



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Evaluación de recursos secundarios como aditivos compensadores de la retracción del hormigón en masa

Javier Carrasco Córdoba

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) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) 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 ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (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) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) 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 o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (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 and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) 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 nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those 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

Programa de doctorat en Enginyeria i Ciències Aplicades

Avaluació de recursos secundaris com a additius compensadors de la retracció del formigó en massa

Autor:

Javier Carrasco Córdoba

Directors:

Joan Formosa Mitjans

Departament de Ciència de Materials i Química Física,
Facultat de Química, Universidad de Barcelona (UB)

Carlos Lorenzana Agudo

Director Técnico de RIMSA Metal Technology

2025



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Programa de doctorado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas

Evaluación de recursos secundarios como aditivos compensadores de la retracción del hormigón en masa

Autor:

Javier Carrasco Córdoba

Directors:

Joan Formosa Mitjans

Departament de Ciència de Materials i Química Física,
Facultat de Química, Universitat de Barcelona (UB)

Carlos Lorenzana Agudo

Director Técnico de RIMSA Metal Technology

2025

Antes de profundizar en la temática de esta tesis doctoral, me gustaría entrar en reflexión el camino durante el desarrollo de esta tesis. Dando el reconocimiento de los méritos logrados y dando el agradecimiento aquellas personas a las que han contribuido.

Agradecer a mis directores Dr. Carlos Lorenzana Agudo y Dr. Joan Formosa Mitjans de seleccionarme como candidato en el proyecto Doctorado Industrial. Concretamente a Carlos, agradecerte por acogerme durante tres años en la empresa para formarme como investigador, enfrentándome a retos de la elaboración y gestión de proyectos. De forma paralela, Joan, gracias por estar disponible para resolver todas las dudas, la primera amasada de pasta fue hace 5 años, después del confinamiento. El tiempo pasa muy deprisa cuando uno mira hacia atrás. El camino no ha sido fácil, pero apostaste por mí para que no me rindiese.

Quiero agradecer durante la estancia en RIMSA Metal Technology a grandes personas que estuvieron día a día apoyándome. En primer lugar, Sr. Raul Artal López, la persona más reflexiva y más sincera que he conocido en el mundo, un gran compañero de investigación que motiva a meterse en el mundo de las baterías. Sra, Abril Rodríguez García, la mejor compañera de marketing, las risas que nos hacíamos en los descansos, pero tienes un corazón enorme.

Dentro del grupo Diopma agradecer a todas las personas que forman o han formado parte del grupo, ya resolviendo dudas en concreto, como la diversión en el Bar de la facultad, como en las cenas de los eventos programados y muchas otras cosas. Gracias por hacer más agradable y entretenido este proceso. Quiero mencionar dentro del grupo de construcción a la aportación de conocimiento, como de disponibilidad de echar una mano en el laboratorio. Gracias Josep Marco por volcarte siempre en echar esa mano que todos necesitamos, sin tu ayuda, la campaña de hormigones hubiese sido más dura. Agradecer sin dudar también a Jofre, Adrián Urban, Adrián Alvarez, Mar Caballé y David Vera. Sois todo un equipazo, pura motivación para ir a trabajar y que el trabajado realizado fuese excelente. Y, por último, al Dr. Sergio Huete, gracias por ayudarme sobre las dudas y a comprender como se comportan los materiales de construcción durante tu estancia en el doctorado. Por otro lado, y no menos importante, agradecer al personal de los CCiTUB por las formaciones y estancias en sus laboratorios para formarme y de realizar todas las pruebas para que esta tesis doctoral, como en la UPC-Arquitectura, concretamente

Agradecimientos

a la unidad EPSEB por facilitarme los medios para acabar las pruebas de la tesis doctoral.

En el ámbito personal, a mi familia que ha estado ahí siempre apoyando a luchar contra las dificultades y lograr superar todas las piedras del camino. Destacar a Sra. Mireia Pordoy que me ha acompañado durante toda la tesis, a pesar de estar fuera de la investigación, me ha ayudado a sobrellevar emocionalmente los altibajos de la tesis doctoral, de las injusticias de la vida y de seguir caminando hacia la luz del final del túnel.

