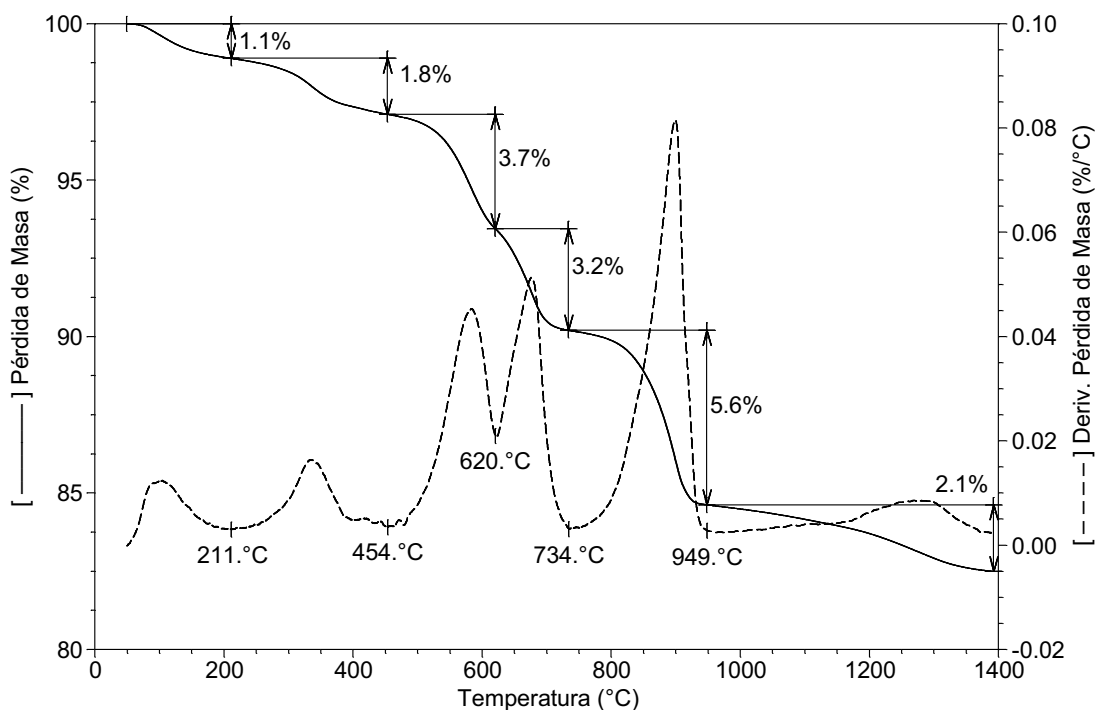


Figura 4.16 ATG (continua) y DTG (discontinua), del LG-MgO en N₂ a 10 °C·min⁻¹

Destacar del estudio presentado en la Figura 4.16 que a diferencia del estudio ATG en aire (Figura 4.15), puede observarse una gran pérdida de masa entre 734-949 °C, correspondiente a la reacción de descomposición del CaCO₃, descrita en (4.5). Asimismo, destaca el diferente porcentaje obtenido para la descomposición del MgCO₃, asignada en el rango de temperaturas comprendido entre 454-620 °C (Figura 4.16). Esta diferencia, tal y como se

argumentará más adelante para el LG-MH, puede atribuirse a la combustión del combustible retenido en el subproducto que tiene lugar en aire, mientras que en nitrógeno no tiene lugar. En el siguiente estudio DSC se detalla este comportamiento (Figura 4.17 y Figura 4.18), cuya justificación se describe en profundidad en el apartado 4.3.

En la Tabla 4.9 se muestran los rangos de temperatura y porcentajes de pérdida de masa obtenidos a partir del estudio ATG en N_2 . Del mismo modo que en el anterior estudio ATG en aire, se determina por la estequiometría de las ecuaciones (4.2) a (4.7) y por los valores obtenidos de FRX (Tabla 4.5) el porcentaje de cada una de las fases mineralógicas que componen el subproducto LG-MgO. El resultado se muestra en la Tabla 4.10. Al comparar los resultados obtenidos en N_2 (Tabla 4.10) con los obtenidos en aire (Tabla 4.8), puede afirmarse que no se obtiene la misma composición. La diferencia puede atribuirse a las reacciones de combustión y sulfatación debidas a la retención del combustible petrocake, así como a pequeñas heterogeneidades que pueda presentar la muestra, tales como tamaño de partícula, composición, etc.

Así, a partir de esta argumentación, no es de extrañar que al comparar los resultados presentados para el $CaSO_4$ en la Tabla 4.10 y la Tabla 4.8, se obtenga menor contenido de éste en N_2 que en aire, dado que en aire el azufre contenido en el petrocake reacciona con el oxígeno para posteriormente reaccionar según (4.7) formando más cantidad de $CaSO_4$. Por lo tanto, el valor de porcentaje de $CaSO_4$ presente en la muestra original debe tomarse a partir del ATG en N_2 . Del mismo modo, el valor de $MgCO_3$ debe ser el de la Tabla 4.10, dado que el que se presenta en la Tabla 4.8 hace referencia al $MgCO_3$ y a la combustión del petrocake (ver apartado 4.3). Asimismo, el porcentaje de $CaCO_3$ presente en la muestra es el que se presenta del estudio ATG en N_2 . Sin embargo, al comparar los resultados de ATG en N_2 con el porcentaje de FRX para el CaO (Tabla 4.5), se obtiene que no hay CaO presente en el subproducto LG-MgO, aunque en el difractograma presentado en la Figura 4.10 se observan los picos característicos de la cal. Si se considera que la diferencia

de porcentaje obtenida de CaSO_4 en aire y N_2 se debe a la reacción de sulfatación, puede calcularse fácilmente el contenido de CaO necesario en aire para que se forme más CaSO_4 que en N_2 , obteniéndose que el contenido de CaO es del 2.0 %. Asimismo, esta diferencia puede deberse también a que la cal contenida en el subproducto se haya podido carbonatar formando CaCO_3 , dado que los ensayos ATG se han realizado posteriormente al estudio de DRX, tal y como se ha argumentado con anterioridad.

Así, como conclusión de la composición de las distintas fases mineralógicas, puede afirmarse teniendo en consideración lo expuesto con anterioridad que, deben descartarse los resultados presentados del estudio ATG en aire en la Tabla 4.8 debido a las reacciones que tienen lugar en medio oxidante y, por lo tanto, la correcta composición del subproducto LG-MgO es la que se presenta en la Tabla 4.10, correspondiente al estudio ATG en N_2 , considerando que el valor de CaO es del 2.0 % en lugar de 0.0 %.

Tabla 4.9 ATG del LG-MgO. Pérdida de masa asociada a los compuestos en N_2

Rango de temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)
50-211	1.1
211-454	1.8
454-620	3.7
620-734	3.2
734-949	5.6
949-1400	2.1

**Tabla 4.10 Composición del LG-MgO
obtenida del ATG en N₂**

Compuesto	LG-MgO (%)
MgO	54.6
CaCO ₃	12.7
MgCO ₃	7.1
CaMg(CO ₃) ₂	6.7
Mg(OH) ₂	5.8
CaSO ₄	3.6
CaO	0.0
Total	90.5

4.2.3.2 Flujo de calor DSC-DTA

Tal y como se ha comentado anteriormente, mediante el equipo empleado (SDT Q600 de TA Instruments) se puede obtener una lectura del flujo de calor DSC-DTA. Así, es posible evaluar la capacidad de la muestra de absorber o desprender calor a elevadas temperaturas, además de en qué cantidad y en qué rangos. La Figura 4.17 muestra la señal DSC obtenida a partir del estudio ATG en aire, mientras que en la Figura 4.18 se muestra la señal DSC-DTA obtenida a partir del estudio ATG en N₂. Tal y como se indica en dichas figuras los picos hacia arriba son exotérmicos (Exo Up) y, en consecuencia, hacia abajo son endotérmicos. Además, se muestra la integración con el correspondiente valor de energía asociada, expresada en J·g⁻¹ de cada uno de los picos; así como las temperaturas correspondientes para los distintos picos, sus correspondientes temperaturas *onset* y, las temperaturas iniciales y finales tomadas para realizar la integración.

Cabe destacar que mediante esta técnica no se puede realizar una correcta integración de los picos a partir de los 1000 °C. Por ello, no se consideran los picos o bandas anchas observadas en ambos ensayos.

Teniendo en consideración lo argumentado, al comparar ambas figuras se aprecian diferencias significativas. En primer lugar destaca que en aire se observa un gran pico exotérmico (a 578 °C y 609.0 J·g⁻¹), mientras que en N₂ se observa un pequeño pico endotérmico (a 592 °C y 20.4 J·g⁻¹). Tal y como se ha comentado con anterioridad, esta diferencia puede atribuirse mayoritariamente, dada su gran exotermia, a la combustión del petrocake (ver apartado 4.3.4.2.1), aunque también puede deberse en parte a la reacción de sulfatación directa expresada según (4.7), dado que se trata también de una reacción de tipo exotérmico²⁶. Estas consideraciones aconsejan descartar la determinación de la composición del subproducto LG-MgO a partir de los resultados obtenidos del ATG en aire, dado que se considera que la combustión del petrocake, así como la reacción de sulfatación enmascaran los resultados obtenidos.

Por otro lado, el siguiente pico observado en ambas atmósferas presenta un valor parecido en cuanto a energía y rangos de descomposición. Dicha descomposición se corresponde con la descarboxilación de la dolomita. Finalmente, mientras que en aire no se aprecian más picos, en atmósfera de N₂ se produce la descomposición del CaCO₃ en forma de pico endotérmico (a 887 °C y 36.1 J·g⁻¹), confirmándose lo observado en los anteriores estudios ATG.

Cabe destacar que únicamente en atmósfera de aire se aprecia un ligero pico endotérmico (300-350 °C) correspondiente a la descomposición del Mg(OH)₂. Sin embargo esto no es apreciable en atmósfera N₂, hecho que puede atribuirse a que se encuentra en muy baja cantidad y, por lo tanto, absorbe muy poco calor como para poder observarse significativamente.

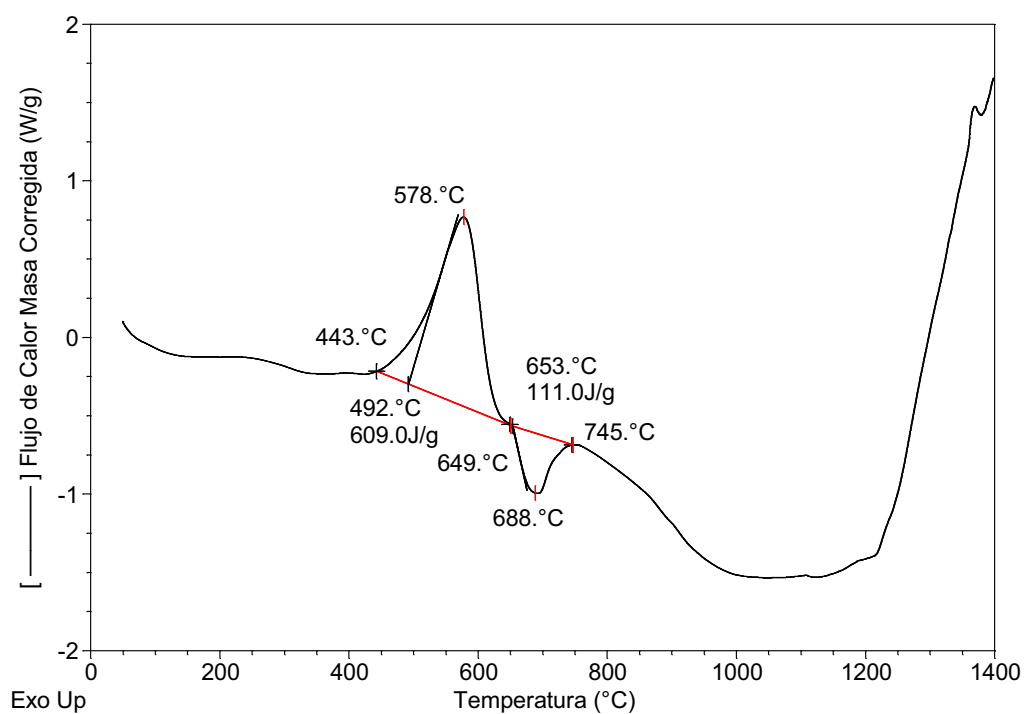


Figura 4.17 Señal DSC-DTA del LG-MgO en aire a 10 °C·min⁻¹

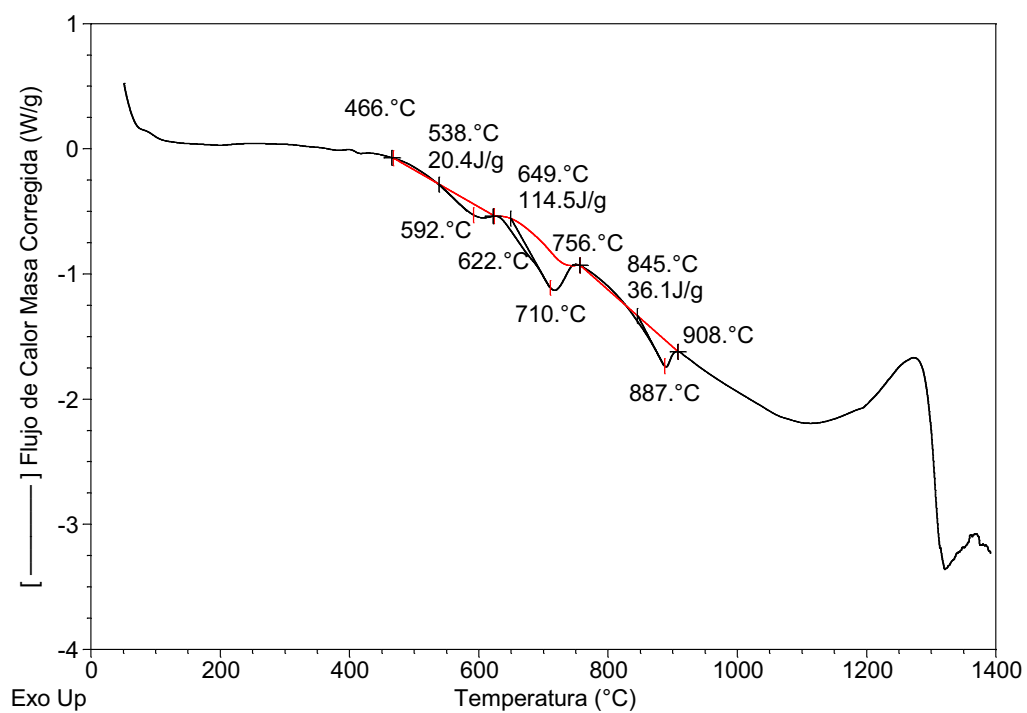


Figura 4.18 Señal DSC-DTA del LG-MgO en N₂ a 10 °C·min⁻¹

4.3 SUBPRODUCTO DE HIDRÓXIDO DE MAGNESIO (LG-MH)

El subproducto LG-MH se obtiene a partir de la atemperación con agua a la intemperie del subproducto anterior (LG-MgO, ver Apartado 4.2). Mediante esta atemperación se consigue hidratar el óxido de magnesio contenido en el LG-MgO, formando $\text{Mg}(\text{OH})_2$, para dar lugar al subproducto LG-MH. Destacar en este punto que no se trata de la atemperación del mismo LG-MgO caracterizado anteriormente, sino de otra partida, dado que se necesitan meses para que el proceso se complete. Es posible que en algunos puntos se presenten pequeñas divergencias en la relación de los resultados entre ambos subproductos.

Al tratarse básicamente de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, en la presente tesis doctoral este subproducto se emplea como árido en la formulación de morteros PPF.

Del mismo modo que con los anteriores subproductos, en este apartado se detalla las características determinadas en el estudio de caracterización del mencionado subproducto.

4.3.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y FÍSICA

En este apartado se realizan diversos ensayos complementarios para determinar la composición y morfología de este subproducto.

4.3.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.19 se muestra el resultado de la difracción de Rayos X del LG-MH. Se puede observar que el subproducto LG-MH está compuesto mayoritariamente por hidróxido de magnesio en forma de brucita - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -. Además se han identificado también diversos carbonatos de magnesio y/o calcio; éstos son, el carbonato de magnesio en forma de magnesita - MgCO_3 -, el carbonato doble de calcio y magnesio en forma de dolomita - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ -, y el carbonato de calcio en forma de calcita y aragonita - CaCO_3 -. Asimismo, se

puede apreciar la presencia de óxido de silicio en forma de cuarzo -SiO₂-. Estos resultados confirman que para este subproducto, la descomposición en el horno de calcinación industrial de la magnesita natural no ha sido completa, del mismo modo que para el subproducto LG-MgO estudiado anteriormente (Figura 4.10), permaneciendo así distintos carbonatos en el subproducto. Destacar también que no se aprecia en esta técnica óxido de magnesio sin hidratar, ni óxido de calcio sin carbonatar. Tampoco se aprecia la anhidrita observada en el subproducto LG-MgO (Figura 4.10), aunque cabe la posibilidad que se encuentre en una cantidad por debajo de la necesaria para su detección.

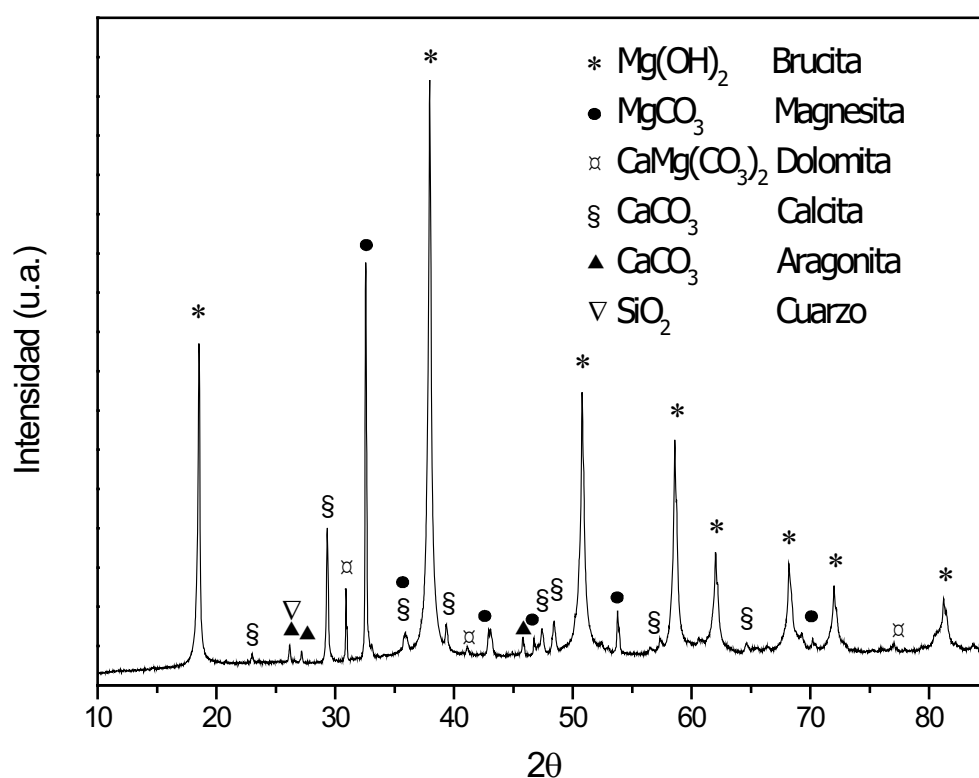


Figura 4.19 Difractograma del LG-MH

4.3.1.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)

Los resultados obtenidos por FRX para el LG-MH se muestran en la Tabla 4.11, en forma de los correspondientes óxidos más estables. Cabe destacar entre los valores obtenidos que el elemento predominante es el magnesio, seguido del calcio. Asimismo, dada la naturaleza y composición mineralógica de este subproducto, se puede observar un elevado valor para el parámetro *Loss on Ignition* (LOI) realizado a 1100 °C. Este valor se debe mayoritariamente a la descomposición térmica tanto del hidróxido de magnesio como de los distintos carbonatos contenidos.

Tabla 4.11 FRX del LG-MH

Óxidos	LG-MH (%)
MgO	49.01
CaO	6.69
SiO ₂	2.63
SO ₃	2.80
Fe ₂ O ₃	2.06
Al ₂ O ₃	0.35
V ₂ O ₅	0.14
MnO	0.11
K ₂ O	0.10
P ₂ O ₅	0.08
TiO ₂	0.02
LOI ^(*)	32.89

^(*)LOI (Loss on Ignition a 1100 °C)

4.3.1.3 Superficie específica (BET)

El análisis de la superficie específica aporta información respecto a la reactividad y porosidad de la muestra sometida a estudio, determinándose para la muestra objeto de estudio un BET de $22.10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Al tratarse el LG-MH de un hidróxido de magnesio de bajo contenido, puede compararse este valor con el que presenta un hidróxido de magnesio de elevada pureza. Así, por ejemplo, si se compara con un producto comercial como Magnifin[®], que presenta un valor de BET de $30\text{-}40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, dependiendo de la calidad²⁷, se puede concluir que el subproducto LG-MH es mucho menos reactivo que el producto comercial. Este parámetro, como se discutirá posteriormente, será importante para la realización de las dosificaciones de los morteros, principalmente en lo que al agua necesaria de amasado se refiere.

4.3.1.4 Densidad

En este caso, el subproducto LG-MH presenta un valor de $2.44 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Este valor, levemente alto para un árido, aún permite evaluar la posibilidad de emplear el LG-MH como árido en la formulación de morteros de revoco. Un valor demasiado elevado significaría obtener un mortero de escasa adherencia a la superficie que se pretende recubrir, dado que fluiría al ser aplicado por acción de la gravedad. A pesar de este inconveniente, este parámetro se puede mejorar en un futuro, dado que aun cabe la posibilidad de emplear aditivos aireantes o dosificar con áridos más ligeros que disminuyan la densidad del conjunto. Al comparar el valor que presenta el subproducto con el que presenta un producto comercial de elevada pureza como Magnifin^{®27} ($2.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), puede concluirse que otros elementos contenidos en el LG-MH aumentan su densidad, como son el TiO_2 , Fe_2O_3 ó SiO_2 .

4.3.1.5 Tamaño de partícula

Dado que el subproducto LG-MH se empleará como árido para la formulación de morteros PPF, su distribución granulométrica se ha comparado con la curva

de Fuller calculada según (4.1) y considerando el valor D de 1041 micras. Tal y como se muestra en la Figura 4.20, el subproducto LG-MH presenta con respecto a Fuller una falta de partículas gruesas y un exceso de la fracción fina, siendo esta diferencia más significativa en lo que a gruesos se refiere. Como ya se ha comentado también con anterioridad, esto puede afectar a las propiedades mecánicas que presente el mortero formulado con este tipo de árido. Destacar que la Figura 4.20, al igual que sucedía en la Figura 4.2, presenta el eje de las ordenadas en escala logarítmica y el eje de las abscisas en escala lineal.

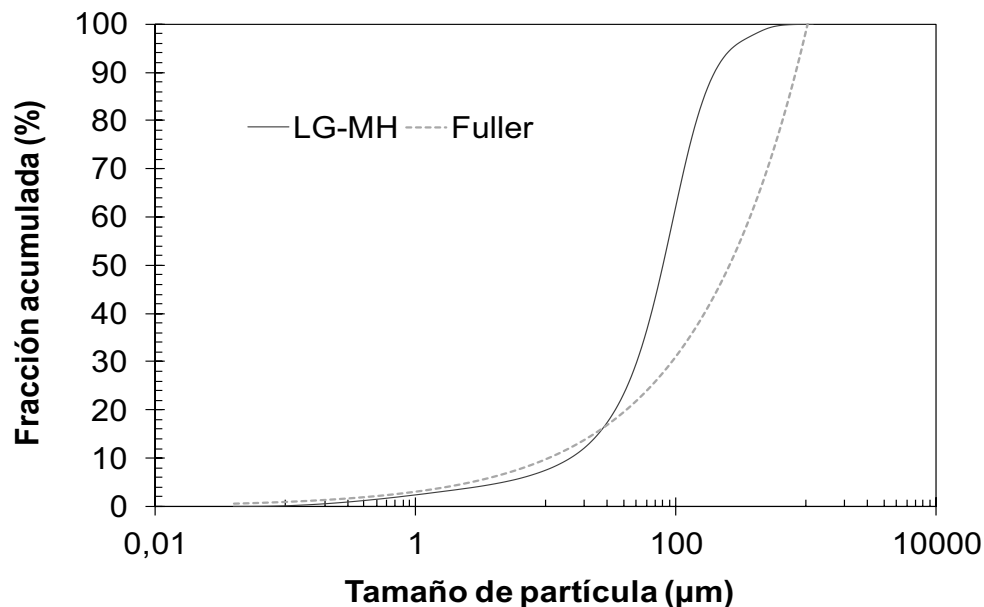


Figura 4.20 Comparativa de la fracción acumulada del LG-MH frente a Fuller

Como puede observarse en la Figura 4.21, la distribución granulométrica obtenida presenta un nodo mayoritario. Asimismo, la distribución acumulada del LG-MH en volumen presenta un amplio rango de tamaños de partícula, siendo el máximo alrededor de 100 micras, mientras que el 90% de las mismas se encuentran comprendidas entre 300 y 5 micras, aproximadamente. Como complemento de la Figura 4.21, se muestra también la Tabla 4.12, resumen de los resultados obtenidos, donde se muestra el diámetro por debajo del cual se encuentra el porcentaje correspondiente de las partículas medidas en volumen.

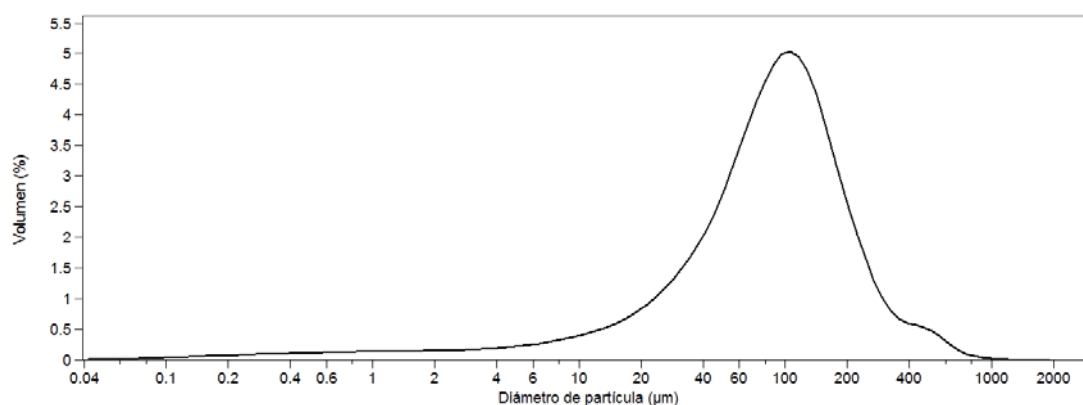


Figura 4.21 Distribución de porcentaje en volumen del tamaño de partícula del LG-MH

Tabla 4.12 Porcentajes en volumen del tamaño de partícula del LG-MH

%	<10	<25	<50	<75	<95
μm	17.01	46.82	87.90	142.1	298.5

Dado que este subproducto se empelará junto con el LG-MC como árido para la formulación de morteros de protección pasiva frente al fuego, se muestra en la Figura 4.22 la comparativa entre ambos subproductos. Se puede concluir que en el caso del LG-MC, la curva modal donde se presenta el máximo es más estrecha que la del LG-MH, presentando así una mayor homogeneidad.

Tal y como se ha comentado con anterioridad, el subproducto LG-MH estudiado proviene de otra partida distinta de la del LG-MgO caracterizado en esta tesis. Sin embargo, al comparar los resultados para el LG-MgO (ver Tabla 4.6) y el LG-MH (Tabla 4.12) se observa que se produce un aumento del tamaño de partícula al realizarse la hidratación del LG-MgO a LG-MH. Este comportamiento ya se encuentra detallado por otros autores^{28,29} en la bibliografía para el estudio de hidratación del MgO a Mg(OH)₂.

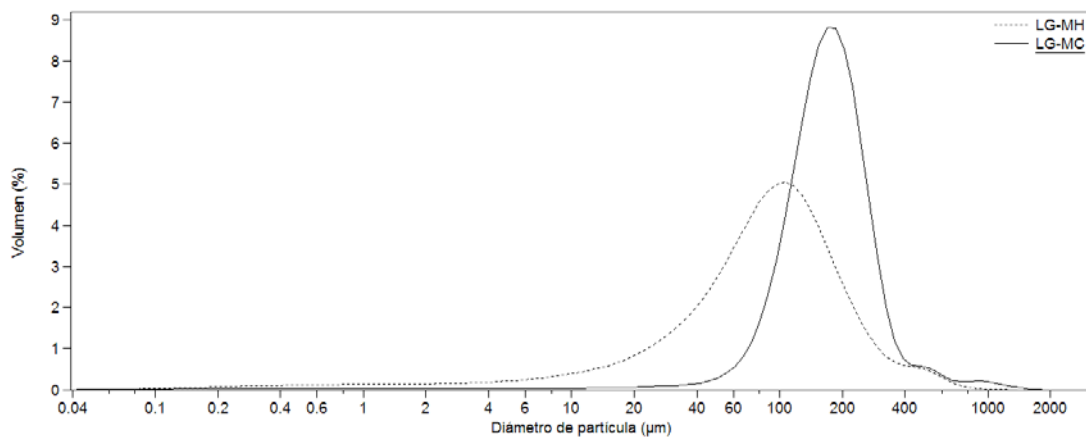


Figura 4.22 Comparativa entre LG-MC y LG-MH de la distribución de porcentaje en volumen del tamaño de partícula

4.3.2 CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA

En el presente apartado se ha estudiado las características morfológicas de las partículas de LG-MH mediante observaciones en el microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI Quanta 200. Así, se han observado las partículas de LG-MH sin necesidad de recubrir las partículas y en condiciones de bajo vacío, empleando un voltaje de aceleración de 25 kV y una distancia de trabajo de 10.8-11.3 mm.

En la micrografía mostrada en la Figura 4.23 se puede apreciar una distribución de tamaños heterogénea, con la presencia de algunas partículas y/o aglomerados de tamaños cercanos a las 300 micras. Asimismo puede observarse también algunas partículas y/o aglomerados con tamaños inferiores, que pueden ir desde las 150 micras hasta tamaños mucho más pequeños. Cabe destacar un gran número de partículas con tamaños cercanos a las 100-150 micras, en lugar de tamaños próximos a las 300 micras, lo cual corrobora lo observado en el apartado anterior para la distribución del tamaño de partículas.

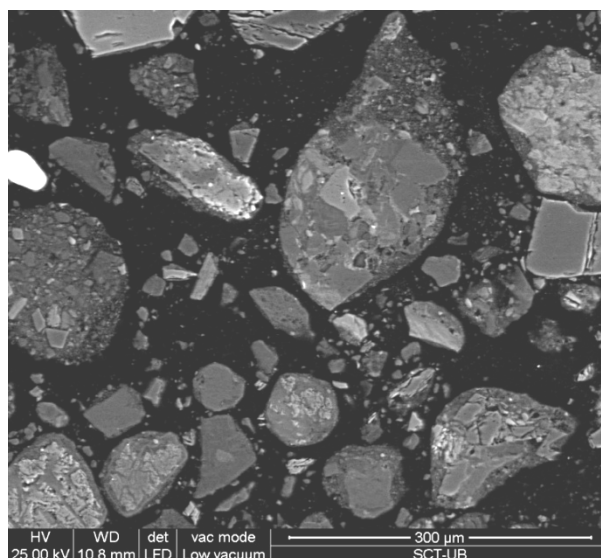


Figura 4.23 Micrografía SEM del aspecto general del subproducto LG-MH

Es necesario hacer mención a la presencia de aglomeraciones, que dan lugar a tamaños de partícula grandes (mayores a 100 micras). Éstas pueden deberse al proceso de obtención de este subproducto; es decir, se pueden formar durante el proceso de sinterización debido a las altas temperaturas y movimiento rotatorio del horno de calcinación de la magnesita natural, del mismo modo que sucede en su precursor, LG-MgO. Esto explicaría también que la gran mayoría de partículas observadas presenten una geometría esférica y equiaxial, a diferencia de lo que se observa en las partículas de LG-MC (ver Figura 4.5). O bien, puede deberse al proceso de hidratación que puede hacer de puente de unión entre las partículas y en el que la formación de CaCO_3 a partir de Ca(OH)_2 puede actuar como aglomerante.

Debido a esta heterogeneidad de tamaños, se ha decidido estudiar a más aumentos la morfología de las sub-partículas, tal y como se muestra en la Figura 4.24.

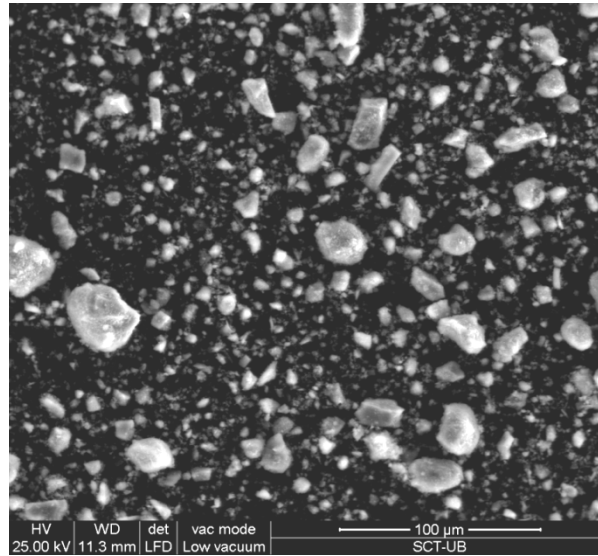


Figura 4.24 Micrografía SEM de las sub-partículas del LG-MH

Sin embargo, la gran mayoría de partículas inferiores a 50 micras son también aglomerados de partículas más pequeñas, tal y como puede observarse en la micrografía de la Figura 4.25 realizada a mayores aumentos. Además, siguen presentando una morfología esférica y equiaxial.

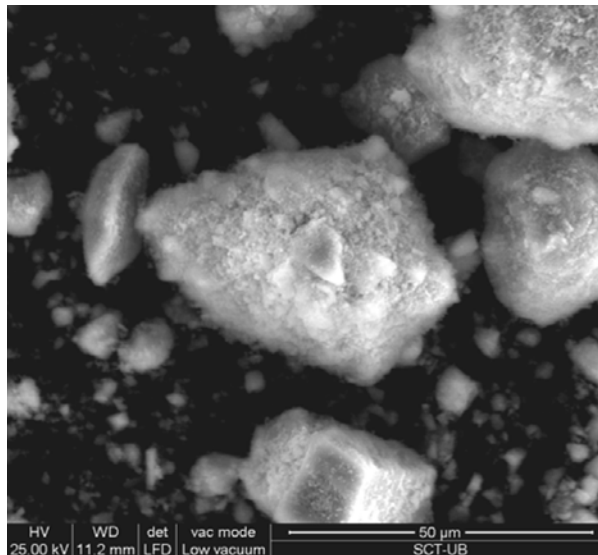


Figura 4.25 Micrografía SEM de una sub-partícula del LG-MH

Finalmente, se puede apreciar en cualquiera de estas figuras (Figura 4.23, Figura 4.24 y Figura 4.25) que hay muchas partículas de tamaños inferiores a las 10 micras, lo que justificaría en parte el elevado valor de la superficie específica BET. Asimismo, puede afirmarse que las partículas del LG-MH son mucho menos angulosas que las del LG-MC (ver Figura 4.4, Figura 4.5 y Figura 4.6). Tal y como se discutirá más adelante la morfología de las partículas tiene especial importancia por la interacción con el conglomerante hidráulico.

Como complemento al análisis morfológico de las partículas, se ha realizado sobre una de ellas un mapeo de aquellos elementos de interés. Para el estudio se ha empleado un microscopio Leica Stereoscan S360 con dispositivo de microanálisis Inca Energy Serie 200 de Oxford Instruments. La muestra de LG-MH estudiada ha sido convenientemente embutida en resina (eLG-MH), desbastada y pulida, y posteriormente recubierta con una capa de carbono para garantizar la conductividad y poder realizar microanálisis EDS. En la Figura 4.26 se muestra la zona de estudio de dicha muestra del subproducto. Se puede apreciar que la partícula de mayor tamaño parece ser un aglomerado de partículas más pequeñas, corroborando así lo apreciado con anterioridad. En el mapeo realizado, tal y como se muestra en la misma figura, se aporta información relevante con respecto a su composición, siendo los elementos estudiados Mg, O y Ca. Se pone de manifiesto que hay zonas de la partícula donde se concentra mayoritariamente el calcio; que tal y como se ha discutido con anterioridad en el análisis de DRX, puede proceder tanto de la calcita y/o aragonita, como de la dolomita, siendo éstas, fases que no han llegado a descomponer durante el proceso de calcinación. En esta partícula prácticamente puede descartarse la presencia de dolomita, dado que en las zonas donde se aprecia calcio, el magnesio se encuentra en mucha menor cantidad relativa, tal y como puede apreciarse comparando los mapas del Ca y Mg. Aunque no puede afirmarse a partir de este estudio que el resto se corresponda con hidróxido de magnesio, dado que podría tratarse también de magnesita, a partir de los análisis térmicos que se presentan más adelante, se

puede complementar esta información y llegar a la conclusión que mayoritariamente la partícula está formada por brucita, quedando partículas no calcinadas de los distintos carbonatos.

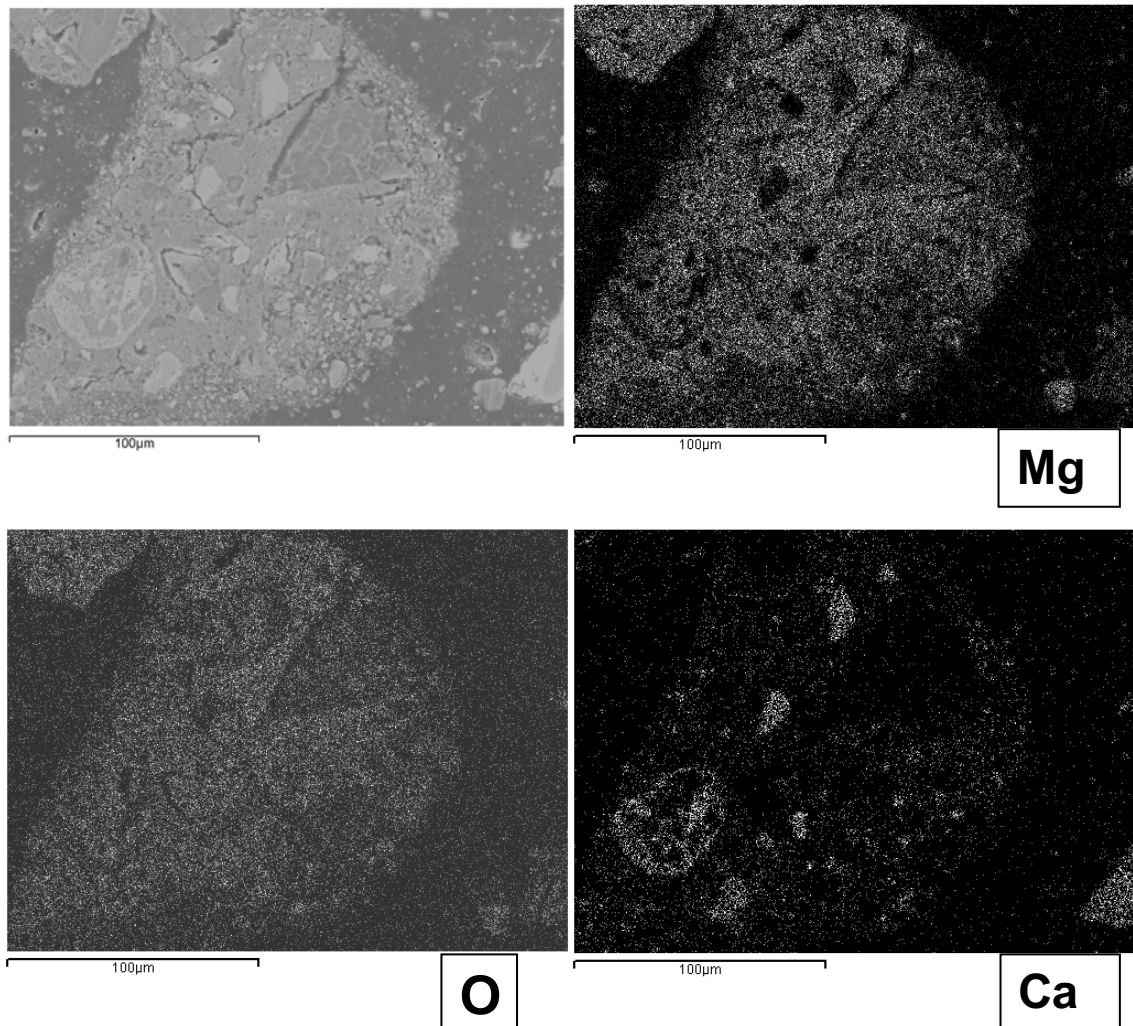


Figura 4.26 Micrografía SEM del eLG-MH y mapeos de Mg, O y Ca

Asimismo, se ha procedido a realizar un estudio a más aumentos de esta misma zona, realizando microanálisis de las fases mineralógicas que presentan distinta tonalidad como consecuencia de los electrones retrodispersados (BSDE) detectados. La micrografía obtenida, así como el microanálisis EDS se muestran en la Figura 4.27. Puede apreciarse que las zonas más oscuras se corresponden con (hidr)óxido de magnesio, mientras que las zonas de

tonalidad más clara contienen además Ca. Notar que el silicio puede proceder de la resina empleada para la embutición del LG-MH.

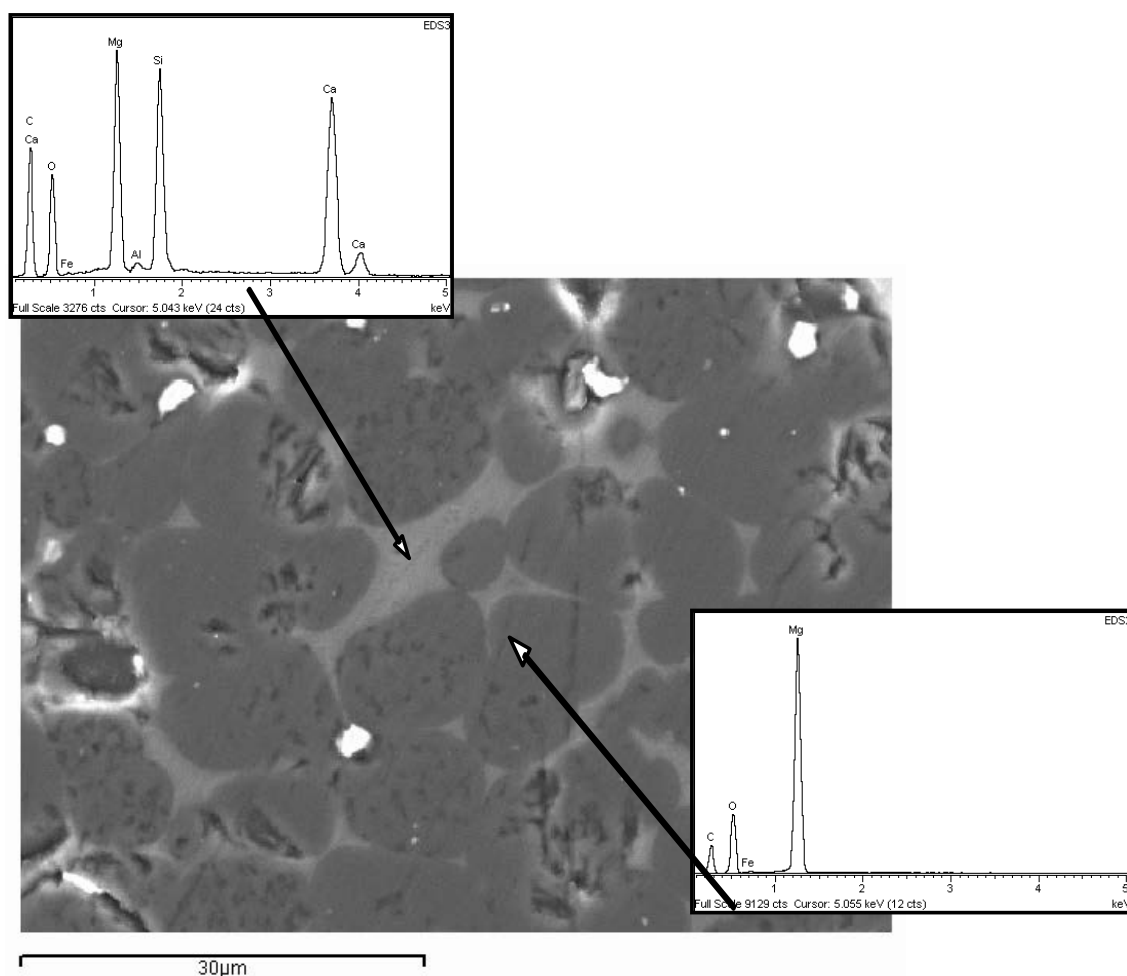


Figura 4.27 Micrografía SEM de una zona del eLG-MH y microanálisis EDS

4.3.3 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

Dada la procedencia de este subproducto y a su maduración posterior en la intemperie, es necesaria una exhaustiva caracterización termogravimétrica para la correcta determinación del porcentaje de hidróxido de magnesio y carbonatos contenidos. Asimismo, mediante el estudio calorimétrico será posible elucidar más exhaustivamente el comportamiento que puede darse cuando se adquieren determinadas temperaturas, y evaluar su comportamiento potencial cuando éstos sean empleados como áridos en la dosificación de

morteros destinados a la protección frente al fuego. Por todo ello, se detalla a continuación los ensayos térmicos realizados sobre la muestra de LG-MH.

4.3.3.1 Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico (ATG) se ha realizado mediante un equipo SDT Q600 de TA Instruments. La cantidad de muestra para todos los ensayos realizados ha sido de 58.0 ± 0.5 mg e inicialmente se ha procedido a equilibrar la temperatura a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ para posteriormente calentar hasta $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

En primer lugar se ha procedido a realizar el estudio en una atmósfera de aire y un caudal de gas de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. El resultado obtenido mediante ATG en aire se muestra a continuación en la Figura 4.28. Además del resultado de pérdida de masa se muestra también la derivada de la pérdida de masa respecto a la temperatura.

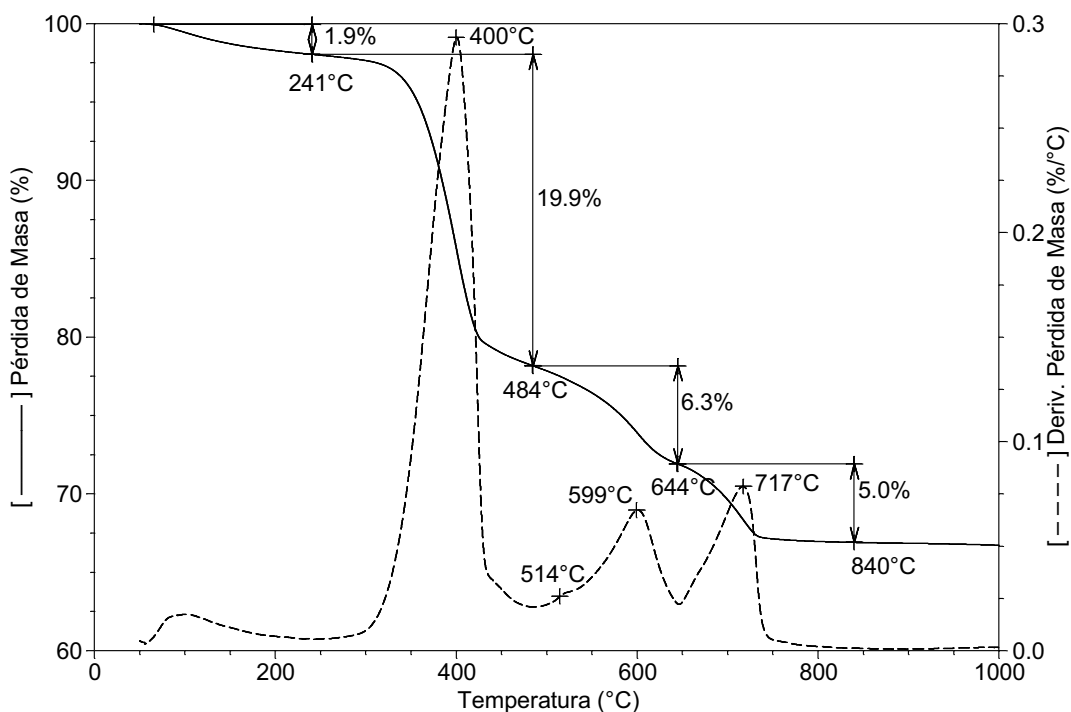


Figura 4.28 ATG (continua) y su derivada (discontinua), del LG-MH en aire a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

A partir del análisis de DRX del subproducto LG-MH (ver Figura 4.19) y de los rangos de descomposición obtenidos del ATG es posible elucidar a qué compuestos corresponden cada uno de los saltos observados en la Figura 4.28. Así, se ha determinado que el LG-MH está compuesto mayoritariamente de brucita, magnesita y dolomita, todas ellas susceptibles de descomponer térmicamente en el rango estudiado. Se ha procedido a calcular el porcentaje de cada uno de los compuestos mineralógicos que componen el subproducto LG-MH del mismo modo que se ha descrito previamente para los anteriores subproductos. Esto es, gracias a la estequiometría de la ecuación de descomposición correspondiente, y a los porcentajes de descomposición del correspondiente estudio ATG que se encuentran resumidos en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13 ATG del LG-MH. Pérdida de masa asociada a los compuestos en aire

Rango de temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)
100-241	1.9
241-484	19.9
484-644	6.3
644-840	5.0

En el rango de temperaturas comprendido entre 30-241 °C aparece un pequeño salto que se corresponde con la pérdida de humedad que contiene el LG-MH, a pesar de tratarse de la sub-muestra secada previamente en estufa. Cabe decir a partir de estos resultados que se trata de una muestra muy higroscópica que adsorbe cantidades notables de humedad atmosférica. Por ello, posteriormente en la realización y dosificación de los morteros se deberá tener en cuenta esta cantidad de agua inherente al LG-MH.

En (4.4) se muestra la descomposición térmica correspondiente a la segunda pérdida de masa de la Figura 4.28. Las dos siguientes pérdidas de masa se corresponden con las descomposiciones de la magnesita y de la dolomita, descritas en (4.2) y (4.3), respectivamente.

Así, mediante las ecuaciones (4.2)-(4.4) y la Tabla 4.13, es posible determinar el porcentaje de los distintos compuestos contenidos en el subproducto LG-MH. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.14, a partir de los cuales es posible determinar un contenido en forma de MgO (%) que es coherente con los valores mostrados en la Tabla 4.11. Con ello se puede concluir que prácticamente todo el MgO se encuentra hidratado y no hay prácticamente presencia de periclase (MgO).

**Tabla 4.14 Composición del LG-MH obtenida del ATG
en aire**

Compuesto	LG-MH (%)
Mg(OH) ₂	64.4
MgCO ₃	12.1
CaMg(CO ₃) ₂	10.5
Total	87.0

Destacar que en la Figura 4.28 no se aprecia ninguna pérdida de masa atribuible al CaCO₃, a pesar que se observa en DRX (Figura 4.19). Por ello se ha realizado un nuevo ensayo ATG en ambiente de N₂ siguiendo las mismas condiciones de ensayo, cantidad de muestra, caudal, etc., que el realizado en aire. El resultado obtenido se muestra en la Figura 4.29, donde aparece una nueva pérdida de masa que no aparece al realizar el mismo ensayo en aire (Figura 4.28). Además cabe destacar que la pérdida de masa total obtenida al realizar el ensayo en N₂ es de 34.7 %, siendo esta pérdida mayor que la obtenida al realizar el ensayo en atmósfera de aire (Figura 4.28). Concretamente la diferencia observada es un 1.4 % mayor en atmósfera de nitrógeno que en atmósfera de aire. La pérdida debida a la deshidroxilación de la brucita es de 19.1 % en nitrógeno, siendo este valor muy similar al determinado en aire, observándose el máximo de la derivada de pérdida de masa próximo a los 400 °C en ambos casos. Asimismo, la descarbonatación de la magnesita, a 588 °C en N₂, aparece 12 °C antes que al someter a estudio la

muestra en atmósfera de aire. Sin embargo, en el caso de la dolomita el proceso de descomposición térmica sucede 17 °C después en atmósfera de N₂ que en aire. Además, destaca de la señal de la derivada de la pérdida de masa en N₂ que en el rango de descarbonatación de la magnesita aparece un pequeño pico a 521 °C. Asimismo, la curva de ATG empleando N₂ tiene una pérdida adicional de un 2.9 % en el rango de temperaturas comprendido entre 805 y 990 °C. Esta pérdida de masa puede atribuirse a la descarbonatación del CaCO₃ según (4.5).

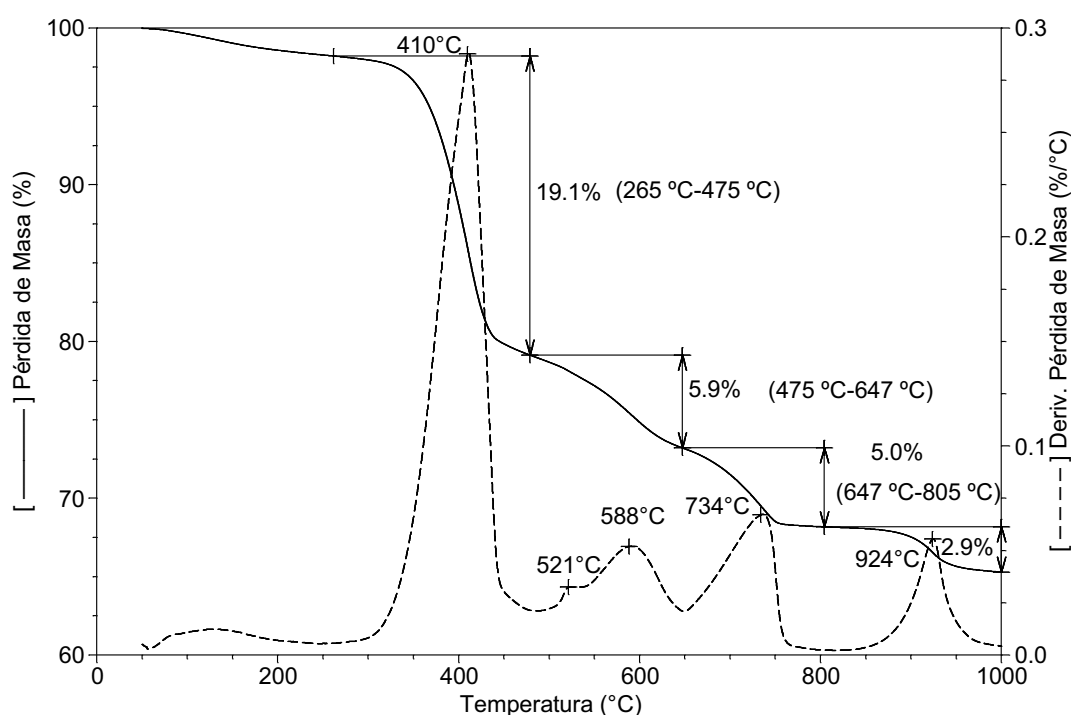


Figura 4.29 ATG (continua) y su derivada (discontinua), del LG-MH en N₂ a 10 °C·min⁻¹

La Tabla 4.15 muestra el resumen de las pérdidas de masa y sus intervalos de temperatura del ensayo realizado en nitrógeno. A partir de estos valores y gracias a la estequiometría de las ecuaciones (4.2)-(4.5) se determina la composición del subproducto LG-MH sometido a ensayo, obteniéndose como resultado el mostrado en la Tabla 4.16. A pesar de ser valores ligeramente distintos a los mostrados en la Tabla 4.14, lo que realmente llama la atención de ambos ensayos ATG es que en ambiente de aire no se aprecia la descomposición del CaCO₃ y en cambio, en ambiente de N₂ sí que se observa

dicha descomposición. La justificación a dicho comportamiento se detalla más adelante en este capítulo.

Tabla 4.15 ATG del LG-MH. Pérdida de masa asociada a los compuestos en N₂

Rango de temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)
265-475	19.1
475-647	5.9
647-805	5.0
805-1000	2.9

Tabla 4.16 Composición del LG-MH obtenida del ATG en N₂

Compuesto	LG-MH (%)
Mg(OH) ₂	61.8
MgCO ₃	11.3
CaMg(CO ₃) ₂	10.5
CaCO ₃	6.6
Total	90.2

4.3.3.2 Flujo de calor DSC-DTA

Mediante el equipo SDT Q600 de TA Instruments se obtiene simultáneamente a la señal ATG la señal de flujo de calor DSC-DTA. Así, las condiciones para cada ensayo han sido las mismas que las descritas en el apartado anterior. En primer lugar en la Figura 4.30 se muestra el resultado obtenido del ensayo realizado en aire, donde se observa la presencia de tres picos bien diferenciados. Dichos picos han sido integrados del mismo modo que en los apartados anteriores. La descomposición del Mg(OH)₂ se corresponde con el

pico endotérmico observado en el rango de temperaturas comprendido entre 327 y 467 °C, mientras que en el rango comprendido entre 700 y 800 °C se aprecia la descomposición endotérmica debida a la dolomita. Son estas descomposiciones endotérmicas las que permitirán usar este subproducto como árido para la formulación de morteros resistentes al fuego. Además se observa un pico exotérmico entre 550 y 700 °C, cuya discusión es necesaria debido a que es de esperar que empeore el comportamiento térmico de los morteros formulados con este árido a partir de estas temperaturas. Dicha discusión se detalla en el apartado 4.3.4.

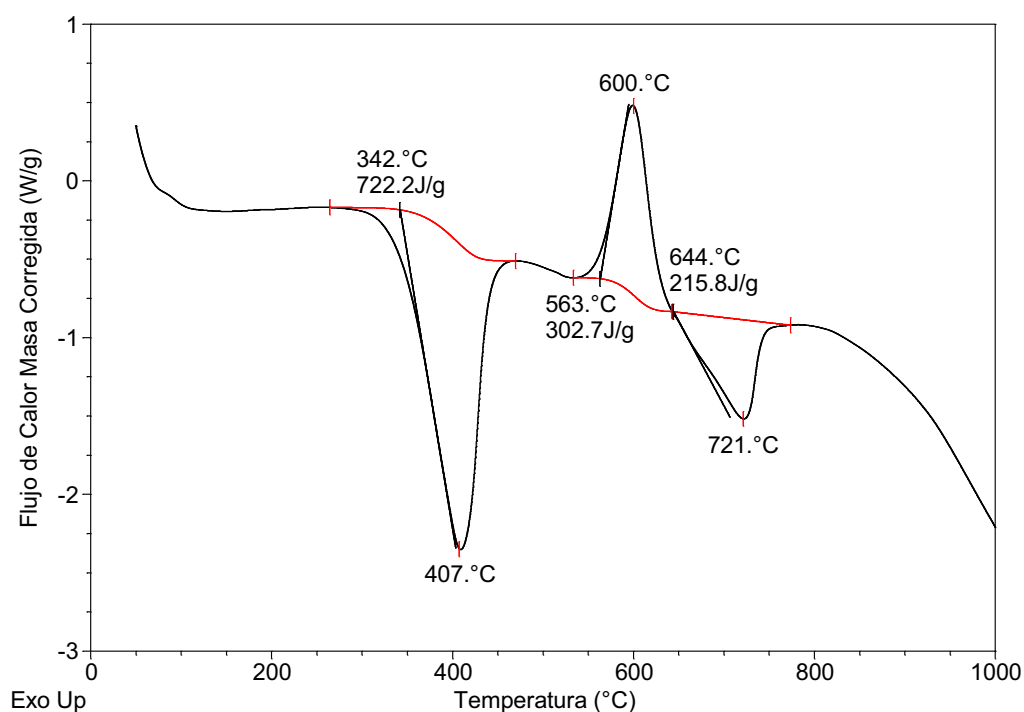


Figura 4.30 Señal DSC-DTA del LG-MH en aire a 10°C·min⁻¹

En la Figura 4.31 se muestra una comparativa de la señal DSC-DTA en atmósfera de aire y N_2 para el LG-MH. Se corrobora lo observado del estudio ATG; es decir, se ponen de manifiesto diferencias significativas dependiendo del gas empleado. En primer lugar destaca el desplazamiento hacia mayores temperaturas al realizar el análisis empleando N_2 como gas. Además, se aprecia claramente que mientras en aire aparece un pico exotérmico, en N_2 aparece un pequeño pico endotérmico centrado en 605 °C, que puede asignarse a la descomposición del $MgCO_3$ observada en el correspondiente ATG realizado en N_2 . Además, en la curva DSC realizada en N_2 se aprecia la aparición de un pequeño pico endotérmico a 526 °C, el cual está relacionado con el pequeño pico observado a 521 °C en la derivada de la pérdida de masa de la Figura 4.29 y atribuido a la descomposición de $MgCO_3$. Asimismo, se puede apreciar la presencia de un pico endotérmico a 928 °C en atmósfera de N_2 correspondiente a la descomposición del $CaCO_3$.

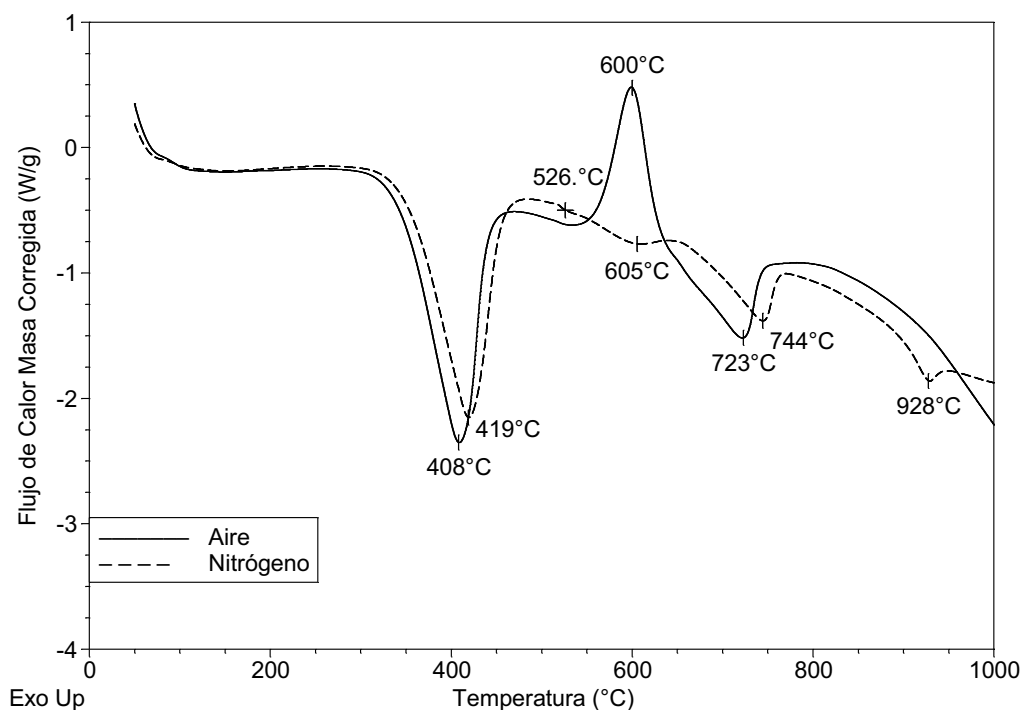


Figura 4.31 Señal DSC-DTA del LG-MH en aire (continua) y en N_2 (discontinua) a $10^{\circ}C \cdot min^{-1}$

El resto de picos observados en la Figura 4.31 son coincidentes tanto en aire como en N_2 , esto es, los picos correspondientes a la deshidroxilación del $Mg(OH)_2$ (pico alrededor de 400 °C), y el pico de descarbonatación de la dolomita observado hacia 730 °C en ambas atmósferas.

4.3.3.3 DRX in situ del LG-MH a elevadas temperaturas

Mediante el estudio de DRX in situ realizado al ir aumentando la temperatura se pretende demostrar la formación de anhidrita a partir de la calcita, así como asignar el rango de temperatura a la cual se produce dicha formación. Dicha técnica se ha llevado a cabo mediante el recopilado a 25, 125, 250, 375 y 500 °C, y entre 500 y 800 °C a intervalos de 20 °C, mediante un difractómetro de polvo Bragg-Brentano Siemens D500, provisto de una cámara de elevada temperatura Anton Paar EHTK 1200N. La muestra ha sido convenientemente molturada y ha sido calentada en una atmósfera de aire a 10 °C·min⁻¹, y posteriormente al llegar a la temperatura deseada se ha estabilizado durante 5 minutos previamente a la determinación mediante DRX. Así, queda puesto de manifiesto que la determinación se ha realizado sobre la misma muestra. Además, en el rango de temperaturas en el que aparece el pico exotérmico del LG-MH (ver Figura 4.30) se ha determinado mediante pequeños intervalos de temperatura para la correcta determinación de las fases presentes en dicho intervalo.

Los resultados más relevantes del estudio de DRX *in situ* del LG-MH a elevadas temperaturas se muestran en la Figura 4.32. Mencionar que en la figura no se muestran los difractogramas que no aportan más información, y se asignan las fases con la letra correspondiente (ver pie de la Figura 4.32) a la temperatura que aparecen por primera vez. Cabe destacar que al obtener cada difractograma mediante un proceso isotérmico, las fases cristalinas determinadas a cada temperatura pueden variar con aquellas que se determinan mediante ATG; es decir, por ejemplo a 375 °C y 560 °C no se identifican ni brucita ni dolomita, respectivamente.

Al observar la Figura 4.32 destaca la aparición de una nueva fase a partir de 540 °C, la anhidrita (CaSO_4) que presenta sus picos más importantes a valores de 2Θ de: 25.5 °, 30.3 °, 36 ° y 51.1 °. Además, esta aparición coincide con la extinción del CaCO_3 . Tal y como ya se ha comentado con anterioridad en el caracterización del subproducto LG-MgO, la sulfatación del CaCO_3 ha sido ampliamente estudiada para la extracción del dióxido de azufre (SO_2) en diversos procesos industriales^{23,24}. Si la descarbonatación del CaCO_3 no tiene lugar, puede reaccionar directamente con el SO_2 tal y como se ha descrito con anterioridad en (4.7).

Sin embargo, la química involucrada en (4.7) precisa de un exceso de oxígeno, o bien de algún tipo de catalizador, que permita que el SO_2 se oxide a SO_3 . Además, una elevada presión parcial de CO_2 promueve significativamente la reacción de sulfatación^{25,30,31}. Éste puede ser el caso del LG-MH, dado que previamente a la reacción de formación de la anhidrita tiene lugar la descomposición del MgCO_3 , que puede suponer una presencia lo suficientemente elevada de CO_2 . Observar en la Figura 4.32 la pérdida de magnesita, así como la formación tanto de cal como de periclase.

Asimismo, destaca en la Figura 4.32 la aparición, a partir 500 °C, de un pico de cuarzo para un valor de 2Θ de unos 20 °, atribuible a una orientación preferente de éste en su plano $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$, a pesar de no ser el pico más intenso para este patrón.

Este estudio de DRX in situ a elevadas temperaturas pone de manifiesto la formación de anhidrita en un ambiente en presencia de O_2 . Además, es de esperar que este mismo fenómeno también tenga lugar con el subproducto LG-MgO, tal y como ya se ha comentado con anterioridad. Por otro lado, aunque queda demostrado que debido a la reacción de sulfatación directa que sufre el CaCO_3 , éste no aparece en el ensayo ATG realizado en aire (Figura 4.28) y que en cambio sí descompone en ausencia de O_2 (Figura 4.29), cabe la posibilidad de realizar el ensayo ATG hasta 1400 °C para demostrar la formación de anhidrita, dado que el CaSO_4 descompone, tal y como se ha

discutido con anterioridad, a temperaturas cercanas a los 1200 °C^{19,20,21}. Así, se han llevado a cabo diversos análisis termogravimétricos hasta los 1400 °C, tal y como se describen en el siguiente apartado.

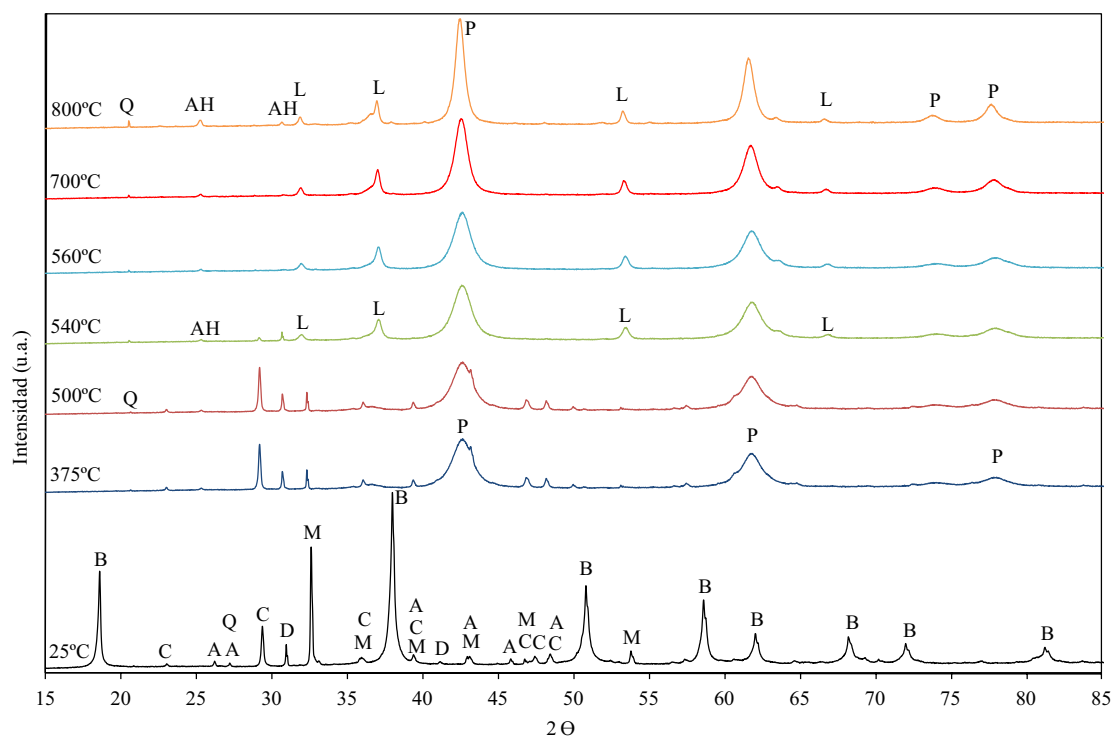


Figura 4.32 DRX del LG-MH a distintas temperaturas. Brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, B), magnesita (MgCO_3 , M), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, D), calcita (CaCO_3 , C), aragonita (CaCO_3 , A), cuarzo (SiO_2 , Q), periclase (MgO , P), cal (CaO , L) y anhidrita (CaSO_4 , AH)

4.3.3.4 Estudio térmico de la reacción de sulfatación del LG-MH

Para el estudio de la reacción de formación de anhidrita observada mediante el análisis de DRX *in situ* a elevadas temperaturas, se ha llevado a cabo un estudio térmico a mayores temperaturas que las reportadas con anterioridad en el presente capítulo. Por ello se ha realizado un ATG sobre el LG-MH en aire hasta 1400 °C. Así, en el supuesto que el sulfato de calcio se forme a partir de 540 °C (Figura 4.32), posteriormente debe aparecer una pérdida de masa en el rango de temperaturas comprendido entre 1000 y 1300 °C. Sin embargo este comportamiento no debe observarse al realizar el mismo ensayo en nitrógeno,

dado que no se ha formado previamente el SO_2 a partir del azufre contenido en el petrocake.

Tal y como puede observarse en la Figura 4.33, aparece una nueva pérdida de masa, comprendida entre 1078 °C y 1393 °C que puede asignarse a la descomposición de la anhidrita (CaSO_4), que se ha formado a 540 °C (Figura 4.32), en CaO y trióxido de azufre (SO_3). Esta descomposición, presenta una característica especial apreciable en su derivada de la pérdida de masa (DTG). Así, se observa en la imagen ampliada que la señal DTG presenta dos picos (1263 °C y 1296 °C). Este hecho singular se encuentra reportado en la bibliografía por otros autores¹⁹⁻²¹. El primer pico se encuentra relacionado con la descomposición de $\alpha\text{-CaSO}_4$; mientras que el segundo está asociado a la mezcla eutéctica de CaSO_4 y CaO . Además, el porcentaje de SO_3 es coherente con el valor obtenido del análisis de FRX, dado que en el proceso de realización de la perla de FRX no se llega a 1200 °C y por ello se obtiene un valor de SO_3 coincidente con el valor del contenido de azufre en el LG-MH, alrededor del 1 %.

Como comparativa a este análisis se ha realizado Espectroscopia de Emisión Óptica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) sobre el subproducto LG-MH mediante un espectrofotómetro de ICP-OES simultáneo Perkin-Elmer Optima 3200 RL . A tal efecto se ha atacado previamente la muestra con ácido nítrico para eliminar los carbonatos, y posterior ataque con fluorhídrico para eliminar los silicatos. El resultado obtenido en el análisis de azufre es 12540 ppm, siendo este próximo al 1 % establecido. Sin embargo, teniendo en consideración el contenido de CaCO_3 del 6.6 % calculado a partir del ATG realizado en N_2 y presentado en la Figura 4.34, puede concluirse y afirmarse que la cantidad de azufre no es suficiente para sulfatar toda la calcita que hay en el subproducto. Bajo esta consideración se deduce que otros óxidos metálicos ácidos formados durante la combustión del petrocake deben reaccionar con el carbonato de calcio para formar los correspondientes oxoaniones cálcicos, e.g. vanadato de calcio o nitrato de calcio^{19,20}.

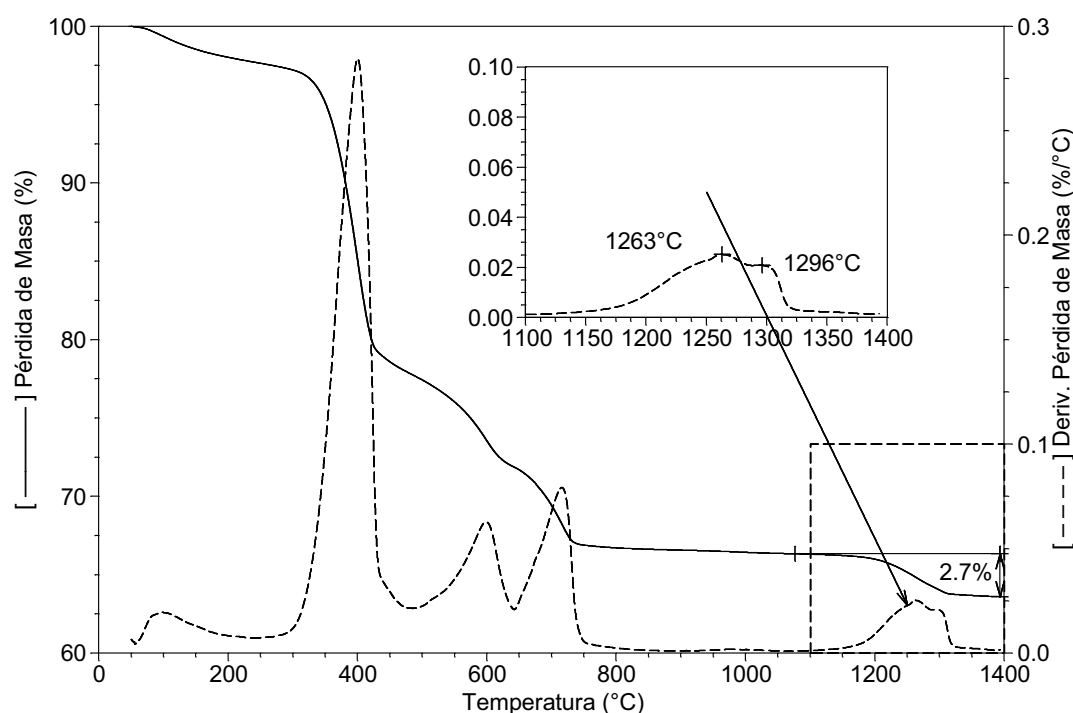


Figura 4.33 ATG (continua) y su derivada (discontinua), de LG-MH en aire a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$

Al realizar el ensayo hasta $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 4.34) en atmósfera de N_2 , puede observarse que no hay ninguna pérdida de masa superados los $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lo que corrobora que no se forma CaSO_4 en atmósfera de N_2 , dado que es necesaria una atmósfera oxidante para que tenga lugar la reacción descrita en (4.7), confirmando además que no existía anhidrita en la muestra de partida a diferencia de lo observado con el LG-MgO.

Asimismo, se muestra en la Figura 4.35 la señal DSC-DTA obtenida a partir del estudio ATG realizado sobre el subproducto LG-MH. En esta figura se indican los picos endotérmicos correspondientes a la descomposición del CaCO_3 y del CaSO_4 en nitrógeno y en aire, respectivamente. No se caracterizan dichos picos por integración dadas las limitaciones del equipo empleado, tal y como ya se ha argumentado anteriormente.

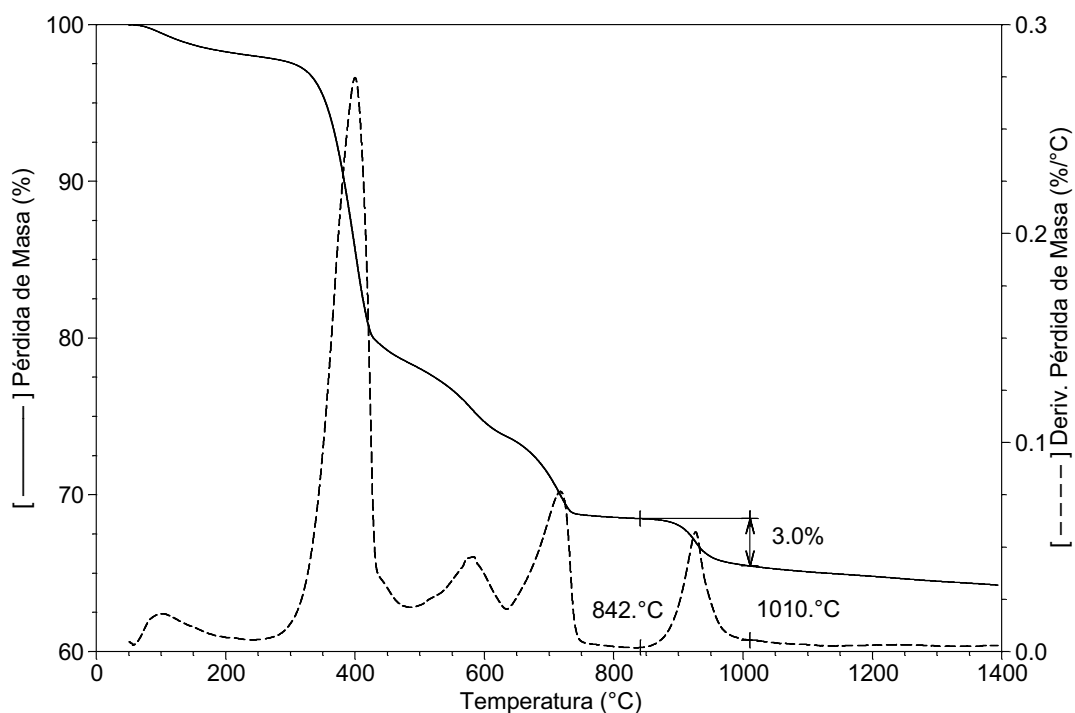


Figura 4.34 ATG (continua) y su derivada (discontinua), de LG-MH en N_2 a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$

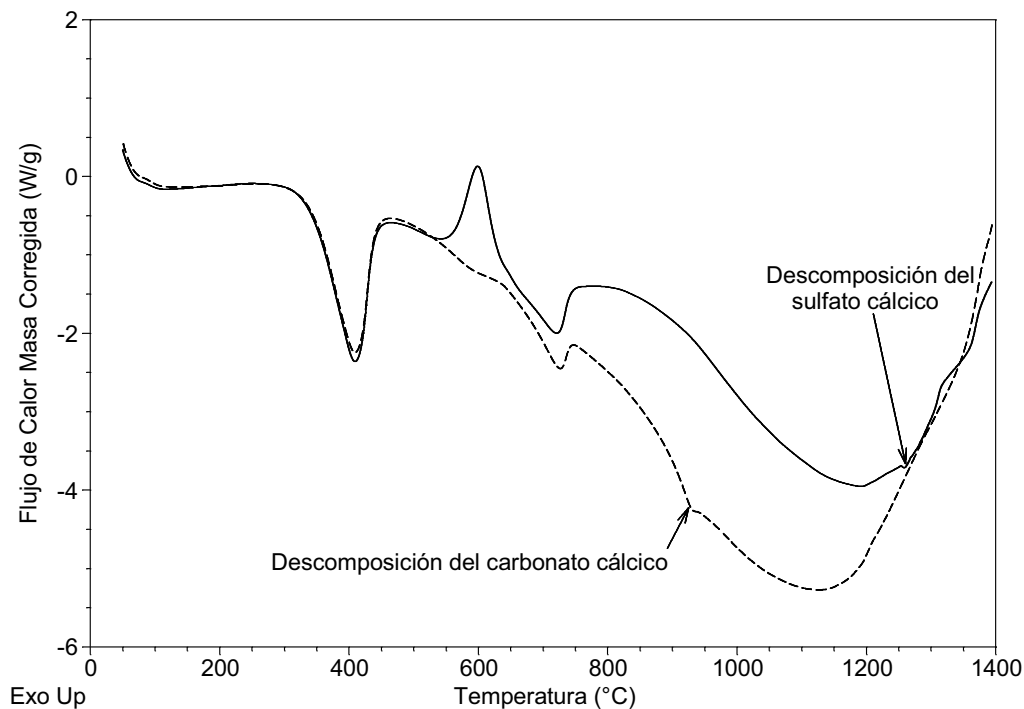


Figura 4.35 Señal DSC-DTA en aire (continua) y N_2 (discontinua), del LG-MH a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$

Para corroborar estas aseveraciones, se ha realizado un nuevo ensayo, consistente en realizar un calentamiento a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en atmósfera de N_2 , para posteriormente realizar un cambio a atmósfera de aire a $805\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mediante este experimento se pone de manifiesto que, al introducir aire se produce la reacción mostrada en (4.7), a pesar de no haber estado en contacto con oxígeno hasta los $805\text{ }^{\circ}\text{C}$, tal y como se desprende de la Figura 4.36. Asimismo, cabe destacar que a $805\text{ }^{\circ}\text{C}$ la reacción de descomposición del carbonato de calcio ha empezado (con una pérdida de masa del 1.5 %), pero al entrar en contacto con el oxígeno de la atmósfera de aire ésta se detiene para proceder a reaccionar según (4.7) y formar CaSO_4 , que posteriormente descompone dando lugar a la última pérdida de masa observada, siendo este salto del 2.7 %.

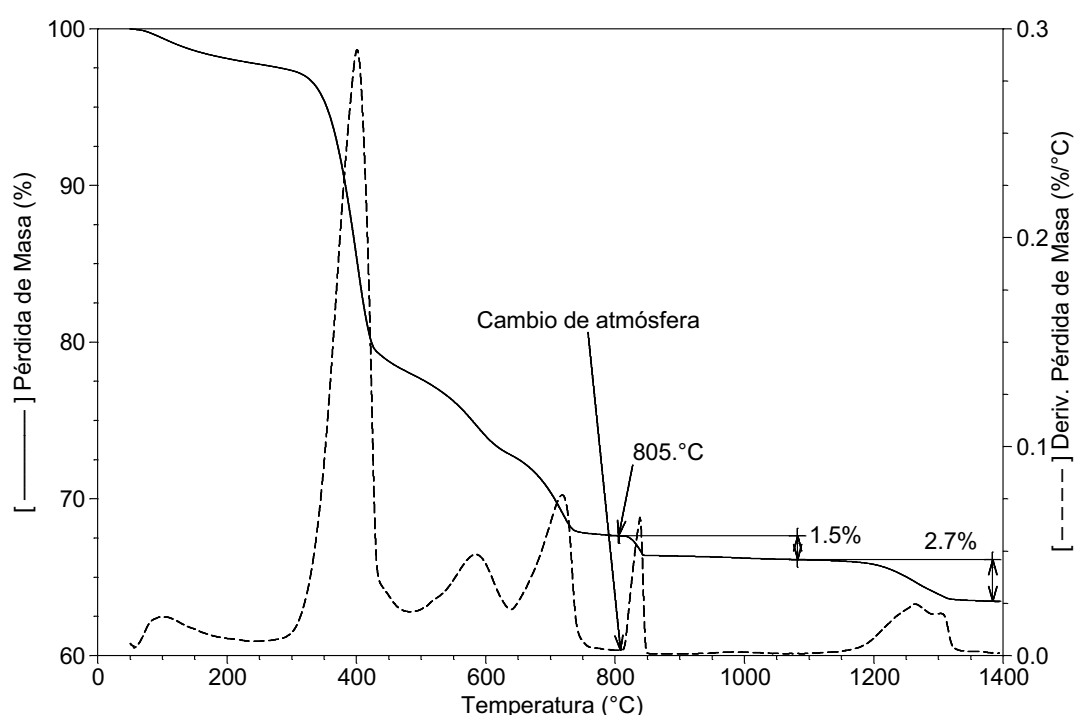


Figura 4.36 ATG (continua) y su derivada (discontinua), del LG-MH en atmósfera de N_2 hasta $805\text{ }^{\circ}\text{C}$ y posterior atmósfera de aire hasta $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

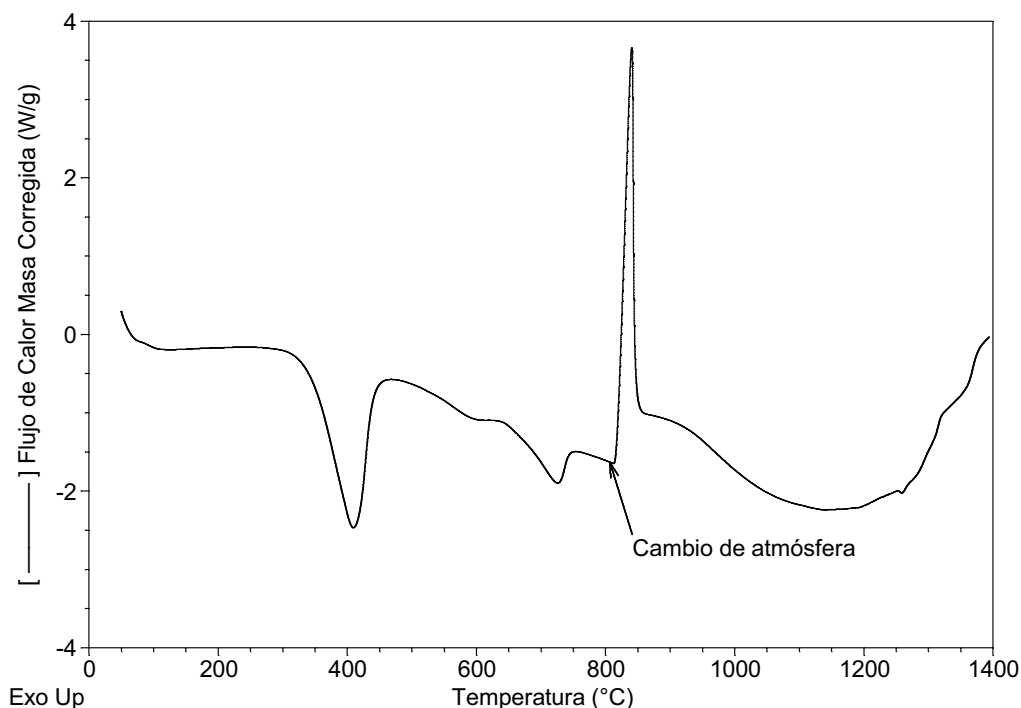


Figura 4.37 Señal DSC-DTA del LG-MH correspondiente a la Figura 4.36

Mediante el análisis de DSC-DTA con cambio de gas a 805 °C de N_2 a aire, presentado en la Figura 4.37, puede observarse la presencia de un pico muy pronunciado y exotérmico (hacia arriba), que tal y como se discutirá en el siguiente apartado está relacionado con la combustión del carbón y de la materia no volátil generada durante la pirólisis del petrocake y que se encuentra presente en la submuestra de LG-MH. Este hecho está ligado con la entrada de aire a 805 °C, que permite que el SO_3 formado en la combustión reaccione con el $CaCO_3$ para formar anhidrita, la cual descompone posteriormente, hacia los 1260 °C según se indica en (4.6).

Así, queda demostrado que parte del petrocake empleado por la empresa como combustible para los hornos de calcinación queda retenido en el subproducto LG-MH. Este produce una reacción exotérmica al reaccionar en atmósfera de aire, formándose SO_3 que reacciona con el $CaCO_3$ presente en LG-MH para formar $CaSO_4$ según (4.7), no observándose su descomposición hasta temperaturas próximas a los 1200 °C.

4.3.4 EVALUACIÓN Y JUSTIFICACIÓN DEL PICO EXOTÉRMICO DEL LG-MH

En este apartado se lleva a cabo una exhaustiva caracterización, desde el punto de vista térmico, con el propósito de elucidar y justificar el comportamiento de exotermia observado en el LG-MH. Asimismo, también se detallan otras técnicas complementarias necesarias y empleadas para justificar dicho comportamiento.

A partir del conocimiento que se posee tanto del subproducto LG-MH como de su proceso de obtención en los hornos de calcinación rotatorios, se sospecha de distintos motivos para que dicho subproducto exhiba una reacción de tipo exotérmico alrededor de 600 °C. Es decir, cabe la posibilidad que parte del combustible empleado para calcinar el mineral en los hornos rotatorios de la empresa Magnesitas Navarras S.A. quede retenido en los polvos de ciclones (LG-MgO) que posteriormente son almacenados a la intemperie. En este supuesto puede considerarse este combustible, inquemado y retenido, como el principal responsable de la exotermia del LG-MH. Asimismo, cabe la posibilidad que al aumentar la temperatura del LG-MH en unas determinadas condiciones, se produzca alguna transformación que dé lugar a un proceso exotérmico en el rango de temperaturas en que esta exotermia se observa. En este último supuesto, significaría que la exotermia es inherente a la composición mineralógica, y por lo tanto, debería observarse también en el mineral que se emplea como fuente de alimentación de los hornos rotatorios. Además, cabe la posibilidad que se produzcan ambos comportamientos simultáneamente.

Por los motivos aquí expuestos es preciso analizar distintos componentes para determinar su posible aportación en la exotermia del LG-MH. Se evaluará el mineral de alimentación de horno (AH3) y se caracterizará el combustible del horno de calcinación empleado por la empresa, siendo este petrocoke (P), el combustible más económico y, por lo tanto, el más empleado mundialmente³².

En primer lugar se presentan en el siguiente apartado los resultados de caracterización de los dos nuevos materiales a caracterizar, el AH3 y el P.

4.3.4.1 Alimentación de horno (AH3)

La muestra designada como alimentación de horno ha sido suministrada por la misma empresa. Se trata del mineral extraído de la mina una vez ha sido mecanizado por machaqueo, cribado, lavado y pasado por los clasificadores y colectores, a través de líquidos densos, flotación, etc., para conseguir el enriquecimiento en MgCO_3 ³³.