Resumen

La presente tesis doctoral surge a partir del proyecto de Doctorado Industrial (2019 DI 00089), llevado a cabo entre la empresa RIMSA Metal Technology S.L.(RIMSA) y el grupo de investigación Disseny i Optimització de Processos i Materials (DIOPMA) de la Universitat de Barcelona (UB), con financiación de l'Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca (AGAUR) de la Generalitat de Catalunya.

Esta tesis se centra en la revalorización de residuos y/o subproductos industriales con la finalidad de compensar la retracción en los pavimentos de hormigón. La empresa RIMSA identificó la necesidad de elaborar pavimentos continuos, ya que este tipo de estructuras muestran una durabilidad mayor y requieren de menor mantenimiento en comparación a los pavimentos discontinuos, siempre y cuando se logre controlar adecuadamente los efectos de abombamiento generados por la retracción del hormigón. Por lo tanto, RIMSA muestra interés en desarrollar materiales aptos para la construcción, concretamente para el hormigón, que proporcione la capacidad de compensar la retracción sin modificar las exigencias requeridas para los pavimentos, y que el impacto ambiental de este material sea lo menor posible promoviendo, por lo tanto, la economía circular entre diferentes empresas.

Esta tesis doctoral muestra el potencial de los residuos y/o subproductos industriales escogidos para desarrollar aditivos compensadores de retracción en hormigones. De esta manera, esta tesis se organiza en diferentes secciones siguiendo una linealidad contextual de las pruebas experimentales realizadas durante la tesis. De esta forma, se describe inicialmente la procedencia de los materiales escogidos y su problemática medioambiental. Además, de manera introductoria se presenta el estado del arte en relación a la química del cemento y las diferentes estrategias conocidas para evaluar la retracción de los materiales cementantes.

La primera parte experimental de la investigación se centra en la procesabilidad del residuo procedente de la industria de reciclaje del vidrio, el CSP (Ceramic, Stone and Porcelain) mediante molturación con molino de bolas estableciendo las condiciones óptimas de tamaño de partícula y morfología que potencie la reactividad del material para poder ser utilizado como un aditivo compensador de retracción. Acompañado con una exhaustiva caracterización físico-química y de la morfología de los materiales procesados a partir del CSP y, del subproducto industrial basado en óxido de magnesio de baja ley (LG-MgO; Low-Grade MgO). Además, se realiza un estudio comparativo con productos comerciales que ya están designados como aditivos compensadores de la retracción en hormigones.

Posteriormente se evalúa la reactividad y/o el efecto de estos materiales secundarios en las pastas de cemento con dos tipos de cementos diferentes: CEM I, cemento de alto contenido en clinker y CEM II, cemento generalmente utilizado en obras “in-situ” de hormigón. La finalidad es poder evaluar, por un lado, el

efecto de estos materiales en el cemento y, por otro lado, la obtención de propiedades mecánicas una vez endurecido. Pudiendo identificar consecuentemente qué residuos o mezclas de residuos muestran las mejores prestaciones, y ser comparados con los aditivos comerciales que se disponen.

Finalmente, se desarrollan hormigones de designación de H25, con los diferentes materiales propuestos y mezcla de ellos, para evaluar los diferentes parámetros necesarios en obra, como la trabajabilidad, el grado de expansión o compensación de retracción y la obtención de propiedades mecánicas. Dando lugar a resultados relevantes en el campo del desarrollo de pavimentos de hormigón de retracción compensada.

Esta tesis doctoral pretende proponer una alternativa de uso a unos recursos secundarios que, en algunos casos están destinados a vertederos. De esta forma, se busca seguir los estándares marcados por las Naciones Unidas en los Objetivos de Desarrollo Sostenible, en cuanto a criterios de sostenibilidad, medioambiente, y economía circular.