La sospecha acerca de la posibilidad que AH3 contenga alguna fase mineral o compuesto susceptible de generar exotermia, nace a partir de lo reportado en la bibliografía acerca del yacimiento mineral de Eugui (Navarra)³⁴. Así es conocido que el mineral contiene carbón debido a su formación geológica. Éste se encuentra finamente disperso entre los granos de carbonato, ocupando los espacios vacíos de las caras romboédricas de la dolomita, y entre los cristales alargados de magnesita³⁴. Cabe considerar que la combustión del carbón pueda ser la responsable de la exotermia observada en el subproducto LG-MH.

Dado que AH3 no ha entrado aún en el horno de calcinación, es lógico pensar que no contenga petrocake. Por lo tanto, al realizar un sencillo estudio termogravimétrico y calorimétrico, en las mismas condiciones que los anteriormente realizados al LG-MH, se podrá comprobar si la reacción exotérmica exhibida por el LG-MH se debe a una fase inherente al mineral, pudiendo despreciarse en este caso el efecto del combustible. En caso contrario, podrá atribuirse el comportamiento exotérmico que exhibe el subproducto LG-MH al proceso de calcinación. Además del análisis térmico sobre AH3, se ha realizado una FRX tal y como se muestra en la Tabla 4.17. A partir de los resultados de FRX, se podrá caracterizar posteriormente los saltos observados en el pertinente análisis termogravimétrico, tal y como se discutirá más adelante.

Tabla 4.17 FRX del AH3

Óxidos	AH3 (%)
MgO	41.45
CaO	5.07
SiO ₂	2.50
Fe ₂ O ₃	1.50
Al ₂ O ₃	0.25
SO ₃	0.17
LOI ^(*)	49.23

(*)LOI (Loss on ignition a 1100 °C)

Sin embargo, la formación de anhidrita al someter al LG-MH a temperaturas superiores a 540 °C, como se discute en el apartado 4.3.3.3, precisa de la presencia de azufre y éste puede encontrarse presente o bien en el mineral, o bien en el combustible. Así, para poder determinar con mayor precisión el contenido de azufre presente en la muestra, se ha realizado ICP-OES. Previo al análisis se ha realizado un ataque a la muestra AH3 con ácido nítrico para eliminar los carbonatos, y posterior ataque con fluorhídrico para eliminar los silicatos. El resultado obtenido ha sido de 4054 ppm de azufre.

4.3.4.1.1 Análisis térmico y calorimétrico

El ensayo ATG/DSC se ha realizado sobre la muestra AH3 en atmósfera de aire, siendo el caudal de gas empleado de 100 mL·min⁻¹. La cantidad de muestra ensayada ha sido de 30.0±0.5 mg, y se ha estabilizado la muestra a 50 °C para proseguir a su ensayo mediante una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ hasta 1400 °C. El resultado obtenido se muestra en la Figura 4.38, donde pueden apreciarse dos pérdidas de masa, que se corresponden con la descomposición térmica de la magnesita (MgCO₃) y de la dolomita (CaMg(CO₃)₂), respectivamente. Asimismo, en dicha figura se muestra la derivada del tanto por ciento de la pérdida de masa con respecto a la

temperatura, para establecer los puntos iniciales y finales de dicha pérdida de masa. Recordar en este punto que la temperatura inicial y final de una descomposición puede verse afectada por el tamaño de partícula, velocidad de calentamiento, cantidad de muestra, etc.³⁵. De acuerdo con lo anterior, cabe esperar que dichas temperaturas no se correspondan con exactitud con los rangos mostrados en las ecuaciones (4.2) y (4.3), así como tampoco se corresponden exactamente con las temperaturas obtenidas en la descomposición del LG-MC (ver Figura 4.8), a pesar de tratarse de materiales de naturaleza similar.

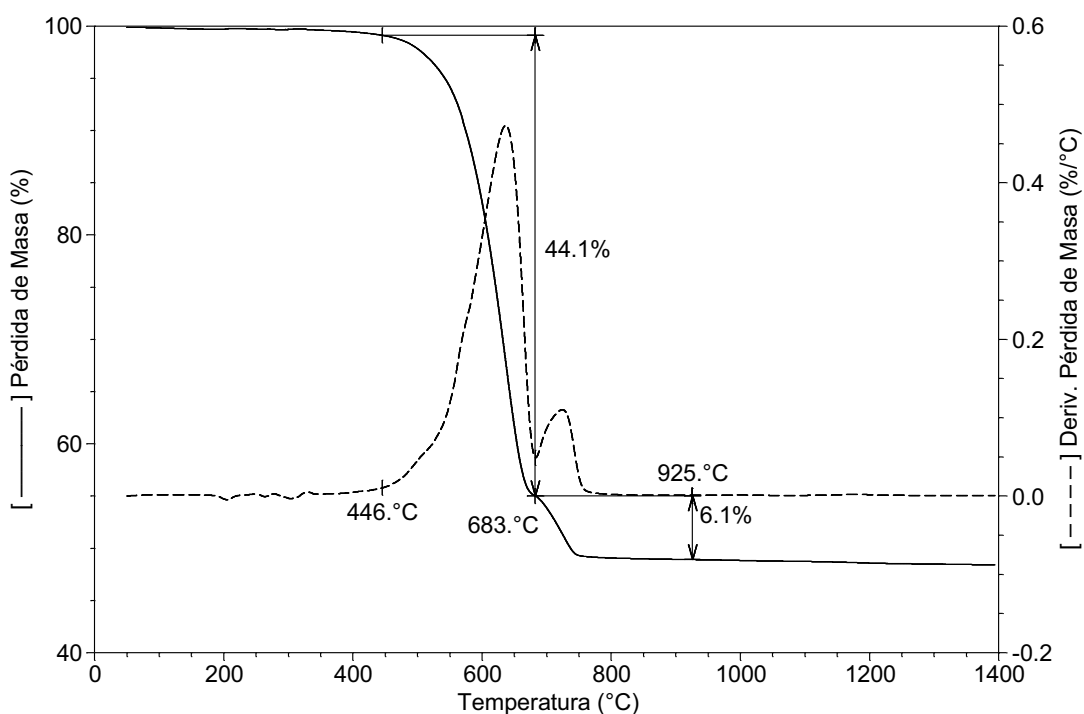


Figura 4.38 ATG (continua) y su derivada (discontinua), del AH3 en aire a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Tabla 4.18 ATG del AH3. Pérdida de masa asociada a los compuestos

Rango de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pérdida de masa (%)
446-683	44.1
683-925	6.1

Tabla 4.19 Composición del AH3

Compuesto	AH3 (%)
MgCO ₃	85.4
CaMg(CO ₃) ₂	12.8
Total	98.2

Destacar que la composición obtenida se corresponde con lo observado en el análisis de FRX realizado sobre el AH3, mostrado en la Tabla 4.17. Es decir, mediante la estequiometría de las ecuaciones (4.2) y (4.3), y los porcentajes de descomposición mostrados en la Figura 4.38 y en la Tabla 4.18, se puede establecer que la composición del AH3 es la que se muestra en la Tabla 4.19, pudiendo afirmarse que el casi dos por ciento restante corresponde a SiO₂ y Fe₂O₃ (ver Tabla 4.17). Asimismo, la pérdida por calcinación, LOI, mostrada en la Tabla 4.17 se corresponde prácticamente con el 50 % de pérdida de masa observada tanto en la Tabla 4.18 como en la Figura 4.38. Por este motivo, no se ha realizado otro ATG en atmósfera de nitrógeno.

Como se ha comentado ya con anterioridad, a partir del ensayo ATG se obtiene también el análisis calorimétrico a elevadas temperaturas, tal y como se muestra en la Figura 4.39. Cabe destacar en este punto que debido a las características del equipo empleado para dicho análisis, la señal DSC-DTA a partir de 1000 °C se ve afectada por la pérdida de masa, dando lugar a una banda ancha que, no debe ser considerada como un pico endotérmico. Es por ello que en las siguientes figuras no se presenta integración a partir de 1000 °C. Puede observarse en dicha figura la presencia de dos picos endotérmicos (hacia abajo), correspondientes a las descomposiciones de magnesita y dolomita, observadas previamente en el estudio ATG (Figura 4.38), siendo la descomposición más energética la correspondiente a la magnesita, con un valor de 1345.0 J·g⁻¹, frente a los 239.9 J·g⁻¹ de la descomposición de la dolomita. Asimismo, cabe destacar que no se aprecia ningún pico exotérmico (hacia arriba) lo que pone de manifiesto que se puede descartar un efecto de la

composición del mineral de alimentación de los hornos en la aparición del pico exotérmico de LG-MH.

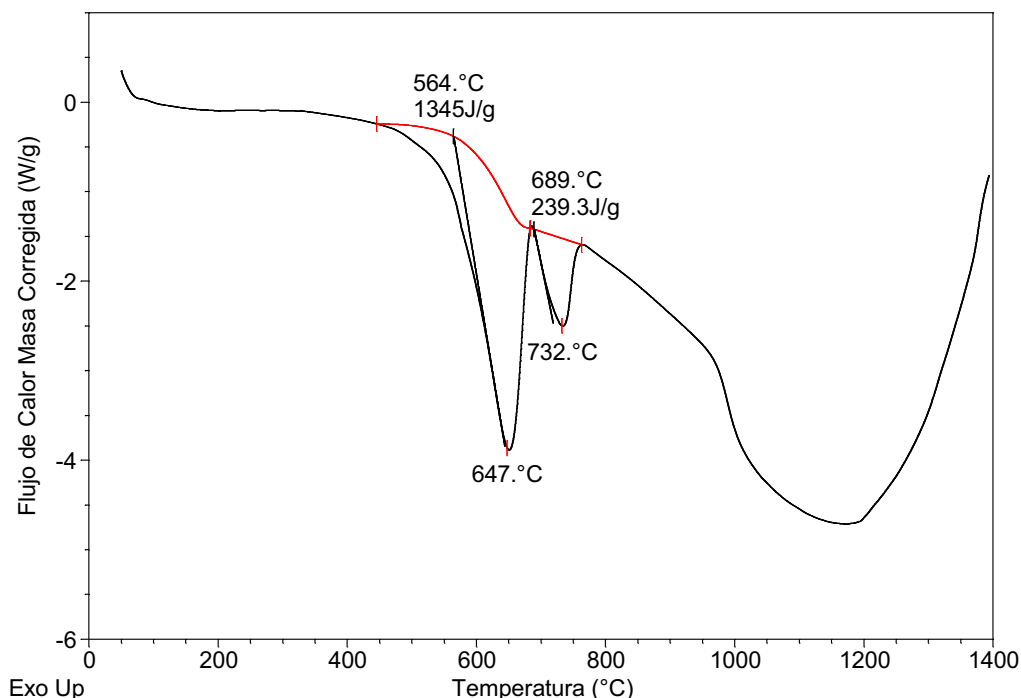


Figura 4.39 Señal DSC-DTA del AH3 en aire a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

4.3.4.2 Petrocoke (P)

El petrocoke (*petroleum coke*) se puede producir a partir de residuos del crudo virgen mediante reacciones de precipitación de compuestos de elevado peso molecular, asfaltenos, resinas o de alquitranes altamente aromáticos, o aceites decantados alimentados por la condensación y polimerización de compuestos aromáticos³⁶. Asimismo, es considerado como un subproducto de la industria de refinería y presenta un elevado valor calorífico con un bajo coste económico. Además es asequible, lo cual lo hace una fuente de energía altamente atractiva y en auge³⁷.

La empresa Magnesitas Navarras S.A. emplea dicho combustible como fuente de energía en sus hornos de calcinación, y ha facilitado una muestra del

petrocoke que emplea para este cometido, presentándose en forma de polvo negro y muy fino. Así, se ha llevado a cabo la caracterización de dicha muestra. En primer lugar se ha sometido al petrocoke a un análisis de Espectroscopia de Emisión Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES) y Espectroscopia de Masas por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS). A tal efecto la muestra ha sido previamente atacada con ácido nítrico y ácido fluorhídrico. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.20 donde se describen los elementos (Elem.) y técnica empleada (Téc.), y su valor de concentración expresada en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (ppm). Tal y como se desprende de la presente tabla, hay una gran cantidad de azufre en la muestra analizada. Así, este elevado contenido de azufre en P puede considerarse fuente para la formación de anhidrita descrita en el apartado 4.3.3.3, hecho que pone de manifiesto que parte del combustible, inquemado o parcialmente combustionado, queda retenido en el subproducto LG-MH.

Por ello se ha realizado una extracción Soxhlet de la muestra de P empleando hexano como disolvente. Posteriormente, a la muestra extraída se le ha realizado Cromatografía de Gases y Espectroscopia de Masas (GC-MS) mediante un cromatógrafo de gases TRACE (Thermo Scientific) acoplado a un Espectrómetro de masas DSQII (Thermo Scientific). Mediante esta extracción y posterior GC-MS se obtiene el perfil cromatográfico de la materia orgánica contenida en P que posteriormente se compara con el mismo ensayo realizado sobre la muestra del subproducto LG-MH. En la Figura 4.40 se muestra el perfil cromatográfico obtenido mediante dicho ensayo para la muestra P. En dicha figura puede observarse que la muestra estudiada presenta el perfil típico de hidrocarburos alifáticos lineales³⁸. Asimismo, al seleccionar solamente los picos de relación masa/carga (m/z) 71, tal y como se muestra en la Figura 4.41, puede apreciarse el perfil de los compuestos de hidrocarburos alifáticos lineales.

Tabla 4.20 Análisis ICP-AES e ICP-MS del petrocokes

Elem.	ppm	Téc.	Elem.	ppm	Téc.	Elem.	ppm	Téc.
Al	41.45	ICP-AES	Ni	274	ICP-MS	Ce	<0.3	ICP-MS
Ca	5.07	ICP-AES	Cu	<0.3	ICP-MS	Pr	<0.3	ICP-MS
Fe	2.50	ICP-AES	Zn	16	ICP-MS	Nd	<0.3	ICP-MS
K	1.50	ICP-AES	Ga	<0.3	ICP-MS	Sm	<0.3	ICP-MS
Mg	0.25	ICP-AES	Ge	<0.3	ICP-MS	Eu	<0.3	ICP-MS
Na	0.17	ICP-AES	As	<0.3	ICP-MS	Gd	<0.3	ICP-MS
Ni	49.23	ICP-AES	Se	<0.3	ICP-MS	Tb	<0.3	ICP-MS
P	602	ICP-AES	Rb	<0.3	ICP-MS	Dy	<0.3	ICP-MS
S	24545	ICP-AES	Sr	3.8	ICP-MS	Ho	<0.3	ICP-MS
V	1433	ICP-AES	Y	<0.3	ICP-MS	Er	<0.3	ICP-MS
Li	<0.3	ICP-MS	Zr	0.6	ICP-MS	Tm	<0.3	ICP-MS
Be	<0.3	ICP-MS	Nb	<0.3	ICP-MS	Yb	<0.3	ICP-MS
B	61	ICP-MS	Mo	16	ICP-MS	Lu	<0.3	ICP-MS
Sc	<0.3	ICP-MS	Cd	<0.3	ICP-MS	Hf	<0.3	ICP-MS
Ti	11	ICP-MS	Sn	<0.3	ICP-MS	Tl	<0.3	ICP-MS
V	1436	ICP-MS	Sb	<0.3	ICP-MS	Pb	2.4	ICP-MS
Cr	2.8	ICP-MS	Cs	<0.3	ICP-MS	Bi	<0.3	ICP-MS
Mn	3.2	ICP-MS	Ba	8.8	ICP-MS	Th	<0.3	ICP-MS
Co	2.4	ICP-MS	La	<0.3	ICP-MS	U	<0.3	ICP-MS

Los tiempos de retención (t_R) y los picos observados son idénticos en las distintas réplicas realizadas sobre la muestra P. Sin embargo, en la presente tesis doctoral sólo se muestra una de ellas a modo de ejemplo (véanse Figura 4.40 y Figura 4.41). Asimismo, se muestra en la Figura 4.42 el espectro de masas obtenido para la muestra P, donde puede apreciarse gran cantidad de relaciones m/z (eje X) con distintas abundancias relativas (eje Y).

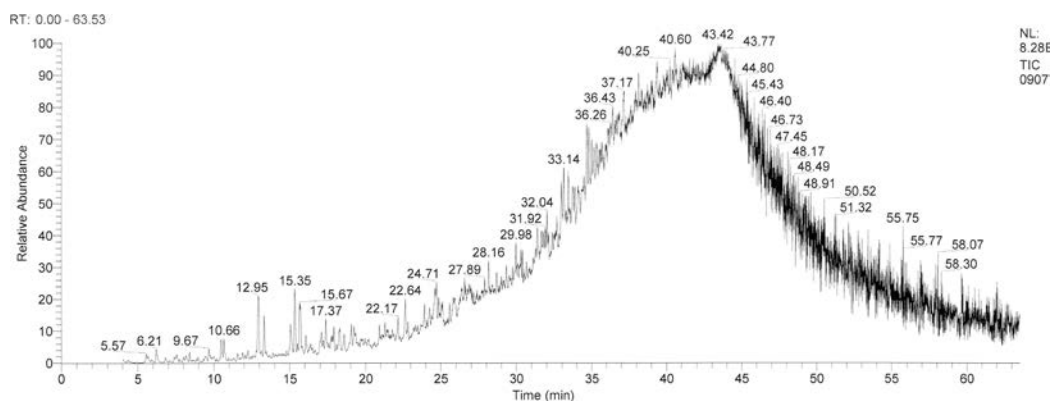


Figura 4.40 Perfil cromatográfico total de la muestra petrocake

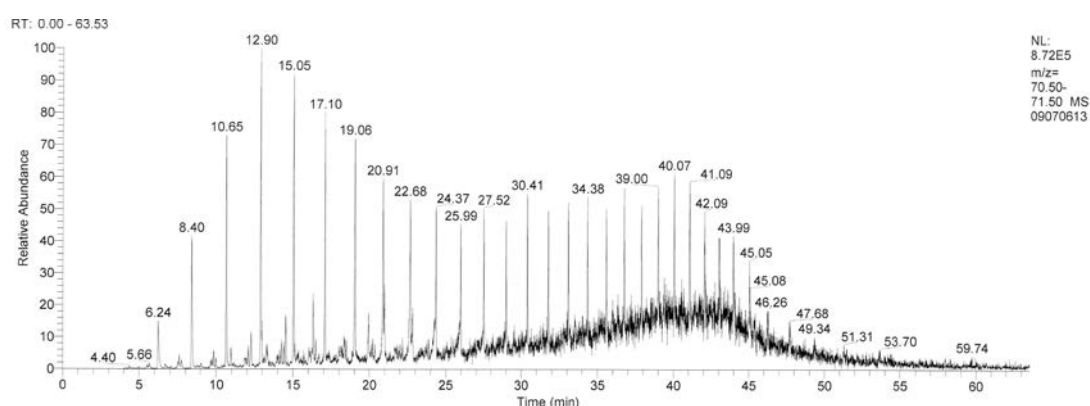


Figura 4.41 Perfil cromatográfico de la muestra petrocake, solamente de las $m/z = 71$

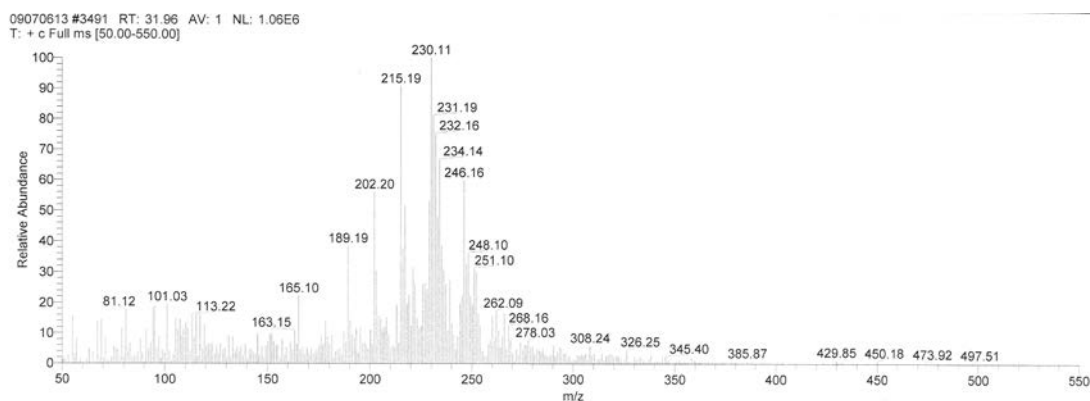


Figura 4.42 Espectro de masas de la muestra petrocake

Tal y como se ha comentado con anterioridad, el objetivo del presente estudio es comparar el perfil cromatográfico de la muestra P con el del subproducto LG-MH, y no se pretende mediante esta técnica caracterizar la composición de P. Por lo tanto se descarta determinar el espectro de masas de la Figura 4.42 y

se procede a realizar el estudio comparativo. Con este propósito se selecciona la relación m/z de 71, típica de los hidrocarburos alifáticos, para la muestra P y el subproducto LG-MH obteniéndose los perfiles cromatográficos mostrados en la Figura 4.43. En dicha figura se observa para el subproducto LG-MH un pico en el t_R de 31.228 min, muy grande en comparación con el presentado por P. Esto es atribuible a una contaminación de aftarato (típico de las gomas de las pipetas empleadas, concretamente $C_{18}H_{26}O_4$, según las fichas de que dispone el programa utilizado). Por lo tanto, se descarta este pico para el estudio comparativo. Así, puede observarse que los perfiles cromatográficos de la muestra P y del subproducto LG-MH son similares. Se observa que en ambas muestras los picos aparecen para los mismos t_R . Además, al comparar las alturas relativas de P con las del LG-MH para un determinado t_R , puede afirmarse que, como era de esperar, la muestra P contiene mayor cantidad relativa de cada uno de los distintos compuestos. Asimismo, se aprecia en ambos perfiles la misma tendencia. Es decir, inicialmente al aumentar el t_R hasta alrededor de los 30 min los picos van incrementando su altura, mientras que posteriormente decrecen. Esto pone de manifiesto que la muestra de LG-MH contiene componentes que se encuentran en el P. Esta misma comparación llevada a cabo para la relación m/z de 71 puede realizarse a distintas relaciones m/z como son 276, 252, 228 y 202. Sin embargo, en estos casos la interpretación no es tan fácil, y en cualquier caso con la relación de 71 ya queda demostrada la retención de algunos compuestos provenientes del P en el LG-MH, siendo éste el motivo por el cual se produce la exotermia detallada con anterioridad.

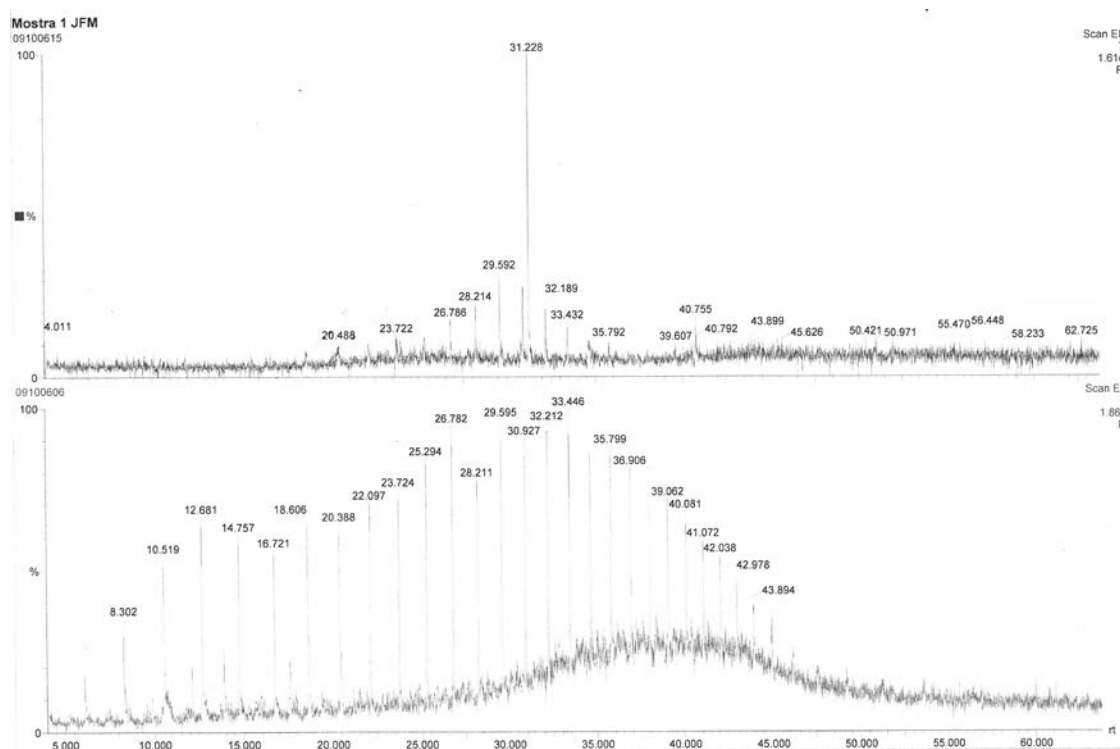


Figura 4.43 Comparativa del perfil cromatográfico del LG-MH (arriba) con el de petrocoke (abajo)

4.3.4.2.1 Análisis térmico y calorimétrico

La caracterización térmica del P ha consistido en realizar dos análisis termogravimétricos hasta 1200 °C en dos atmósferas distintas, aire y nitrógeno. El resultado obtenido se muestra en la Figura 4.44.

El pertinente análisis se ha realizado debido a lo observado a partir de la extracción Soxhlet y posterior análisis CG-MS, considerando que parte de este combustible o incluso algún subproducto generado durante la pirólisis del petrocoke queda acumulado en el subproducto LG-MH. Como cabía esperar, puede observarse en dicha figura que hay una gran diferencia en función de la atmósfera empleada en el estudio ATG del petrocoke. Sin embargo, en ambas atmósferas se observa que la descomposición ocurre en un único paso, tal y como se desprende de la señal de la derivada de la pérdida de masa frente a la temperatura, centrada en 516 °C y 528 °C, para aire y nitrógeno, respectivamente. La pérdida de masa observada en atmósfera de aire es

prácticamente del 100 % debido a la combustión total de P, mientras que en atmósfera de nitrógeno es solamente del 14.2 %. Para el caso de atmósfera de nitrógeno se justifica la pérdida de masa por la pérdida de materia volátil durante la pirólisis del P, permaneciendo el carbón y otras materias constituyentes no volátiles, como alquitrán.

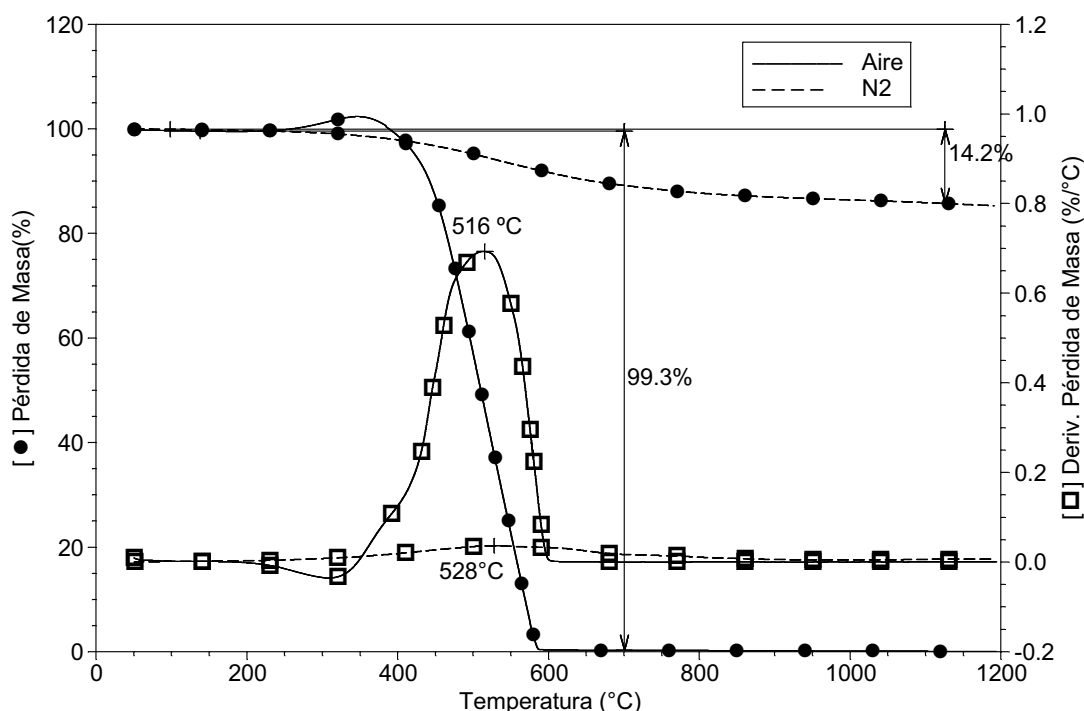


Figura 4.44 ATG (●) y su derivada (□), del petrococo en aire (continua) y en nitrógeno (discontinua), a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

A partir del resultado obtenido de señal DSC-DTA se justifica la exotermia de esta reacción de descomposición del P en ambas atmósferas. Así, se presenta el estudio de la señal DSC-DTA realizado sobre la muestra de petrococo, tanto en aire (Figura 4.45) como en N_2 (Figura 4.46). En ellos se puede apreciar que mientras en aire presenta un gran pico exotérmico (hacia arriba), en N_2 parece no mostrar dicho comportamiento. Este comportamiento, tal y como ya se argumentado en la Figura 4.44, se debe a la total descomposición del petrococo en aire, debido a la presencia de O_2 , mientras que en N_2 simplemente se pierden los volátiles a partir de la pirólisis del petrococo. Así, se

observa en la Figura 4.45 el pico exotérmico debido a la combustión del petrococo, centrado a una temperatura de 523 °C, y generando una energía de 18357.3 J·g⁻¹. Destacar que en dicha figura ha sido necesario representar el flujo de calor, dado que al usar la señal de flujo de calor con masa corregida, ésta termina al consumirse la muestra alrededor de los 600 °C.

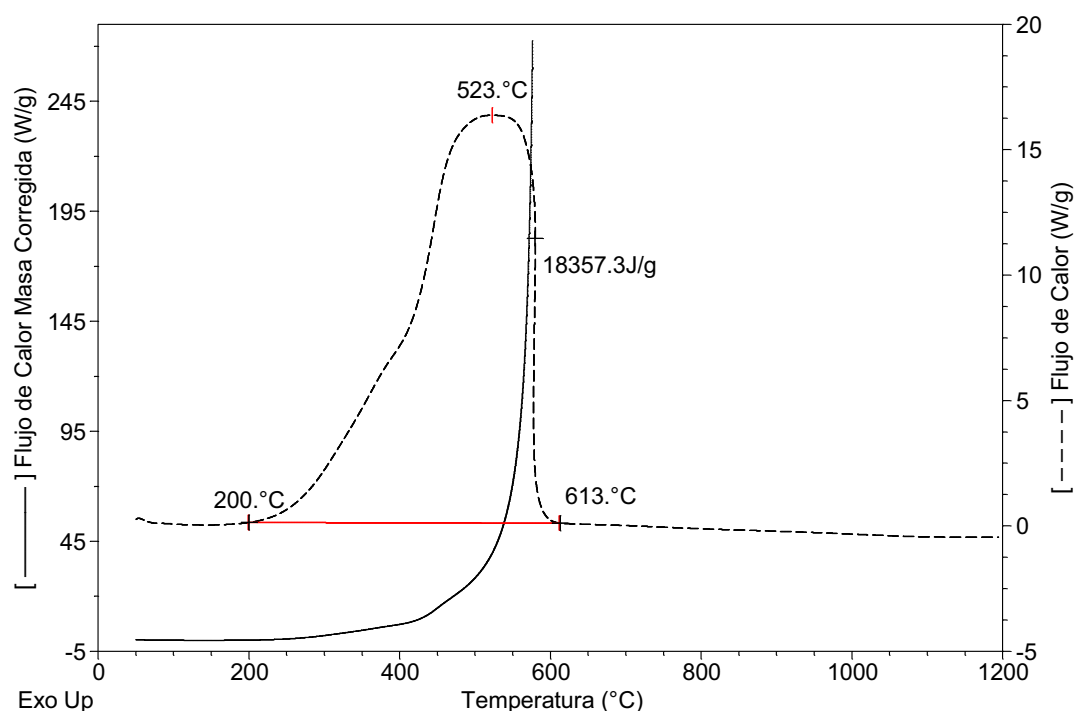


Figura 4.45 Señal DSC-DTA del petrococo en aire a 10°C·min⁻¹

Destacar también que al comparar dichos resultados con los obtenidos para el mismo ensayo sobre el subproducto LG-MH (ver Figura 4.30 y Figura 4.31), se observa que presentan un comportamiento análogo en cuanto a la exotermia se refiere. Además, al considerar los demás estudios realizados y detallados con anterioridad sobre el AH3 y el P, así como el estudio de DRX *in situ* llevado a cabo a elevadas temperaturas sobre el LG-MH, puede concluirse que la exotermia observada en el LG-MH se debe a la presencia del combustible P inquemado o parcialmente no combustionado procedente de los hornos de calcinación.

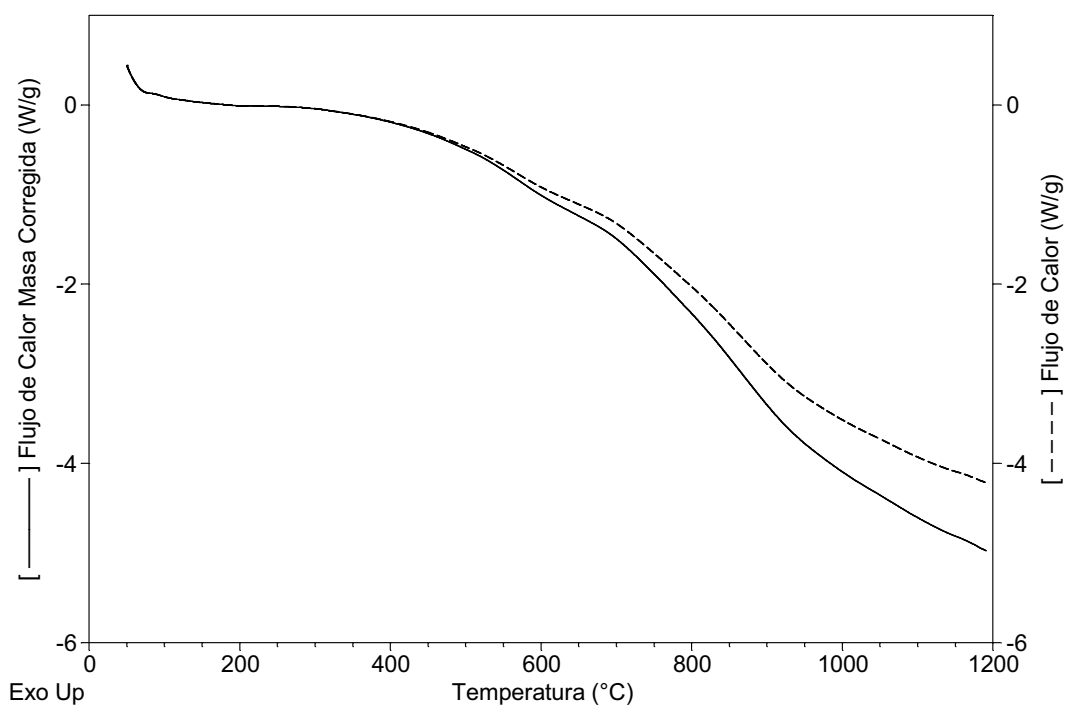


Figura 4.46 Señal DSC-DTA del petrocoke en N_2 a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

4.3.4.3 Estimación del contenido de petrocoke en el LG-MH

A pesar de los resultados presentados con anterioridad, aún debe justificarse y caracterizarse la formación de anhidrita al someter al LG-MH a elevadas temperaturas en atmósfera de aire. Por ello se presenta a continuación una serie de cálculos estequiométricos con el propósito de justificar esta formación a elevadas temperaturas, relacionada con la retención del petrocoke en el LG-MH. Con ello se pretende justificar que la formación del CaSO_4 se debe al azufre contenido en el petrocoke, y que éste queda retenido en el LG-MH. Asimismo, se pretende determinar el contenido necesario de P en LG-MH para que tenga lugar dicha formación.

En primer lugar, al comparar el resultado de la integración del pico exotérmico obtenido con anterioridad en la Figura 4.45 para el petrocoke, con el presentado a continuación para el LG-MH en la Figura 4.47, se pueden realizar una serie de cálculos estequiométricos considerando los miligramos de

muestra empleados para cada uno de los ensayos representados en dichas figuras. Cabe destacar que se realiza la comparativa con las señales de flujo de calor en lugar de la señal de flujo de calor masa corregida, dado que tal y como se ha comentado con anterioridad no es posible realizar la integración mediante esta señal para el P. Se presentan en la Tabla 4.21 los resultados de la integración de la señal DSC-DTA, así como los miligramos exactos de muestra empleados para cada ensayo. Dichos resultados son los que se emplean en los cálculos que se desarrollan a continuación.

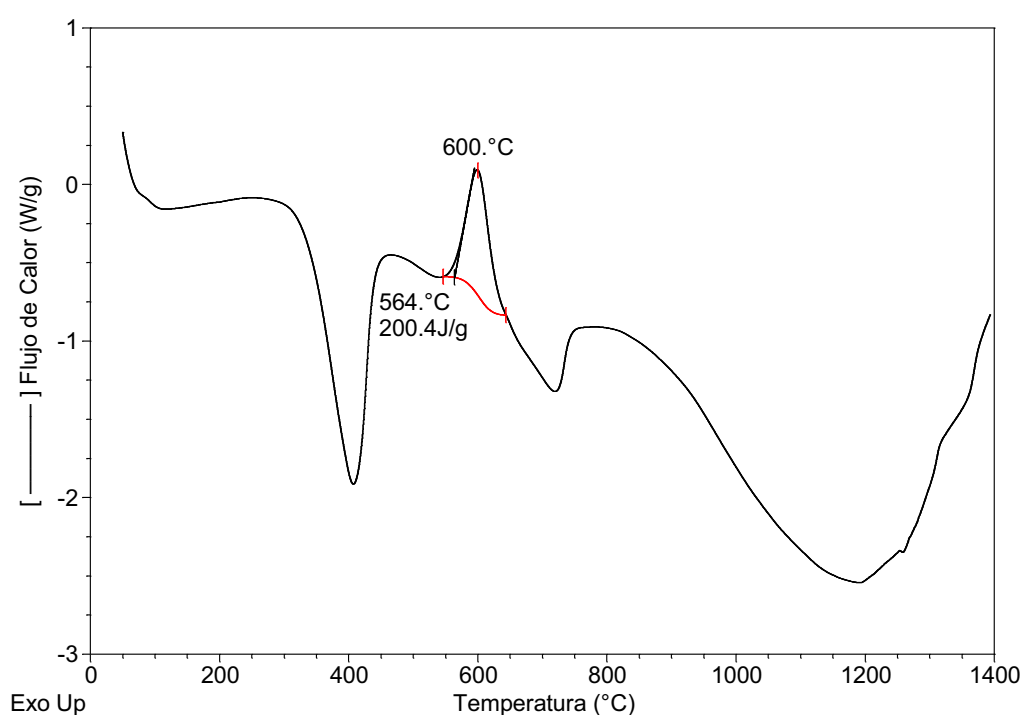


Figura 4.47 Integración del pico exotérmico del LG-MH en aire correspondiente a la Figura 4.35

Tabla 4.21 Relación de calor y masa de muestra empleada

Muestra	Calor ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	Masa (mg)
LG-MH	-200.4	29.6830
P	-18357.3	27.3380

A partir de la multiplicación del calor por los miligramos de muestra mostrados en la Tabla 4.21, se obtiene el calor en forma de energía para cada una de las muestras sometidas a estudio. Así, se obtienen -5.9 J y -501.9 J para el LG-MH y el P, respectivamente.

Previo a la realización de los cálculos para estimar el contenido de P en el LG-MH se deben hacer una serie de consideraciones. En primer lugar, debe considerarse que la exotermia observada para el LG-MH puede deberse en parte a la reacción de formación del CaSO_4 según (4.7), dado que es exotérmica²⁶ ($-303 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y tiene lugar en el mismo rango de temperaturas que la exotermia del P. Así, debe considerarse que la exotermia del LG-MH se debe a dos procesos, a la combustión del P y a la reacción de sulfatación. Asimismo, es de esperar que el P que queda retenido en el LG-MH haya sufrido transformaciones en el horno de calcinación de la empresa y, por lo tanto, debe considerarse que el P retenido en el LG-MH presenta una composición distinta a la de la muestra de petrococo que se ha sometido al presente estudio. Es decir, tal y como ya se ha comentado con anterioridad, los compuestos más volátiles del P se han podido descomponer quedando los menos volátiles. Por ello, a partir de este punto se referirá al petrococo retenido como PC, haciendo referencia a que se trata de un petrococo que ha sufrido descomposición parcial. Bajo estas consideraciones se calcula el contenido de PC en el LG-MH.

Inicialmente se calcula el calor debido al porcentaje de sulfato de calcio formado mediante la reacción de sulfatación directa (4.7), y que se encuentra relacionado con la pérdida de masa del 2.7 % observada en el ATG presentado en la Figura 4.33. Dicha pérdida de masa se ha asignado con anterioridad a la descomposición del sulfato de calcio según la (4.6). Así se obtiene, tal y como se presenta en (4.8), que el valor de energía correspondiente a la formación de CaSO_4 en el LG-MH es de -3.03 J. De este modo se pone de manifiesto al comparar con el valor de -5.9 J que faltan -2.87 J que pueden asignarse a la combustión que tiene lugar debido al PC. Asimismo, tal y como se muestra en

(4.9) el contenido de azufre en el LG-MH es de 0.3209 mg. Por lo tanto, al considerar los -2.87 J que faltan por justificar así como el cálculo que se muestra en (4.10), es posible estimar que el porcentaje de PC que queda retenido en el LG-MH es de 0.53 %, tal y como se muestra en (4.11). Sin embargo, el azufre que permite la formación de CaSO_4 se considera que proviene del PC, así éste debe sumarse al 0.53 %. De este modo, finalmente al sumar el porcentaje que suponen los 0.3209 mg de azufre contenidos en el LG-MH ensayado (ver (4.12)) se obtiene que el contenido de PC más azufre en el LG-MH es del 1.61 %. Destacar de estos resultados que el contenido de azufre obtenido mediante el cálculo mostrado en (4.12) coincide con los resultados mostrados en la Tabla 4.11 de FRX del LG-MH al transformar el SO_3 en azufre. Asimismo, también es coherente con el resultado presentado con anterioridad para el análisis de ICP-OES del LG-MH y cuyo valor era de 12540 ppm (1.2 % de S).

$$\begin{aligned} & \frac{-303 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CaSO}_4} \times \frac{1 \text{ mol CaSO}_4}{1 \text{ mol SO}_3} \times \frac{1 \text{ mol SO}_3}{80.0632 \text{ g SO}_3} \times \frac{2.7 \text{ g SO}_3}{100 \text{ g LG-MH}} \\ & \times 29.6830 \times 10^{-3} \text{ g LG-MH} \times \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = -3.03 \text{ J} \end{aligned} \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} & 29.6830 \text{ mg LG-MH} \times \frac{2.7 \text{ g SO}_3}{100 \text{ g LG-MH}} \times \frac{1 \text{ mol SO}_3}{80.0632 \text{ g SO}_3} \times \frac{1 \text{ mol S}}{1 \text{ mol SO}_3} \\ & \times \frac{32.0650 \text{ g S}}{1 \text{ mol S}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 0.3209 \text{ mg} \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$-2.84 \text{ J} \times \frac{27.3380 \text{ mg P}}{-501.9 \text{ J}} = 0.1563 \text{ mg} \quad (4.10)$$

$$0.1563 \text{ mg PC} \times \frac{100}{29.6830 \text{ mg P}} = 0.53 \% \quad (4.11)$$

$$0.3209 \text{ mg S} \times \frac{100}{29.6830 \text{ mg P}} = 1.08 \% \quad (4.12)$$

4.4 BIBLIOGRAFÍA

¹ Lide D.R., CRC handbook of chemistry and physics, 86th edition, 2005-2006, CRC Press, Taylor & Francis US (2005).

² W. Fuller, S.E. Thompson, The laws of proportioning concrete, Transactions of the American Society of Civil Engineers, Paper No. 1053, (1907), pp. 67–143.

³ Brown M.E., Introduction to the thermal analysis, Techniques and applications, Kluwer academic publishers, New York, USA (2004).

⁴ Samtani M., Dollimore D., Alexander K.S., Comparison of dolomite decomposition kinetics with related carbonates and the effect of procedural variables on its kinetic parameters, Thermochimica Acta 392-393 (2002) 135-145.

⁵ Gunasekaran S., Anbalagan G., Thermal decomposition of natural dolomite, Bulletin of Material Science 30 (2007) 339-344.

⁶ Olszak-Humienik M., Możejko J., Kinetics of thermal decomposition of dolomite, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 56 (1999) 829-833.

⁷ Maitra S., Choudhury A., Das H.S., Pramanik MS. J., Effect of compaction on the kinetics of thermal decomposition of dolomite under non-isothermal condition, Journal of Materials Science 40 (2005) 4749-4751.

⁸ Kök M.V., Smykatz-Kloss W., Characterization, correlation and kinetics of dolomite samples outlined by thermal methods, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 91 (2008) 565-568.

⁹ Barcina L.M., Espina A., Suárez M., García J.R., Rodríguez J., Characterization of monumental carbonate stones by thermal analysis (TG, DTG and DSC), Thermochimica Acta 290 (1997) 181-189.

¹⁰ Formosa J., Chimenos J.M., Lacasta A.M., Haurie L., Rosell J.R., Novel fire-protecting mortars formulated with magnesium by-products, Cement and Concrete Research 41 (2011) 191-196.

¹¹ Vilches L.F., Leiva C., Vale J., Fernández-Pereira C., Insulating capacity of fly ash pastes used for passive protection against fire, Cement and Concrete Composites 27 (2005) 776-781.

-
- ¹² Wagh, A.S., Strain R., Jeong S.Y., Reed D., Krause T., Singh D., Stabilization of rocky flats Pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics, *Journal of Nuclear Materials* 265 (1999) 295-307.
- ¹³ Jeong S.Y., Wagh A.S., Chemically bonded phosphate ceramics: Cementing the gap between ceramics and cements, *Argonne National Laboratory* (2002).
- ¹⁴ Carvalho M.A., Segadães A.M., The hydration of magnesium phosphate cements: effect of powder characteristics on the reaction kinetics, *Materials Science Forum* 591-593 (2008) 833-838.
- ¹⁵ Wagh A.S., Jeong S.Y., Chemically bonded phosphate ceramics:I, A dissolution model of formation. *Journal of the American Ceramic Society*, 86 (2003) 1838-1844.
- ¹⁶ Soudée E., Péra J., Influence of magnesia surface on the setting time of magnesia-phosphate cement, *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 153-157.
- ¹⁷ Shand, M.A., *The chemistry and technology of magnesia*, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc. New Jersey (2006).
- ¹⁸ Strydom C.A., van der Merwe E.M., Aphane M.E., The effect of calcining conditions on the rehydration of dead burnt magnesium oxide using magnesium acetate as a hydrating agent, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 80 (2005) 659-662.
- ¹⁹ Arvelakis S., Jensen P.A., Dam-Johansen K., Simultaneous thermal analysis (STA) on ash from high-alkali biomass, *Energy Fuels* 18 (2004) 1066-1076.
- ²⁰ Netzsch, Technical Information, Building Materials, Gypsum (Calcium Sulfate Dihydrate). www.netzsch-thermal-analysis.com/download/009-2006-STA409PC-Inorganics-BuildingMaterials-Gypsum_42.pdf (visitada en septiembre de 2010).
- ²¹ Pelovski Y., Petkova V., Mechanism and kinetics of inorganic sulphates decomposition, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 49 (1997) 1227-1241.
- ²² Ciudad A., Lacasta A.M., Haurie L., Formosa J., Chimenos J.M., Improvement of passive fire protection in a gypsum panel by adding inorganic fillers: experiment and theory, *Applied Thermal Engineering* 31 (2011) 3971-3978.

-
- ²³ Snow M.J.H., Longwell J.P., Sarofim A.F., Direct sulfation of calcium carbonate, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 27 (1988) 268-273.
- ²⁴ Hajaliol M.R., Longwell J.P., Sarofim A.F., Analysis and modeling of the direct sulfation of CaCO_3 , *Industrial & Engineering Chemistry Research* 27 (1988) 2203-2210.
- ²⁵ Hu G., Dam-Johansen K., Wedel S., Hansen J.P., Review of the direct sulfation reaction of limestone, *Progress in Energy and Combustion Science* 32 (2006) 386-407.
- ²⁶ Rahmani M., Sohrabi M., Direct sulfation of calcium carbonate using the variable diffusivity approach, *Chemical Engineering and Technology* 29 (12) (2006) 1496-1501.
- ²⁷ http://www.martinswerk.com/allproducts_e.aspx (visitada el 8-09-2011).
- ²⁸ Salomão R., Pandolfelli V.C., Magnesita sinter hydration-dehydration behaviour in refractory castables, *Ceramics International* 34 (2008) 1829-1834.
- ²⁹ Salomão R., Bittencourt L.R.M., Pandolfelli V.C., A novel approach for magnesita hydration assessment in refractory castables, *Ceramics International* 33 (2007) 803-810.
- ³⁰ Alvarez E., González J.F., High pressure thermogravimetric analysis of the direct sulfation of Spanish calcium-based sorbents, *Fuel* 78 (1999) 341-348.
- ³¹ Tullin C., Nyman G., Ghardashkhani S., Direct sulfation of CaCO_3 : The influence of CO_2 partial pressure, *Energy & Fuels* 7 (1993) 512-519.
- ³² Formosa J., Chimenos J.M., Lacasta A.M., Haurie L., Thermal study of low-grade magnesium hydroxide used as fire retardant and in passive fire protection, *Thermochimica Acta* 515 (2011) 43-50.
- ³³ Olmedo F., Yusta I., Pesquera A., Velasco F., El yacimiento de magnesita de Eugui (Navarra), *Recursos minerales de España*, CSIC, Madrid (1992).
- ³⁴ Velasco F., Pesquera A., Arce R., Olmedo F., A contribution to the ore genesis of the magnesite deposit of Eugui, Navarra (Spain), *Mineralium Deposita* 22 (1987) 33-41.
- ³⁵ Haines, P.J., *Principles of thermal analysis and calorimetry*, Royal society of chemistry paperbacks, Cambridge, UK (2002).

³⁶ Al-Haj-Ibraim H., Morsi B.I., Desulfuration of petroleum coke: A review, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31 (1992) 1835-1840.

³⁷ Wang J., Anthony E.J., Abanades J.C., Clean and efficient use of petroleum coke for combustion and power generation, *Fuel* 83 (2004) 1341-1348.

³⁸ Zaghdien H., Kallel M., Elleuch B., Oudot J., Saliot A., Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Stax, Tunisia, Mediterranean Sea, *Marine Chemistry* 105 (2007) 70-89.

Capítulo 5.- Morteros de protección pasiva frente al fuego formulados con subproductos de magnesio

Materiales

Formulación de morteros PPF con subproductos de magnesio

Formulaciones con otros áridos comerciales y estudio comparativo con otros morteros resistentes al fuego

Bibliografía



Capítulo 5.- MORTEROS DE PROTECCIÓN PASIVA FRENTE AL FUEGO FORMULADOS CON SUBPRODUCTOS DE MAGNESIO

En el presente capítulo se detalla la investigación realizada para la obtención de morteros destinados a la protección pasiva frente al fuego (PPF), formulados con los subproductos de magnesio LG-MC y LG-MH, caracterizados en el capítulo anterior. Mediante este estudio será posible obtener un rango de dosificación óptima para la obtención de una formulación que tenga un correcto compromiso entre las propiedades mecánicas y térmicas y, a la vez, cumplir correctamente con las solicitudes que debe cubrir un mortero de revoco para la protección pasiva contra el fuego. No se pretende obtener un producto final que pueda ser comercializado, sino demostrar que al emplear subproductos de magnesio como áridos para la dosificación de

morteros, es posible obtener una mejora en la protección de los elementos estructurales en caso de incendio.

Asimismo, en este capítulo, se plantea un estudio comparativo entre los morteros formulados con subproductos de magnesio y otros morteros destinados a la PPF. Con este propósito, se ha diseñado en primer lugar un mortero formulado con vermiculita exfoliada, como árido que mejora las propiedades frente al fuego. El uso de la vermiculita exfoliada está ampliamente reportado en la bibliografía para mejorar los resultados de los morteros destinados a la PPF^{1,2,3,4,5,6,7,8}. Si bien es cierto que, cabe la posibilidad de emplear otros tipos de cargas minerales para conseguir esta mejora en el comportamiento térmico de los morteros, como por ejemplo la perlita⁹ o la mezcla de ambas (vermiculita-perlita), para simplificar el estudio comparativo, en la presente tesis doctoral se ha optado por emplear solamente vermiculita para la formulación de un mortero PPF. Además, se ha sometido a estudio un mortero comercial destinado a la protección pasiva frente al fuego, siendo su nombre comercial Pyrok, de la empresa Perlita y Vermiculita, S.L.

5.1 MATERIALES

Los materiales empleados para la formulación de los morteros han sido dos subproductos de magnesio. Estos subproductos son el carbonato de magnesio de bajo contenido (LG-MC) y el hidróxido de magnesio de bajo contenido (LG-MH), cuya caracterización se encuentra detallada el capítulo anterior. Como conglomerante hidráulico se ha empleado cemento Portland, CEM I 52,5 R (Normativa UNE-EN-197-1¹⁰). Se ha empleado además la vermiculita, tal y como se ha comentado con anterioridad, la cual ha sido caracterizada en el presente capítulo a la vez que se describe algunas propiedades de interés. Asimismo, también se presenta en este apartado la caracterización de un mortero comercial de nombre Pyrok.

5.1.1 CEMENTO PORTLAND

Para la formulación de los morteros de protección pasiva frente al fuego se ha empleado como material conglomerante cemento Portland (OPC) con marcado CE. Concretamente se ha empleado un cemento común, con designación EN 197-1 CEM I 52,5 R, de nombre comercial Super Dragon, comercializado por la empresa Ciments Molins, situada en Barcelona (España). Está clasificado según normativa EN 197-1¹⁰ y bajo la normativa de Recepción de Cementos de 2008 (RC-08)¹¹. Este tipo de cemento es comúnmente empleado en el sector de la construcción para los prefabricados, puesto que su alto contenido en clínker (*CEM I*, hace referencia a que contiene entre 95-100 % de clínker) le permite la adquisición de altas resistencias mecánicas, de ahí la designación 52,5, y además con alta resistencia inicial, designado con la letra *R*, dado su mayor contenido en alita ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; C_3S) en el clínker, que aporta altas resistencias iniciales.

La selección de este tipo de cemento está especialmente indicada por las recomendaciones de uso según RC-08¹¹, la cual recomienda, entre otros casos, el empleo de CEM I en:

- Morteros de albañilería
- Elementos estructurales prefabricados de hormigón armado
- Hormigones para desencofrado y descimbrado rápido
- Hormigón proyectado

En la Tabla 5.1 se muestran los contenidos, suministrados por la empresa del cemento Portland (OPC) empleado.

Asimismo, se presentan en la Tabla 5.2 los valores suministrados por la empresa de la composición de las fases mineralógicas Bogue del clínker del cemento; donde C_3S ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) es alita; C_2S ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) es belita; C_3A ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) es felita; y C_4AF ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) es celita. Cada una de estas fases del clínker aporta características diferentes al cemento. Así, la alita determina la velocidad de fraguado y la resistencia mecánica, además de

aportar altas resistencias iniciales al cemento y una posterior elevación de éstas de forma muy lenta. Su reacción con el agua de hidratación es muy exotérmica. La belita es un componente metaestable que aporta poca resistencia inicial, pero después, con el paso del tiempo, alcanza el nivel de la alita, aunque es la fase que presenta un menor calor de hidratación ($60 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$). La felita contribuye muy poco a las resistencias del cemento, pero en presencia de silicatos desarrolla resistencias iniciales altas, siendo su reacción muy exotérmica ($270 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$). Por ello, para regular su fraguado se añade yeso al clinker. En cuanto a la celita, apenas contribuye a las resistencia del cemento, su reacción de hidratación es muy rápida, con un calor de hidratación aproximadamente de $100 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$, su principal aporte al cemento es la tonalidad gris-verdosa que presenta el cemento Portland debido a la presencia del hierro.

**Tabla 5.1 Composición del cemento
Portland**

Óxidos	OPC (%)
CaO	62.90
SiO ₂	19.90
Al ₂ O ₃	5.30
Fe ₂ O ₃	3.40
SO ₃	3.40
MgO	2.10
Na ₂ O	0.15
K ₂ O	0.80
LOI ^(*)	2.05

^(*)LOI Loss on ignition a 1100 °C

Se presentan también otros datos de interés suministrados por la empresa y resumidos en la Tabla 5.3.

Tabla 5.2 Composición mineralógica Bogue del cemento Portland

Composición mineralógica	OPC (%)
C ₃ S	55.4
C ₂ S	15.2
C ₃ A	8.3
C ₄ AF	10.3

Tabla 5.3 Características del cemento Portland

Característica del OPC	Valor
Clínker (%)	98
Adición caliza (%)	2
Superficie específica Blaine (cm ² ·g ⁻¹)	4600
Expansión Le Chatelier (mm)	0.5
Inicio fraguado (min)	110
Final fraguado (min)	170
Compresión a 1 día (MPa)	27
Compresión a 2 días (MPa)	40
Compresión a 7 días (MPa)	52
Compresión a 28 días (MPa)	61

5.1.2 VERMICULITA

La vermiculita (V) empleada en el estudio, es un producto comercial de la empresa Asfaltex, S.A., que tiene por nombre comercial Termita[®]. Se trata de una vermiculita exfoliada¹², que se comercializa en sacos de 125 litros.

La vermiculita exfoliada no es más que una vermiculita cruda que ha sido previamente tratada en un horno a 700-800 °C de temperatura, durante 1

minuto, aumentando así hasta 20-30 veces su volumen inicial. La temperatura de producción es mucho menor que la de otros compuestos de la misma familia, como puede ser, por ejemplo, la arlita, cuya temperatura de tratamiento está situada en 1200 °C. El aumento de volumen generado permite disponer de una gran cantidad de aislante con poca materia prima. Considerando esta característica, podemos ver su impacto medioambiental de una forma más satisfactoria. Con un metro cúbico de vermiculita cruda, por ejemplo, se puede aislar las cámaras y el suelo en una vivienda de dos plantas con 200 m² de superficie útil.

La vermiculita exfoliada pertenece al grupo de los phyllosilicatos¹³, que como indica su nombre derivado del griego (*phyllon*, significa hoja), tiene hábito hojoso o escamoso y una dirección de exfoliación dominante. Son por lo general blandas, de peso específico relativamente bajo y las laminillas de exfoliación pueden ser flexibles e incluso elásticas. Las características de la vermiculita dependen del tratamiento al cual se somete. Así, la cantidad de agua que es capaz de retener entre sus láminas depende también de este tratamiento. Por lo tanto, son muchas sus posibles aplicaciones, entre las que destaca su uso como carga mineral para mejorar el comportamiento frente al fuego¹⁴.

A pesar que en la presente tesis doctoral no se ha llegado a realizar la exhaustiva caracterización de la vermiculita empleada, cabe la posibilidad, mediante el uso de distintas técnicas, de obtener su fórmula general^{15,16}. Aunque la estructura en la que se encuentre la vermiculita puede variar un poco, puede afirmarse que se trata de una estructura laminada en forma de *sandwich*, que consta de dos tetraedros laminares de SiO₄⁻ simétricamente enlazados a otra lámina octaédrica de MgO₆⁴⁻ en una red laminar tetraedro-octaedro-tetraedro. La sustitución isomórfica entre las láminas deja una carga neta negativa en la superficie de las láminas tetraédricas y octaédricas. En las vermiculitas naturales, los cationes hidratados de Mg²⁺ localizados en las superficies balancean la carga negativa de los aniones SiO₄⁻. Así, las láminas con secuencia tetraedro-octaedro-tetraedro quedan unidas unas a otras por los

cationes hidratados de Mg^{2+} . Asimismo, se puede considerar que la estructura de la mena de vermiculita es: $4.5H_2O \cdot MgO_{0.3-0.4}(Al_2Si_6)(Mg, Fe, Al)_6O_{20}(OH)_4^8$. Sin embargo, debido al tratamiento térmico por el cual se produce su expansión, se obtienen fórmulas similares pero con variabilidad en los porcentajes atómicos.

5.1.2.1 Caracterización química y física

Se presentan a continuación los resultados que se han obtenido mediante las distintas técnicas de caracterización empleadas.

5.1.2.1.1 *Fluorescencia de Rayos X (FRX)*

El resultado obtenido de FRX se muestra en la Tabla 5.4. Como era de esperar, debido a la estructura que presenta la vermiculita, los óxidos predominantes son los de silicio, magnesio, aluminio y hierro.

Tabla 5.4 FRX de la vermiculita

Óxidos	V (%)
SiO ₂	39.37
MgO	23.51
Al ₂ O ₃	9.37
Fe ₂ O ₃	8.12
K ₂ O	6.08
CaO	1.44
P ₂ O ₅	0.20
TiO ₂	0.79
LOI ^(*)	10.86

^(*)LOI (Loss on ignition 1100 °C)

Destacar el valor de pérdida por calcinación (LOI) que presenta, dado que la vermiculita contiene grupos hidroxilo, además de aguas interlaminares físicamente absorbidas¹⁵.

5.1.2.1.2 Superficie específica (BET)

Se obtiene un valor de superficie específica (BET) de $6.23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Al comparar con los valores presentados en el capítulo anterior para los subproductos de magnesio puede concluirse que el valor de superficie específica (BET) de la V se encuentra entremedio del presentado por los subproductos LG-MH y LG-MC. Este dato debe ser tomado en consideración para la correcta dosificación y amasado del mortero. Aunque al tratarse de un producto comercial se dispone de unas recomendaciones de dosificación por parte de la empresa que sirven como valores orientativos para este propósito.

5.1.2.1.3 Densidad

El valor de densidad obtenido mediante picnómetro de helio ($3.33 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) es muy distinto del presentado el fabricante ($0.09\text{-}0.13 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)¹⁷. Sin embargo, puede atribuirse esta diferencia a la técnica analítica empleada. Así, mientras el picnómetro de helio determina la densidad real, el valor proporcionado por la empresa es en realidad la densidad aparente. Dada la elevada porosidad que presenta la vermiculita empleada, la diferencia entre estos valores puede ser notable.

Además, la bibliografía es coincidente con respecto a la densidad de la vermiculita, y le otorga un rango de valores comprendido entre 0.08 y $0.12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, tal y como muestran Suvorov et al.¹⁴.

Así, por comparación de ambos valores puede concluirse que la vermiculita exfoliada presenta una muy elevada porosidad y, por lo tanto, al emplearla como árido, es preciso indicar la dosificación cemento:árido (C/A) en

peso/volumen (p/v). Esta característica se encuentra en concordancia con la forma de dosificación expresada por el propio fabricante, también en volumen.

De acuerdo con lo anteriormente descrito, los morteros u hormigones formulados con vermiculita como material árido, son denominados “ligeros”¹⁴, por la gran diferencia de densidad respecto a los formulados con áridos comunes.

5.1.2.1.4 *Tamaño de partícula*

La Figura 5.1 muestra la comparativa de la fracción acumulada de V frente a Fuller. Nótese en la representación que, mientras el eje de las abscisas se encuentra en escala logarítmica, el eje de las ordenadas se representa en escala lineal. Destacar que Fuller ha sido calculado según (4.1), siendo el tamaño máximo del árido (D) considerado de 4500 micras. Puede concluirse del estudio presentado en dicha figura que, en la fracción de gruesos (por encima de 600 micras) la curva de la vermiculita presenta un exceso, mientras que en la fracción de finos (por debajo de 600 micras) presenta una carencia con respecto a Fuller. Además, resaltar que alrededor del tamaño de 1000 micras se obtiene un elevado porcentaje de fracción acumulada.

Asimismo, se presenta en la Tabla 5.5 el resumen de los resultados obtenidos, donde se muestra el diámetro por debajo del cual se encuentra el porcentaje correspondiente de las partículas medidas en volumen. Puede observarse aquí también que la mayoría de partículas se encuentran en tamaños mayores de 1190 micras.

Al comparar los valores presentados en la Tabla 5.5 para V con los resultados obtenidos en el capítulo anterior para los 2 subproductos de magnesio, LG-MH y LG-MC, puede apreciarse que, V presenta mayor tamaño de partícula para todos los porcentajes presentados.

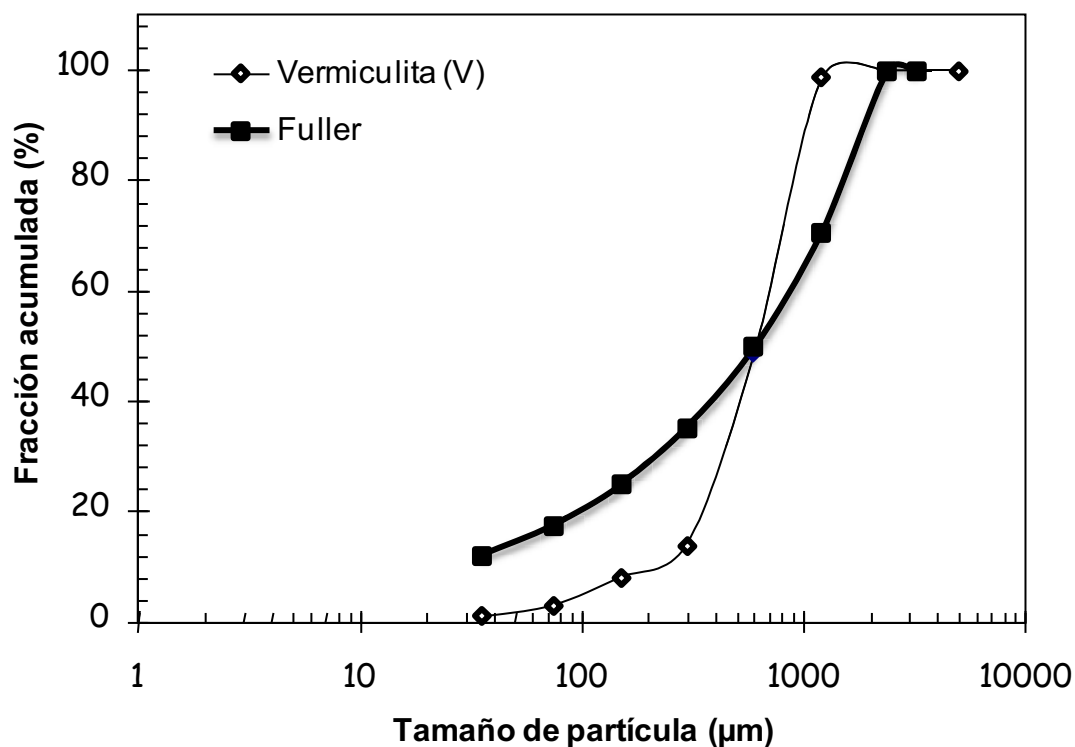


Figura 5.1 Comparativa de la fracción acumulada de vermiculita frente a Fuller

Tabla 5.5 Porcentajes en volumen del tamaño de partícula de vermiculita

%	<10	<25	<50	<75	<90
μm	150	375	590	980	1190

Asimismo, al comparar el comportamiento que exhiben los áridos sometidos a estudio, i.e.: LG-MH, LG-MC y V, con sus respectivas curvas de Fuller, (ver figuras 4.2, 4.20 y 5.1) puede apreciarse que el perfil de curva que presentan LG-MC (Figura 4.2) y V (Figura 5.1) con sus respectivas curvas de Fuller es similar. Es decir, en ambos casos se aprecia que la curva del árido cruza a su respectiva curva de Fuller en un punto intermedio de dicha curva, dando lugar a un exceso de gruesos y una falta de finos con respecto a Fuller. Este hecho, a pesar de no ser una curva de máxima compacidad, debería poner de manifiesto un comportamiento mecánico similar. Sin embargo, LG-MH (Figura

5.20) no presenta este perfil de curva, dado que presenta un exceso de gruesos, pero los finos se encuentran muy cercanos a la curva de Fuller.

5.1.2.2 Caracterización microscópica

En el presente apartado se comentará las características morfológicas de las partículas de vermiculita, las cuales han sido estudiadas mediante observaciones en microscopio electrónico de barrido. Concretamente, el estudio se ha realizado mediante un microscopio FEI Quanta 200. La técnica ha permitido observar las partículas de vermiculita sin necesidad de realizar recubrimiento y en condiciones de bajo vacío, empleando un voltaje de aceleración de 25 kV y una distancia de trabajo de 10.6-11.1 mm mediante un detector de electrones secundarios.

En la Figura 5.2 se puede apreciar que las partículas estudiadas presentan distintas morfologías. Es decir, algunas partículas parecen ser mucho más estrechas que otras, pudiéndose apreciar que las más gruesas presentan una morfología exfoliada. Sin embargo, desde un punto de vista general, se puede afirmar que la mayoría de partículas son angulosas.

Por otro lado, al relacionar la micrografía de la Figura 5.2 con los resultados obtenidos mediante el estudio del tamaño de partícula, se puede concluir que la mayoría del volumen se encuentra ocupado por partículas de un tamaño próximo a 1 mm. Sin embargo, pueden observarse también algunas partículas mucho más pequeñas, prácticamente despreciables desde el punto de vista volumétrico.

Al realizar el estudio de la misma zona a más aumentos, se aprecia claramente la forma exfoliada que presenta esta carga mineral, tal y como se muestra en la Figura 5.3. Esta morfología exfoliada, es la que según la bibliografía permite que parte del agua empleada para el amasado del mortero quede retenida, pudiendo posteriormente ser liberada al absorber calor del medio. Este proceso

de absorción de calor genera equilibrios de evaporación/condensación, que retrasan el aumento de la temperatura en el interior del mortero⁷.

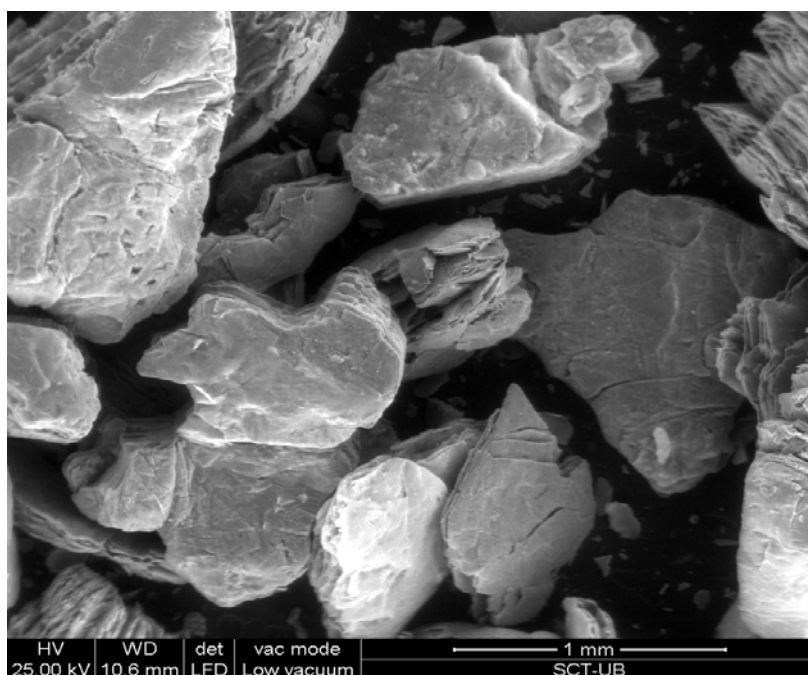


Figura 5.2 Micrografía SEM del aspecto general de la vermiculita

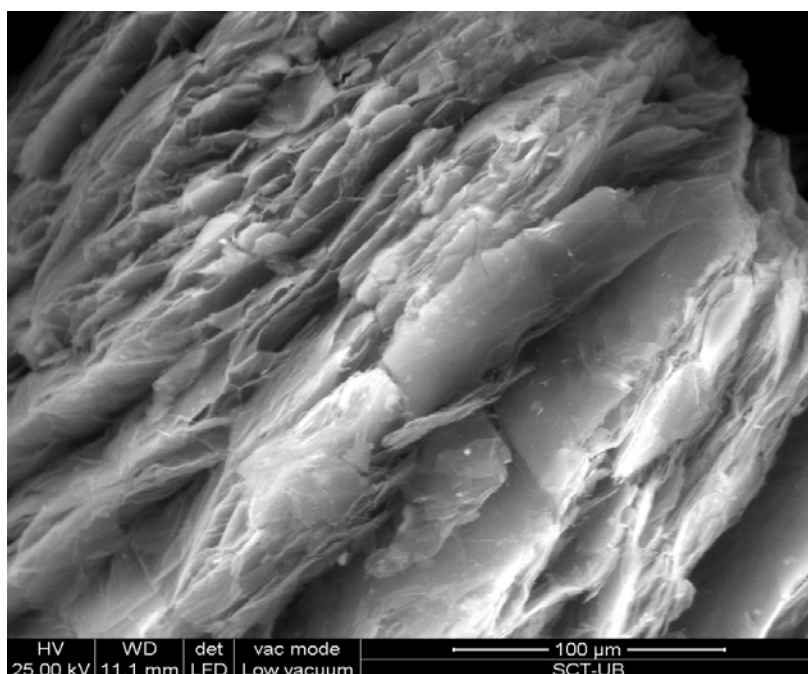


Figura 5.3 Micrografía SEM de la estructura exfoliada de una partícula de vermiculita

5.1.2.3 Caracterización térmica

Debido a que la vermiculita va a ser empleada para obtener un mortero que pueda compararse con los morteros formulados con los subproductos de magnesio, se han realizado distintos ensayos para caracterizarla desde un punto de vista térmico.

5.1.2.3.1 *Análisis termogravimétrico*

Se ha realizado un análisis termogravimétrico (ATG) de V, mediante una termobalanza TGA-SDTA 851e/SF/1100 de Mettler Toledo, siendo la cantidad de muestra de 6.4525 mg. El proceso de calentamiento ha consistido en una estabilización a 30 °C y posterior calentamiento hasta 1000 °C a una velocidad de 10 °C·min⁻¹, en atmósfera de aire y con un caudal de 50 mL·min⁻¹. A diferencia de los estudios realizados con LG-MH y LG-MC, la cantidad de muestra sometida a este estudio es pequeña, debido a la baja densidad que presenta el material. El resultado obtenido es el que se muestra en la Figura 5.4, observándose las tres pérdidas de masa habituales. Las dos primeras pérdidas se atribuyen a la deshidratación de la vermiculita y la última a la deshidroxilación¹³ de la misma.

Así, la pérdida de las aguas retenidas entre las láminas se corresponde con una primera pérdida de masa del 4 %, y una segunda del 1 %, en el rango de temperaturas comprendido entre 30 y 250 °C, aproximadamente. Finalmente, la pérdida de masa en el rango de temperaturas comprendido entre 609 °C y 1000 °C, se corresponde con la deshidroxilación de V, siendo esta última pérdida de masa de un 3 %. Asimismo, en la misma figura se muestra la derivada de la pérdida de masa respecto a la temperatura, como soporte para determinar los puntos de inicio y final de los saltos de pérdida de masa.

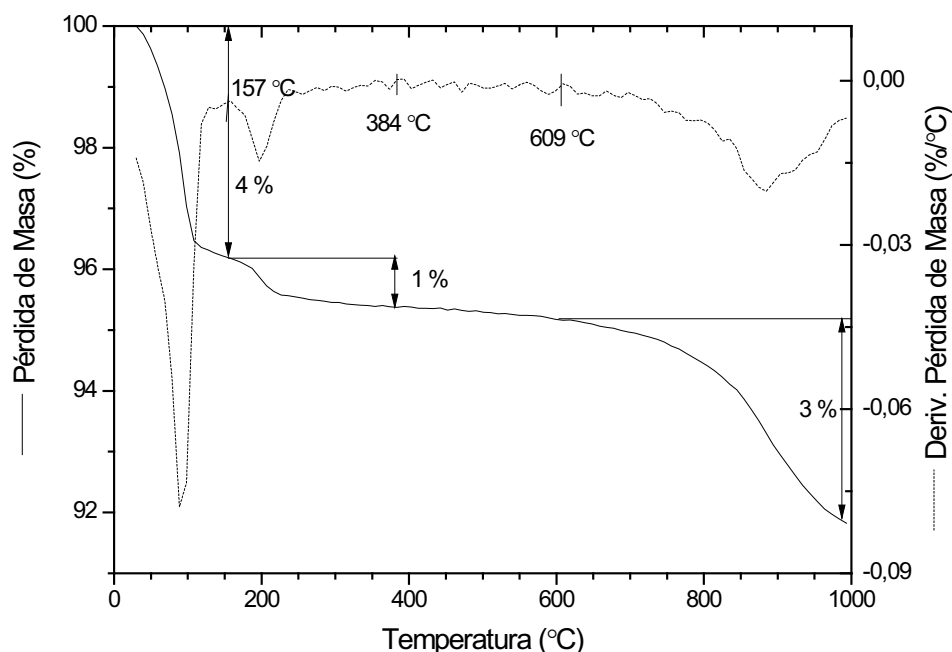


Figura 5.4 ATG (continua) y su derivada (discontinua), de la vermiculita en aire a 10 °C·min⁻¹

Mediante el ensayo realizado con este equipo, se obtiene simultáneamente la señal que analiza la diferencia de temperatura (DTA) entre el crisol de muestra y el de referencia. La señal DTA permite intuir si las descomposiciones son endotérmicas o exotérmicas. Así, en la Figura 5.5 se observa que la pérdida de las aguas (entre 30 °C y 157 °C) se corresponde con una descomposición endotérmica (hacia abajo). Asimismo, puede apreciarse un segundo pico hacia abajo, alrededor de 210 °C, así como la tercera descomposición, asignada a la deshidroxilación de V (entre 609 °C y 1000 °C), también endotérmica, tal y como cabía esperar.

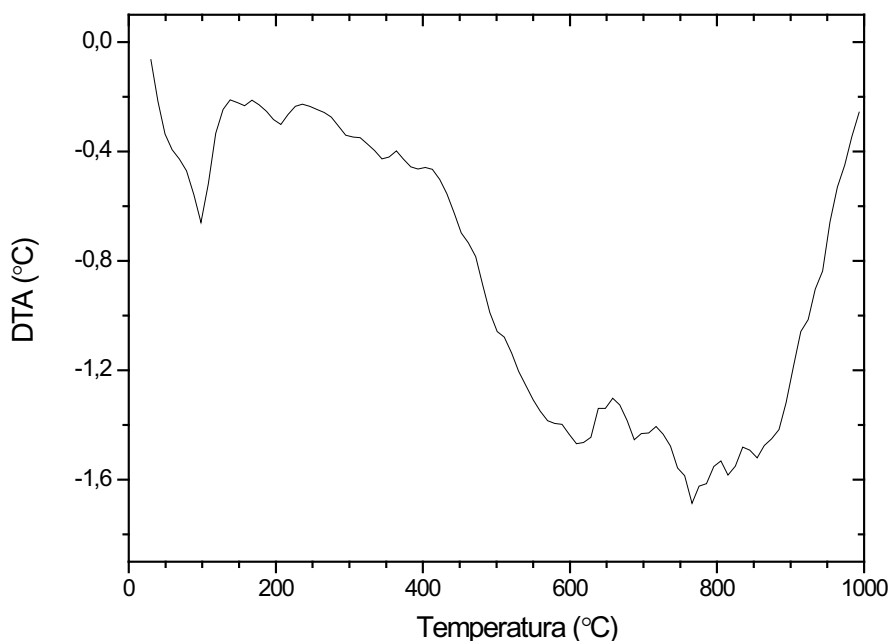


Figura 5.5 Señal DTA, de la vermiculita en aire a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

5.1.2.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Paralelamente, y con la finalidad de aumentar la precisión de la medida se ha decidido realizar un análisis calorimétrico mediante un equipo DSC-822e/400 de Mettler Toledo. Destacar que, tal y como se ha comentado con anterioridad, mediante este equipo sólo es posible realizar el ensayo hasta $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, sin embargo se obtiene una mayor precisión en el rango de estudio. Así, sólo será posible estudiar las dos primeras descomposiciones observadas en la Figura 5.4.

El resultado obtenido mediante el análisis DSC, se muestra en la Figura 5.6. Destacar que los picos que aparecen hacia abajo son endotérmicos, mientras que si lo hicieran hacia arriba serían exotérmicos. El análisis se ha realizado con 3.9269 mg de muestra, estabilizando la temperatura a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y calentando hasta $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, en una atmósfera de aire con un caudal de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. En dicha figura se muestra además de la señal registrada, la integración de los dos picos endotérmicos, así como el valor de la

energía asociada a cada proceso (en rojo), y la temperatura a la que se establece (en negro).

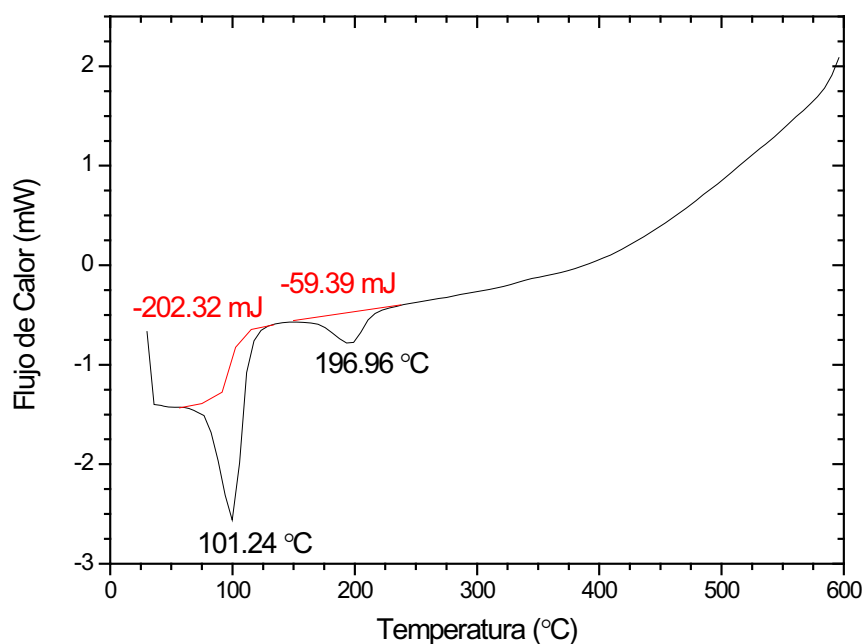


Figura 5.6 DSC de la vermiculita en aire a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Los resultados obtenidos del estudio DSC, corroboran lo observado en el rango de temperaturas comprendido entre $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la Figura 5.4. Es decir, hasta $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ hay dos descomposiciones y ambas son endotérmicas, siendo además más significativa, o más energética, la primera pérdida de las aguas, que se corresponden con las aguas retenidas físicamente en las láminas de la vermiculita. Así, se puede intuir que este valor endotérmico obtenido por la pérdida de agua de la muestra estudiada deberá ser más importante una vez se encuentre la vermiculita en un mortero. Es decir, ésta podrá retener parte del agua del amasado en su estructura exfoliada, dando lugar a una mayor absorción de calor.

5.1.3 MORTERO PYROK

El mortero Pyrok es un mortero distribuido por la empresa Perlita y Vermiculita, S.L., especialista en protección frente al fuego y aislamiento acústico.

En este apartado no se ha realizado la caracterización del material de partida, es decir, del mortero dosificado seco, dado que se trata de un producto comercial y se dispone de la ficha técnica facilitada por el fabricante. Además, como el interés de la presente tesis doctoral es emplearlo como material de referencia para comparar con los morteros formulados con subproductos de magnesio, se considera oportuno estudiar sus características una vez ha sido amasado. Por ello, sólo se ha optado por corroborar que el mortero contiene una matriz de cemento y de vermiculita. De este modo, se confirma que es un buen producto comercial de referencia. Esta caracterización ha consistido simplemente en realizar difracción de rayos X (DRX) del mortero Pyrok amasado con agua y curado a la edad de 28 días. Éste, una vez amasado y curado se referencia en adelante como Pyr.

5.1.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Se ha realizado un análisis estándar del mortero Pyrok amasado con agua y curado hasta la edad de 28 días en cámara de humedad, a 20 °C y 95 % de humedad relativa. Posterior al curado, el mortero ha sido secado en estufa a 105 °C durante 24 horas y molturado para poder realizar la caracterización mediante DRX en polvo.

El difractograma obtenido se muestra en la Figura 5.7, así como la determinación de los picos obtenidos. Destacar que sólo se indican, con el correspondiente símbolo asignado, aquellos picos más relevantes para cada fase cristalográfica. Así, el resultado indica que Pyr consta de un conglomerante hidráulico cementoso, debido a que en el difractograma se obtienen fases típicas de un cemento Portland: portlandita -Ca(OH)_2 -; silicato de calcio hidratado $\text{-1.5CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{xH}_2\text{O}$ -; y ettringita $\text{-Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4, \text{SiO}_4,$

$\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ -. Además, se observa la presencia de cargas o *fillers*, como son la anhidrita - CaSO_4 -; distintas formas cristalinas del carbonato de calcio - CaCO_3 - en forma de vaterita, calcita y aragonita; cuarzo - SiO_2 -; y finalmente vermiculita - $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

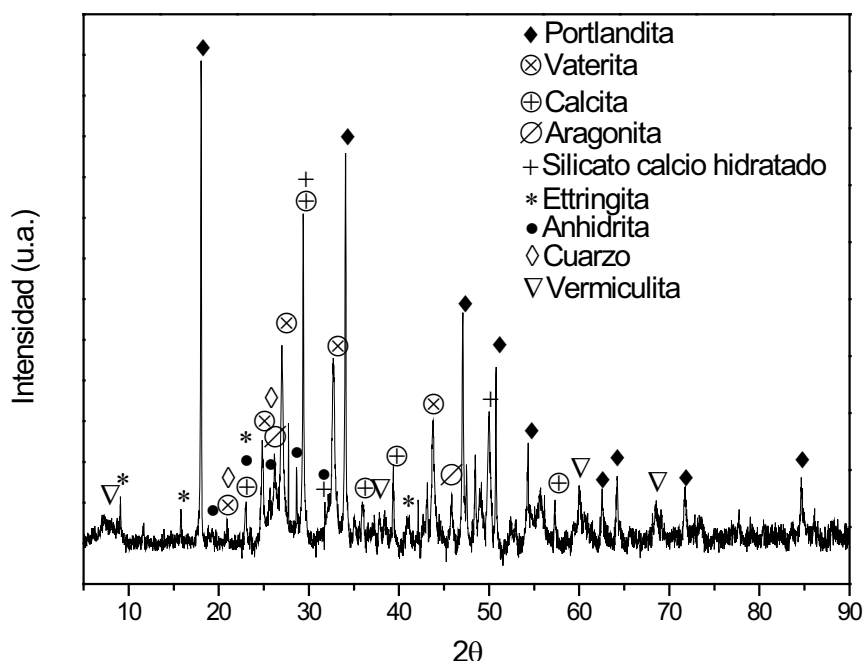


Figura 5.7 Difractograma del mortero Pyr

Teniendo en cuenta el resultado composicional obtenido a través del difractograma mostrado en dicha figura, se considera que es un material adecuado para tomar como referencia y comparar con las formulaciones desarrolladas en el presente capítulo, y que consta de un conglomerante hidráulico de tipo cemento Portland que además contiene vermiculita como carga.

5.2 FORMULACIÓN DE MORTEROS PPF CON SUBPRODUCTOS DE MAGNESIO

En el siguiente apartado se detallará la estrategia y el procedimiento seguido en la formulación y dosificación de los morteros resistentes al fuego empleando como árido los subproductos de magnesio. En este primer estadio de la

investigación se pretende poner de manifiesto el efecto del uso como árido de cada uno de los subproductos de magnesio. Con este propósito, no se emplearán otros materiales como carga en la formulación de estos morteros.

5.2.1 FORMULACIONES ESTUDIADAS

En el siguiente apartado se detalla las formulaciones sometidas a estudio, así como su procedimiento de obtención.

5.2.1.1 *Procedimiento de amasado*

El procedimiento de amasado es una parte determinante en lo referente a las propiedades finales que presenta un mortero una vez ha endurecido^{18,19}. Por ello es preciso que en todas las formulaciones se proceda de igual modo, tanto por lo que se refiere a la velocidad de agitación, como al orden en que se mezclan los distintos componentes.

En el presente estudio se ha procedido en primer lugar a introducir la mitad del agua necesaria para el amasado con el total del cemento utilizado. El conjunto se ha amasado a velocidad lenta durante 30 segundos. Seguidamente, y con la amasadora parada, se ha procedido a la adición del árido (LG-MH, LG-MC o mezcla de ambos) y del resto del agua para el amasado. Se ha procedido a amasar el conjunto nuevamente durante otros 30 segundos a velocidad lenta. Una vez homogeneizado se ha amasado a velocidad rápida durante 30 segundos más. Acto seguido, se ha detenido la amasadora durante 1 minuto y 30 segundos, y durante los primeros 15 segundos, mediante la ayuda de una espátula de goma se ha devuelto a la zona de mezcla todo el mortero fuera de la zona de amasado. Posteriormente, se ha amasado durante 60 segundos más a velocidad rápida. Este método es una adaptación de la normativa UNE-EN 196-1²⁰.

Cabe destacar que para cada formulación ha sido necesario realizar dos amasadas, empleando 2 kg de mortero dosificado en seco (cemento + árido/s)

debido a la capacidad de la amasadora empleada (Figura 5.8). El número de probetas obtenidas, así como sus dimensiones se detallan en el apartado siguiente.



Figura 5.8 Amasadora de morteros (izquierda) y recipiente de mezcla (derecha)

5.2.1.2 Dosificaciones y probetas

Dado que el subproducto LG-MH presenta exotermia alrededor de 600 °C y el LG-MC presenta en ese rango de temperatura una reacción endotérmica debido a la descomposición del MgCO_3 (ver capítulo 4), se cree que en una proporción adecuada de ambos se puede conseguir minimizar, o incluso absorber por completo, la exotermia del LG-MH, con la proporción adecuada de LG-MC. Con este propósito, y debido a que la temperatura de interés es superior a 600 °C, se ha llevado a cabo el estudio mediante el equipo SDT Q600 de TA Instruments para la obtención de la señal DSC-DTA de mezclas de ambos subproductos en distintos porcentajes. Las condiciones de ensayo han consistido en un equilibrado a 30 °C y posterior calentamiento a 10 °C·min⁻¹ hasta 1000 °C, en atmósfera de aire y con un caudal de 100 mL·min⁻¹. Las distintas mezclas estudiadas y sus referencias se encuentran detalladas en la Tabla 5.6, mientras que la Figura 5.9 muestra los resultados obtenidos. En la figura puede observarse que la Mezcla 2 prácticamente no muestra el pico exotérmico, que por el contrario sí muestra la Mezcla 1, mientras que la Mezcla 3 ya presenta comportamiento endotérmico en el intervalo de temperaturas

objeto de estudio, aunque en menor medida que la Mezcla 4. Teniendo en cuenta estas apreciaciones, es de esperar que la mezcla de ambos áridos presente un mejor comportamiento al fuego en ese rango de temperatura.

Tabla 5.6 Referencias de las mezclas de subproductos para el estudio de señal DSC-DTA

Referencia	LG-MH (%)	LG-MC (%)
Mezcla 1	100	0
Mezcla 2	75	25
Mezcla 3	50	50
Mezcla 4	0	100

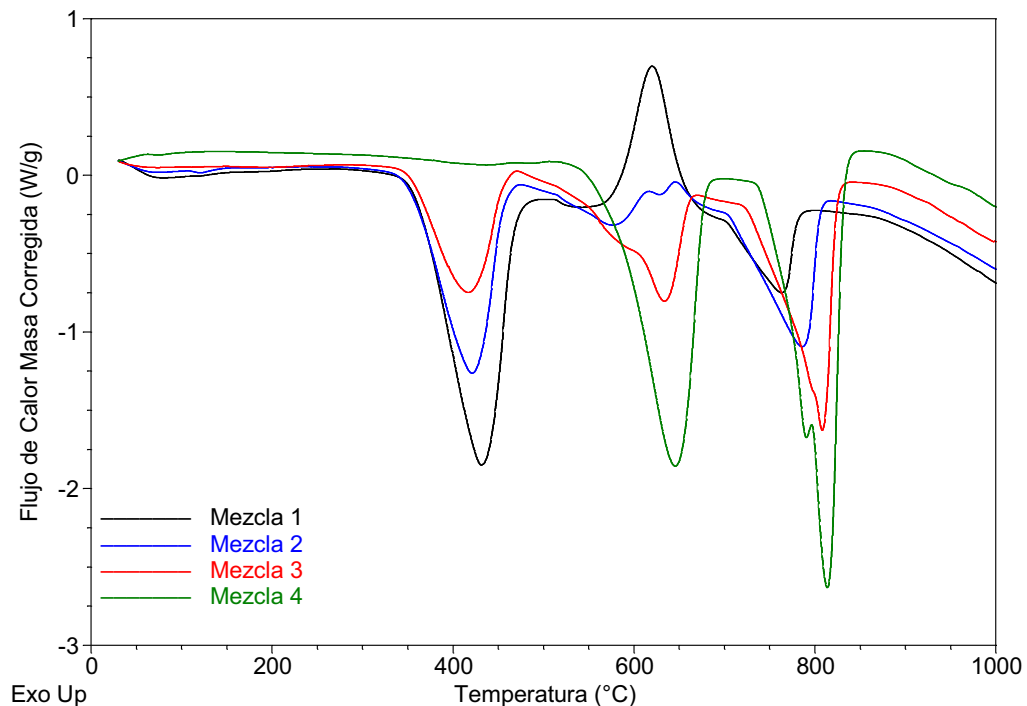


Figura 5.9 Señal DSC-DTA de los subproductos de magnesio y de dos mezclas de ellos

Así, considerando los resultados del estudio de señal DSC-DTA de las mezclas de los subproductos, se ha considerado oportuno estudiar las dosificaciones que se presentan en la Tabla 5.7. En dicha tabla se indica la referencia de los distintos morteros formulados, así como la relación cemento:árido (C/A) y la

relación agua:cemento (W/C), ambas expresadas como su relación masa/masa. Finalmente se muestra la proporción de la mezcla de los áridos, en tanto por ciento.

Tabla 5.7 Dosificaciones estudiadas

Mortero	(C/A)	Áridos (%)		(W/C)
		LG-MH	LG-MC	
100LG-MH	1:4	100	0	2.61
75LG-MH	1:4	75	25	2.03
50LG-MH	1:4	50	50	1.77
25LG-MH	1:4	25	75	1.44
0LG-MH	1:4	0	100	1.27

Como se indica en la Tabla 5.7 la proporción C/A se ha mantenido constante. Esta relación C/A de 1:4 es empleada comúnmente en el campo de la construcción, a la vez que permite analizar adecuadamente el efecto del árido. Por otro lado, mencionar que en la dosificación de agua se ha seguido como criterio el establecer una consistencia determinada y constante para todas las formulaciones. En este sentido, considerando que los morteros formulados puedan ser empelados como morteros para la protección pasiva frente al fuego, por ejemplo sobre estructuras metálicas, se considera oportuno establecer una consistencia lo suficientemente fluida para que estos morteros puedan ser proyectados o empleados como morteros de revoco. Así, se establece como consistencia deseada para todas las formulaciones un valor de escurrimiento de 180-200 mm, según ensayo realizado en la mesa de sacudidas, de acuerdo con la normativa UNE-EN 1015-3²¹. En la Figura 5.10 se muestra la mesa de sacudidas empleada en la presente tesis doctoral. Debido al criterio seguido, se pone de manifiesto al observar la relación W/C presentada en la Tabla 5.7 que ésta es muy distinta debido a la diferente naturaleza físico-química que presentan LG-MH y LG-MC. Es decir, debido a su diferente curva granulométrica y porcentaje de finos ha sido necesaria una

proporción W/C, diferente en función de la proporción de cada subproducto empleada. Así, como ya se ha adelantado en el correspondiente capítulo de caracterización de los subproductos de magnesio, aquellos morteros formulados con mayor porcentaje de LG-MH han precisado también de mayor cantidad de agua, como consecuencia de su mayor porosidad y BET, y distribución granulométrica. Se encuentra detallado en la bibliografía que un tamaño medio de partícula (d_{50}) pequeño facilita la absorción de agua y empeora la trabajabilidad del mortero²².



Figura 5.10 Mesa de sacudidas y molde para la realización del ensayo

Para la correcta caracterización de las distintas propiedades de los morteros formulados con LG-MH y LG-MC, han sido necesarias probetas con distintas dimensiones y geometrías. Para la determinación de las propiedades mecánicas, según norma UNE-EN 196-1²⁰, se han preparado tres probetas con moldes de 40x40x160 mm. Asimismo, para los ensayos del horno de no combustibilidad bajo la norma UNE-EN ISO 1182²³, se han empleado moldes cilíndricos de 41 mm de diámetro y 50 mm de altura, para obtener ocho probetas de cada formulación. Durante la preparación de cada una de las probetas cilíndrica se ha colocado un termopar de tipo K en su punto central, con el propósito de medir la temperatura en el interior de la probeta cuando ésta se someta a ensayo en el horno tubular. Para la adquisición de información acerca del aislamiento frente a un foco de temperatura, se han realizado probetas con las dimensiones de las puertas del horno, el cual se

programa con una curva normalizada según la normativa UNE-EN ISO 1182²³. Con este propósito se han moldeado tres probetas de 100x100x25 mm de cada formulación. Estas mismas probetas se han empleado también para la determinación de la conductividad térmica. Los distintos tipos de probeta, a modo de ejemplo, se muestran en la Figura 5.11.

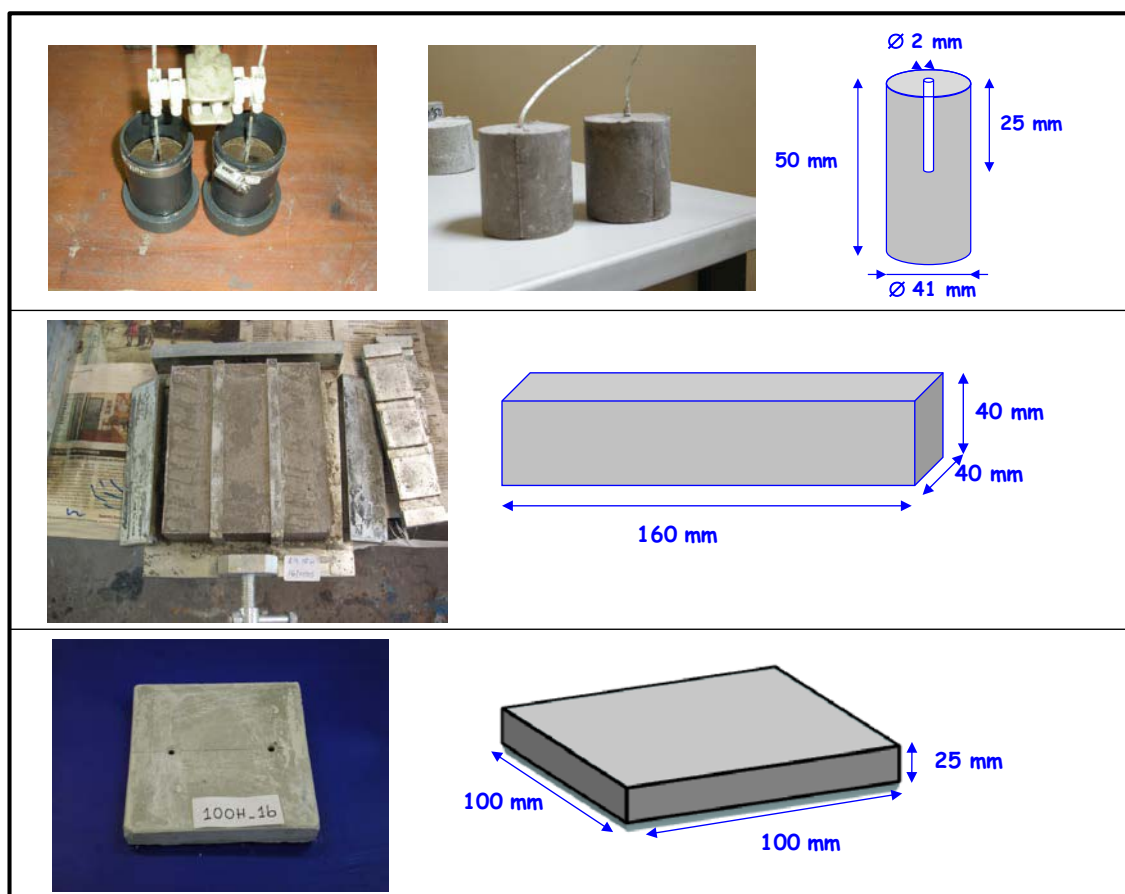


Figura 5.11 Tipos de probetas empleadas. Ensayo de horno tubular (arriba), ensayo de propiedades mecánicas (centro), ensayo de conductividad térmica y aislamiento térmico (abajo)

5.2.1.3 Procedimiento de curado

Para los distintos tipos de probeta se ha seguido el mismo procedimiento de curado. Éste ha consistido en introducir los moldes con mortero fresco en una cámara de humedad, en condiciones de 20 ± 2 °C de temperatura y humedad relativa del 95 %. A la edad de un día, han sido desmoldados. Una vez

retirados los moldes, las probetas han sido convenientemente referenciadas e introducidas de nuevo en la cámara de humedad, para seguir el proceso de curado en las mismas condiciones hasta la edad de 28 días desde su amasado.

Una vez cumplidos los 28 días de curado, se procede al secado de las probetas destinadas a ensayos térmicos. Éste se realiza a la temperatura de 60 °C en estufa durante 2 horas, para proceder al ensayo correspondiente al día siguiente. Con este secado se pretende evitar que el agua retenida en los capilares y poros distorsione el comportamiento térmico de los subproductos empleados como cargas. Por ello, este proceso de secado no es necesario realizarlo para los ensayos de propiedades mecánicas, las cuales se llevan a cabo directamente con las probetas extraídas de la cámara de humedad.

5.2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MORTEROS

A partir de las distintas probetas obtenidas es posible realizar una exhaustiva caracterización de las distintas propiedades mecánicas. Además, se evalúan otras características de interés, como la densidad, la porosidad y la conductividad térmica, así como propiedades a elevadas temperaturas. Por otro lado, para estudiar la interacción entre la carga y el conglomerante, se caracteriza la estructura del mortero mediante microscopía electrónica de barrido. En el presente apartado se detalla los resultados obtenidos.

5.2.2.1 Propiedades físicas

Se han estudiado distintas propiedades físicas, entre las que se incluyen las propiedades mecánicas, tanto de flexo-tracción como de compresión, realizadas a la edad de 28 días de las distintas formulaciones que se presentan en la Tabla 5.7. El ensayo se ha realizado según norma UNE-EN 196-1²⁰, mediante una máquina MUTC-200 de Incotecnic. Dada la naturaleza de los morteros y sus posibles aplicaciones se hará mayor hincapié en los resultados

de compresión que en los obtenidos por flexo-tracción. Asimismo, se incluyen también en este apartado los resultados de densidad y de porosidad

5.2.2.1.1 Ensayos de flexo-tracción

Mediante el ensayo por triplicado de cada formulación, se han obtenido como resultados promedio de resistencia a flexo-tracción (R_f) de cada una de las formulaciones ensayadas, como se muestra en la Figura 5.12, dónde también se representa el intervalo de valores obtenido para cada formulación. Asimismo, en la Figura 5.13 se muestra el dispositivo empleado para la realización del ensayo de flexo-tracción.

De estos resultados puede concluirse que al aumentar la cantidad de LG-MH disminuyen las propiedades de flexo-tracción a 28 días. Estos resultados deben corroborarse con los obtenidos a compresión, dado que debido a la naturaleza del ensayo y del material puede llegarse a conclusiones erróneas. Por ello se justificarán las propiedades mecánicas y tendencias en el apartado siguiente.

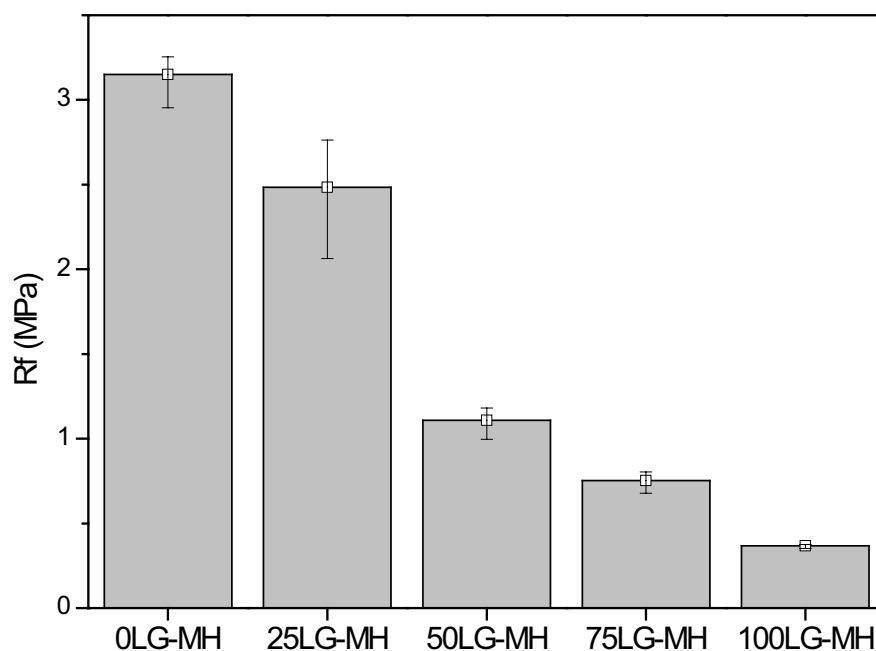


Figura 5.12 Resistencia a flexo-tracción a 28 días, promedio (columnas) y rango de valores mínimo y máximo (barras)



Figura 5.13 *Dispositivo para ensayo de flexo-tracción*

5.2.2.1.2 Ensayos de compresión

El dispositivo empleado para este ensayo se muestra en la Figura 5.14. Este ensayo se realiza sobre 6 probetas de cada formulación, resultantes de las 2 mitades obtenidas de cada una de las 3 probetas ensayadas a flexo-tracción.



Figura 5.14 *Dispositivo para ensayo de compresión*

La Figura 5.15 muestra la resistencia a compresión (R_c) promedio de los 6 ensayos realizados a cada formulación, así como el rango de valores obtenidos.

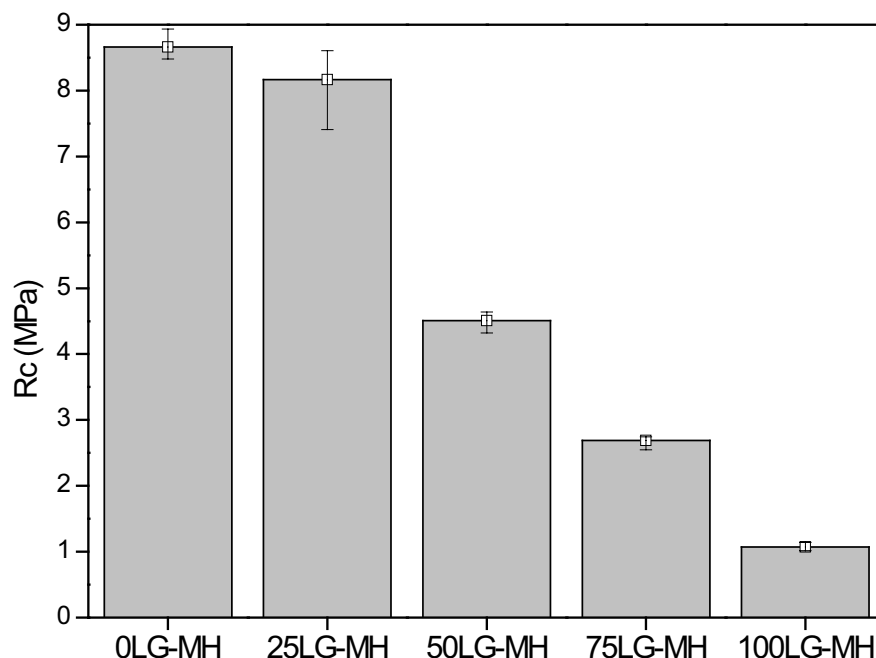


Figura 5.15 Resistencia a compresión a 28 días, promedio (columnas) y rango de valores mínimo y máximo (barras)

Tal y como se desprende de esta figura hay una tendencia a obtener menores resistencias mecánicas de compresión al aumentar el porcentaje de LG-MH en la mezcla. Esta misma tendencia se ha observado con anterioridad en los resultados presentados de flexo-tracción (Figura 5.12). Sin embargo, la mezcla 25LG-MH muestra a compresión una disminución menos pronunciada que en flexo-tracción, debido seguramente a las limitaciones que presenta el ensayo de flexo-tracción. Al tratarse el mortero formulado de un material poroso, puede suceder que el soporte, por ejemplo, sobre una línea de poros dé una lectura de medida inferior a la real. Además, este efecto se observa al adicionar por primera vez LG-MH en las formulaciones (25LG-MH) y, dado que al introducir LG-MH es necesario aumentar la cantidad de agua de amasado para conseguir la consistencia deseada, puede relacionarse ésta con un aumento de la porosidad²⁴. Por otro lado, la porosidad se puede relacionar con el consumo de

agua para la hidratación del cemento y la contracción química de los productos de reacción²⁵. Así, puede afirmarse que el exceso de agua añadida no se emplea para hidratar las fases del cemento Portland sino que se mantiene adsorbida en los poros de las partículas y durante el proceso de curado, una parte de esta agua en exceso se desadsorbe y se pierde por capilaridad a través de la superficie externa de las partículas.

El aumento de la cantidad de agua para el amasado se hace notable a partir de la formulación 25LG-MH, siendo la formulación 100LG-MH la que presenta un mayor contenido. Este hecho se atribuye al mayor contenido en LG-MH de los morteros, observándose en este rango un decrecimiento de la cohesión, que genera un aumento de la porosidad y, en consecuencia, una disminución de sus propiedades mecánicas de compresión.

A pesar de este decrecimiento observado en las propiedades mecánicas al aumentar el porcentaje de LG-MH, los valores obtenidos para 0LG-MH y 25LG-MH, son valores lo suficientemente elevados como para considerar estos morteros conformes con la norma UNE-EN 998-1²⁶. Esta norma clasifica los morteros para revestimiento según sus propiedades mecánicas, siendo la denominación CS IV la correspondiente a los morteros de revestimiento de máxima resistencia (≥ 6 MPa). En este grupo (CS IV) podrían clasificarse los morteros 0LG-MH y 25LG-MH, mientras que la formulación 100LG-MH se clasificaría con la denominación correspondiente a los morteros de revoco de menor R_c , es decir, CS I (0.4-2.5 MPa).

5.2.2.1.3 Densidad y porosidad

Los resultados obtenidos para cada formulación se muestran en la Tabla 5.8. La determinación de estos parámetros se ha realizado según normativa UNE 83312²⁷, basada en el Principio de Arquímedes. Los resultados obtenidos se relacionarán posteriormente con los valores de conductividad y difusividad térmica, tal y como se comenta en los siguientes apartados del presente capítulo.

Considerando estos resultados, puede concluirse que el aumento de la porosidad supone una disminución de la densidad, y viceversa. Este aumento de la porosidad, está ligado al porcentaje de LG-MH añadido y a la cantidad de agua para el amasado. Es decir, como ya se ha comentado, el exceso de agua genera porosidad en el proceso de curado, así como una disminución de la densidad, y un descenso de las propiedades mecánicas.

Cabe destacar también que los valores de densidad obtenidos son ligeramente superiores a los deseados para el empleo de estos morteros como morteros de revoco. Sin embargo, cabe la posibilidad, como ya se ha comentado con anterioridad, de usar aditivos, variar la relación C:A, o bien, sustituir parte de los subproductos por otro/s árido/s más ligeros, como pueden ser vermiculita, perlita, etc ^{28,29}.

Tabla 5.8 Densidad y porosidad de los morteros

Formulación	Densidad (g·cm⁻³)	Porosidad (%)
100LG-MH	2.48	56.7
75LG-MH	2.48	50.3
50LG-MH	2.56	46.3
25LG-MH	2.65	41.8
0LG-MH	2.74	37.1

5.2.2.1.4 Conductividad térmica

Se ha determinado la conductividad térmica (λ) y la difusividad térmica (α), a temperatura ambiente, mediante la técnica línea-respuesta transitoria con un instrumento QuicklineTM-30. Los resultados obtenidos en el ensayo se muestran en la Tabla 5.9. Estos ensayos se han realizado utilizando las probetas rectangulares de 100x100x25 mm (ver Figura 5.11).

Al aumentar el porcentaje de LG-MH, tanto λ , como α , disminuyen. Esto se debe principalmente a la cantidad de agua para el amasado empleada y retenida en los poros y red capilar del material. Es decir, a mayor cantidad de agua se genera también una mayor porosidad, obteniéndose un material menos denso, lo que repercute en las medidas de conductividad térmica y difusividad, como puede apreciarse en la Tabla 5.9.

Tabla 5.9 Conductividad térmica y difusividad térmica de los morteros

Referencia del mortero	λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	α ($\times 10^{-6}$) ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
100LG-MH	0.24	0.17
75LG-MH	0.32	0.22
50LG-MH	0.41	0.30
25LG-MH	0.65	0.40
0LG-MH	1.47	0.89

5.2.2.2 Propiedades a elevadas temperaturas

Mediante la caracterización térmica de los morteros se justifica la posibilidad que éstos puedan ser empleados como morteros para la protección pasiva frente al fuego. En primer lugar, se presentan los resultados obtenidos al someter las probetas cilíndricas detalladas con anterioridad en la Figura 5.11 a distintas velocidades de calentamiento en horno tubular. Este horno se encuentra descrito en la norma UNE-EN ISO 1182²³, ensayo de no combustibilidad. En la Figura 5.16 se detalla el horno empleado. El sistema consta de tres termopares de tipo K, uno en la superficie y otro en el interior de la probeta, y un tercero en el interior del horno. Todos ellos situados a la misma altura.

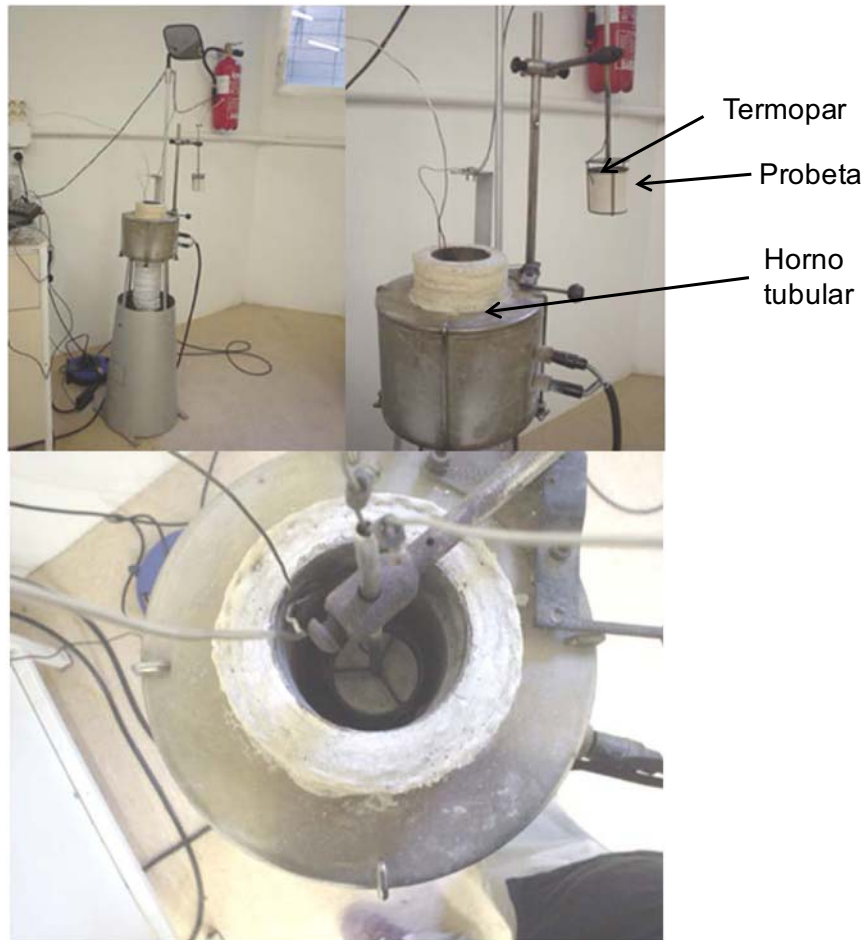


Figura 5.16 Horno tubular utilizado en el ensayo

Posteriormente, mediante técnicas termogravimétricas y calorimétricas se justifica estos comportamientos. Finalmente, mediante probetas en forma de placa rectangular se determina la conductividad térmica, y posteriormente se realiza un ensayo no normalizado, situando estas placas como si de la puerta de un horno se tratara. Mediante este ensayo se determinará la diferencia de temperatura entre la cara interna expuesta al foco de calor y la cara exterior que se encuentra a temperatura ambiente.

5.2.2.2.1 Ensayo normalizado en horno tubular

En este apartado se han sometido las formulaciones a dos programas distintos de calentamiento:

- Programa lento: se controla la temperatura del horno y ésta se incrementa a una velocidad constante, desde temperatura ambiente hasta 800 °C en 2 horas; luego se mantiene a 800 °C durante un periodo de 1 hora. Cuatro probetas de cada formulación se han sometido a este ensayo.
- Programa rápido: la temperatura del horno se encuentra a 800 °C cuando se introduce la probeta, y se mantiene, a dicha temperatura, durante 1 hora. Cuatro probetas de cada formulación se han sometido a este ensayo, que es más similar a un caso de fuego real. De hecho, la curva estándar de fuego expresada en la normativa²³ alcanza los 800 °C en tan sólo unos 20 minutos.

A continuación se muestra la temperatura del punto central de cada probeta para los distintos programas realizados: programa lento (Figura 5.17) y programa rápido (Figura 5.18). A partir de este ensayo debe obtenerse un perfil que debe corresponderse con las descomposiciones endotérmicas descritas en el capítulo anterior para los subproductos LG-MH y LG-MC mediante los análisis ATG y DSC-DTA. Dichas descomposiciones aparecen el presente apartado en forma de meseta o *plateau*. Por lo tanto, deben observarse *plateaus* en las regiones de descomposición de los distintos compuestos presentes en los subproductos. Considerando los resultados descritos en el capítulo anterior puede atribuirse para cada región de temperatura la fase que descompone dando lugar a la meseta que ralentiza el aumento de temperatura.

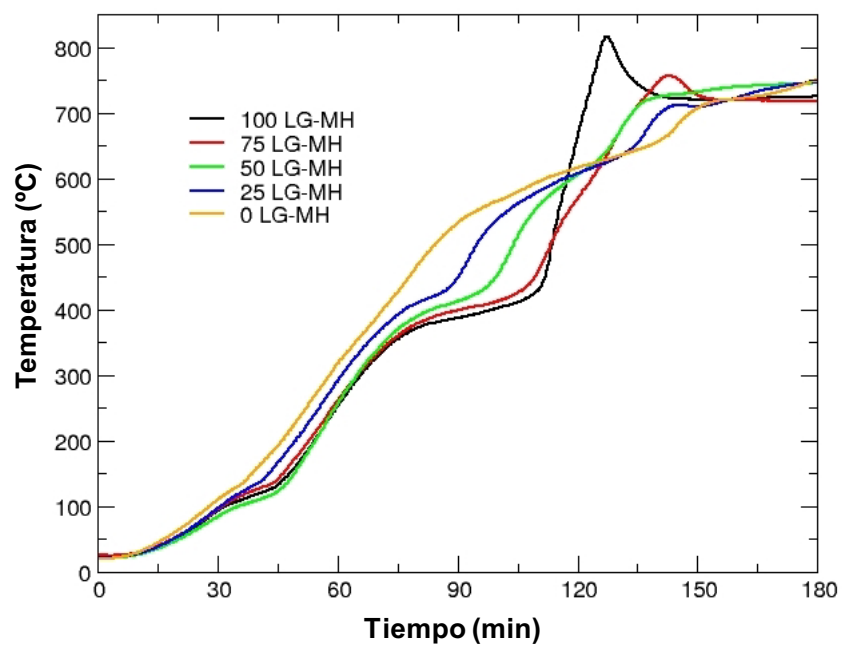


Figura 5.17 *Temperatura interna frente al tiempo de las muestras ensayadas bajo programa lento en el horno tubular*

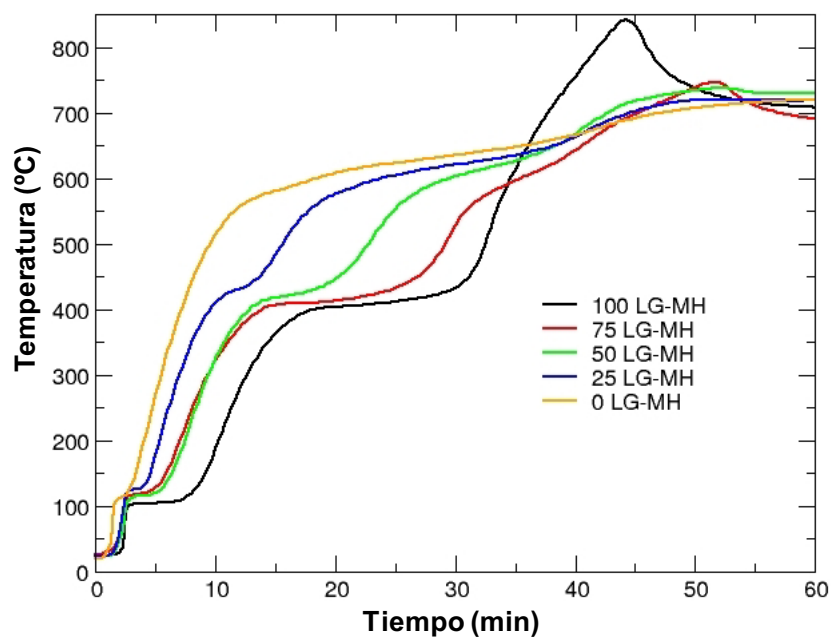


Figura 5.18 *Temperatura interna, como en la Figura 5.17, pero para programa rápido*

Puede describirse que tanto para el ensayo de programa lento como para el programa rápido, cerca de los 100 °C se aprecia el primer *plateau* que se corresponde con la evaporación de agua. Como puede observarse éste es mayor en las formulaciones con mayor porcentaje de LG-MH, debido a la elevada relación W/C, así como por la porosidad y superficie específica del propio subproducto LG-MH (ver capítulo anterior). Próximo a los 400 °C, se muestra un segundo *plateau*, correspondiente a la descomposición de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que proviene de LG-MH. Así, el incremento de dicho *plateau* va asociado al aumento del porcentaje de LG-MH en las formulaciones. Respecto al MgCO_3 , al estar presente en ambos subproductos, aunque en mayor cantidad en el LG-MC, es de esperar que el *plateau* alrededor de 600 °C sea más notable para las formulaciones con mayor porcentaje de LG-MC. Aunque debería presentarse en todas las formulaciones, no se observa para la 100LG-MH. Esta ausencia se debe a la reacción exotérmica detallada en el capítulo anterior al realizar los ensayos térmicos en atmósfera de aire y atribuida a la combustión de petrocake retenido en el subproducto LG-MH. En este sentido, puede observarse en los ensayos realizados en el horno tubular que la exotermia observada no sólo hace desaparecer el *plateau* de descomposición de MgCO_3 , sino que además produce un incremento significativo de la temperatura para las formulaciones 100LG-MH, y algo menor para las 75LG-MH. Sin embargo, las formulaciones 50LG-MH e inferiores en porcentaje de LG-MH, no muestran un aumento de temperatura. Este comportamiento corrobora lo observado en la Figura 5.9, donde la adición de LG-MC en sustitución de LG-MH mitiga la exotermia observada para la Mezcla 1 (ver Tabla 5.6). Este comportamiento pone de manifiesto la necesidad de emplear el LG-MC para disminuir o incluso mitigar por completo el aumento de temperatura interna observado en los morteros ensayados con mayor porcentaje de LG-MH (Figura 5.17).

Por otro lado, cabe destacar que aunque los programas llevados a cabo no permiten alcanzar suficiente temperatura para observar la descomposición térmica del $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sería de esperar observar un nuevo *plateau* por

encima de los 800 °C que actuaría como barrera. Asimismo, este mismo argumento sería válido para el CaCO_3 proveniente del LG-MH. Sin embargo, no tiene sentido realizar el estudio a tan elevadas temperaturas, dado que el cemento ya se ha deteriorado en demasía y el mortero deja de actuar como elemento de protección pasiva.

Tanto en la Figura 5.17 como en la Figura 5.18 puede apreciarse que las formulaciones con elevados porcentajes de LG-MH se comportan mejor a bajas temperaturas, mientras que los morteros con alto contenido en LG-MC mejoran el comportamiento a elevadas temperaturas, corroborando la necesidad de emplear ambos subproductos para obtener un mejor comportamiento térmico. Con la intención de evaluar y cuantificar este efecto, se ha determinado el tiempo requerido en cada formulación para llegar a unas temperaturas determinadas y fijas. El resultado de esta evaluación se ha llevado a cabo únicamente para el programa rápido, dado que se asemeja más a un fuego real y por lo tanto permite observar mejor el efecto de protección pasiva. El resultado obtenido se muestra en la Figura 5.19, donde puede observarse que hasta los 600 °C el tiempo requerido para alcanzar la temperatura de estudio crece al aumentar el porcentaje de LG-MH, lo que significa un mejor comportamiento como morteros de protección pasiva frente al fuego. Por contra, por encima de los 600 °C, el decrecimiento en las curvas indica un mejor comportamiento para porcentajes bajos de LG-MH. Así, considerando el total del rango de temperaturas estudiado, las formulaciones 50LG-MH y 75LG-MH son las que mejor compromiso presentan para la aplicación de protección frente al fuego.

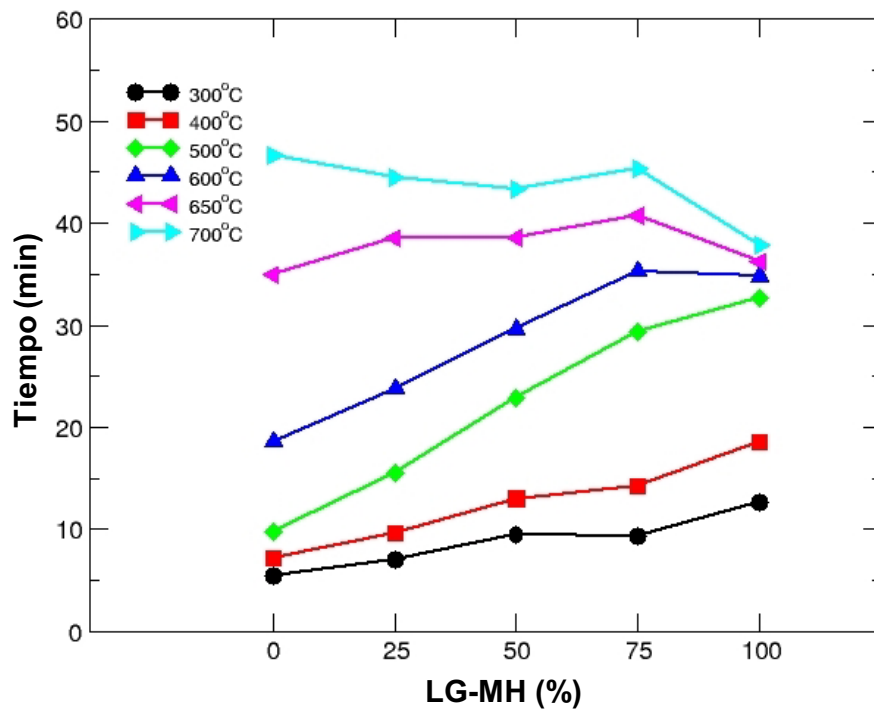


Figura 5.19 Tiempo al cual se alcanzan determinadas temperaturas al aumentar el porcentaje de LG-MH

5.2.2.2.2 Análisis termogravimétricos y calorimétricos

Como medida complementaria a la información extraída del ensayo en horno tubular, se ha decidido realizar también ensayos de ATG y de señal DSC-DTA de los morteros curados. Para ello ha sido necesario molturar los morteros objeto de estudio con un mortero de ágata hasta tamaño no granular e impalpable. El ensayo se ha realizado en un equipo SDT Q600 de TA Instruments. Éste ha consistido en utilizar una cantidad de muestra de 25.0 ± 0.5 mg, en atmósfera de aire con un caudal de gas de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, equilibrando la temperatura a $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y realizando una rampa de calentamiento a $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ hasta $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

En la Figura 5.20 se presenta el resultado obtenido para los morteros 100LG-MH, 50LG-MH y 0LG-MH. No se ha pretendido en este caso cuantificar, sino simplemente complementar la información y además justificar la necesidad de

llegar a un compromiso en la dosificación de ambos subproductos para obtener mejores propiedades térmicas. Como era de esperar, en dicha figura puede observarse que cuanto mayor es el porcentaje de LG-MH en el mortero, menor es la pérdida de masa total, en concordancia con los resultados obtenidos en los análisis ATG descritos para ambos subproductos en el capítulo anterior. Destacar que en el rango de temperaturas correspondiente a la descomposición del $\text{Mg}(\text{OH})_2$, entre 350 y 450 °C aproximadamente, se observa que la pérdida de masa está directamente relacionada con el porcentaje de LG-MH que contiene cada mortero estudiado. Este mismo argumento es igualmente válido para las descomposiciones de MgCO_3 y $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, directamente relacionadas con un mayor porcentaje de LG-MC.

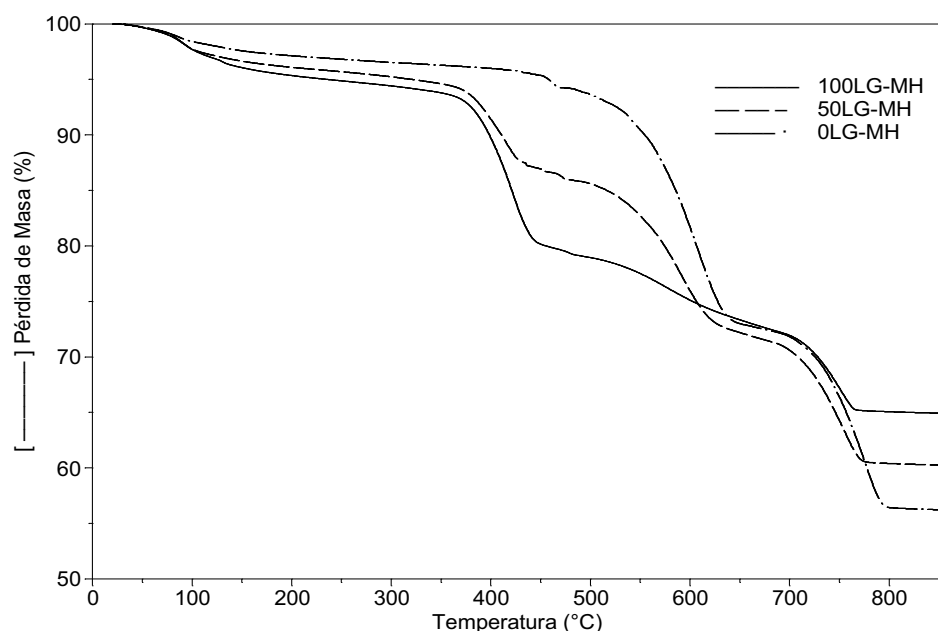


Figura 5.20 ATG de los morteros 100LG-MH, 50LG-MH y 0LG-MH, en aire a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Dado que los resultados mostrados en la Figura 5.20 son los obtenidos a partir de los morteros formulados, cabría esperar una pérdida de masa debida a la descomposición de la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), proveniente del cemento Portland. Esta pérdida es prácticamente inapreciable en dicha figura. Sin embargo en la Figura 5.21, puede observarse un pico endotérmico (hacia abajo), en todos los

morteros representados, a una temperatura cercana a los 450 °C, el cual puede atribuirse a la portlandita (representación aumentada en dicha figura).

En la Figura 5.21 puede observarse de nuevo el efecto que produce la mezcla de LG-MH y LG-MC, en los morteros formulados. Como se aprecia, el mortero 100LG-MH presenta un pico exotérmico (hacia arriba) alrededor de 600 °C, debido al contenido en petrococo, tal y como ya se ha mencionado con anterioridad. Sin embargo, el mortero 0LG-MH, presenta un pico endotérmico aproximadamente a esa misma temperatura. Y como era de esperar, 50LG-MH no presenta pico exotérmico. En este caso, la presencia de LG-MC mitiga la descomposición exotérmica del petrococo, siendo el resultado final en el mortero un comportamiento endotérmico en este intervalo de temperaturas.

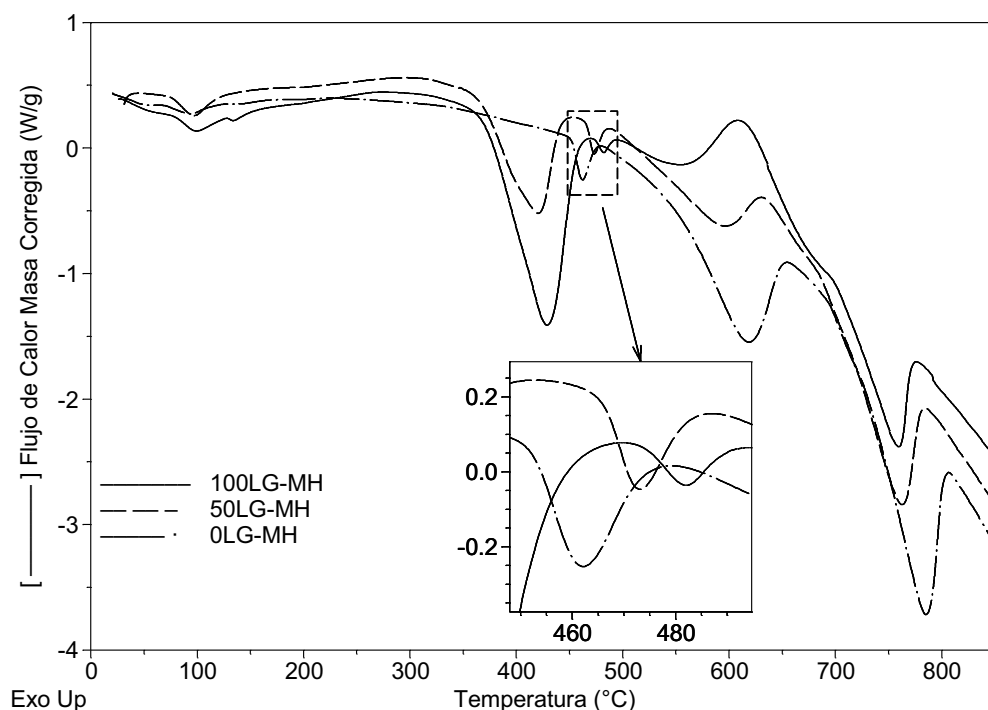


Figura 5.21 Señal DSC-DTA de los morteros 100LG-MH, 50LG-MH y 0LG-MH, en aire a 10 °C·min⁻¹

5.2.2.2.3 Ensayo del comportamiento térmico en placa

Para la realización de este ensayo se ha empleado un sistema de puerta supletoria que sustituye la puerta del horno, donde se colocan las probetas en forma de placa mostradas con anterioridad en la Figura 5.11. La disposición del ensayo se presenta en la Figura 5.22.

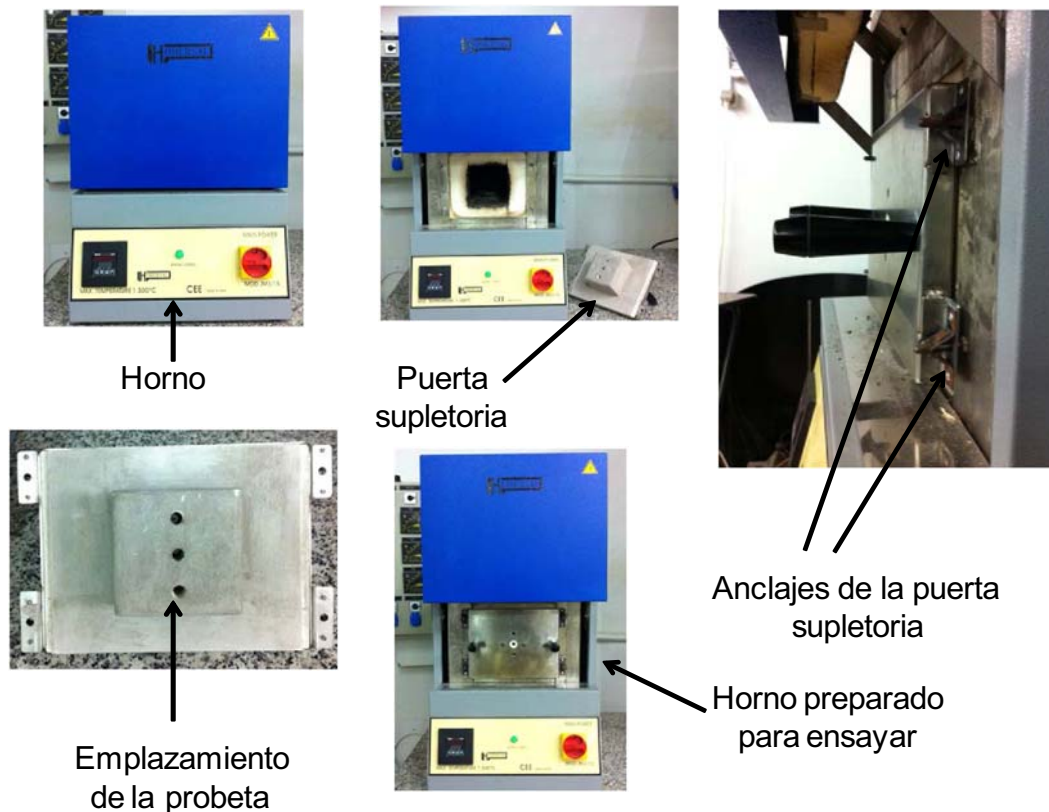


Figura 5.22 Horno, puerta supletoria y disposición del ensayo térmico en placa

Dichas probetas son las mismas sobre las cuales se ha realizado con anterioridad las medidas de conductividad térmica, dado que dicho ensayo no es destructivo ni modifica las propiedades de las mismas. El ensayo consiste en someter a las placas a la curva normalizada de fuego²³. El comportamiento del material durante el ensayo se ha evaluado midiendo la diferencia de temperatura entre la cara expuesta a la fuente de calor y la opuesta en condiciones ambientales. Para ello se ha empleado dos termopares tipo K, uno situado en la cara expuesta al horno, y el otro en la cara no expuesta. Se han

adquirido los datos mediante un dispositivo *Data Logger* en continuo. Los resultados, se muestran en la Figura 5.23. En dicha figura se muestra la curva normalizada de la temperatura interior del horno; es decir, la temperatura a la que se somete la cara expuesta. Mientras que el resto de curvas representan la temperatura obtenida por el termopar situado en la cara no expuesta (cara exterior al horno). Este ensayo pretende simular el efecto barrera de los morteros al ser sometidos a temperatura, pudiéndose estimar el comportamiento del mortero en caso de emplearse como mortero de revoco aplicado sobre un elemento estructural. Los resultados coinciden y complementan la información obtenida hasta el momento mediante las otras técnicas empleadas. Así, se puede concluir que en todos los casos, con un espesor de 25 mm se consigue retardar el aumento de la temperatura entre las caras. Si establecemos como temperatura de estudio 400 °C, temperatura a la que aproximadamente comienza a descomponer térmicamente el material, observamos que la formulación 0LG-MH es la que menor tiempo tarda en alcanzar los 400 °C, siendo éste de 20 min. Sin embargo, para la formulación 100LG-MH se consigue un tiempo aproximado de 40 min, estando el resto de formulaciones entre ambos. Además, se precisa de un aceptable mantenimiento de la estabilidad mecánica. En este caso son las formulaciones 0LG-MH y 25LG-MH las que mejor estabilidad presentan después de someter las probetas a dicho ensayo. Al observar este buen compromiso entre estabilidad mecánica y comportamiento frente a un foco de elevada temperatura, es posible plantear la posibilidad del empleo de dichas formulaciones para el desarrollo de placas prefabricadas destinadas a la protección frente al fuego en caso de incendio³⁰.

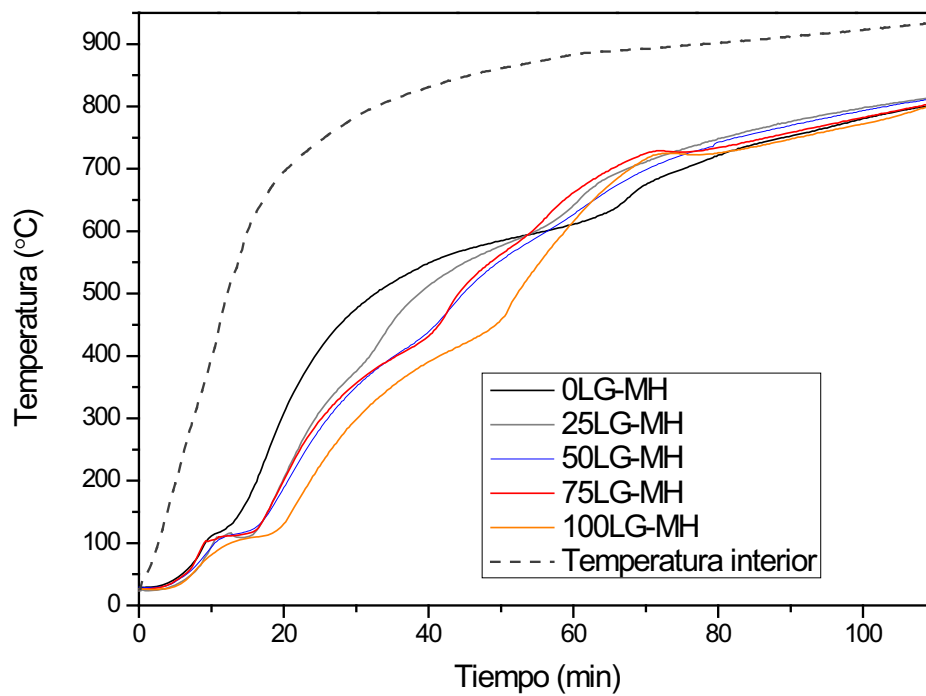


Figura 5.23 Ensayo de aislamiento térmico de los morteros en forma de placa

La Figura 5.24 muestra, a modo de ejemplo, las placas en las que se observa una mejor estabilidad mecánica tras haber sido sometidas al ensayo.

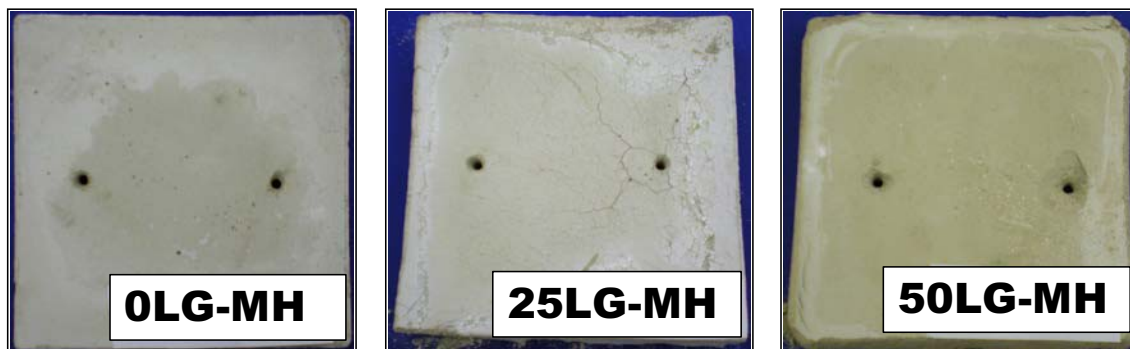


Figura 5.24 Fotografías de las placas tras el ensayo de aislamiento térmico, de las formulaciones 0LG-MH, 25LG-MH y 50LG-MH

5.2.2.3 Caracterización microscópica

A partir de los resultados obtenidos, tanto mecánicos como térmicos, se ha creído oportuno realizar una caracterización microscópica mediante SEM para evaluar la unión entre los áridos empleados y el conglomerante, con el fin de complementar la información obtenida. Con este propósito, se ha empleado un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200. Para ello se han empleado los restos obtenidos de las probetas después de los pertinentes ensayos mecánicos. La caracterización se ha realizado en condiciones de bajo vacío y sin necesidad de recubrir las probetas, empleando un voltaje de aceleración de 20 kV y siendo la distancia de trabajo del detector de electrones secundarios la que se muestra en cada micrografía en el apartado *WD*.

En primer lugar se muestran las figuras correspondientes a los morteros formulados como 100LG-MH. La Figura 5.25 muestra el aspecto general del mortero 100LG-MH, y se observa una cierta descohesión o pobre unión del material.

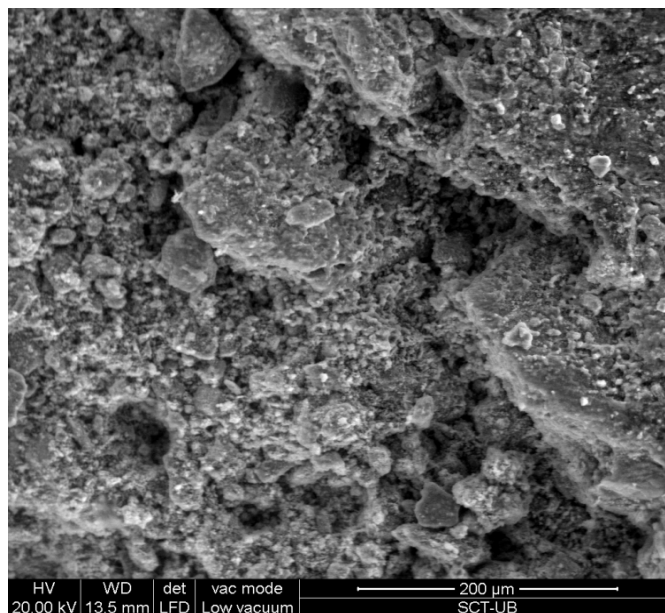
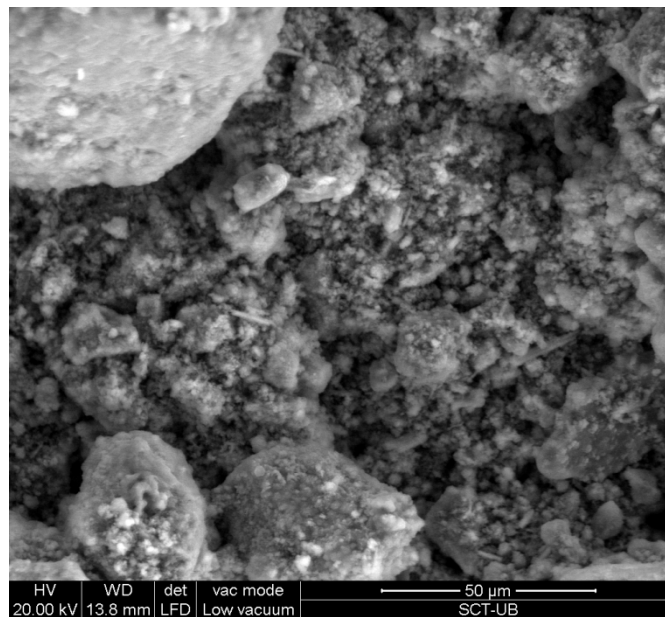


Figura 5.25 Micrografía SEM del aspecto general del mortero 100LG-MH

Para elucidar esa descohesión se presenta en la Figura 5.26 una micrografía de la misma zona de estudio, pero a más aumentos, donde puede confirmarse de forma más evidente la descohesión. Ésta puede atribuirse a la utilización de una elevada cantidad de agua para obtener la consistencia deseada. El agua en exceso queda retenida en la superficie de las partículas del LG-MH, saturándola y dificultando la unión con el conglomerante.



**Figura 5.26 Micrografía SEM aumentada del mortero
100LG-MH**

El estudio del mortero 0LG-MH (Figura 5.27 y Figura 5.28), muestra que éste presenta menor porosidad y mejor cohesión que el mortero 100LG-MH. Tal y como se observa en la Figura 5.28 las partículas de LG-MC parecen encontrarse embebidas en la matriz conglomerante, si bien es cierto que pueden observarse algunos poros, típicos de la oclusión de aire durante el amasado.

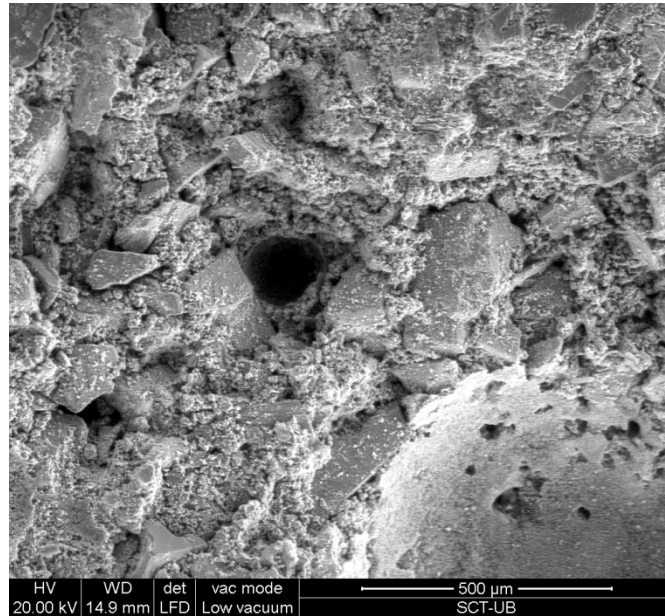


Figura 5.27 Micrografía SEM del aspecto general del mortero 0LG-MH

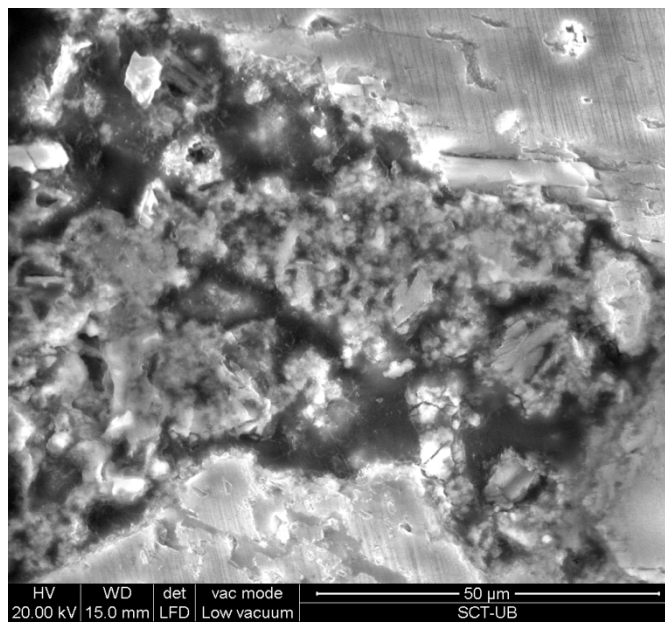


Figura 5.28 Micrografía SEM aumentada del mortero 0LG-MH

Se presentan también dos micrografías del mortero 50LG-MH (Figura 5.29 y Figura 5.30). En estas figuras se pone de manifiesto la distinta unión que muestra LG-MH y LG-MC con el conglomerante. Así, se observa en ambas

figuras que las partículas más angulosas (LG-MC) se encuentran perfectamente ligadas a la matriz cementosa. En cambio, las partículas esféricas (LG-MH), en general, se encuentran simplemente situadas, pero no ligadas en la matriz. Este tipo de comportamiento, también se encuentra detallado en la bibliografía con otro tipo de áridos, y se atribuye a la facilidad de formar una red entrecruzada mediante partículas angulosas o en forma de agujas, mejorando así las propiedades mecánicas de los morteros²².

Así, como se desprende de las distintas micrografías observadas, la unión del LG-MH con la matriz cementosa es menos fuerte que la que presenta el LG-MC, justificándose los valores obtenidos en el ensayo de compresión realizados en apartados anteriores.

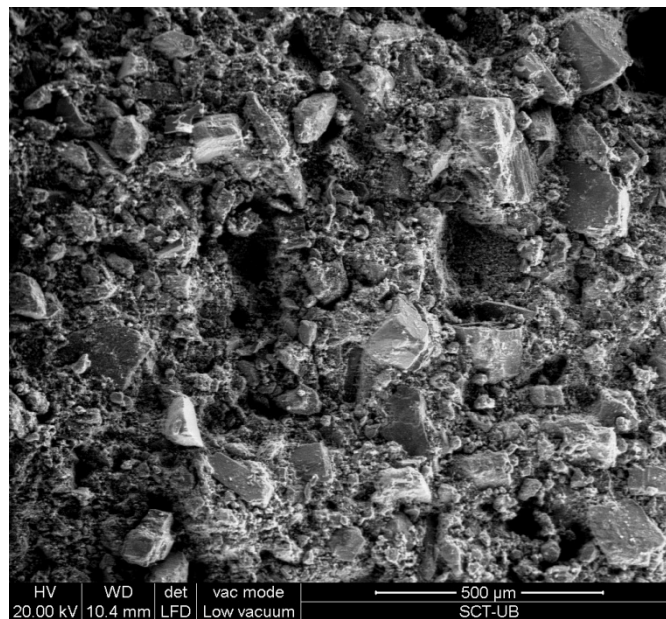
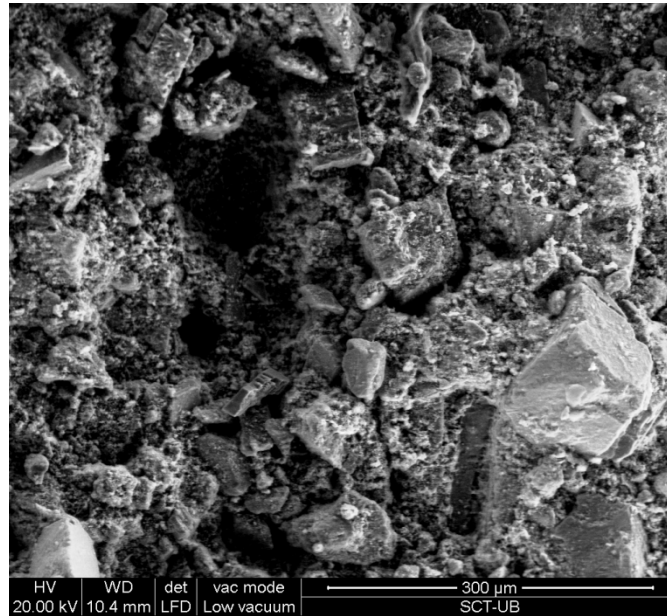


Figura 5.29 Micrografía SEM del aspecto general del mortero 50LG-MH



**Figura 5.30 Micrografía SEM aumentada del mortero
50LG-MH**

5.3 FORMULACIONES CON OTROS ÁRIDOS COMERCIALES Y ESTUDIO COMPARATIVO CON OTROS MORTEROS RESISTENTES AL FUEGO

En el presente apartado se plantea un estudio comparativo entre los morteros formulados con los subproductos de magnesio descritos en el presente capítulo y otros morteros destinados a la protección pasiva frente al fuego (PPF). Con este propósito se ha diseñado un mortero formulado con vermiculita, que tal y como se ha comentado con anterioridad, es un árido que mejora las propiedades frente al fuego. Además, se ha sometido a estudio el mortero comercial destinado a la protección pasiva frente al fuego, Pyrok, de la empresa Perlita y Vermiculita, S.L, previamente descrito.

5.3.1 FORMULACIONES ESTUDIADAS

En el siguiente apartado, se detallará la estrategia y el procedimiento seguido en la formulación y dosificación de los morteros estudiados.

5.3.1.1 Procedimiento de amasado

En aquellos casos que ha sido posible se ha seguido el procedimiento establecido en el apartado 5.2.1.1. Para el mortero Pyrok no ha sido posible seguir dicho procedimiento dado que se trata de un producto dosificado en seco y, por lo tanto, ha sido necesario adaptar el procedimiento. Para ello se ha detenido la amasadora para simular la adición de los áridos en el tiempo correspondiente. Sin embargo, el resto de parámetros han sido los mismos para todos los casos, siguiendo así el protocolo descrito con anterioridad. De este modo puede considerarse que el efecto del procedimiento del amasado en las propiedades sometidas a estudio queda minimizado.

5.3.1.2 Dosificaciones y probetas

A partir de los resultados obtenidos en los apartados anteriores del presente capítulo, se puede concluir que la formulación que cumple con un mejor compromiso de comportamiento al fuego y propiedades mecánicas es la 50LG-MH. Sin embargo, la formulación con mejor comportamiento al fuego es la 100LG-MH. Así, en el presente apartado se han formulado dos nuevas dosificaciones con el propósito de compararlas con las formulaciones seleccionadas a partir de los resultados obtenidos. La primera consta del mismo cemento Portland detallado en el apartado 5.1.1 y vermiculita como carga mineral, a este mortero se le referencia como MV. Mientras que la segunda se trata del mortero comercial Pyrok.

Destacar que ambas dosificaciones se han desarrollado fijando el mismo valor de consistencia que en el apartado 5.2.1.2, siguiendo de este modo los mismos criterios establecidos. Para todas las formulaciones estudiadas, se ha considerado un valor de consistencia según la mesa de sacudidas de 180 a 200 mm, según la normativa EN 1015-3:2007²¹.

En la Tabla 5.10 se muestra las nuevas dosificaciones sometidas a estudio en el presente apartado. En dicha tabla se muestra la relación cemento:árido

(C/A), así como el árido empleado y la relación agua:cemento (W/C). Destacar que tal y como se ha comentado con anterioridad, para el caso del mortero formulado con vermiculita, debido a la baja densidad de ésta ha sido necesario realizar la dosificación en p/v (peso:volumen). Por otro lado, para el mortero Pyrok la relación (W/C) en realidad es agua:mortero* (ver Tabla 5.10), dado que éste ya se encuentra dosificado como mortero seco en forma de saco de 20 kg. Por este mismo motivo la relación (C/A) y los áridos se han indicado como Pyrok en dicha tabla. Asimismo, se referencia a dicho mortero como Pyr una vez ha sido añadida el agua, para diferenciarlo del mortero dosificado seco.

Tabla 5.10 Dosificaciones de los morteros comparativos

Mortero	(C/A)	Árido	(W/C)
MV	0.417 (p/v)	V	1.16 (p/p)
Pyr	Pyrok	Pyrok	1.20 (p/p)*

Como puede observarse, la relación (W/C) depende de los áridos empleados para adquirir la consistencia deseada, dado que éstos pueden absorber parte del agua empleada en el amasado.

Para la evaluación de las propiedades, se han realizado dos tipos de probetas. Probetas prismáticas de 40x40x160 mm para la determinación de las propiedades mecánicas a temperatura ambiente, según UNE-EN 196-1²⁰. Además, se han realizado probetas cilíndricas de 41 mm de diámetro y 50 mm de alto para someterlas a los ensayos al fuego, así como para la evaluación de la resistencia a compresión después del ensayo térmico según la curva de calentamiento de la normativa UNE-EN ISO 1182²³. Del mismo modo que en los apartados anteriores, durante la preparación de cada una de las probetas cilíndricas, un termopar de tipo K ha sido colocado en su punto central. Ambos

tipos de probetas se encuentran representados en la Figura 5.11, en la parte central y superior, respectivamente.

5.3.1.3 Procedimiento de curado

Para los distintos tipos de probeta se ha seguido el mismo procedimiento de curado. Éste ha consistido en introducir los moldes con mortero fresco en una cámara de humedad, en condiciones de 20 °C de temperatura y humedad relativa del 95 %. A la edad de un día, han sido desmoldados, a excepción de Pyr, que se ha tenido que desmoldar al cabo de tres días, dado que las probetas aún estaban en estado fresco. Una vez retirados los moldes, las probetas han sido convenientemente referenciadas e introducidas en la cámara de humedad para seguir el proceso de curado, hasta la edad de 28 días desde su amasado.

Una vez cumplidos los 28 días de curado, las probetas cilíndricas se introducen en estufa durante 2 horas a 60 °C, para ensayarlas térmicamente al día siguiente. Mediante este secado, se pretende conseguir evitar que el agua retenida en los capilares y poros distorsione el comportamiento térmico de los distintos áridos empleados como carga. Para la realización de los ensayos de propiedades mecánicas no ha sido preciso este proceso de secado en estufa.

5.3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MORTEROS COMPARATIVOS

A partir de las distintas probetas realizadas, es posible realizar una exhaustiva caracterización de las distintas propiedades que se desean evaluar, así como de otras características de interés, como pueden ser la densidad y la porosidad. En el presente apartado se detallan los resultados obtenidos, así como el procedimiento seguido en los distintos ensayos realizados. A modo comparativo se muestran los resultados obtenidos con anterioridad para las formulaciones 50LG-MH y 100LG-MH, dado que son las que presentan mejor compromiso entre las propiedades mecánicas y térmicas estudiadas, y mejor comportamiento térmico, respectivamente.

5.3.2.1 *Propiedades físicas a temperatura ambiente*

De las distintas formulaciones que se presentan en la Tabla 5.10, se han estudiado las propiedades mecánicas a temperatura ambiente, tanto de flexo-tracción como de compresión a la edad de 28 días. El ensayo se ha realizado según normativa EN 196-1²⁰, mediante una máquina MUTC-200 de Incotecnic. Tal y como ya se ha comentado con anterioridad, debido a la naturaleza de los morteros y a sus posibles aplicaciones, se hace más hincapié en los resultados de compresión.

5.3.2.1.1 *Ensayos de flexo-tracción*

Mediante el ensayo por triplicado de cada formulación, se han obtenido como resultados promedio de resistencia a flexo-tracción (R_f) los mostrados en la Figura 5.31 para los morteros Pyr y MV. Se muestra además el intervalo de valores obtenido para cada formulación en forma de barras de error.

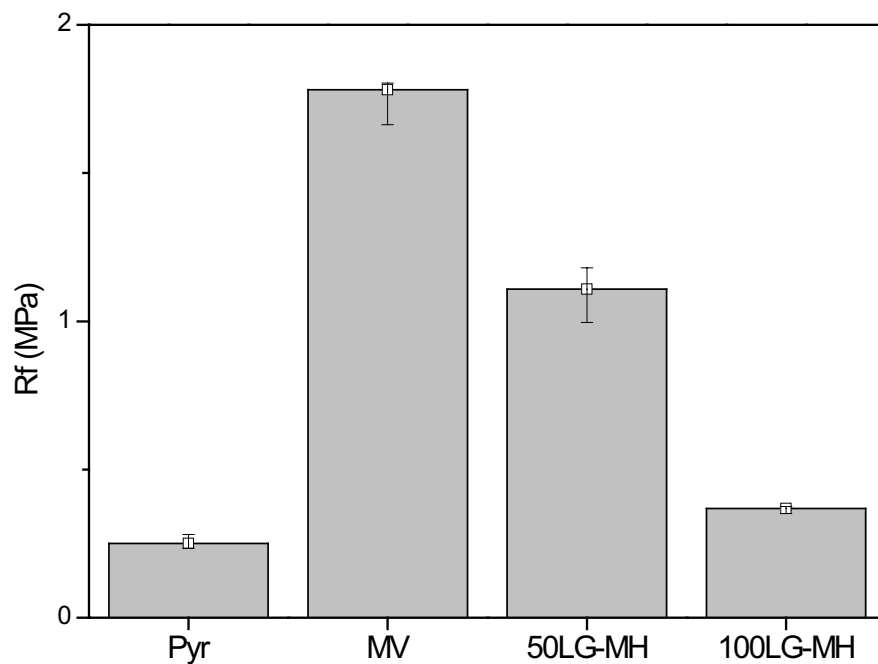


Figura 5.31 Comparativa de la resistencia a flexo-tracción a 28 días, promedio (columnas) y rango de valores mínimo y máximo (barras)

En la misma Figura 5.31 puede apreciarse que el mortero con mejor comportamiento a flexo-tracción es el MV, mientras que el mortero Pyr es el que peor propiedades presenta. El comportamiento a flexo-tracción que presenta MV puede atribuirse a que la vermiculita aporta flexibilidad a los morteros.

Así, puede concluirse que los morteros formulados con subproductos de magnesio presentan unos valores intermedios a los dos morteros de referencia.

5.3.2.1.2 Ensayos de compresión

Este ensayo se realiza sobre 6 probetas de cada formulación, resultantes de las 2 mitades obtenidas de cada una de las 3 probetas ensayadas a flexo-tracción. A partir del ensayo realizado, se obtiene la resistencia a compresión (R_c) promedio de los 6 ensayos pertinentes. Los resultados promedios, así como el rango de valores obtenidos, se muestran en la Figura 5.32.

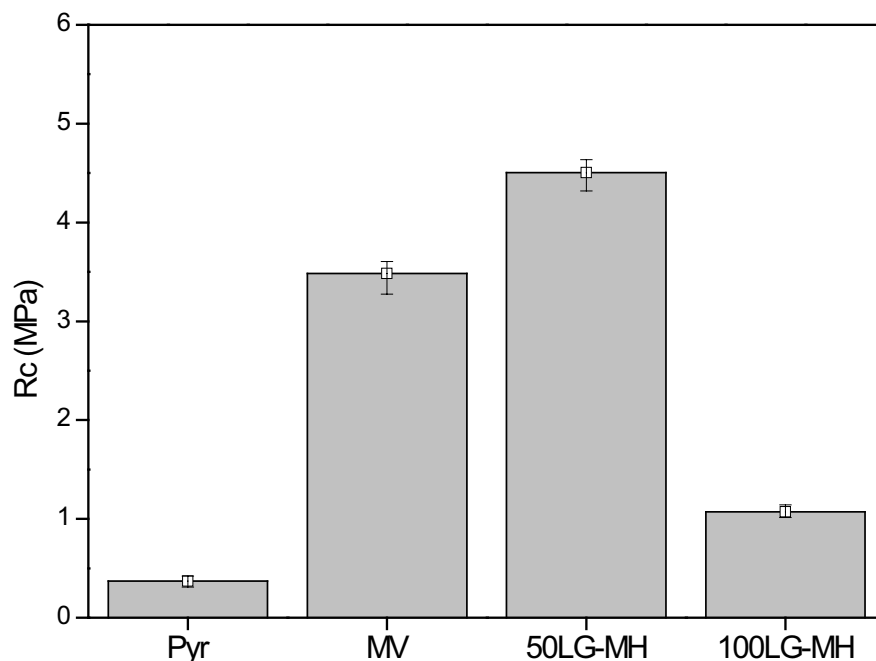


Figura 5.32 Comparativa resistencia a compresión a 28 días, promedio (columnas) y rango de valores mínimo y máximo (barras)

Del presente estudio puede apreciarse que el mortero 50LG-MH es el que presenta mayor Rc. Sin embargo, el mortero que presenta peor Rc es el mortero comercial Pyr. De hecho para morteros destinados al revestimiento de estructuras metálicas, puede no ser necesario un valor de Rc demasiado elevado. No obstante, un valor de Rc más elevado puede permitir su empleo en otro tipo de aplicaciones, como por ejemplo paneles aislantes⁶.

A pesar que cabe considerar que las formulaciones de los morteros comparativos no contienen la misma cantidad de material conglomerante, de este estudio puede concluirse también que al emplear vermiculita como carga mineral en morteros, se obtienen valores de propiedades mecánicas a compresión óptimos, a pesar de tratarse de un material de baja densidad, pudiendo considerarse así su uso para morteros de revoco.

5.3.2.1.3 Densidad y porosidad

Dado que el mortero Pyrok es un mortero comercial y se dispone por lo tanto de su densidad ($0.55\text{-}0.60\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)³¹ y que ésta es mucho más baja que el resto de morteros desarrollados en la presente tesis doctoral, no se ha sometido a dicho estudio el mortero referenciado como Pyr. Sin embargo, dado que el mortero MV ha sido desarrollado en la presente tesis doctoral se ha creído oportuno realizar la determinación de su porosidad según normativa UNE 83312-90²⁷, basada en el Principio de Arquímedes. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.11. Si se comparan estos valores con los obtenidos para 100LG-MH y 50LG-MH (ver Tabla 5.8), puede concluirse que MV presenta muy baja densidad y además una muy elevada porosidad. Este hecho se debe a la presencia de vermiculita y a la porosidad generada en la masa aglutinante, tal y como se detalla más adelante mediante el estudio de SEM de MV.

Tabla 5.11 Densidad y porosidad de MV

Mortero	Densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Porosidad (%)
MV	1.4	65

Recordar en este punto que el mortero 50LG-MH presenta una elevada densidad debido a las cargas empleadas como áridos (ver capítulo 4), y esto puede ser mejorado mediante la adición de áridos ligeros y/o aditivos, tal y como se ha comentado con anterioridad. Un valor bajo de densidad permite obtener un producto lo suficientemente ligero como para que no se desmorone en caso de revestir una estructura si se consigue una buena adhesión a ésta. Así, se considera la densidad del mortero endurecido como un parámetro a tener en cuenta y a optimizar para las formulaciones que contienen subproductos de magnesio. A tal efecto, tal y como se detalla más adelante, se han reformulado y replanteado nuevas formulaciones considerando el empleo de vermiculita para aligerar los morteros formulados con subproductos de magnesio.

5.3.2.2 Propiedades térmicas

En este apartado, se detallan los resultados de las formulaciones presentadas en la Tabla 5.10, en cuanto a comportamiento frente a elevadas temperaturas se refiere. Asimismo, igual que en los anteriores apartados, se muestra como comparativa el comportamiento de los morteros 50LG-MH y 100LG-MH. Sin embargo, en este caso no se emplean los resultados mostrados con anterioridad para dichas dosificaciones, sino que se ha realizado el ensayo de nuevo con la finalidad de minimizar el efecto de posibles variaciones de temperatura en el laboratorio (invierno/verano).

5.3.2.2.1 *Ensayo normalizado en horno tubular*

Se han sometido las formulaciones a dos programas distintos de calentamiento, uno lento y otro rápido, siendo el procedimiento seguido el indicado anteriormente en el apartado 5.2.2.2.1.

En la Figura 5.33 se muestran las medidas de temperatura internas obtenidas del ensayo lento en el horno tubular para los morteros MV y Pyr, así como de los morteros 50LG-MH y 100LG-MH nuevamente ensayados. De este ensayo

se desprende que aquella medida que aparece más a la derecha es la que mejor se comporta frente a la temperatura, dado que necesita más tiempo para alcanzar una temperatura determinada.

De la observación de la Figura 5.33 puede concluirse que, en general, el mortero que precisa mayor tiempo para alcanzar una determinada temperatura interna es el 100LG-MH. Sin embargo, esto no sucede en todo el rango de temperaturas y tiempos. Esto es, el mortero 100LG-MH presenta mejor comportamiento que el resto en el rango de temperaturas comprendido entre 350 °C y 700 °C, aproximadamente. Este comportamiento es atribuible a la descomposición del LG-MH en dicho rango, que tal y como se ha descrito en el capítulo anterior se debe a la descomposición endotérmica del $\text{Mg}(\text{OH})_2$, alrededor de los 400 °C, haciendo que el mortero 100LG-MH exhiba un gran *plateau* a dicha temperatura. Sin embargo, el mortero MV es el que mayor tiempo necesita para alcanzar los 350 °C, siendo el que mejor comportamiento presenta hasta dicha temperatura. Este comportamiento se debe a que, MV exhibe un *plateau* a una temperatura cercana a los 100 °C debido a la pérdida de agua observada en el estudio ATG (Figura 5.4). Este *plateau* es el responsable del buen comportamiento que muestra esta formulación hasta los 60 minutos aproximadamente, dado que la vermiculita es un material capaz de almacenar agua. El agua retenida se evapora y se transporta hacia el interior del material, que se encuentra más frío, produciéndose su condensación. La repetición sucesiva del proceso de evaporación-condensación que tiene lugar desde el exterior hacia el interior del material retrasa el aumento de temperatura en el interior del mortero⁷.

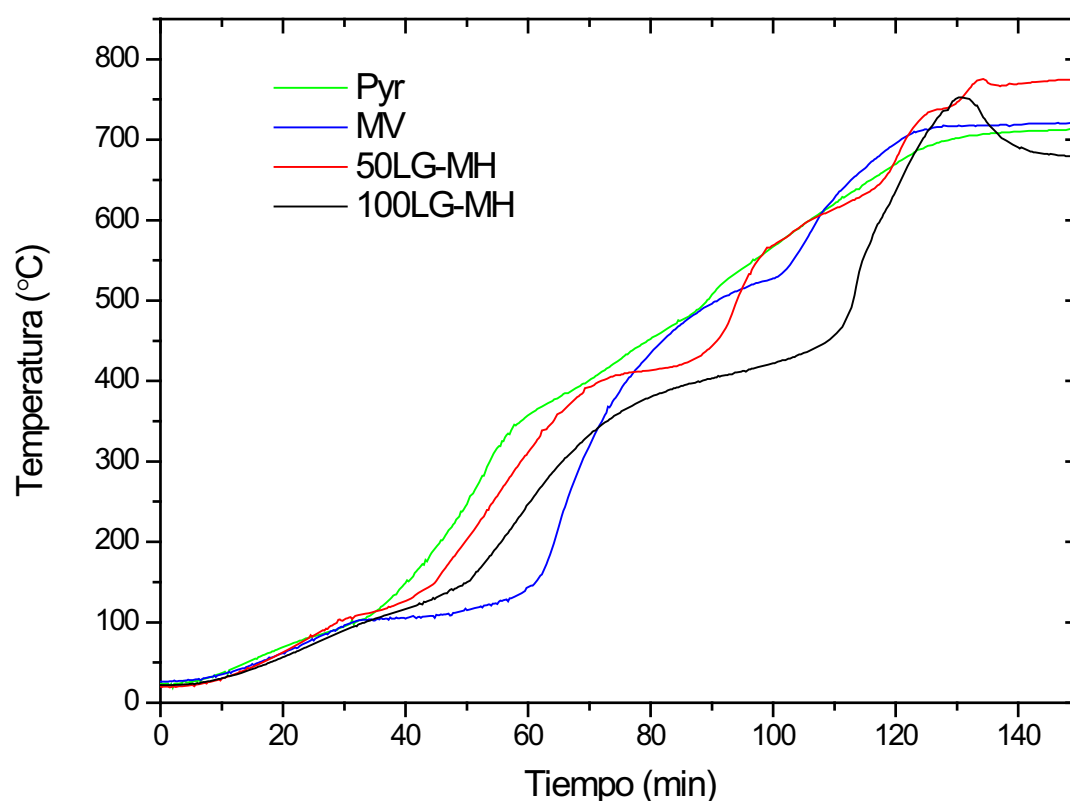


Figura 5.33 Comparativa de la temperatura interna frente al tiempo bajo el programa lento en el horno tubular

Asimismo, es posible apreciar que el mortero Pyr exhibe una mayor temperatura interna en comparación con el resto, prácticamente en todo el rango de temperaturas y tiempos estudiados. Por otro lado, el mortero 50LG-MH presenta un mejor comportamiento que Pyr, dado que la temperatura interna, para un tiempo determinado, se encuentra justo por debajo de la temperatura medida para el mortero Pyr. Sin embargo, ésta se encuentra por encima de 100LG-MH y MV, pudiendo concluirse en general que 50LG-MH mantiene un comportamiento térmico intermedio en comparación con el resto de formulaciones estudiadas y que este comportamiento es atribuible a los *plateaus* de descomposición de los distintos compuestos provenientes de los subproductos LG-MC y LG-MH. En este punto cabe recordar que 50LG-MH presenta unas mejores propiedades mecánicas frente al resto de morteros estudiados.

Tal y como se ha comentado anteriormente la vermiculita puede mejorar la densidad del mortero, dado que se trata de un material de muy baja densidad. Además, tal y como se acaba de comentar puede mejorar también el comportamiento térmico del mortero 100LG-MH en el rango de temperaturas por debajo de los 400 °C. Así, se considera que un mortero formulado combinando los áridos LG-MH y V puede suponer una mejora, tanto de la densidad como del comportamiento térmico, pudiendo cubrir un mayor rango de temperaturas. Por este motivo en el presente capítulo se proponen nuevas formulaciones combinando V y LG-MH.

Además, se han realizado sobre estas mismas formulaciones ensayos térmicos con el programa rápido. Los valores de temperatura interna se muestran en la Figura 5.34.

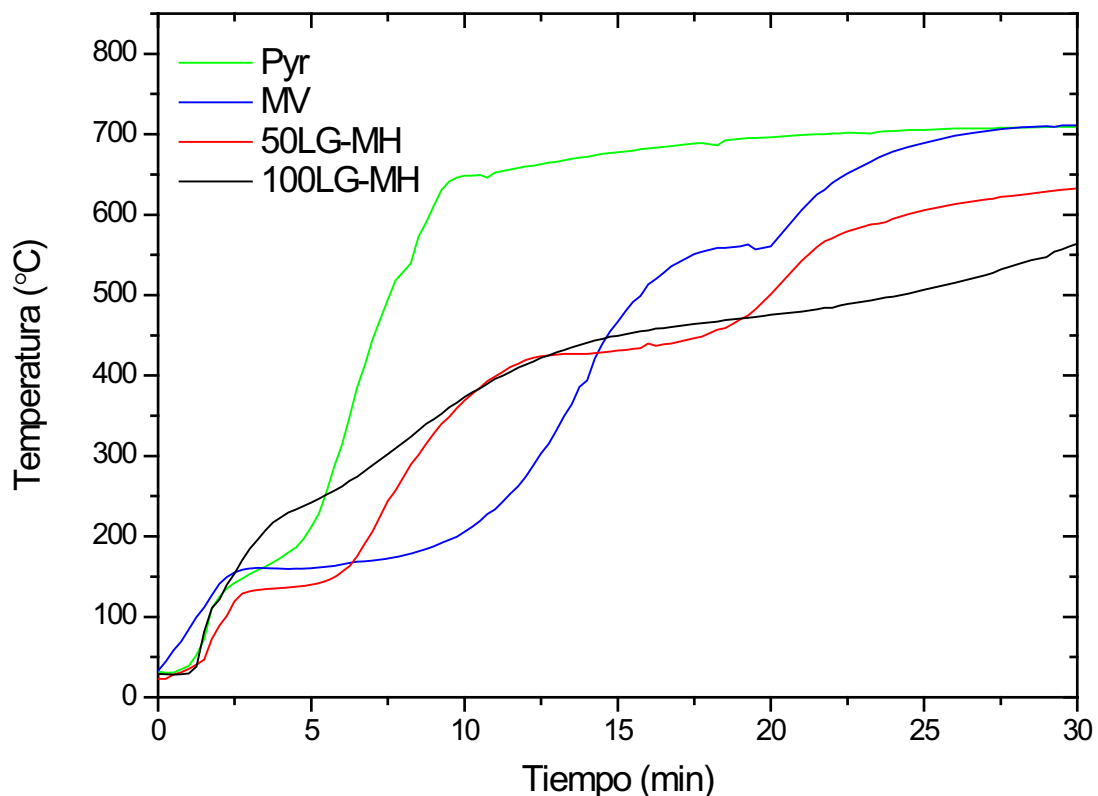


Figura 5.34 Comparativa de la temperatura interna frente al tiempo bajo el programa rápido en el horno tubular

De los resultados obtenidos en la Figura 5.34 se desprende que MV es la formulación que tarda más tiempo en alcanzar los 400 °C. La justificación de este comportamiento ya se ha descrito con anterioridad para el ensayo lento. Asimismo, destaca que Pyr alcanza rápidamente los 650 °C. Aunque los morteros formulados con subproductos de magnesio alcanzan la temperatura de 400 °C más rápidamente que el mortero MV, se puede considerar que presentan un correcto comportamiento, dado que a partir de dicha temperatura exhiben mejor comportamiento que MV y Pyr. Así, los morteros que presentan menor temperatura a los 30 min son 100LG-MH y 50LG-MH, respectivamente

5.3.2.2.2 *Ensayo de compresión posterior al ensayo térmico*

Una vez realizado el ensayo térmico en el horno tubular sobre las probetas cilíndricas, se procede a realizar el ensayo de compresión a fin de evaluar el deterioro debido al efecto de la temperatura.

Destacar que las propiedades del mortero 100LG-MH no han podido ser evaluadas debido a la pobre resistencia que han exhibido. La pobre cohesión entre el árido y el cemento explica el decrecimiento en las propiedades mecánicas, tal y como ya se ha discutido con anterioridad. Asimismo, las propiedades de Pyr tampoco han podido ser evaluadas, debido a la pérdida de propiedades mecánicas después de los distintos programas térmicos, seguramente debido a que la dosificación no se ha realizado bajo la recomendación del fabricante, sino con el objetivo de obtener una consistencia determinada y similar al resto de morteros formulados.

Las propiedades mecánicas se muestran en la Figura 5.35, donde puede apreciarse que la formulación 50LG-MH, tras ser sometida al programa lento, mantiene unas propiedades mecánicas comparables a las obtenidas en el mismo ensayo para MV. Para el programa rápido, 50LG-MH muestra un mejor comportamiento que MV. Se puede afirmar así que, para un choque térmico (programa rápido) el mortero 50LG-MH mantiene mejor las propiedades

mecánicas que MV. Recordar en este punto que el programa rápido se ha llevado a cabo con la finalidad de simular un incendio.

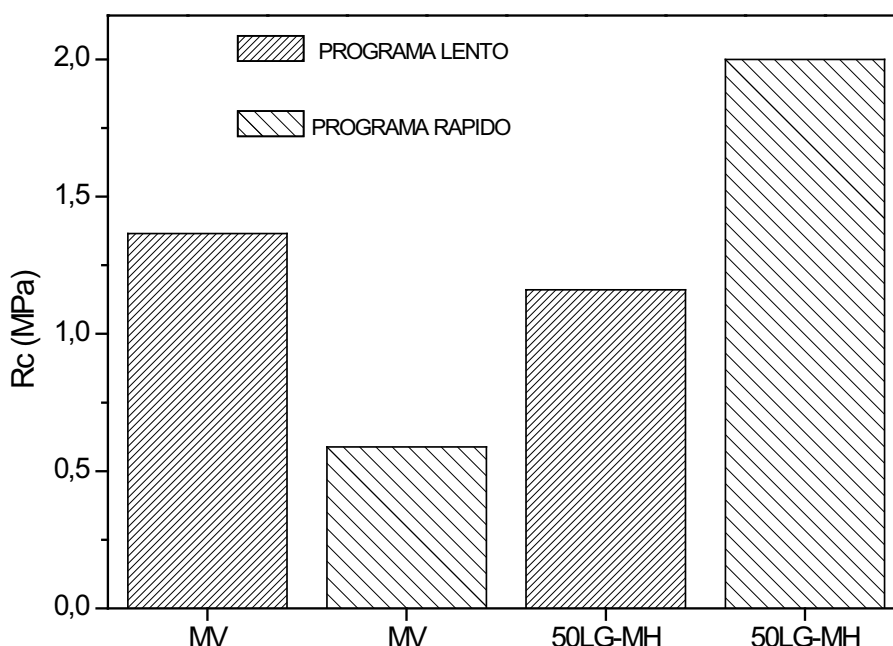


Figura 5.35 Resistencia a compresión posterior al ensayo en horno tubular

5.3.2.2.3 Análisis termogravimétrico y calorimétrico

En este apartado se detalla el ATG y el flujo de calor DSC-DTA realizado sobre los morteros Pyr y MV para discutir aquellos aspectos más relevantes y poder evaluar su comportamiento térmico. De este modo es posible comparar estos resultados con los presentados con anterioridad.