Palabras clave:

Revalorización de residuos, Retracción de pavimentos, LG-MgO, CSP, molienda, molino de bolas, economía circular, medio ambiente, aditivos, CEM I, CEM II

Resum

Aquesta tesi doctoral neix a partir del projecte de Doctorat Industrial (2019 I 00089), realitzat entre l'empresa RIMSA Metal Technology S.L. (RIMSA) i el grup de recerca Disseny i Optimització de Processos i Materials (DIOPMA) de la Universitat de Barcelona (UB), amb finançament de l'Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca (AGAUR) de la Generalitat de Catalunya. Aquesta tesi es centra en la revalorització de residus i/o subproductes industrials amb la finalitat de compensar la retracció en els paviments de formigó. L'empresa RIMSA va identificar la necessitat d'elaborar paviments continus, ja que aquest tipus d'estructures mostren una major durabilitat i requereixen menys manteniment en comparació als paviments discontinus, sempre que s'aconsegueixi controlar adequadament els efectes de bombament generats per la retracció del formigó. Per tant, RIMSA mostra interès en desenvolupar materials aptes per a la construcció, concretament per al formigó, que proporcionin la capacitat de compensar la retracció sense modificar les exigències requerides per als paviments, i que l'impacte ambiental d'aquest material sigui el més baix possible, promovent així l'economia circular entre diferents empreses.

Aquesta tesi doctoral mostra el potencial dels residus i/o subproductes industrials escollits per desenvolupar additius compensadors de retracció en formigons. D'aquesta manera, aquesta tesi s'organitza en diferents seccions seguint una linealitat contextual de les proves experimentals realitzades durant la tesi. D'aquesta forma, es descriu inicialment la procedència dels materials escollits i la seva problemàtica mediambiental. A més, de manera introductòria, es presenta l'estat de l'art en relació amb la química del ciment i les diferents estratègies conegudes per avaluar la retracció dels materials cimentants.

La primera part experimental de la investigació es centra en la processabilitat del residu procedent de la indústria de reciclatge de vidre, el CSP (Ceramic, Stone and Porcelain) mitjançant mòlta amb molí de boles establint les condicions òptimes de mida de partícula i morfologia que potenciïn la reactivitat del material per poder ser utilitzat com a additiu compensador de retracció. Acompanyat d'una exhaustiva caracterització físicoquímica i de la morfologia dels materials processats a partir del CSP i del subproducte industrial basat en òxid de magnesi de baix grau (LG-MgO; Low-Grade MgO). A més, es realitza un estudi comparatiu amb productes comercials que ja estan designats com a additius compensadors de la retracció en formigons. Posteriorment, s'avalua la reactivitat i/o l'efecte d'aquests materials secundaris en les pastes de ciment amb dos tipus de ciments diferents: CEM I, ciment d'alt contingut en clínquer, i CEM II, ciment generalment utilitzat en obres "in-situ" de formigó. La finalitat és poder avaluar, d'una banda, l'efecte d'aquests

materials en el ciment i, de l'altra banda, l'obtenció de propietats mecàniques un cop endurit. Podent identificar consegüentment quins residus o barreges de residus mostren les millors prestacions, i ser comparats amb els additius comercials que es disposen.

Finalment, es desenvolupen formigons de designació H25, amb els diferents materials proposats i barreges d'ells, per avaluar els diferents paràmetres necessaris en obra, com la treballabilitat, el grau d'expansió o compensació de retracció i l'obtenció de propietats mecàniques. Això dona lloc a resultats rellevants en el camp del desenvolupament de paviments de formigó de retracció compensada.

Aquesta tesi doctoral pretén proposar una alternativa d'ús a uns recursos secundaris que, en alguns casos, estan destinats a abocadors. D'aquesta forma, es busca seguir els estàndards marcats per les Nacions Unides en els Objectius de Desenvolupament Sostenible, en quant a criteris de sostenibilitat, mediambient i economia circular.

Paraules clau:

Revalorització de residus, Retracció de paviments, LG-MgO, CSP, molta, moli de boles, economia circular, mediambient, Additius, CEM I, CEM II

Summary

This doctoral thesis arises from the Industrial Doctorate Project (2019 DI 00089), carried out between the company RIMSA Metal Technology S.L. (RIMSA) and the research group Disseny i Optimització de Processos i Materials (DIOPMA) of the University of Barcelona (UB), with funding from the Agency for Management of University and Research Grants (AGAUR) of the Generalitat de Catalunya.

This thesis focuses on the revalorisation of industrial waste and/or by-products with the aim of developing shrinkage-compensated pavements based on concrete. RIMSA identified the need to develop continuous pavements, as these types of structures exhibit greater durability and require less maintenance compared to discontinuous pavements. This is possible when the effects of swelling caused by concrete shrinkage are properly controlled. Therefore, RIMSA is interested in developing materials for construction, specifically concrete, that can compensate shrinkage without altering the required specifications for pavements, while minimising the environmental impact of these materials, thus promoting the circular economy among different companies.

This doctoral thesis demonstrates the potential of the selected industrial waste and/or by-products to develop shrinkage-compensating additives in concretes. The thesis is organised into different sections, following a contextual linearity of the experimental tests carried out throughout the research. Initially, the origin of the selected materials and their environmental issues are described. Furthermore, an introductory review of the state of the art is presented, focusing on cement chemistry and the different well-known strategies for evaluating shrinkage in cementitious materials.

The first experimental part of the research focuses on the processability of the waste from the glass recycling industry, CSP (Ceramic, Stone and Porcelain), through ball milling, establishing the optimal particle size and morphology conditions that enhance the reactivity of the material so it can be used as a shrinkage-compensating additive. This is accompanied by an exhaustive physical-chemical and morphological characterisation of the materials processed from CSP and the low-grade magnesium oxide industrial by-product (LG-MgO; Low-Grade MgO). Both are compared with commercial products already classified as shrinkage-compensating additives in concrete.

Subsequently, the reactivity and/or effect of these secondary materials are evaluated in cement pastes with two different types of cement, CEM I (high clinker content cement) and CEM II (cement generally used for “in-situ” concrete applications). The aim is to evaluate, on the one hand, the effect of these materials on the cement matrix, and on the other hand, the mechanical properties obtained once hardened. Consequently, it is possible to identify which waste or mixtures exhibit the best performance, and to compare them with the commercially available shrinkage-compensating additives.

Finally, H25 concretes are developed using the different materials to evaluate the various parameters required for construction, such as workability, expansion or shrinkage compensation, and the attainment of mechanical properties. The results lead to relevant findings in the field of the development of shrinkage-compensated concrete pavements.

This doctoral thesis aims to propose an alternative use for secondary resources that, in some cases, are destined for landfills. In this way, it seeks to follow the standards set by the United Nations in the Sustainable Development Goals, in terms of sustainability, environmental protection, and the circular economy.

Keyword:

Waste recovery, Shrinkage-compensating pavement, LG-MgO, CSP, Milling, Ball mill, Circular economy, Environment, Additives, CEM I, CEM II

Índice	xvi
Lista de Figuras y Tablas	xxiv
Glosario	xxxiii

Capítulo 1. Prefacio

1. Prefacio:.....	2
1.1 Antecedentes en el grupo de investigación	3
1.1.1 RIMSA.....	3
1.1.1 DIOPMA.....	3
1.1.2 Magnestias Navarras, S.A. (MAGNA).....	3
1.1.2.1 El subproducto de LG-MgO.....	4
1.1.3. REVIBASA:	6
1.2 Motivación de la investigación:	8
1.3 Referencias	9

Capítulo 2. Estado del arte

2.Estado del arte.....	12
2.1. Hidratación del cemento Portland (OPC).....	17
2.1.1. Hidratación de los compuestos principales del clinker	17
2.1.1.1 Alita C_3S y belita C_2S	17
2.1.1.2 Aluminato tricálcico C_3A y ferrito aluminato tetracálcico C_4AF	18
2.1.2 Cinética de hidratación del cemento Portland.....	20
2.1.2.1. [I] Reacción inicial	23
2.1.2.2. [II] Inducción	24
2.1.2.3. [III] Aceleración	25
2.1.2.4. [IV] Desaceleración	25
2.2. Tipos de cementos RC-16.....	26
2.3 Inconvenientes del uso del hormigón en pavimento.....	28
2.3.1 Retracción del hormigón y tipos de retracción	32
2.3.1.1. Retracción Química:	32
2.3.1.2. Retracción autógena:.....	34
2.3.1.3. Retracción plástica:	35
2.3.1.4. Retracción por secado:	36
2.3.1.5 Retracción Térmica:.....	37