Los distintos ensayos se han realizado sobre el mortero Pyr y MV, fraguados y curados a 28 días en cámara de humedad, en las condiciones explicadas en apartados anteriores. El ensayo se ha realizado mediante un equipo SDT Q600 de TA Instruments, obteniendo del mismo ensayo el ATG y la señal de flujo de calor masa corregida, similar a una señal DSC. La preparación de la muestra para someterla a estudio, ha consistido en un molturado mecánico en mortero de ágata, hasta obtener un tamaño adecuado para el estudio. Las condiciones de ensayo han consistido en un flujo de aire de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, con

estabilización térmica a 30 °C y subida hasta 1000 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹, siendo la cantidad de muestra sometida a estudio de 28.0 ± 0.5 mg.

Los resultados obtenidos para Pyr y MV se muestran en la Figura 5.36 y Figura 5.37, respectivamente. En dichas figuras se muestra, además del valor correspondiente a cada pérdida de masa, en tanto por ciento, la integración de los picos observados de la señal DSC-DTA, indicando la temperatura inicial y la temperatura en el máximo del pico, así como el valor de energía asociado al proceso.

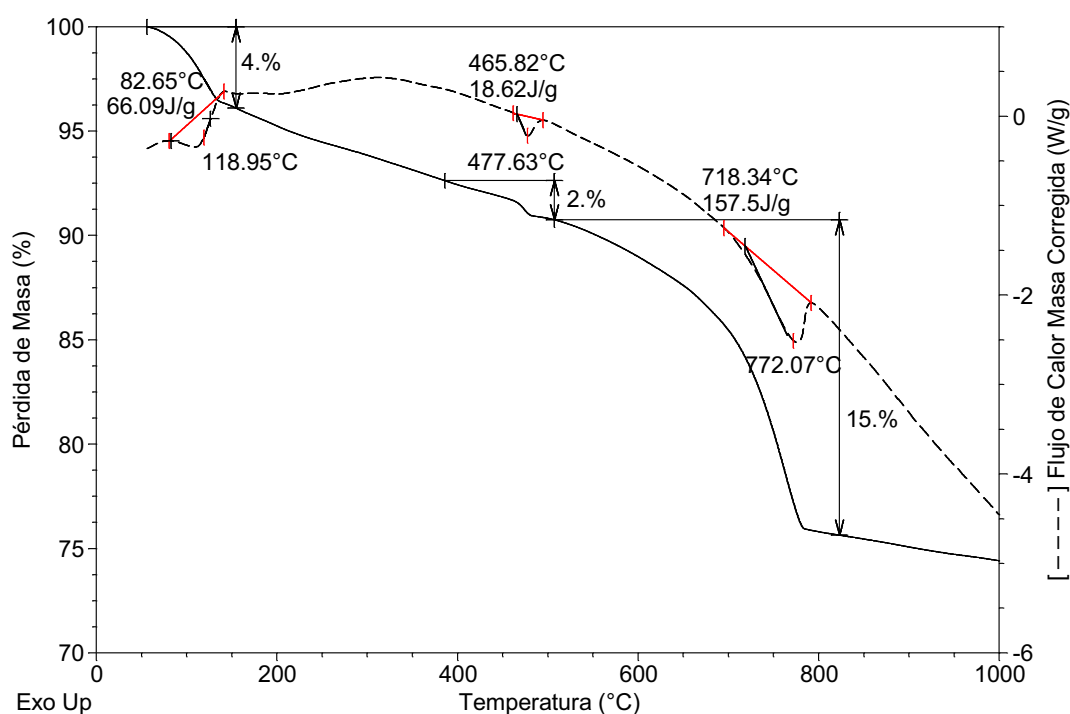


Figura 5.36 ATG (continua) y señal DSC-DTA (discontinua) del mortero Pyr en aire a 10 °C·min⁻¹

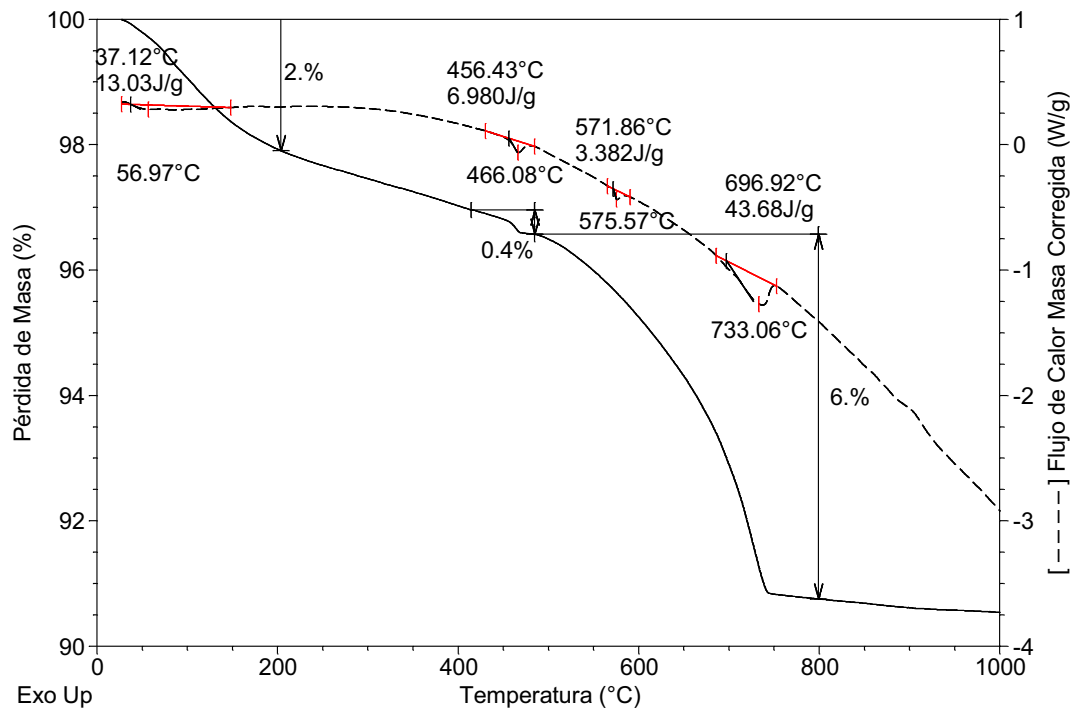


Figura 5.37 ATG (continua) y señal DSC-DTA (discontinua) del mortero MV en aire a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

En ambas figuras puede observarse una pequeña pérdida de masa alrededor de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondiente a la descomposición de la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), hecho que pone de manifiesto la presencia de cemento Portland en ambos morteros. Además, presentan una pérdida de masa entre $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, aproximadamente, atribuible a algún tipo de descarbonatación. Asimismo, es observable en ambas figuras, el efecto de la vermiculita, dando lugar a la pérdida de masa, hacia $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, debida a la pérdida de aguas retenidas entre sus láminas.

Cabe destacar que, al comparar la pérdida de masa total de ambas figuras, presenta una menor pérdida de masa MV que Pyr, este hecho puede ser también responsable de la pérdida de propiedades mecánicas que sufre Pyr, una vez ha sido ensayado, frente a la mejor estabilidad que ha presentado MV.

5.3.2.3 Caracterización microscópica

Una vez analizados los ensayos, tanto mecánicos como térmicos, se ha creído oportuno realizar un estudio mediante SEM para evaluar la interacción entre la vermiculita y el cemento Portland empleado. Se ha realizado con un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200. Empleando un voltaje de aceleración de 20 kV y siendo la distancia de trabajo de 10.1 mm, mediante un detector de electrones secundarios.

La Figura 5.38 muestra un plano general del aspecto de MV, pudiendo observarse que la masa aglutinante alberga a la vermiculita, siendo ésta la estructura en forma de láminas que se aprecia en dicha figura. Asimismo, se puede apreciar también la aparición de poros de tamaño grande a muy grande en la masa de cemento. Esto corrobora los valores obtenidos de porosidad, así como el bajo valor de densidad que muestran estos morteros.

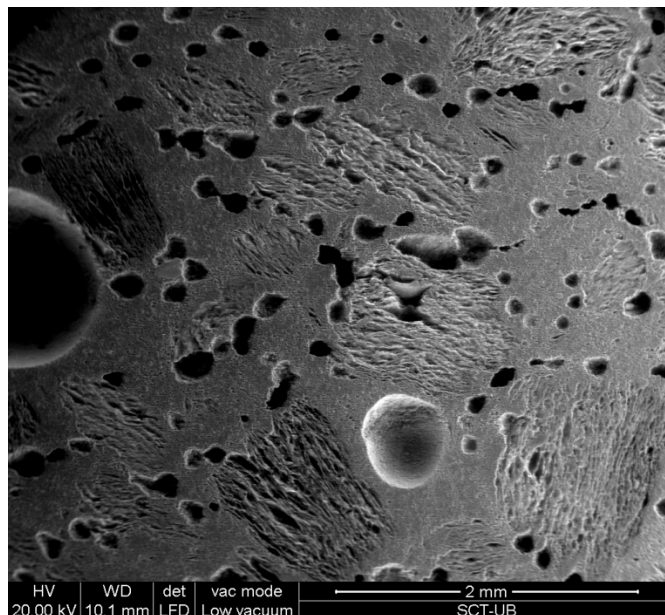
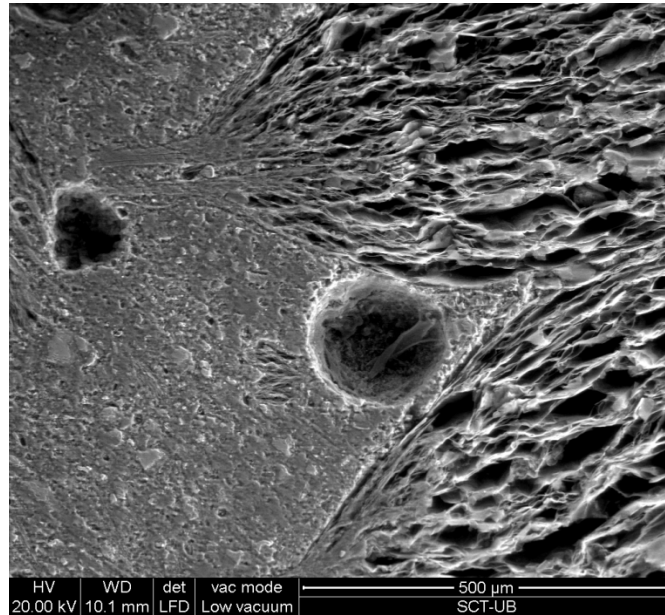


Figura 5.38 Micrografía SEM del aspecto general del mortero MV

Mediante la observación a más aumentos, tal y como se muestra en la Figura 5.39, puede apreciarse que la masa aglutinante parece unirse a la vermiculita,

gracias a la estructura laminar que presenta, produciéndose un anclaje mecánico que le confiere esas magníficas propiedades de Rc, a pesar de la elevada porosidad que presentan los MV.



**Figura 5.39 Micrografía SEM aumentada del mortero
MV**

5.3.3 DOSIFICACIONES DE MORTEROS CON SUBPRODUCTOS DE MAGNESIO Y VERMICULITA

A partir de los resultados obtenidos de programa rápido y lento del estudio térmico de los distintos morteros, así como de los valores de densidad y propiedades mecánicas obtenidas, se ha considerado oportuno presentar unas dosificaciones de morteros que contengan LG-MH y V en distintas cantidades. Con este estudio se pretende evaluar la posibilidad de combinar ambos áridos, para poder plantear futuros trabajos para la obtención de un producto comercial.

Así, se ha decidido proceder a la formulación de 3 nuevos morteros sustituyendo parte del contenido de LG-MH por V. Las distintas formulaciones estudiadas se detallan en la Tabla 5.12.

Tabla 5.12 Dosificaciones de morteros con LG-MH y V

Mortero	(C/A)	Áridos (%)		(W/C)
		LG-MH	V	
M6V	1/4	93.8	6.2	2.96
M10V	1/4	90	10	3.48
M15V	1/4	85	15	3.83

Destacar que el procedimiento de obtención de las distintas dosificaciones, así como la realización de las probetas, siguen los criterios descritos con anterioridad en el presente capítulo.

De las presentes formulaciones se ha realizado un estudio térmico mediante el programa lento del horno tubular. A tal efecto, se han desarrollado tres probetas cilíndricas de cada formulación, con sendos termopares de tipo K.

El resultado del ensayo en el horno tubular en programa lento se representa en la Figura 5.40. A pesar que, la cantidad de agua para el amasado ha sido distinta para conseguir que los 3 morteros estudiados tengan la misma consistencia, no se observan diferencias significativas en el *plateau* de 100 °C. Sin embargo, sí que pueden apreciarse pequeñas diferencias en cuanto a los tiempos obtenidos en el rango de temperaturas por encima de 450 °C. Estas diferencias se atribuyen al distinto porcentaje de LG-MH de los distintos morteros estudiados, dado que un menor contenido de LG-MH hace que se adquieran las temperaturas de una forma más rápida. El hecho que el *plateau* debido a las pérdidas de agua no aumente al aumentar el porcentaje de V, puede estar relacionado con la porosidad. Para una mayor comprensión de este comportamiento serían necesarios más estudios en este sentido. Asimismo, queda puesto de manifiesto que una combinación de V y LG-MH

puede mejorar las prestaciones térmicas de los morteros, y además, se sigue presentando el súbito aumento de temperatura al final del ensayo, atribuible al LG-MH y cuya discusión ya se ha abordado con anterioridad.

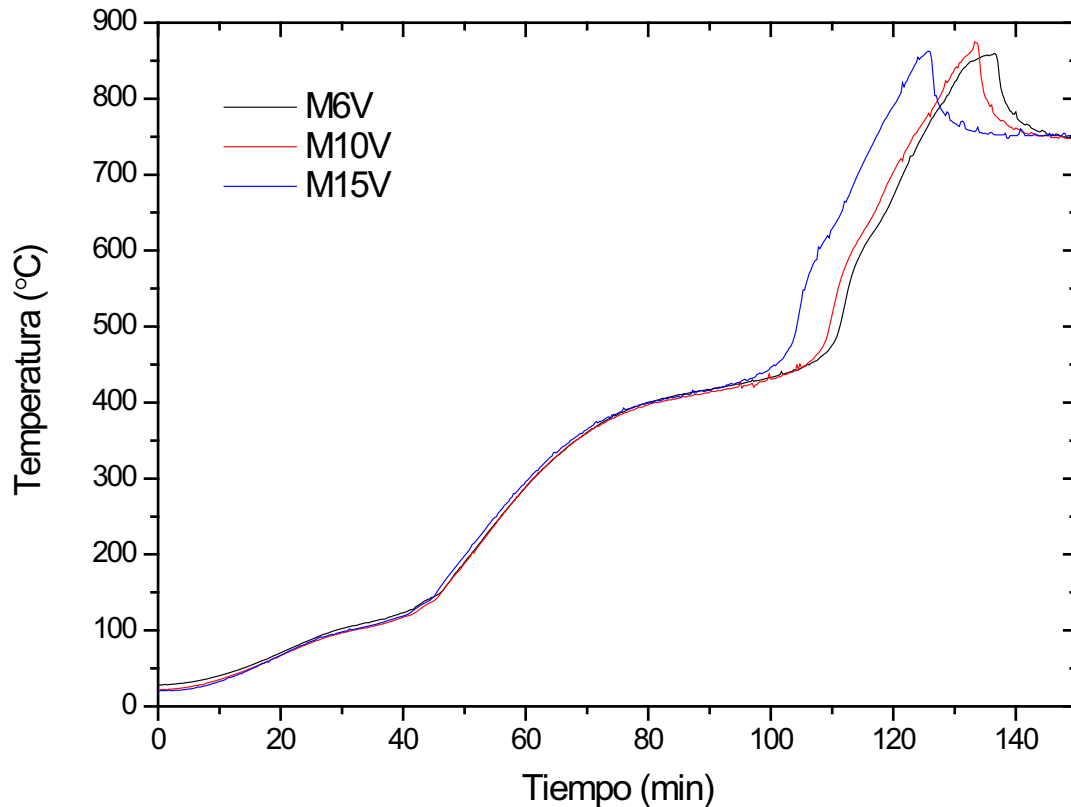


Figura 5.40 *Temperatura interna frente al tiempo, de los morteros formulados con LG-MH y V, ensayadas bajo programa lento en el horno tubular*

5.4 BIBLIOGRAFÍA

¹ Leiva C., Vilches L.F., Vale J., Fernández-Pereira C., Influence of the type of ash on the fire characteristics of ash-enriched mortars, Fuel 84 (2005) 1433-1439.

² Vilches L.F., Leiva C, Vale J., Fernández-Pereira C., Insulating capacity of fly ash pastes used for passive protection against fire, Cement and Concrete Composites 27 (2005) 776-781.

³ Leiva C., Vilches L.F., Vale J., Fernández-Pereira C., Fire resistance of biomass ash panels used for internal partitions in buildings, *Fire Safety Journal* 44 (2009) 622-628.

⁴ Leiva C., Desarrollo y especificaciones técnicas de productos ignífugos fabricados a partir de residuos industriales, para su uso como elementos constructivos de separación. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, Escuela superior de ingenieros, Departamento de ingeniería química y ambiental, Sevilla (2006).

⁵ Shariff A., WO Patent 011690 A1 (2006).

⁶ Vilches L.F., Leiva C, Vale J., Olivares J, Fernández-Pereira C., Fire resistance characteristics of plates containing a high biomass-ash proportion, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 4824-4829.

⁷ Vilches L.F., Leiva C, Olivares J, Vale J., Fernández-Pereira C., Coal fly ash-containing sprayed mortar for passive fire protection of steel sections, *Materiales de Construcción* 55 (2005) 25-37.

⁸ Suvorov S.A., Skurikhin V.V., High-temperature heat-insulating materials based on vermiculite, *Refractories and Industrial Ceramics* 43 (2002) 383-389.

⁹ Jin Z-F, Asako Y, Yamaguchi Y, Harada M, Fire resistance test for fire protection materials with high water content, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 43 (2000) 4395-4404.

¹⁰ UNE-EN 197-1:2000. Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes.

¹¹ España comisión permanente del cemento, RC-08: Instrucción para la recepción de cementos, Madrid ministerio de fomento, Madrid (2008).

¹² http://www.asfaltex.com/catalogo/show_producto/31 (visitada el 30-8-2011)

¹³ Balek V., Pérez-Rodríguez J.L., Pérez-Maqueda L.A., Šubrt J., Poyato J., Thermal behaviour of ground vermiculite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 88 (2006) 819-823.

¹⁴ Suvorov S.A., Skurikhin V.V., Vermiculite - A promising material for high-temperature heat insulators, *Refractories and Industrial Ceramics* 44 (2003) 186-193.

- ¹⁵ Argüelles A., Khainakov S.A., Rodríguez-Fernández J., Leoni M., Blanco J.A., Marcos C., Chemical and physical characterization of iron-intercalated vermiculite compounds, *Physics and Chemistry of Minerals* 38 (2011) 569-580.
- ¹⁶ Campos A., Moreno S., Molina R., Characterization of vermiculite by XRD and spectroscopic techniques, *Earth Science Research Journal* 13 (2009) 108-118.
- ¹⁷ <http://www.asfaltex.com> (visitada el 30-8-2011).
- ¹⁸ Jézéquel P-H., Collin V, Mixing of concrete or mortars: Dispersive aspects, *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 1321-1333.
- ¹⁹ Collin V., Jézéquel P-H., Mixing of concrete and mortars: Distributive aspects, *Cement and Concrete Research* 39 (2009) 678-686.
- ²⁰ UNE-EN 196-1:2005. Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.
- ²¹ UNE-EN 1015-3:2000/A2:2007. Métodos de ensayo para morteros de albañilería. Parte 3: Determinación de la consistencia del mortero fresco (por la mesa de sacudidas).
- ²² Ballester P., Mármol I., Morales J., Sánchez L., Use of limestone obtained from waste of the mussel cannery industry for the production of mortars, *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 559-564.
- ²³ UNE-EN ISO 1182:2002. Ensayos de reacción al fuego para productos de construcción. Ensayo de no combustibilidad. (ISO 1182:2002).
- ²⁴ Lafhaj Z., Gueygou M., Djerbi A., Kaczmarek M., Correlation between porosity, permeability and ultrasonic parameters of mortar with variable water/cement ratio and water content, *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 625-633.
- ²⁵ Georgin J.F., Le Bihan T., Ambroise J., Pera J., Early-age behavior of materials with a cement matrix, *Cement and Concrete Research* 40 (2010) 997-1008.
- ²⁶ UNE-EN 998-1:2010. Especificaciones de los morteros para albañilería. Parte 1: Morteros para revoco y enlucido.
- ²⁷ UNE 83312:1990. Ensayos de hormigón endurecido. Determinación de la densidad.

²⁸ Suvorov S.A., Skurikhin V.V., High-temperature heat-insulating materials based on vermiculite, *Refractories and Industrial Ceramics* 43 (2002) 383-389.

²⁹ Jin Z-F, Asako Y, Yamaguchi Y, Harada M, Fire resistance test for fire protection materials with high water content, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 43 (2000) 4395-4404.

³⁰ Leiva C., Vilches L.F., Vale J., Fernández-Pereira C., Fire resistance of biomass ash panels used for internal partitions in buildings, *Fire Safety Journal* 44 (2009) 622-628.

³¹ http://www.perlitayvermiculita.com/docs/catalogo_perlita_2010.pdf (visitada el 30-08-2011).

Capítulo 6.- Optimización de la formulación de cementos de fosfato con óxido de magnesio de bajo contenido

Estudios preliminares

Diseño de experimentos

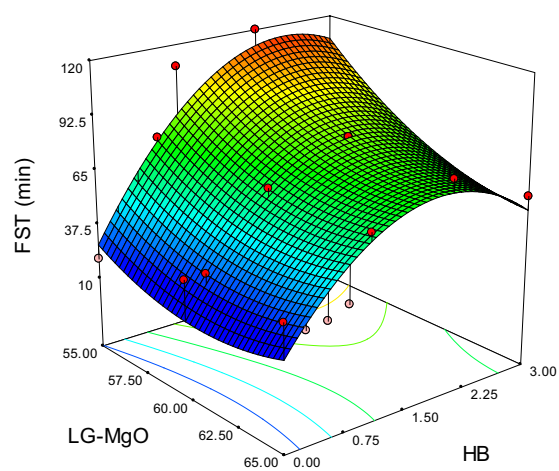
Caracterización de los compuestos

Optimización de la dosificación

Caracterización estructural

Efecto del aditivo sobre el calor de reacción

Bibliografía



Capítulo 6.- OPTIMIZACIÓN DE LA FORMULACIÓN DE CEMENTOS DE FOSFATO CON ÓXIDO DE MAGNESIO DE BAJO CONTENIDO

En este capítulo se detalla el procedimiento llevado a cabo para la formulación de cerámicos de fosfato enlazados químicamente (CBPC), del inglés *Chemically Bonded Phosphate Ceramic*. Tal y como ya se ha descrito anteriormente, estos cerámicos de fosfato se obtienen en medio acuoso a partir de un óxido básico y un oxoanión ácido de fosfato, a través de una reacción ácido-base¹. En el caso que nos ocupa, se ha optado por emplear como fuente de óxido básico un subproducto industrial de la empresa Magnesitas Navarras S.A., que mayoritariamente está compuesto de óxido de magnesio tipo "*hard-burned*". Concretamente, se trata del LG-MgO que se recoge en los filtros de mangas del horno de calcinación de la empresa y cuya caracterización se encuentra detallada en el capítulo 4. Mediante el uso de este subproducto se consigue disminuir los costes para la formulación de este tipo de cerámicos que, al comportarse como un conglomerante hidráulico, se considerarán en

adelante como cementos de fosfato enlazados químicamente (CBPC). Por otro lado, la fuente ácida de fosfato empleada ha sido dihidrogenofosfato de potasio o fosfato monopotásico (MKP) $[\text{KH}_2\text{PO}_4]$ de grado alimentario. Dado que no se trata de un producto químico de grado reactivo, nuevamente se consigue economizar el precio final del material.

El motivo principal para disminuir los costes de producción se debe a que los cementos de fosfato formulados con óxido de magnesio presentan muy buenas propiedades mecánicas de compresión, así como una buena trabajabilidad y adecuados tiempos de fraguado para poder ser empleados como materiales de construcción; como por ejemplo, morteros reparadores, prefabricados, etc. Sin embargo, el elevado coste de las materias primas no ha difundido su uso y desarrollo en el sector de la construcción, dado que, en general, se precisan grandes masas. Asimismo, el uso de materiales secundarios comporta un reaprovechamiento de subproductos industriales para su empleo y desarrollo como materiales en el campo de la construcción.

En el presente capítulo, en primer lugar, se describe brevemente un estudio preliminar a partir del cual se fundamenta el desarrollo de los cementos de fosfato que se describe posteriormente. El estudio preliminar permite acotar el porcentaje de ambos reactivos para una correcta dosificación. Además, otros parámetros que pueden afectar a las propiedades del producto final, como por ejemplo la trabajabilidad también son considerados en este estudio preliminar para la determinación de un intervalo acotado de composiciones. Posteriormente, se describe un diseño de experimentos (DoE) para afinar en el objetivo perseguido, y obtener así un rango de formulaciones óptimas en función de los distintos parámetros estudiados.

Mediante los resultados obtenidos y reportados en el presente capítulo, se demostrará la posibilidad de formular y obtener CBPC formulados con subproductos de magnesio, consiguiendo obtener unas buenas propiedades mecánicas a compresión a edades tempranas, así como un material más económico y sostenible.

6.1 ESTUDIOS PRELIMINARES

Dada la naturaleza de las materias primas empleadas para el desarrollo de los CBPC se creyó oportuno realizar previamente un estudio para confirmar la viabilidad de la correcta obtención del producto final. Por lo tanto, en este estudio previo se determinó el proceso de amasado y el rango de dosificación para evaluar las características finales del material obtenido. En el presente apartado se detallan aquellos aspectos más relevantes del estudio preliminar, dado que a partir del conocimiento adquirido en esta etapa ha sido posible, mediante el empleo del DoE, realizar posteriormente una optimización de las formulaciones de CBPC desarrolladas con el subproducto LG-MgO.

En primer lugar se detallará el proceso de amasado, curado y obtención de probetas para la realización de los posteriores ensayos mecánicos. Posteriormente, se comentarán los resultados obtenidos, así como aquellas características que puedan ser optimizadas a partir de los resultados obtenidos. Cabe destacar que la finalidad del estudio preliminar fue la de demostrar que es posible obtener CBPC a partir del subproducto LG-MGO. Sin embargo, no se detallarán ni justificarán en este apartado los resultados obtenidos, sino que simplemente se usarán como base para una posterior optimización. Asimismo, para más detalle se referenciará al trabajo realizado y plasmado en forma de artículo en la revista Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio² (ver anexo 1.3).

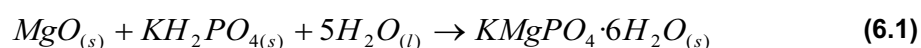
6.1.1 DESARROLLO DE FORMULACIONES PRELIMINARES

La formulación del CBPC, como ya se ha comentado con anterioridad, se ha realizado empleando como materias primas LG-MgO, suministrado por la empresa Magnesitas Navarras S.A., y fosfato monopotásico de grado alimentario.

La caracterización del subproducto LG-MgO se ha detallado con anterioridad en el capítulo 4 de la presente memoria. Sin embargo, debe mencionarse que el LG-MgO empleado en el trabajo preliminar no se corresponde con la misma partida suministrada por la empresa y que se ha detallado anteriormente. Por lo

tanto, a pesar de mostrar unas características generales propias del subproducto en cuestión, es posible que se observen diferencias en cuanto a los resultados de propiedades mecánicas y/o tiempos de fraguado, al comparar los resultados que se muestran en el presente capítulo con los detallados en el artículo correspondiente al estudio preliminar².

Por otro lado, el producto MKP empleado ha sido el mismo tanto en el estudio preliminar como en los desarrollados posteriormente. Dicho MKP es de grado alimentario y se emplea comúnmente como fertilizante agrícola con un precio de mercado de 1017 €·t⁻¹, siendo éste comercializado por la empresa Rotem Amfert Negev Ltd. (ICL Fertilizers) con el nombre de MKP 0-52-34 FG. Se presenta en forma de polvo cristalino blanco y es soluble totalmente en agua. En cuanto al LG-MgO, según información facilitada por la empresa Magnesitas Navarras S.A., tiene un precio estimado de 120 €·t⁻¹. Si se compara con el precio del MgO de grado reactivo, que se comercializa con un precio mínimo de aproximadamente los 800 €·t⁻¹, puede concluirse que la utilización de este subproducto permite una importante mejora en cuanto al precio. Destacar sin embargo que, de acuerdo con la composición del subproducto LG-MgO (ver capítulo 4), el porcentaje de MgO que se aporta a la reacción ácido-base es menor y, por lo tanto, debe reformularse la estequiometría de la reacción que se muestra en (6.1)^{3,4,5,6,7}, para la formación de K-estruvita. (KMgPO₄·6H₂O)⁸.



Teniendo en cuenta el contenido en MgO del subproducto empleado, que aproximadamente es de un 55 % (ver capítulo 4), así como la estequiometría de la reacción (6.1) reportada en la bibliografía, queda claro que debe aumentarse el rango de dosificación del LG-MgO frente al MKP. Así, al calcular la proporción necesaria de ambos reactivos para que se cumpla con la relación estequiométrica se obtiene que la relación LG-MgO/MKP es de 0.7, frente a la relación MgO/MKP de 0.3 descrita en la bibliografía en el caso de emplear un óxido de magnesio de elevada pureza.

Sin embargo, las pruebas preliminares realizadas con la relación descrita no dieron lugar a una mezcla homogénea, seguramente debido a la baja reactividad del óxido de magnesio contenido en el LG-MgO. Recordar en este punto los resultados obtenidos en el ensayo del ácido cítrico descrito con anterioridad en el capítulo 4, el cual designa al LG-MgO como un óxido de magnesio de tipo “*hard-burned*”. Teniendo en cuenta estos aspectos, se decidió realizar un estudio en el que el rango de dosificación fuera mayor para el LG-MgO dada su baja reactividad, siendo la mínima relación LG-MgO/MKP estudiada de 1.22. De este modo, al aumentar la cantidad de LG-MgO en la dosificación aumenta también la cantidad de materia inerte proveniente del propio LG-MgO que se introduce en la mezcla y, por lo tanto, puede considerarse que en lugar de un cemento se está desarrollando un mortero. Por este motivo, en adelante se tratarán los CBPC desarrollados en la presente memoria indistintamente como morteros o como cementos.

Por otro lado, y dado que la reacción que tiene lugar para la obtención de CBPC en forma de K-estruvita precisa de agua, fue necesario optimizar la relación agua/sólido (A/S) para obtener una correcta trabajabilidad de la mezcla.

El protocolo para el amasado consistió en mezclar los reactivos en estado sólido (3.5 kilos), para posteriormente realizar la adición de agua necesaria para el amasado empleando la amasadora descrita en el capítulo anterior y siguiendo la normativa UNE-EN 196-1⁹, a pesar de no tratarse de un cemento Portland. Las dosificaciones realizadas en el estudio preliminar se resumen en la Tabla 6.1². La proporción A/S se estableció a partir del estudio de consistencia normal, según la normativa UNE-EN:196-3¹⁰. Esta consistencia se obtuvo para las dosificaciones referenciadas con la letra A. A partir de esta relación, se decidió aumentar la cantidad de agua para mejorar la trabajabilidad de las mezclas, siendo estas dosificaciones referenciadas en la tabla con las letras B y C. Además, se determinó para cada una de las mezclas la densidad en fresco y los tiempos de fraguado, según las normativas UNE-EN 1015-6¹¹ y UNE-EN:196-3¹⁰, respectivamente. Por otro lado, cada una de las dosificaciones fue ensayada mecánicamente a compresión a las edades de

curado de 1 y 7 días. A tal efecto se moldearon 6 probetas de 40x40x160 mm de cada una de las dosificaciones estudiadas para los correspondientes ensayos mecánicos según normativa⁹. Por otro lado, se llevó a cabo un estudio de la porosidad y densidad de los morteros una vez endurecidos, bajo normativa UNE-EN 12390-7¹², basada en el Principio de Arquímedes.

Tabla 6.1 Dosificaciones del estudio preliminar

Referencia	LG-MgO (%)	MKP (%)	(A/S)
55LG-A	55	45	0.24
55LG-B	55	45	0.26
55LG-C	55	45	0.28
60LG-A	60	40	0.24
60LG-B	60	40	0.26
60LG-C	60	40	0.28
65LG-A	65	35	0.24
65LG-B	65	35	0.26
65LG-C	65	35	0.28

De dicho estudio preliminar se pudo concluir que a partir del LG-MgO era posible obtener CBPC con unas buenas propiedades mecánicas a compresión a edades tempranas (~ 60 MPa)², a pesar de tratarse de morteros con una elevada porosidad (~ 40 %)². Asimismo, se pudo confirmar la gran exotermia de la reacción⁶ y el corto periodo de tiempo que se precisó para que dichos cementos fraguaran (inferior a 45 minutos)². Los resultados que se obtuvieron pueden consultarse en el anexo de la presente memoria.

Además de poder confirmar la posibilidad de desarrollar morteros de fosfato empleando el subproducto LG-MgO, se pudo confirmar también que el rango de dosificación era distinto al que dicta la estequiometría de la reacción mostrada en (6.1). Por otro lado, se confirmó que un aumento en la cantidad de agua para el amasado mejoraba la trabajabilidad y además incrementaba el tiempo de fraguado, aunque dicho aumento suponía un decrecimiento en las

propiedades mecánicas al generar mayor porosidad en los cementos desarrollados. Cabe destacar que el rápido fraguado, así como la gran exotermia, podían ser los causantes de problemas de expansión, así como de la posterior formación de fisuras.

Sin embargo, con la finalidad de mantener una buena trabajabilidad sin aumentar la relación A/S, cabe la posibilidad de regular el tiempo de fraguado de las mezclas empleando algún aditivo, como por ejemplo el ácido bórico^{1,3,13} o bórax^{3,14}. Asimismo, también es posible calcinar el óxido de magnesio empleado a temperaturas más elevadas¹. Sin embargo, este proceso encarecería mucho el producto final, por lo que se descartó en el desarrollo de esta tesis doctoral. Además, tal y como se describe en la bibliografía, el proceso se optimiza empleando óxido de magnesio de tipo “*hard-burned*”¹ y, tal y como ya se ha comentado en el capítulo 4, el LG-MgO recibe esta clasificación, siendo su reactividad la adecuada para la obtención de CBPC.

Por otro lado, cabe destacar que durante el estudio preliminar se observaron algunas dificultades durante el proceso de obtención de los distintos CBPC formulados. Concretamente durante el proceso de amasado, así como en el de moldeado de las probetas, se encontró una gran dificultad para la realización de la limpieza de los distintos utensilios metálicos empleados, tanto de la pala y la cubeta de la amasadora, como de los moldes metálicos para el conformado de las probetas de los ensayos mecánicos, etc. Este comportamiento se atribuyó a la fuerte unión que puede darse entre el fosfato y el hierro contenido en los materiales de acero³. Con la finalidad de subsanar esta problemática se decidió modificar el proceso de amasado empleando distintos materiales de plástico, así como moldes de poliestireno expandido (EPS) para la obtención de las probetas destinadas a los ensayos mecánicos. Así, en adelante no se empleará la amasadora de morteros descrita con anterioridad y además se establece un protocolo para el desarrollo de las distintas dosificaciones estudiadas, descrito en detalle en el siguiente apartado.

6.1.2 PROTOCOLO PARA LA OBTENCIÓN DE CBPC

Dadas las características del CBPC se ha decidido realizar la mezcla empleando una máquina taladradora de velocidad regulable con una varilla mezcladora con forma de hélice para asegurar un flujo turbulento, tal y como se muestra en la Figura 6.1, en lugar de emplear la amasadora de morteros descrita en el capítulo anterior. El proceso de amasado ha consistido en realizar la mezcla de los componentes sólidos mediante un homogenizado manual para una masa sólida de 4 kg (MKP y LG-MgO). Posteriormente se añade el agua necesaria para el amasado y se procede a realizar la amasada durante cuatro minutos a una velocidad constante. Para este propósito se emplea un recipiente de plástico de 20 litros de capacidad como el que se muestra en la Figura 6.1.



Figura 6.1 *Máquina taladradora con hélice (arriba) y ejemplo de realización de la amasada (abajo)*

Como se aprecia en la Figura 6.1, las pastas han presentado una buena trabajabilidad para el correcto mezclado durante el tiempo en el que éstas se han amasado. Asimismo, para la correcta homogeneización de la mezcla se realiza un movimiento rotatorio de forma manual con la máquina taladradora

durante todo el proceso de amasado, de forma que se consigue mezclar correctamente toda la pasta de CBPC.

Una vez realizada la amasada se procede a rellenar el molde para determinar el tiempo de fraguado con el aparato de Vicat, empleando un aparato manual (ver Figura 6.2), tal y como se describe en la normativa¹⁰. El tiempo de rellenado del molde se ha establecido para todas las amasadas en 30 segundos con un margen de error de 5 segundos. Posteriormente, en un intervalo de 2 minutos se rellenan los moldes de EPS para obtener las tres probetas prismáticas, siendo el margen establecido de 20 segundos. Este proceso se realiza en tres etapas. En un primer estadio se rellena el molde hasta la mitad para realizar un vibrado utilizando la mesa de sacudidas descrita en el capítulo anterior. El proceso de vibrado ha consistido en 15 golpes a una velocidad de un golpe por segundo. En segundo lugar se procede a rellenar por completo el molde y realizar el mismo proceso de vibrado para asegurar la homogeneización de la pasta moldeada. Finalmente, se retira el exceso de pasta mediante una espátula. Dado que no existe normativa referida al procedimiento de obtención de este tipo de pastas se ha creído oportuno establecer este protocolo para el amasado y moldeado de las distintas probetas. De este modo se asegura que todas las formulaciones han sido tratadas del mismo modo.



Figura 6.2 Aparato Vicat (izquierda) y agujas empleadas (derecha)

6.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Una vez se ha establecido el rango de trabajo y el protocolo para la realización de las mezclas y obtención de las probetas, es posible realizar un estudio exhaustivo de su comportamiento. Además, al realizar el estudio preliminar se concluye que un parámetro interesante a optimizar y/o controlar es el tiempo de fraguado de los CBPC desarrollados con LG-MgO. Así, a diferencia del estudio preliminar realizado, se decide emplear un aditivo para controlar el tiempo de fraguado de los cementos. El aditivo en cuestión es un ácido bórico comercial, de nombre Optibor[®], suministrado por la empresa Borax España, S.A. El ácido bórico, H_3BO_3 , se referencia en adelante como HB.

En la formulación de este tipo de materiales compuestos existen un elevado número de componentes susceptibles de ser optimizados, como por ejemplo el porcentaje de un componente u otro, la cantidad de aditivo, el agua de amasado, etc. Se plantea entonces la necesidad de realizar un estudio en profundidad del comportamiento del sistema al variar las formulaciones, ya que encontrar cuáles son los componentes que provocan mayor variación en las propiedades finales del producto puede ser de gran ayuda en las futuras formulaciones, en función de las solicitudes que se hagan del producto final.

Para la correcta interpretación del efecto de la adición de ácido bórico se ha considerado realizar un diseño de experimentos. Tal y como se ha descrito anteriormente, el DoE al ser utilizado como técnica puede ayudar a verificar la existencia de relaciones o efectos sinérgicos entre los factores estudiados, tanto si forman parte de la mezcla como si no^{15,16}. Así, en primer lugar se deben establecer los distintos factores a estudiar.

6.2.1 ESTABLECIMIENTO DE LAS VARIABLES O FACTORES

El primer paso en el estudio del método consiste en definir las variables o factores a estudiar. Es importante acotar las variables dentro de un rango lógico lo más ajustado posible. En caso contrario se corre el riesgo de otorgar a uno de los factores mayor preponderancia de la que realmente tiene.

El estudio de las formulaciones se enfoca sobre dos aspectos: por un lado la cantidad de LG-MgO empleada, que al fin y al cabo está relacionada con la cantidad de MKP, dado que si, por ejemplo, se emplea un 60 % de LG-MgO, a esta cantidad se le corresponde un 40 % de MKP. Por otro lado se considera la cantidad de aditivo introducida sobre la mezcla. Se definen las variables en base a estos dos aspectos. Además, debido a que existe un número elevado de variables y no se pretende la incorporación de nuevas variables sin considerar, se mantiene fija la cantidad total de sólido empleada (S), entendida ésta como MKP y LG-MgO. Asimismo, se fija la cantidad de agua (A) empleada para el amasado en la relación determinada en el estudio preliminar con la que se obtuvo la consistencia normal; es decir, la relación A/S será para todas las formulaciones de 0.24. Además, se fija el rango de estudio tanto para el porcentaje de LG-MgO (y en consecuencia de MKP), así como la adición de HB. En base a todo esto, se definen el porcentaje de LG-MgO y el porcentaje de adición de HB utilizado como dos de los factores de estudio:

Porcentaje de LG-MgO: se fijan los niveles en 55 %, 60 % y 65 %. Dichos porcentajes han sido fijados a partir del estudio preliminar descrito con anterioridad. Asimismo, cabe destacar que los rangos de 50 % y 70 % fueron descartados debido a la poca homogeneidad de la mezcla obtenida y escasa trabajabilidad y, a la disminución de las propiedades mecánicas, presentadas respectivamente.

Porcentaje de HB: se fijan los niveles en 0 %, 0.25 %, 0.5 %, 0.75 %, 1 %, 2 % y 3 %. Dichos valores se consideran adiciones extras sobre la masa de sólido, considerando ésta como la masa total de LG-MgO y MKP empleada para la amasada. De este modo se podrá evaluar el efecto de la adición sobre una misma cantidad de masa de pasta.

Una vez fijados los niveles se amasan las distintas combinaciones de ambos factores. La referencia empleada consiste en indicar el porcentaje de LG-MgO empleado, seguido del porcentaje de HB añadido si es el caso. Así, por ejemplo, 60LG0.25HB indica que la formulación se ha realizado empleando un

60 % de LG-MgO con una adición del 0.25 % de ácido bórico. Para los casos sin adición de HB se omite el término referente a éste.

6.2.2 MATRIZ DE EXPERIMENTOS

La caracterización completa de todos los parámetros y sus interacciones mediante un diseño de superficie de respuesta cúbico factorial de tres niveles completo requiere la realización de 21 ensayos. Este número resulta ajustado y asequible para este estudio en concreto.

En la Tabla 6.2 se muestra la matriz del diseño de experimentos con las variables codificadas, así como la correspondiente con las variables una vez decodificadas. La tabla resume los 21 ensayos, más 4 replicados de un punto intermedio del estudio.

El análisis de los resultados del diseño de experimentos (DoE) se ha basado en el análisis de la varianza (ANOVA)¹⁵. En este caso los resultados de los valores p (p-value) y F se han utilizado para interpretar los resultados. El resultado de p-value muestra la probabilidad de obtener el resultado que se ha obtenido si suponemos que la hipótesis nula es cierta; éste indica si el factor tiene, o no, una contribución al modelo. Si se obtiene un p-value inferior al nivel de significancia ($\alpha=0.05$) indica que el factor estudiado presenta una contribución a los resultados significativa en un 95% de confianza.

El valor F se define como la razón de la media suma de cuadrados (sc): Se calcula a partir de la media de la suma de cuadrados de regresión entre la media de la suma de cuadrados de los residuales. Es una forma alternativa de probar la hipótesis nula. Valores elevados de F indican una contribución significativa de los factores mientras que valores de F pequeños (inferiores al F crítico) denota que la varianza puede estar afectada por el ruido.

Tabla 6.2 Matriz del diseño de experimentos codificada y descodificada

Run	Matriz codificada		Matriz descodificada	
	Factor 1: LG-MgO	Factor 2: HB	Factor 1: LG-MgO	Factor 2: HB
23	-1	1	55	3
1	-1	-1	55	0
24	0	1	60	3
2	1	-1	65	0
3	1	-0,83	65	0,25
4	1	-0,66	65	0,5
5	1	-0,5	65	0,75
14	1	-0,33	65	1
17	1	0,33	65	2
6	0	0,33	60	2
18	0	0,33	60	2
19	0	0,33	60	2
20	0	0,33	60	2
7	0	-0,66	60	0,5
8	0	-0,5	60	0,75
9	-1	-0,66	55	0,5
21	-1	0,33	55	2
15	-1	-0,33	55	1
10	0	-0,83	60	0,25
11	-1	-0,83	55	0,25
22	0	0,33	60	2
12	0	-1	60	0
16	0	-0,33	60	1
25	1	1	65	3
13	-1	-0,5	55	0,75

6.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales compuestos formulados. En concreto se determinan el tiempo de fraguado inicial y final, y las propiedades mecánicas a compresión a las edades de 1, 7 y 28 días. Dichas medidas se han realizado según las normativas correspondientes y detalladas con anterioridad.

Como se ha comentado anteriormente, los resultados se identifican como respuestas del diseño estadístico aplicado y se presentan de forma independiente para analizar la influencia de las variables sobre cada una de las respuestas. En todos los casos los modelos obtenidos han sido estadísticamente significativos con grandes valores F, así como probabilidades pequeñas originadas por el ruido.

Los resultados de los tiempos iniciales de fraguado (IST), tiempos finales de fraguado (FST) y resistencias mecánicas a compresión (Rc) a las edades de 1, 7 y 28 días se muestran en la Tabla 6.3. A partir de los datos de la misma puede verse que se ha obtenido una amplia variabilidad en los resultados de cada una de las formulaciones. El análisis estadístico además ha permitido identificar la existencia de efectos significativos, así como los efectos principales y las interacciones entre factores de las variables consideradas.

Tabla 6.3 Resultados de los tiempos de fraguado y resistencias de compresión de las formulaciones

Referencia	IST (min)	FST (min)	Rc 1 día (MPa)	Rc 7 días (MPa)	Rc 28 días (MPa)
55LG0HB	11.0±2.0	20±2.0	36.29±1.90	33.01±3.38	23.67±1.46
55LG0.25HB	16.0±2.0	31.5±2.0	31.60±2.40	29.42±3.20	27.43±5.03
55LG0.5HB	21.75±2.00	52.75±2.00	24.23±5.04	27.75±2.41	25.56±5.43
55LG0.75HB	34.0±2.0	75.0±2.0	29.01±0.83	30.14±2.10	25.26±3.27
55LG1HB	53.5±2.0	109.0±2.00	7.97±0.85	23.77±2.27	26.79±2.50
55LG2HB	95.0±2.0	120.0±2.0	1.10±0.19	25.63±2.62	27.06±1.89
55LG3HB	76.0±2.0	102.0±2.0	1.08±0.09	20.53±1.25	24.10±0.68
60LG0HB	18.0±2.0	32.0±2.0	41.25±3.56	39.86±8.43	38.07±4.49
60LG0.25HB	16.5±2.0	32.0±2.0	34.64±3.49	40.72±5.34	44.75±3.60
60LG0.5HB	17.0±2.0	34.0±2.0	31.42±4.20	32.96±5.69	41.14±3.32
60LG0.75HB	18.5±2.0	35.5±2.0	32.94±3.50	35.25±8.65	37.27±1.81
60LG1HB	31.0±2.0	65.5±2.0	30.91±1.90	28.22±2.91	33.24±1.32
60LG2HB	45.5±2.0	81.0±2.0	2.66±0.23	37.63±3.62	32.57±5.45
60LG3HB	24.0±2.0	60.0±2.0	1.55±0.10	27.92±1.92	28.93±2.06
65LG0HB	15.5±2.0	36.0±2.0	32.08±3.11	37.63±3.62	38.01±1.05
65LG0.25HB	17.0±2.0	29.0±2.0	35.04±2.20	40.95±2.83	51.09±3.54
65LG0.5HB	12.5±2.0	30.0±2.0	27.26±1.54	35.39±3.90	41.61±3.22
65LG0.75HB	20.0±2.0	34.5±2.0	41.46±3.77	41.29±2.65	52.95±3.54
65LG1HB	30.0±2.0	65.0±2.0	25.25±1.67	32.96±1.98	40.07±2.39
65LG2HB	59.5±2.0	79.0±2.0	2.77±0.36	26.64±1.02	27.65±1.49
65LG3HB	40.0±2.0	60.0±2.0	1.62±0.10	20.14±1.60	21.19±1.23

6.3.1 TIEMPO INICIAL DE FRAGUADO (IST)

Tal y como se ha comentado con anterioridad la optimización del tiempo de fraguado se puede conseguir mediante la adición de HB. Por esta razón se ha

decidido estudiar mediante análisis estadístico de los factores estudiados (LG-MgO y HB) la influencia sobre el tiempo inicial de fraguado (IST). Es de interés que el IST sea más elevado que el obtenido en las dosificaciones sin HB. De este modo se aumentaría la trabajabilidad del mortero. Sin embargo, debe llegarse a un compromiso, dado que como se discutirá más adelante el HB afecta a las propiedades mecánicas de manera significativa a edades tempranas. Como era de esperar los resultados del análisis estadístico revelan que los factores estudiados han tenido una influencia significativa en los efectos principales de respuesta del IST.

Todos los resultados derivados de la modificación de cualquiera de las variables controlables se pueden traducir a un modelo matemático de predicción. Para los resultados de IST, el modelo puede ser descrito de acuerdo con (6.2). Donde los términos LGMgO y HB hacen referencia al porcentaje de LG-MgO y HB en la dosificación, respectivamente, del modo en que se ha descrito con anterioridad. Es decir, el porcentaje de HB considerado como una adición extra sobre la cantidad de masa del sólido (LG-MgO y MKP) y, LG-MgO al porcentaje de éste frente al de MKP para obtener el 100 % de sólido.

$$\begin{aligned} IST(\min) = & 1697.28 - 56.57LGMgO + 125.98HB \\ & - 1.41(LGMgO \times HB) + 0.47(LGMgO)^2 - 8.76(HB)^2 \end{aligned} \quad (6.2)$$

Este modelo matemático permite, por un lado, predecir cuantitativamente la respuesta (en este caso para el valor IST) dentro del rango de operación de las variables controlables y, por otro lado, aportar formulaciones adecuadas en el caso que una cierta respuesta sea requerida. Con este propósito, el modelo únicamente incorpora los factores y las interacciones entre factores consideradas estadísticamente significativas. La descripción del sistema se realiza mediante un sistema de superficie cuadrática.

La Figura 6.3 presenta la influencia de los factores estudiados sobre el IST. Como se puede apreciar, los resultados de IST aumentan al aumentar la cantidad de HB (p-value < 0.0001), aunque al superar el 2 % de adición de HB se puede apreciar que, por lo general, decrecen. Por otro lado, al aumentar la

cantidad de LG-MgO disminuye el IST (p-value = 0.0024), este comportamiento puede deberse a la aceleración de la reacción ácido-base, dando lugar a un fraguado más rápido de los morteros¹⁷. Sin embargo, al considerar el aumento de ambos factores a la vez el resultado obtenido es menor que el esperado de la suma de cada uno de ellos por separado. Así, puede concluirse que hay una interacción negativa entre ambos factores (p-value = 0.0266).

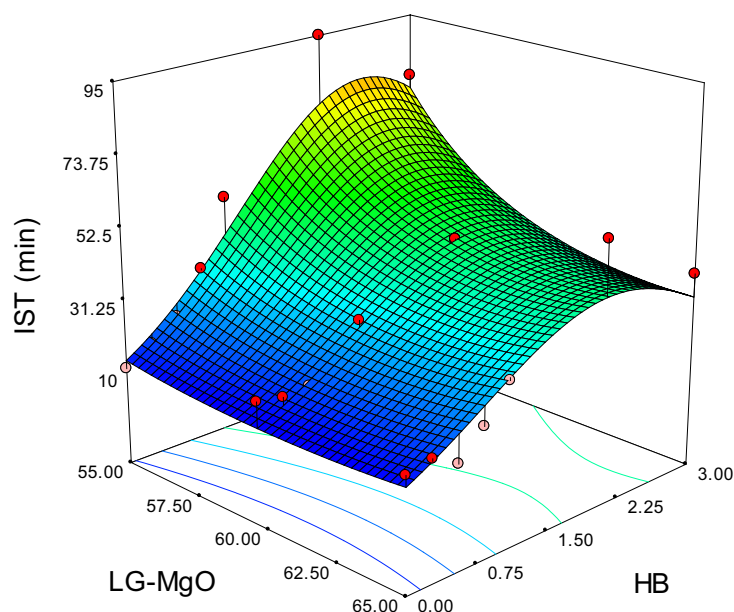


Figura 6.3 Superficie de respuesta del tiempo inicial de fraguado en función de LG-MgO y HB

Tal y como se desprende de la anterior figura, se consigue un mayor retardo en el IST al disminuir la relación LG-MgO/HB. Así, para la adición del mismo porcentaje de HB, el incremento en el IST se hace más notable al disminuir la relación LG-MgO/HB. Puede considerarse como valor aceptable de IST tiempos superiores a los 20 min. Dichos valores se alcanzan con adiciones de HB superiores al 0.5 %.

6.3.2 TIEMPO FINAL DE FRAGUADO (FST)

El análisis estadístico para el tiempo final de fraguado (FST), indica que los dos factores estudiados han tenido una influencia significativa como efectos principales en la respuesta sujeta a estudio.

Para el caso del FST es deseable obtener tiempos de fraguado lo más cercanos posibles al IST, dado que de este modo se conseguiría una vez trabajado el mortero que empezara el proceso de endurecimiento físico con el correspondiente aumento de la resistencia mecánica lo antes posible. De este modo se conseguiría obtener un buen mortero para la reparación de estructuras, por ejemplo.

Para los resultados de FST, el modelo se describe según (6.3). Donde los términos LGMgO y HB hacen referencia al porcentaje de LG-MgO y HB en la dosificación, tal y como se ha detallado para el IST.

$$FST(\text{min}) = 1717.59 - 55.99LGMgO + 157.47HB - 1.53(LGMgO \times HB) + 0.46(LGMgO)^2 - 15.38(HB)^2 \quad (6.3)$$

A partir del modelo matemático que se presenta en (6.3) es posible obtener la superficie de respuesta que se muestra en la Figura 6.4. El sistema se describe mediante un modelo de superficie cuadrática. Tal y como se desprende de dicha figura, y del mismo modo que ya sucedía anteriormente para el tiempo inicial de fraguado, un incremento del porcentaje de LG-MgO conlleva menores FST (p-value = 0.002), y cuya justificación ya ha sido descrita con anterioridad para el IST. Sin embargo, un aumento en el porcentaje de HB produce una disminución del FST (p-value < 0.001). Del mismo modo que para el IST, al incrementar a la vez el porcentaje de LG-MgO y HB el efecto en el FST es menor que el esperado de la suma de cada uno de ellos por separado, y además, la interacción entre ambos factores es negativa (p-value = 0.0296). Asimismo, se consigue un retardo del FST cuando se disminuye la relación de LG-MgO/HB. Por lo tanto, para la adición del mismo porcentaje de HB, el incremento del FST se hace más notable al disminuir la relación LG-MgO/HB.

El incremento en el FST tiene lugar hasta valores aproximados del 2 % de HB, para posteriormente permanecer prácticamente constante.

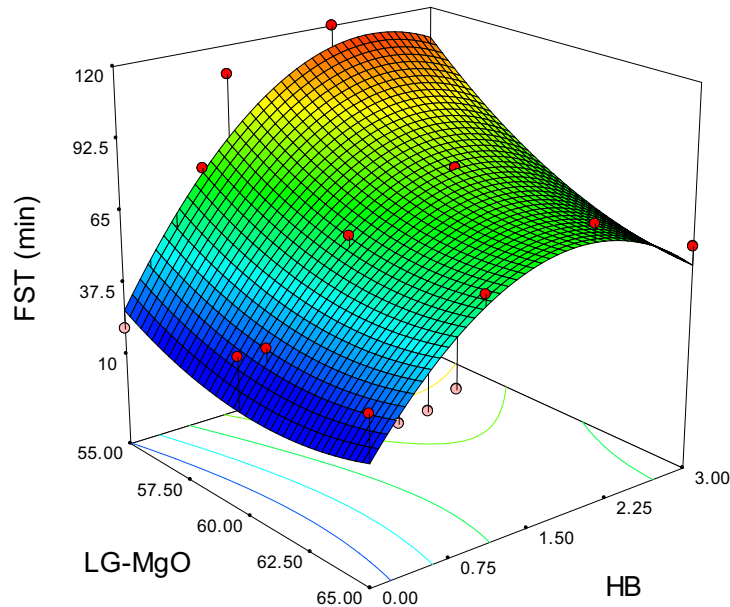


Figura 6.4 Superficie de respuesta del tiempo final de fraguado en función de LG-MgO y HB

6.3.3 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN A 1 DÍA

El modelo matemático para la resistencia a la compresión (R_c) a la edad de 1 día queda descrito en (6.4). Destacar que dicha ecuación a diferencia de las anteriores queda descrita mediante la función de logaritmo neperiano. De este modo se consigue un mejor ajuste del modelo predictivo, dando lugar a un modelo de superficie de respuesta lineal.

$$\ln(R_c(1\text{día}))(MPa) = 1.40 + 0.04LGMgO - 1.32HB \quad (6.4)$$

El F-value de 96.38 indica que el factor objeto de estudio HB ha tenido una influencia significativa como principal efecto en la respuesta ($p\text{-value} < 0.0001$). Además, no hay interacción entre ambos factores. Del mismo modo que en los apartados anteriores se obtiene la superficie de respuesta, tal y como se muestra en la Figura 6.5.

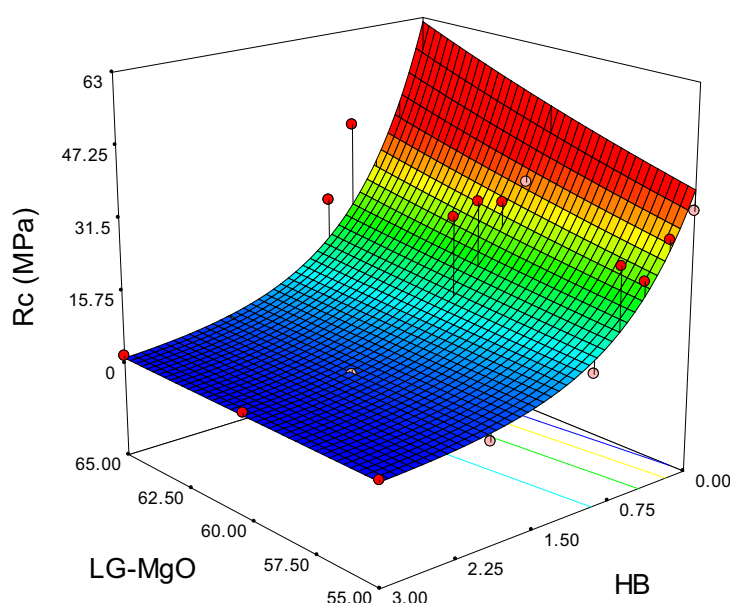


Figura 6.5 Superficie de respuesta de la resistencia a compresión a un día en función de LG-MgO y HB

A partir de la Figura 6.5 se puede concluir que la cantidad de LG-MgO empleada no tiene una influencia significativa ($p\text{-value} = 0.1052$) en la resistencia a compresión a la edad de un día. Sin embargo, puede apreciarse que las formulaciones sin HB muestran un pequeño aumento del valor de R_c al aumentar el contenido de LG-MgO. Además, aquellas formulaciones cuya relación HB/S es superior al 1 % son las que presentan menor resistencia a la compresión a un día, este comportamiento es coincidente con lo que se encuentra detallado en la bibliografía por otros autores¹.

Por otro lado, las dosificaciones con elevado porcentaje de HB muestran menores valores de resistencia a la compresión. Además, cabe destacar que este comportamiento es más notorio en las formulaciones con menor contenido de LG-MgO, las cuales presentan un decrecimiento más pronunciado de la resistencia a compresión al aumentar el contenido de HB por encima del 1 %. Consecuentemente, puede concluirse que al adicionar grandes cantidades de HB es necesario un mayor tiempo para que los cementos formulados endurezcan y, por lo tanto, exhiban un mejor comportamiento mecánico.

6.3.4 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN A 7 DÍAS

El análisis estadístico de la Rc a la edad de siete días (Modelo F-value = 8.16) revela que los factores sometidos a estudio, LG-MgO (p-value = 0.0484) y HB (p-value = 0.0004), tienen una influencia significativa con efectos principales en la respuesta sometida a estudio. Así, se establece el modelo matemático para la Rc a la edad de curado de siete días mediante (6.5), siendo este modelo de superficie cuadrática.

$$Rc(7\text{días})(MPa) = -933.27 + 31.43LGMgO + 18.72HB - 0.33(LGMgO \times HB) - 0.25(LGMgO)^2 - 0.78(HB)^2 \quad (6.5)$$

Del mismo modo que en el apartado anterior se describe la ecuación con su correspondiente representación, tal y como se muestra en la Figura 6.6.

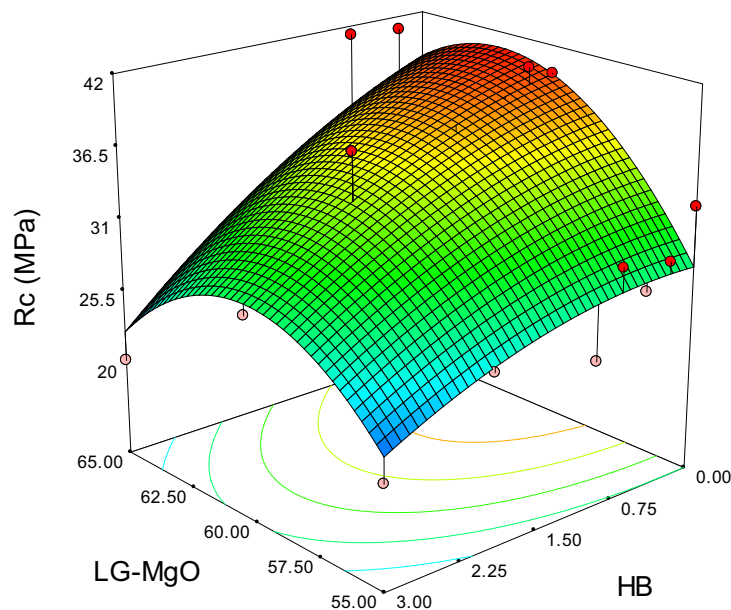


Figura 6.6 Superficie de respuesta de la resistencia a compresión a 7 días en función de LG-MgO y HB

Así, después de siete días de curado, aquellas dosificaciones con elevados porcentajes de HB (i.e. relaciones de HB/S de 2.0 – 3.0 %) a pesar de presentar un leve decrecimiento en la Rc, no han exhibido la fuerte disminución detallada con anterioridad para la Rc a un día. Así, puede afirmarse que el pequeño decrecimiento de la Rc se corresponde con el aumento de adición de

HB. Por otro lado, se observa la misma tendencia de comportamiento que en el apartado anterior para las formulaciones sin HB; es decir, el valor de R_c aumenta al aumentar el contenido de LG-MgO.

6.3.5 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN A 28 DÍAS

Del mismo modo que en el apartado anterior, el sistema se describe mediante un modelo de superficie cuadrática según (6.6).

$$R_c(28\text{días})(MPa) = -664.15 + 21.22LGMgO + 50.39HB - 0.86(LGMgO \times HB) - 0.15(LGMgO)^2 - 1.08(HB)^2 \quad (6.6)$$

Los resultados del experimento estadístico de la resistencia a compresión a 28 días (Modelo F-value = 16.41) ponen de manifiesto que los factores estudiados, LG-MgO y HB, tienen una influencia significativa con principales efectos en la respuesta (p -values = 0.0007 y < 0.0001 , respectivamente). Además, se ha determinado que existe interacción entre ambos (p -value = 0.001), dado que el aumento de ambos factores suponen una disminución en la R_c a los 28 días, tal y como puede observarse en la Figura 6.7. Al considerar los resultados detallados con anterioridad en la figura a 7 días, puede apreciarse que se obtienen resultados similares. Así, por ejemplo, las formulaciones sin HB presentan un aumento de R_c al aumentar el contenido de LG-MgO.

Destacar que los resultados obtenidos en el presente estudio son mejores que los que se detallan en la bibliografía para los CBPC realizados a partir de MgO cáustico puro y calcinado a elevadas temperaturas (Ceramicrete[®], 23 MPa), y además se encuentran en el rango de valores obtenidos para los CBPC de magnesio formulados con cargas inorgánicas (i.e. cenizas volantes, 15 - 83 MPa)³.

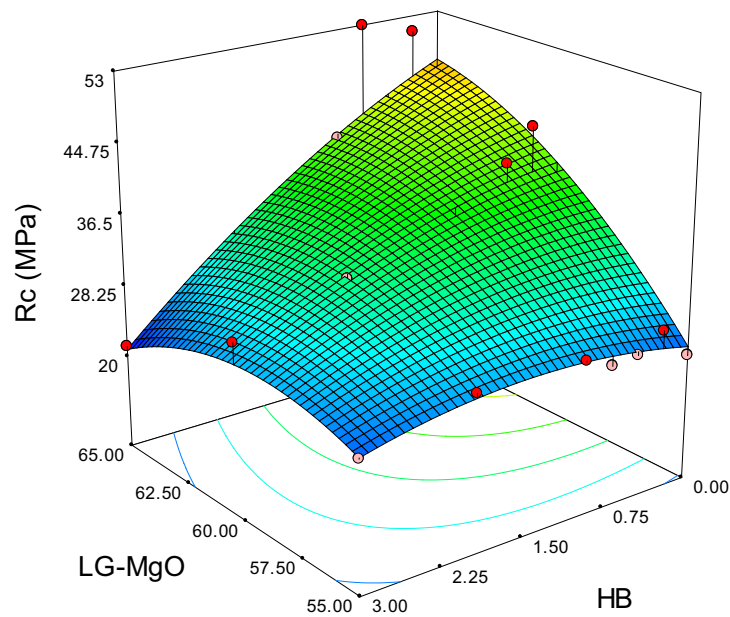


Figura 6.7 Superficie de respuesta de la resistencia a compresión a 28 días en función de LG-MgO y HB

6.3.6 COMPARATIVA DE LA RESISTENCIA DE COMPRESIÓN A 1, 7 Y 28 DÍAS

Del estudio de la R_c a distintas edades mediante DoE puede observarse que se obtiene los mejores resultados de compresión para aquellas formulaciones con bajos contenidos de HB y un 60 % de LG-MgO. Asimismo, para las dosificaciones entre el 60 y 65 % de LG-MgO no se aprecian diferencias significativas tanto a las edades de 1 día como a 7 días, la mayoría de las cuales dan valores de R_c entre 30 y 40 MPa. Esta misma apreciación es válida para las formulaciones estudiadas a 28 días.

En general, las probetas 60LG con distintos porcentajes de adición de HB presentan valores de R_c similares a 1 y 7 días, y permanecen menos afectadas al incrementar el contenido de HB. Asimismo, a partir de la menor dispersión de resultados que muestran las formulaciones 60LG, así como por ser las formulaciones que presentan los mayores valores de R_c y presentar una curva que detalla la tendencia de la adición de HB, puede afirmarse que son las formulaciones que presentan una mayor homogeneidad del material.

6.4 OPTIMIZACIÓN DE LA DOSIFICACIÓN

En general, como último objetivo de la investigación se suele optar por realizar la optimización de una o varias respuestas en un producto o proceso; es decir, conocer qué valores de los factores proporcionan respuestas o resultados con la calidad deseada. Éstos se pueden conocer calculando el modelo matemático (a partir de la superficie de respuesta) que relaciona los factores más relevantes con las respuestas. Los experimentos más adecuados para calcular estos modelos se describen en los diseños de superficies de respuesta, y cada experimento futuro se decide en función de los resultados obtenidos en los experimentos anteriores.

Esto se consigue explorando el espacio de soluciones (que suele ser usualmente grande) reduciendo el tamaño efectivo del espacio, y explorando el espacio de búsqueda eficientemente¹⁸.

En el contexto del presente trabajo, la optimización es entendida como un equilibrio entre las propiedades mecánicas, los tiempos de fraguado, tanto iniciales como finales y, la composición de las diferentes formulaciones. Se pretende obtener un compromiso entre algunos factores o variables para alcanzar un buen rendimiento en las propiedades. El modelo estadístico propuesto permite encontrar la formulación óptima (o varias formulaciones óptimas) una vez se especifican las propiedades que se quieren obtener como respuesta.

A fin de otorgar al modelo algunos grados de libertad, algunas variables no se fijan y se mantienen en el rango estudiado. En la Tabla 6.4 se presentan las características deseadas para los morteros junto con algunas de las formulaciones propuestas por el programa estadístico, en concreto F1, F2 y F3.

Tabla 6.4 Objetivo de optimización para los factores y respuestas y formulaciones propuestas

Nombre	Objetivo	Límite inferior	Límite superior	F1	F2	F3
LG-MgO	En rango	55	65	62.5	61.9	58.4
HB	En rango	0	3	0.57	0.64	0.52
IST (min)	En rango	20	30	20.0	21.0	20.0
FST (min)	En rango	25	45	42.2	45.0	45.0
Rc 1 día (MPa)	En rango	1.08	41.45	26.52	23.43	23.71
Rc 7 días (MPa)	Maximizar	20.13	41.28	39.15	39.21	36.99
Rc 28 días (MPa)	Maximizar	21.19	52.94	42.37	41.30	35.73

El objetivo de optimización se ha fijado siguiendo los criterios descritos con anterioridad, es decir, unos IST relativamente cortos que permitan que los morteros puedan ser trabajables, así como unos valores de FST relativamente cercanos a los IST para que el mortero pueda entrar en servicio al considerar unas aceptables Rc a la edad de 1 día (en el rango). Por otro lado, se ha indicado que las Rc a las edades de 7 y 28 días sean lo más grandes posibles (maximizar).

A partir de las formulaciones propuestas por el modelo es posible confirmar que el rango de dosificación, en cuanto a porcentaje de LG-MgO se refiere, se encuentra alrededor del 60 %. Asimismo, mediante una pequeña adición de HB, entre 0.5 y 0.75 %, es posible obtener las características deseadas.

6.5 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Como información complementaria de los morteros se ha decidido realizar ensayos de DRX y SEM sobre algunas de las probetas ensayadas a compresión. De esta forma se pretende confirmar que se ha obtenido una matriz de K-estruvita que actúa como material conglomerante.

A partir de las probetas de 60LG3HB curadas después de 28 días y ensayadas a compresión se ha obtenido una muestra que ha sido molturada en mortero de ágata para el posterior análisis de DRX. Mediante este análisis se pretende evaluar la presencia de la fase cristalina *lueneburgite*¹⁹ o *lünebergite* ($(\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$). Este compuesto, tal y como se ha comentado en el capítulo 2, forma una película alrededor de las partículas de MgO disminuyendo su solubilidad en medio ácido. Posteriormente, cuando el pH de la solución aumenta el recubrimiento se va disolviendo lentamente dejando al descubierto las partículas de MgO. Al retardar la disolución del MgO, se consigue retardar la velocidad de disolución y, por lo tanto, la reacción ácido-base^{1,3}. Tal y como se encuentra detallado en la bibliografía³, este compuesto es observable mediante DRX cuando la relación HB/S es del orden de la mezcla 60LG3HB.

A pesar de ello, tal y como se desprende en la Figura 6.8, no se ha observado dicha fase en la probeta estudiada. Así, cabe considerar que la totalidad de *lünebergite* ha podido disolverse previamente al análisis, o bien resta en forma amorfa.

Puede distinguirse en dicha figura que las principales fases cristalinas observadas son K-estruvita $-\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-$, magnesita $-\text{MgCO}_3-$, dolomita $-\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2-$, cuarzo $-\text{SiO}_2-$, calcita $-\text{CaCO}_3-$, anhidrita $-\text{CaSO}_4-$ y periclase $-\text{MgO}-$. Cabe destacar que las fases contenidas en el LG-MgO no han reaccionado y permanecen inalteradas. También se aprecia la presencia de arcanita $-\text{K}_2\text{SO}_4-$, formada a partir del exceso de MKP que no ha reaccionado para formar el CBPC. Asimismo, se puede concluir que la K-estruvita es la única fase de fosfato de magnesio formada, es decir, no se ha observado la presencia de otras fases cristalinas como la bobierrita $-\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}-$ o la newberita $-\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-$, aunque es posible que se encuentren en un porcentaje por debajo del límite de detección de la técnica, dado que se encuentra detallado en la bibliografía que pueden formarse en este tipo de reacción³.

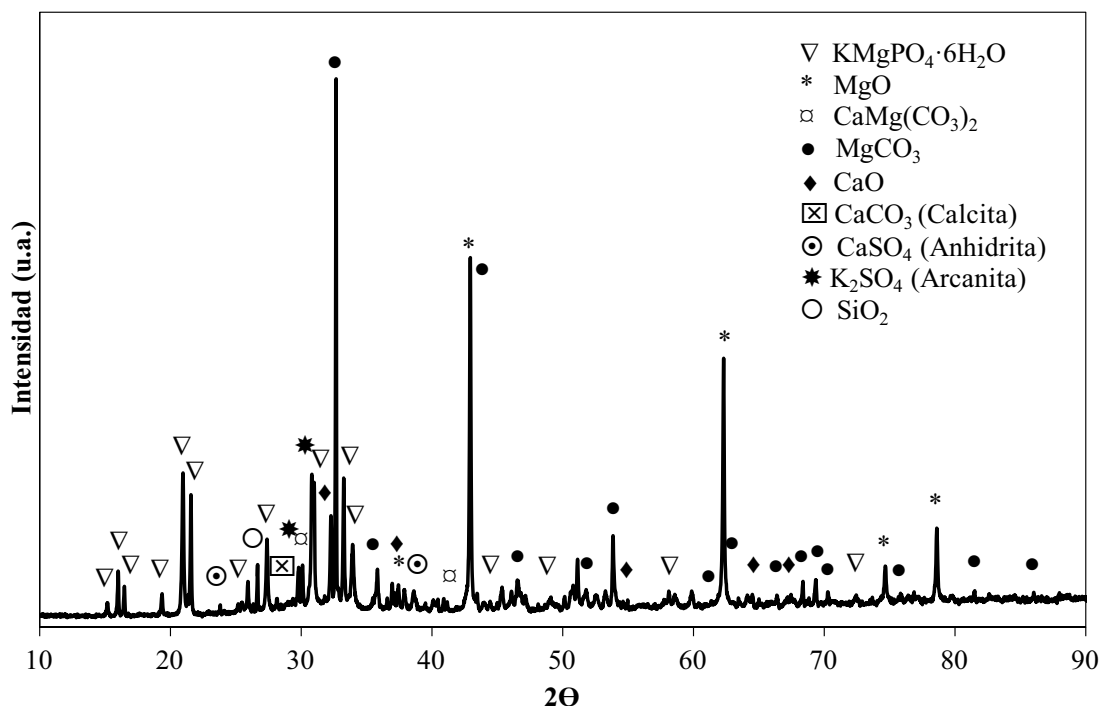


Figura 6.8 Difractograma del mortero 60LG3HB curado a 28 días

Por otro lado, se ha realizado la caracterización microestructural de la superficie de fractura de la dosificación 60LG0HB recubierta con carbono. Dicho estudio se ha llevado a cabo mediante SEM-EDS usando un microscopio Leica Cambridge Stereoscan S360 y empleando un detector de electrones retrodispersados (EBSD). Se ha analizado la composición semi-cuantitativa mediante rayos X para determinar los elementos de interés en la probeta, así como su abundancia a lo largo de la muestra sometida a estudio. Los mapeos de rayos X han sido generados empleando la abundancia de un elemento como la intensidad de la imagen, mostrando así la distribución de los elementos seleccionados. Además, se han recogido los perfiles de una línea de barrido (*line scan*), la cual relaciona la abundancia de un determinado elemento con la posición a lo largo de dicha línea. De esta forma se espera obtener la máxima información posible de la distribución de los distintos gradientes de composición en la muestra estudiada.

La Figura 6.9 muestra la micrografía SEM de la superficie de fractura de la probeta 60LG0HB curada a la edad de 28 días. Esta probeta se ha obtenido posteriormente al ensayo de compresión, y aunque se puede apreciar

claramente una matriz densa (K-estruvita) que embebe partículas de las distintas fases inertes provenientes del LG-MgO, también se aprecia microgrietas que denotan el estrés y presión al que se ha sometido dicha probeta²⁰ dando lugar a una microestructura más agreste de lo esperado. En esta misma figura se muestra los mapeos de rayos X semi-cuantitativos, donde puede apreciarse la distribución y localización de los elementos: O, Mg, Ca, K, P y Si en el cemento. Estos mapeos confirman lo observado con anterioridad en el estudio DRX (ver Figura 6.8), a pesar de corresponderse con otra dosificación. Así, a partir de la abundancia relativa de los elementos y teniendo en consideración las fases cristalinas determinadas con anterioridad mediante DRX, magnesita, dolomita, cuarzo, y periclase, puede distinguirse que se encuentran localizadas en la matriz de K-estruvita.

Cuando la reactividad y solubilidad del MgO son muy bajas y cuando las partículas son no-porosas, la reacción que tiene lugar se inicia en el exterior de la partícula y se propaga hacia el centro. Mediante este modelo de proceso se produce una generación de núcleos no-reactivos. En este caso, estos núcleos no-reactivos permanecen inalterados y devienen partículas de *filler* en el cemento. Por ello, que al formular CBPC con LG-MgO se puede hablar que se obtienen morteros en lugar de cementos, tal y como ya se ha comentado anteriormente. Las partículas rugosas y angulosas se encuentran distribuidas aleatoriamente en la matriz cementosa como *filler* fino, de este modo se consigue una mejora de las propiedades mecánicas de compresión del producto.

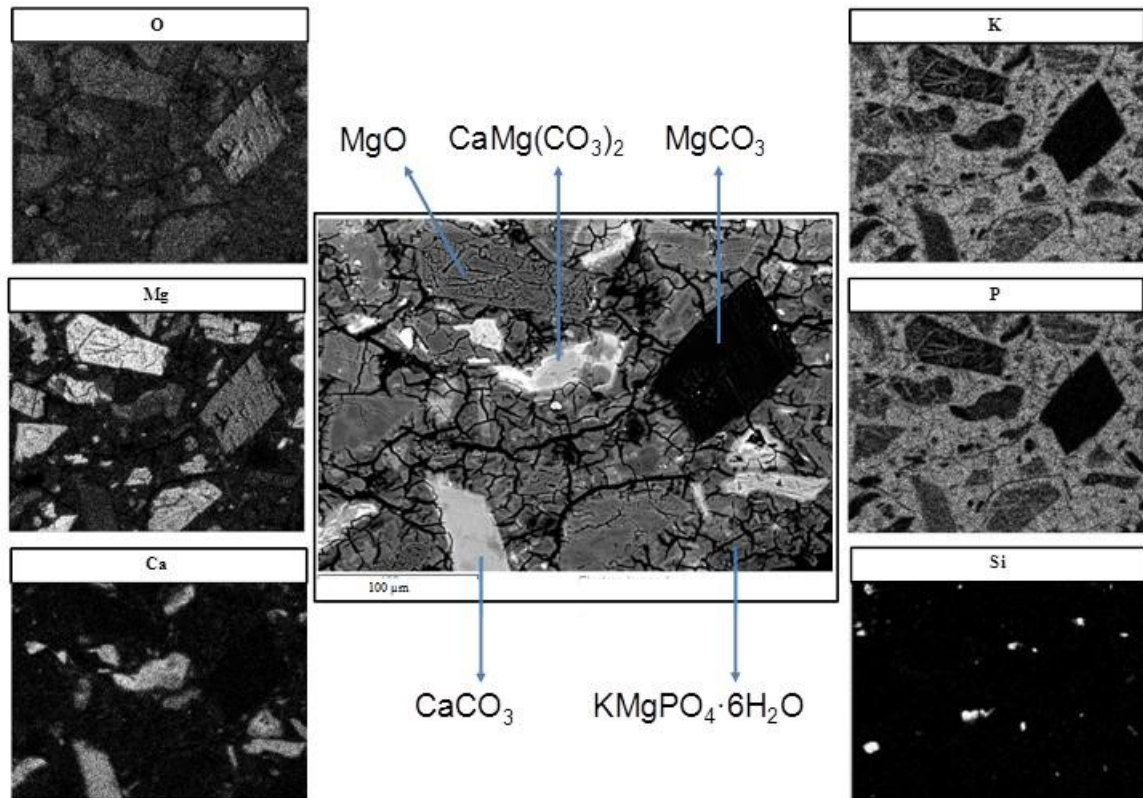


Figura 6.9 Micrografía SEM de la superficie de fractura de la probeta 60LG0HB. Mapas EDS de O, Mg, Ca, K, P y Si

Además, tal y como se observa en la Figura 6.10, en la superficie de contacto entre los núcleos no-reactivos de periclasa y la matriz de K-estruvita, los iones de fosfato difunden hacia la superficie formando un recubrimiento alrededor de las partículas. De ahí, la mejora de las propiedades mecánicas del cemento, dado que este recubrimiento alrededor de las partículas de periclasa propicia un fuerte enlace entre las partículas y la matriz conglomerante. Este hecho se pone de manifiesto en el análisis de la línea de barrido EDS a través de una partícula de periclasa embebida en la matriz de K-estruvita del CBPC formulado con LG-MgO. Este análisis semi-cuantitativo muestra la intensidad relativa de los diferentes elementos a través de la partícula y la matriz que embebe a la misma. Así, la línea de barrido dibujada en la micrografía de la Figura 6.10 se inicia en la matriz conglomerante, después cruza la partícula de MgO y finalmente termina nuevamente en la matriz que cubre el lado opuesto de la partícula. Tal y como se desprende de dicha figura, el nivel de magnesio es uniformemente elevado a través de la partícula de periclasa y de la región

interfacial, mientras que el nivel decrece súbitamente cuando la línea de barrido se encuentra en la zona de la matriz de K-estruvita. La intensidad relativa de magnesio en la zona de la matriz cementosa se encuentra relacionada con la de potasio y fósforo, lo cual implica la misma abundancia en el cemento en concordancia con la relación molar en la K-estruvita. Además, la intensidad relativa de potasio en el interior de la partícula de periclasa coincide con la intensidad del fósforo, siendo ambas muy bajas, solamente atribuible a interferencias o ruido de fondo.

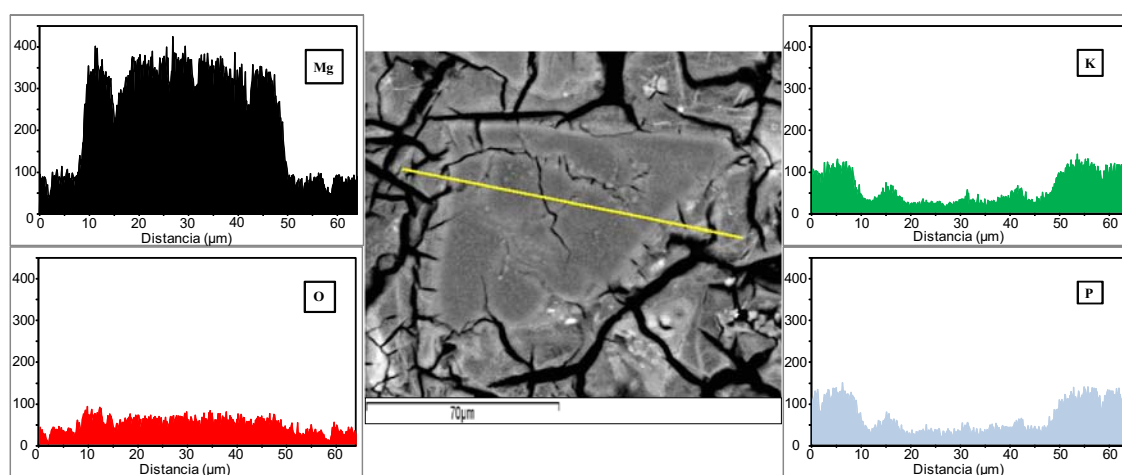


Figura 6.10 *Línea de barrido EDS de una partícula de periclasa embebida en la matriz de K-estruvita de la probeta 60LG0HB*

6.6 EFECTO DEL ADITIVO SOBRE EL CALOR DE REACCIÓN

Dado que en el proceso de obtención de los CBPC desarrollados en la presente memoria se ha observado un gran desprendimiento de calor debido a la exotermia de la reacción ácido/base, se ha evaluado el efecto del retardante de fraguado (HB) sobre dicha exotermia. Tal y como se encuentra detallado en la bibliografía, la determinación de la temperatura frente al tiempo puede ser un buen instrumento para evaluar el efecto de los aditivos y/o adiciones sobre el proceso de fraguado^{21,22,23}, dado que éste es un proceso en el que al hidratarse las distintas fases se produce un aumento de temperatura.

Para la medida de dicho efecto se ha diseñado un calorímetro, que se denominará X-600. Este calorímetro consta de un recipiente provisto de dos vasos Dewars de dos litros de capacidad provistos de unos contenedores de plástico. El recipiente contenedor de ambos vasos se ha rellenado con espuma de poliuretano comercial para conseguir un mejor aislamiento del medio. Asimismo, cada uno de los vasos está provisto de una tapa y de los correspondientes termopares de tipo K. Los termopares se han introducido por la parte superior del sistema hasta la mitad de la altura del recipiente, asegurando así un buen contacto con el mortero. La adquisición de los datos se ha realizado mediante un equipo Data Logger conectado a un ordenador, adquiriendo las medidas de temperatura cada 60 segundos. En la Figura 6.11 se muestra el calorímetro diseñado. Para corregir el efecto de la temperatura en el momento del amasado se ha realizado una amasada para rellenar uno de los vasos Dewars y, una vez curado y pasados 56 días desde su amasado, se ha empleado como referencia de la temperatura interior del calorímetro X-600.

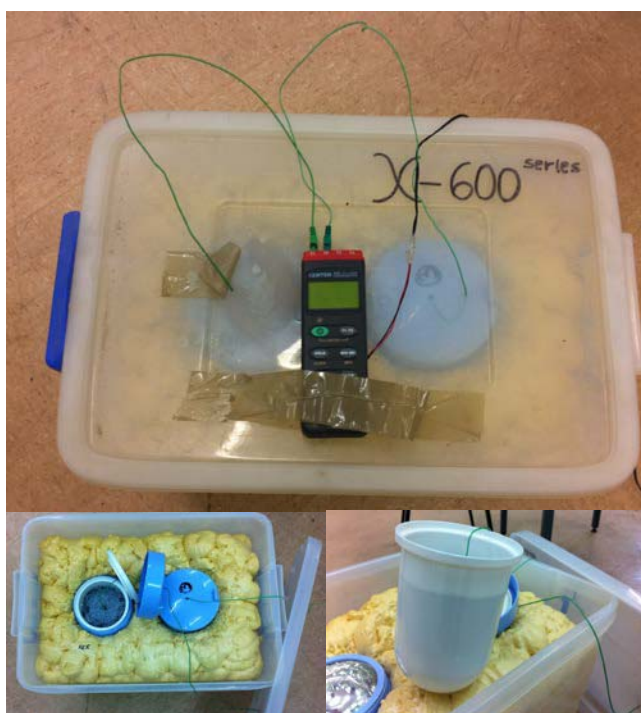


Figura 6.11 Calorímetro X-600

Dados los valores propuestos como óptimos con anterioridad mediante el diseño de experimentos (ver Tabla 6.4) se ha decidido centrar el estudio en las dosificaciones con un 60 % de LG-MgO. Así, las formulaciones sometidas al presente estudio se muestran a continuación en la Tabla 6.5, siendo la formulación del Dewar de referencia la correspondiente a una dosificación 60LG0HB.

Tabla 6.5 Dosificaciones estudiadas en el calorímetro X-600

Dosificaciones	Masas (g)
60LG0HB	1794.3
60LG0.25HB	1841.3
60LG0.5HB	1817.7
60LG0.75HB	1750.4
60LG1HB	1750.0
60LG2HB	1687.7
60LG3HB	1654.4

La selección de dichas formulaciones permite evaluar el efecto del aditivo HB en la variación de la temperatura y la velocidad a la que se alcanza al mezclar los componentes en medio acuoso. Destacar que no se ha pretendido cuantificar el efecto del HB sobre el tiempo de fraguado en este apartado, sino complementar la información obtenida al respecto hasta este punto. El procedimiento de amasado para la obtención de los morteros ha sido el mismo que el descrito con anterioridad en el presente capítulo.

El estudio está basado en la normativa UNE-EN 196-9:2011²⁴, en la que se fijan los criterios para la determinación del calor de hidratación mediante el método semiadiabático para los cementos de tipo Portland.

Por otro lado, se ha repetido el mismo estudio con un equipo comercial, AdiaCal™, de la empresa Grace S.A. destinado a la industria del hormigón y de sus aditivos. De este modo se pretende confirmar que mediante el calorímetro

diseñado X-600, se pueden obtener resultados comparables a los de dicho aparato comercial.

Los resultados obtenidos mediante el calorímetro X-600 se muestran a continuación en la Figura 6.12, donde se representa la temperatura del CBPC sometido a estudio menos la temperatura del mortero de referencia frente al tiempo expresado en horas.

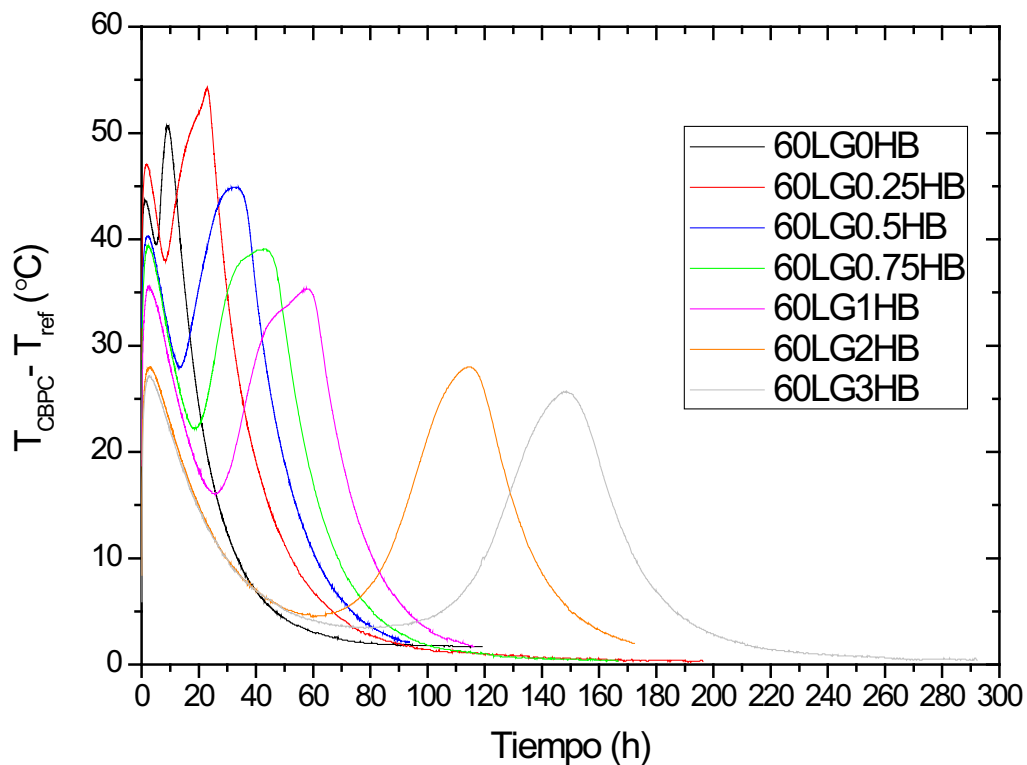


Figura 6.12 Diferencia de temperatura entre el CBPC a estudio y el mortero de referencia frente al tiempo. Calorímetro X-600

Del resultado obtenido se desprende que todas las formulaciones estudiadas presentan dos incrementos de temperatura durante el ensayo. Estos incrementos pueden asociarse a los dos procesos que sufre el material, es decir, en primer lugar se produce la reacción ácido-base, lo que se atribuye al fraguado del material y, en segundo lugar tiene lugar la cristalización de fosfatos amorfos²⁵.