2.3.1.6 Retracción por carbonatación	38
2.3.2 Métodos de actuación para mejorar la durabilidad de un pavimento mitigando retracción.	40
2.3.2.1 Pavimento armado	41
2.3.2.2 Fibras para el control de la fisura.....	41
2.3.3 Hormigones de retracción compensada	45
2.3.3.1 Cementos expansivos	47
2.3.3.2. SRA	49
2.3.3.3 Aditivos.....	50
2.3.3.3.1. Reductores de agua:	50
2.3.3.3.2. Inclusores de aire:	51
2.3.3.3.3. Aceleradores de fraguado:	52
2.3.3.3.4. Hidrofugantes.....	52
2.3.3.3.5. Retardantes:.....	53
2.3.3.3.6. Expansivos:	53
2.3.3.3.6.1. CaO-base:.....	53
2.3.3.3.6.2. MgO-base:.....	54
2.3.3.4 Mixtos	56
2.3.3.4.1 CaO + SRA:.....	56
2.3.3.4.2 MgO + SRA:	57
2.4. Caracterización de la expansión o retracción	58
2.4.1 Digitales.....	58
2.4.1.1 Cámara.....	59
2.4.1.2 Sensores	60
2.4.2 Moldes	62
2.4.2.1. Moldes de expansión o retracción	62
2.5 Referencias	65

Capítulo 3. Objetivos

3.Objetivos.....	74
3.1 Objetivos principales:	75
3.2 Objetivos Específicos:	75

Capítulo 4. Caracterización de las materias primas

4. Caracterización de las materias primas.....	78
4.1 Materias primas estudiadas como aditivos	82
4.2 Proceso de molienda del CSP	85
4.2.1 Molienda de baja energía (Low Energy Ball Milling [LEBM]	86
4.2.2 Molino de molienda de alta energía (HEBM)	91
4.3 Caracterización de Materiales Secundarios	95
4.3.1 Caracterización físico - química del CSP	95
4.3.1.1 Distribución del tamaño de partícula (PSD).....	95
4.3.1.2 Superficie específica (BET).....	96
4.3.1.3 Difracción de rayos X (DRX)	97
4.3.1.4 Fluorescencia de rayos X (FRX)	98
4.3.1.5 Caracterización Microscópica.....	100
4.3.1.6 Caracterización Térmica TGA-DSC.....	101
4.3.1.7 Espectroscopía infrarroja (FTIR ATR)	102
4.3.1.8 Determinación elemental y disponibilidad de Si/Al por ICP- OES / ICP-MS	104
4.3.1.9 Lixiviación y ataques químicos: ICP-OES / ICP-MS	107
4.3.2. Caracterización físico – química del LG-MgO.....	108
4.3.2.1 Distribución del tamaño de partícula (PSD).....	108
4.3.2.2 Superficie específica (BET)	109
4.3.2.3 Reactividad mediante ensayo del ácido cítrico.....	109
4.3.2.4 Difracción rayos X (DRX).....	110
4.3.2.5 Fluorescencia de rayos X (FRX)	111
4.3.2.5 Espectroscopía electrónica de barrido y acoplado detector de energía dispersiva (SEM-EDS)	113
4.3.2.6 Análisis termogravimétrico con flujo de calor (TGA-DSC).....	115
4.3.2.7 Espectroscopía Infrarroja (FTIR-ATR)	117
4.3.2.8 Ataques totales análisis por ICP-MS /ICP-OES	118
4.3.2.9 Lixiviación y ataques químicos ICP-OES/ICP-MS	119
4.4. Caracterización de aditivos expansivos.....	121
4.4.1 Caracterización Fisicoquímico de Link-ever.....	121

4.4.1.1 Distribución del tamaño de partícula (PSD).....	121
4.4.1.2 Superficie específica (BET)	122
4.4.1.3 Determinación del CaO Libre	122
4.4.1.4 Difracción de rayos X (DRX)	123
4.4.1.5 Fluorescencia de rayos X (FRX).....	124
4.4.1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)	126
4.4.1.7 Análisis termogravimétrico con flujo de calor (TGA-DSC)	127
4.4.1.8 Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR).....	128
4.4.2. Caracterización físico-químico de EASY.....	130
4.4.2.1 Distribución del tamaño de partícula (PSD).....	130
4.4.2.2 Superficie específica (BET)	131
4.4.2.3 Determinación del CaO Libre	131
4.4.2.4 Difracción de rayos X (DRX)	131
4.4.2.5 Fluorescencia de rayos X (FRX).....	132
4.4.2.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)	133
4.4.2.7 Análisis termogravimétrico con flujo de calor (TGA-DSC)	134
4.4.2.8 Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR).....	136
4.4.3. Caracterización físico-químico de ADCEM.....	137
4.4.3.1 Distribución del tamaño de partícula (PSD).....	137
4.4.3.2 Superficie específica (BET)	138
4.4.3.3 Determinación del CaO Libre	139
4.4.3.4 Difracción de rayos X (DRX)	139
4.4.3.5 Fluorescencia de rayos X (FRX).....	140
4.4.3.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)	141
4.4.3.7 Análisis termogravimétrico con flujo de calor (TGA-DSC)	142
4.4.3.8 Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR).....	144
4.5 Referencias	146

Capítulo 5. Pastas de cemento

5.Preparación de pastas de cemento.....	150
5.1 Materias primas	151
5.1.1. Cementos:.....	151
5.1.2 Agua	151
5.1.3. Aditivos utilizados.....	151
5.2 Diseño experimental.....	152
5.2.1 Dosificación y preparación:.....	152
5.2.2 Caracterización mecánica y estructural de las pastas de cemento ...	157
5.2.2.1 Calorimetría isotérmica de inducción (CII)	158
5.2.2.2 Ensayos Mecánicos	159
5.2.2.2.1 Ensayo a flexión	160
5.2.2.2.2 Ensayos a compresión.....	160
5.2.2.3 Difracción de rayos X.....	161
5.2.2.4 FT-IR – ATR	161
5.2.2.5 SEM-EDS	161
5.2.2.6. TGA	162
5.2.3 Preparación de pasta de cementos.....	163
5.3 Resultados y discusión:.....	164
5.3.1 Calorimetría isotérmica de inducción (CII)	164
5.3.2 Ensayos mecánicos	171
5.3.2.1 Resistencia a flexión.....	171
5.3.2.2 Resistencia a compresión	174
5.3.3 Difracción de rayos X (DRX)	177
5.3.4 Espectroscopia infrarroja (FT-IR-ATR).....	179
5.3.4.1 Cementos.....	179
5.3.4.2 Pastas con adición de M.....	181
5.3.4.3 pastas con adición de C.....	182
5.3.4.4 pastas con adición de Cf.....	183
5.3.5 Caracterización microscópica (SEM-EDS).....	184
5.3.5.1 I-M-(5%)-0,4	184
5.3.5.2 I-C-(5%)-0,4.....	187

5.3.5.3. I-MC-0,4	188
5.3.6 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	189
5.4. Referencias	199

Capítulo 6. Hormigones

6.Hormigones.....	204
6.1. Campaña experimental:.....	205
6.2. Materias primas para el desarrollo de los hormigones:	206
6.2.1. Cemento	206
6.2.2. Agua	206
6.2.3. Áridos.....	207
6.2.4. Aditivos Químicos	208
6.2.5. Dosificaciones realizadas.....	208
6.2.6. Preparación de probetas:.....	210
6.3. Caracterización de los hormigones en estado fresco y endurecido.....	211
6.3.1. Proceso de fabricación	211
6.3.2. Determinación de la consistencia mediante cono de Abrams.....	211
6.3.3. Llenado y preparación de probetas:	213
6.3.4. Corte de las probetas de hormigón:.....	214
6.3.5. Ensayo a compresión	215
6.3.6. Evaluación MOE ultrasonidos	216
6.4. Resultados y discusión.....	218
6.4.1. Estado fresco.....	218
6.4.1.1. Consistencia	218
6.4.1.2. Expansión en estado fresco:.....	219
6.4.2. Hormigón endurecido.....	226
6.4.2.1. MOE ultrasonido.....	226
6.4.2.2. Resistencias mecánicas	228
6.4.2.3. Comparación de MOE dinámico con MOE estático.....	231
6.4.3. Lixiviación	233
6.5. Referencias:	236

Capítulo 7. Conclusiones

7. Conclusiones	238
7.1. Tratamiento de los recursos secundarios:	239
7.2. Preparación de pastas de cemento	239
7.3. Hormigones	240

<u>Anexos</u>	A-1
---------------------	-----

Lista de Figuras y Tablas

Lista de figuras

Capítulo 1

Figura 1.1 Origen del subproducto LG-MgO. Esquema industrial del proceso de obtención del MgO en la empresa Magnesita Navarra (MAGNA) simplificado.....	5
Figura 1.2 Esquema industrial de la planta de reciclado descrito por Ecovidrio [1]	7