Así, tal y como puede apreciarse al aumentar el contenido de HB, en general, el primer pico de temperatura decrece, excepto para la formulación

60LG0.25HB, lo cual puede atribuirse a error experimental, dado que tal y como se ha observado anteriormente un aumento del contenido de HB incrementa el tiempo de fraguado. Por otro lado, cabe destacar que el solapamiento con el segundo pico podría también hacer incrementar el primero. Sin embargo, puede considerarse que se demora el tiempo para alcanzar el máximo de temperatura al aumentar el contenido de HB, sobre todo en el segundo pico. Para una mejor observación se presenta en la Figura 6.13 un aumento de la zona correspondiente al primer pico.

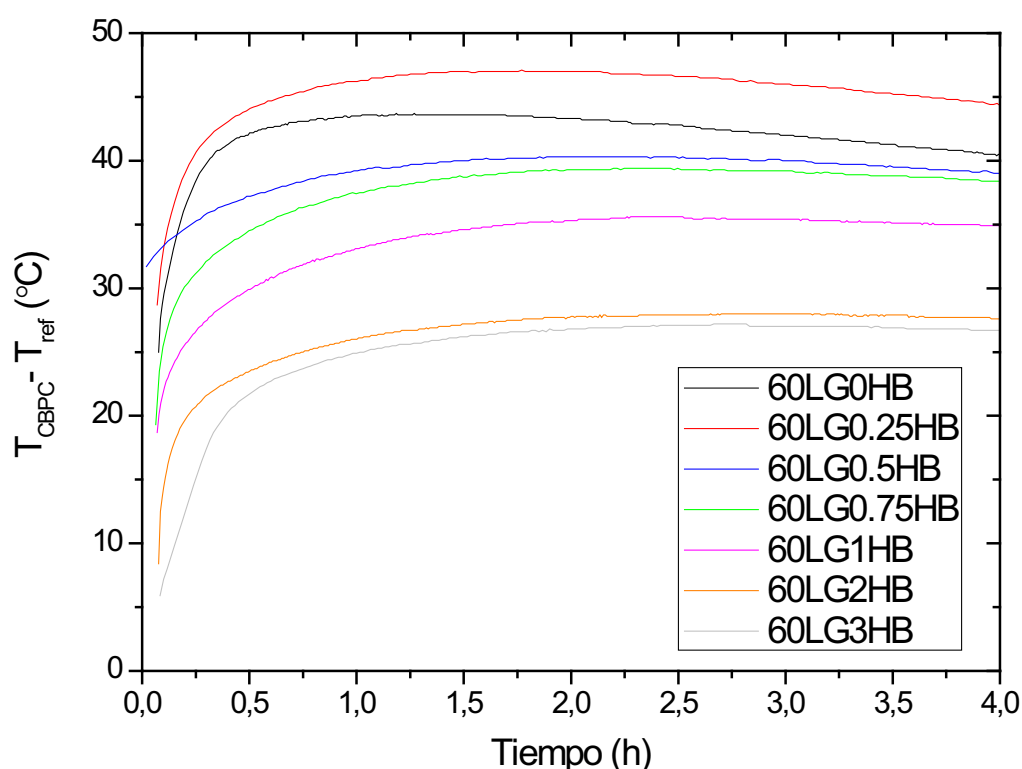


Figura 6.13 Representación de la Figura 6.12 hasta 4 horas

En la Figura 6.14 se representa el tiempo necesario en el que se alcanza el primer máximo de temperatura en función del porcentaje de ácido bórico, así como la curva que describe el comportamiento. Puede afirmarse que el aumento de HB retarda la aparición del primer pico. Este comportamiento es mucho más acusado hasta el 1 % de adición, resultando más suave el incremento de tiempo a partir de éste, de ahí que la curva sea de tipo exponencial.

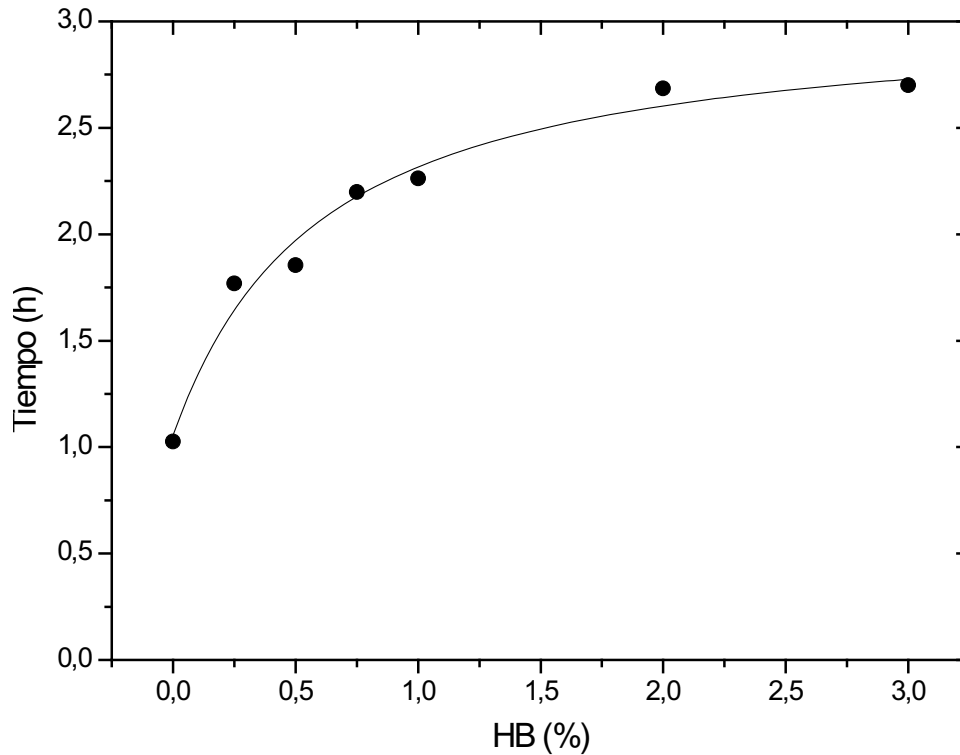


Figura 6.14 *Tiempo para alcanzar el primer máximo de temperatura en función del porcentaje de HB. X-600*

En la Figura 6.15 se representa el tiempo necesario para alcanzar el segundo máximo de temperatura para los distintos porcentajes de HB estudiados. Del mismo modo que en la figura anterior se presenta la curva que describe el comportamiento. Tal y como puede observarse, se comporta de forma lineal, pudiendo considerarse que en el rango estudiado, el incremento de ácido bórico en la dosificación es lineal con el tiempo necesario para alcanzar el máximo valor de temperatura en el segundo pico.

Tal y como se ha mencionado, se ha creído oportuno comparar los resultados con un equipo comercial de la empresa Grace S.A. destinado a evaluar el efecto de los aditivos en la industria del hormigón y/o cemento. Este equipo de nombre AdiaCalTM consta de cinco recipientes cilíndricos de PVC para la introducción de la pasta fresca. Éstos se introducen en un recipiente aislante, que envuelve los cinco cilindros y que está provisto de un termopar que mide la temperatura en la parte inferior del cilindro. El protocolo seguido para el desarrollo de los CBPC sometidos a este ensayo ha sido el mismo que se ha descrito con anterioridad. Y la masa fresca introducida en los recipientes ha

sido de 1700 g aproximadamente para cada formulación. Dado que el recipiente aislante consta de cinco moldes, se ha seleccionado aquellas formulaciones más interesantes para la comparativa, siendo éstas las que se muestran en la Tabla 6.6.

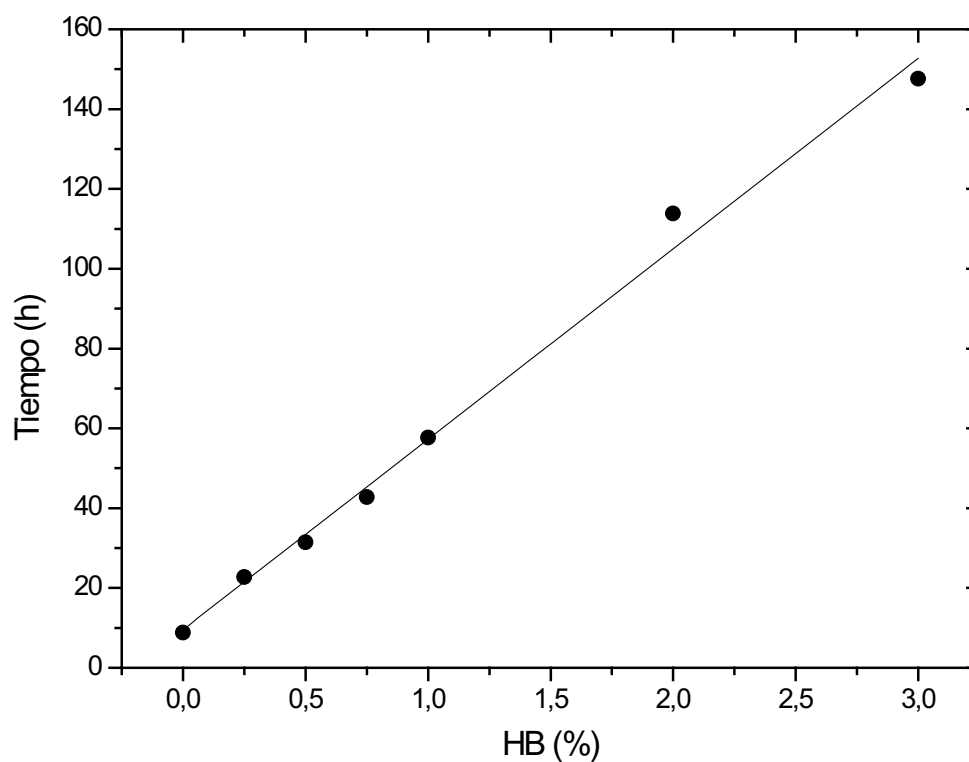


Figura 6.15 *Tiempo del segundo pico en función del porcentaje de HB. X-600*

Tabla 6.6 Dosificaciones estudiadas en AdiaCal™

Dosificaciones
60LG0HB
60LG0.25HB
60LG0.5HB
60LG1HB
60LG2HB

El resultado obtenido se muestra a continuación en la Figura 6.16. En este caso no se ha empleado un mortero de referencia, dado que las cinco formulaciones se han realizado el mismo día, por lo tanto, únicamente se muestra la temperatura del mortero frente al tiempo.

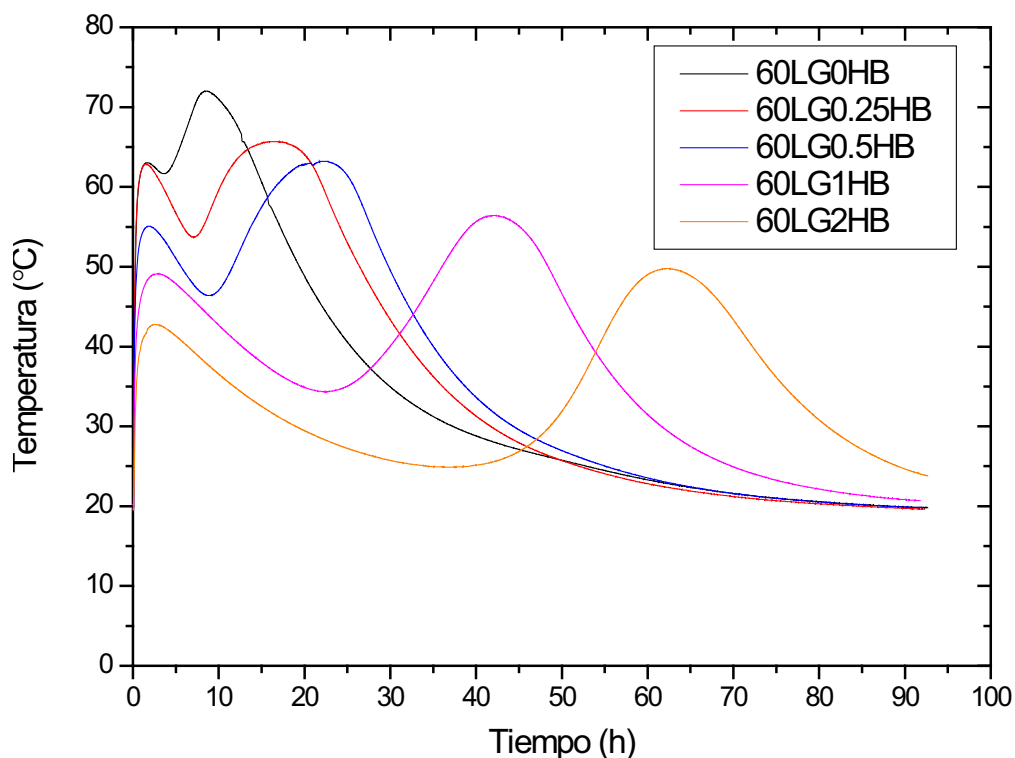


Figura 6.16 *Temperatura frente al tiempo de los CBPC estudiados en AdiaCal™*

A simple vista parece que los resultados obtenidos son análogos a los mostrados con anterioridad para el calorímetro X-600. Un aumento en el porcentaje de HB desplaza los picos hacia la derecha, lo que se traduce en un retardo de los tiempos en adquirir el máximo de temperatura, además de disminuir la temperatura adquirida. En este caso, al representar el tiempo en adquirir el primer máximo de temperatura frente al porcentaje de ácido bórico (Figura 6.17), no se aprecia una tendencia exponencial tan bien definida como la obtenida con el calorímetro X-600. Sin embargo, y al igual que en los resultados obtenidos con el calorímetro X-600, se aprecia un aumento considerable para adiciones de HB inferiores a 1 %, mientras que no hay aumento significativo (incluso se aprecia una disminución) para porcentajes de HB superiores al 1 %. En cambio, al representar el tiempo para adquirir el

segundo máximo de temperatura frente al porcentaje de HB (Figura 6.18) se obtiene un ajuste lineal que justifica la tendencia, tal y como sucede en el estudio realizado para el calorímetro X-600.

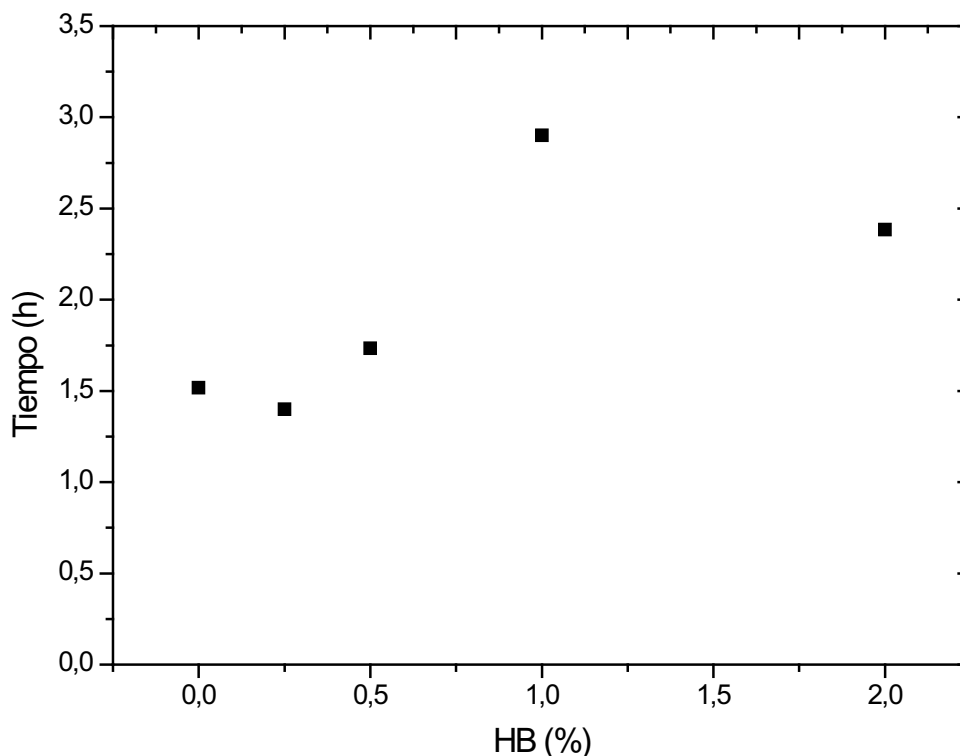


Figura 6.17 *Tiempo para alcanzar el primer máximo de temperatura en función del porcentaje de HB. AdiaCal™*

Las referencias bibliográficas consultadas ponen de manifiesto que un aumento de HB retarda el tiempo en adquirir el máximo de temperatura y, además disminuye la temperatura del mismo²⁰. De manera análoga se obtiene este mismo resultado para los estudios calorimétricos detallados en la bibliografía empleando ácido bórico como retardante de fraguado^{17,25}. Además, estos resultados son coincidentes a los reportados por otros autores con otros aditivos retardantes de fraguado^{22,23}. Así, puede concluirse que los resultados obtenidos mediante el calorímetro X-600 son correctos, a pesar de que no se corresponden totalmente con los obtenidos mediante el equipo comercial Adiacal™, pudiéndose atribuir esta diferencia a algún problema experimental durante el ensayo con el mencionado calorímetro. A pesar de ello, puede corroborarse que mediante ambos calorímetros se obtienen perfiles similares, dando lugar a dos picos de máxima temperatura. Este hecho no se encuentra

reportado en los estudios de temperatura consultados, si bien en los estudios calorimétricos sí se encuentran detallados dos picos de calor. Como conclusión, puede decirse que mediante el calorímetro diseñado X-600 es posible evaluar el efecto del ácido bórico sobre el proceso de hidratación, así como observar la cristalización posterior atribuida al proceso de endurecimiento del cemento.

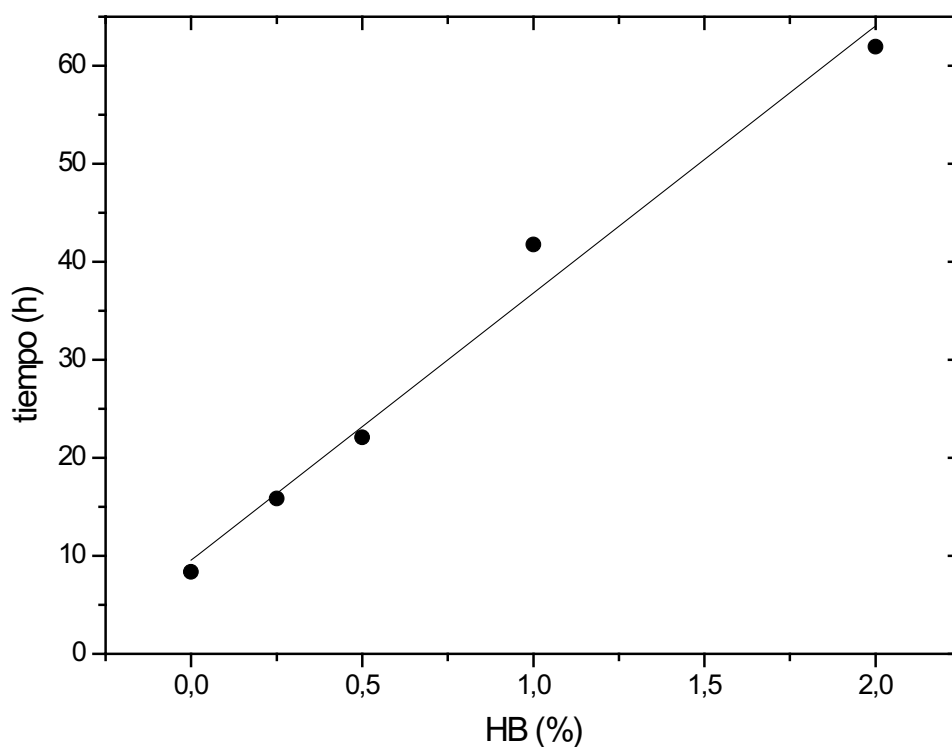


Figura 6.18 *Tiempo del segundo pico en función del porcentaje de HB.*

AdiCal™

6.7 BIBLIOGRAFÍA

¹ Wagh A.S., Jeong S.Y., Chemically bonded phosphate ceramics: A dissolution model of formation, *Journal of the American Ceramic Society* 86 (11) (2003) 1838-1844.

² Formosa J., Aranda M.A., Chimenos J.M., Rosell J.R., Fernández A.I., Ginés O., Cementos químicos formulados con subproductos de magnesio, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 47 (2008) 293-297.

³ Wagh A.S., Chemically bonded phosphate ceramics, *Twenty-First Century Materials with Diverse Applications*, Elsevier B.V., Amsterdam (2004).

⁴ Qiao F., Chau C.K., Li Z., Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material, *Construction and Building Materials* 24 (2010) 695-700.

⁵ Wagh A.S., Strain R., Jeong S.Y., Reed D., Krause T., Singh D., Stabilization of rocky flats Pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics, *Journal of Nuclear Materials* 265 (1999) 295-307.

⁶ Chau C.K., Qiao F., Li Z., Microstructure of magnesium potassium phosphate cement, *Construction and Building Materials* 25 (2011) 2911-2917.

⁷ Buj I., Torras J., Casellas D., Rovira M., de Pablo J., Effect of heavy metals and water content on the strength of magnesium phosphate cements, *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 345-350.

⁸ Graeses, S., Postl, W., Bojar, H.P., Struvite-(K), $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the potassium equivalent of struvite – a new mineral, *European Journal of Mineralogy* 20 (2008) 629-633.

⁹ UNE-EN 196-1:1996, Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.

¹⁰ UNE-EN 196-3: 2005, Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen.

¹¹ UNE-EN 1015-6: 1999, Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 6: Determinación de la densidad aparente del mortero fresco.

¹² UNE-EN 12390-7: 2001, Ensayos de hormigón endurecido. Parte 7: Densidad del hormigón endurecido.

-
- ¹³ Ribeiro D.V., Morelli M.R., Performance analysis of magnesium phosphate cement mortar containing grinding dust, *Materials Research* 12 (2009) 51-56.
- ¹⁴ Yang Q., Zhu B., Zhang S., Wu X., Properties and applications of magnesia-phosphate cement mortar for rapid repair of concrete, *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 1807-1813.
- ¹⁵ Montgomery D.C., *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, New York (1991).
- ¹⁶ Niubó M., Fernández A.I., Haurie L., Capdevila X.G., Chimenos J.M., Velasco J.I., Influence of the electric arc furnace dust in the physical and mechanical properties of EVA-polyethylene-butene blends, *Materials Science and Engineering: A* 528 (2011) 4437–4444.
- ¹⁷ Qiao F., Chau C.K., Li Z., Calorimetric study of magnesium potassium phosphate cement, *Materials and Structures* 45 (2012) 447-456.
- ¹⁸ Cook W.J., Cunningham W.H., Pulleyblank W.R., Schrijver A., *Combinatorial optimization*, John Wiley & Sons; New York (1997).
- ¹⁹ Sen Gupta P.K., Swihart G.H., Dimitrijevic R., Hossain M.B., The crystal structure of lueneburgite, $\text{Mg}_3(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_2(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2]$, *American Mineralogist* 76 (1991) 1400-1407.
- ²⁰ Hall D.A., Stevens R., El-Jazairi B., The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 455-465.
- ²¹ Aggoun S., Cheikh-Zouaoui M., Chikh N., Duval R., Effect of some admixtures on the setting time and strength evolution of the cement pastes at early ages, *Construction and Building Materials* 22 (2008) 106-110.
- ²² Oh K-S., Choi H-W., Kim S-R., Temperature rise and setting of β -TCP-MCPM bone cement containing dense β -TCP granules, *Current Applied Physics* 5 (2005) 489-492.
- ²³ Mestres G., Ginebra M-P., Novel magnesium phosphate cements with high early strength and antibacterial porperties, *Acta Biomaterialia* 7 (2011) 1853-1861.
- ²⁴ UNE-EN 196-9:2011. Métodos de ensayo de cementos. Parte 9: Determinación del calor de hidratación. Método semiadiabático.

²⁵ Hipedinger N. E., Liga química magnesio-fosfato. Desarrollo y aplicación en cementos y hormigones refractarios, Tesis Doctoral, Universidad nacional de La Plata, Facultad de ingeniería, Área departamental construcciones, Argentina (2007).

Capítulo 7.- Viabilidad del uso de las formulaciones de CBPC en aplicaciones constructivas

Formulaciones estudiadas

Propiedades del CBPC como mortero reparador

Estudio de la durabilidad y de otras propiedades físicas

Comportamiento térmico de los CBPC seleccionados

Bibliografía



Capítulo 7.- VIABILIDAD DEL USO DE LAS FORMULACIONES DE CBPC EN APLICACIONES CONSTRUCTIVAS

En el presente capítulo se someten a estudio, como posibles aplicaciones constructivas, algunas de las formulaciones desarrolladas en el capítulo anterior, con un rango de dosificación óptimo próximo al 60 % en contenido de LG-MgO. Estas formulaciones seleccionadas se someterán a distintos ensayos para evaluar su potencial empleo como mortero reparador, gracias a sus buenas propiedades mecánicas, así como a su rápido fraguado. Se evalúan también otros parámetros como la durabilidad, y un pequeño estudio del comportamiento mecánico al someter las probetas a elevadas temperaturas.

El desarrollo de las distintas formulaciones se ha realizado siguiendo el protocolo detallado en el capítulo anterior. De este modo, se minimiza el efecto del proceso de amasado sobre las propiedades estudiadas.

7.1 FORMULACIONES ESTUDIADAS

A partir del estudio descrito en el capítulo anterior se obtienen tres posibles composiciones (ver las formulaciones propuestas F1, F2 y F3 en la Tabla 6.4) como dosificaciones óptimas para unas determinadas sollicitaciones de tiempo inicial de fraguado (IST), tiempo final de fraguado (FST) y resistencia a compresión (Rc). Sin embargo, y dado que las tres formulaciones propuestas por el modelo tienen una composición próxima al 60 % de LG-MgO y 0.5 % de HB, se ha creído oportuno realizar el estudio sobre un rango más amplio de dosificación. De este modo se pretende poner de manifiesto posibles diferencias de comportamiento, así como argumentar los distintos fenómenos que puedan justificarlo. Por otro lado, esta selección se ha realizado además teniendo en consideración el aspecto que presentaban las dosificaciones obtenidas en el capítulo anterior, seleccionando aquellas que presentaban mejor apariencia una vez solidificadas. Así, se describe a continuación en la Tabla 7.1 las formulaciones objeto de estudio en el presente capítulo. Nótese que la referencia sigue los criterios establecidos en el capítulo anterior. Esta selección permitirá evaluar a la vez el efecto de la adición de HB para un mismo porcentaje de LG-MgO, así como comparar el efecto del aumento de LG-MgO en la dosificación para un mismo porcentaje de HB.

**Tabla 7.1 Formulaciones
seleccionadas**

Formulación
55LG2HB
60LG0.25HB
60LG0.5HB
60LG1HB
60LG2HB
65LG0.25HB
65LG0.75HB

7.2 PROPIEDADES DEL CBPC COMO MORTERO REPARADOR

Las 7 formulaciones de CBPC seleccionadas se someterán a una serie de ensayos para evaluar otras propiedades requeridas para actuar, por ejemplo como mortero rápido de reparación de hormigón. Así, a parte de la resistencia a compresión y flexo-tracción, de la trabajabilidad y de un buen aspecto visual, un mortero reparador debe tener también una buena adhesión al soporte a reparar¹ además de mostrar un comportamiento rígido. Por ello, en el presente capítulo se ha determinado la resistencia a la adhesión de CBPC sobre dos soportes (hormigón y terrazo, ambos de base silícea) y se realizará la medida del módulo de rigidez elástica (módulo de Young) del material objeto de estudio.

Como medidas adicionales se determinará también el porcentaje de porosidad y la capacidad de absorción de agua por capilaridad, con el fin de evaluar mejor las propiedades mecánicas de adhesión y rigidez del material, así como la resistencia a condiciones ambientales prolongadas.

7.2.1 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE POROSIDAD

Se ha determinado el índice de porosidad de las formulaciones según las indicaciones de la Norma UNE-EN 1015-10².

En primer lugar es necesario conocer el peso seco de las probetas por lo que previamente éstas se secan en la estufa 3 días a 60 °C. Posteriormente se dejan enfriar al aire durante 24 horas y se pesan antes de la realización del ensayo para la determinación de la porosidad. Las probetas secas se introducen en una campana de vacío y se activa una bomba de vacío. En este caso, se ha empleado una bomba de vacío modelo RZ 2.5 de Vacuumbrand provista de captador de humedad de nitrógeno líquido GKF 100i, que debe rellenarse con 2 litros de N₂ a las 2 horas de empezar la succión. En la Figura 7.1 se muestra los elementos que componen el equipo de ensayo.



Figura 7.1 Equipo empleado para la determinación del porcentaje de porosidad

Una vez conseguido el vacío, se activa el sistema de llenado de agua de manera que gota a gota (Figura 7.2) se llene el recipiente hasta cubrir aproximadamente unos 15 mm la altura de las muestras.

Entonces se cierra la alimentación de agua y se deja haciendo el vacío durante 2 horas.

Transcurrido este tiempo se procede a pesar las probetas para obtener el peso hidrostático (Figura 7.3) y el peso de la probeta saturada.



Figura 7.2 Detalle del goteo dentro de la campana de vacío



Figura 7.3 *Peso hidrostático de la probeta saturada*

Muchas de las propiedades de los morteros dependen en mayor grado de la distribución, tamaño y forma de los poros^{3,4}. La porosidad de cualquier material es la proporción del volumen de las cavidades en el material y se expresa en porcentaje, como se muestra en (7.1).

$$\% \text{poros} = \frac{\text{peso saturado} - \text{peso seco}}{\text{peso hidrostático}} \quad (7.1)$$

En la Figura 7.4 se muestra la relación del porcentaje de porosidad de las formulaciones de CBPC estudiadas. En esta figura se observa que el porcentaje de porosidad incrementa al aumentar la adición de ácido bórico, tanto en las formulaciones que contienen un 60 % de LG-MgO como las del 65 %. Se confirma, por tanto, lo observado en la evaluación visual previa en cuanto a que las formulaciones 55LG2HB, 60LG1HB y 60LG2HB eran las que mayor cantidad de poros presentaban, siendo éstas las formulaciones a las que se les ha adicionado también mayor cantidad del retardante del fraguado. Era predecible que la porosidad de las formulaciones 60LG0.25HB y 60LG0.5HB fuera moderada, encontrándose ésta en torno al 12 %. Respecto al contenido del subproducto de Mg, se observa un leve incremento de la porosidad al aumentar la cantidad de éste, observable al comparar entre sí formulaciones con igual contenido de bórico como la 55LG2HB con la 60LG2HB y la

60LG0.25HB con la 65LG0.25HB. Este comportamiento también se justifica al ser la formulación 65LG0.75HB más porosa que la 60LG1HB.

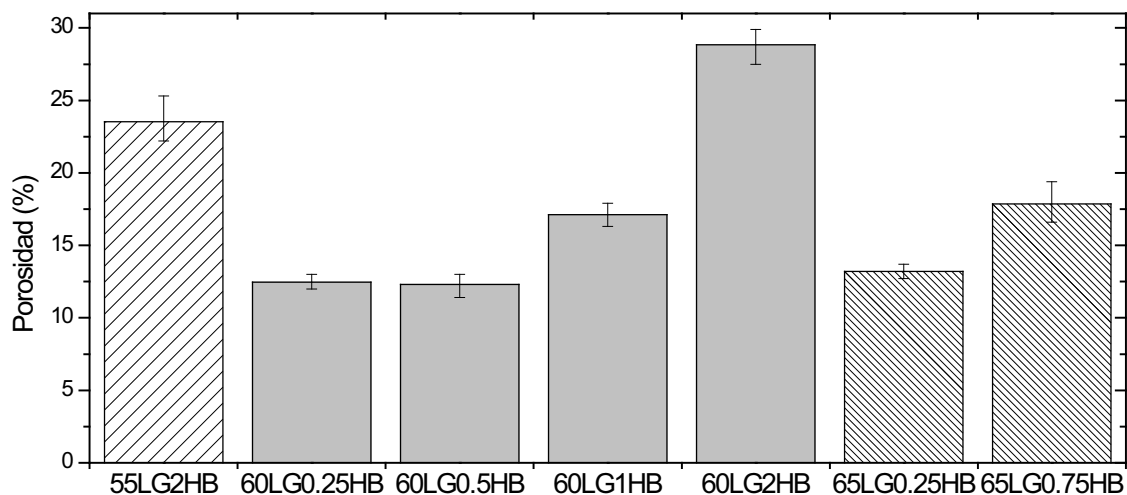


Figura 7.4 Porosidad de las probetas estudiadas (pre-envejecimiento)

Por lo tanto, se puede concluir que las distintas dosificaciones estudiadas presentan distintos valores de porosidad debido a su composición, tanto en cuanto al porcentaje de retardante de fraguado (HB) como al porcentaje de óxido de magnesio (LG-MgO). Estos efectos ya han sido estudiados por otros autores, aunque todos a partir de productos puros. A pesar de ello, los resultados obtenidos a partir de subproductos de magnesio son coincidentes con los que se presentan con MgO puro⁵.

La porosidad es un parámetro que puede afectar a las distintas características y comportamiento posterior que presente el producto final. Por ejemplo, la rigidez, la permeabilidad, la resistencia a flexión, etc. Por este motivo, se relacionará con esta propiedad el resto de propiedades para las dosificaciones objeto de estudio.

7.2.2 DETERMINACIÓN DE LA ABSORCIÓN DE AGUA POR CAPILARIDAD

La determinación de la capacidad de absorción de agua por capilaridad se ha realizado en base a lo indicado por la norma UNE-EN 1015-18⁶, pero con un

mayor volumen de datos con el fin de acotar más el resultado final. Antes de la realización del ensayo se secan las probetas en estufa a 60 °C durante 3 días y se dejan enfriar al aire 24 horas. Se toman medidas de la cara de la probeta que estará en contacto con el agua para determinar el área de succión (nunca se elige la cara de la probeta que haya estado en contacto con el molde de EPS). Las probetas se colocan en un recipiente con una superficie absorbente en la base para mantener un nivel de 15-20 mm de agua (desionizada) en contacto con las probetas, tal como se muestra en la Figura 7.5.



Figura 7.5 Disposición del ensayo de absorción de agua por capilaridad

El ensayo comienza pesando cada una de las probetas en seco e introduciéndolas posteriormente en el recipiente con agua. A partir del momento en que la probeta está en contacto con el agua se empieza a contar el tiempo de succión hasta llegar a las 24 horas. Se realiza un control del incremento de peso de las probetas a ciertos intervalos de tiempo; antes de pesar se escurre el agua empleando un paño humedecido.

Se define la absorción de agua por capilaridad como la capacidad que posee un líquido para ascender a través del material venciendo la fuerza de la gravedad. Se determina mediante la representación gráfica de la relación del aumento de masa por unidad de área (m'') que adquieren las probetas a

medida que van absorbiendo agua con el tiempo, donde el coeficiente de capilaridad corresponde a la pendiente de esta curva según (7.2).

$$m'' = C\sqrt{t} \quad (7.2)$$

Donde m'' es la masa por unidad de área ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$), C es el coeficiente de absorción de agua por capilaridad ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1/2}$) y t es el tiempo (min).

En la Figura 7.6 se representan las curvas de absorción de las formulaciones obtenidas a partir del promedio de las curvas de cada probeta.

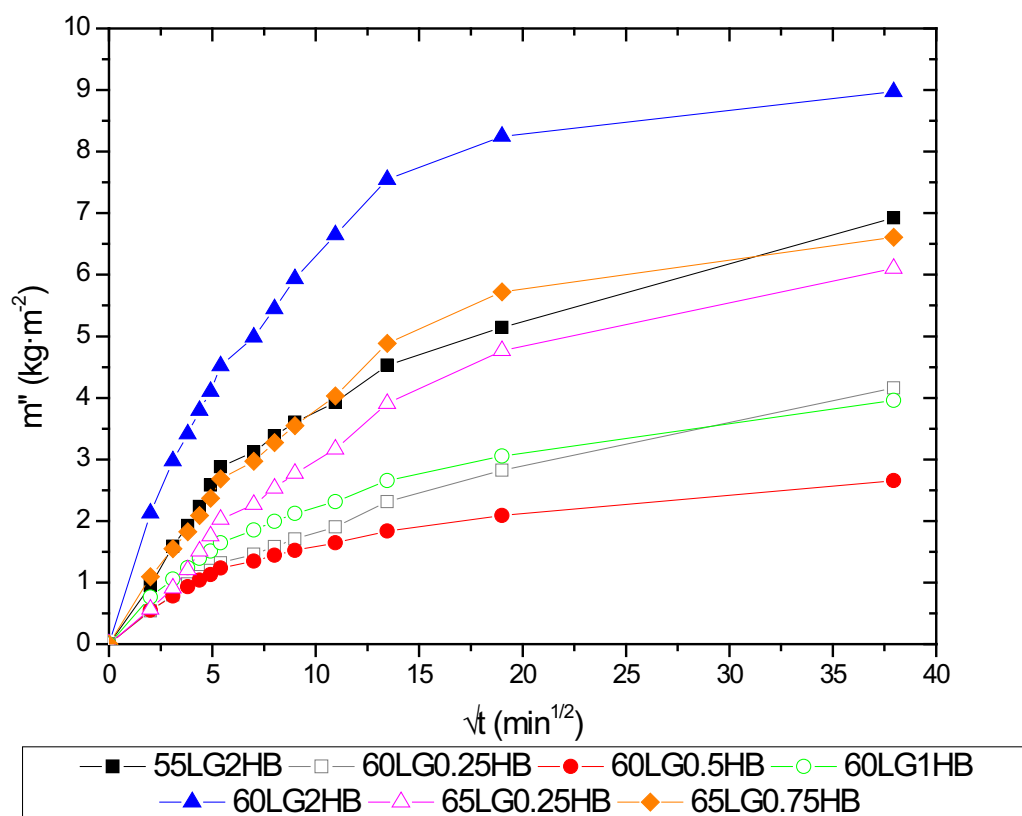


Figura 7.6 Absorción de agua por capilaridad

Las curvas de esta figura indican que la saturación de agua de las probetas se encuentra directamente relacionado con el porcentaje de porosidad de las formulaciones, siendo la formulación 60LG2HB la que presenta mayor capacidad para saturarse de agua (porosidad del 29 %) y las menos porosas, 60LG0.25HB y 60LG0.50HB (12 %), son las que les menos se saturan. Por el contrario, y como ejemplo de lo comentado, cabría esperar que la 65LG0.25HB

con un 13 % de porosidad fuera la siguiente, pero no sucede ya que se trata de la 60LG1HB con un 17 % de porosidad. Este hecho es atribuible a que la porosidad de los cementos es de tipo abierto (conectados con el exterior) e interconectada. Para cada curva representada, el momento en el que no se aprecia una variación significativa de la absorción de agua es indicativo de que las probetas ya están llegando a saturarse completamente. Este hecho no implica que todas las cavidades se hayan llenado de agua, ya que es poco probable que ésta penetre en los poros cerrados.

En la Figura 7.7 se representa el coeficiente de capilaridad promedio de las diferentes formulaciones, donde se han despreciado las probetas que dan un error superior al 10 % respecto al promedio. Asimismo, para la determinación de este coeficiente sólo se han tomado la primera serie de valores, correspondientes a la zona lineal, obtenidos de la Figura 7.6.

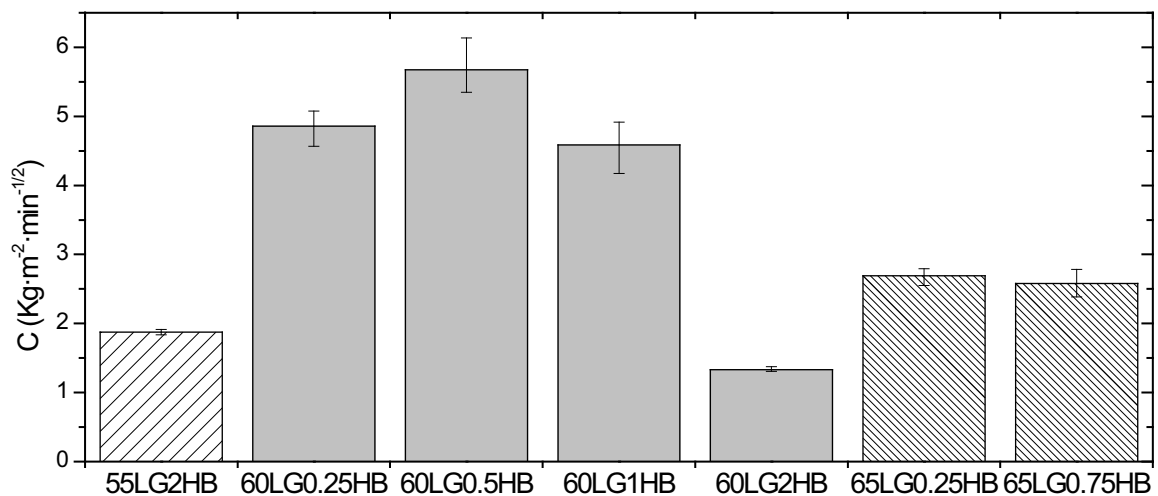


Figura 7.7 Coeficiente de absorción de agua por capilaridad

En realidad este coeficiente es el que define la capacidad de absorción, considerando que cuanto mayor es el coeficiente, más facilidad tiene el material de succionar agua por capilaridad. En una primera instancia se puede interpretar que aquellas formulaciones más porosas sean las que tengan mayor capacidad de absorción de agua, pero no tiene porqué dado que la capacidad de absorción de agua por capilaridad es indicativa del tamaño de las cavidades y capilares y de su interconexión. Para confirmar este argumento se presenta la comparativa entre estos parámetros sometidos a estudio en la Figura 7.8.

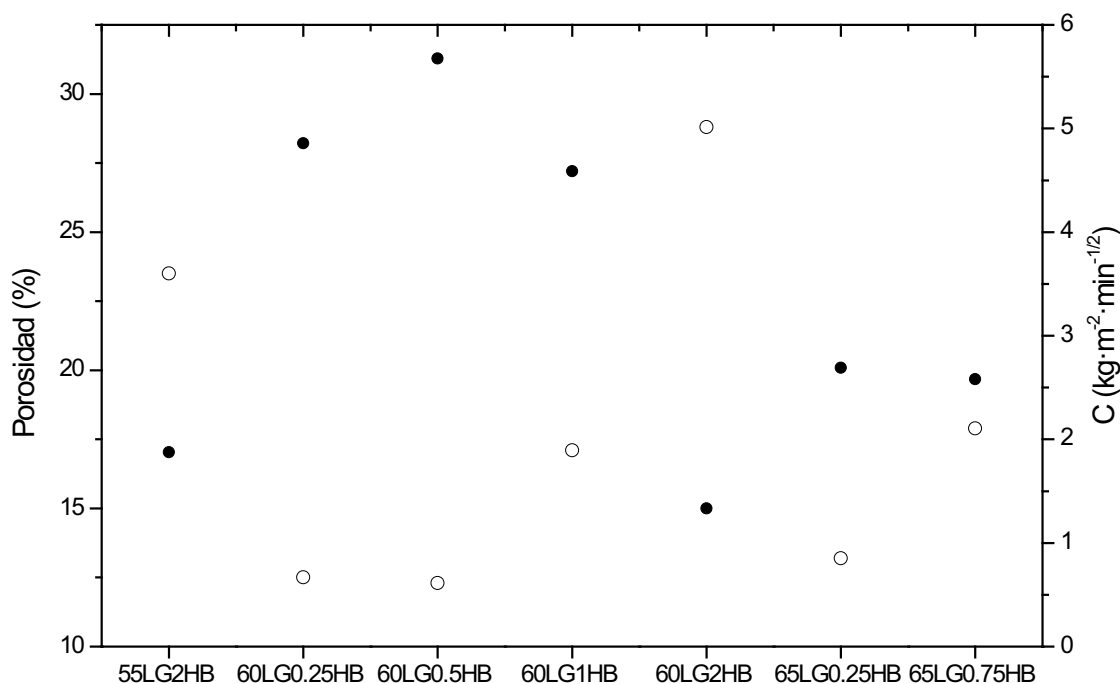


Figura 7.8 Comparativa de porosidad (○) y coeficiente de capilaridad C (●), de las formulaciones sometidas a estudio

Hay que tener en cuenta que el líquido succionado por capilaridad toma como caminos preferentes los canales más estrechos, y luego rellena los canales y cavidades de mayor amplitud, debido a la tensión superficial del fluido, en este caso el agua. Dicho esto, y observando la Figura 7.7 y la Figura 7.8, se deduce que las formulaciones 60LG0.25HB y 60LG0.50HB con mayor coeficiente de capilaridad son las que tienen una estructura más interconectada formada por capilares y poros de pequeño tamaño, además de ser estos capilares abiertos. Las dos formulaciones más porosas, 60LG2HB y 55LG2HB, presentan los menores coeficientes de capilaridad, lo que da a entender que su estructura capilar está formada por cavidades de gran tamaño. La siguiente formulación más porosa es la 60LG1HB y su coeficiente de capilaridad se aproxima más a las formulaciones menos porosas, probablemente porque contiene gran cantidad de poros de pequeño tamaño, o bien ha formado una red capilar muy interconectada de canales estrechos.

7.2.3 DETERMINACIÓN DEL MÓDULO DE ELASTICIDAD (MOE)

La medición del módulo de Young (módulo de elasticidad) es indirecta y se realiza por métodos que pueden ser estáticos o dinámicos. En el presente estudio se ha optado por realizar la medición mediante dos ensayos no destructivos (END) para obtener el valor del módulo de Young dinámico (MOE) de las formulaciones de CBPC. Ambos consisten en la aplicación de ondas acústicas en la dirección longitudinal de probetas prismáticas normalizadas de 40x40x160 mm.

La determinación del MOE por vibración longitudinal se calcula según (7.3). Siendo el producto de la densidad (ρ), expresada en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, por la velocidad de paso longitudinal (V), en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

$$MOE = \rho \cdot V^2 \quad (7.3)$$

La determinación de la velocidad de paso longitudinal de la vibración se obtiene a partir del valor de la frecuencia fundamental de resonancia, correspondiente a la longitud de onda del primer armónico, según:

$$V = 2 \cdot L \cdot f \quad (7.4)$$

Donde L es la longitud de la barra prismática en metros (m) y f la frecuencia de vibración longitudinal en hertzios (Hz).

Al tratarse de ensayos no destructivos, la determinación del MOE se realiza sobre las 3 mismas probetas de cada formulación, lo que permite evaluar tanto las posibles variaciones del MOE en función de la edad, como comparar los resultados obtenidos por las dos técnicas empleadas. Cada día de ensayo se pesan y se miden las 12 aristas de las probetas para afinar los resultados.

7.2.3.1 Ensayo por excitación de la vibración por impulso

Los ensayos se han realizado siguiendo la metodología propuesta por Rosell y Cantalapiedra [2010]⁷ que adapta el ensayo regido por la Norma UNE-EN ISO

12680-1⁸, aplicada a materiales refractarios, y a morteros de cal y cemento. La probeta objeto de estudio, de longitud L , se coloca sobre 2 soportes de EPS, a una distancia de $0.224L$ de los extremos. Se aplica un impulso estático, por golpeo con un martillo normalizado en uno de los extremos de la probeta, en la dirección longitudinal. Se recoge la señal de la frecuencia de vibración con un micrófono situado en el lado opuesto y conectado al ordenador. Con el software adecuado se analiza la señal mediante la transformada rápida de Fourier (FFT) que proporciona el valor de la velocidad de frecuencia longitudinal de la vibración. El equipo empleado para la medición del MOE por esta técnica se muestra en la Figura 7.9.

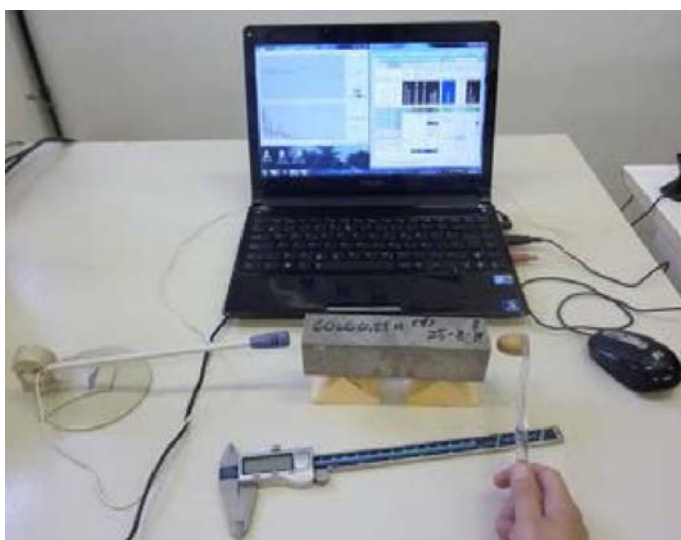


Figura 7.9 Medición del MOE por excitación de la vibración por impulso

7.2.3.2 Ensayo de pulsos ultrasónicos

Se han realizado los ensayos siguiendo la Norma UNE-EN 12504-4⁹. Es una técnica en la que se emplean ultrasonidos, ondas acústicas de alta frecuencia. Se miden los tiempos de retardo en la propagación de pulsos ultrasónicos al recorrer la distancia entre un transductor emisor (T_x) y un transductor receptor (R_x) a través de un espécimen de longitud finita, ambos acoplados en los extremos de la probeta. Conocida la longitud recorrida y el tiempo empleado, se puede hallar con precisión la velocidad de propagación de paso de los

impulsos ultrasónicos en el modo longitudinal. Se realizan las lecturas de tiempo de paso con un equipo de emisión-recepción de ultrasonidos C368 de Matest provisto de palpadores de contacto emisor-receptor de 55 kHz. En la Figura 7.10 se muestra el equipo empleado.



Figura 7.10 Medición del MOE por ultrasonidos

7.2.3.3 Módulo de Young

El módulo de elasticidad de las probetas prismáticas se ha determinado mediante las dos técnicas anteriormente descritas. Cuanto más denso sea el material, la propagación de las ondas será más rápida, presentando entonces más rigidez.

A continuación se muestran las representaciones gráficas de los valores promedio del MOE de cada formulación obtenido por las dos técnicas, mediante la excitación de la vibración por impulso (Figura 7.11) a la edad de 1, 7 y 28 días y, por velocidad de paso de ultrasonidos (Figura 7.12) a la edad de 1 y 7 días.

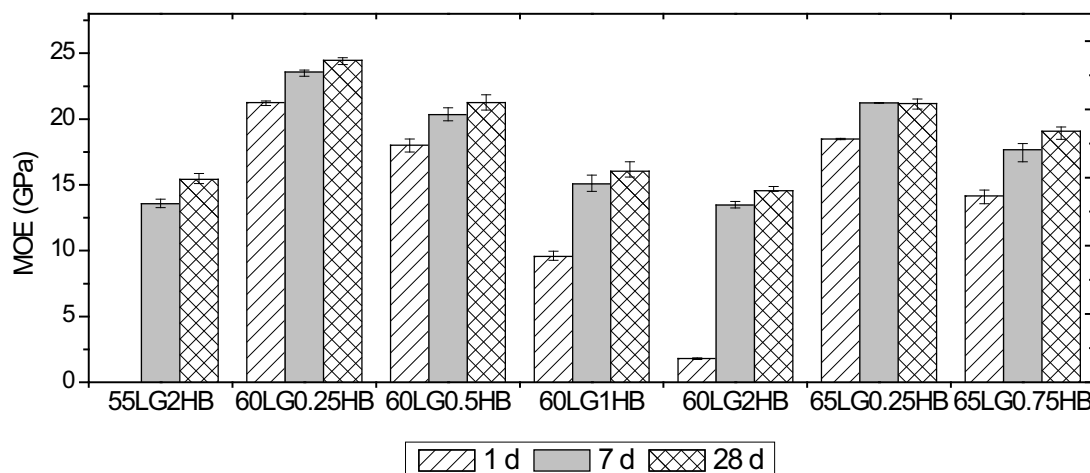


Figura 7.11 Módulo de Young obtenido por excitación de la vibración por impulso a la edad de 1, 7 y 28 días

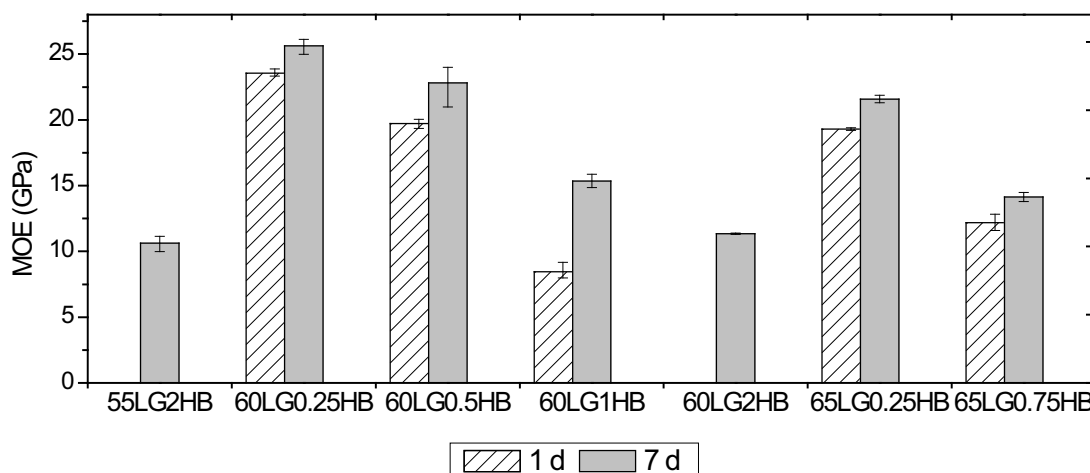


Figura 7.12 Módulo de Young obtenido por ultrasonidos a la edad de 1 y 7 días

No ha sido posible realizar la medición del MOE a la edad de 1 día por el método de ultrasonidos de aquellas formulaciones con un contenido del 2 % de ácido bórico, posiblemente por estar aún algo húmedas, haciendo que esta humedad no haya permitido la adecuada propagación de las ondas. Lo mismo ha sucedido con la formulación 55LG2HB, que tampoco ha podido ser medida por el método de excitación de la vibración por impulso a la edad de 1 día.

Ambas técnicas dan valores de módulo de Young muy similares. Tanto los resultados del MOE obtenidos por excitación de la vibración por impulso como por ultrasonidos indican que el CBPC se vuelve más rígido con el tiempo.

El aumento de rigidez es más acusado en la primera semana de maduración, detectándose un aumento ligero de los 7 a los 28 días, confirmándose que el CBPC adquiere rigidez en poco tiempo. La rigidez va aumentando debido a que el material va cristalizando, cerrando porosidades, aumentando la densidad y por tanto, aumentando la compacidad del material.

Comparando el MOE obtenido con el porcentaje de porosidad (Figura 7.4), se confirma en cada formulación que cuanta más porosidad presenta el CBPC, menor es su rigidez. Se aprecia tanto en las formulaciones con un 60 % de LG-MgO como las del 65 % que la adición de ácido bórico disminuye la rigidez del CBPC. Se llega a esta misma conclusión en cuanto a la tendencia del incremento de la porosidad en las formulaciones de CBPC.

Como referencia, el valor del módulo de Young de un CBPC de elevada densidad oscila entre los 35-105 GPa¹⁰; en el presente trabajo de investigación, al tratarse de formulaciones de CBPC con un alto grado de porosidad, la rigidez que presentan es obviamente inferior. Sin embargo, al comparar con un mortero comercial de reparación estructural de fraguado rápido, MAXREST^{®11} (DRIZORO Construction Products), se indica que el módulo de elasticidad de este mortero es ≥ 20 GPa. Este valor de rigidez elástica lo cumplen las formulaciones 60LG0.25HB, 60LG0.5HB y 65LG0.25HB, siendo la 60LG0.25HB la más rígida con un valor del MOE en torno a los 25 GPa. Este valor de rigidez es importante que sea elevado, puesto que cuando se emplee como mortero reparador se le solicitará que presente una rigidez superior al material que se desee reparar, para que así sea capaz de absorber las posibles cargas que se demanden, disminuyendo la tensión a soportar por el material dañado.

7.2.4 DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA ADHESIÓN SOBRE SOPORTE

Un aspecto trabajado en el presente estudio ha sido el tipo y la textura del soporte al que se adhieren las formulaciones de CBPC candidatas a actuar como mortero reparador. Los soportes empleados en el presente estudio han sido el hormigón y un terrazo.

Para la evaluación de la resistencia a la adhesión se han empleado dos métodos diferentes, aunque ambos consisten en someter a la zona de unión a esfuerzos de tracción. El día del amasado se preparan las probetas específicas para cada ensayo, se vierte el CBPC en estado plástico en el molde con el soporte previamente humedecido durante 3 minutos y escurrido con un paño húmedo.

7.2.4.1 Ensayo de tracción indirecta

Se sigue la metodología de ensayo que indica la Norma UNE-EN 1015-12¹². El soporte empleado para evaluar la adhesión mediante esta técnica es de piezas de terrazo a las que se ha aplicado un chorreado de sílice. El texturizado del reverso de las piezas de terrazo lo ha llevado a cabo la empresa MPA, S.L., industria especialista en materiales y equipos de abrasión. El tratamiento se ha realizado mediante el chorreado de silicato de aluminio granulado a una presión de 3 bares y un ángulo de incidencia de 90°, obteniendo la rugosidad requerida para favorecer la adhesión.

El día de amasado se han preparado las probetas a ensayar vertiendo el mortero fresco en moldes cilíndricos de PVC, de Ø= 43 mm y 12 mm de altura, colocados sobre el terrazo húmedo. Tras 8 horas de haber sacado el terrazo de la cámara húmeda (24 horas después del amasado) se han enganchado sufrideras de aluminio de Ø= 50 mm con adhesivo Nural 21 sobre cada probeta previamente pulida, ver Figura 7.13.



Figura 7.13 Muestras de CBPC adheridas al terrazo con las sufrideras enganchadas (izquierda). Ensayo de tracción con medidor de adherencia electrónico (derecha)

Se ha empleado un medidor de adherencia electrónico modelo KN-10 de NEURTEK colocado sobre un soporte que se nivela a la inclinación de la superficie de la sufridera; ésta lleva un perno enroscado al que se adapta el medidor. Se gira manualmente la maneta de la parte superior del medidor para arrancar las muestras por esfuerzos de tracción, ver Figura 7.13. Se anota el valor de resistencia a la adhesión y el tipo de rotura para la valoración de los resultados.

La determinación de la resistencia a la adhesión sobre terrazo se realiza a partir del ensayo de tracción directa como el promedio de cuatro ensayos para cada formulación. La resistencia es la relación entre la carga de rotura y el área de la superficie de ensayo, (7.5), donde f_u es la resistencia a la adhesión en (MPa), F_u es la carga de rotura en (N), y A es el área de la superficie de ensayo de la probeta cilíndrica (1452.2 mm^2).

$$f_u = \frac{F_u}{A} \quad (7.5)$$

En las tres figuras siguientes se muestran los tipos de rotura que pueden tener lugar en el ensayo de tracción, donde: (1) sufridera para tracción, (2) capa de adhesivo, (3) mortero (CBPC) y (4) soporte (terrazo).

Rotura a – Rotura adhesiva: rotura en la interfase entre el mortero y el soporte. El valor del ensayo es igual a la resistencia a la adhesión.

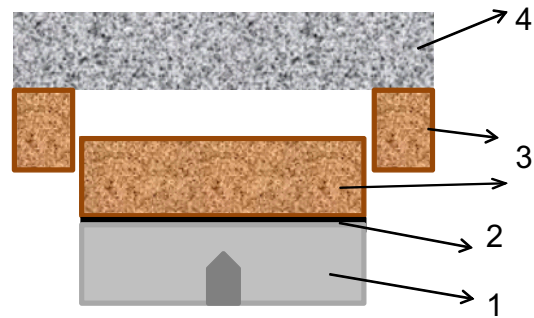


Figura 7.14 Rotura a

Rotura b – Rotura cohesiva: rotura en el mortero. La resistencia a la adhesión es mayor que el valor del ensayo.

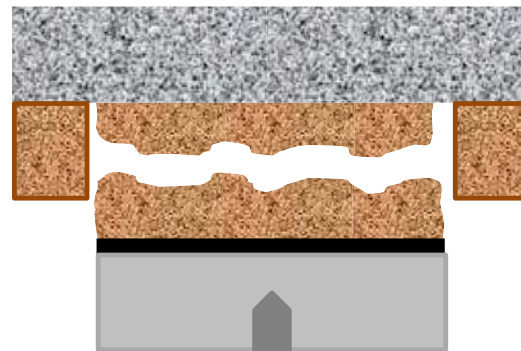


Figura 7.15 Rotura b

Rotura c – Rotura cohesiva: rotura en el soporte. La resistencia a la adhesión es mayor que el valor del ensayo.

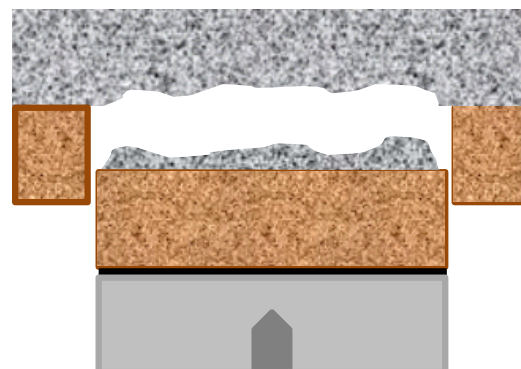


Figura 7.16 Rotura c

Se descartan los valores donde la rotura se ha producido en el nivel de la capa de adhesivo entre la sufridera y el mortero (atribuido como tipo de *rotura d*), además de los resultados con mayor error de cada serie.

Los valores promedio de la resistencia a la adhesión de las diferentes formulaciones de CBPC sobre terrazo se representan en la Figura 7.17. No se pudo realizar el ensayo de resistencia a la adhesión de la formulación 55LG2HB, ya que en el momento de retirar el molde, un día después de haber amasado, se desengancharon las probetas. Se descarta esta formulación para actuar como reparador, ya que no es capaz de adherirse al soporte en un corto periodo de tiempo. Por otro lado, no se presentan los resultados a 2 días para la formulación 60LG2HB debido a que ha sufrido una *rotura d*, entre la sufridera y el mortero.

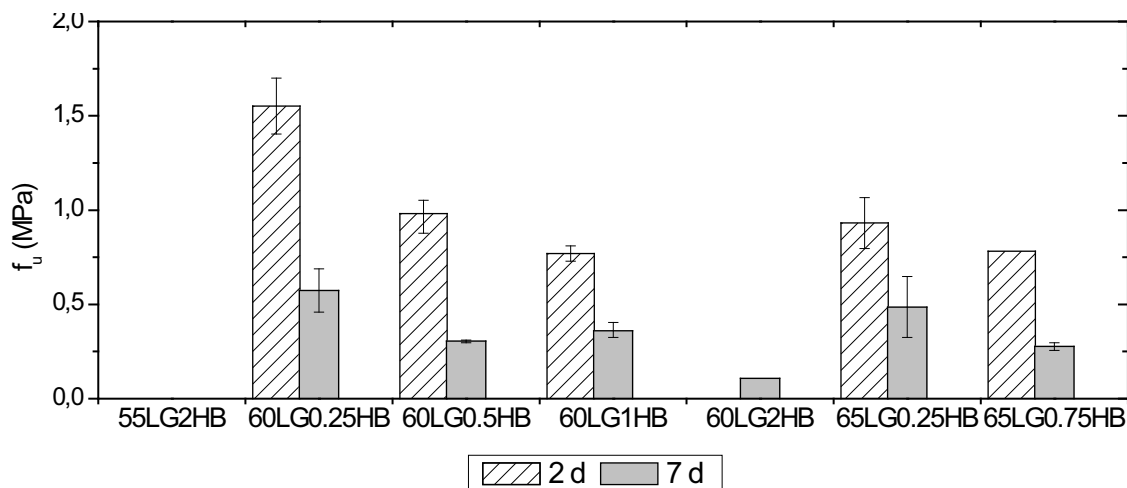


Figura 7.17 Resistencia a la adhesión CBPC/terrazo obtenido por tracción a la edad de 2 y 7 días

Observando la Figura 7.17, la resistencia a la adhesión sobre terrazo que se obtiene de todas las formulaciones es muy pobre. Esta apreciación puede extraerse al comparar con el valor que presenta un mortero de reparación comercial de nombre MAXREST^{®11}, pudiendo considerarse una resistencia a la adhesión aceptable cuando se superan los 2 MPa.

Destaca la mala adhesión de las formulaciones más fluidas, aquéllas con mayor cantidad de ácido bórico, como son la 60LG1HB y 2HB o incluso la

65LG0.75HB. Cabía esperar una adhesión más efectiva de las formulaciones más fluidas por la capacidad de rellenar los poros del soporte con más facilidad, favoreciendo el anclaje mecánico. Sin embargo, coincide también que estas formulaciones son las más porosas en estado endurecido y probablemente muchos de los poros se localicen en la superficie de la zona de unión, por lo que hay menor contacto superficial con el soporte y por tanto menor adhesión.

En la Figura 7.18 se muestra un detalle del resultado del ensayo de la formulación que ha presentado mejores resultados mediante el ensayo de tracción indirecta, 60LG0.25HB. Nótese que en los tres primeros ensayos la rotura se puede considerar *rotura a*, mientras que el cuarto ensayo, tanto a 2 días como a 7 días ha dado *rotura d*, debiendo descartarse este último ensayo.



Figura 7.18 Detalle de las probetas 60LG0.25HB ensayadas por tracción indirecta, 2 días (izquierda) y 7 días (derecha)

7.2.4.2 Ensayo de flexo-tracción a cuatro puntos

La metodología de este ensayo no está normalizada, pero viene inspirada por el estudio realizado por Yang et al.¹³ sobre cemento de fosfato como reparador rápido de hormigón, en el que se dispone de dos trozos de un hormigón endurecido con formas prismáticas que se unen mediante mortero reparador en estado fresco, para el posterior ensayo de flexión a tres puntos, donde el apoyo superior se aplica en el mortero reparador. Sin embargo, en un estudio más

reciente llevado a cabo por Qiao et al.¹⁴ se ensaya el material reparador llevando a cabo la unión directamente de éste a una probeta prismática de hormigón común, dando lugar a una probeta prismática mitad hormigón mitad mortero reparador para su posterior ensayo a flexión a cuatro puntos.

Así, en este caso se ha diseñado un dispositivo de flexo-tracción de cuatro puntos, tal y como se muestra en la Figura 7.19. De esta forma toda la sección comprendida en la zona de la luz superior de los soportes se encuentra bajo el mismo momento flector, pudiendo de esta forma comparar la adhesión entre los materiales a reparar y el mortero reparador (formulación CBPC sometida a estudio). Asimismo, es posible evaluar la cohesión de cada uno de los materiales, es decir, si el mortero a reparar presenta mayor o menor cohesión que el mortero reparador. La luz entre los apoyos superiores es de 40 mm, mientras que la luz de los soportes inferiores es de 115 mm.



Figura 7.19 *Dispositivo de ensayo a flexo-tracción de 4 puntos*

A tal efecto, se preparan probetas prismáticas normalizadas de 40x40x160 mm mixtas: microhormigón y CBPC. Las probetas de microhormigón se parten por la mitad manualmente con un golpe de martillo y escarpa y no con sierra radial, de modo que se consigue una superficie rugosa no uniforme que proporciona una buena base adherente para el mortero de cemento de fosfato, simulando

así un caso más real de reparación de una estructura de hormigón. Se coloca en el molde de EPS la mitad del microhormigón humedecido previamente y se vierte el mortero CBPC fresco hasta rellenar la cavidad del molde, tal como se muestra en la Figura 7.20.



Figura 7.20 Ensayo de la resistencia a la adhesión por flexo-tracción a 4 puntos

El microhormigón empleado consiste en un mortero de cemento Portland con una relación de agua/cemento de 0.55 y una relación de cemento/árido de 1/3. El cemento en cuestión es un CEM I 52,5 R de Ciments Molins, S.A. La proporción de áridos naturales de origen silícico se detalla en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2 Proporción de áridos para la formulación del mortero de cemento Portland

Áridos	% en peso
Arena ZF VGR 12 S	40
Arena ZF L 105-115 S	35
Arena ZF V 2040 S	10
Quarfin	10
Lordaroig 20	5

Destacar que la resistencia del microhormigón formulado, ha dado lugar a una resistencia a flexo-tracción (R_f) promedio a los 28 días de 4.86 MPa, mientras que la resistencia a compresión (R_c) promedio ha sido de 30.45 MPa. Los ensayos se han realizado según la normativa descrita con anterioridad en el capítulo 5.

Para la evaluación de la resistencia a la adhesión de las formulaciones de CBPC sobre hormigón se emplea la técnica de flexo-tracción a 4 puntos de las probetas mixtas preparadas y se calcula según (7.6). Se representa como f_u a la resistencia a la adhesión expresada en (MPa), F_u la carga de rotura en (N), L la distancia de los rodillos inferiores (115 mm), l la de los rodillos superiores (40 mm), b el ancho de la probeta (40 mm), y d la altura de la probeta (40 mm).

$$f_u = 1.5 \cdot \left(\frac{F_u \cdot (L - l)}{b \cdot d^2} \right) \quad (7.6)$$

Se representa en la Figura 7.21 los valores promedio de la resistencia a la adhesión sobre hormigón de las formulaciones de CBPC a la edad de 2 y 7 días, así como el rango de valores obtenidos para cada formulación.

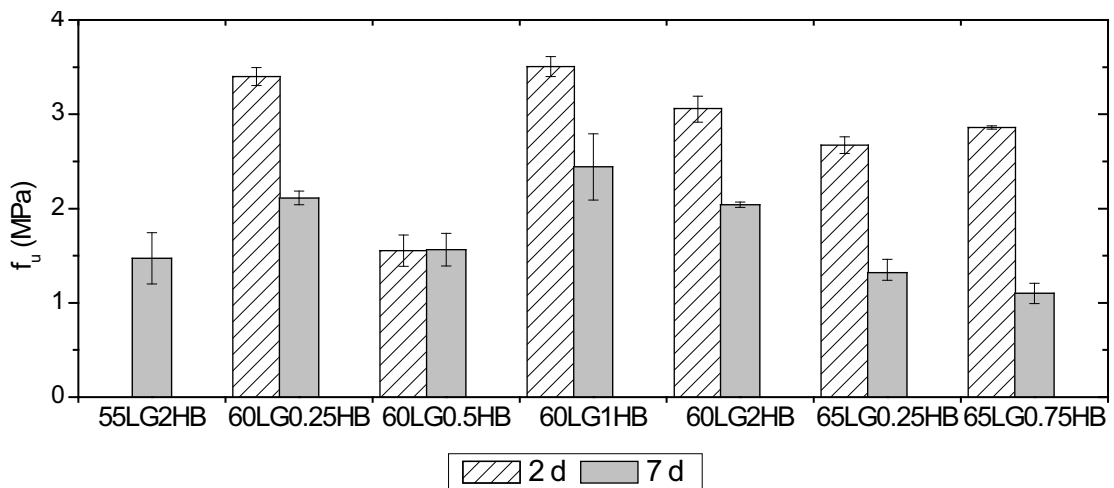


Figura 7.21 Resistencia a la adhesión del CBPC/hormigón por flexo-tracción a 4 puntos a la edad de 2 y 7 días

Se observa que la adherencia al hormigón es aceptable en las formulaciones 60LG0.25HB, 60LG1HB y 60LG2HB ya que a los 7 días de edad superan los 2 MPa de resistencia a la adhesión. El mortero de reparación MAXREST®

presenta una adhesión al hormigón ≥ 2 MPa¹¹. Estas tres formulaciones también lo cumplen, lo cual las hace muy adecuadas para reparar hormigón en lo que se refiere a la adhesión sobre este soporte. Los resultados obtenidos por esta misma técnica en el estudio de un mortero epoxídico modificado¹⁵ demuestran que todas sus formulaciones superan los 3 MPa de resistencia, alcanzando algunas hasta los 10 MPa, todas ellas resistencias muy superiores.

Por otro lado, se puede apreciar que la resistencia a la adhesión disminuye a los 7 días, tanto en la adhesión al terrazo (Figura 7.17) como al hormigón (Figura 7.21). Este comportamiento se puede atribuir a la expansión del material reparador, cuyo efecto se traduce en una disminución de la adhesión con el soporte. Cabe esperar que el confinamiento permanente entre el material a reparar y el mortero minimizara este efecto y la propia expansión favoreciera el anclaje en la superficie a reparar.

Sin embargo, se evidencia una adhesión más efectiva del CBPC sobre hormigón que sobre terrazo. Cabe mencionar que las técnicas de tracción directa y de flexo-tracción a 4 puntos no son del todo comparables al no realizar el mismo esfuerzo sobre la superficie de unión; aún así se considera oportuna la comparación para valorar el comportamiento sobre cada uno de los soportes. La adhesión se produce por anclaje mecánico del mortero fresco, el cual penetra en los poros del soporte y permite, al endurecerse, el crecimiento de cristales en el interior de los poros del material a reparar. En este sentido, cuanto más poroso es el soporte, más se favorece el anclaje. El hormigón presenta una mayor porosidad que el terrazo, el cual ha sido prensado y cocido (sinterizado) durante el proceso de fabricación, lo que provoca que se minimice y se cierre la porosidad.

Se muestra en la Figura 7.22 el detalle de las probetas ensayadas mediante flexo-tracción a 4 puntos. En la figura puede apreciarse que, en todos los casos, el mortero reparador presenta una buena adhesión con el hormigón. Además, se puede concluir que la cohesión del microhormigón es mayor que la del mortero reparador CBPC, dado que la fractura se produce prácticamente siempre por el CBPC, este comportamiento puede atribuirse a la elevada

porosidad de los CBPC desarrollados y a la propia naturaleza del ensayo de flexo-tracción.

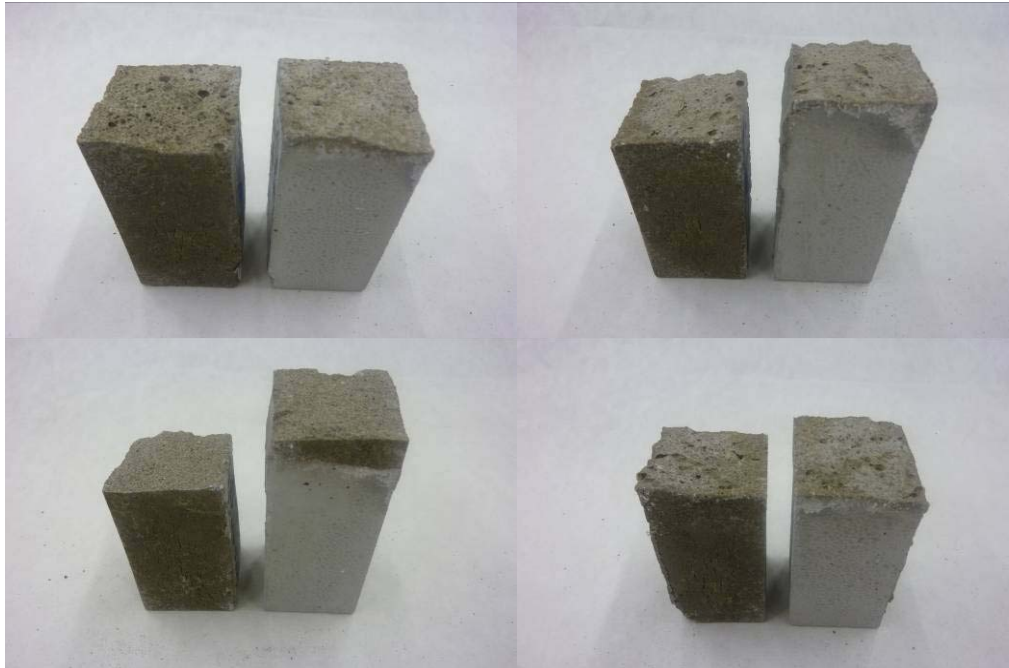


Figura 7.22 *Detalle de las probetas 60LG1HB ensayadas por flexo-tracción a 4 puntos, 2 días (superior) y 7 días (inferior)*

7.3 ESTUDIO DE LA DURABILIDAD Y OTRAS PROPIEDADES FÍSICAS

Es posible evaluar la durabilidad del mortero de cemento de fosfato en condiciones climáticas prolongadas sometiéndolo a lo que se conoce como un envejecimiento artificial acelerado. El objetivo es determinar la resistencia del CBPC a las heladas y a la cristalización de sales solubles. Antes y después de realizar cada envejecimiento, se comprueba el porcentaje de porosidad de las muestras y la capacidad de absorción de agua por capilaridad, para así poder evaluar la posible alteración de la estructura capilar del mortero al estar sometido a estas agresiones. Tanto el agua congelada como el crecimiento de cristales solubles por evaporación de agua retenida en el interior de la estructura capilar, son sólidos que aumentan de volumen y ejercen presión en las paredes de las cavidades, generando tensiones internas en el material, pudiéndolo fracturar y llegar a destruirlo.

Otro aspecto a considerar en un mortero es el que sea capaz de transpirar y permitir el paso de vapor a través de la estructura capilar. De este modo se evita que por causas higrotérmicas se retengan condensaciones en el interior que pudieran degradar al material. Esta propiedad se evalúa mediante el ensayo de determinación de la permeabilidad al vapor de agua.

Los ensayos se realizan en probetas de 28 días de edad las cuales han permanecido durante 24 h después del amasado en cámara húmeda a una temperatura de 20 ± 2 °C y una humedad relativa del 95 ± 5 % y posteriormente a temperatura y humedad ambiente. Las probetas que se someten a envejecimiento artificial acelerado miden 40x40x80 mm y las probetas a las que se evalúa la permeabilidad al vapor de agua miden 40x40x30 mm. Se han obtenido a partir de las probetas prismáticas de flexo-tracción (40x40x160 mm) mediante corte con una sierra radial adecuada para materiales cerámicos.

7.3.1 RESISTENCIA A LAS HELADAS

La metodología se basa en las pautas que indica la Norma UNE-EN 12371¹⁶ aunque con ligeras variaciones que se adecuan a los requerimientos de este estudio, con la obtención de resultados óptimos para la evaluación de esta propiedad.

Se pintan las aristas con rotulador indeleble como referencia visual para detectar las alteraciones sufridas durante los ciclos hielo/deshielo. Antes de la realización de los ciclos hielo/deshielo se secan las probetas en estufa a 60 °C durante 3 días y se dejan enfriar al aire 24 horas para luego pesarlas en seco. Posteriormente se sumergen en agua a 20 °C durante 2 días para tomar el valor del peso saturado e hidrostático de cada una de ellas. La marcha de un ciclo hielo/deshielo dura 24 horas y consta de las siguientes etapas:

1. Congelación a -20 °C de las probetas saturadas de agua durante 4 horas (Figura 7.23, izquierda). Las probetas se escurren con un paño húmedo antes de introducirlas en el congelador.

2. Deshielo por inmersión de las probetas en agua a 20 °C durante las 20 horas restantes (Figura 7.23, derecha).

El número de ciclos es opcional por lo que se decide realizar 30 ciclos. Cada 10 ciclos se pesan las probetas saturadas para obtener el peso saturado e hidrostático y poder determinar el incremento del volumen aparente.

Al finalizar los ciclos, se secan las probetas en estufa en las mismas condiciones que el inicio y se vuelven a pesar. A partir de los pesos en seco se determina el módulo de resistencia a las heladas.



Figura 7.23 Congelación de las probetas (izquierda) y descongelación en baño de agua (derecha)

Se considera que el número de 30 ciclos hielo/deshielo, es suficiente para observar la agresión del agua congelada en el interior del CBPC. Así, se determina el módulo de resistencia a las heladas según (7.7).

$$H(\%) = \frac{M_0 - M_i}{M_0} \cdot 100 \quad (7.7)$$

Donde H es el módulo en porcentaje, M_0 es la masa inicial en seco expresada en gramos, y M_i es la masa final después de secar la probeta expresada en gramos.

En la Figura 7.24 se muestran los resultados obtenidos de las diferentes formulaciones.

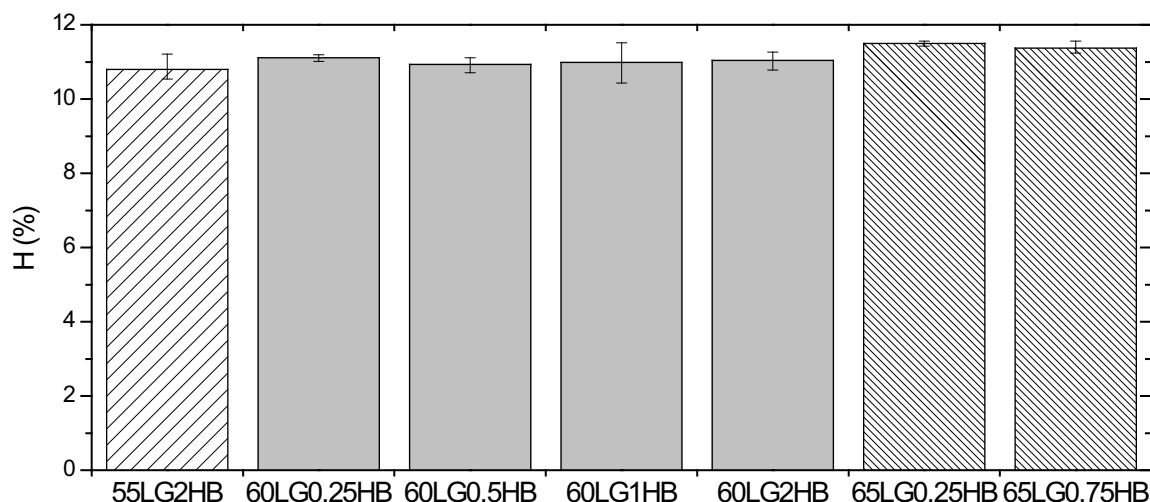


Figura 7.24 Módulo de resistencia a las heladas

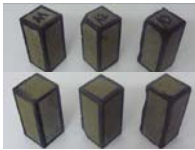
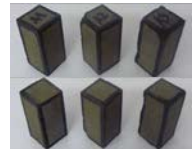
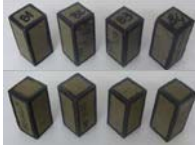
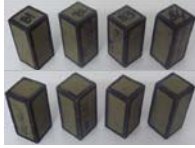
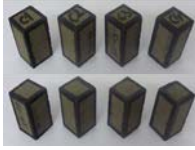
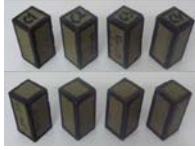
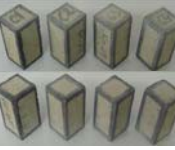
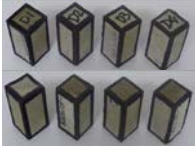
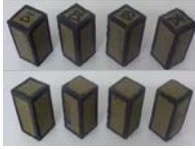
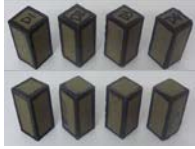
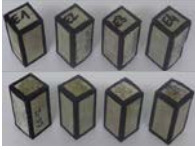
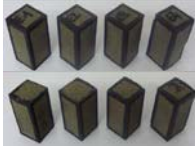
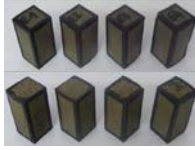
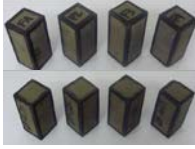
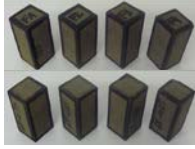
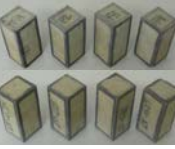
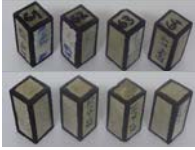
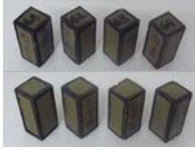
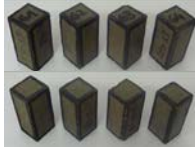
Se observa que en las diferentes formulaciones se obtienen módulos de resistencia a las heladas muy bajos y similares, en torno al 11 %, lo que significa que prácticamente no se han deteriorado. Cada 10 ciclos hielo/deshielo se ha controlado el incremento del volumen aparente, calculado mediante (7.8).

$$\Delta V_b (\%) = \frac{V_{b,0} - V_{b,n}}{V_{b,0}} \cdot 100 = \frac{(M_{s,0} - M_{h,0}) - (M_{s,n} - M_{h,n})}{(M_{s,0} - M_{h,0})} \cdot 100 \quad (7.8)$$

Donde ΔV_b es el incremento de volumen aparente expresado en tanto por ciento, $V_{b,0}$ es el volumen aparente antes de la congelación, $V_{b,n}$ es el volumen aparente después de n ciclos, $M_{s,0}$ es la masa de la probeta saturada después de la inmersión y antes de la congelación, $M_{h,0}$ es la masa hidrostática después de la inmersión y antes de la congelación, $M_{s,n}$ es la masa de la probeta saturada después de n ciclos, y $M_{h,n}$ es la masa hidrostática después de n ciclos. Los volúmenes se expresan en (mL) y las masas en (g).

De hecho, no se ha apreciado deterioro superficial relevante en ninguna de las probetas, como se puede observar en el seguimiento fotográfico que se presenta en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3 Probetas ensayadas a los ciclos hielo-deshielo

Referencia	Inicio ciclos	10° ciclo	20° ciclo	30° ciclo
55LG2HB				
60LG0.25HB				
60LG0.5HB				
60LG1HB				
60LG2HB				
65LG0.25HB				
65LG0.75HB				

En la Figura 7.25 se representan los resultados obtenidos al cabo de 10, 20 y 30 ciclos. Puede observarse que, en todas las formulaciones, el incremento que sufren es muy pequeño, sin apreciar prácticamente ningún cambio a lo largo de los ciclos de hielo/deshielo. La tendencia del incremento del volumen aparente está íntimamente relacionada con el porcentaje de porosidad de las formulaciones, donde las formulaciones con mayor contenido de ácido bórico son las más afectadas. Tanto la Figura 7.24 como la Figura 7.25 muestran cierta diferencia del comportamiento entre las diferentes formulaciones (más

acusada en el incremento del volumen aparente); aún así se puede asegurar que todas y cada una de ellas son muy resistentes a las heladas. A los hormigones que han de resistir al hielo/deshielo en condiciones severas, o incluso moderadas, se les exige haber alcanzado unas resistencias mínimas de unos 28 ó 21 MPa¹⁷, respectivamente. Todas las formulaciones de CBPC estudiadas en cuanto a durabilidad presentan una resistencia inicial > 20 MPa.

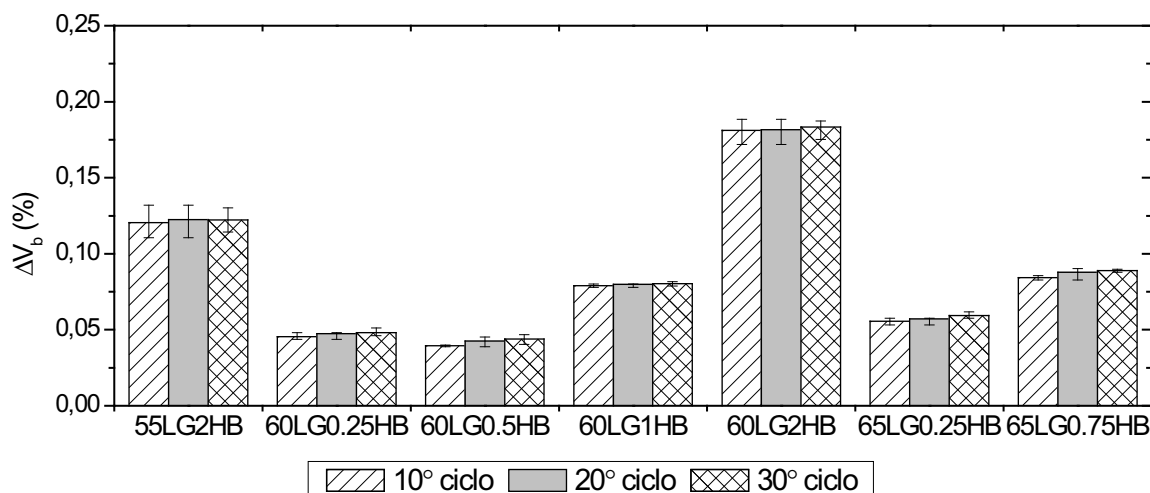


Figura 7.25 Variación del volumen aparente a lo largo de los ciclos hielo/deshielo

La Norma UNE-EN 12371¹⁶ indica una clasificación según la inspección visual realizada en las probetas que comprende una escala del 0 al 5, siendo la clasificación 3 a partir de la cual se considera el ensayo por finalizado. En ningún caso se alcanza la clasificación 3 que correspondería a la observación de una o varias grietas > 0.1 mm de ancho o rotura en fragmentos > 10 mm² por fragmento.

Se puede concluir con respecto a este ensayo que las formulaciones estudiadas presentan un buen comportamiento en cuanto a su durabilidad a ambientes muy fríos, obteniéndose unos resultados alentadores en este sentido.

7.3.2 RESISTENCIA A LA CRISTALIZACIÓN DE SALES SOLUBLES

Para evaluar el deterioro causado por el ataque de sales solubles en el mortero de cemento de fosfato, se ha realizado un envejecimiento artificial acelerado

mediante la cristalización de sales con una solución de sulfato sódico anhidro (Na_2SO_4). Se realiza el ataque por sales solubles mediante 12 ciclos de inmersión en solución salina, a no ser que se desmorone la probeta con anterioridad. Antes de poner en marcha los ciclos se secan las probetas 3 días en estufa a 60 °C y se dejan enfriar 24 horas al aire, posteriormente se pesan. La metodología sigue las pautas que indica la Norma UNE-EN 12370¹⁸.

La agresión por envejecimiento de ciclos de inmersión en solución salina (Na_2SO_4) se fundamenta en la penetración de sal en la estructura capilar de las probetas cada vez que se sumergen en la solución. Al secar las probetas esta sal se deshidrata y, al volver a hacer la inmersión, la sal presente en la red capilar se hidrata de nuevo incrementando su volumen.

Para la realización del ensayo se ha preparado un volumen de 17.28 litros de solución con 1067 g de Na_2SO_4 disuelto, equivalente a 5 volúmenes de solución por volumen de muestra. Se prepara la solución con mezclado continuo y en caliente para favorecer la disolución de la sal (Figura 7.26). El baño se ha renovado cada 2 ciclos.

Cada ciclo, de 24 horas de duración, comprende las siguientes etapas:

1. Inmersión de las probetas en la solución salina durante 2 horas (Figura 7.27).
2. Secado de las probetas en estufa a 60 °C durante 16 horas, hasta obtener masa constante.
3. Enfriamiento a temperatura y humedad constante durante 6 horas.
4. Una vez frías, se pesan las probetas y se anota cualquier tipo de alteración que hayan sufrido.



Figura 7.26 Preparación de la solución salina de Na_2SO_4

Al finalizar el último ciclo, se lavan las probetas hasta retirar toda la sal que haya quedado retenida. Para ello se sumergen las probetas en agua y con ayuda de un conductímetro se controla la salinidad del baño (Figura 7.28), el cual se renueva cada 24 horas.



Figura 7.27 Probetas sumergidas en solución salina



Figura 7.28 Limpieza de las probetas de sales y control de la salinidad con conductímetro

Al finalizar la desalación de las probetas, se secan en estufa a 60 °C hasta obtener masa constante. Se realiza un control fotográfico de las probetas al inicio y al final del ensayo para valorar visualmente las posibles alteraciones superficiales originadas por la agresión. A modo de referencia visual, se pintan las aristas con rotulador indeleble, se muestra en detalle en la Figura 7.29. Para poder apreciar mejor el efecto del ensayo se ha decidido que las probetas ensayadas midan 40x40x80 mm, cuando la Norma indica 40x40x40 mm.



Figura 7.29 Detalle de la salida de la sal del interior de las probetas

Después de haber realizado un envejecimiento artificial acelerado de 12 ciclos de inmersión, se determina la resistencia a la cristalización de sales, calculando el porcentaje de variación de masa que han sufrido a consecuencia del envejecimiento a partir de:

$$\Delta M(\%) = \frac{M_f - M_0}{M_0} \cdot 100 \quad (7.9)$$

Donde ΔM es el aumento de masa expresado en tanto por ciento, M_0 la masa de la probeta seca, y M_f la masa final de la probeta una vez lavada y seca. Las masas se expresan en (g).

El incremento de masa por hidratación a lo largo de los ciclos queda representado en la Figura 7.30.

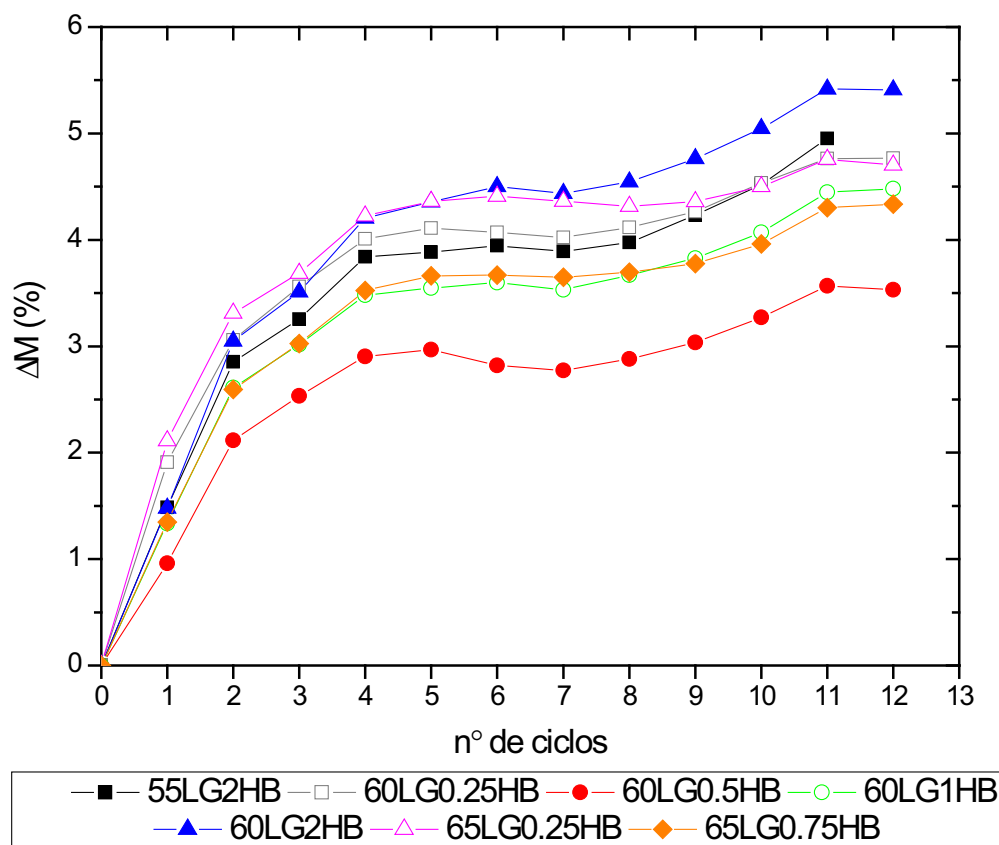


Figura 7.30 Ganancia de masa por acumulación de cristales en el envejecimiento por cristalización de sales solubles

En la Figura 7.31 queda representada la pérdida de masa calculada según (7.9), respecto a la masa inicial de las probetas exentas de sales, de ahí que los valores sean negativos. Este aumento de volumen de los cristales a lo largo de los ciclos de inmersión genera tensiones que pueden llegar a romper la estructura capilar aumentando la porosidad de la probeta y produciendo la pérdida progresiva de masa por agrietamiento y desprendimiento de material.

Hay que considerar que la formación de la red porosa es al azar y muy compleja, siendo cada una de las probetas ensayadas un caso particular, pudiéndose dar el caso que muchos de los poros de una probeta en concreto sean poros aislados a los que no llegue la solución salina. Cabe esperar que las formulaciones más afectadas sean aquellas con mayor cantidad de poros de tamaño pequeño, donde el aumento de volumen de los cristales producirá una tensión interna que podría llegar a romper el material, mientras que las menos afectadas sean aquellas que presenten poros con un tamaño lo

suficientemente grande para que el aumento de volumen no llegue a ejercer tensión sobre las paredes del mismo. Sin embargo, en el presente estudio no se puede apreciar una relación entre los valores de porosidad presentados con anterioridad y los resultados obtenidos mediante este proceso de envejecimiento artificial. Asimismo, tampoco se observa una tendencia clara en cuanto al efecto de la dosificación sobre este envejecimiento. Por lo tanto, puede afirmarse que en las dosificaciones estudiadas no se observan diferencias significativas.

Ninguna de las probetas ensayadas llegó a desmoronarse y la mayoría se mantuvieron intactas, tal como se puede ver en el seguimiento fotográfico adjunto en la Tabla 7.4. Así, se confirma el buen aspecto que conservan las probetas después de haberles realizado este envejecimiento, considerado muy agresivo para los materiales porosos. El único desprendimiento lo sufrió una probeta de la formulación 60LG2H (probeta E7). Valorando que la pérdida de masa de las formulaciones de CBPC estudiadas está entre el 6-7 %, y que sólo una de las probetas ensayadas, de un total de 27, tuvo un desprendimiento, se considera una muy buena resistencia a la cristalización.

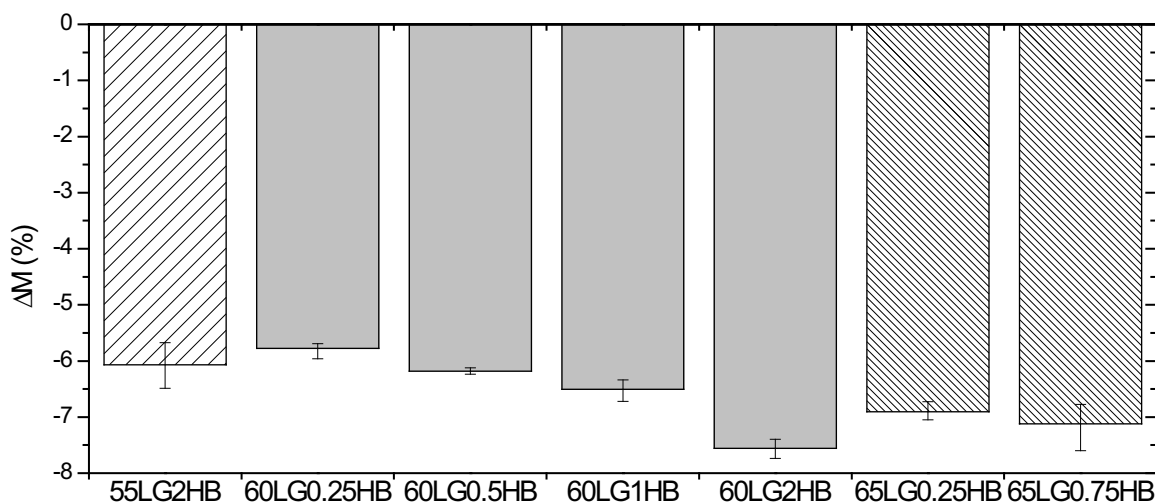
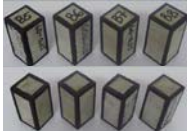
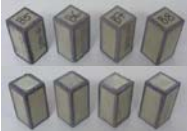
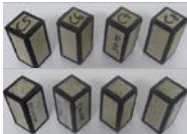
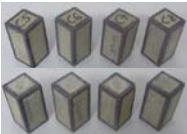
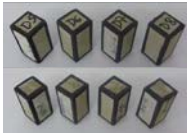
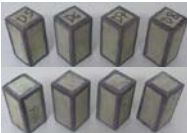
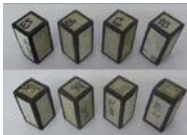
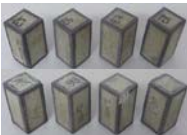
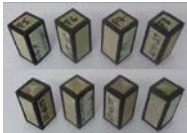
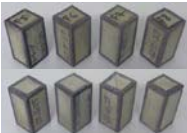
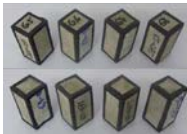


Figura 7.31 Pérdida de masa por envejecimiento artificial de cristalización de sales solubles

Tabla 7.4 Probetas ensayadas mediante cristalización de sales

Referencia	Inicio ciclos	Fin ciclos
55LG2HB		
60LG0.25HB		
60LG0.5HB		
60LG1HB		
60LG2HB		
65LG0.25HB		
65LG0.75HB		

7.3.3 EVALUACIÓN DE LA VARIACIÓN DE LA ESTRUCTURA CAPILAR CONSECUENCIA DE LOS ENVEJECIMIENTOS ARTIFICIALES

Una vez realizados los envejecimientos artificiales acelerados se ha determinado de nuevo el porcentaje de porosidad y la capacidad de absorción de agua por capilaridad para así poder observar el deterioro debido a estas

agresiones. En la Figura 7.32 se representa la variación del porcentaje de porosidad posterior al hielo/deshielo y a la cristalización de sales solubles comparando los resultados obtenidos previamente a los envejecimientos.

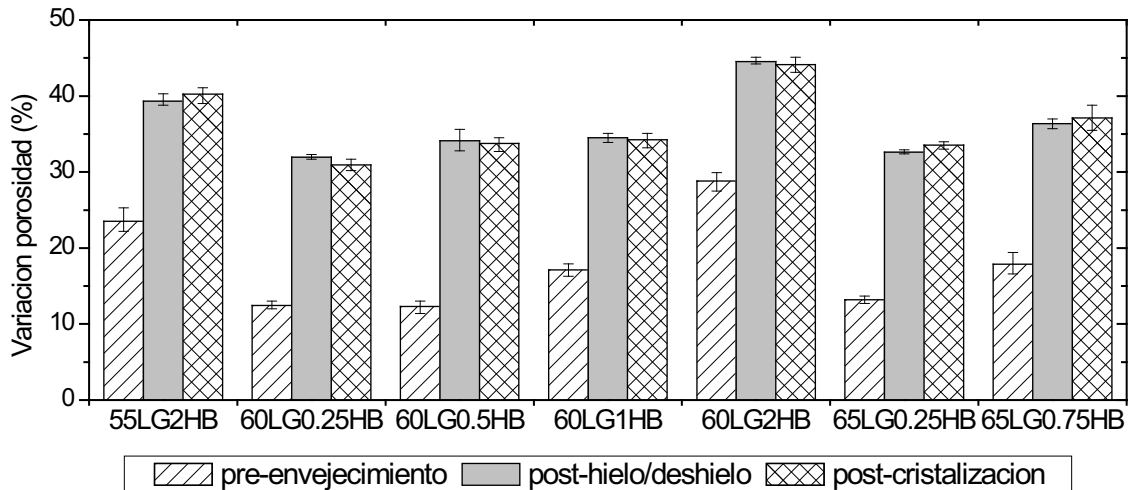


Figura 7.32 Variación de la porosidad a consecuencia del envejecimiento artificial

Como era de prever, hay un aumento de la porosidad como consecuencia de la agresión por los envejecimientos artificiales. Se observa en la Figura 7.32 un efecto muy similar en ambas agresiones cuando cabría esperar un efecto más acusado en la cristalización de sales al ser esta agresión mucho más severa. El incremento de volumen que experimenta el agua al congelarse es del 9 %, mientras que por cristalización de sales de sulfato de sodio (Na_2SO_4) es del 23 %. En la Tabla 7.5 se muestra el porcentaje del incremento de la porosidad sufrido por ambos envejecimientos.

Todas las formulaciones presentan un incremento de la porosidad posterior a los envejecimientos muy similar, resultando las menos afectadas las formulaciones con un contenido de ácido bórico >1 % que corresponden a las formulaciones con mayor porcentaje de porosidad inicial. Lógicamente, al haber más cavidades, y probablemente de mayor tamaño, es muy posible que algunas de ellas sean lo suficientemente grandes como para que ni el agua congelada, ni los cristales en su interior ejerzan presiones lo suficientemente grandes para alterarlas.

Tabla 7.5 Porcentaje del incremento de la porosidad a consecuencia de los envejecimientos artificiales

Formulación	Post-hielo/deshielo	Post-cristalización
55LG2HB	15.8	16.7
60LG0.25HB	19.5	18.5
60LG0.5HB	21.8	21.5
60LG1HB	17.4	17.1
60LG2HB	15.7	15.3
65LG0.25HB	19.4	20.4
65LG0.75HB	18.5	19.3

Por el contrario, en las formulaciones con menor porosidad, al haber menos cavidades y probablemente de menor tamaño, la ocupación del agua congelada o las sales es más efectiva y rellena los huecos en casi su totalidad, por lo que sufren mayor agresión ampliando la red porosa.

En la Figura 7.33 se representa la variación de la capacidad de absorción de agua por capilaridad (coeficiente de capilaridad, C) posterior al hielo/deshielo y a la cristalización de sales solubles, comparando los resultados obtenidos previamente a los envejecimientos.

Se observa en dicha figura que cada formulación tiene un comportamiento diferente dado que cada red porosa es un caso particular. Coincide que las formulaciones con menor incremento en la porosidad a consecuencia de los envejecimientos (55LG2HB y 60LG2HB) son las que también sufren menos variación de la capilaridad a consecuencia de los envejecimientos, como era de esperar debido a su porosidad inicial. Las demás formulaciones muestran una tendencia general de disminución de la capilaridad en consecuencia de los envejecimientos, muy marcado en las formulaciones 60LG0.25HB, 60LG0.5HB y 60LG1HB. Este descenso es indicativo de la apertura de los capilares y de los poros, lo que dificulta la absorción de agua por capilaridad. La estructura

capilar de la formulación 60LG0.5HB resulta ser la más afectada por los envejecimientos artificiales.

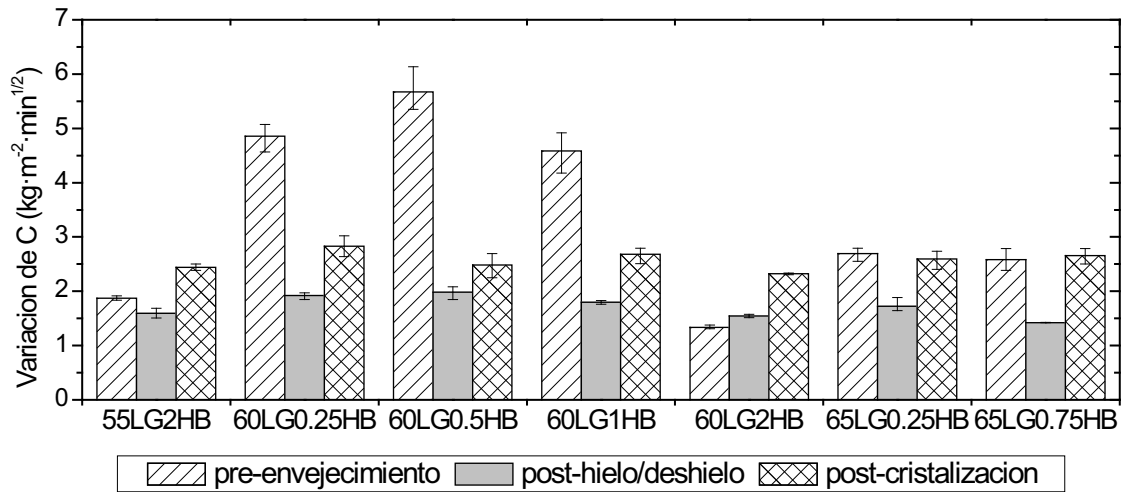


Figura 7.33 Variación de la capilaridad a consecuencia del envejecimiento artificial

7.3.4 DETERMINACIÓN DE LA PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA

Se ha seguido la metodología indicada por la norma UNE-EN 1015-19¹⁹ con ligeras variaciones en cuanto a la disolución salina empleada y a las cubetas de ensayo, aún así los resultados que se consiguen son adecuados para la evaluación de esta propiedad.

Las probetas a ensayar se colocan en recipientes sellados conteniendo una disolución saturada salina que mantiene constante la presión de vapor a niveles adecuados, con una separación de 1 cm para evitar que estén en contacto directo, tal como se muestra en la Figura 7.34.

La disolución salina empleada para la realización del ensayo consiste en una disolución saturada de hidróxido de sodio (NaOH) que proporciona una humedad relativa del 28 % a una temperatura de 20 °C.

Los recipientes se han conservado a una temperatura ambiente de 20 ± 2 °C y una humedad relativa del 50 ± 5 %, que proporciona una presión de vapor de agua constante diferente de la presión establecida en el interior de los mismos.

La velocidad de transferencia de humedad se ha determinado por la variación de peso de los recipientes en condiciones de régimen permanente, se han pesado las cubetas diariamente durante una semana.



Figura 7.34 *Cubetas de ensayo de permeabilidad de vapor de agua (izquierda). Detalle de una cubeta y probeta ensayada (derecha)*

El grado de permeabilidad depende de los mismos factores que la absorción de agua por capilaridad, no depende sólo de la porosidad, sino del tamaño, distribución e intercomunicación de los poros. La permeanza al vapor de agua (coeficiente de difusión del vapor de agua) se define como el flujo de vapor de agua que atraviesa una unidad de área bajo condiciones de equilibrio, por diferencia de la presión de vapor de agua entre las dos caras del material. Se ha determinado el flujo de vapor de agua a partir de la gráfica correspondiente a cada intervalo higroscópico y con este valor se ha calculado la permeanza al vapor de agua a partir de (7.10).

$$\Lambda = \frac{1}{\frac{S \cdot \Delta p}{\left(\frac{\Delta G}{\Delta t}\right)} - R_A} \quad (7.10)$$

Donde:

- Λ : permeanza al vapor de agua, ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$).
- S : superficie de la embocadura del recinto del ensayo, (m^2).

- Δp : Diferencia de la presión del vapor de agua entre el aire ambiente y la disolución salina, (Pa).
- $\Delta G/\Delta t$: flujo del vapor de agua (pendiente), ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$).
- R_A : Resistencia a la difusión del vapor de agua de la lámina de aire que existe entre la probeta y la disolución salina, toma el valor de $0.048\cdot 10^9 \text{ Pa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1}$ por 10 mm de lámina de aire.

La superficie de la embocadura del recinto del ensayo se ha determinado a partir de la realización de imágenes a escala de la superficie de cada probeta. Estas imágenes se exportan y tratan informáticamente y mediante el dibujo del perímetro delimitado por el sellado de plastilina se realiza el cálculo del área delimitada (ver Figura 7.35). La permeabilidad al vapor de agua (W_{vp}) corresponde a la permeanza de agua multiplicada por el espesor de la probeta. Los resultados promedio de cada formulación se representan en la Figura 7.36.

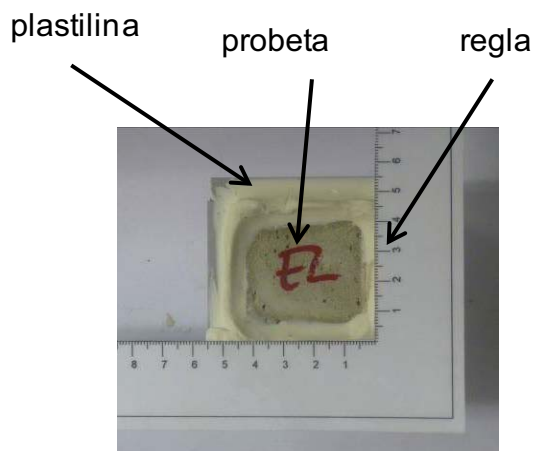


Figura 7.35 Detalle del área de una de las probetas de la formulación 60LG2HB

En la representación gráfica destacan las formulaciones 60LG1HB y 60LG2HB como las más permeables, seguida de la 55LG2HB, siendo también las más porosas. Las menos permeables corresponden a las 60LG0.25HB, 60LG0.5HB y 65LG0.25HB, obteniendo valores de permeabilidad muy similares. Estas 3 formulaciones tienen también una porosidad muy similar, del orden del 12-13

%. Por lo tanto, como era de esperar las formulaciones menos porosas son también las menos permeables.

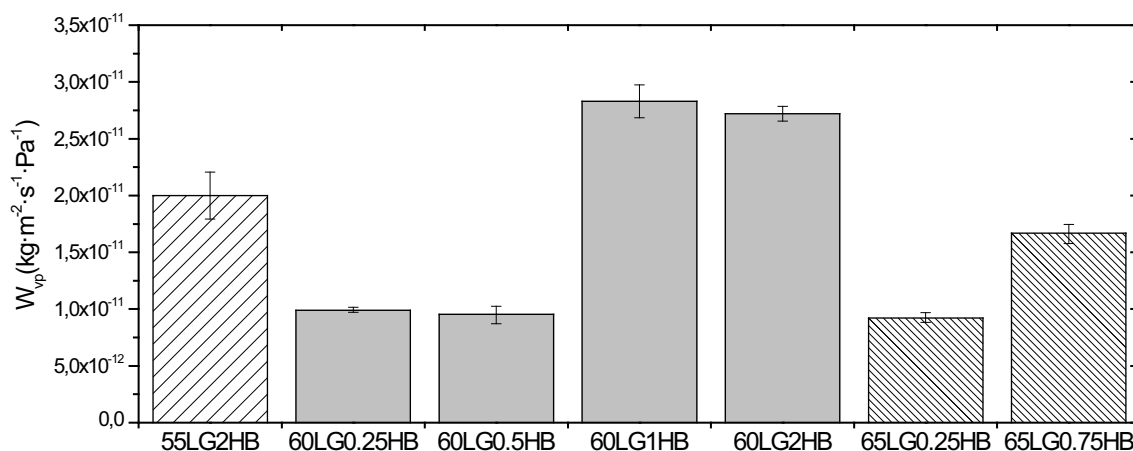


Figura 7.36 Permeabilidad al vapor de agua

La capacidad que tiene el CBPC de transpirar puede ser evaluada mediante la determinación del factor de resistencia a la difusión del vapor de agua (μ). Obtenido como la relación entre la permeabilidad del vapor de agua al aire y la permeabilidad del vapor de agua del material. Se representa en la Figura 7.37, obsérvese que el comportamiento es el inverso al de la Figura 7.36.

Se observa que las formulaciones que ofrecen mayor resistencia a la difusión del vapor de agua son las menos porosas y corresponden a las formulaciones 60LG0.25HB, 60LG0.5HB y 65LG0.25HB. No obstante, no se aprecia coincidencia con la capacidad de absorción de agua por capilaridad (Figura 7.7). Esto es lógico dado que el vapor de agua traspasa el material recorriendo las cavidades de la estructura capilar y cuanto más abierta e interconectada sea, habrá difusión del vapor con mayor facilidad, lo que no sucede con la absorción de agua que toma como caminos preferenciales los más estrechos, debido a que el agua líquida sube por la red capilar gracias a la tensión superficial.

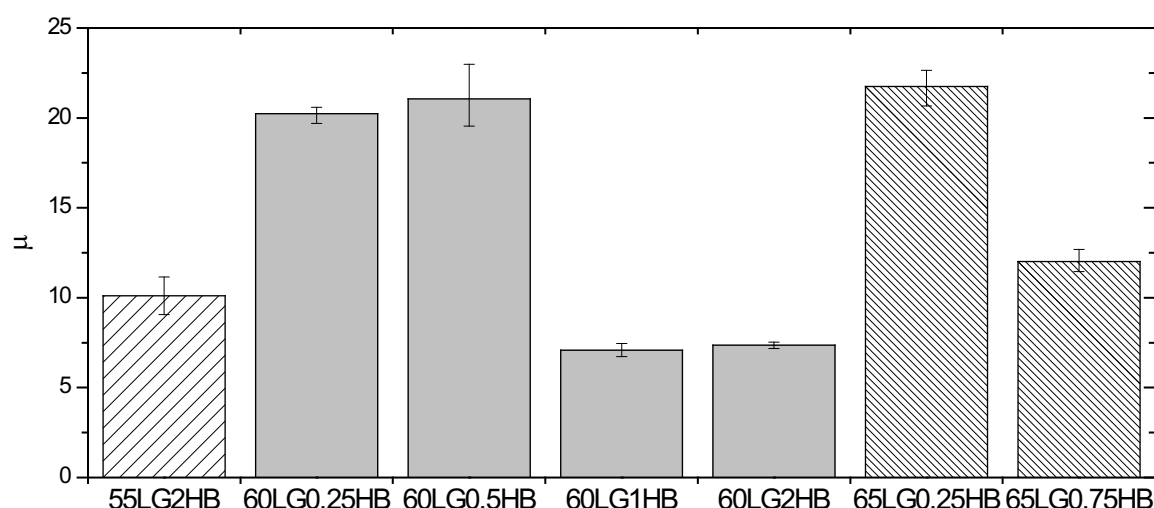


Figura 7.37 Resistencia a la difusión del vapor de agua

Valorando los resultados obtenidos desde un punto de vista global, se puede afirmar que aun habiendo formulaciones con mayor resistencia a la difusión del vapor de agua, este valor no es demasiado elevado e indica que todas ellas son capaces de transpirar.

7.4 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LOS CBPC SELECCIONADOS

En el presente apartado se reportan los resultados de los ensayos realizados sobre las formulaciones seleccionadas con anterioridad y que aportan información del comportamiento térmico de los CBPC.

Para la evaluación de dicho comportamiento se ha determinado en primer lugar la conductividad térmica y, por otro lado, el efecto de la temperatura sobre las propiedades mecánicas de las formulaciones. Para la realización de dichos ensayos ha sido necesario moldear distintos tipos de probetas de los CBPC seleccionados. Del mismo modo que en el capítulo 5, para la determinación de la conductividad térmica se moldean probetas en forma de placa (ver Figura 5.11). Para la evaluación del efecto de la temperatura sobre las propiedades mecánicas se ha empleado el molde EPS para la conformación de 3 probetas de 40x40x160 mm. Destacar que el proceso de amasado se ha realizado según lo descrito con anterioridad en el capítulo 6, asimismo se han introducido

en la cámara de humedad descrita con anterioridad hasta la edad de ensayo de 7 días, previamente han sido desmoldadas a la edad de un día.

7.4.1 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

Se ha determinado la conductividad térmica (λ) y la difusividad térmica (α), a temperatura ambiente, mediante la técnica línea-respuesta transitoria con un instrumento QuicklineTM-30. Previamente al ensayo las probetas han sido convenientemente secadas en estufa a 60 °C durante dos horas para extraer el agua físicamente retenida y minimizar el efecto de ésta en los resultados. Los resultados obtenidos en el ensayo se muestran en la Tabla 7.6. Estos ensayos se han realizado utilizando las probetas rectangulares de 100x100x25 mm.

Tabla 7.6 Conductividad térmica y difusividad térmica de los CBPC

Formulación	λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	α ($\times 10^{-6}$) ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
55LG2HB	1.04	0.66
60LG0.25HB	1.11	0.66
60LG0.5HB	1.12	0.66
60LG1HB	1.12	0.68
60LG2HB	0.97	0.62
65LG0.25HB	1.27	0.88
65LG0.75HB	1.28	0.73

Dado que la finalidad de este ensayo es analizar y evaluar el posible efecto barrera que puede suponer emplear este tipo de cementos, se pretende obtener un valor de conductividades térmicas lo más bajo posibles. Al comparar los resultados obtenidos con los que se detallan en la bibliografía para el cemento Portland ($\lambda = 1.5$)²⁰, puede concluirse que se obtienen ligeramente mejores resultados que para los materiales de construcción desarrollados con cemento Portland como conglomerante. Sin embargo, a partir de los resultados obtenidos no es posible observar diferencias significativas entre las formulaciones estudiadas. A pesar de ello puede apreciarse que la dosificación

que presenta un peor comportamiento térmico es la 65LG0.75HB y la que mejor comportamiento presenta es la 60LG2HB.

7.4.2 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DESPUÉS DE APLICAR TEMPERATURA

La realización de este ensayo se realiza a partir de las probetas prismáticas descritas anteriormente. A partir de la amasada inicial se obtienen 6 probetas prismáticas que se curan en la cámara de humedad hasta la edad de 7 días, habiendo sido desmoldadas a la edad de un día. A los 7 días se sacan de la cámara de humedad y se cortan mediante sierra radial con refrigeración para la obtención de 18 probetas que se dividen en dos bloques de 9 probetas para cada programa de calentamiento. Cada bloque se ha dividido en un grupo de 3 probetas, siendo éstas sometidas a distintas temperaturas. Así, para el primer programa de calentamiento las temperaturas de interés han sido 100 °C, 300 °C y 500 °C, mientras que para el segundo programa las temperaturas han sido de 200 °C, 400 °C y 600 °C. En todos los casos se realiza una rampa de calentamiento de 30 minutos hasta la temperatura deseada y posterior mantenimiento de la misma durante 60 minutos, procediendo a la extracción de las probetas e inserción de la siguiente tanda para su correcto calentamiento, permaneciendo así cada grupo de 3 probetas un total de 90 minutos en el horno. Previo al tratamiento térmico, del mismo modo que en el apartado anterior, se secan en estufa a 60 °C durante dos horas.

Los programas de calentamiento se han establecido con la finalidad de poder ensayar a compresión posteriormente cada una de las probetas de las distintas dosificaciones. De este modo se pretende poner de manifiesto la diferente pérdida de resistencia mecánica a diferentes temperaturas a un mismo ritmo de calentamiento. Posteriormente se dejan enfriar a temperatura ambiente y se ensayan convenientemente a compresión siguiendo la normativa detallada con anterioridad en anteriores capítulos²¹.

Los resultados obtenidos tras someter las formulaciones estudiadas a los distintos tratamientos térmicos son los que se muestran a continuación en la

Figura 7.38. En general, puede afirmarse que a partir de 100 °C disminuyen significativamente las resistencias a compresión (R_c). Este comportamiento puede observarse, para una misma dosificación, al comparar el rango de valores de 20-100 °C con los que se presentan para 100-300 °C y/o 20-200 °C. Sin embargo, en los tratamientos térmicos posteriores, es decir, 300-500 °C, 200-400 °C y 400-600 °C los valores de R_c son muy similares. Así, puede afirmarse que a partir de temperaturas comprendidas entre 100 y 200 °C los distintos CBPC sometidos a este ensayo sufren un decrecimiento significativo de las propiedades mecánicas, y a temperaturas superiores, hasta 600 °C decrecen incluso hasta los 5 MPa, en algunos casos.

Este tipo de comportamiento era de esperar dada la estructura cristalina que se forma al desarrollar este tipo de materiales. Al tratarse los CBPC desarrollados básicamente de K-estruvita ($\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)²², las aguas de cristalización de las que se compone deben liberarse al someter al cemento a temperaturas comprendidas entre los 100 y 200 °C. Esta pérdida de aguas de cristalización hace disminuir la R_c del material. Al no encontrar ninguna otra fase hidratada que descomponga a temperaturas superiores, la R_c para cada dosificación permanece prácticamente inalterada, a partir de dicha temperatura. A pesar de que parte de la materia prima de partida LG-MgO contiene carbonatos que quedan inertes, no se observa una pérdida significativa de la resistencia a compresión en el rango de temperatura estudiado. Nótese que en dicho rango podría descomponer únicamente la magnesita (ver capítulo 4).

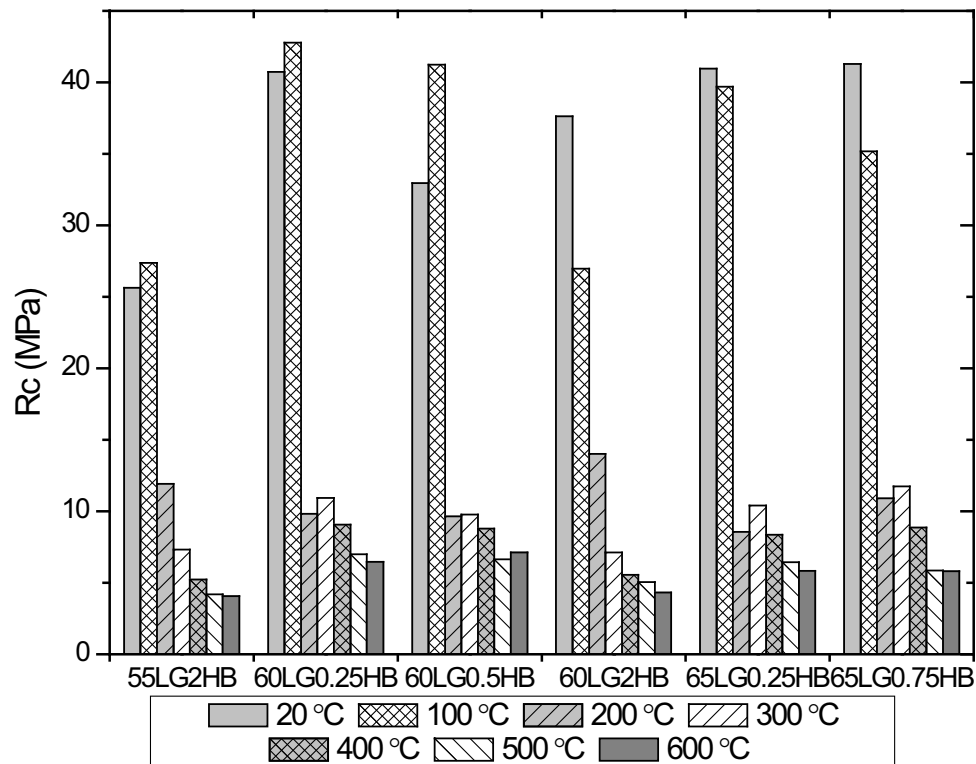


Figura 7.38 Comparativa de las propiedades de resistencia a compresión tras ensayo térmico a las distintas rampas de temperatura

7.5 BIBLIOGRAFÍA

¹ Garback A., Gorka M., Effect of concrete surface treatment on adhesion in repair systems, Magazine of Concrete Research 57 (2005) 49-60.

² UNE-EN 1015-10:2000. Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 10: Determinación de la densidad aparente en seco del mortero endurecido.

³ Hall D.A., Stevens R., El Jazairi B., Effect of water content on the structure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar, Journal of the American Ceramic Society 81 (1998) 1550-1556.

⁴ Ding Z., Li Z., Effect of aggregates and water contents on the properties of magnesium phospho-silicate cement, Cement and Concrete Composites 27 (2005) 11-18.

⁵ Yang Q., Wu X., Factors influencing properties of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete, *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 389-396.

⁶ UNE-EN 1015-18:2003. Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 18: Determinación del coeficiente de absorción de agua por capilaridad del mortero endurecido.

⁷ Rosell J.R., Cantalapiedra I.R., Método simple para determinar el módulo de Young dinámico a partir de una excitación por impacto aplicado a morteros de cal y cemento, *Materiales de Construcción* 61 (2011) 39-48.

⁸ UNE-EN ISO 12680-1:2007. Métodos de ensayo para productos refractarios. Parte 1: Determinación del módulo de Young dinámico (MOE) por excitación de la vibración por impulso. (ISO 12680-1:2005).

⁹ UNE-EN 12504-4:2006. Ensayos de hormigón en estructuras. Parte 4: Determinación de la velocidad de los impulsos ultrasónicos.

¹⁰ Wagh A.S., Chemically bonded phosphate ceramics, *Twenty-First Century Materials with Diverse Applications*, Elsevier B.V., Amsterdam (2004).

¹¹ <http://www.drizoro.com/documentos/Fichas/maxrest.pdf> (visitada el 22/02/2011)

¹² UNE-EN 1015-12:2000, Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 12: Determinación de la resistencia a la adhesión de los morteros de revoco y enlucido endurecidos aplicados sobre soportes.

¹³ Yang Q., Zhu B., Zhang S., Wu X., Properties and applications of magnesia-phosphate cement mortar for rapid repair of concrete, *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 1807-1813.

¹⁴ Qiao F., Chau C.K., Li Z., Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material, *Construction and Building Materials* 24 (2010) 695-700.

¹⁵ Castillo B., Milla L, Estudio de las propiedades mecánicas y el comportamiento al fuego de morteros epoxídicos modificados. Proyecto final del grado de Ingeniería de Edificación, EPSEB, Barcelona (2010).

¹⁶ UNE-EN 12371:2011, Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la heladicidad.

¹⁷ Galán L., Amador J.J., Cementos, Madrid Universidad Politécnica. Escuela Universitaria de Arquitectura Técnica, Madrid (1993).

¹⁸ UNE-EN 12370:1999, Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la cristalización de las sales.

¹⁹ UNE-EN 1015-19:1999, Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 19: Determinación de la permeabilidad al vapor de agua de los morteros endurecidos de revoco y enlucido.

²⁰ Hak-Chul Shin A., Kodide U., Thermal conductivity of ternary mixtures for concrete pavements, Cement and Concrete Composites 34 (2012) 575-582.

²¹ UNE-EN 196-1:2005. Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.

²² Graeses, S., Postl, W., Bojar, H.P., Struvite-(K), $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the potassium equivalent of struvite – a new mineral, European Journal of Mineralogy 20 (2008) 629-633.

Capítulo 8.- Conclusiones



Capítulo 8.- CONCLUSIONES

En este capítulo se resumen las principales conclusiones de los resultados extraídos de la parte experimental realizada en esta tesis doctoral, como respuesta a las posibles soluciones constructivas planteadas. Con la finalidad de mantener la misma estructura presentada en el desarrollo de la tesis doctoral, las conclusiones se dividen en dos grandes bloques. En primer lugar se detallan las conclusiones relativas a la utilización de los subproductos LG-MC y LG-MH para el desarrollo de morteros que permitan mejorar el comportamiento contra el fuego y la formulación de morteros de protección pasiva frente al fuego (PPF). A continuación se describen las conclusiones relativas al desarrollo de los cementos químicos de fosfato (CBPC) como posible material reparador.

En ambos casos de estudio, el uso de los subproductos de magnesio en la formulación de morteros y cementos especiales empleados en las distintas soluciones constructivas propuestas permite reducir el impacto ambiental, con

el valor añadido de la revalorización de estos residuos industriales. Es de interés industrial dar un valor añadido a dichos subproductos y así potenciar criterios de sostenibilidad, reciclabilidad y medioambientales.

8.1 MORTEROS DE PROTECCIÓN PASIVA FRENTE AL FUEGO (PPF) FORMULADOS CON LG-MC Y LG-MH

Los subproductos de magnesio LG-MC y LG-MH se muestran apropiados para la formulación de morteros PPF, ya que los morteros desarrollados con estos subproductos presentan adecuadas propiedades de resistencia mecánica, así como un buen comportamiento térmico.

La mezcla de ambos subproductos para la obtención de morteros PPF permite un compromiso entre las resistencias mecánicas y un buen comportamiento térmico en un rango de temperaturas de descomposición que permite una mejor protección frente al fuego. Dadas las características, tanto mecánicas como térmicas, de las distintas dosificaciones estudiadas se selecciona la mezcla con un 50 % de ambos subproductos, utilizados como áridos, como el porcentaje más adecuado.

Los morteros comparativos comerciales presentan valores de resistencias mecánicas similares a los morteros formulados con subproductos de magnesio a pesar de ser mucho más ligeros.

Al comparar los resultados obtenidos para los distintos ensayos térmicos realizados sobre los morteros comparativos, se pone de manifiesto que los subproductos de magnesio son áridos con un gran potencial para el desarrollo de morteros PPF.

Sin embargo, el principal inconveniente determinado en los morteros PPF desarrollados únicamente con subproductos de magnesio y como solución constructiva de mortero de revoco, radica en la elevada densidad del mortero formulado. El estudio del empleo de vermiculita junto con un subproducto de magnesio pone de manifiesto que es posible obtener morteros que presenten

buen comportamiento térmico, permitiendo a la vez, dada la naturaleza de la vermiculita, obtener también morteros más ligeros.

8.2 CEMENTOS QUÍMICOS DE FOSFATO (CBPC) COMO MATERIAL REPARADOR FORMULADOS CON LG-MgO

Es posible desarrollar CBPC empleando LG-MgO en lugar de MgO de elevada pureza. El subproducto LG-MgO presenta unas características adecuadas para la correcta formulación de CBPC de magnesio, sin necesidad de calcinarlo para reducir su reactividad. De este modo se reducen los costes del producto final desarrollado y se incrementa su competitividad potenciando criterios de sostenibilidad y reciclaje.

La caracterización estructural de los CBPC permite concluir que las fases carbonatadas provenientes del propio LG-MgO actúan como carga inerte no reactiva. En este sentido es factible referirse a los cementos CBPC desarrollados con este subproducto como morteros CBPC.

El diseño de experimentos se ha revelado como una herramienta eficaz para evaluar cómo afectan los factores estudiados en las respuestas evaluadas, permitiendo de este modo focalizar más concretamente el rango de dosificación de interés en función de las características deseadas.

Se ha evaluado el efecto de la adición de ácido bórico (HB) como aditivo retardante de fraguado, obteniendo dosificaciones con tiempos de fraguado adecuados para mejorar la trabajabilidad de los CBPC. Todas las dosificaciones estudiadas han presentado buenas propiedades mecánicas a edades tempranas y además, por lo general, éstas mejoran con el tiempo.

Las formulaciones seleccionadas para evaluar su potencial como solución constructiva en el desarrollo de morteros de reparación han presentado buenas adhesiones al hormigón (superiores a 2 MPa). Sin embargo, en el estudio de adhesión al terrazo no se obtienen resultados satisfactorios, atribuibles a la expansión que experimenta el CBPC.

La determinación del módulo de elasticidad (MOE) mediante dos técnicas no destructivas (excitación de la vibración por impulso y ultrasonidos) no presenta diferencias significativas, obteniéndose un aumento del valor de éste a medida que el tiempo de curado aumenta.

Las formulaciones sometidas a ensayos de durabilidad muestran un excelente comportamiento, siendo las formulaciones con mayor contenido de ácido bórico las que presentan menor aumento de la porosidad después del envejecimiento. Asimismo, se obtiene menor permeabilidad al vapor de agua para aquellas formulaciones que presentan menor porosidad.

El empleo de materias primas de bajo coste en la obtención del cemento químico de fosfato lo hace interesante y competitivo desde un punto de vista económico. Puede resultar competitivo frente a morteros comerciales de reparación rápida de estructuras de hormigón; pertenecientes a otras familias de morteros como son los de base epoxídica.

1.1 PATENTE ES2288420



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 288 420**

⑫ Número de solicitud: 200601648

⑮ Int. Cl.:
C04B 14/30 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **19.06.2006**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.01.2008**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.01.2008

⑰ Solicitante/s: **MAGNESITAS NAVARRAS, S.A.**
Avda. Roncesvalles, s/n
31630 Zubiri, Navarra, ES

⑱ Inventor/es: **Chimenos Ribera, Josep María;**
Fernández Renna, Ana Inés;
Espiell Álvarez, Fernando;
Segarra Rubí, Mercé;
Formosa Mitjans, Joan;
Haurie Ibarra, Laia y
Rosell Amigó, Joan Ramón

⑳ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

② Título: **Utilización de compuestos de magnesio de bajo contenido en la formulación de morteros para la protección contra el fuego.**

③ Resumen:

Utilización de compuestos de magnesio de bajo contenido en la formulación de morteros para la protección contra el fuego.

Composiciones de árido que comprenden compuestos de magnesio de bajo contenido que descomponen según procesos endotérmicos, que se utilizan para la obtención de morteros resistentes al fuego.

ES 2 288 420 A1

ES 2 288 420 A1

DESCRIPCIÓN

Utilización de compuestos de magnesio de bajo contenido en la formulación de morteros para la protección contra el fuego.

La presente invención se refiere a compuestos de magnesio de bajo contenido que se utilizan en la formulación de morteros para la protección contra el fuego.

Estado de la técnica anterior

Se entiende que un elemento de construcción es resistente al fuego cuando presenta una buena respuesta al mismo, como por ejemplo un elemento no combustible, con una estabilidad mecánica a temperaturas críticas, con una estanqueidad a las llamas y a los gases inflamables y/o con un aislamiento térmico entre compartimientos.

La utilización de materiales en la protección pasiva de los elementos estructurales, disminuye el grado de propagación del fuego y asegura la estabilidad de una instalación durante un tiempo de seguridad que permita el control del incendio.

Es conocido que tanto el hormigón como el acero, como principales materiales estructurales en las construcciones arquitectónicas, bajo la acción del fuego sufren modificaciones importantes que disminuyen notablemente su resistencia mecánica. Así, a partir de 300°C se estima que el hormigón experimenta una disminución del 10% de sus propiedades mecánicas, entre 300° y 600°C la resistencia a compresión disminuye un 50% y entre 600° y 950°C su resistencia es muy reducida. Por lo que se refiere al acero, temperaturas por encima de los 400° - 500°C, tienen como consecuencia un descenso rápido de su resistencia a tracción. Finalmente, para el hormigón armado, se establecen los 500°C como temperatura crítica, a partir de la cual desaparece el coeficiente de seguridad y el elemento deja de ser estable.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, un material de protección pasiva debe tener un buen comportamiento al fuego, principalmente, en el intervalo de temperaturas comprendido entre los 300° y los 900°C, donde se inicia la pérdida de resistencia mecánica y se establecen las temperaturas críticas de los materiales estructurales ("Patología y terapéutica del hormigón armado". M. Fernández Cánovas. Rugarte, S.L. pp 91-118. Madrid 1994).

El uso de materiales para la protección pasiva contra el fuego es conocido en el estado de la técnica, por ejemplo en la patente US2005/0229809A1 se describen compuestos para el revestimiento de superficies, usadas en construcción, con propiedades retardantes al fuego. Esta formulación contiene al menos silicatos metálicos y puede incluir además fosfatos y óxidos metálicos.

También es conocido el uso de residuos procedentes de procesos industriales para la fabricación de materiales que se utilizan en la protección pasiva contra el fuego, como se describe en la patente ES2245895A1, en este caso se describe la obtención de materiales aislantes a partir de residuos de procesos térmicos que utilicen biomasa.

Explicación de la invención

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de árido que comprende un estéril de flotación de un mineral de magnesio.

Se entiende por estéril de flotación de un mineral de magnesio a un subproducto de bajo contenido en magnesio formado principalmente por magnesita y dolomita. Este se genera durante el proceso de flotación de un mineral de magnesio, y más particularmente de la magnesita natural, para el enriquecimiento de la misma antes de ser alimentada en los hornos de calcinación.

En una realización preferida, esa composición puede comprender además un producto de hidratación de un compuesto de magnesio. Este producto de hidratación se corresponde con un subproducto constituido principalmente por hidróxido de magnesio -Mg(OH)₂-. En una realización aún más preferida, el contenido de hidróxido de magnesio es de entre un 20% y un 70% en peso. Este producto es resultante de la atemperación con agua y almacenamiento a la intemperie de los polvos de ciclones recogidos en el sistema de depuración de los gases de combustión de un mineral de magnesio, en particular, pero sin limitarse, de la magnesita natural. Durante la atemperación con agua, el óxido de magnesio se hidrata dando lugar al hidróxido de magnesio, mientras que en el periodo de almacenamiento en la intemperie, el hidróxido cálcico formado en la atemperación reacciona con el CO₂ atmosférico, dando lugar al carbonato cálcico.

Esta composición del árido descrita con anterioridad se caracteriza por su resistencia al fuego, debido a que el hidróxido de magnesio -Mg(OH)₂-, independientemente de su contenido en el material de partida utilizado como árido, descompone térmicamente entorno a los 350°C, dando lugar a vapor de agua y óxido de magnesio -MgO-; la magnesita -MgCO₃-, descompone térmicamente en anhídrido carbónico -CO₂- y óxido de magnesio alrededor de 500°C; y la dolomita -CaMg(CO₃)₂-, en atmósfera de aire, descompone térmicamente, dando anhídrido carbónico, óxido de calcio -CaO- y óxido de magnesio, a temperaturas próximas a los 700°C. Por tanto, un árido conteniendo una mezcla de los tres compuestos, independientemente de las proporciones en las que se encuentren los mismos,

ES 2 288 420 A1

descompondría, mediante procesos endotérmicos, en un intervalo de temperaturas comprendido entre los 350° y los 700°C.

Los compuestos de la patente de invención, se corresponden con hidróxidos de magnesio y carbonatos de magnesio de bajo contenido, o una mezcla de estos, que descomponen mediante procesos endotérmicos, dando lugar a vapor de agua y anhídrido carbónico que mitigan y retardan el efecto del fuego, y óxido de magnesio que actúa como un aislante térmico.

El resto de compuestos contenidos en los áridos de bajo contenido en magnesio, independientemente del porcentaje de los mismos, deben tener también un buen comportamiento al fuego: incombustibles e inertes, o cuya descomposición endotérmica no dé lugar a gases tóxicos.

Por otro lado, se entiende que un elemento de construcción es resistente al fuego cuando presenta una buena repuesta al mismo, no combustible, una estabilidad mecánica a temperaturas críticas, una estanqueidad a las llamas y a los gases inflamables y un aislamiento térmico entre compartimientos. La utilización de materiales en la protección pasiva de los elementos estructurales, disminuye el grado de propagación del fuego y asegura la estabilidad de una instalación durante un tiempo de seguridad que permita el control del incendio.

En este sentido, y en función de la naturaleza de los áridos utilizados en la formulación de los morteros, se pueden obtener propiedades especiales en los mismos, como es el caso de la presente patente de invención, una protección contra el fuego.

De acuerdo con lo anteriormente descrito, un segundo aspecto de la presente invención se refiere a la obtención de morteros con capacidad de resistencia al fuego, formulados con compuestos de magnesio de bajo contenido, descritos anteriormente, que podrían sustituir total o parcialmente a los áridos convencionales.

La invención se refiere igualmente a la formulación de morteros destinados a la protección pasiva contra el fuego, para revocos exteriores y enlucidos interiores, aplicados o proyectados sobre estructuras, o para la fabricación de paneles rígidos o semi-rígidos u otros elementos conformados que le confieren al material propiedades para la protección contra el fuego. Estos pueden emplearse para revestir estructuras metálicas o cualquier otro elemento al que se tenga que dotar de resistencia al fuego, o fabricar paneles u otros elementos conformados que permitan aislar la propagación ocasional de un incendio.

Estos morteros pueden incluir un material aglomerante en su composición, por ejemplo, pero sin limitarse, el cemento. En una realización preferida, la relación árido—cemento es de 4:1, típica de los morteros de revoco y enlucido, e independientemente de la composición que el árido tenga en los compuesto de magnesio de bajo contenido.

Por tanto, se podría llegar a sustituir total o parcialmente el árido convencional para morteros, por dos subproductos de bajo contenido de magnesio, que descomponen en procesos endotérmicos, generando óxido de magnesio, vapor de agua y anhídrido carbónico. En este caso, a parte del calor absorbido durante estos procesos de descomposición, tanto el vapor de agua como el anhídrido carbónico son productos que mitigan y retardan el efecto del fuego. A parte, el óxido de magnesio obtenido en la reacción de descomposición, actúa como un aislante térmico, siendo éste un producto comúnmente empleado como material refractario por su baja conductividad térmica.

La utilización de compuesto de bajo contenido de magnesio, en lugar de utilizar los de elevada pureza, permite abaratar los costes de los materiales utilizados como áridos en la formulación de los morteros resistentes al fuego, siendo estos económicamente competitivos con los morteros que habitualmente se utilizan para revocos exteriores y enlucidos interiores.

A lo largo de las reivindicaciones y de la descripción de la presente invención, la palabra “comprende” y las variaciones de la misma, no pretenden excluir otros componentes o pasos. Los ejemplos y las figuras se proporcionan a modo de ilustración y no tienen el propósito de limitar la presente invención.

Breve descripción de las figuras

Figura 1.- muestra el análisis termogravimétrico del producto de hidratación de un compuesto de magnesio de bajo contenido (H).

Figura 2.- muestra el difractograma de la muestra del producto de hidratación de un compuesto de magnesio de bajo contenido (H) calcinada hasta 800°C.

Figura 3.- muestra el termograma obtenido para la muestra de estéril de flotación de un mineral de magnesio (EF).

Figura 4.- muestra el perfil de la curva del análisis DSC de la muestra correspondiente al hidróxido de magnesio de bajo contenido (H).

Figura 5.- muestra probetas cilíndricas con un diámetro de 41 mm y una altura de 50 mm para su posterior ensayo al fuego (Norma UNE-EN ISO 1182).

ES 2 288 420 A1

Figura 6.- representa el comportamiento al fuego (Norma UNE-EN ISO 1182) del mortero formulado con los productos de magnesio de bajo contenido, comparándolo con aquel obtenido en el mortero formulado con áridos convencionales.

Figura 7.- representa el comportamiento al fuego (Norma UNE-EN ISO 1182) del mortero formulado con estéril de flotación (EF), comparándolo con aquel obtenido en el mortero formulado con el árido convencional M1.

Exposición detallada de modos de realización

En la presente patente de invención, como ejemplo de utilización de dos productos de bajo contenido en magnesio como áridos para la formulación de los morteros resistentes al fuego, se han empleado dos subproductos generados durante la beneficiación y calcinación de la magnesita natural: un hidróxido de magnesio de bajo contenido y un estéril de flotación, designados como (H) y (EF) respectivamente.

Ejemplo 1

El intervalo de composición química de ambos productos de magnesio de bajo contenido, tomados como ejemplo en la presente patente de invención, es el que se describe a continuación en la Tabla 1.

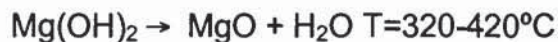
TABLA 1

Composición de los productos de magnesio de bajo contenido

Parámetro	H(%)	EF(%)
LOI ^(*)	32 – 35	45 – 48
Fe ₂ O ₃	2,0 – 3,0	1,5 – 3,0
MnO	0,2 – 0,4	0,05 – 0,15
CaO	6,5 – 8,0	13 - 15
K ₂ O	0,05 – 0,1	0,01 – 0,03
P ₂ O ₅	0,05 – 0,1	0,03 – 0,07
SiO ₂	2,5 – 3,5	3,5 – 5,0
Al ₂ O ₃	0,3 – 0,5	0,2 – 0,3
MgO	45 - 50	30 - 35

(*) LOI: Perdida por calcinación (1100°C).

Como puede observarse en el análisis termogravimétrico (TGA) del hidróxido de magnesio de bajo contenido (H), Figura 1, aparecen tres saltos significativos, correspondientes a las tres reacciones de descomposición térmica que tienen lugar:



La pérdida de peso total del producto, consecuencia de la descomposición térmica del mismo, es de aproximadamente un 34%. En este caso, el producto final de descomposición de la muestra es el óxido de magnesio y, en menor cuantía, el óxido cálcico, como puede observarse en el difractograma de la muestra de (H) calcinada hasta 800°C (Figura 2).

En la Figura 3 se muestra el termograma obtenido para la muestra de estéril de flotación (EF).

Se observan dos saltos en el rango de temperaturas 500-780°C, correspondientes a las etapas de descomposición de la magnesita y la dolomita respectivamente:



ES 2 288 420 A1

En este caso, la pérdida de peso total del producto (EF), consecuencia de la descomposición térmica del mismo, es de aproximadamente un 45%. Nuevamente, al igual que la muestra (H), el producto de la descomposición se corresponde con un óxido de magnesio y un óxido cálcico.

Para corroborar que cada una de estas reacciones de descomposición se corresponden con reacciones endotérmicas que absorben calor del medio, condición indispensable para que estos productos actúen como materiales resistentes al fuego, se ha procedido a realizar, un análisis calorimétrico diferencial de barrido (DSC), que permite registrar las variaciones de energía producidas en una muestra al ser calentada o enfriada. En la Figura 4 se muestra el perfil de la curva del análisis DSC de la muestra correspondiente al hidróxido de magnesio de bajo contenido (H). Pueden observarse los tres picos endotérmicos correspondientes a las etapas de descomposición endotérmica con liberación de agua y CO_2 .

El primer pico a 394°C es el más intenso y se corresponde a la descomposición del $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Este fenómeno y el hecho que se produzca a temperaturas relativamente bajas, hace muy interesante la utilización de este producto que cubre el rango inferior de temperaturas descritas como óptimas en la protección pasiva de los morteros resistentes al fuego.

Por otro lado, en el DSC del estéril de flotación (EF) aparecen bien diferenciados dos picos endotérmicos a 658°C y a 780°C , siendo su intensidad prácticamente idéntica. Desde este punto de vista, la utilización de este producto es interesante dado que cubre la parte superior del intervalo donde se dan las temperaturas críticas de los materiales estructurales comúnmente utilizados en las construcciones arquitectónicas. Por tanto, una mezcla de ambos compuestos de magnesio de bajo contenido cubre un amplio rango de temperaturas, $350^\circ - 800^\circ\text{C}$ aproximadamente, en el que consecutivamente tendría lugar un procesos endotérmicos de descomposición, dando lugar a la formación de agua y/o anhídrido carbónico.

Ejemplo 2

Paralelamente, y con la finalidad de evaluar los resultados obtenidos en los morteros formulados con productos de magnesio de bajo contenido, se realizaron morteros formulados con áridos comerciales, empleados comúnmente en la formulación de morteros de revoco. El criterio de comparación seguido en los ejemplos que se presentan en esta patente ha sido el tamaño de partícula de los áridos empleados, de manera que se han buscado dos áridos silíceos comerciales, M1 y M2, con la distribución de tamaño de partícula similar a la que presentan los productos de magnesio de bajo contenido.

TABLA 2

Densidad y superficie específica

	H	EF	M2	M1
Densidad(g/cm^3)	2.44	2.96	2.70	2.68
Sup.específica (m^2/g)	22.10	1.26	0.33	0.22

Por otra parte, en todas las series experimentales realizadas, independientemente del árido utilizado en la formulación de los morteros, se ha empleado como soporte o aglomerante inorgánico un Cemento Pórtland (52,5R), sin la adición de aditivos.

Finalmente, y con el objeto de establecer en los morteros formulados una relación sólido/agua idónea, la cantidad de agua adicionada para el amasado se ha determinado a partir de la consistencia (Norma UNE 83258:2005) de dos morteros proyectados comerciales, C1 y C2, según especificaciones del propio proveedor.

En función del tipo de ensayo realizado para la determinación de los diferentes parámetros de estudio, mecánicos y resistencia al fuego, se han enmoldado dos tipos de probetas: a) cilíndricas con un diámetro de 41 mm y una altura de 50 mm para su posterior ensayo al fuego (Norma UNE-EN ISO 1182), Figura 5, y b) prismáticas de $40 \times 40 \times 160$ mm para la determinación de resistencias mecánicas a flexotracción y a compresión (Norma UNE-EN196-1).

Los moldes que contienen las probetas a ensayar se han conservado en la cámara húmeda durante 24 horas a una temperatura de $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ y una humedad relativa no menor del 90%.

Al cabo de 24 horas, las probetas fueron desmoldeadas, y se mantuvieron en la cámara húmeda durante 28 días antes de proceder al ensayo de las mismas.

ES 2 288 420 A1

Ejemplo 3

En este ejemplo, se formuló un mortero para la protección contra el fuego empleando como material árido únicamente una mezcla de los dos subproductos de magnesio de bajo contenido, siendo las proporciones establecidas aquellas que se detallan a continuación en la Tabla 3. Asimismo, en la formulación del mortero se ha establecido una relación cemento Pórtland/árido de 1:4, similar a la utilizada en los morteros proyectados comerciales, C1 y C2, según especificaciones del propio proveedor.

TABLA 3

Composición del mortero ensayado

	75H -25EF	75M2 – 25M1
Cemento Pórtland (%)	20	20
H (%)	60	-
EF (%)	20	-
M1 (%)	-	60
M2 (%)	-	20
Agua (L/S)	0.35	0.22
Densidad mortero fresco (g/cm³)	1.63	1.90
(UNE-EN 1015-6)		

Puede observarse que la proporción de agua utilizada para preparar el mortero formulado con productos de magnesio de bajo contenido es mayor que aquel formulado con los áridos comerciales silíceos, así como también la densidad del mortero fresco. Esto es debido principalmente a que el producto (H) tiene una superficie específica mucho mayor (Tabla 2) que el resto de áridos empleados, siendo este parámetro proporcional a la porosidad del producto y capacidad de retención de agua.

En la Figura 6, se ha representado el comportamiento al fuego (Norma UNE-EN ISO 1182) del mortero formulado con productos de magnesio de bajo contenido, comparándolo con aquel obtenido en el mortero formulado con áridos convencionales. En el ensayo se ha monitorizado la temperatura del horno, la temperatura de la superficie exterior de la probeta y la temperatura del interior correspondiente al centro de la probeta.

Como puede observarse, el mortero formulado con productos de bajo contenido en magnesio presenta un mejor comportamiento al fuego que el formulado con áridos comerciales.

Asimismo, puede observarse también que el perfil de temperatura del interior de la probeta del mortero formulado con compuestos de bajo contenido en magnesio, dibuja perfectamente los diferentes estadios correspondientes a las reacciones de descomposición térmica del hidróxido de magnesio y carbonatos de magnesio respectivamente.

En la Tabla 4 se describen los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos de flexotracción y compresión. Junto con los resultados obtenidos con las probetas del mortero formulado con compuestos de magnesio de bajo contenido, también se describen aquellos formulados con arenas silíceas M1 y M2, así como los de los dos morteros comerciales C1 y C2.

ES 2 288 420 A1

TABLA 4

Resistencias mecánicas de los morteros ensayados

	Resistencia Compresión (MPa)	Resistencia Flexotracción (MPa)
75H-25EF	5.45	1.94
25M1-75M2	19.49	5.31
C1	4.81	1.83
C2	5.69	2.09

Como puede observarse, el mortero formulado con productos de magnesio de bajo contenido presenta resistencias mecánicas muy inferiores al formulado con la correspondiente arena silícica. Sin embargo, la resistencia mecánica, tanto a compresión como a flexotracción, es comparable con los morteros de revoco comerciales.

Ejemplo 4

En este ejemplo, se formuló un mortero para la protección contra el fuego empleando como material árido únicamente uno de los dos subproductos anteriormente descritos.

Concretamente, se sustituyó la totalidad del árido convencional por el estéril de flotación (EF), siendo las proporciones empleadas las que se detallan a continuación en la Tabla 5.

Nuevamente se utilizó una relación cemento Pórtland/árido de 1:4, siendo el agua de amasado aquella determinada a partir de la consistencia (Norma UNE 83258:2005) de los morteros proyectados comerciales, C1 y C2, según especificaciones del propio proveedor.

TABLA 5

Composición del mortero ensayado

	100EF	100M1
Cemento Pórtland (%)	20	20
H (%)	-	-
EF (%)	80	-
M1 (%)	-	80
M2 (%)	-	-
Agua (L/S)	0.22	0.22
Densidad mortero fresco (g/cm³)	2.00	1.88
(UNE-EN 1015-6)		

Puede observarse que la proporción de agua utilizada para preparar el mortero formulado con el producto de magnesio de bajo contenido es idéntica a la empleada en la formulación con el árido convencional. Sin embargo la densidad del mortero fresco, en este caso, es superior.

Esto es debido principalmente a que el producto (EF) tiene una superficie específica también similar a la de los áridos silícicos (Tabla 2), mientras que su densidad es superior.

ES 2 288 420 A1

En la Figura 7, se ha representado el comportamiento al fuego (Norma UNE-EN ISO 1182) del mortero formulado con estéril de flotación (EF), comparándolo con aquel obtenido en el mortero formulado con el árido convencional M1. En el ensayo se ha monitorizado la temperatura del horno, la temperatura de la superficie exterior de la probeta y la temperatura del interior correspondiente al centro de la probeta.

Como puede observarse, el mortero formulado con el producto de bajo contenido en magnesio presenta un mejor comportamiento al fuego que el formulado con arenas comerciales.

Asimismo, puede observarse también que el perfil de temperatura del interior de la probeta del mortero formulado con el estéril de flotación (EF), dibuja perfectamente los diferentes estadios correspondientes a las reacciones de descomposición térmica de los carbonatos de magnesio y dolomita respectivamente.

En la Tabla 6 se describen los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos de flexotracción y compresión. Junto con los resultados obtenidos con las probetas del mortero formulado con compuestos de magnesio de bajo contenido, también se describen aquellos formulados con la arena silícea M1, así como los de los dos morteros comerciales C1 y C2.

TABLA 6

Resistencias mecánicas de los morteros ensayados

	Resistencia Compresión (MPa)	Resistencia Flexotracción (MPa)
100EF	15.07	4.33
100M1	13.36	4.37
C1	4.81	1.83
C2	5.69	2.09

Como puede observarse, el mortero formulado con productos de magnesio de bajo contenido presenta resistencias mecánicas del mismo orden que el correspondiente formulado con arena silícea, y muy superiores a los morteros de revoco comerciales.

ES 2 288 420 A1

REIVINDICACIONES

1. Composición de árido que comprende un estéril de flotación (EF) de un mineral de magnesio.
2. Composición según la reivindicación 1 que comprende además el producto de hidratación de un mineral de magnesio (H).
3. Composición según la reivindicación 1 donde el estéril de flotación (EF) comprende magnesita y dolomita.
4. Composición según la reivindicación 2 donde el producto de hidratación (H) comprende hidróxido de magnesio.
5. Composición según la reivindicación 4 donde el hidróxido de magnesio está en una proporción de entre 20% y 70% en peso con respecto al total del producto de hidratación.
6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 donde el mineral de magnesio es magnesita.
7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** por su resistencia al fuego.
8. Composición de mortero que comprende una composición de árido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Composición según la reivindicación 8 que comprende además un material aglomerante.
10. Composición según la reivindicación 9 donde el material aglomerante es cemento.
11. Composición según la reivindicación 10 donde la relación del árido, formado por estéril de flotación (EF) y/o compuesto hidratado de magnesio (H), con respecto a la de cemento es de 4:1.
12. Uso de la composición de árido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para la formulación de morteros.
13. Uso de la composición de mortero según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 para la protección contra el fuego de elementos estructurales.
14. Uso de la composición de mortero según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 para su aplicación o proyección en revocos exteriores o enlucidos interiores.
15. Uso de la composición de mortero según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 para su uso en la fabricación de paneles rígidos o semi-rígidos u otros elementos conformados con propiedades de resistencia al fuego.

ES 2 288 420 A1

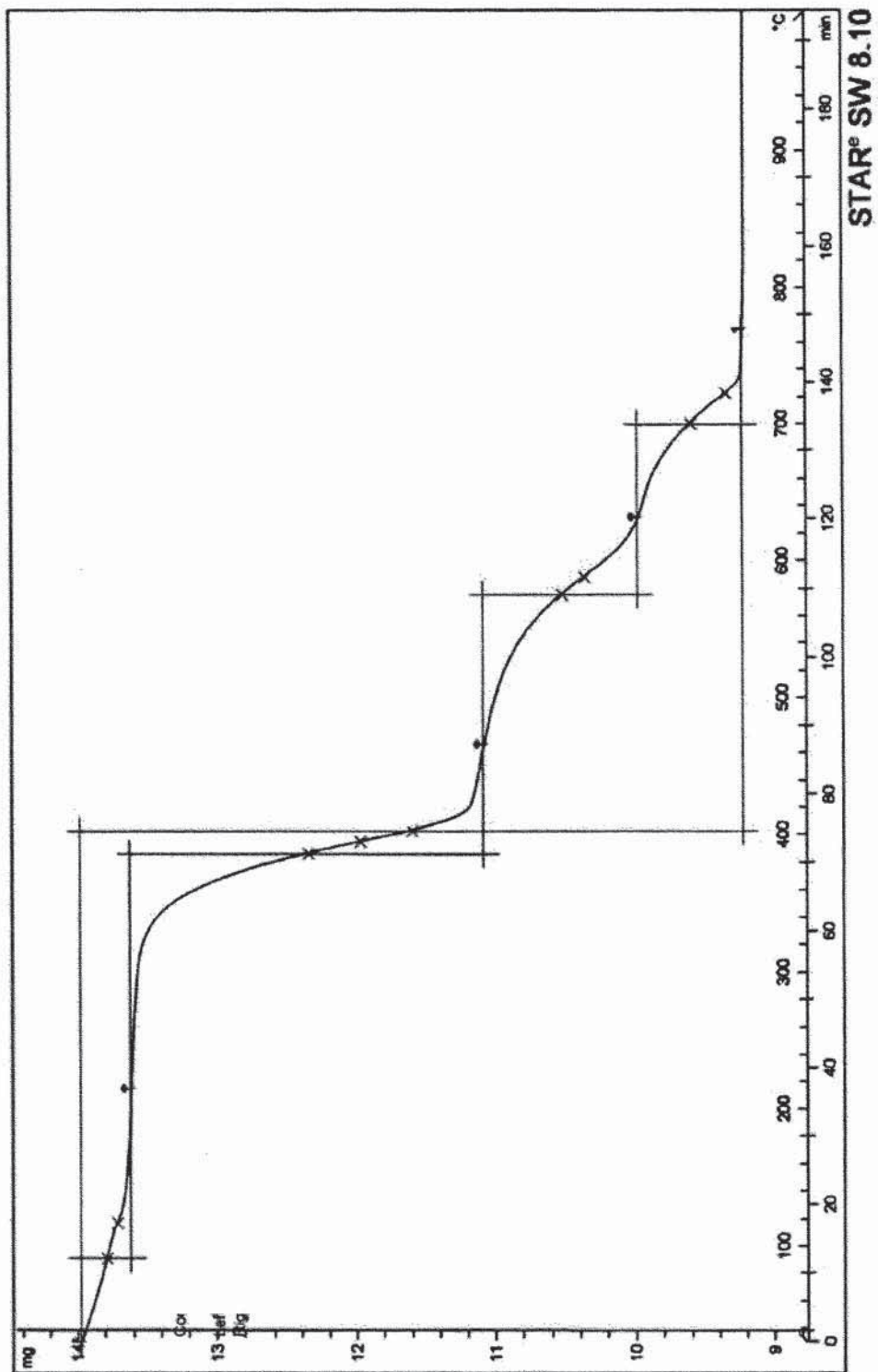


FIG. 1

ES 2 288 420 A1

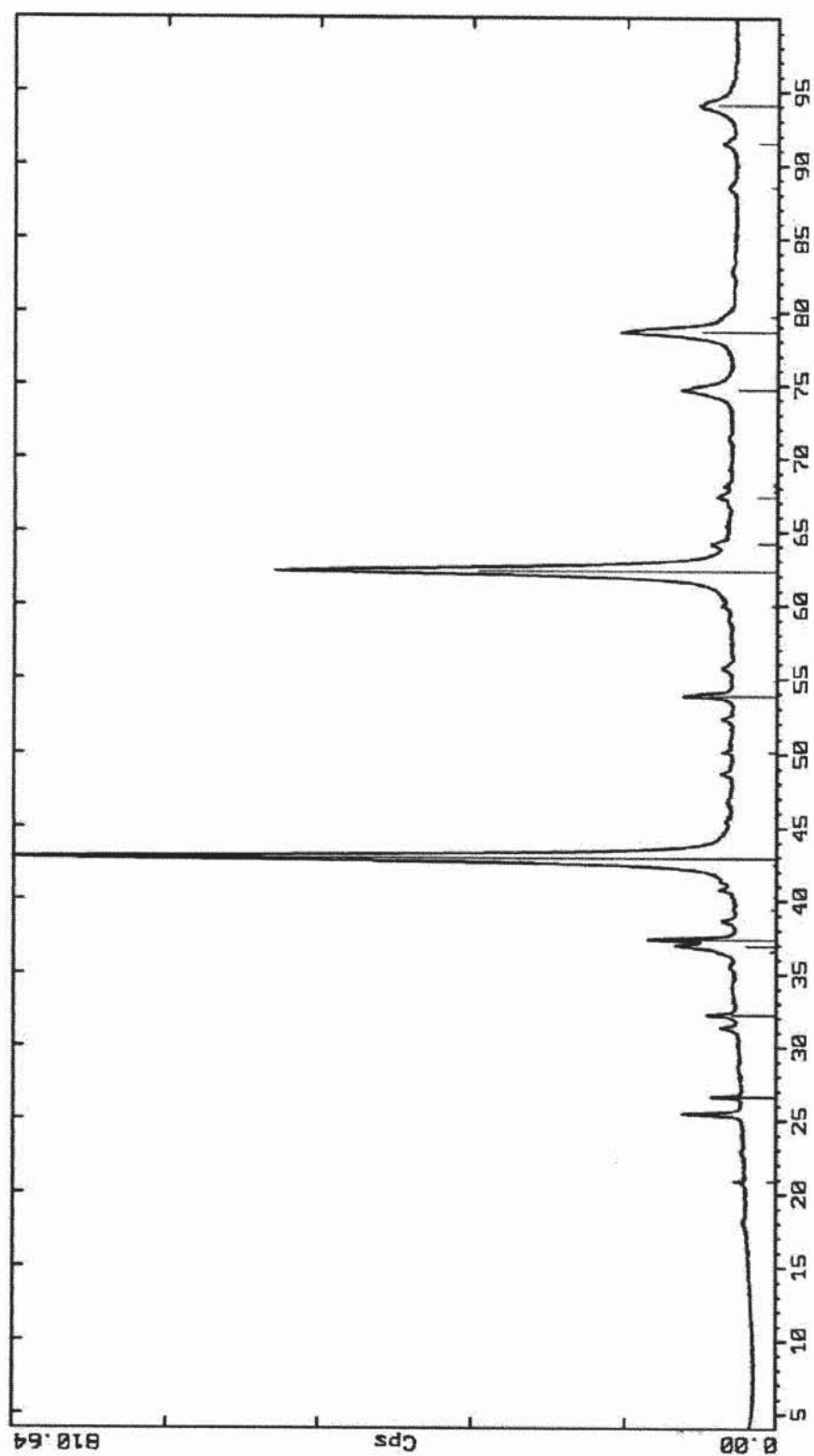


FIG. 2

ES 2 288 420 A1

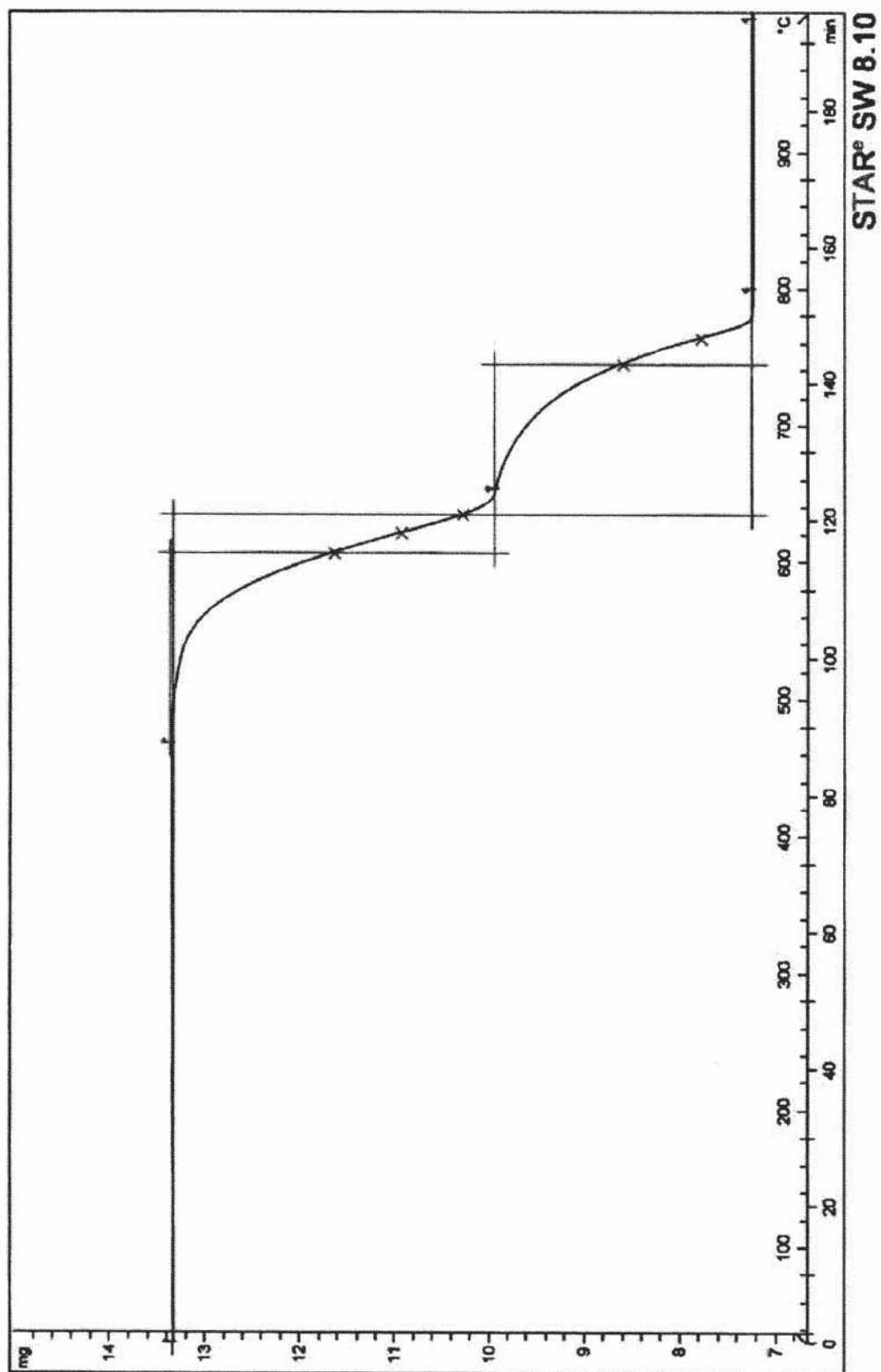


FIG. 3

ES 2 288 420 A1

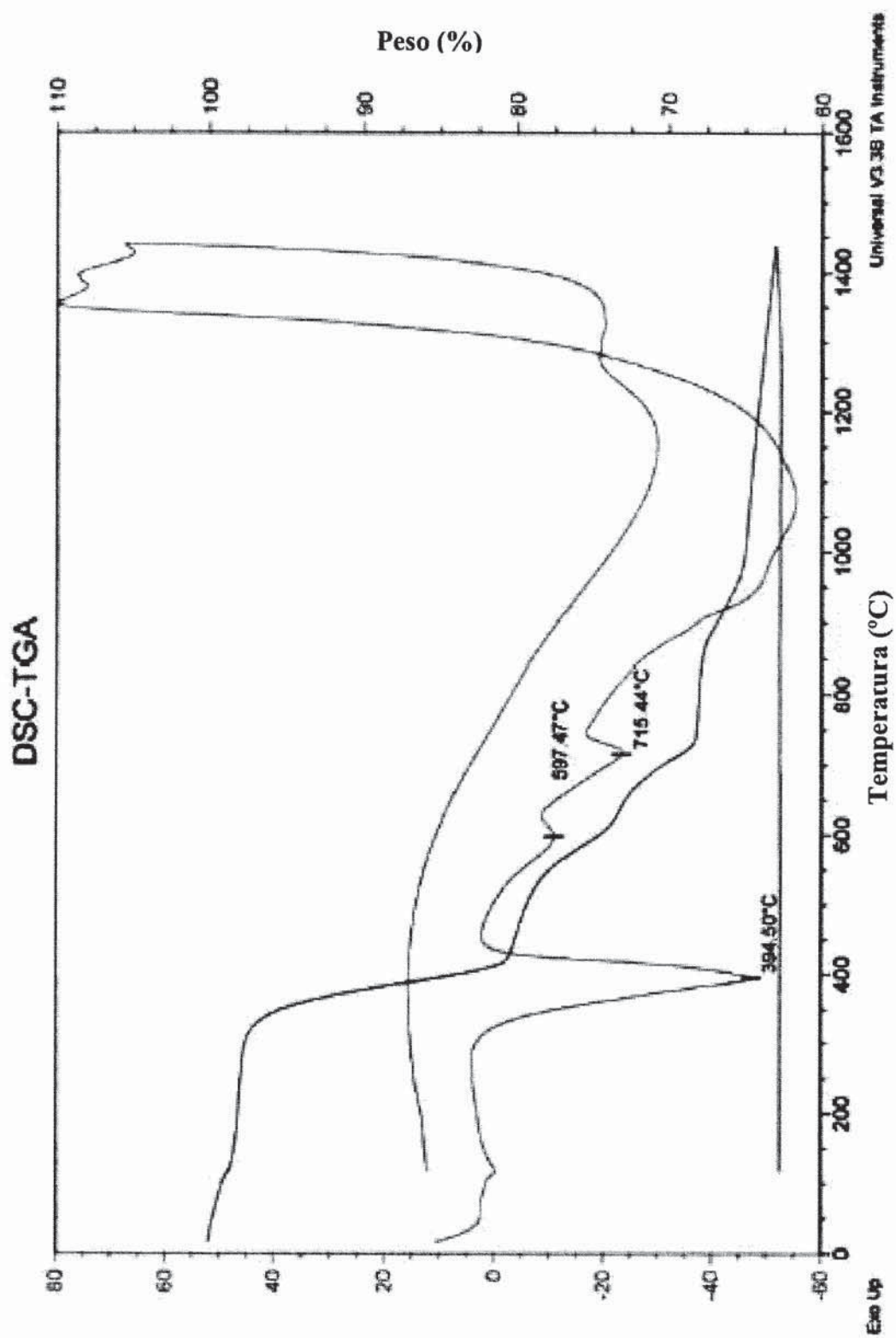


FIG. 4

ES 2 288 420 A1

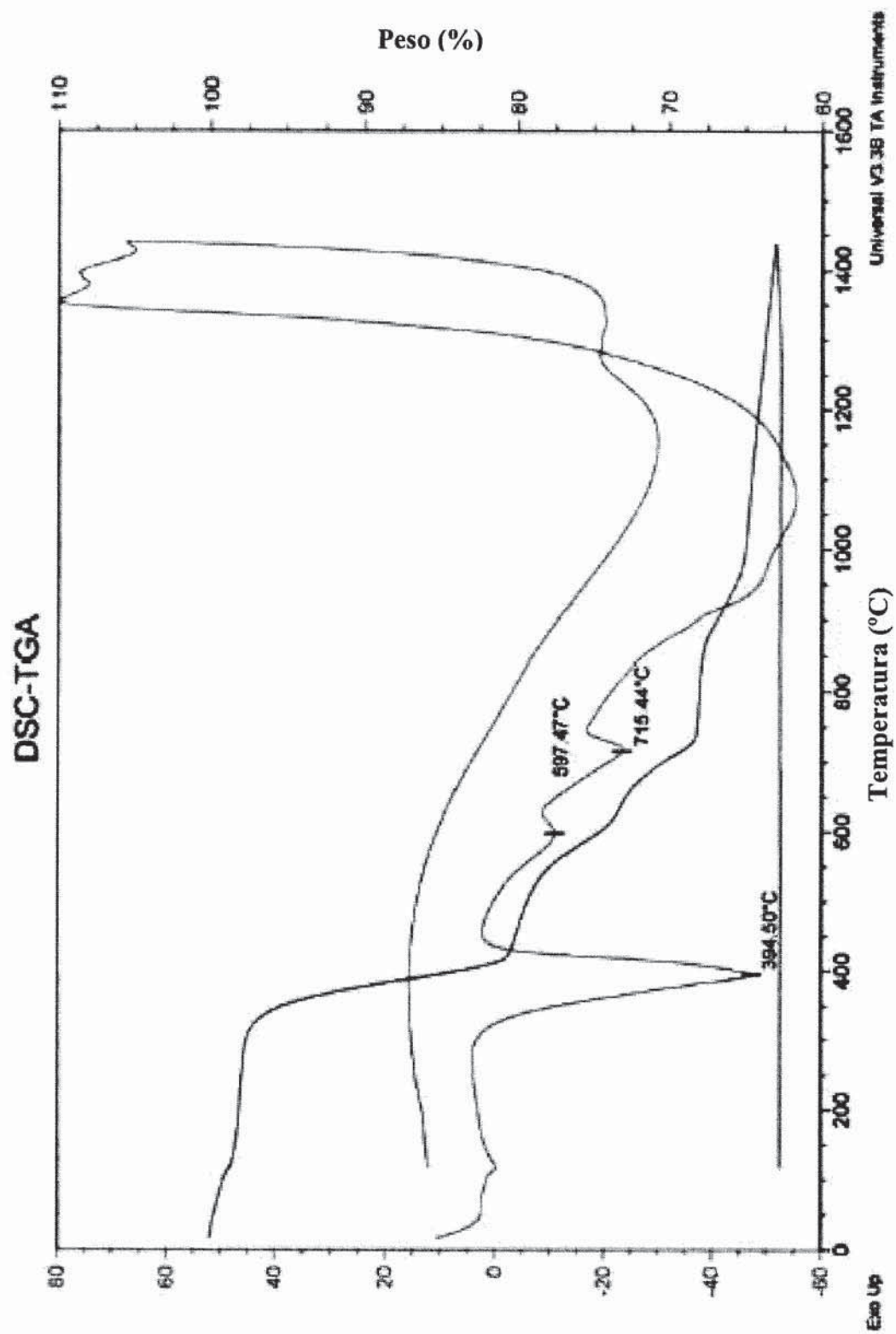


FIG. 4

ES 2 288 420 A1

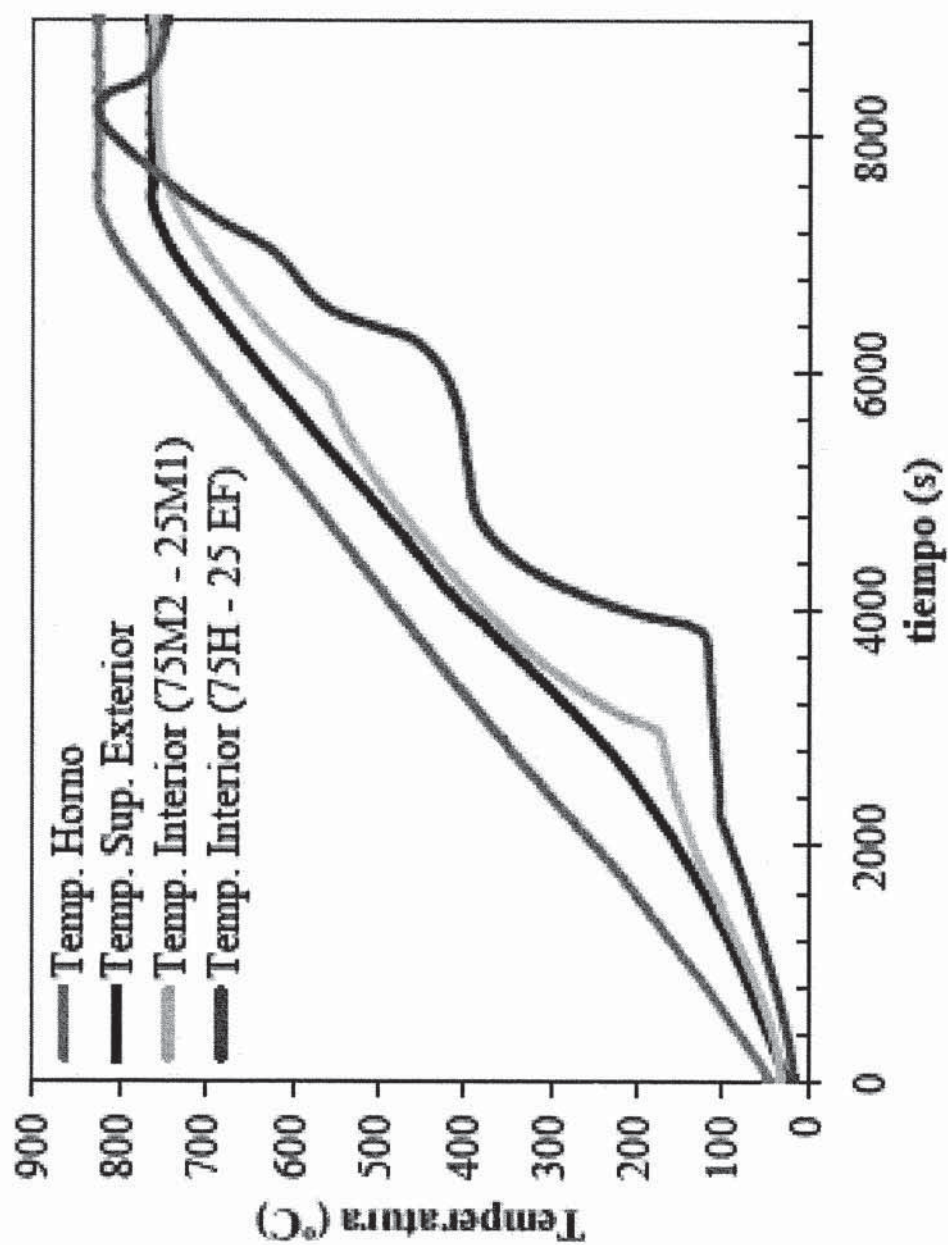


FIG. 6

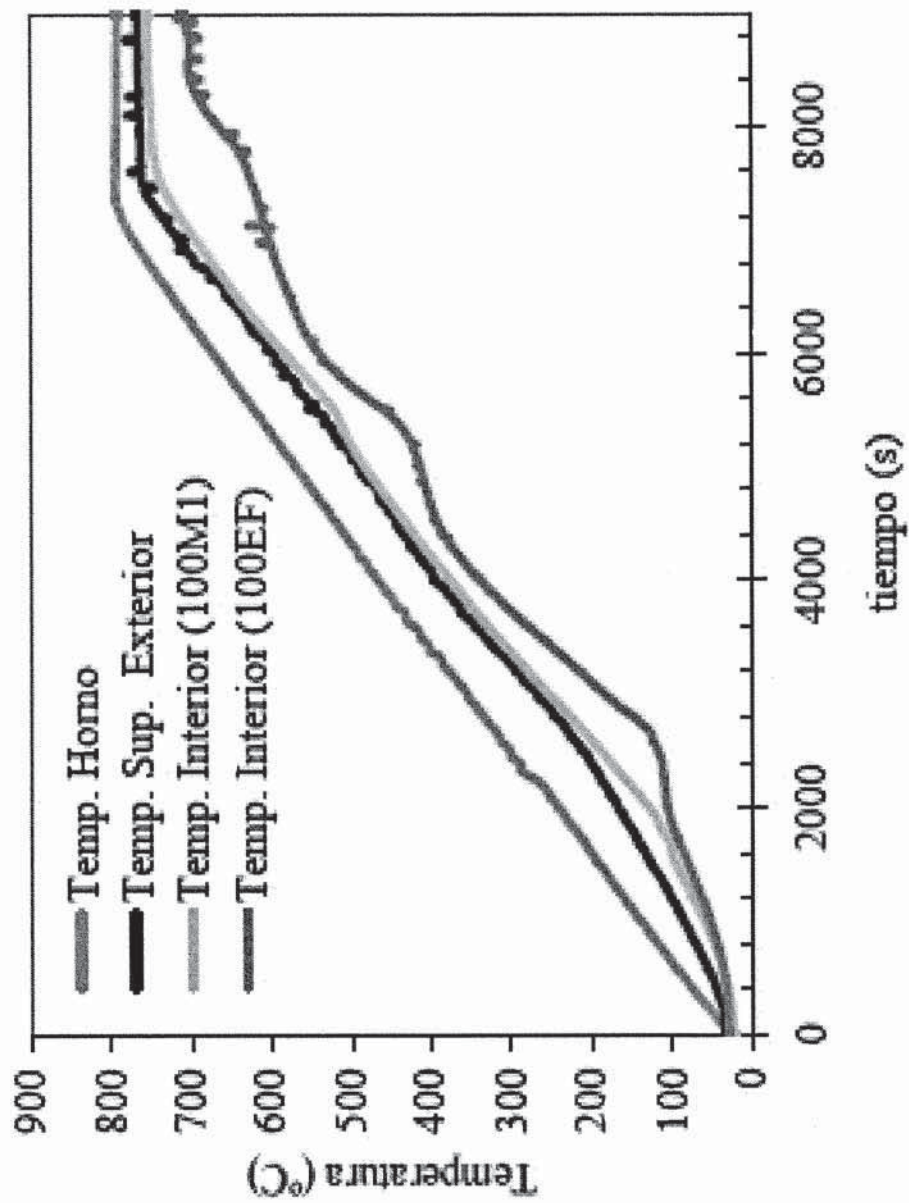


FIG. 7



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 288 420

⑫ Nº de solicitud: 200601648

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 19.06.2006

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: C04B 14/30 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X A	US 4059455 A (LIMES et al.) 22.11.1977, columna 4, línea 67 - columna 5, línea 11; reivindicación 1.	1-4,6, 8-10,12 5,7,11, 13-15
X A	GB 1395205 A (REPUBLIC STEEL CORP.) 21.05.1975, ejemplo 1; reivindicación 1.	1,3,8-12 2,7,13-15
X	US 4873207 A (KELLER, JR.) 10.10.2007, reivindicación 3.	3
X	WO 2005105702 A1 (HERCULES INC.) 10.11.2005, reivindicación 30.	3

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 28.11.2007	Examinador J. García-Cernuda Gallardo	Página 1/1
--	--	---------------



Comparative Study of Magnesium By-Products and Vermiculite Formulations to Obtain Fire Resistant Mortars

J. Formosa^{1,a}, L. Haurie^{1,b}, J.M. Chimenos^{1,c}, A.M. Lacasta^{2,d}, J.R. Rosell^{3,e}

¹Dpt. Ciència dels Materials i Enginyeria Metallúrgica. Universitat de Barcelona. España

²Dpt. Física Aplicada. Universitat Politècnica de Catalunya. España

³Dpt. Construccions Arquitectòniques II. Universitat Politècnica de Catalunya. España

^ajoanformosa@ub.edu, ^bhaurie@ub.edu, ^cchimenos@ub.edu, ^danna@fa.upc.edu,

^ejoan.ramon.rosell@upc.edu

Keywords: Fire resistance, Mortar, Magnesium hydroxide, Passive protection.