Capítulo 2

Figura 2.1 Proceso industrial de la fabricación de clinker. [Curso de química del cemento]	13
Figura 2.2 Proceso de transformación de las materias primas (crudo) del proceso de obtención del clinker. [3]	15
Figura 2.3 a) Flujo de calor frente al tiempo de hidratación del C ₃ S con diferentes concentraciones de yeso, b) Flujo de calor frente al tiempo de hidratación del C ₃ A con diferentes concentraciones de yeso, c) Flujo de calor frente al tiempo de hidratación de la mezcla 92/8 entre C ₃ S y C ₃ A a diferentes concentraciones de yeso. [16] d) Evolución del avance de calor frente al tiempo de hidratación de un cemento portland tradicional [18].....	22
Figura 2.4 Representación de la concentración de iones Ca ²⁺ en disolución y flujo de calor en función del tiempo del OPC [2], [17], [20-26] y micrografías electrónicas Crio-SEM del proceso de hidratación del C ₃ S [27].	23
Figura 2.5 Diferentes tipos de pavimentos: a) Pavimento rígido b) pavimento betún c) pavimento semirrígido y d) Pavimento mixto.....	30
Figura 2.6 a) Preparación de la junta de retracción en estado fresco, b) Preparación de la junta de retracción en estado endurecido [39]	31
Figura 2.7 Esquema de la pérdida de volumen por la retracción química y autógena [46].....	35
Figura 2.8 a) Resumen gráfico de la retracción plástica del hormigón [48], b) Imagen final de crecimiento de las microgrietas derivadas de la retracción plástica.....	36
Figura 2.9 a) Esquema del abombamiento de la estructura de hormigón producida por la retracción por secado. b) Imagen del tipo de grieta formada por la retracción por secado.....	37
Figura 2.10 Diagrama de penetración del CO ₂ en pasta de cemento, contrastado con indicador de fenolftaleína [53]	39
Figura 2.11 Diagrama de oxidación de la armadura en hormigón [Adaptado] [54]	39

Figura 2.12 Esquema resumen tipo de grietas generadas debido al tipo de retracción experimentada en la pieza de hormigón [55].....	40
Figura 2.13 Tipos de diseño de fibras [57], [58].....	42
Figura 2.14 Curva de deformación de un FRC [62].....	44
Figura 2.15 Evolución de la retracción y expansión de un hormigón convencional (Portland Cement Concrete), hormigón de retracción compensada SCC), y hormigón expansivo (HE) (self-stressing concrete) [65] [66].....	46
Figura 2.16 Esquema de los diferentes tipos de hormigones expansivos [47].....	46
Figura 2.17 Representación de la influencia de la expansión de las pastas de cemento con MgO a diferentes temperaturas de curado a) un MgO calcinado 65 s a 1300°C y b) un MgO calcinado 291 s a 1300°C [80]	56
Figura 2.18 Esquema del sistema de medición mediante fotografía de pastas, mortero u hormigón para la evaluación de la expansión [85], [86].....	59
Figura 2.19 Esquema del funcionamiento del sensor [87].....	60
Figura 2.20 Esquema del funcionamiento electrónico del sensor LVDT [88]	61
Figura 2.21 a) Esquema del diseño experimental utilizando LVDT, b) representación de los datos obtenidos por LVDT. [90].....	62
Figura 2.22 a) Equipo de ensayo expansión retractorio, b) Datos de expansión evaluando un cemento, cemento con CaO y cal [47]	63