Abstract. There exists an increasing concern about the dangers originated in a building in case of fire. In this work the behaviour of vermiculite as aggregate in fireproof mortars was compared with mortars formulated with two magnesium by-products aggregates which undergo an endothermic decomposition. Fire resistance and mechanical properties were evaluated. An optimal mixture of both magnesium by-products as aggregates allows formulating mortars that improve fire resistance at temperatures greater than 450 °C compared with vermiculite mortars. It would be interesting to obtain mortars formulated with magnesium by products and vermiculite to study possible synergic effects.

Introduction

The application of a more restrictive normative that regulates the building sector imposing high restrictions to building fire protection [1] has influenced a highest active research both in the development of fire retardant additives and in finding materials that act as passive protection of structural elements.

Passive fire protection (PFP) attempts to avoid fire starting, to contain it or to slow the spreading, through the use of elements that minimize the effects of fire and guarantee the integrity of the structural elements.

Fire behaviour is measured in terms of reaction and resistance. The reaction of the material involves the response of the material itself, e.g. flame spread(ing) and time to ignition among others, whereas fire resistance is defined as the time during which the element considered fulfils its function and avoids spreading from one part of a building to another, while maintaining structural integrity [2,3].

Plaster mortars are usually employed to protect steel reinforced concrete from the effects of fire and temperature. The mortars acting as PFP are usually based in aggregates that improve fire behaviour. Natural silicates such as vermiculite and perlite, have been widely used in this kind of mortars due to their light weight and insulating characteristics, up to four times more resistant to heat transmission than sand [4,5].

In this work vermiculite mortars have been compared with those obtained from two industrial by-products originated during the process to obtain caustic calcined magnesia. These solids undergo an endothermic decomposition with the release of water and carbon dioxide. Both effects have been reported to improve material response in case of fire when used as fillers for thermoplastics [6,7].

The possibility to develop (new) formulations to obtain mortars with enhanced thermal and fire behaviour from industrial by-products would lead to a combination of an economically and sustainable viable solution for passive fire protection.

Methods and Materials

The magnesium by-products employed were supplied by Magnesitas Navarras S.A. The low-grade magnesium hydroxide (H) is obtained as a result of the atemperation with water in an open air storage of the cyclone dust generated during the calcination of natural magnesite, whereas the flotation sterile (EF) is a by-product containing mainly MgCO_3 and $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ originated during the flotation process of the natural magnesite [8]. The exfoliated vermiculite corresponds to the Termita[®] produced by Asfaltex. The binder used was Portland CEM I 52,5R supplied by Cementos Molins S.A.

Crystalline phases were determined by means of X-Ray diffraction and major elemental composition by X-Ray fluorescence (XRF). Specific surface area was measured by the single point BET method and specific density with a helium picnometer. Special emphasis was given to the thermal properties of both magnesium by-products and therefore thermogravimetric (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were performed on both samples as well as on vermiculite. The experimental conditions were a heating speed of 10°C/min and air atmosphere.

In Table 1 is summarized the aggregates, the cement and the water content used in each formulation. In order to obtain comparable mortars, there was established a fixed value of consistency ranging between 190-210 mm measured according with the standard EN 1015-3. This consistency range is usually employed to allow enough fluency for the application of the composites as projected mortars.

Two formulations using magnesium by-products were prepared, one containing only low-grade magnesium hydroxide (H) and another having a 1:1 ratio between the H and the EF. In a previous work where different formulations varying in the percentages of H and EF were tested, it could be concluded that these formulations showed significant fire and/or mechanical properties [9].

Table 1. Mortars nomenclature and preparation characteristics

Mortar reference	Aggregates	Relation C/A	Water content (Water/Cement)
H	H	1/4 (wt/wt)	2.61 (wt/wt)
HEF	H and EF (1:1)	1/4 (wt/wt)	1.77 (wt/wt)
V	Vermiculite	0.417 (wt/v)	1.16 (wt/wt)

The relationship between the cement and the aggregate (C/A) was 1:4 (wt:wt) for the magnesium aggregates. In the case of vermiculite, due to its light weight, the amount of aggregate was measured in volume instead of weight. Kneading water varies depending on the nature of the aggregates.

Two types of specimens were cast:

- Prismatic specimens of 40x40x160 mm to perform mechanical properties at room temperature (EN 196-1).
- Cylindrical specimens of diameter: 41 mm and height: 50 mm to carry out the fire tests as well as to evaluate the compression strength after heating (EN ISO 1182).

Specimens were left in their moulds for 24 h in a 100% relative humidity cabinet and the unmolded mortars were further cured in the same cabinet up to 28 days. The values of density and porosity were determined following the Spanish UNE 83-312-90 standard. Flexural tensile strength and compressive strength assays were realized on prismatic specimens before heating following the standard EN 196-1. Compressive strength tests after fire testing were performed on cylindrical specimens.

Fire behaviour of the mortars was evaluated using a furnace provided with three thermocouples that allow controlling the internal and surface temperature of the specimen as well as the furnace temperature. The samples were tested under two heating programs:

- Slow program: Heating ramp 25-800°C, ramp rate 6.67°C/min and dwell time of 30 minutes.

- Fast program: The furnace was already at 800°C when the specimen was introduced. Dwell time of 30 minutes. This thermal treatment simulates the normalized temperature curve [1].

Results and discussion

BET surface area values of H, EF and V were 30.0, 0.6 and 6.2 m²/g, respectively. Specific density values of H, EF and V were 2.44, 2.96 and 0.13 g/cm³. As expected V showed an extremely low density. The X-ray patterns of H and EF are shown in Figure 1. It can be observed that the main compounds constituting H were Mg(OH)₂, MgCO₃ and MgCa(CO₃)₂, while EF had a composition based on MgCO₃ and MgCa(CO₃)₂. XRF corroborated that Mg and Ca were the predominant elements (H: MgO 49.6%, CaO 8% and EF: MgO 33.5%, CaO 14.4%) and SiO₂ and Fe₂O₃ were determined as minor compounds in both cases.

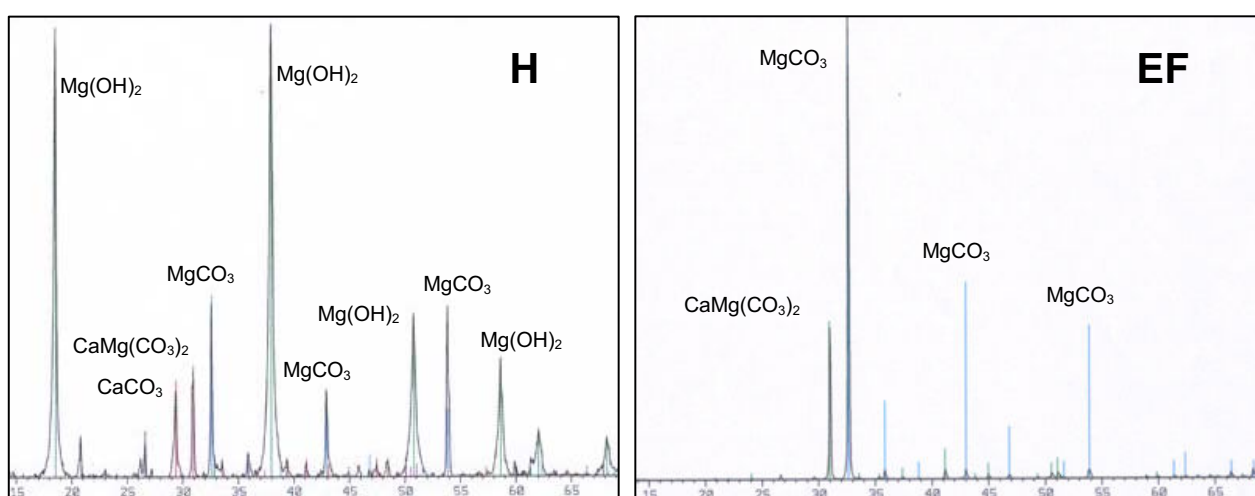


Fig. 1. X-Ray patterns of H and EF

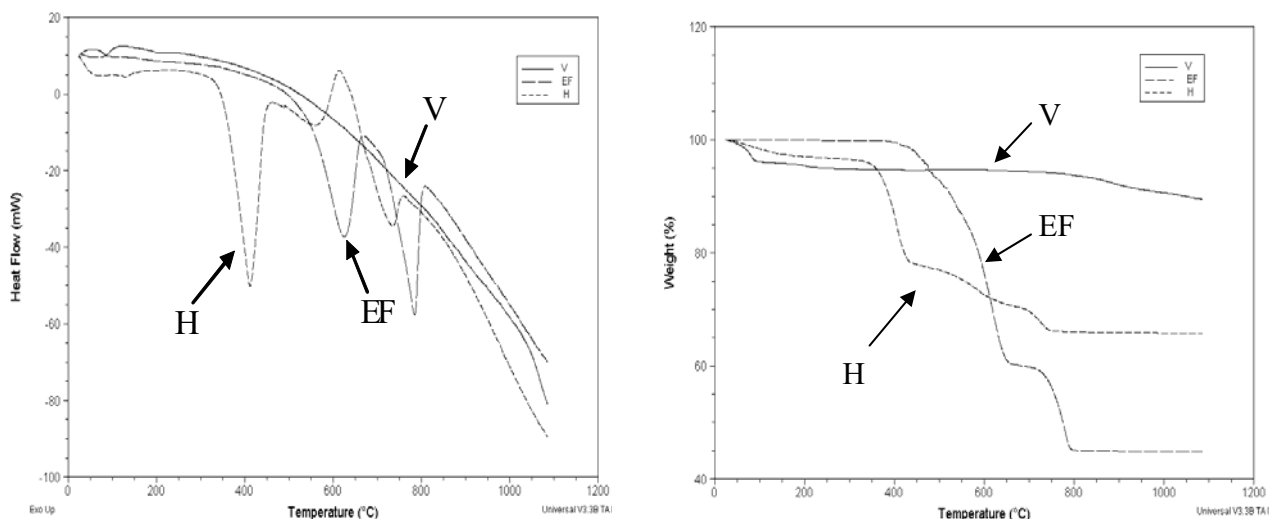


Fig. 2. DSC and TGA analysis of H, EF and V.

Figure 2 illustrates the DSC and TGA of H, EF and vermiculite. H and EF undergo an endothermic breakdown in several steps corresponding to each of the species mentioned before. Vermiculite, however, only showed an endothermic peak that corresponds to the loss of crystallization water.

Table 2 reports the values of relative density and porosity of fireproof mortars formulated with all aggregates studied.

Table 2. Values of relative and apparent density and porosity of the formulated mortars

Mortar reference	Relative density	Porosity [%]
H	2.4	52
HEF	2.6	43
V	1.4	65

Heating curves of the prepared mortars can be seen in Figure 3a and b. As it can be observed the mortar containing low-grade magnesium hydroxide as aggregate exhibited the highest differences between the external and internal temperatures when slow heating ramp is applied, which hinders the advance of temperature through the sample. Vermiculite experienced a plateau in the temperatures range corresponding to the loss of water observed in the TGA, around 100°C. The decomposition temperatures of the magnesium and calcium compounds are responsible of the presence of plateaus at higher temperatures; especially after 400°C that could be considered the critical temperatures for the mechanical resistance of Portland concrete [10, 11].

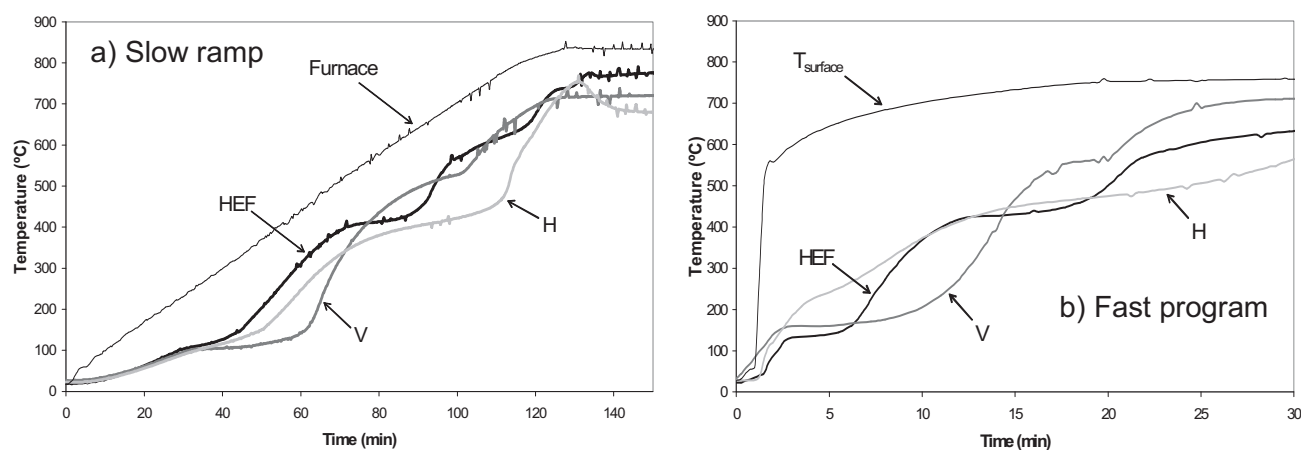


Fig. 3. Fire tests curves of H, HEF and V mortars, a) Slow heating ramp and b) Fast heating program.

Mechanical properties have been represented in the graphic illustrated in Figure 4. The properties of H mortar after heating could not be evaluated due to the poor resistance that they exhibited. The lack of cohesion between aggregate and binder explains this decrease in mechanical properties. The combination of the H and EF aggregates led to mechanical properties comparable to the ones obtained with vermiculite and were significantly improved when the specimen was exposed to thermal shock.

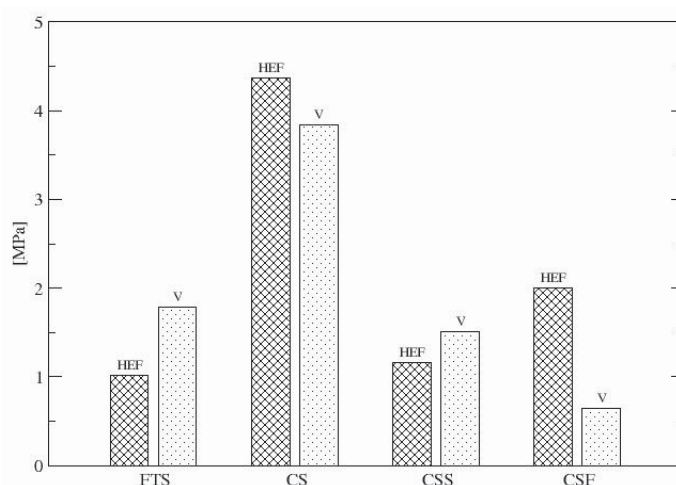


Fig. 4. Mechanical properties of HEF and V mortars (FTS: Flexural tensile strength, CS: Compressive strength before heating, CSS: Compressive strength after slow heating, CSF: Compressive strength after fast heating).

Conclusions

The mortars formulated with H and H/EF showed better temperature behaviour than V mortars at highest temperatures (from 400°C) due to the endothermic decomposition of magnesium hydroxide and magnesium carbonates. However, H mortar exhibited poor mechanical properties after being heated which would difficult their application as projected mortar. HEF showed optimized mechanical properties and temperature behaviour comparable with vermiculite mortars.

Further research on the possible synergic effects between vermiculite and the Mg by-products would be of great interest to cover a wider temperatures range.

Acknowledgments

The authors would like to thank Magnesitas Navarras S.A for supplying the magnesium products. This work was partially supported by MCyT (Spain) under project FIS2006-11452-C03-02.

References

- [1] Spanish “Código Técnico de la Edificación DB-SI” (2006).
- [2] Fire classification of construction products and building elements. EN 13501:1:2002.
- [3] Fire resistance tests. General requirements. EN 1363-1.
- [4] R. Demirboga, R. Gül: Cement and Concrete Research Vol. 33 (2003), p. 723.
- [5] A. Shariff, WO Patent 011690 A1 (2006).
- [6] L. Haurie, A.I.Fernandez, J.I.Velasco, J.M.Chimenos, J.M.Lopez-Cuesta, F.Espiell: Polym Degrad Stab Vol. 91 (2006), p. 989.
- [7] A.I.Fernandez, L.Haurie, J.Formosa, J.M.Chimenos, J.I.Velasco, M., F.Espiell: IX Congreso Nacional Materiales, edited by Universidade Vigo, Vigo (2006).
- [8] J.M.Chimenos, A.I.Fernandez, F.Espiell, M.Segarra, J.Formosa, L.Haurie, J.R.Rosell, ES Patent, Application P200601648 (2005).
- [9] J.Formosa, J.M.Chimenos, A.M.Lacasta, L.Haurie, A.I.Fernandez, J.R. Rosell: submitted to Cement and Concrete Research (2007).
- [10] M.Fernandez Canovas: *Patología y Terapeutica del Hormigon Armado* (Servicio Publicaciones Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Madrid 1994).
- [11] S.K. Handoo, S. Agarwal, S.K. Agarwal: Cement and Concrete Research Vol. 32 (2002), p. 1009.

1.3 BOLETÍN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERÁMICA Y VIDRIO

47 (5) (2008) 293-297

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
Cerámica y Vidrio
 A R T I C U L O

Cementos químicos formulados con subproductos de óxido de magnesio

J. FORMOSA¹, M.A. ARANDA¹, J.M. CHIMENOS¹, J.R. ROSELL²,
 A.I. FERNÁNDEZ¹, O. GINÉS¹.

¹Dpto. Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad de Barcelona. Barcelona.

²Laboratorio de Materiales. Escuela Politécnica Superior de Edificación de Barcelona (EPSEB). Universidad Politécnica de Cataluña. Barcelona.

Es posible obtener cementos de fosfato de magnesio y potasio ($\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; K-estruvita), mediante la reacción en medio acuoso del óxido de magnesio y el dihidrogenofosfato de potasio, siendo ésta una reacción exotérmica muy rápida que permite el fraguado del material en pocos minutos. Estos cementos, formulados a partir de óxidos de magnesio de elevada pureza y coste elevado, se encuentran descritos en la bibliografía para su utilización en el encapsulamiento de residuos especiales y como morteros de cemento para la reparación de hormigón. Sin embargo cabe la posibilidad de poder formular este mismo tipo de cementos con óxidos de magnesio de bajo contenido, cuyo precio es del orden de 10 a 15 veces más barato que el óxido de magnesio de elevada pureza. En el presente estudio se evalúa la utilización de óxidos de magnesio de bajo contenido ($\approx 70\%$ MgO), obtenidos en el proceso de calcinación de la magnesita natural, para la formulación de cementos de K-estruvita. En este estudio se pretende determinar la formulación óptima de estos cementos a partir de la evaluación tanto de las propiedades mecánicas como de los tiempos de fraguado de las diferentes composiciones.

Palabras clave: cementos de fosfato; K-estruvita; cementos químicos; fosfato de magnesio y potasio.

Chemically bonded cements formulated with by-products of magnesium oxide.

The casting of magnesium and potassium phosphate ($\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; K-struvite) cements becomes possible after the aqueous reaction between magnesium oxide and potassium dihydrogen phosphate. This reaction is quite exothermic and allows the resulting paste setting in just few minutes. Those cements, when are cast with magnesium oxides of high purity, are used to retain and encapsulate special residues and as repairing concrete mortar, as it is described in the bibliography. However, it is also possible formulate those cements using low grade magnesium oxides, which cost are nearly 10 or 15 times cheaper than those of high grade.

The aim of this work is to evaluate the possibility of using low grade magnesium oxides ($\approx 70\%$ MgO), obtained from the calcinations process of natural magnesites, for $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cement casting. The research and selection of the best formulation for obtaining that cement will be done also from the point of view of their mechanical properties as for their setting time.

Key words: phosphate cement, K-struvite, chemical cement, magnesium and potassium phosphate.

1. INTRODUCCIÓN

El cemento Pórtland es el cemento más utilizado, dado que abarca un amplio rango de propiedades y posibilidades de uso, siendo a su vez un material económico. Sin embargo, en los últimos años se han desarrollado otros tipos de cementos más específicos que permiten ampliar el rango de trabajo y la aplicación de los mismos en otros campos de la tecnología. Entre estos tipos de cementos de nuevo desarrollo se incluyen los denominados cementos cerámicos enlazados químicamente.

En general, estos cementos se obtienen a partir de la reacción química ácido-base entre un metal catiónico y una fuente de anión oxoácido, mayoritariamente fosfato, tal como se describe en la siguiente ecuación (1)



Este tipo de cementos, denominados comúnmente cerámicos de fosfato enlazados químicamente (CBPCs) se emplean frecuentemente como agentes estabilizadores (2) y/o encapsuladores (3) de sustancias peligrosas, con un elevado potencial lixiviante, y radioactivas (4). Así mismo, y dado que el tiempo de fraguado que presentan es muy rápido y las propiedades mecánicas que se obtienen son buenas, este tipo de cementos CBPCs pueden utilizarse también como morteros de cemento para reparar de forma rápida estructuras de hormigón (5).

Durante el proceso de fraguado químico, las etapas que controlan la formación del CBPCs son la disolución e hidrólisis de los óxidos metálicos, motivo por el cual no todos los óxidos de metales catiónicos son válidos para obtener este tipo de cementos. En algunos casos, se hace necesario un pretratamiento inicial para reducir su reactividad, como

sucede con el MgO de elevada pureza, al que se debe realizar una calcinación previa a 1300 °C para obtener unas condiciones adecuadas de velocidad de disolución que permitan la correcta formación del CBPC (2).

La formación de CBPCs a partir de MgO y KH_2PO_4 , dando lugar a la formación de K-estruvita, para su posible uso como cemento encapsulador de residuos sólidos, tiene como principal inconveniente el elevado coste de los materiales de partida, además del proceso de calcinación para el tratamiento adecuado del MgO. Estos aspectos han sido ampliamente estudiados y citados en la bibliografía, concluyéndose que, desde el punto de vista económico, es mejor la utilización de sustancias retardantes del fraguado, como el ácido bórico, antes que la posibilidad de usar MgO calcinado previamente (6). Así pues, el aspecto económico, como no podía ser de otra manera, es un factor a tener en consideración a la hora de utilizar estos cementos químicamente enlazados.

En el presente estudio se pretende evaluar la posibilidad de obtener un cemento de fosfato enlazado químicamente formulado con un óxido de magnesio de bajo contenido (LG). La utilización de un subproducto industrial permite abaratar el coste de los productos y obtener un mortero competitivo como alternativa a los cementos comúnmente utilizados, a la vez que se potencian criterios de sostenibilidad y reciclabilidad.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

En la formulación de los CBPCs se ha empleado un subproducto industrial de óxido de magnesio de bajo contenido (LG) suministrado por la empresa Magnesitas Navarras, S.A. El óxido de magnesio (LG) se genera durante el proceso de calcinación de la magnesita natural (MgCO_3) a 1100 °C, para la obtención de magnesita cáustica empleada en el campo agropecuario, y se recoge en los ciclones y filtros de mangas del sistema de depuración de los gases de combustión.

Como paso previo a la formación de los cementos de fosfato de magnesio y potasio (CBPCs) se ha procedido a la caracterización físico-química de todos los componentes utilizados en la formulación del correspondiente cemento, óxido de magnesio de bajo contenido (LG) y dihidrogenofosfato de potasio (K). En la Tabla I se muestra el resultado obtenido en fluorescencia de rayos X (FRX) del óxido de magnesio (LG). Así mismo, en el análisis cristalográfico del óxido de magnesio (LG) se determinaron diversas fases cristalinas

TABLA I. RESULTADOS DE FRX DEL ÓXIDO DE MAGNESIO (LG).

Óxido	% en peso
MgO	68,09
CaO	8,46
SiO_2	4,84
Fe_2O_3	3,03
SO_3	1,20
Al_2O_3	0,83
K_2O	0,22
V_2O_5	0,18
MnO	0,16
Cl	0,10
$\Sigma \text{La} \dots \text{Lu}$	0,08
LOI(*)	12,80

(*) LOI: Loss of ignition.

correspondientes a la periclase (MgO), magnesita (MgCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), calcita (CaCO_3), cal (CaO), cuarzo (SiO_2) y dióxido de azufre (SO_2). Como medida adicional de la reactividad que presenta el óxido de magnesio (LG), se ha determinado la superficie específica BET del mismo, cuyo resultado muestra un valor inferior a 10.4 m²/g, propio de una magnesita calcinada tipo hard burned, lo cual justifica su escasa reactividad. En la Tabla II se muestra la distribución granulométrica de ambos reactivos, expresada como la fracción acumulada inferior al tamaño de partícula (d_x), y la densidad específica de cada uno de ellos.

TABLA II. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA Y DENSIDAD ESPECÍFICA DEL ÓXIDO DE MAGNESIO (LG) Y EL DIHIDROGENOFOSFATO DE POTASIO (K).

Parámetro	LG	K
d_{90} (μm)	106	707
d_{50} (μm)	34	331
d_{10} (μm)	2	163
Densidad específica (g/cm ³)	3,20	2,33

Como fuente de potasio y fosfato se ha optado por utilizar dihidrogenofosfato de potasio (KH_2PO_4), siendo esta una materia prima comúnmente empleada como fertilizante agrícola. La caracterización físico-química del producto consistió en una difracción de rayos (DRX) para determinar la presencia de fases cristalinas y una FRX para determinar su pureza, concluyéndose que la pureza del KH_2PO_4 utilizado en este estudio es superior al 99.8%.

2.2. Caracterización del mortero fresco

De acuerdo con la estequiometría 1:1 de la reacción de formación del correspondiente fosfato de magnesio y potasio [2],



y teniendo en cuenta la pureza de los reactivos utilizados en el presente trabajo de investigación, alrededor de un 68% de óxido de magnesio para el producto (LG) (Tabla I) y de un 99.8% de KH_2PO_4 en el dihidrogenofosfato de potasio comercial empleado (K), sería necesaria una relación másica $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{MgO}$ de 2,33 ($\approx 70/30$). Sin embargo, dada la escasa reactividad del óxido de magnesio (LG), así como por la realización de ensayos previos de formulación, se ha creído conveniente aumentar el porcentaje de (LG), de forma que prácticamente se ha invertido la relación estequiométrica expresada anteriormente.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, y con la finalidad de encontrar un cemento con una formulación óptima que permita un mejor comportamiento mecánico del mismo, y un tiempo de fraguado adecuado, se ha realizado una serie experimental en la que se han variado las proporciones del óxido de magnesio (LG), dihidrogenofosfato de potasio (K) y agua, tal como se describe en la Tabla III.

El amasado se ha realizado según la Norma UNE-EN:196-1 (7). Las relaciones agua: sólido (A/S), mostradas en la Tabla III, para las formulaciones con referencia terminada en A son las necesarias para obtener el valor de consistencia normal, determinada mediante un aparato Vicat según la Norma EN: 196-3 (8). A partir de esta relación A/S se aumenta la cantidad de agua dando lugar a los morteros referenciados como B y C, incrementando la cantidad de agua desde A hasta C. Para

cada dosificación de agua se ha determinado el tiempo inicial y final de fraguado, Norma EN: 196-3 (8), y la densidad del mortero fresco según indica la normativa UNE-EN 1015-6 (9).

TABLA III. DOSIFICACIONES Y REFERENCIAS DE LAS PROBETAS CBPCs FORMULADAS.

Referencia	LG (%)	K (%)	Agua/sólido
55LG-A	55	45	0,24
55LG-B	55	45	0,26
55LG-C	55	45	0,28
60LG-A	60	40	0,24
60LG-B	60	40	0,26
60LG-C	60	40	0,28
65LG-A	65	35	0,24
65LG-B	65	35	0,26
65LG-C	65	35	0,28

3.3. Caracterización del mortero endurecido

Con el propósito de estudiar las propiedades mecánicas de las diferentes formulaciones desarrolladas, se prepararon probetas de 40x40x160 mm según la norma UNE-EN 196-1 (7). Para cada formulación se prepararon dos series, para el estudio a distintas edades de curado: un día y una semana. De aquellas formulaciones que se obtuvieron mejores resultados mecánicos a uno y siete días de curado, se determinó también la porosidad según la norma UNE 83-312:90 (10) y se evaluó su comportamiento mecánico a 28 días de curado.

La caracterización de las distintas fases cristalinas formadas en el proceso de endurecimiento se realizó mediante DRX. Además, se estudió la morfología de estas formulaciones mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), obteniéndose mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS) la composición elemental de las diferentes zonas observadas en las probetas de estudio recubiertas de carbón.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla IV muestra los resultados del estudio correspondiente al tiempo inicial y final de fraguado, llevado a cabo mediante un equipo de Vicat. Como se puede apreciar, al aumentar el porcentaje de agua se obtienen tiempos iniciales y finales de fraguado cada vez más largos, de acuerdo con lo descrito por otros autores (1). Al aumentar la cantidad de agua para el amasado, la pasta se hace cada vez más fluida obteniéndose así una consistencia menor a tiempo cero.

TABLA IV ESTUDIO DEL TIEMPO DE FRAGUADO.

Referencia	Tiempo inicial de fraguado (min)	Tiempo final de fraguado (min)
55LG-A	10,0 ± 2	18,0 ± 2
55LG-B	10,5 ± 2	22,7 ± 2
55LG-C	21,6 ± 2	40,0 ± 2
60LG-A	13,0 ± 2	21,0 ± 2
60LG-B	15,0 ± 2	30,0 ± 2
60LG-C	19,5 ± 2	41,0 ± 2
65LG-A	20,0 ± 2	29,0 ± 2
65LG-B	20,0 ± 2	32,0 ± 2
65LG-C	26,0 ± 2	44,0 ± 2

Además se puede comprobar también que al aumentar la cantidad de óxido de magnesio (LG) se obtienen tiempos de fraguado más lentos en general. Este comportamiento puede atribuirse a un valor de pH más elevado de la solución, como queda descrito en la bibliografía (1).

En la Figura 1 se representan los resultados obtenidos de los ensayos mecánicos a compresión a distintas edades de curado. Puede observarse, como comportamiento general y salvo algunas excepciones, que al aumentar la cantidad de agua y/o el porcentaje de óxido de magnesio (LG) se obtienen peores propiedades mecánicas (Figura 1). Así mismo, puede observarse también, que el tiempo de curado no es un parámetro determinante en cuanto a la mejora de las propiedades mecánicas, aumentando ligeramente al pasar de 1 a 7 días de curado. Para la serie 55LG-A, se realizó el estudio mecánico al cabo de 28 días, observándose una mejora entre el 10-12 % para la resistencia a compresión (79 MPa). En comparación con los resultados encontrados en la bibliografía (5), donde se emplea MgO de pureza superior al 95%, arena de distintos tipos y $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como fuente de fosfato, para la obtención de estruvita (NH_4MgPO_4) en lugar de K-estruvita, se puede concluir que para aquellas formulaciones con proporciones similares a las realizadas en el presente estudio, se obtienen resultados comparables al emplear óxido de magnesio (LG) en lugar de MgO de elevada pureza.

En la Tabla V se muestra el resultado del estudio de las porosidades y de las densidades de los morteros endurecidos después de haber sido ensayados a compresión. Se puede comprobar que el aumento de la densidad relativa coincide con un incremento de la porosidad, tanto al aumentar la

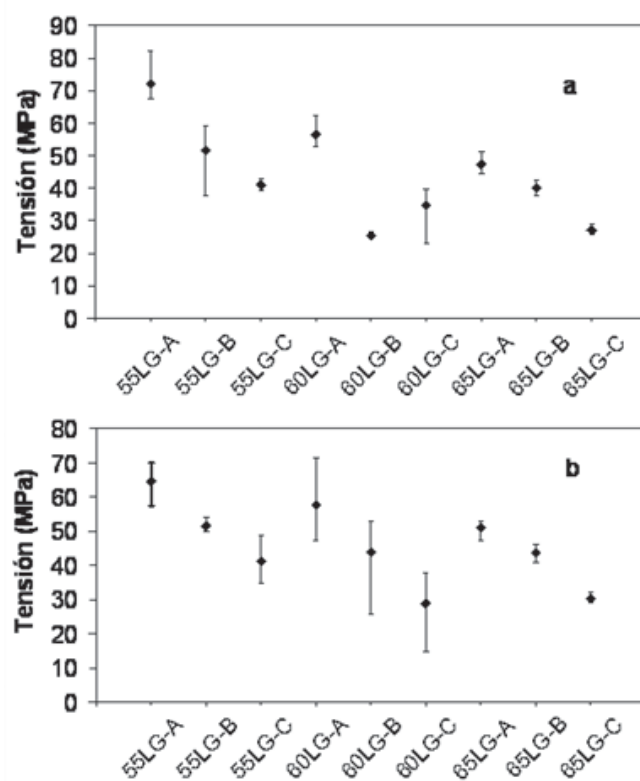


Fig. 1- Resistencia máxima a la compresión de las probetas CBPCs formuladas con óxido de magnesio LG, endurecidas a 1 (a) y 7 (b) días respectivamente.

cantidad de óxido de magnesio (LG) como la cantidad de agua. Al aumentar la cantidad de agua manteniendo constante la cantidad de óxido de magnesio (LG), disminuye la densidad aparente, mientras que al aumentar el contenido de óxido de magnesio (LG) se observa que no varía significativamente.

TABLA V. DENSIDADES Y POROSIDADES DE LOS MORTEROS ENDURECIDOS.

Referencia	Densidad aparente (g/cm ³)	Densidad relativa (g/cm ³)	Porosidad (%)
55LG-A	1,65	2,70	38,9
55LG-B	1,62	2,99	45,9
55LG-C	1,61	2,76	41,7
60LG-A	1,69	2,83	40,2
60LG-B	1,65	2,86	42,4
60LG-C	1,60	2,93	45,5
65LG-A	1,66	2,94	43,6
65LG-B	1,64	2,96	44,5
65LG-C	1,59	2,89	44,8

El difractograma del mortero 55LG-A endurecido, Figura 2, muestra como fases cristalinarias mayoritarias: K-estruvita ($\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; PDI: 35-0812), magnesita (MgCO_3 ; PDI: 78-2442), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; PDI: 74-1687), cuarzo (SiO_2 ; PDI: 79-1910) y óxido de magnesio periclase (MgO ; PDI: 45-0946). A partir de los resultados obtenidos en la DRX puede decirse que aparecen unas fases estables no reaccionantes, inicialmente contenidas en el óxido de magnesio (LG) utilizado para la formulación del correspondiente mortero CBPC, dolomita, cuarzo y magnesita, así como un porcentaje de magnesita. Puede concluirse también que todo el óxido de magnesio (LG) que ha reaccionado se encuentra formando parte de la K-estruvita, sin que haya sido posible determinar ninguna otra fase cristalinaria mayoritaria de fosfato de magnesio o calcio.

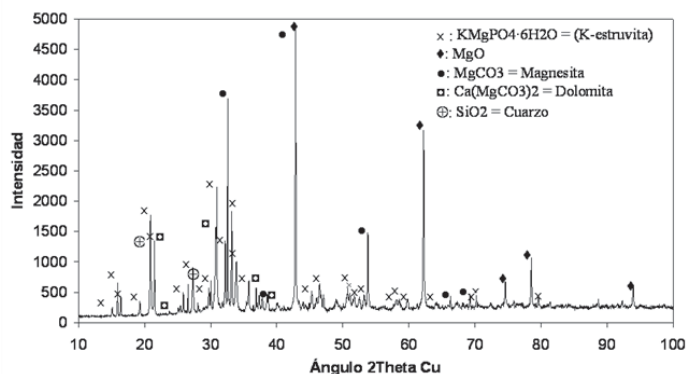


Fig. 2- Difractograma del mortero 55LG-A endurecido.

El estudio mediante SEM-EDS en modo backscattering (BSD) del mortero 55LG-A endurecido, Figura 3, muestra una matriz (Zona A) constituida por P, Ca, K, Mg, O, S y C. Así mismo, se ha observado también en la probeta de estudio granos con dos tipos de composición diferentes (Zonas B y C), determinándose para la Zona B la presencia de O, Mg, C, P, K y Ca; y para la Zona C la presencia de Mg, O, P, C y K. Puede observarse para la Zona D la presencia de Si, O y C, y para la Zona E la presencia de Fe. Teniendo en cuenta las fases

cristalinas que se obtienen en el estudio por DRX (Figura 2) y las composiciones obtenidas en el estudio mediante SEM-EDS, puede concluirse que la Zona A de la Figura 3 se corresponde mayoritariamente con $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la Zona B de la Figura 3 se compone mayoritariamente por MgCO_3 , mientras que la Zona C de la misma figura se corresponde con los núcleos no reaccionantes de MgO . En las Zonas D y E se confirma la presencia de cuarzo y de óxido de hierro respectivamente, siendo éstas las fases minoritarias de la probeta estudiada.

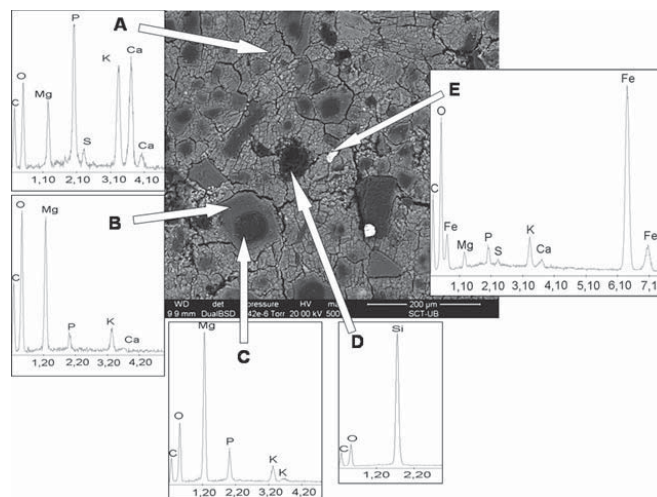


Fig. 3- Micrografía SEM-EDS en modo BSD del mortero 55LG-A endurecido.

4. CONCLUSIONES

El óxido de magnesio (LG) reacciona con el KH_2PO_4 para formar un cemento químico, obteniéndose como estructura cristalinaria mayoritaria la K-estruvita y quedando núcleos sin reaccionar del óxido de magnesio (LG), actuando estos como carga en la matriz de K-estruvita.

Un aumento en la cantidad de óxido de magnesio (LG) por encima del 55% empeora las propiedades mecánicas, lo mismo sucede con el aumento de la cantidad de agua de amasado, mientras que un aumento en el tiempo de curado no las mejora significativamente. Un aumento en la porosidad hace que las propiedades mecánicas empeoren, presentando una menor porosidad las formulaciones con menor cantidad de agua y menor cantidad de óxido de magnesio (LG).

A partir de óxido de magnesio (LG), la formulación de cementos químicos con unas buenas propiedades mecánicas y tiempos de fraguado muy cortos, hace posible la revalorización de este subproducto industrial, obteniéndose un cemento de elevado interés, que puede ser destinado a su empleo como cemento encapsulador y/o estabilizante de residuos peligrosos, o como cemento reparador de estructuras dañadas de hormigón.

AGRADECIMIENTOS

Los autores del trabajo quieren agradecer a la empresa Magnesitas Navarras, S.A. la financiación y el soporte del proyecto de investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. A.S. Wagh, S.Y. Jeong. Chemically Bonded Phosphate Ceramics: A dissolution Model of Formation. J. Am. Ceram. Soc., 86(11) 1838-44 (2003).
2. A.S. Wagh, R.Strain, S.Y. Jeong, D. Reed, T. Krause, D. Singh. Stabilization of rocky flats Pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics. Journal of Nuclear Materials. 265, 295-307 (1999).
3. P. Randall, S. Chattopadhyay. Advances in encapsulation technologies for the management of mercury-contaminated hazardous wastes. J. Hazard. Mater. B114, 211-223 (2004).
4. A.I. Borzunov, S.V. D'yakov, P.P. Poluéktov. Immobilization of radioactive wastes by embedding in phosphate ceramic. Atomic Energy. 96, 2, 123-126 (2004).
5. Q.Yang, B.Zhu, S. Zhang, X. Wu. Properties and applications of magnesia-phosphate cement mortar for rapid repair of concrete. Cem. Concr. Res. 30, 1807-1813 (2000).
6. A.K. Sarkar. Phosphate cement-based fase-setting binders. Am. Ceram. Soc. Bull. 69, 2, 234-238 (1990).
7. UNE-EN:196-1:1996. Métodos de Ensayo de Cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.
8. UNE-EN 196-3: 1996. Métodos de Ensayo de Cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen.
9. UNE-EN 1015-6:1999. Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 6: Determinación de la densidad aparente del mortero fresco.
10. UNE 83-312:90: Determinación de la densidad del hormigón endurecido.

Recibido: 04.12.06

Aceptado: 29.10.07





Novel fire-protecting mortars formulated with magnesium by-products

J. Formosa^{a,b,*}, J.M. Chimenos^a, A.M. Lacasta^b, L. Haurie^c, J.R. Rosell^c

^a Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain

^b Departament de Física Aplicada, Universitat Politècnica de Catalunya, Av. Dr. Marañón 44-50, 08028 Barcelona, Spain

^c Departament de Construccions Arquitectòniques II, Universitat Politècnica de Catalunya, Av. Dr. Marañón 44-50, 08028 Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 July 2010

Accepted 17 November 2010

Keywords:

Temperature (A)

Mortar (E)

Thermal analysis (B)

Aggregate (D)

Passive fire protection

ABSTRACT

Several kinds of sprayable mortars are commonly used as passive fire protection of building structures. Several authors have reported the effect of different kinds of aggregates (e.g. vermiculite, fly ashes) in the thermal behaviour of fire-protecting mortars. In this study, the use of magnesium by-products as aggregates in fire-protecting mortars has been evaluated. These by-products were obtained during the calcination process of natural magnesite. Endothermic decompositions of the different aggregates have been determined and analysed by means of thermal techniques. Mortars with different mixtures of these by-products have been prepared. Mechanical properties and temperature behaviour tests have been performed to evaluate the suitability of these substances as aggregates in fire-protecting mortars. During the endothermic decomposition of the studied aggregates the advance of temperature inside the mortar is delayed. Mortar with a mixture of 50% of both magnesium by-products shows a good agreement between mechanical properties and temperature behaviour.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Fire protection is a topic of increasing interest due to the enforcement of the existing standards as well as to the society awareness of fire risks [1]. Different approaches can be taken in order to protect a building structure depending, among others, on the risk level, the required resistance time and material involved. Intumescent paints and fire-protecting mortars formulated with lightweight aggregates are a common solution to protect reinforced concrete, wood, or metal structures. Nevertheless, some differences should be made between these two products: i) intumescent paints provide a smooth finish, while mortars leave rough surfaces and ii) high resistance times cannot be reached with an intumescent paint.

Conventional fire-proof mortars formulated with vermiculite and/or perlite as lightweight aggregates take benefit of the low thermal conductivity and weight of these minerals as well as their capacity to retain water to obtain a porous insulating mortar easy to spray [2–5]. The initial critical temperature for steel structures is considered to be 400 °C [5–7]. In the case of concrete formulated with Portland cement, it undergoes important changes with temperature: release of free water (around 100 °C) and chemically bonded water (in a range of 100–300 °C), and portlandite decomposition (at approximately 450 °C). During the portlandite decomposition, volume changes can cause cracks in concrete which would contribute both to the decrease

in mechanical properties as well as to the increase of thermal flow to the steel in the case of reinforced concrete [8]. Hence, developing new mortar formulations that increase the time needed to reach these temperatures keeping or improving the rest of the aspects would be a great challenge.

Another aspect of interest in the development of new mortars suitable as passive fire protection is the use of industrial wastes or by-products [9–11]. Fire resistance of mortars containing different kinds and contents of fly ashes has been tested successfully. The tests show that the addition of fly ashes increases the mortar insulating capacity and tendency to retain water [12]. This is due to the high porosity and specific surface of the added fly ashes.

This work has been focussed on the development of fire-protecting Portland mortars formulated with magnesium by-products obtained during the calcination of natural magnesite [13]. The possibility to develop new formulations to obtain mortars with enhanced thermal and fire behaviour from industrial by-products would lead to a combination of an economical and sustainable feasible solution for passive fire protection. Two magnesium by-products have been used: a low-grade magnesium hydroxide (LG-MH) and a low-grade magnesium carbonate (LG-MC). Both products undergo endothermic decompositions with the release of water and carbon dioxide in the range of 300–750 °C and 500–800 °C, respectively. The combined effect of heat absorption and water release from LG-MH has been used in the field of flame retardancy of polymers with promising results [14]. It is expected that the mortars formulated with these endothermic magnesium by-products will exhibit longer times to reach the external temperature. The aim of the present study is to evaluate the thermal and mechanical properties of the resulting

* Corresponding author. Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain. Tel.: +34 934 037244; fax: +34 934 035438.

E-mail address: joanformosa@ub.edu (J. Formosa).

mortars and to establish the optimal formulation to develop a fire-protecting mortar based on LG-MH and LG-MC by-products.

2. Experimental procedure

2.1. Materials

The magnesium by-products were supplied by Magnesitas Navarras S.A. located in Navarra (Spain). The low-grade magnesium hydroxide (LG-MH) is obtained as a result of the weathering with water in an open air storage of the cyclone dust generated during the calcination of natural magnesite (MgCO_3), whereas the low-grade magnesium carbonate (LG-MC) is a by-product containing mainly MgCO_3 and dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) produced during the flotation of the natural magnesite before calcination process [13]. Around 40–50 kg of LG-MH and LG-MC were taken from various stockpiles. The samples were previously homogenized, quartered to a 1/16 split and dried in the oven at 105 °C for 24 h in order to obtain representative sub-samples of about 500 g for physical and chemical characterization. A common Portland cement, CEM I 52,5R (according to EN-197-2000), supplied by Ciments Molins, (Barcelona, Spain), was used as binder.

2.2. Magnesium by-products characterization

2.2.1. Physico-chemical characterization

Magnesium by-products were analysed by X-ray fluorescence (XRF) using a Philips PW2400 X-ray sequential spectrophotometer to elucidate major and minor elements. X-ray diffraction was performed in a Bragg–Brentano Siemens D-500 powder diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation in order to obtain information about the crystalline phases. Particle size distribution was determined with a laser analyser Beckman Coulter LS 13 320. Density was measured with a helium pycnometer and the specific surface area by the BET single point method with a Micromeritics porosimeter. Environmental Scanning electron microscopy (ESEM) images of the magnesium by-products were obtained with a FEI Quanta 200 microscope.

2.2.2. Thermal analysis

The thermal stability of the magnesium by-products was evaluated by means of thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). TGA and DSC were simultaneously performed in air atmosphere using a TA Instruments SDT Q600 at a heating rate of 10 °C min^{-1} from 30 to 1000 °C. For each experiment a mass of 30 $\text{mg} \pm 0.5 \text{ mg}$ was used and the flow rate of gas was 100 mL min^{-1} .

2.3. Fire-protecting mortars

2.3.1. Mortar formulations and preparation

Mortars were prepared with Portland cement as binder and magnesium by-products as aggregates. In all experimental series the ratio cement:aggregate (C/A) was fixed at 1:4. Formulations with different combinations of the two magnesium by-products were considered. In all cases, consistency was measured by the flow table test [15], and fixed in the range of 180–200 mm. This range ensures an appropriate consistency and workability for possible future applications such as sprayable or wall coating mortars. Because of the different physicochemical characteristics of both by-products, different water: cement (W/C) ratios were needed for each formulation. The composition of the different mixtures is summarized in Table 1. The reason for the large variation in W/C ratios is explained in Section 3.1.

Mortar formulations were cast in prismatic moulds with dimensions of 40×40×160 mm to perform mechanical properties and cylindrical moulds with diameter of 41 mm and height of 50 mm to carry out the fire tests. Specimens were left in their moulds for 24 h in a curing chamber at a constant temperature of 20 °C and a relative

Table 1
Studied mortar compositions.

Mortar	(C/A)	Aggregates (%)		(W/C)
		LG-MH	LG-MC	
100LG-MH	1:4	100	0	2.61
75LG-MH	1:4	75	25	2.03
50LG-MH	1:4	50	50	1.77
25LG-MH	1:4	25	75	1.44
0LG-MH	1:4	0	100	1.27

humidity of 95% and the unmolded mortars were further allowed to cure in the same conditions up to 28 days.

2.3.2. Testing procedures

Density and porosity were determined according to the Spanish standard UNE 83-312-90 based on the Archimedes Principle. Thermal conductivity and thermal diffusivity at room temperature were determined by a transient line-source technique with a Quickline™-30 instrument. Flexural strength and compressive strength tests were performed in a mechanical testing machine MUTC-200 from Incotecnica at a loading rate of 5 kg s^{-1} [16]. High-temperature behaviour was evaluated in a furnace designed according to the standard ISO 1182: Non-Combustibility Test. The cylindrical specimens were introduced in the vertical tube of the furnace. During the preparation of each cylindrical specimen, a type K thermocouple was located in its central point. In addition, the system is provided with two more type K thermocouples to measure the furnace temperature and the temperature at the specimen surface.

The samples were tested under two heating programs:

- Slow program: furnace temperature is controlled to increase at constant rate, from room temperature to 800 °C in 2 h, and then maintained at 800 °C for 1 h. Four specimens of each formulation were tested.
- Fast program: furnace temperature is already at 800 °C when the specimen is introduced, and remains at this temperature for 1 h. Four specimens of each formulation were tested. This program is more similar to a case of real fire. In fact, the standard fire curve ISO 834 reaches 800 °C in only 20 min.

3. Results and discussion

3.1. Magnesium by-products characterization

The chemical composition obtained from XRF is given in Table 2 for each determined element as the most stable corresponding oxide. As expected magnesium is the main element in both by-products. The amount of calcium and silicon is also significant. The diffraction patterns of Fig. 1 show that the main compounds constituting LG-MH are brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), magnesite (MgCO_3) and dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), although

Table 2
Average chemical composition of magnesium by-products.

Oxides	LG-MH (%)	LG-MC (%)
MgO	49.57	33.51
CaO	7.98	14.36
SiO_2	3.24	4.55
Fe_2O_3	2.13	2.17
Al_2O_3	0.41	0.23
MnO	0.25	0.09
P_2O_5	0.08	0.05
K_2O	0.08	0.03
TiO_2	0.02	0.02
Loss of ignition (LOI)	34.31	45.79

LOI: loss of ignition at 1000 °C.

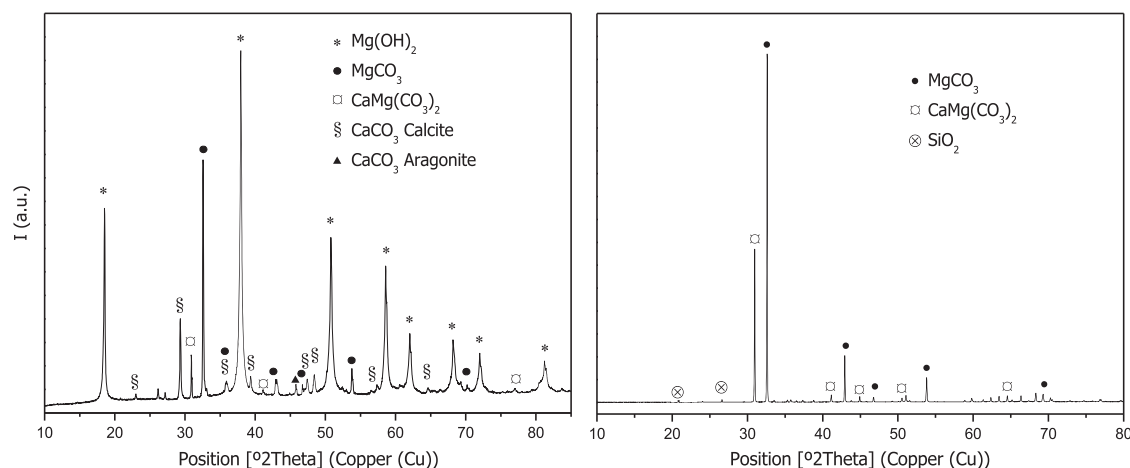


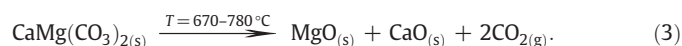
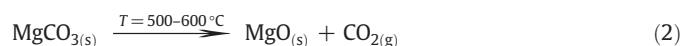
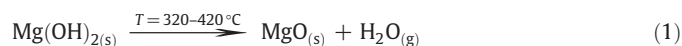
Fig. 1. Diffractograms of the magnesium by-products (LG-MH: left and LG-MC: right).

calcite and aragonite (CaCO_3) are also identified, while LG-MC has a composition mainly based on MgCO_3 and $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

The measured density and specific BET surface area were of 2.44 g cm^{-3} and $22.106 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for LG-MH, and 2.96 g cm^{-3} and $1.261 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for LG-MC, respectively. The high specific surface value of LG-MH compared with LG-MC can be explained due to the differences during the production process. As mentioned before, LG-MC corresponds to natural carbonates separated before being introduced in the kiln, showing a low specific surface. However, LG-MH has been collected after suffering a partial calcination in the kiln. This process originates caustic MgO that finally forms $\text{Mg}(\text{OH})_2$ with high specific surface. Particle size distributions are presented in Fig. 2. LG-MH shows a wide distribution, reaching the maximum around $100 \mu\text{m}$ and containing 90% of particles in the range from 5 to $300 \mu\text{m}$. The LG-MC distribution is narrower and reaches its maximum at a particle size around $170 \mu\text{m}$. Most of the particles, 90%, are in the range from 70 to $350 \mu\text{m}$. In both cases, only a small fraction of particles (lower than 5%) is greater than $400 \mu\text{m}$. These differences in the size distributions can be visualized in the ESEM images of the two magnesium by-product aggregates presented in Fig. 3. It is worth mentioning that the larger LG-MH particles (Fig. 3-left) could be formed by the

agglomeration of the smaller ones. This may be a consequence of the high-temperature process to obtain this by-product. Moreover, a small fraction of submicron particles is observed in both by-products, but is more noticeable in the case of LG-MH. This explains why, as already noted in Section 2.3.1, mortars formulated with a high percentage of LG-MH needed more water than mortars formulated with a high LG-MC percentage. The smaller average particle size in the LG-MH aggregate (Fig. 2) and its high specific surface are responsible of this fact.

The thermogravimetric curves of LG-MH and LG-MC as well as their corresponding derivatives are shown in Fig. 4. In the case of LG-MH, the TG curve shows a weight loss of 35%. In addition to the loss due to water evaporation, three other decreases in weight were observed, which can be attributed to the decompositions of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 and $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, respectively.



In the case of LG-MC, two significant weight loss are observed, which can be attributed to the decompositions of MgCO_3 and $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

The percentages of each weight loss are shown in Table 3. Relating these results with the XRF chemical analysis of the by-products it can be concluded that in both cases the magnesium and calcium come from the hydroxides and carbonates identified in the TGA. The results of differential scanning calorimetry (DSC), shown in Fig. 5, also corroborate these endothermic decompositions. A mixture of both by-products (50% LG-MH and 50% LG-MC) is included in the same figure. It is necessary to point out that, in addition to the endothermic decompositions, an exothermic peak appears in the DSC of LG-MH. This exothermic peak is reported by Formosa et al. in Ref. [17] and it is due to the presence of tars providing from the calcinations of the petcoke used as fuel in the calcination process of LG-MH. This exothermic peak seems to be counteracted as the percentage of LG-MC in the aggregate increases. This fact can be observed in Fig. 5 for the DSC of the mixture 50LG-MH (50% LG-MH and 50% LG-MC) which the exothermic peak has been completely counteracted by the endothermic decomposition of MgCO_3 contained in LG-MC.

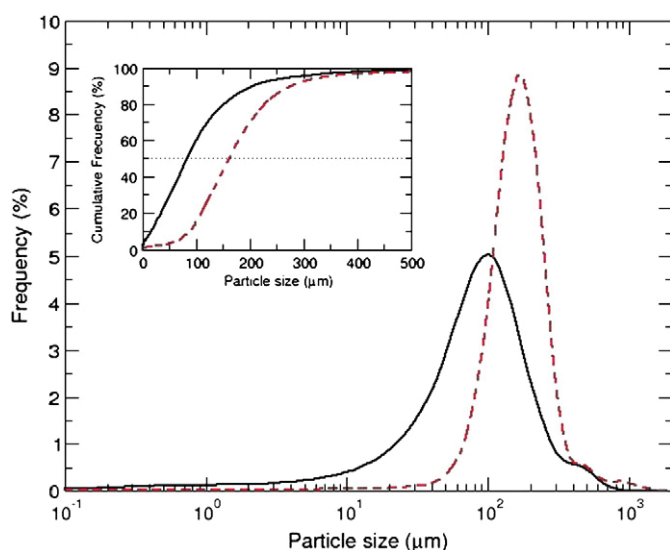


Fig. 2. Particle size distribution of magnesium by-products: LG-MH (black solid line) and LG-MC (red dashed line). Inset shows the cumulative frequency.

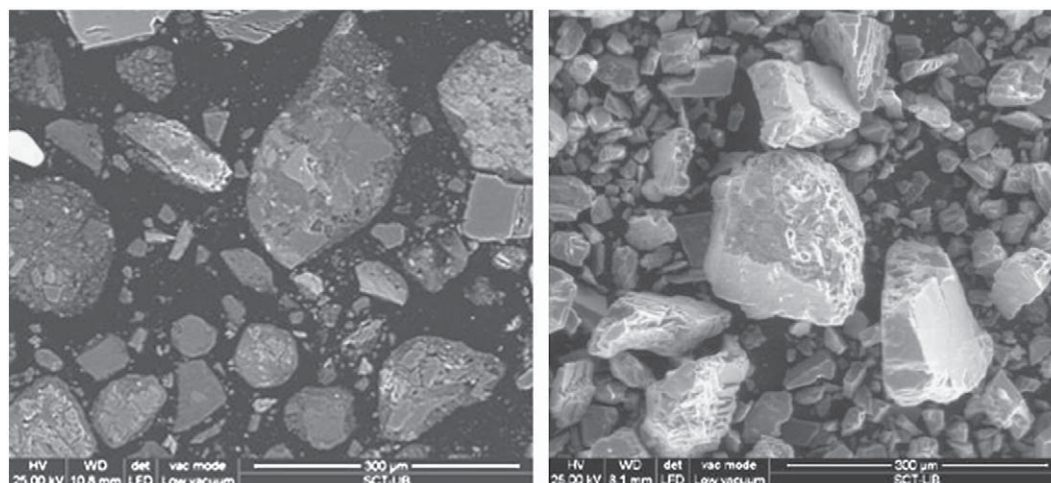


Fig. 3. ESEM images of the magnesium by-product aggregates: LG-MH (left) and LG-MC (right).

3.2. Mortars: physical and mechanical properties

Mortar samples were prepared as stated in Section 2.3.1, according to the formulations referred to in Table 1. As can be observed in the ESEM micrograph showed in Fig. 6, the fracture surface of the mortar 50LG-MH presents a homogeneous distribution of aggregate particles which surface seems to have a good cohesion with the Portland cement matrix. Some physical properties: density, porosity, thermal conductivity and thermal diffusivity were determined at room temperature (see Table 4). It can be observed that an increment in the percentage of LG-MH leads to a higher porosity and, consequently, to lower values of density, conductivity and diffusivity. This fact can be explained by the high amount of water needed in the preparation of the mortars with high percentage of LG-MH. However, it has to be taken into account that the density range determined in the specimens formulated with magnesium by-products is slightly high to be used as wall coating mortars.

Compressive Strength (CS) and Flexural Strength (FS) of mortars are illustrated in Fig. 7. It is observed that CS and the FS decrease with increasing LG-MH content, as was expected because of their higher porosity. In order to obtain the same consistency and workability in all mortars, the W/C ratio was significantly higher for mortars with LG-MH aggregate due to its elevated specific surface. The great amount of water

needed to obtain the desirable consistency is not used to form the hydrated phases of Portland cement and remains adsorbed into the particle pores. During the curing process, a fraction of this water is desorbed and removed by capillarity towards external surface particles, decreasing the cohesion with the binder matrix, increasing the porosity of mortars and, as a consequence, decreasing the mechanical properties. As can be observed the W/C ratio and the porosity decreases as the percentage of LG-MC aggregate increases obtaining CS values around 8–9 MPa for the mortar 0LG-MH (see Fig. 7) which are in accordance to the standard UNE-EN 998-1:2003.

3.3. High-temperature behaviour

Cylindrical specimens of the different mortar formulations were tested in the non-combustibility furnace. Figs. 8 and 9 show the temperatures, measured at the central point of each specimen, corresponding to the slow program (Fig. 8) and the fast program (Fig. 9). In the profile of the curves shown in this type of graph, each endothermic decomposition identified in the TGA/DSC analysis (see Figs. 4 and 5) is seen as a flat region or *plateau*. During the endothermic decompositions mortars take heat from the environment keeping the temperature constant into the specimens forming a *plateau*. The first *plateau* occurs at around 100 °C and corresponds to water evaporation. This is longer for specimens with a higher percentage of LG-MH due to the higher W/C ratio. At about 400 °C, there is a second *plateau* associated with the decomposition of the Mg(OH)₂ contained in the LG-MH aggregates. Thus, the length of this plateau increases as the LG-MH contents increase. MgCO₃ is present in both by-products, although with a higher percentage in the case of LG-MC. Therefore, one *plateau* at about 600 °C was expected for all the formulations, being longer for higher LG-MC contents. However, due to the exothermic reaction previously observed in the DSC analysis of LG-MH (Fig. 5), this *plateau* disappears at high percentages of LG-MH. The exothermic effect even produces a significant increase in temperature in the 100LG-MH sample, and a smaller effect in the 75LG-MH samples. However specimens 50LG-MH and below do not exhibit any indication of

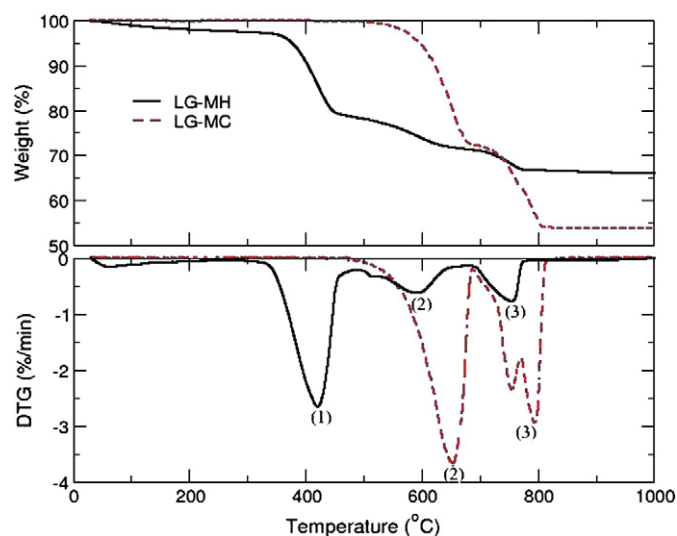


Fig. 4. TG results and their derivatives for LG-MH (black solid line) and LG-MC (red dashed).

Table 3

Thermogravimetric analysis (TGA). Loss of weight associated to the different compounds.

Compound	LG-MH (%)	LG-MC (%)
H ₂ O	3	0
Mg(OH) ₂	18	0
MgCO ₃	7	28
CaMg(CO ₃) ₂	6	18
Total	34	46

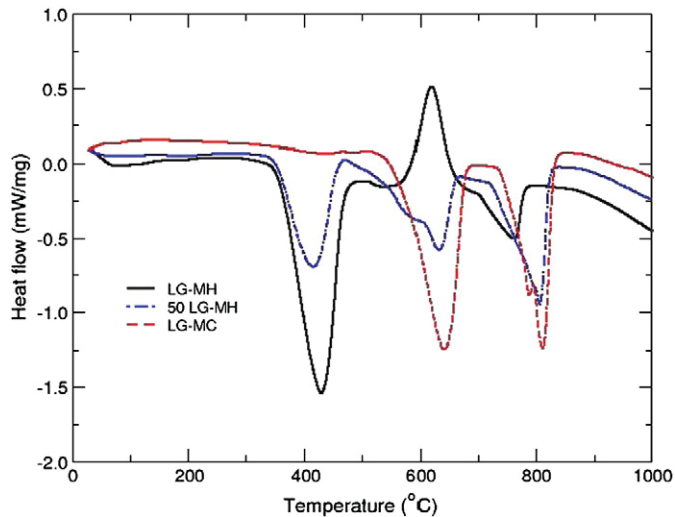


Fig. 5. DSC for LG-MH (black solid line), LG-MC (red dashed line) and a mixture of LG-MH and LG-MC (blue dot-dashed line).

the exothermic reaction. Above 800 °C a similar behaviour is expected attributable to $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ decomposition.

Both Figs. 8 and 9, indicate that mortars with high LG-MH content behave better at lower temperatures, and mortars with high LG-MC content do so at higher temperatures. In order to quantify this fact, the time required for each formulation to reach a fixed temperature has been determined. Results for the fast program are shown in Fig. 10.

It can be observed that, up to 600 °C, the curves grow as the LG-MH percentage increases, which means a better behaviour as a fire-protecting mortar. Above 600 °C, the decreasing curve indicates a better behaviour for lower LG-MH percentages. Thus, considering the whole temperature range, formulations 50LG-MH and 75LG-MH would be the most suitable for fire-protecting applications. Furthermore, previous studies comparing mortars formulated with these magnesium by-products as aggregates with that formulated with vermiculite as aggregate, demonstrated that the presence of the by-products led to greater delay times [18].

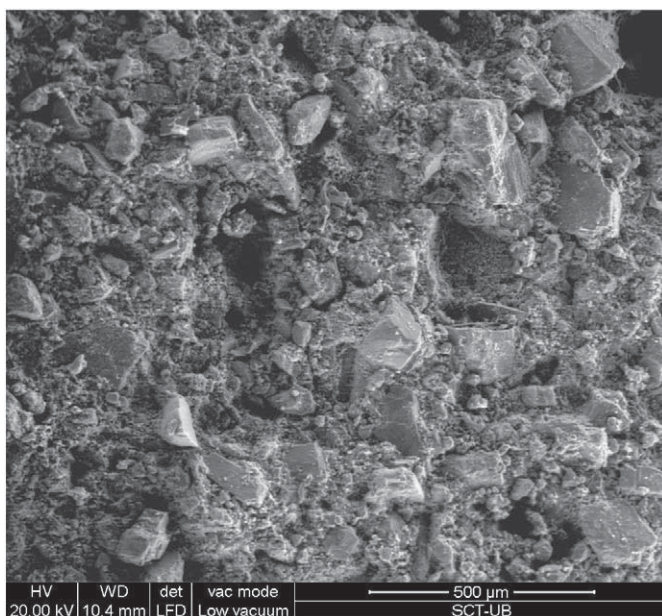


Fig. 6. ESEM micrography from the fracture surface of the 50LG-MH mortar.

Table 4
Mortars formulated with magnesium by-products. Physical properties.

Mortar reference	Density (g/cm^3)	Porosity (%)	λ (W/mK)	α ($\times 10^{-6}$) (m^2/s)
100LG-MH	2.46	56.7	0.24	0.17
75LG-MH	2.48	50.3	0.32	0.22
50LG-MH	2.56	46.3	0.41	0.30
25LG-MH	2.65	41.8	0.65	0.40
0LG-MH	2.74	37.1	1.47	0.89

4. Conclusions

The magnesium by-products used in this work are formed by different hydroxides and carbonates that undergo endothermic decompositions in the range between 300 and 800 °C. One of them, LG-MH, can be considered as a low-grade magnesium hydroxide, while the other, LG-MC, is mainly constituted of magnesium carbonates. These by-products are obtained in different stages of the industrial calcination process of natural magnesite. As a result of all these differences, the specific surface of LG-MH is significantly higher than that of LG-MC. Therefore, mortars formulated with LG-MH require higher W/C ratios, which leads to a decrease of their mechanical properties.

Despite the exothermic peak exhibited by LG-MH around 600 °C, it is possible to formulate fire-protecting mortars combining LG-MH and

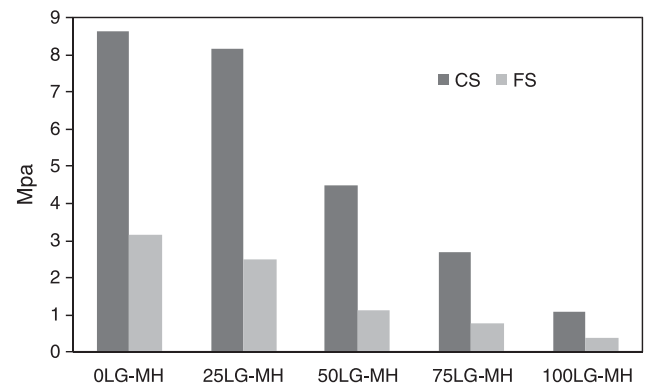


Fig. 7. Mechanical properties of mortar formulations at 28 days. (CS: Compressive Strength; FS: Flexural Strength).

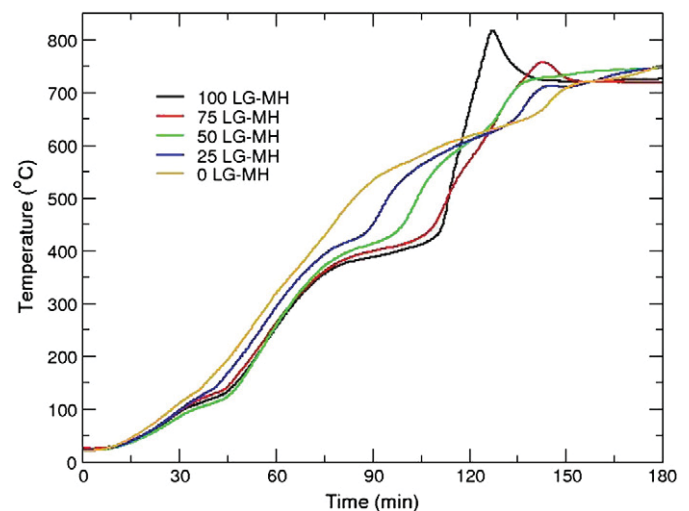


Fig. 8. Temporal recording of the internal temperatures, in samples tested under the slow program in the non-combustibility furnace.

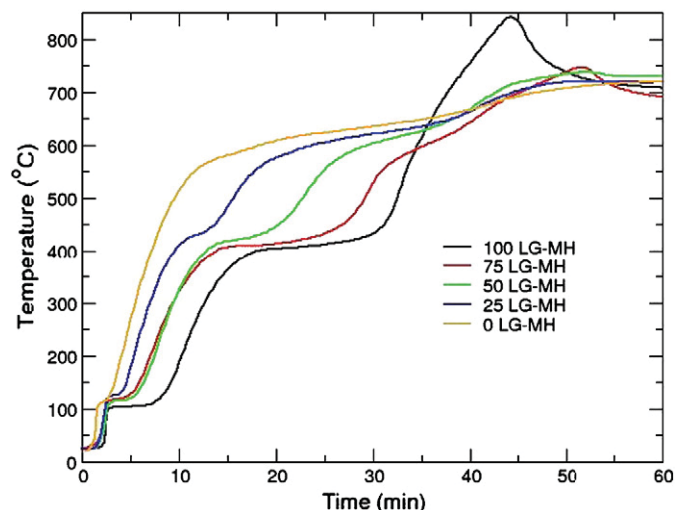


Fig. 9. Internal temperatures, as in Fig. 8, but for fast program.

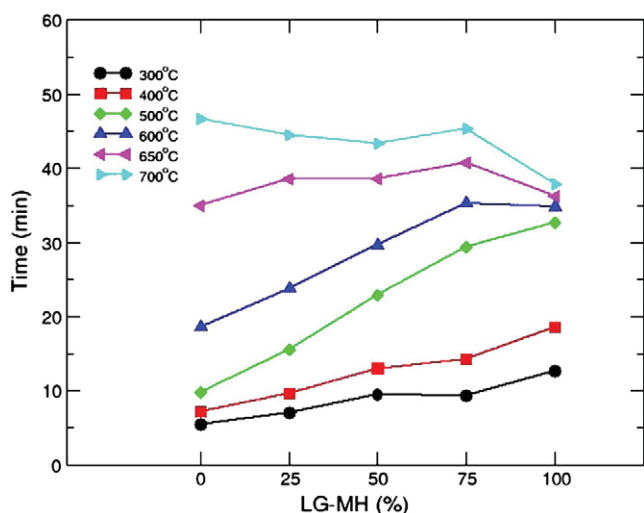


Fig. 10. Time at which a fixed temperature is reached, as LG-MH percentage increases.

LG-MC. Furthermore, mixtures of these aggregates give rise to mortars with a good agreement of mechanical and thermal properties. Mortar 50LG-MH has the optimal formulation considering both mechanical properties and temperature behaviour.

It can be concluded that the magnesium by-products evaluated in this study can be employed as aggregates in fire-protecting mortars. However, better mechanical properties would probably be obtained if

only a partial substitution is performed. The combination with light aggregates would help to reduce the mortar density.

Acknowledgements

The authors would like to thank Magnesitas Navarras S.A., Ministerio de Ciencia e Innovación (MCINN, Spain) under project FIS2009-13360-C03-03 and Generalitat de Catalunya under project 2009SGR878 for supporting and financing this research project. We specially thank Angélica Hurtado for her support with the experimental tasks.

References

- [1] A. Wolski, N.A. Dembsy, B.J. Meacham, Accommodating perceptions of risk in performance-based building fire safety code development, *Fire Saf. J.* 34 (2000) 297–309.
- [2] Z. Jin, Y. Asako, Y. Yamaguchi, M. Harada, Fire resistant test for fire protection materials with high water content, *Int. J. Heat Mass Transf.* 43 (2000) 4395–4404.
- [3] C. Leiva, L.F. Vilches, J. Vale, C. Fernández-Pereira, Fire resistance of biomass ash panels used for internal partitions in buildings, *Fire Saf. J.* 44 (2009) 622–628.
- [4] L.F. Vilches, C. Fernández-Pereira, J. Olivares del Valle, M. Rodríguez-Piñero, J. Vale, Development of new fire-proof products made from coal fly ash: the CEFYR project, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2002) 361–366.
- [5] L.F. Vilches, C. Leiva, J. Olivares, J. Vale, C. Fernández, Coal fly ash-containing sprayed mortar for passive fire protection of steel sections, *Mater. Constr.* 55 (2005) 25–37.
- [6] C. Leiva, L.F. Vilches, J. Vale, J. Olivares, C. Fernández-Pereira, Effect of carbonaceous matter contents on the fire resistance and mechanical properties of coal fly ash enriched mortars, *Fuel* 87 (2008) 2977–2982.
- [7] Fernández Cánovas M., *Patología y terapéutica del hormigón armado*, third ed., Servicio de publicaciones colegio de ingenieros de caminos, canales y puertos, Madrid, 1994.
- [8] N. Yüzer, F. Aköz, L.D. Öztürk, Compressive strength–color change relation in mortars at high temperature, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1803–1807.
- [9] P. Ballester, I. Mármol, J. Morales, L. Sánchez, Use of limestone obtained from waste of the mussel cannery industry for the production of mortars, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 559–564.
- [10] L.F. Vilches, C. Leiva, J. Vale, C. Fernández-Pereira, Insulating capacity of fly ash pastes used for passive protection against fire, *Cem. Concr. Compos.* 27 (2005) 776–781.
- [11] F. Hernández-Olivares, G. Barluenga, Fire performance of recycled rubber-filled high-strength concrete, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 109–117.
- [12] C. Leiva, L.F. Vilches, J. Vale, C. Fernández-Pereira, Influence of the type of ash on the fire resistance characteristics of ash-enriched mortars, *Fuel* 84 (2005) 1433–1439.
- [13] J.M. Chimenos, A.I. Fernández, F. Espiell, M. Segarra, J. Formosa, L. Haurie, J.R. Rosell, ES Patent, Application P200601648 (2005).
- [14] A.I. Fernández, L. Haurie, J. Formosa, J.M. Chimenos, M. Antunes, J.I. Velasco, Characterization of poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) filled with low grade magnesium hydroxide, *Polym. Degrad. Stabil.* 94 (2009) 57–60.
- [15] EN 1015-3:2007, Methods of test for mortar for masonry: determination of consistence of fresh mortar (by flow table).
- [16] EN 196-1:1995, Tests for flexural and compressive strength on mortar prisms.
- [17] Formosa J., Chimenos J.M., Lacasta A.M., Haurie L. Thermal study of low-grade magnesium hydroxide used as fire retardant and in passive fire protection. *Thermochim. Acta*, accepted for publication.
- [18] J. Formosa, L. Haurie, J.M. Chimenos, A.M. Lacasta, J.R. Rosell, Comparative study of magnesium by-products and vermiculite formulations to obtain fire resistant mortars, *Mater. Sci. Forum* 587–588 (2008) 898–902.



Contents lists available at ScienceDirect

Thermochimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/tca

Thermal study of low-grade magnesium hydroxide used as fire retardant and in passive fire protection

J. Formosa^{a,b}, J.M. Chimenos^{a,*}, A.M. Lacasta^c, L. Haurie^b^a Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, University of Barcelona (UB), Martí i Franquès, 1, E-08028 Barcelona, Spain^b Department of Architectural Technology II, Technical University of Catalonia (UPC), Avda. Dr. Marañón 44, E-08028 Barcelona, Spain^c Department of Applied Physics, Technical University of Catalonia (UPC), Avda. Dr. Marañón 44, E-08028 Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 October 2010

Received in revised form 9 December 2010

Accepted 15 December 2010

Available online 29 December 2010

Keywords:

Magnesium hydroxide

Thermal analysis

Low-grade magnesium hydroxide

Passive fire protection

Direct sulphation

ABSTRACT

Low-grade magnesium hydroxide is being used with very promising results as flame retardant filler in polymeric materials and as aggregate in the formulation of mortars for passive fire protection, combining an economic and sustainable solution. Simultaneous TGA–DSC was used to evaluate low-grade magnesium hydroxide thermal decomposition in order to examine the suitability of this product for a broad range of temperatures. Thermal analysis in air shows an unexpected exothermic peak, as well as the endothermic peaks corresponding to the decomposition of magnesium hydroxide, magnesite and dolomite. Thermal decomposition using nitrogen as gas flow does not show the exothermic peak, whereas a new endothermic peak corresponding to decomposition of calcite appears. *In situ* XRD patterns collected in air atmosphere at high temperature allows determining the presence of anhydrite, which was related to direct sulphation of calcite from the sulphur trioxide generated during the combustion of petcoke adsorbed on the particle surface of the low-grade magnesium hydroxide.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Magnesium hydroxide is widely used as a flame retardant and smoke-suppressor in polymeric materials [1,2]. Its mechanism of action is based on the heat absorbed from the combustion system when it undergoes its endothermic decomposition with an associated heat of 1.42 MJ kg^{-1} [3]. Furthermore the water vapour released during the decomposition dilutes the combustion gases and the magnesium oxide layer generated during the breakdown could act as a protective char in the condensed phase [4]. Unlike the commonly used aluminium hydroxide (alumina trihydrate, ATH), which starts decomposing around 200°C , magnesium hydroxide begins to decompose above 300°C [5,6]. This allows the use of magnesium hydroxide in polymers with processing temperatures higher or close to 200°C , such as polyamides and polyesters [1,3].

However, magnesium hydroxide used as flame retardant filler is more expensive than ATH. The high purity of magnesium hydroxide together with the costs associated with the optimisation of its particle size and shape in order to improve its effectiveness in polymeric matrices are the main factors responsible for its high price. Low-grade magnesium hydroxide (LG-MH), an indus-

trial by-product obtained in the calcination of magnesite, has been used by some researchers as flame retardant filler in polymeric materials with very promising results [7,8]. As LG-MH costs less than pure magnesium hydroxide, it can be used as cheap filler in materials commonly used without flame retardant for economic reasons.

The endothermic decomposition of LG-MH is also relevant to the formulation of mortars for passive fire protection [9,10]. In this case, LG-MH acts as an aggregate that delays the advance of temperatures in case of fire, which means these mortars can be used to protect building structures from fire [11–13]. The use of low cost materials and/or by-products leads to a combination of an economical and sustainable solution for passive fire protection.

Since LG-MH consists of several hydroxide and carbonate phases and contains several impurities introduced during processing, its thermal behaviour differs substantially from that of pure magnesium hydroxide. In both applications, the thermal properties of the materials formulated with LG-MH differ several respects from pure magnesium hydroxide [7,9]. The presence of an exothermic peak, observed in the analysis of mortars formulated with LG-MH, highlighted the need to study the thermal behaviour of LG-MH. Factors such as its geochemical composition, processing and particle size distribution are strongly related to its thermal behaviour. Hence, the aim of this research was to examine the thermal behaviour of LG-MH, in order to find more efficient formulations of mortars and

* Corresponding author. Tel.: +34 93 403 7244; fax: +34 93 403 5438.
E-mail address: chimenos@ub.edu (J.M. Chimenos).

know to establish the temperature interval for passive fire protection.

2. Experimental

2.1. Materials

The LG-MH used in this study is produced and sold by Magnesitas Navarras. During the calcination of natural magnesite in a horizontal rotary kiln at 1100 °C to obtain caustic calcined magnesia, magnesium oxide powder is collected in the fabric filters and cyclones of the air pollution control system. The flue-dust collected is stockpiled, tempered with water, and then weathered outdoors for a long period, resulting in the hydration of magnesium oxide. The final product is a LG-MH called Envimag®.

To carry out the physicochemical characterization, LG-MH was analysed by X-ray fluorescence (XRF) using a Philips PW2400 X-ray sequential spectrophotometer to elucidate the major and minor components. X-ray diffraction pattern was performed in a Bragg-Brentano Siemens D-500 powder diffractometer with Cu K α radiation to obtain information about the crystalline phases. Bulk density was measured with helium pycnometer and the specific surface by the BET single point method with a Micrometrics Tristar 3000 porosimeter. Finally, particle size distribution was determined by light scattering with a Beckman Coulter LS13 320 apparatus.

2.2. Thermal analysis

A TA Instruments SDT Q600 Simultaneous TGA-DSC was employed to evaluate LG-MH thermal decomposition by means of thermogravimetric analysis (TGA). TGA were performed in two different atmospheres: air and nitrogen (N₂), with a continuous heating rate of 10 °C min⁻¹. For all experiments, 30.0 ± 0.5 mg of LG-MH was used and the flow rate was 100 mL min⁻¹ over the sample. Each sample was previously stabilised at 50 °C and heated at the defined heating rate up to 1000 °C or 1400 °C. Moreover, differential scanning calorimetry (DSC) was simultaneously determined by the same thermal decomposition experiments to measure the heat flow associated with thermal decomposition. In all DSC curves the heat flow signal was corrected by taking into account the sample's mass at each temperature. The Universal V4.7A software of TA instruments was used for thermal analysis interpretation.

In situ high-temperature X-ray diffraction (XRD) patterns were collected at 125, 250, 375 and 500 °C, and between 500 and 800 °C at intervals of 20 °C with a Bragg-Brentano Siemens D-500 powder diffractometer provided with an Anton Paar HTK 1200N high temperature chamber. The sample properly milled was heated in an air atmosphere at 10 °C min⁻¹ and then allowed to stabilise for 5 min at the required temperature before its XRD was recorded.

To establish the parameters of the thermal decomposition of some natural carbonates contained in the LG-MH, a sample of the ore feeding the kilns of caustic magnesia was also studied and characterised. Also studied was the decomposition of petcoke used as a fuel during the industrial process of calcinations of the natural magnesite.

3. Results and discussion

The diffraction pattern at room temperature of LG-MH (Fig. 1) shows brucite –Mg(OH)₂– as the major phase and unburned magnesite –MgCO₃– as a minor one, along with dolomite –MgCO₃·CaCO₃– and quartz –SiO₂–, which occur in natural magnesite. The calcite (or aragonite) –CaCO₃– present in natural magnesite, in addition to that generated during the tempering and

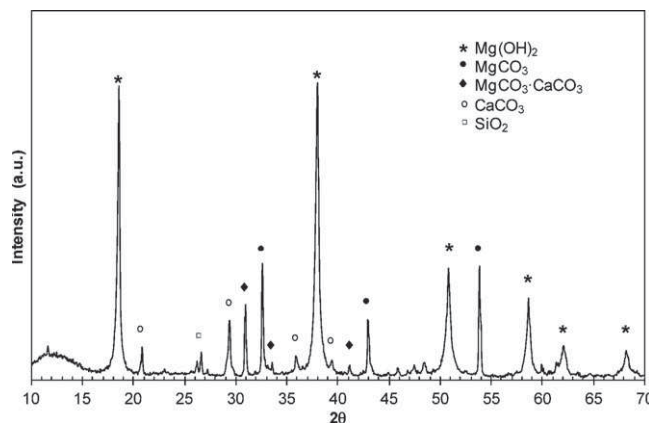


Fig. 1. X-ray pattern of LG-MH.

weathering process of stockpiled flue-dust, is also present in a lower extent.

Table 1 shows the chemical composition and the physical parameters of the LG-MH used in this study. The results obtained by FRX corroborate those obtained by DRX, taking into account that the percentage of CaO comes from both the dolomite and calcite. LG-MH has about 50% of MgO, which means that it may have about 72% of Mg(OH)₂ if one considers that all the MgO is hydrated to form brucite. Actually this percentage of MgO hydrolysed is lower because of the presence of magnesite and dolomite, previously determined by means of DRX. As can be seen in Table 1, LG-MH exhibits a mean particle size below 100 μm, which makes it suitable for use both as fine aggregate in mortars and flame retardant in polymer compounding ($d_{50} < 100 \mu\text{m}$), which can be used as it is in the mortar formulation or as a filler in the plastic compounding [7,9].

Fig. 2 shows the thermal decomposition up to 1000 °C of LG-MH in air atmosphere. The TG curve shows a total mass loss of about 33.3%, which is close to the LOI determined by FRX (see Table 1). This total mass loss takes place in four consecutive stages. The mass loss below 200 °C corresponds to the release of the moisture content and water absorbed into the pores of the LG-MH. The second stage corresponds to the thermal dehydroxylation of Mg(OH)₂ (Eq. (1)) with water vapour release in the range of 241–484 °C. The DTG curve shows for this stage a peak centred on 400 °C, which is close to these determined by other authors [3,14]. The mass loss in the range of 484–645 °C is due to the decarbonation of MgCO₃ (Eq. (2)).

Table 1
Physicochemical characterization of LG-MH.

	LG-MH	Ore feeding
MgO (%)	49.01	41.45
CaO (%)	6.69	5.07
SiO ₂ (%)	2.63	2.50
Fe ₂ O ₃ (%)	2.06	1.50
SO ₃ (%)	2.80	0.17
Al ₂ O ₃ (%)	0.35	0.25
MnO (%)	0.11	
P ₂ O ₅ (%)	0.08	
V ₂ O ₅	0.14	
K ₂ O (%)	0.10	
TiO ₂ (%)	0.02	
LOI (1100 °C) (%)	32.89	49.23
Density (g cm ⁻³)	2.44	
Specific surface (m ² g ⁻¹)	22.11	
d_{90} (μm)	219	
d_{50} (μm)	88	
d_{10} (μm)	17	

LOI: loss of ignition. d_x : accumulated fraction lower than particle size.

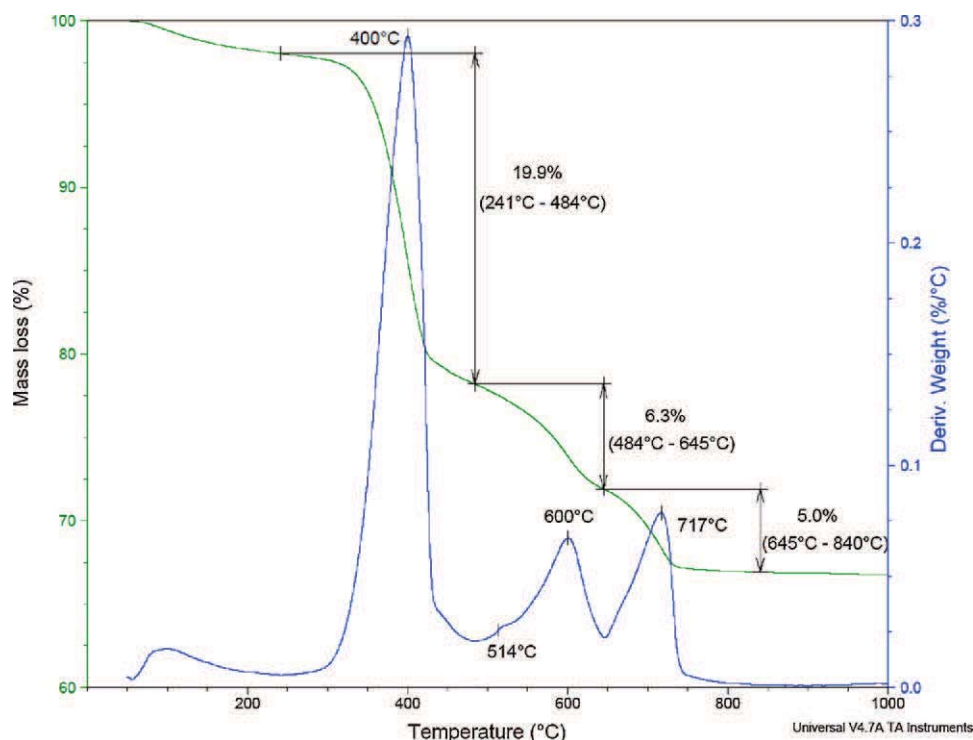
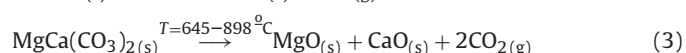
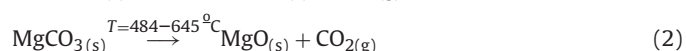
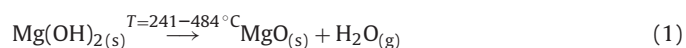


Fig. 2. TG-DTG curves of thermal decomposition of LG-MH up to 1000 °C in air atmosphere.

However, in this temperature range, the derivate of the TGA curve (DTG) shows two peaks; a small peak centred on 514 °C and another one centred on 600 °C. The fourth stage in the range of 645–840 °C is attributed to the thermal decomposition of $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$. The thermal decomposition of dolomite in air atmosphere takes place in only one step (Eq. (3)) as can be observed in the DTG curve, where a single peak centred on 717 °C was determined. Nevertheless, it is surprising to observe that the TGA–DTG curves does not show the mass loss corresponding to the CaCO_3 determined previously by DRX (see Fig. 1).



The thermal decompositions of dehydroxylation and decarbonation are both endothermic reactions. Hence, it was expected that the DSC curve would show only the endothermic peaks at temperatures close to those determined previously in the DTG analysis. However, the DSC curve of the thermal decomposition of LG-MH in air atmosphere (Fig. 3) also shows an exothermic peak at 600 °C. The first DSC peak at 407 °C is due to the dehydroxylation of Mg(OH)_2 with an associated endothermic heat flow of about 722 J g^{-1} . Nevertheless, the DSC curve shows an exothermic peak instead of the second expected endothermic peak corresponding to the decarbonation of MgCO_3 . This exothermic peak, with an integrated heat flow of 305 J g^{-1} , explains the exothermic behaviour observed at this temperature range in the mortars formulated with LG-MH as aggregate [9]. Finally, the DSC curve shows a last endothermic peak at 722 °C corresponding to the decarbonation of dolomite with an associated heat flow of about 213 J g^{-1} .

Fig. 4 shows the thermal decomposition up to 1000 °C of LG-MH in N_2 atmosphere. Great differences can be seen depending on the gas flow. First, the TGA curve obtained using N_2 exhibits a total

mass loss of 34.7%, which is about 1.4% greater than that obtained with air atmosphere. The mass loss associated with thermal dehydroxylation of Mg(OH)_2 (19.1%), with a DTG peak centred on 410 °C, is very similar to that determined with air as gas flow. Decarbonation of MgCO_3 (588 °C) appears 12 °C earlier than when using air atmosphere, but thermal decomposition of $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ (734 °C) occurs 17 °C later in nitrogen atmosphere. Once again a small peak is observed in the temperature range associated with decarbonation of MgCO_3 (475–647 °C), in this case centred on 521 °C. In addition, the TGA curve using N_2 has an additional mass loss of 2.9% in the 805–990 °C range. This mass loss may be attributed to the decarbonation of CaCO_3 , which was previously identified by DRX in LG-MH (see Fig. 1), but was not identified in the thermal analysis performed in air.

The comparison of DSC obtained in the thermal decomposition of LG-MH at different gas flow is shown in Fig. 5. As seen in the figure, the peaks determined in the DSC curve obtained in N_2 atmosphere are displaced to higher temperatures, according to DTG curves observed above. Despite this, the endothermic dehydroxylation of Mg(OH)_2 and decarbonation of $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ are very similar in both air and N_2 gas flows. Nevertheless, unlike the curve obtained in air atmosphere that shows a high exothermic peak, the DSC curve obtained in N_2 shows an endothermic peak at 604 °C that can be attributed to the decarbonation of MgCO_3 . Moreover, in the DSC curve using N_2 gas, a small endothermic peak at 526 °C can be observed. This peak can be related to the small DTG peak shown at 521 °C. In addition, an endothermic peak at 928 °C, attributed to decarbonation of CaCO_3 appears in the N_2 gas flow.

The simultaneous TG–DSC up to 1000 °C in air atmosphere from the ore feeding the kilns of caustic magnesia was also studied. The DTG and endothermic DSC peaks corresponding to the decarbonation of MgCO_3 and $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ are in the same temperature range as those obtained from LG-MH. However, no exothermic peak was observed in the thermal decomposition of the ore. This means that the exothermic peak observed in the thermal decomposition

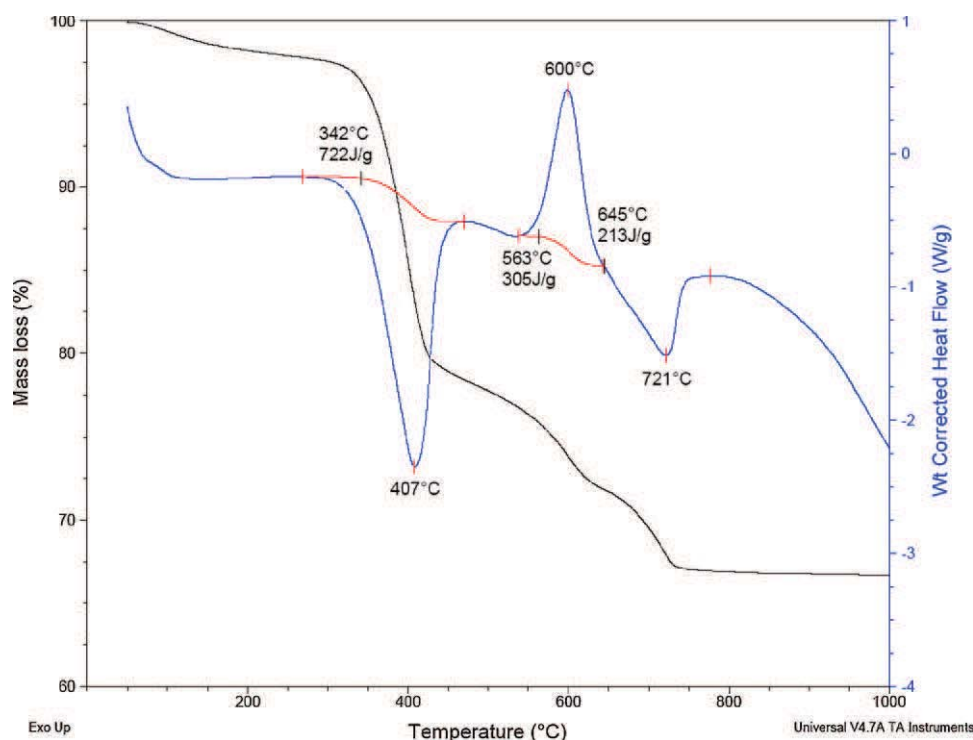


Fig. 3. DSC curve of thermal decomposition of LG-MH up to 1000 °C in air atmosphere.

of LG-MH (Fig. 3) may be related to some product or by-product generated during the combustion process of the natural magnesite in the industrial kilns.

Although the rotary kiln can be fired using gas, oil or solid fuel, the petcoke is the cheaper fuel and the most worldwide used. Taking into account this fact, it is possible that the observed exothermic reaction may be due to the combustion of the petcoke particles

collected with the particles of LG-MH; or some by-products generated during the pyrolysis of petcoke. To elucidate this assumption, the thermal decomposition up to 1200 °C of a sample of petcoke in both air and N₂ atmospheres was studied (Fig. 6). As expected, there is a great difference in the thermal decomposition of petcoke as a function of the gas flow used. In both air and N₂ atmosphere the mass loss occurs in a single stage, with the DTG peak centred at

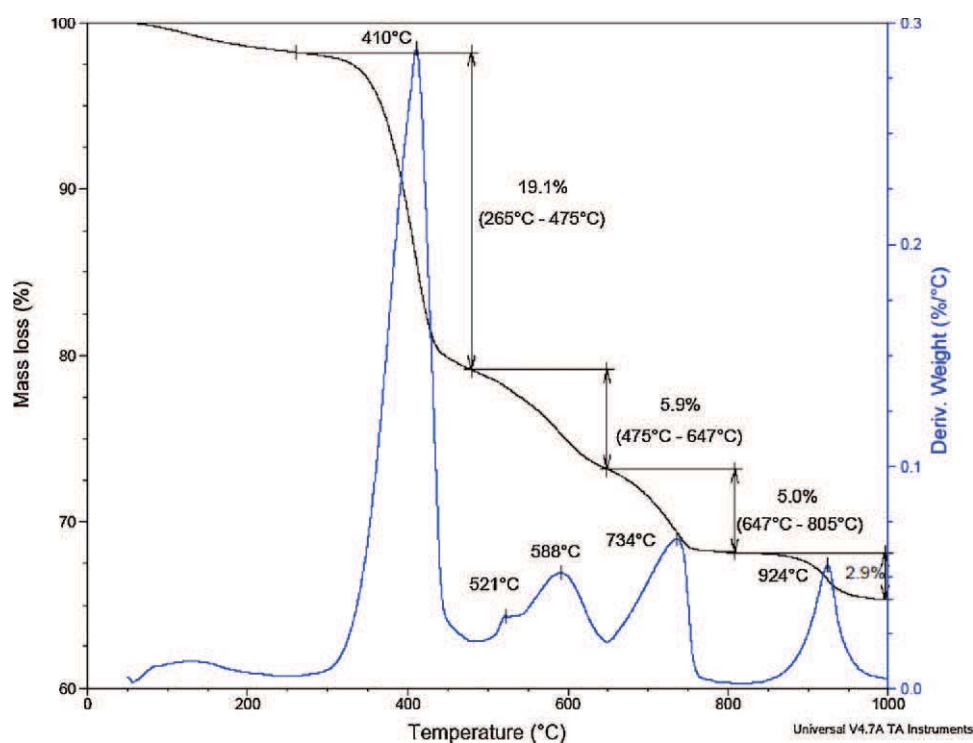


Fig. 4. TG-DTG curves of thermal decomposition of LG-MH up to 1000 °C in N₂ atmosphere.

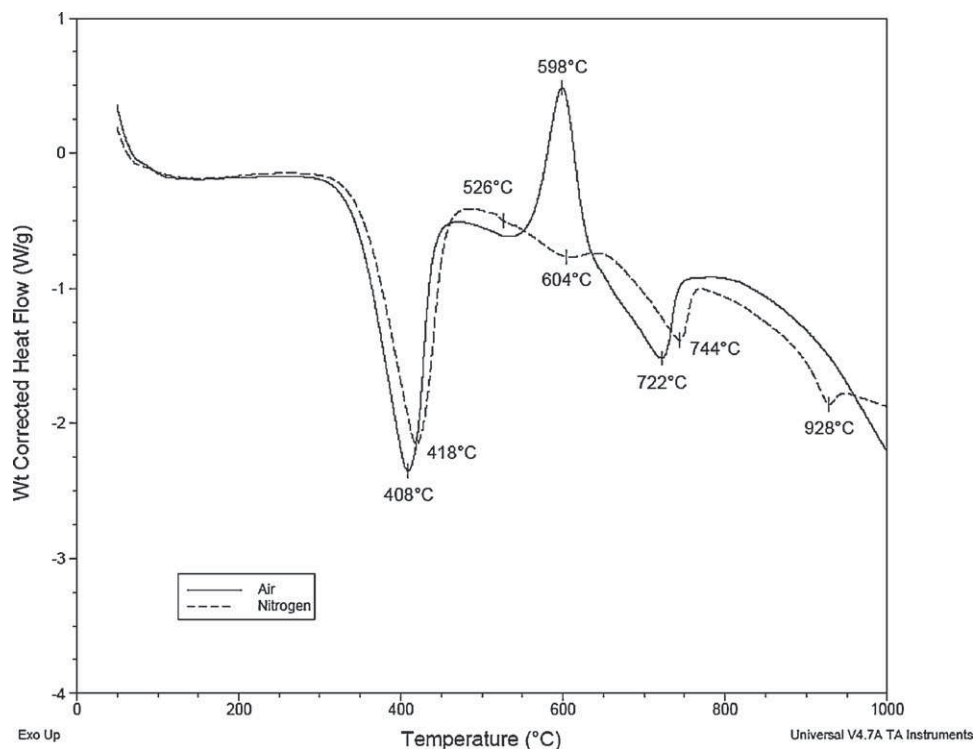


Fig. 5. Comparison of DSC curves of thermal decomposition of LG-MH up to 1000 °C in N₂ and air atmospheres.

516 °C and 528 °C, respectively. The mass loss using air atmosphere is close to 100% because of the total combustion of the petcoke, whereas only 14% was determined with N₂ as a gas flow. This mass loss when the N₂ gas was used is due to the loss of the volatile matter during the pyrolysis of petcoke, with the char or other non volatile matter (tars) remaining. This fact can be corroborated in the DSC curves. Thus, whereas the DSC curve in air atmosphere

shows a large exothermic peak centred on 540 °C, the variation in the DSC curve using N₂ is negligible. According to this, the presence of petcoke particles, or char and tars generated during the pyrolysis of this, may explain the exothermic peak determined in the thermal decomposition of LG-MH at 600 °C (see Fig. 3). The differences between the temperatures determined in the two exothermic peaks may be due to the combustion of different substances, i.e.

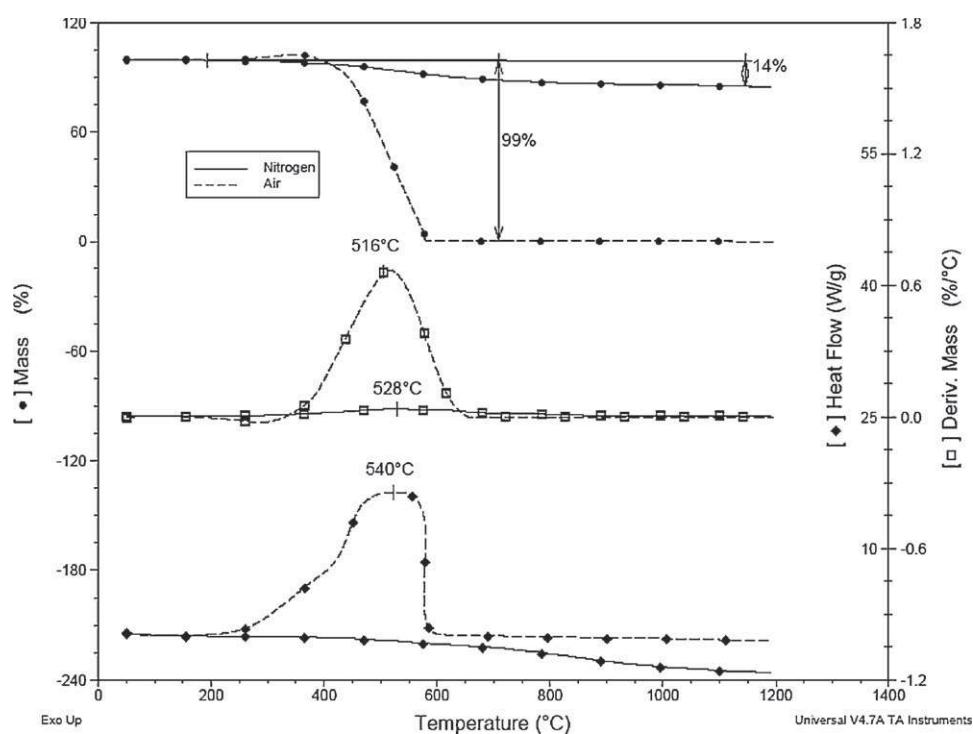


Fig. 6. TG-DTG-DSC curves of thermal decomposition of petcoke up to 1200 °C in air and N₂ atmospheres.

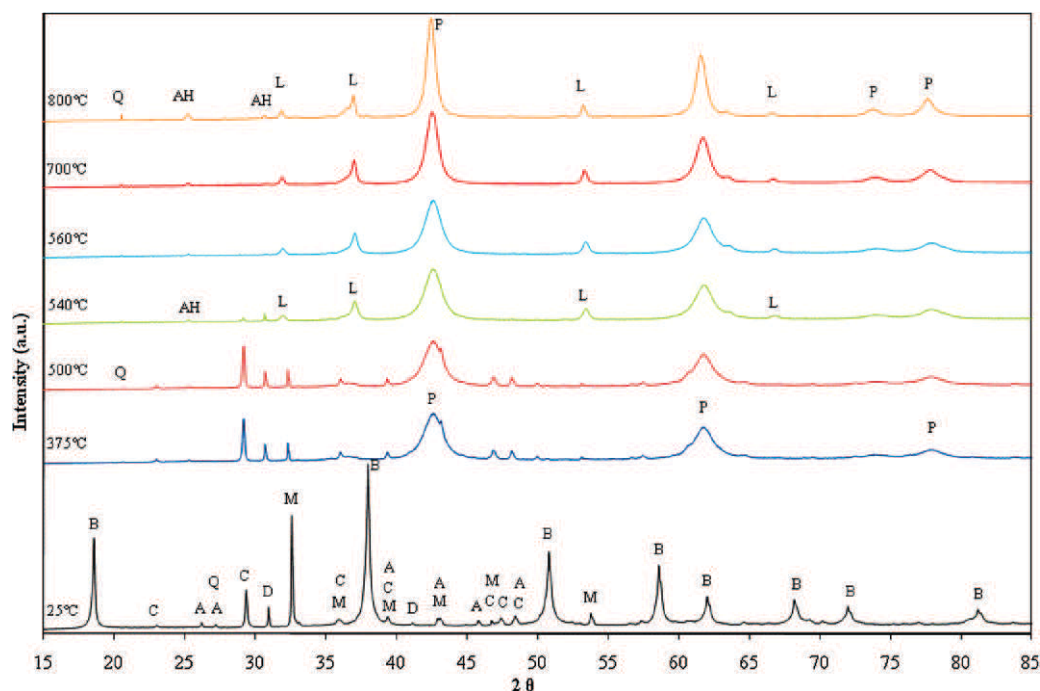


Fig. 7. XRD pattern of LG-MH at different temperatures. Brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, B), magnesite (MgCO_3 , M), dolomite ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, D), calcite (CaCO_3 , C), aragonite (CaCO_3 , A), quartz (SiO_2 , Q), periclase (MgO , P), lime (CaO , L) and anhydrite (CaSO_4 , AH).

whereas the exothermic peak in Fig. 6 corresponds to the combustion of the petcoke used by Magnesitas Navarras in the industrial combustion of natural magnesite, the exothermic peak in Fig. 3 may be due to the combustion of char or tars generated by the pyrolysis of this petcoke during the industrial process.

To remove the petcoke or char particles collected with LG-MH a solvent extraction of a sample was carried out. The extraction was made according to the Soxhlet's procedure using hexane as

organic solvent. After solvent extraction, thermal analysis of the sample was conducted. As expected, the TGA–DTG curves showed the same stages and the same peaks as those determined for the sample without the extraction (Fig. 2). However, the DSC curve shows again the exothermic peak attributed to petcoke combustion, with associated heat of the same order of magnitude as that determined previously (Fig. 3). This indicates clearly that solvent extraction is not an effective method for removing petcoke or char,

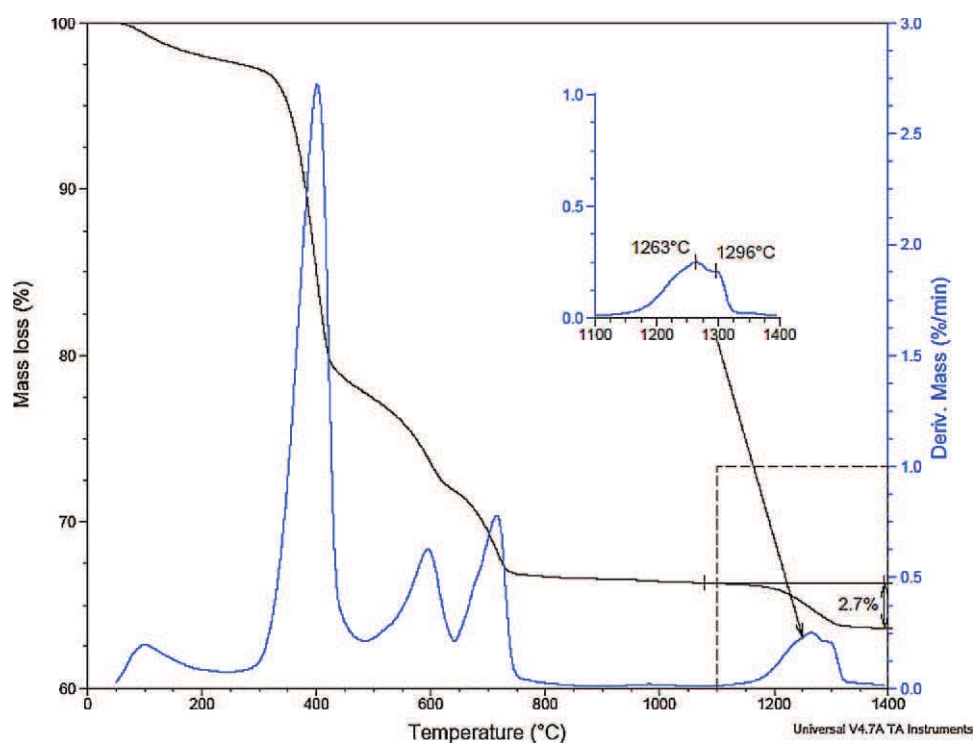


Fig. 8. TG-DTG curves of thermal decomposition of LG-MH up to 1400 °C in air atmosphere.

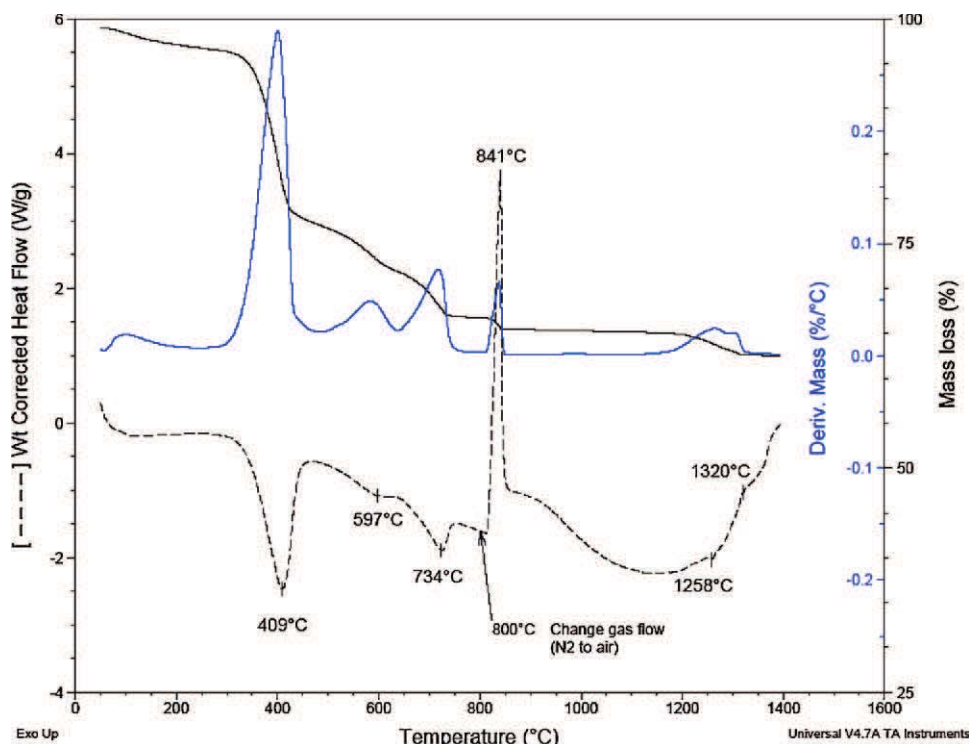


Fig. 9. TG-DTG-DSC curves of thermal decomposition of LG-MH up to 1400 °C. Change of the gas flow control at 800 °C (N₂ to air).

which is consistent with the results obtained by other author using a wide variety of organic solvents [14].

Fig. 7 depicts the powder X-ray diffraction patterns of a LG-MH sample at different temperatures. In the figure, only the XRD patterns obtained at significant temperatures are shown. However, as each XRD pattern was collected using an isothermal procedure (see Section 2.2.), the crystalline phases determined at each temperature were not necessary the same as those established in the TGA-DTG curves. For example, the Mg(OH)₂ and MgCO₃·CaCO₃ were not identified by XRD at 375 °C and 560 °C, respectively. The presence should be noted of anhydrite (CaSO₄) from 540 °C, whose main peak appears at $2\theta = 25.5^\circ$ and minor peaks appear at $2\theta = 30.3^\circ$, 36.0° , 39.6° and 51.1° , coinciding with the extinction of CaCO₃.

The sulphation of CaCO₃ has been widely studied by other authors [15–17] as a conventional and economically feasible method for removing sulphur dioxide (SO₂) from various industrial processes. If the decarbonation of CaCO₃ to form CaO takes place before reacting with SO₂, the process is often called an indirect sulphation reaction; whereas if the decarbonation of CaCO₃ does not take place the SO₂ may react directly with limestone and the process is called direct sulphation reaction and is expressed according to the following reactions [18]:



The chemistry involved in Eq. (4) needs an excess of O₂ or the presence of some catalysts, then the SO₂ can be converted to SO₃ [16]. Furthermore, the presence of MgCO₃ in relatively high concentrations such as in LG-MH, significantly promote the sulphation reaction [19].

In the thermal decomposition of LG-MH, the direct sulphation of CaCO₃ to form CaSO₄ would explain the differences in mass loss obtained as a function of the gas flow used. Thus, whereas in N₂ atmosphere the thermal decomposition of LG-MH involves the decarbonation of CaCO₃ (see Fig. 4) with a DTG peak centred at 924 °C, the anhydrite formed in air atmosphere does not decompose

below 1000 °C. To study the thermal decomposition of the anhydrite generated, a TGA up to 1400 °C (Fig. 8) was performed. The TGA curve shows a decomposition stage in the range of 1150–1350 °C with a mass loss of 2.7% that can be related to the conversion of CaSO₄ to CaO with the loss of sulphur trioxide (SO₃) gas. The DTG curve shows two peaks (1263 and 1296 °C) reported by other authors during the decomposition of calcium sulphate [20–22]. The first peak is related to the decomposition of α -CaSO₄; and the second one to the eutectic mixture of CaSO₄ and CaO. This percentage of SO₃ is very close to the amount determined by XRF (see Table 1), with the total content of sulphur in LG-MH at around 1%. However, given the percentage of CaCO₃ (6.6%), calculated from the mass loss of LG-MH in N₂ atmosphere (see Fig. 4), it can be concluded that the amount of sulphur is not enough to sulphate all calcite contained in the by-product. Under this assumption, other metal oxide acids formed during combustion of petroleum coke react with calcium carbonate to form the corresponding calcium oxyanions, e.g. calcium vanadate or calcium nitrate [23,24].

However, the TGA-DTG curves obtained up to 1400 °C in N₂ atmosphere, show no mass loss in the 1000–1400 °C range, which confirms that CaSO₄ only form in air atmosphere [16,17]. Nevertheless, the change of gas flow and the introduction of air at 800 °C during the thermal decomposition of LG-MH in N₂ atmosphere (Fig. 9) show a narrow exothermic peak, which is related to the combustion of char and non volatile matter generated during the pyrolysis of petcoke and still remaining with the LG-MH particles. At this temperature, the SO₃ formed in the combustion reacts with CaCO₃ to form anhydrite, which decomposes later.

4. Conclusions

The thermal analysis of LG-MH shows an important mass loss due to the endothermic reactions that take place during its decomposition. This thermal behaviour means that this by-product could be used as filler in flame retardant polymers or as aggregate in mortars used for passive fire protection.

However, it has been also determined that the thermal decomposition of LG-MH in air atmosphere presents an exothermic peak due to the presence of small amounts of petcoke or char collected with LG-MH. A large exothermic heat is released due to the desulphurisation of petcoke or char under combustion conditions. The sulphur trioxide generated with the excess of oxygen reacts directly with the CaCO_3 to produce CaSO_4 , which decomposes at temperatures above 1150°C . These events were not observed in the thermal decomposition of LG-MH in N_2 atmosphere because the desulphurisation of petcoke (or char) and direct sulphation of CaCO_3 do not take place. In this case, the thermal decomposition of CaCO_3 was observed.

The exothermic peak has no impact on the effectiveness of LG-MH used as flame-retardant filler, because the petcoke or char combustion occurs at temperatures greater than the ignition temperature of most polymers. However, the effectiveness of LG-MH used as aggregate in mortars for passive fire protection may be affected by the combustion heat of the petcoke or char collected with the LG-MH. Since the petcoke or char particles cannot be removed by solvent extraction processes, the exothermic heat could be compensated for by adding other aggregates, whose endothermic decomposition takes place in the same temperature range, e.g. natural magnesite.

Acknowledgements

The authors would like to thank Magnesitas Navarras S.A., the Spanish Ministry of Science and Innovation (project FIS2009-13360-C03-03) and the Generalitat of Catalonia (project 2009SGR878) for supporting and financing this research project.

References

- [1] R.N. Rotheron, *Particulate-Filled Polymer Composites*, second ed., Rapra Technology Limited, Shrewsbury, UK, 2003.
- [2] R.N. Rotheron, P.R. Hornsby, Flame retardant effects of magnesium hydroxide, *Polym. Degrad. Stabil.* 54 (1996) 383–385.
- [3] J. Zhang, X. Wang, F. Zhang, A.R. Horrocks, Estimation of heat release rate for polymer-filler composites by cone calorimetry, *Polym. Test.* 23 (2004) 225–230.
- [4] M. Sain, S.H. Park, F. Suhara, S. Law, Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide, *Polym. Degrad. Stabil.* 83 (2004) 363–367.
- [5] D.T.Y. Chen, P.H. Fong, Thermal analysis of magnesium hydroxide, *J. Thermal. Anal.* 12 (1977) 5–13.
- [6] L.A. Hollingbery, T.R. Hull, The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite—a review, *Thermochim. Acta* 509 (2010) 1–11.
- [7] A.I. Fernández, L. Haurie, J. Formosa, J.M. Chimenos, M. Antunes, J.I. Velasco, Characterization of poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) filled with low grade magnesium hydroxide, *Polym. Degrad. Stabil.* 94 (2009) 57–60.
- [8] J.M. Chimenos, A.I. Fernández, F. Espiell, M. Segarra, J. Formosa, J.I. Velasco, Magnesium mineral composition for use in polymeric matrices, *ES 2 288 421 B1*. (2006) (written in Spanish).
- [9] J. Formosa, L. Haurie, J.M. Chimenos, A.M. Lacasta, J.R. Rosell, Comparative study of magnesium by-products and vermiculite formulations to obtain fire resistant mortars, *Mater. Sci. Forum* 587–588 (2008) 898–902.
- [10] J. Formosa, J.M. Chimenos, A.M. Lacasta, L. Haurie, J.R. Rosell, Novel fire-proof mortars formulated with magnesium by-products, *Cement Concrete Res.* 41 (2011) 191–196.
- [11] L.F. Vilches, C. Fernández-Pereira, J. Olivares del Valle, M.A. Rodríguez-Piñero, J. Vale, Development of new fire-proof products made from coal fly ash: the CEFYR project, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2002) 361–366.
- [12] L.F. Vilches, C. Fernández-Pereira, J. Olivares del Valle, J. Vale, Recycling potential of coal fly ash and titanium waste as new fireproof products, *Chem. Eng. J.* 95 (2003) 155–161.
- [13] L.F. Vilches, C. Leiva, J. Vale, J. Olivares, C. Fernández-Pereira, Fire resistance characteristics of plates containing a high biomass-ash proportion, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4824–4829.
- [14] H. Al-Haj-Ibrahim, B.I. Morsi, Desulfurization of petroleum cokes: a review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1840–1848.
- [15] K. Nahdi, F. Rouquerol, M.T. Ayadi, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dehydroxilation: A kinetic study by controlled rate thermal analysis (CRTA), *Solid State Sci.* 11 (2009) 1028–1034.
- [16] M.J.H. Snow, J.P. Longwell, A.F. Sarofim, Direct sulfation of calcium carbonate, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 268–273.
- [17] M.R. Hajaligol, J.P. Longwell, A.F. Sarofim, Analysis and modeling of the direct sulfation of CaCO_3 , *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 2203–2210.
- [18] G. Hu, K. Dam-Johansen, S. Wedel, J.P. Hansen, Review of the direct sulfation reaction of limestone, *Prog. Energy Combust. Sci.* 32 (2006) 386–407.
- [19] E. Alvarez, J.F. González, High pressure thermogravimetric analysis of the direct sulfation of Spanish calcium-based sorbents, *Fuel* 78 (1999) 341–348.
- [20] S. Arvelakis, P.A. Jensen, K. Dam-Johansen, Simultaneous thermal analysis (STA) on ash from high-alkali biomass, *Energy Fuels* 18 (2004) 1066–1076.
- [21] Netzsch. Technical Information. Building Materials. Gypsum (Calcium Sulfate Dihydrate). www.netzsch-thermal-analysis.com/download/009-2006-STA409PC-Inorganics-BuildingMaterials-Gypsum.42.pdf (revised in September 2010).
- [22] Y. Pelovski, V. Petkova, Mechanism and kinetics of inorganic sulphates decomposition, *J. Thermal Anal.* 49 (1997) 1227–1241.
- [23] E.J. Anthony, R.E. Talbot, L. Jia, D.L. Granatstein, Agglomeration and fouling in three industrial petroleum coke-fired CFBC boilers due to carbonation and sulfation, *Energy Fuels* 14 (2000) 1021–1027.
- [24] C. Ettarha, A.K. Galwey, Thermal analysis of anhydrous mixtures of calcium nitrate and selected metal oxides, *Thermochim. Acta* 61 (1995) 125–139.

Interaction between low-grade magnesium oxide and boric acid in chemically bonded phosphate ceramics formulation

J. Formosa^{a,b,*}, J.M. Chimenos^a, A.M. Lacasta^c, M. Niubó^{a,c}

^a *Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain*

^b *Departament de Construccions Arquitectòniques II, Universitat Politècnica de Catalunya, Av. Dr. Marañón 44-50, 08028 Barcelona, Spain*

^c *Departament de Física Aplicada, Universitat Politècnica de Catalunya, Av. Dr. Marañón 44-50, 08028 Barcelona, Spain*

Received 10 October 2011; received in revised form 4 November 2011; accepted 5 November 2011

Available online 11 November 2011

Abstract

A hard-burner low-grade MgO (LG-MgO) is used to formulate a chemically bonded phosphate ceramic (CBPC) instead of pure MgO. This by-product is 10 times cheaper than pure MgO. The use of this by-product reduces the cost of the final material and therefore an economical construction material could be obtained. This would reinforce the criteria of sustainability and recyclability. In addition, the inert phases contained on LG-MgO act like inorganic fillers, improving the mechanical properties of this CBPC, which can be considered as a mortar. A range from 55% to 65% of LG-MgO is studied, and boric acid is added in order to improve workability and setting times. Design of Experiments (DoEs) approach enabled the evaluation of the influence of each component and the interactions between them. According to the setting times and compressive strength results, a formulation range is proposed.

© 2011 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: C. Mechanical properties; D. MgO; E. Structural applications; Design of Experiments; Recycling

1. Introduction

Portland cement is the most widely used hydraulic cement in the world, because it covers a wide range of properties and possibilities and is an inexpensive material. However, in recent years other more specific types of cements have been developed, which are able to extend the range of work and their applications in other fields of technology. These types of newly developed cements include those known as chemically bonded ceramics (CBCs) [1]. CBCs are ceramic materials possessing certain characteristics of cement and thus can be considered as such. In general, CBCs are obtained from the acid–base chemical reaction into an aqueous phase between a metal cation and an oxoanion source. When phosphates are used as oxoanion raw material, the CBC becomes chemically bonded phosphate ceramic (CBPC). These CBPCs are frequently used as stabilizing agents [2] and/or for the

encapsulation of hazardous substances with a high potential for leaching [3–5] radioactive substance [6]. Moreover, CBPC presents very fast setting time and good mechanical properties; for this reason CBPCs can also be used as materials for the quick repair of concrete structures [7,8].

The phosphate binders are formed by an acid–base aqueous reaction between a divalent or trivalent oxide and an acid phosphate or phosphoric acid. In this reaction the metal oxide dissolves and reacts with the phosphate ions to form a phosphate gel as a precursor of the solid structure. The reaction slurry hardens rapidly at room temperature. It is possible to use different phosphates and metal oxides sources for the formation of cold-setting ceramics, e.g. potassium or ammonium phosphates and iron, magnesium, aluminium, zinc or calcium oxides. During the chemical curing process, the steps controlling the formation of CBPC are the dissolution and hydrolysis of metal oxides. However, the setting rates can be controlled by a suitable selection of oxides [9]. It is known that the solubility of divalent metal oxides in acidic or neutral pHs is higher than trivalent metal oxides. Furthermore, the solubility needed to form CBPC is between these two metal oxides [10].

* Corresponding author at: Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metallúrgica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain. Tel.: +34 934 037244; fax: +34 934 035438.

E-mail address: joanformosa@ub.edu (J. Formosa).

Nomenclature

LG-MgO	low-grade MgO
CBPCs	chemically bonded phosphate ceramics
CBPC	chemically bonded phosphate ceramic
DoE	Design of Experiment
CBCs	chemically bonded ceramics
CBC	chemically bonded ceramic
MKP	mono potassium phosphate
HB	boric acid
LG	LG-MgO
IST	initial setting time
FST	final setting time
CS	compressive strength
HB/S	boric acid to solid ratio
F1	optimum formulation suggested number 1
F2	optimum formulation suggested number 2
F2	optimum formulation suggested number 3

It is thus reported in the literature that the aqueous reaction of magnesium oxide (MgO) with monopotassium phosphate (KH_2PO_4 ; MKP) results in the crystalline structure of K-struvite ($\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), which behaves as concrete and is frequently known as ceramicrete [10,11].

The use of highly reactive magnesium oxides, such as pure caustic MgO, results in very strong reactions that lead to the formation of precipitates without forming monolithic ceramics [9], and also decreases mechanical properties of these materials. However, the setting time of the magnesium CBPC may be improved by reducing the dissolution rate of MgO by a prior calcination of this raw material [2,10,12].

The main drawback of K-struvite formation for possible use as solid waste cement or for repairing concrete structures is the high cost of raw materials, not to mention the costs arising from the calcination process for appropriate treatment of the MgO. These aspects have been widely studied and cited in the literature, and from the economic point of view it is considered preferable to use setting retardants such as boric acid (H_3BO_3 , HB) rather than pre-calcined MgO [13,14]. The economic factor should therefore be taken into consideration when using this CBPC.

Nevertheless, it is possible to use less expensive sources of magnesium oxide; for example, the use of low-grade MgO (LG-MgO) as raw material could be a feasible alternative because LG-MgO is 10 times cheaper than pure MgO. LG-MgO, an industrial by-product obtained during the calcination of natural magnesite, has been used by the same authors with very promising results for the removal and recovery of phosphates and ammonium contained in high strength wastewater [15,16]. In these case studies the presence of struvite ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and newberyite ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) were respectively identified in the precipitates obtained. Moreover, the use of an industrial by-product may reduce the cost of the final product and provide a competitive alternative to commonly used mortar cements, while reinforcing criteria of sustainability and recyclability.

The use of a heavily calcined magnesite by-product ($\approx 1200^\circ\text{C}$) considerably reduces MgO reactivity and solubility and increases the setting time of the CBPC. At the same time, costs arising from magnesite calcination are avoided. An earlier study carried out by the authors showed that the use of LG-MgO to obtain CBPC is feasible [17]. Very promising results were obtained, but an exhaustive study of some parameters controlling the acid–base reaction is necessary in order to improve the setting time, workability and physico-chemical properties. The accomplished objectives enable the use of the CBPC formulated with LG-MgO as a cheap material for repairing concrete structures or encapsulating hazardous waste, for example.

Several studies included the use of Design of Experiments (DoEs) in order to optimize the experimental procedure [18,19]. The main goal of the present paper is to evaluate the effect of LG-MgO and HB on the composite properties. The implementation of a factorial design model using Design of Experiments (DoEs) made possible to extract the maximum information of the experiments performed. Both factors were chosen (LG-MgO and HB) and their effects on the composite properties were quantified. Predictive theoretical mathematical models were determined for each response, allowing to estimate the composites behaviour as well as to find the adequate formulation from required properties.

2. Experimental procedure

The experimental procedure described below began with preliminary studies carried out by the authors [17]. Taking into account the MgO content and the low reactivity of the LG-MgO used in the CBPC formulation, a water to solid ratio (W/S) and a weight proportion range of MKP and LG-MgO were established. Although the results obtained were promising, and proved to be even better than those using pure MgO [11], the mixtures formulated with LG-MgO still showed short setting times and poor workability. In accordance with these results, in the present work, the addition of HB in order to extend the setting time and improve workability has been studied and evaluated using DoE.

2.1. Design of Experiments

Usually the effect of mineral filler addition on the blend has been analyzed individually, by a “trial and error” approach. The DoE technique helps to verify whether or not there is a synergistic effect between the variables on the final properties of the composite or parameters affecting its manufacturing [20,21]. The selected Design of Experiments was a response surface three level factorial plan for two variables. The experimental procedure was created and analyzed with the “Design Expert 7.0” software.

LG-MgO concentration (referred as LG in DoE mortar formulation) was varied from 55 to 65 wt% versus MKP. HB was added from 0 to 3 wt%, where HB percentage refers to the weight of the solid mixture of MKP and LG-MgO, and is considered as an extra addition to the mortar formulations. The

Table 1
CBPC compositions tested.

Reference	Solid (S)		HB/S (%)
	LG-MgO (%)	MKP (%)	
55LG	55	45	0.00
55LG0.25HB	55	45	0.25
55LG0.50HB	55	45	0.50
55LG0.75HB	55	45	0.75
55LG1HB	55	45	1.00
55LG2HB	55	45	2.00
55LG3HB	55	45	3.00
60LG	60	40	0.00
60LG0.25HB	60	40	0.25
60LG0.50HB	60	40	0.50
60LG0.75HB	60	40	0.75
60LG1HB	60	40	1.00
60LG2HB	60	40	2.00
60LG3HB	60	40	3.00
65LG	65	35	0.00
65LG0.25HB	65	35	0.25
65LG0.50HB	65	35	0.50
65LG0.75HB	65	35	0.75
65LG1HB	65	35	1.00
65LG2HB	65	35	2.00
65LG3HB	65	35	3.00

formulations tested are shown in Table 1. Performing of the different runs must be random to minimize systematic and/or cumulative errors on the final results and the analysis of DoE results is based in the analysis of variance (ANOVA) [20]. In this case, p and F values have been used to interpret the obtained results. The p -value indicates whether the factor has a significant contribution to the model, represents the smallest level of significance that would lead to rejection of the null-hypothesis (i.e. there is no effect of the controllable factor on the response under investigation) while this hypothesis is true. A p -value lower than the level of significance ($\alpha = 0.05$) indicates significant contribution of the factor with a 95% of confidence. In other words, if a p -value in a test for the significance of a certain factor is smaller than 0.05, this factor is considered statistically significant at $\alpha = 0.05$ level of significance. The F value is defined as the ratio of the Model SS/Residual SS, where Model SS and residual SS are referred to the regression and error sum of squares respectively. Large F values indicate significant contribution while small values denote that the variance could be affected by noise.

2.2. Materials

The low-grade magnesium oxide (LG-MgO) is supplied by Magnesitas Navarras S.A. based in Navarra (Spain). This LG-MgO is derived from the calcination of natural magnesite in rotary kiln at 1100 °C. It is a by-product collected as cyclone dust in the fabric filters from the air pollution control system. Around 100 kg of LG-MgO was taken from various stockpiles. The sample was previously homogenized, quartered to a 1/16 split and dried in an oven at 105 °C for 24 h in order to obtain a representative sub-sample of about 500 g for physical and chemical characterization.

The source of phosphate employed for this study is mono potassium phosphate (MKP), KH_2PO_4 , food grade, which is commonly used as a fertilizer. A boric acid, Optibor[®] technical grade (HB), H_3BO_3 , supplied by Borax España, S.A. (Castellón, Spain), was also used as a setting time retardant.

2.3. LG-MgO physico-chemical characterization

LG-MgO was analyzed by X-ray fluorescence (XRF) using a Philips PW2400 X-ray sequential spectrophotometer to elucidate major and minor elements. X-ray diffraction (XRD) was performed in a Bragg–Brentano Siemens D-500 powder diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation in order to determine the crystalline phases. Particle size distribution was obtained with a laser analyser Beckman Coulter LS 13 320. Density was measured with a helium pycnometer and the specific surface area by the BET single point method with a Micromeritics porosimeter.

To quantify the carbonate phases contained in the LG-MgO, a thermogravimetric analysis (TGA) was employed to evaluate the thermal decomposition in nitrogen atmosphere (100 mL min^{-1}) up to 1000 °C using a TA Instruments SDT Q600 Simultaneous TGA-DSC. It should be noted that the MgO contained in carbonated phases is not available to form CBPC and should not be taken into account to determine the MgO/MKP weight ratio.

Finally, a citric acid test was performed in order to evaluate MgO reactivity. The citric acid activity test is designed for determining the reactivity of MgO by acid neutralization using phenolphthalein as indicator. The magnesia activity time is the time elapsed between the addition of acid and the formation of a reddish colour [22]. Acid neutralization values of less than 60 s are used to define highly reactive (soft-burnt) MgO. Medium reactive MgO gives a measurement between 180 and 300 s, while a low reactivity MgO (hard-burnt) gives a value of greater than 600 s and a dead-burnt MgO value greater than 900 s [23].

2.4. Chemically bonded phosphate cements formulation and preparation

An earlier study [17] showed that, as a consequence of the low grade, reactivity and particle size distribution of the magnesia by-product (see Section 3.1), the LG-MgO/MKP weight ratio should be roughly that of the reversed ratio described in the literature for pure MgO (23/77). For these LG-MgO/MKP formulations, a water to solid (W/S) ratio of 0.24 showed the normal consistency determined by the standard EN 196-3. It is known that the excess of water is not chemically bound within the hardened cement, leaving a porous structure during curing period, and, consequently, poor mechanical properties [24].

Thus, in all the experimental series in the present research work, the W/S ratio was fixed at 0.24. Accordingly, the CBPC was prepared as a mixture of the different solid reagents in weight and then the kneading water was added. All mixtures were stirred with a hand-drill for 4 min. Formulations with different amounts of LG-MgO and MKP around the weight

ratio (60/40) were considered in order to determine an optimum proportion. Likewise, different amounts of HB were added in order to extend the setting time and improve workability. In all cases, initial and final setting times and soundness were measured by the Vicat method (EN 196-3). The composition of the different mixtures, as is commented above, is summarized in Table 1.

The resulting CBPC wet formulation was cast in prismatic moulds with dimensions of 40 mm × 40 mm × 160 mm to perform mechanical properties. Specimens were left in their moulds for 24 h in a curing chamber at a constant temperature of 20 ± 2 °C and a relative humidity of 95%, and the unmolded mortars were further allowed to cure in the same conditions up to different ages (1, 7 and 28 days, respectively).

2.5. Testing procedures

For all formulations the initial and final setting time of the mixtures were measured with a manual Vicat needle apparatus, following the standard EN 196-3. The three-point flexural tensile strength and the compressive strength tests were performed in a mechanical testing machine Incotecnic MUTC-200, at a loading rate of 5 kg s^{-1} according to standard EN 196-1. In order to study the effect of the curing time on the mechanical properties, three different curing times (1, 7 and 28 days) were considered. Before testing mechanical properties, specimens were left in the oven for 4 h at 60 °C and then 2 h at room temperature.

2.6. Cement structure characterization

Some specimens showing good mechanical results and workability were characterized to determine the structure of the material formed. Thus, XRD patterns were obtained to determine the crystalline phases and the occurrence of chemically bonded magnesium phosphates. Likewise, the cement microstructure of the same formulations was studied by SEM-EDS backscattering mode (EBSD) using a Leica Cambridge Stereoscan S360. Semi-quantitative X-ray analyses were performed in order to determine both the most interesting elements in a specimen and a rough measure of their abundance, especially as trends across a sample. The X-ray maps were generated using the abundance of an element as the intensity of the image, showing the distribution of the specified elements. Moreover, line-scan profiles were also collected, which enabled the abundance of an element with distance along a specified line to be plotted. This is especially helpful for examining concentration gradients within a sample.

3. Results and discussion

3.1. LG-MgO characterization

Characterization of the LG-MgO was carried out by means of the different techniques described in Section 2.3. The chemical composition obtained from XRF is given in Table 2 for each determined element as the most stable corresponding

Table 2

Physicochemical characterization of LG-MgO.

	LG-MgO (%)
MgO	63.66
CaO	9.91
SiO ₂	2.04
Fe ₂ O ₃	2.42
SO ₃	4.10
Al ₂ O ₃	0.22
K ₂ O	0.27
V ₂ O ₅	0.15
MnO	0.13
Loss of ignition (LOI)	16.96
Density (g cm^{-3})	3.2
Specific surface ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	10.4

LOI: loss of ignition (1100 °C).

oxide. As expected, magnesium turns out to be the main element content in LG-MgO. The presence of calcium and silica should also be noted. The diffraction pattern of the magnesium by-product (Fig. 1) shows periclase –MgO– as the major phase and unburned magnesite –MgCO₃– as a minor one, as well as dolomite –MgCO₃·CaCO₃–, quartz –SiO₂– and calcite (or aragonite) –CaCO₃–, which occurs in natural magnesite, and lime –CaO– and anhydrite –CaSO₄– generated during the calcination of dolomite [25].

Fig. 2 shows the thermal decomposition up to 1000 °C of LG-MgO in nitrogen atmosphere. The TG curve shows a total mass loss of about 17.0%, which is very close to the LOI determined by XRF (see Table 2). This total mass loss takes place in five consecutive stages [25]. The mass loss below 200 °C corresponds to the release of the moisture content and water absorbed into the pores of the LG-MgO. The second stage corresponds to the thermal dehydroxylation of Mg(OH)₂. The mass loss in the range of 450–625 °C is due to the decarbonation of MgCO₃. The fourth stage in the range of 625–757 °C is attributed to the thermal decomposition of MgCO₃·CaCO₃. The last stage in the range of 757–975 °C is due to decarbonation of CaCO₃ contained in the LG-MgO.

According to the mass loss attributed to the decarbonation of MgCO₃ and MgCO₃·CaCO₃, it is possible to determine the content of MgO in these carbonated phases (4.61% and 1.55%, respectively). Hence, taking into account the total percentage of

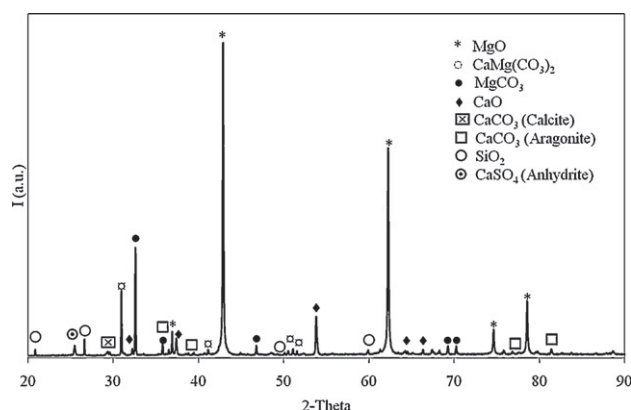


Fig. 1. X-ray pattern of LG-MgO.

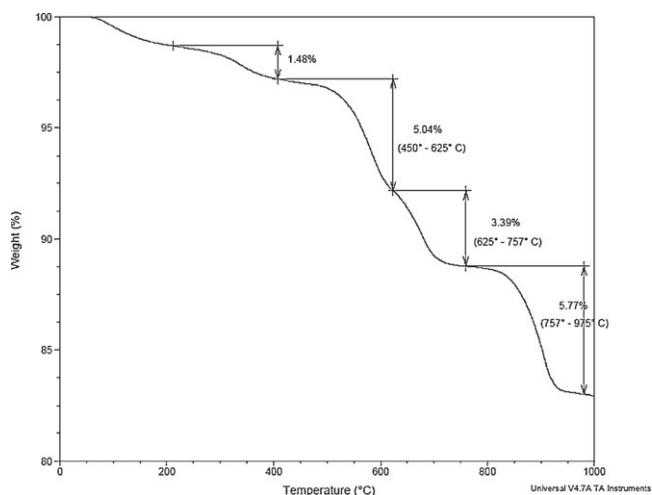


Fig. 2. TG curves of LG-MgO thermal decomposition up to 1000 °C in nitrogen atmosphere.

MgO determined by XRF (see Table 2) and the content of this MgO in the carbonated phases, the MgO available to form the CBPC formulated with LG-MgO is approximately 57.50%.

A low specific BET surface area value (see Table 2) compared with commercial pure caustic magnesia [9,12] should be noted. This fact may be explained by the greater sintering degree that takes place during the calcination process of natural magnesite. By increasing the temperature or calcination time, the crystalline imperfections decrease, and as a consequence so does the activity of the magnesia.

The low specific surface area of the LG-MgO agrees with the high value obtained in the citric acid activity test, whose results were greater than 780 ± 35 s. According to these values, the LG-MgO tested should be termed “hard-burned” magnesia. However, it should be noted that the content of CaO in the LG-MgO is about 2.57% (determined from the total CaO content and the TG analysis), which is also involved in the neutralization of acid and shows a higher reactivity than MgO.

Particle size distributions are given in Table 3, expressed as the accumulative fraction smaller than the particle size (d_x). Table 3 also shows the particle size distribution of MKP. The particle size distribution is an important parameter in the mortar industry due to its influence on the mechanical properties and rate of dissolution of these reagents. As may be observed, the particle size of MKP is greater than LG-MgO used in the formulation of CBPC. However, it should be taken into account that whereas MKP is a water soluble phase, LG-MgO shows lower reactivity and remains roughly insoluble (see below).

Table 3
Particle size distributions.

Parameter (μm)	LG-MgO	MKP
d_{90}	106	707
d_{50}	34	331
d_{10}	2	163

3.2. CBPC. Physical and mechanical characterization

In every case the models obtained were statistically significant with large F values (14.38 for initial setting time and 22.30 for final setting time) and small probabilities of them being originated by noise. Statistical analysis of initial and final setting time values reveals that the factors under investigation (LG and HB) had a significant influence as main effects on this response. Mortar samples were prepared as described in Section 2.4, according to the formulations given in Table 1, and Table 4 shows the results obtained for the formulations tested. However, taking into account the MgO content available in the LG-MgO (see Section 3.1), the molar ratio MgO/MKP ranged from 1.9 to 4.5, which is approximately 1.3–3.1 times greater than the molar ratio described in the bibliography for CBPC formulated with pure MgO [11]. However, the cement paste formulated using 50% of LG-MgO (50LG) gave rise to the formation of precipitates without forming a homogeneous paste. Therefore 50LG dosages were discarded in the present study. Dosages with a 70% of LG-MgO were also carried out and subsequently discarded due to a depletion of the mechanical properties. See Table 5 where the standard analysis of variance (ANOVA) was performed for initial and final setting time.

Figs. 3 and 4 show the initial and final setting time values surface plot. As mentioned above, to enhance the implementation of the CBPC it is necessary improve the setting time in order to increase the workability of this material. It is therefore important that the initial setting time be as high as possible, and in fact the final setting time differed very little from this. As can be observed in these figures, an increase of LG leads in a diminution of the initial setting time (p -value = 0.0024) and final setting time (p -value = 0.002), this effect is due to the acceleration of the acid–base, therefore the mortars set faster. An increase in HB percentage leads to an increase both the initial (p -value < 0.0001) and the final setting times (p -value < 0.0001). If both LG and HB are increased together the

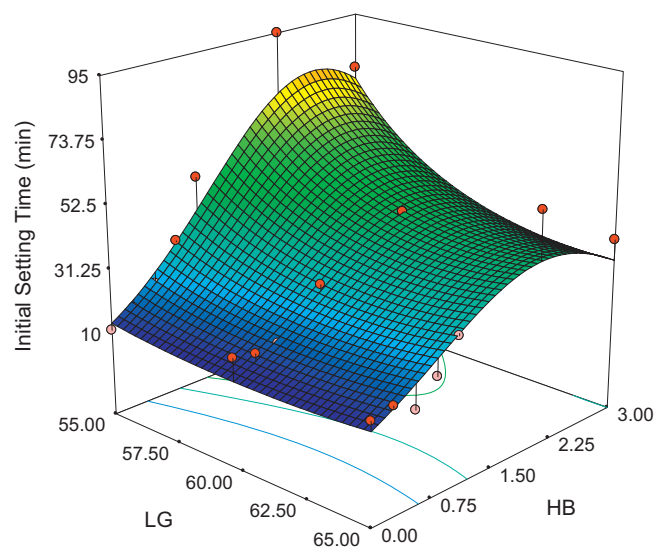


Fig. 3. Surface plot of the initial setting time as a function of LG and HB.

Table 4
Experimental results of the formulations tested.

Reference	Initial setting time (min)	Final setting time (min)	CS 1 day (MPa)	CS 7 days (MPa)	CS 28 days (MPa)
55LG	11.00 ± 2.00	20.00 ± 2.00	36.29 ± 1.99	33.01 ± 3.38	23.67 ± 1.45
55LG0.25HB	16.00 ± 2.00	31.50 ± 2.00	31.60 ± 2.40	29.42 ± 3.20	27.43 ± 5.02
55LG0.50HB	21.75 ± 2.00	52.75 ± 2.00	24.23 ± 5.04	27.75 ± 2.41	25.56 ± 5.42
55LG0.75HB	34.00 ± 2.00	75.00 ± 2.00	29.01 ± 0.83	30.14 ± 2.10	25.26 ± 3.26
55LG1HB	53.50 ± 2.00	109.00 ± 2.00	7.97 ± 0.85	23.77 ± 2.27	26.79 ± 2.49
55LG2HB	95.00 ± 2.00	120.00 ± 2.00	1.10 ± 0.19	25.63 ± 2.62	27.06 ± 1.81
55LG3HB	76.00 ± 2.00	102.00 ± 2.00	1.08 ± 0.09	20.53 ± 1.25	24.10 ± 0.67
60LG	18.00 ± 2.00	32.00 ± 2.00	41.25 ± 3.56	39.86 ± 8.43	38.07 ± 4.41
60LG0.25HB	16.50 ± 2.00	32.00 ± 2.00	34.64 ± 3.49	40.72 ± 5.34	44.75 ± 3.59
60LG0.50HB	17.00 ± 2.00	34.00 ± 2.00	31.42 ± 4.20	32.96 ± 5.69	41.14 ± 3.31
60LG0.75HB	18.50 ± 2.00	35.50 ± 2.00	32.94 ± 3.50	35.25 ± 8.65	37.27 ± 1.80
60LG1HB	31.00 ± 2.00	65.50 ± 2.00	30.91 ± 1.90	28.22 ± 2.91	33.24 ± 1.31
60LG2HB	45.50 ± 2.00	81.00 ± 2.00	2.66 ± 0.23	37.63 ± 3.62	32.57 ± 5.44
60LG3HB	24.00 ± 2.00	60.00 ± 2.00	1.55 ± 0.10	27.92 ± 1.92	28.93 ± 2.05
65LG	15.50 ± 2.00	36.00 ± 2.00	32.08 ± 3.11	37.63 ± 3.62	38.01 ± 1.04
65LG0.25HB	17.00 ± 2.00	29.00 ± 2.00	35.04 ± 2.20	40.95 ± 2.83	51.09 ± 3.53
65LG0.50HB	12.50 ± 2.00	30.00 ± 2.00	27.26 ± 1.54	35.39 ± 3.90	41.61 ± 3.21
65LG0.75HB	20.00 ± 2.00	34.50 ± 2.00	41.46 ± 3.77	41.29 ± 2.65	52.95 ± 3.53
65LG1HB	30.00 ± 2.00	65.00 ± 2.00	25.25 ± 1.67	32.96 ± 1.98	40.07 ± 2.38
65LG2HB	59.50 ± 2.00	79.00 ± 2.00	2.77 ± 0.36	26.64 ± 1.02	27.65 ± 1.48
65LG3HB	40.00 ± 2.00	60.00 ± 2.00	1.62 ± 0.10	20.14 ± 1.62	21.19 ± 1.22

Table 5
ANOVA results for initial and final setting time.

Source	Degrees of freedom	Initial setting time			Final setting time		
		Sum of squares	Mean square	<i>p</i> -Value prob > <i>F</i>	Sum of squares	Mean square	<i>p</i> -Value prob > <i>F</i>
Model	5	8480.10	1696.02	<0.0001	16237.72	3247.54	<0.0001
LG	1	1446.57	1446.57	0.0024	2984.82	2984.82	0.0002
HB	1	5058.47	5058.47	<0.0001	8288.36	8288.36	<0.0001
LG-HB	1	681.80	681.80	0.0266	806.01	806.01	0.0296
LG ²	1	797.81	797.81	0.0176	760.91	760.91	0.0339
HB ²	1	1203.40	1203.40	0.0048	3717.16	3717.16	<0.0001
Residual	19	2240.99	117.95		2767.44	145.65	
Lack of fit	15	2240.99	149.40		2767.44	184.50	
Pure error	4	0.000	0.000		0.000	0.000	
Cor. total	24	10721.09			19005.16		

effect on the initial and final setting time response is found to be lower than that expected from the sum of each one separately. Hence, it can be concluded that there is a negative interaction between these two factors (*p*-value = 0.0266 for initial time and *p*-value = 0.0296 for final time). Boric acid forms a temporary coating of lünebergite $\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on the surface of oxide particles, which prevents the dissolution of magnesium oxide into the solution. As the oxide powder is mixed into the solution, the pH rises and the coating itself dissolves [24]. Thus, an improvement of workability was obtained when HB is added.

As can be observed in Figs. 3 and 4, the retarding setting time is higher when the LG/HB ratio is increased. Thus, for the addition of the same HB percentage, the increase in the setting time becomes more notable in a minor LG/HB ratio. The increase in the setting time takes place up to a maximum addition of about 2.0% of HB, and thereafter the setting time remains practically constant. An initial setting time greater than

20 min is assumed as a good workability. This behaviour is achieved with additions greater than 0.5% of HB in the mortar formulations.

All the results derived from the modification of any of the controllable variables can be translated into a predictive mathematical model. For the initial and final setting time results, the model can be written according to the following equations, corresponding to the mathematical models for initial setting time values (IST), and final setting time values (FST) respectively:

$$\begin{aligned} \text{IST} = & 1697.28 - 56.57\text{LG} + 125.98\text{HB} - 1.41\text{LG} \cdot \text{HB} \\ & + 0.47\text{LG}^2 - 8.76\text{HB}^2 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{FST} = & 1717.59 - 55.99\text{LG} + 157.47\text{HB} - 1.53\text{LG} \cdot \text{HB} \\ & + 0.46\text{LG}^2 - 15.38\text{HB}^2 \end{aligned} \quad (2)$$

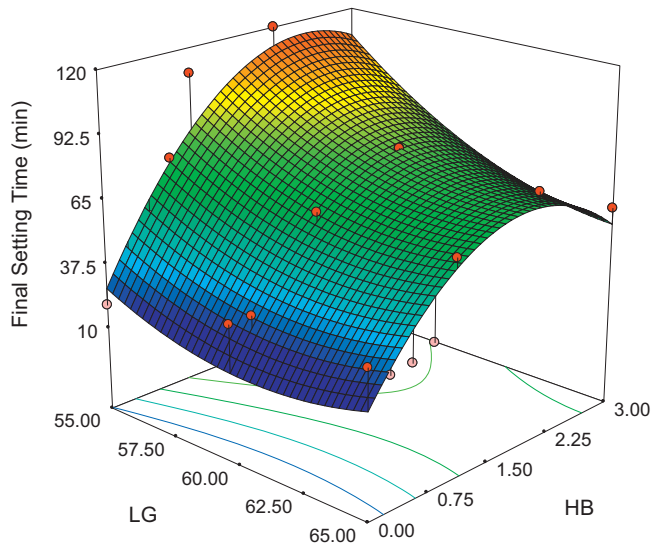


Fig. 4. Surface plot of the final setting time as a function of LG and HB.

This model can quantitatively predict the response within the operating range of controllable variables. It can also give some suitable formulations when a certain response is required. The model only incorporates the factors and interactions considered statistically significant. In both cases a surface quadratic model describes the system.

Figs. 5–7 show the mechanical compressive strength (CS) of the CBPC specimens after being cured for 1, 7 and 28 days, respectively. The ANOVA results were performed for each parameter and are summarized in Table 6. Statistical analysis of CS values at 1 day (Model F value = 96.38) reveals that the factor under investigation HB had a significant influence as main effects on this response (p -value < 0.0001). There are no interactions between factors. As can be observed in all these figures, the comparison of formulations without HB showed a slight increase of CS when the percentage of LG is also

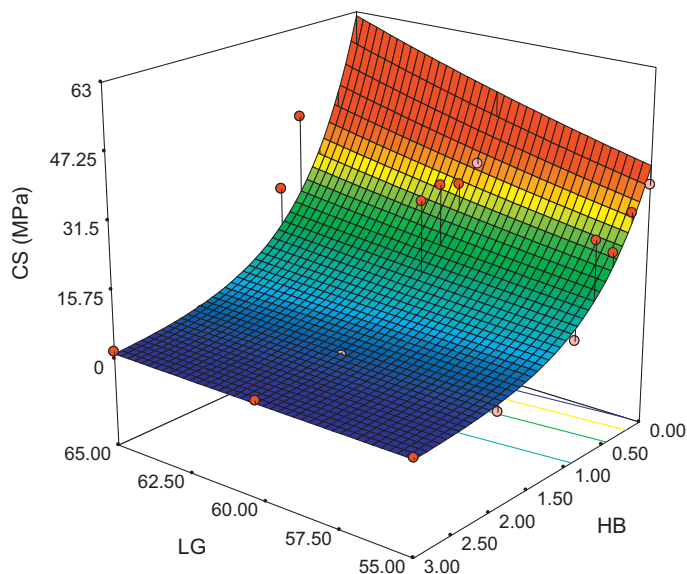


Fig. 5. Surface plot of the compressive strength at 1 day as a function of LG and HB.

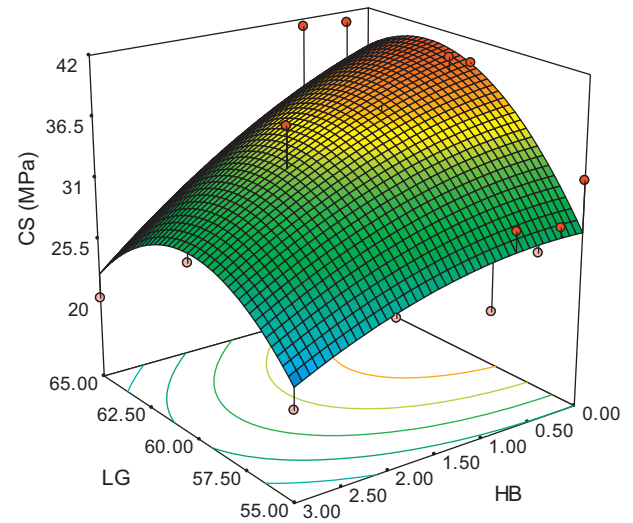


Fig. 6. Surface plot of the compressive strength at 7 days as a function of LG and HB.

increased at the same curing time. However, LG addition has no significance influence (p -value = 0.1052) in compressive values at 1 day as can be seen in Fig. 5. On the other hand, formulations with an HB/S ratio greater than 1.0% show the worst CS values, which is in accordance with that described in Ref. [9]. Thus, as can be seen in Fig. 5, the formulations with high amounts of HB showed weak CS when the curing time was 1 day. This fact is remarkable in the formulations with low content of LG, whose CS fell sharply with an increasing addition of HB. However, formulations with high content of LG showed a marked decrease in CS only when the addition of HB was higher than 1.0%. Accordingly, it is concluded that the addition of large amounts of HB requires more time to harden sufficiently.

Statistical analysis of CS values at 7 days (Model F value = 8.16) reveals that the factors under investigation LG

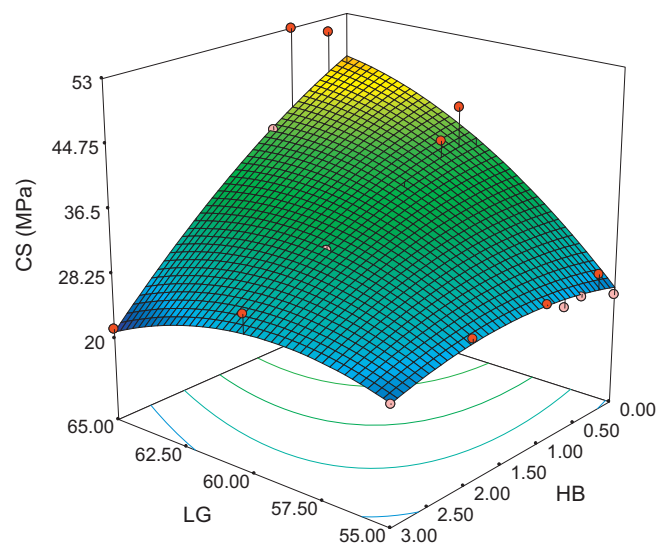


Fig. 7. Surface plot of the compressive strength at 28 days as a function of LG and HB.

Table 6
ANOVA results for CS at 1, 7 and 28 days.

Source	Degrees of freedom	CS at 1 day			Degrees of freedom	CS at 7 days			CS at 28 days		
		Sum of squares	Mean square	<i>p</i> -Value prob > <i>F</i>		Sum of squares	Mean square	<i>p</i> -Value prob > <i>F</i>	Sum of squares	Mean square	<i>p</i> -Value prob > <i>F</i>
Model	2	41.59	20.80	<0.0001	5	664.82	132.96	0.0003	1369.94	273.99	<0.0001
LG	1	0.62	0.62	0.1052	1	72.50	72.50	0.0484	268.96	268.96	0.0007
HB	1	40.98	40.98	<0.0001	1	304.65	304.65	0.0004	449.62	449.62	<0.0001
LG-HB					1	38.18	38.18	0.1423	253.27	253.27	0.0010
LG ²	1				1	232.16	232.16	0.0013	90.21	90.21	0.0314
HB ²	1				1	9.65	9.65	0.4509	18.15	18.15	0.3102
Residual	22	4.75	0.22		19	309.58	16.29		317.31	16.70	
Lack of fit	18	4.75	0.26		15	309.58	20.64		317.31	21.15	
Pure error	4	0.000	0.000		4	0.000	0.000		0.000	0.000	
Cor. total	24	46.34			24	974.40			1687.25		

(*p*-value = 0.0484) and HB (*p*-value = 0.0004) had a significant influence as main effects on this response. After 7 days of curing (Fig. 6), the samples containing large amounts of HB (i.e. HB/S ratios of 2.0–3.0%) did not show such a sharp decrease as in CS, although a slight decrease in the mechanical property was observed according to the amount of HB added. The best mechanical properties are obtained with low HB content and 60% of LG. For specimens formulated with 60% or 65% of LG, the CS did not show great differences between those pastes cured for 1 or 7 days, which are from 30 to 40 MPa. The same conclusion may be drawn for all specimens cured for 28 days (Fig. 7).

Statistical experimental results for the analysis of CS values at 28 (with Model *F* value = 16.41) days reveals that the factors under investigation LG and HB had a significant influence as main effects on this response (*p*-values = 0.0007 and <0.0001 respectively), in addition it is found an interaction between factors LG and HB (*p*-value = 0.001), when they are added together lower results of CS are obtained. Those results were very similar to those shown in Fig. 6. These CS values are higher than those described in the literature for CBPC formulated with pure caustic MgO calcined at high temperatures (Cericrete[®], 23 MPa), and are within the range of results obtained for the magnesium CBPC formulated with inorganic fillers (e.g. fly ash, 15–83 MPa) [10,11].

In general, the specimens 60LG with different HB percentage present similar CS properties at 1 day and 7 days, and remain less affected when HB is increased. Likewise, in addition to the high CS, the experimental series formulated with

60% of LG showed a lower dispersion of values, and the profile of the curve shows a clear trend according to the addition of HB, which can be attributed to the greater homogeneity of the material.

The mathematical models for compressive strength values (at 1, 7 and 28 days) are shown in the following equations, respectively:

$$\text{Ln (CS (1 day))} = 1.40 + 0.04\text{LG} - 1.32\text{HB} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{CS (7 days)} = & -933.27 + 31.43\text{LG} + 18.72\text{HB} \\ & - 0.33\text{LG} \cdot \text{HB} - 0.25\text{LG}^2 - 0.78\text{HB}^2 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{CS (28 days)} = & -664.15 + 21.22\text{LG} + 50.39\text{HB} \\ & - 0.86\text{LG} \cdot \text{HB} - 0.15\text{LG}^2 - 1.08\text{HB}^2 \end{aligned} \quad (5)$$

For equation corresponding to CS at 1 day a data transformation has been applied to improve the predictive model, a response surface linear model describes the overall system and in the rest of cases a surface quadratic model explains the system.

On the basis of the statistical analysis presented above, numerical optimization was performed in order to obtain the optimal composition of the CBPC formulated with LG-MgO. The basic concept of optimization means a compromise in some values in order to reach higher values in others. The properties with respect to which this optimization was performed were chosen as maximal compressive strength at 7 and 28 days, assuming that mechanical properties at 1 day

Table 7
Optimization target for factors and responses and suggested formulations.

Name	Goal	Upper limit	Lower limit	F1	F2	F3
LG	In range	55	65	62.5	61.9	58.4
HB	In range	0	3	0.57	0.64	0.52
Setting time initial (min)	In range	20	30	20.00	21.02	20.00
Setting time final (min)	In range	25	45	42.19	45.00	45.00
CS 1 day (MPa)	In range	1.08	41.45	26.52	23.43	23.71
CS 7 days (MPa)	Maximize	20.13	41.28	39.15	39.21	36.99
CS 28 days (MPa)	Maximize	21.19	52.94	42.37	41.30	35.73

will evolve and an adequate range of setting times in order to guarantee an acceptable workability. The goal for each response is shown in Table 7; based on the mentioned criteria three optimum formulations suggested by the model, F1, F2 and F3 are shown in the same table.

3.3. CBPC. Structural characterization

A representative number of the specimens used in the compressive strength tests were examined after fracture using XRD and SEM, in order to provide information on micro-structure.

The diffraction pattern of all CBPC specimens formulated with LG-MgO (e.g. Fig. 8) shows K-struvite $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as major crystalline phase, as well as magnesite, dolomite, quartz, calcite, anhydrite and periclase magnesium oxide. It should be noted that stable phases contained in the LG-MgO did not react and remain unchanged. The presence of arcanite K_2SO_4 should also be noted, which is formed from the excess potassium that has not reacted during the formation of K-struvite. Likewise, one may also conclude that K-struvite was the sole magnesium phosphate formed, and no other crystalline phases as such bobierite $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ or newberyite $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were identified. However, no presence of lunebergite or any other boron-magnesium crystalline phase

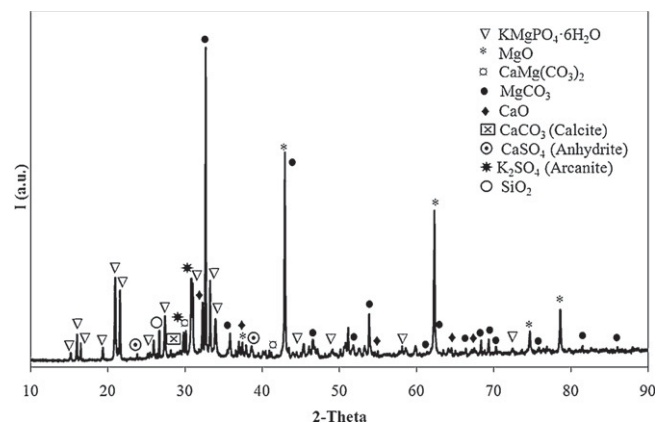


Fig. 8. X-ray pattern of CBPC formulated with LG-MgO. 60LG3H curing for 28 days.

was identified, unlike what has been described in the literature for similar HB/S ratios [9,11]. In this case, lunebergite can be dissolved before the setting age studied or be rendered totally X-ray amorphous.

Fig. 9 shows the SEM micrograph of the fractured surface of a CBPC formulated with LG-MgO (60LG) and carbon coated. The micrograph shows a material consisting of particles embedded in a K-struvite matrix. The fracture surface of the

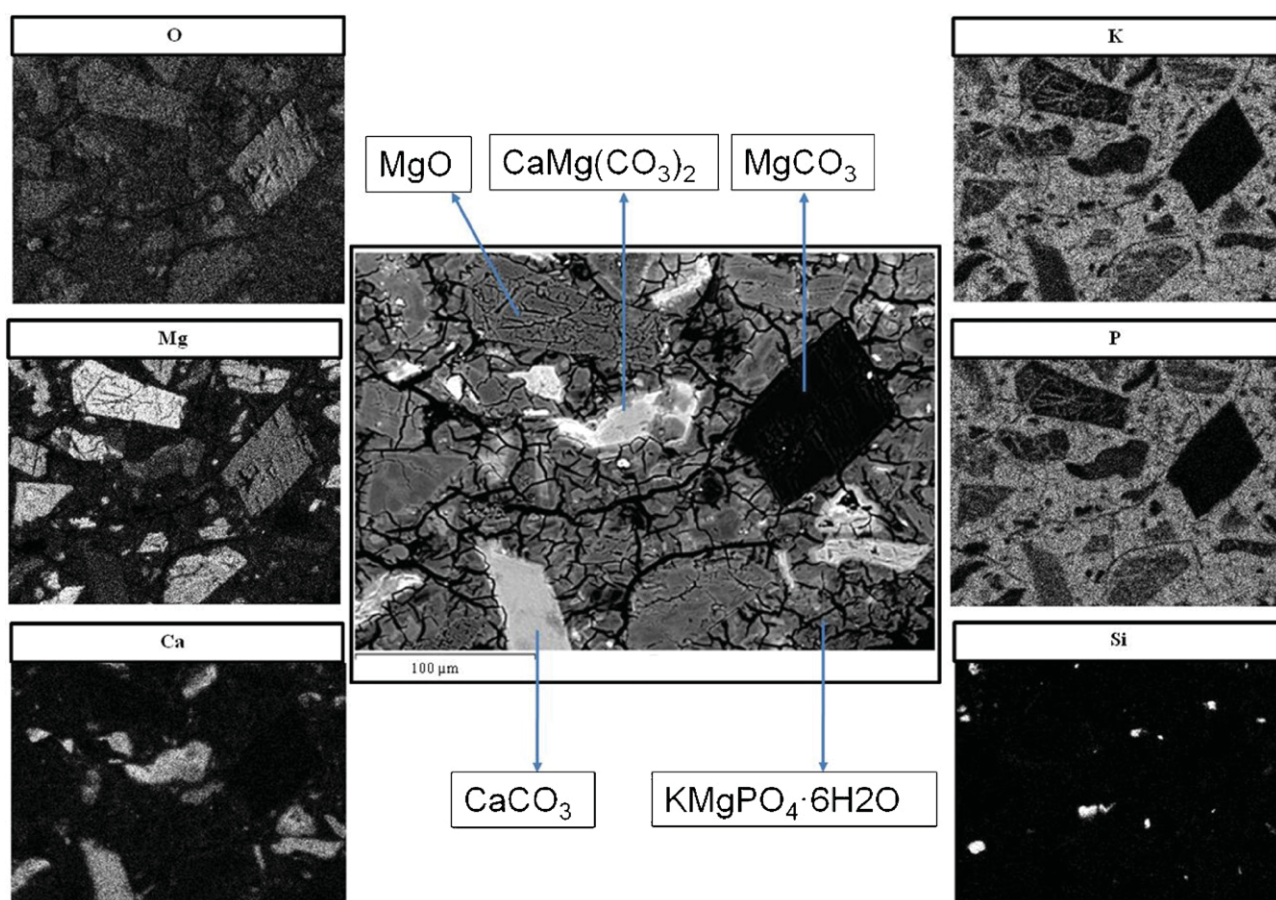


Fig. 9. SEM micrograph of fractured surface of a CBPC specimen formulated with LG-MgO (60LG). EDS X-ray maps of O, Mg, Ca, K, P and Si. 60LG cured for 28 days.

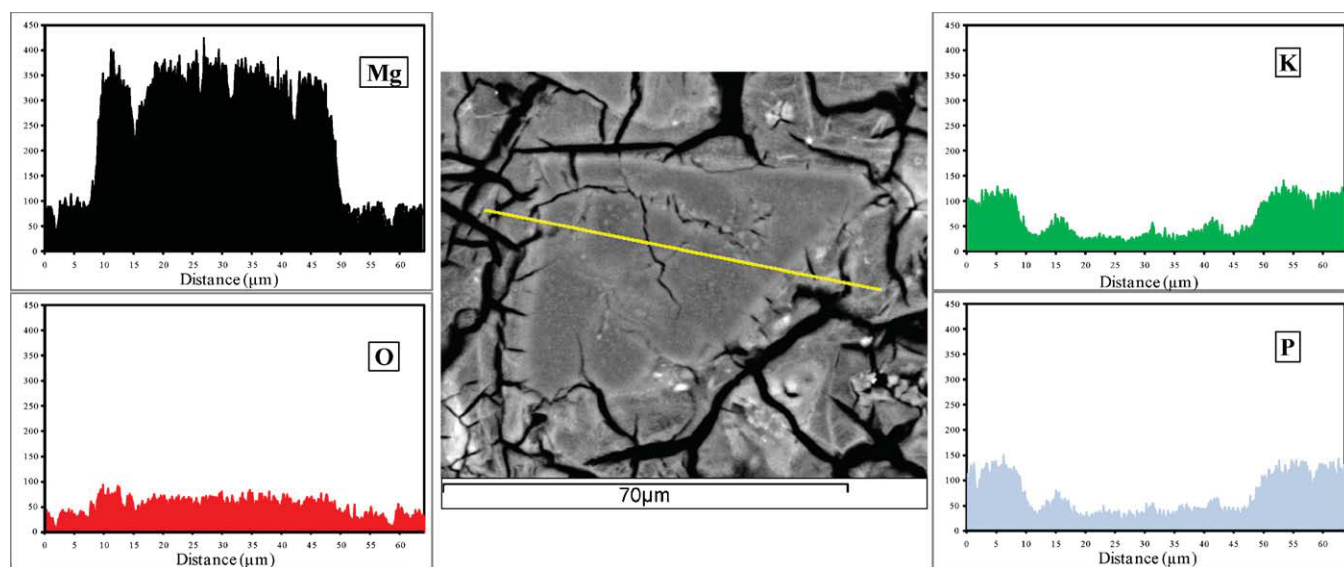


Fig. 10. EDS linescan of a particle of periclase embedded into K-struvite matrix. 60LG cured for 28 days.

binder phase is relatively dense and becomes rough, showing a high degree of microcracking, which indicates that higher levels of stress and strain occurred during fracture [26].

The semi-quantitative X-ray mappings in Fig. 9 show the elemental distribution and location of O, Mg, Ca, K, P and Si in the cement. These maps confirm the previous identification made by XRD. Thus, from the relative abundance of the elements and taking into account the crystalline phases determined by XRD, magnesite, dolomite, quartz and periclase particles were observed and located in the K-struvite matrix. When the reactivity and solubility of magnesia are very low and the particle is non-porous, the reaction begins on the outside of the particle and moves towards the centre, proceeding via a non-reacted core model. In this case, the unreacted nucleus remains unchanged and becomes a filler particle.

The angular and rough particles are randomly distributed in the matrix as a fine filler of the cement paste, thereby improving the compressive strength of the product. Moreover, on the contact surface between the unreacted nuclei of periclase and the K-struvite matrix, the phosphate ions diffuse into the surface forming a layer around the particles. Hence, the remaining particles of periclase, though an inert filler, improve the mechanical properties of the cement. This layer around the periclase particles creates a strong bond between the particles and cement matrix.

This fact can be observed in the EDS line scan across a periclase particle embedded into a K-struvite matrix of a CBPC formulated with LG-MgO (Fig. 10). This scan semi-quantitatively shows the relative intensities of the different elements across the particle and the nearby matrix. Thus, the line scan drawn on the micrograph is initiated in the binder matrix, then crosses the MgO particle and finally ends again in the matrix that covers the opposite side of the particle. As can be observed in Fig. 10, the level of magnesium is uniformly high throughout the entire particle of periclase and the interface region, whereas the level decreases sharply when the scanning line meets the K-

struvite matrix. The relative intensity of magnesium in the binder matrix is related with potassium and phosphorus, implying the same abundance in the cement according to the molar ratio in the K-struvite. Moreover, the relative intensity of potassium inside the periclase particle coincides with the phosphorus intensity, being both very low, which can only be attributed to background noise or interference.

4. Conclusions

It is feasible to formulate CBPC using magnesium by-products collected in the gas cleaning systems of the natural magnesite calcination process. LG-MgO has the appropriate particle size and reactivity for a correct formulation, without the need to proceed to a subsequent calcination to reduce its reactivity. Hence, the use of LG-MgO reduces the cost of the final product and increases the competitiveness of the magnesium CBPC, while reinforcing criteria of sustainability and recyclability.

In the formulation of phosphate cements, as a result of the low MgO content in the by-product and the low reactivity of the same, a larger amount of LG-MgO than those formulated with pure MgO is required. Furthermore, the presence of non-reacting phases in the LG-MgO and the unreacted nuclei of MgO strongly bonded to the K-struvite matrix both enable inorganic fillers to be included, thereby improving the mechanical properties of cement. Furthermore, as described in the literature, the use of boric acid as a setting retardant also improves the workability of pastes.

The statistical method was employed to predict the effects of variables on final properties. It was established a model which explains the overall behaviour of the system which could not be studied using a single variable method. This set of models allows not only to estimate the response of each formulation but also to optimize the whole system to obtain a compromise between the factors constraints and the responses obtained.

According to the setting times and compressive strength results, the formulations 60LG0.5H to 1.0H may be chosen as a satisfying range to be used, for example, for cement repair. These formulations comprise the addition of 60% of LG-MgO and 40% of MKP, as well as an amount between 0.5% and 1.0% of boric acid as setting retardant, with water to solid ratio about 0.24. It is expected that all of them will show good workability and applicability for cement repair. In addition, this CBPC series shows good mechanical properties from the first curing day, the compressive strength in this period being greater than that described in the literature for cements formulated with pure MgO, with values greater than 40 MPa, which remain constant from the 7th curing day.

Acknowledgements

The authors would like to thank Magnesitas Navarras S.A., the Spanish Ministry of Science and Innovation (Project FIS2009-13360-C03-03) and the Generalitat of Catalonia (Project 2009SGR878) for supporting and financing this research project.

References

- [1] D.M. Roy, New strong cement materials: chemically bonded ceramics, *Science* 235 (1987) 651–658.
- [2] A.S. Wagh, R. Strain, S.Y. Jeong, D. Reed, T. Krause, D. Singh, Stabilization of rocky flats Pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics, *J. Nucl. Mater.* 265 (1999) 295–307.
- [3] I. Buj, J. Torras, D. Casellas, M. Rovira, J. de Pablo, Effect of heavy metals and water content on the strength of magnesium phosphate cements, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 345–350.
- [4] I. Buj, J. Torras, D. Casellas, M. Rovira, J. de Pablo, Leaching behaviour of magnesium phosphate cements containing high quantities of heavy metals, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 789–794.
- [5] P. Randall, S. Chattopadhyay, Advances in encapsulation technologies for the management of mercury-contaminated hazardous wastes, *J. Hazard. Mater.* B114 (2004) 211–223.
- [6] A.I. Borzunov, S.V. D'yakov, P.P. Poluéktov, Immobilization of radioactive wastes by embedding in phosphate ceramic, *Atom. Energy* 96 (2004) 123–126.
- [7] Q. Yang, B. Zhu, S. Zhang, X. Wu, Properties and applications of magnesia-phosphate cement mortar for rapid repair of concrete, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1807–1813.
- [8] F. Qiao, C.K. Chau, Z. Li, Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material, *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 695–700.
- [9] A.S. Wagh, S.Y. Jeong, Chemically bonded phosphate ceramics: a dissolution model of formation, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1838–1844.
- [10] S.Y. Jeong, A.S. Wagh, Chemically Bonded Phosphate Ceramics: Cementing the Gap between Ceramics and Cements, Argonne National Laboratory, 2002.
- [11] A.S. Wagh, Chemically Bonded Phosphate Ceramics Twenty-First Century Materials with Diverse Applications, first ed., Elsevier B.V., Amsterdam, 2004.
- [12] M.A. Carvalho, A.M. Segadães, The hydration of magnesium phosphate cements: effect of powder characteristics on the reaction kinetics, *Mater. Sci. Forum* 591–593 (2008) 833–838.
- [13] A.K. Sarkar, Phosphate cement-based fast-setting binders, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 69 (1990) 234–238.
- [14] P.K. Sen Gupta, G.H. Swihart, R. Dimitrijevic, M.B. Hossain, The crystal structure of lünebergite, $\text{Mg}_3(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_2(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2]$, *Am. Mineral.* 76 (1991) 1400–1407.
- [15] J.M. Chimenos, A.I. Fernandez, G. Villalba, M. Segarra, A. Urruticoechea, B. Artaza, F. Espiell, Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting from the process of cochineal extraction using MgO-containing by-product, *Water Res.* 37 (2003) 1601–1607.
- [16] J.M. Chimenos, A.I. Fernandez, A. Hernandez, L. Haurie, F. Espiell, C. Ayora, Optimization of phosphate removal in anodizing aluminium wastewater, *Water Res.* 40 (2006) 137–143.
- [17] J. Formosa, M.A. Aranda, J.M. Chimenos, J.R. Rosell, A.I. Fernández, O. Ginés, Chemically bonded cements formulated with by-products of magnesium oxide, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 47 (2008) 293–297 (in Spanish).
- [18] R.R. Menezes, H.G. Malzac Neto, L.N.L. Santana, H.L. Lira, H.S. Ferreira, G.A. Neves, Optimization of wastes content in ceramic tiles using statistical design of mixture experiments, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 3027–3039.
- [19] N. Schlechtriemen, J.R. Binder, R. Knitter, J. Haußelt, Optimization of feedstock properties for reaction-bonded net-shape zircon ceramics by design of experiments, *Ceram. Int.* 36 (2010) 223–229.
- [20] D.C. Montgomery, Design and Analysis of Experiments, third ed., John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [21] M. Niubó, A.I. Fernández, L. Haurie, X.G. Capdevila, J.M. Chimenos, J.I. Velasco, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 4437–4444.
- [22] M.A. Shand, The Chemistry and Technology of Magnesite, John Wiley & Sons Inc. Publication, New Jersey, 2006.
- [23] C.A. Strydom, E.M. Van der Merwe, M.E. Aphane, The effect of calcining conditions on the rehydration of dead burnt magnesium oxide using magnesium acetate as a hydrating agent, *J. Therm. Anal. Calorim.* 80 (2005) 659–662.
- [24] D.A. Hall, R. Stevens, B. El-Jazairi, The effect of water content on the structure and properties of magnesia-phosphate cement (MPC) mortar, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1550–1556.
- [25] J. Formosa, J.M. Chimenos, A.M. Lacasta, L. Haurie, Thermal study of low-grade magnesium hydroxide used as fire retardant and in passive fire protection, *Thermochim. Acta* 515 (2011) 43–50.
- [26] D.A. Hall, R. Stevens, B. El-Jazairi, The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 455–465.