Capítulo 4

Figura 4.1 Imagen de CSP procesado y suministrado por Revibasa.....	82
Figura 4.2 Imagen de LG-MgO suministrado por Magnesita Navarra S.A.....	82
Figura 4.3 Imagen de Link-ever.....	83
Figura 4.4 Imagen de EASY.....	83
Figura 4.5 Imagen ADCEM.....	83
Figura 4.6 Representación gráfica de la granulometría de las materias de estudio con una referencia de Arena 0/2 mm	84
Figura 4.7 Representación granulométrica del porcentaje del material que pasa en el tamiz (peso %) de las muestras CSP (sin moler), CSP-0,5 h, CSP-1h, CSP-1,5h y CSP-2h.	87
Figura 4.8 Representación del PSD de las muestras a) CSP 1:7, 1:9 y 1:16 a 2h y b) 1:7, 1:9 y 1:16 a 3h conjuntamente con D10, D50 y D90.....	89
Figura 4.9 Representación del PSD de la muestra a) CSP 1:7 2h, CSP 1:7 1:3,6 2h y CSP 1:7 1:7 2h y b) CSP 1:9 2h, CSP 1:9 1:3,6 2h y CSP 1:9 1:7 2h conjuntamente con el D10, D50, D 90.....	90
Figura 4.10 Representación PSD del CSP a 1:9 BPR con una mezcla de bolas a 2 y 3 h, además de los valores estadísticos D10, D50 y D90	91

Figura 4.11 Representación del tamaño de partícula en función de la diferencia de volumen de procesado con HEBM a 300 rpm de 1h a diferentes BRP.....	93
Figura 4.12 Representación de la evolución del tamaño de partícula a 1h con diferentes BPM y a diferentes velocidades 1) proceso de molienda a 350 rpm, 2) Proceso de molienda 400 rpm.	93
Figura 4.13 PSD del CSP (1) y CSPf (2) con él % en volumen de las partículas y su acumulado.....	96
Figura 4.14 Difractograma de DRX del polvo CSP	97
Figura 4.15 Difractograma de DRX del polvo CSPf.....	97
Figura 4.16 Micrografía SEM de electrones secundarios del CSP y microanálisis EDS del material CSP a x470 aumentos	100
Figura 4.17 Representación TGA-DSC del CSP realizado en atmosfera de 50 ml· min ⁻¹ de N ₂ a 10°C·min ⁻¹	101
Figura 4.18 Espectro de FTIR- ATR del polvo CSP	102
Figura 4.19 Espectro de FTIR- ATR del polvo CSPf.....	103
Figura 4.20 Esquema de la digestión total de muestras mineralógicas	104
Figura 4.21 Representación PSD del LG-MgO en agua como medio dispersante.	108
Figura 4.22 Representación variación de pH con respecto al tiempo del Hg-MgO y LG-MgO.	110
Figura 4.23 Difracción DRX del LG-MgO	111
Figura 4.24 Imágenes SEM del LG-MgO en polvo realizado por SEM a X726 aumentos con BSED	114
Figura 4.25 Microanálisis EDS de las partículas 2, 3, 5, 13, 14 correspondientes a la imagen.....	115
Figura 4.26 Representación de TGA-DSC del subproducto LG-MgO en A) Aire y B) Nitrógeno 10°C · min ⁻¹	116
Figura 4.27 Espectro FTIR-ATR del LG-MgO.....	117
Figura 4.28 PSD del Link-ever con el porcentaje en volumen de las partículas y su acumulación	121
Figura 4.29 Difracción DRX en polvo de Link-ever.....	123
Figura 4.30 Porta-muestra DRX expansión del Link-ever post ensayo	124
Figura 4.31 Imagen SEM y análisis semicuantitativo con EDS de LINK-EVER.....	126
Figura 4.32 TGA-DSC muestras Link-ever realizado en atmósfera de Aire 10°C·min ⁻¹	127
Figura 4.33 Representación de FTIR-ATR de la muestra a) Link-ever, b) Link-ever Hidratado y c) Comparación de ambas gráficas.....	129
Figura 4.34 Representación del tamaño de partícula realizado mediante Láser scattering del EASY	130
Figura 4.35 Difractograma de DRX del polvo EASY.....	132

Figura 4.36 Análisis SEM-EDS de la muestra Easy, imagen a) X100 y b) X300. Análisis EDS c – g	134
Figura 4.37 TGA-DSC en aire de la muestra Easy	135
Figura 4.38 Diagrama de FTIR-ATR de la muestra Easy a), Representación FTIR-ATR de la muestra Easy Hidratado b) Comparación de ambas graficas c).....	136
Figura 4.39 PSD del ADCCEM con el porcentaje en volumen de las partículas.....	138
Figura 4.40 Difractograma de DRX de la muestra en polvo ADCCEM.....	140
Figura 4.41 Micrografía SEM a x568 aumentos del ADCCEM y microanálisis EDS c-e	141
Figura 4.42 Representación TGA-DSC del ADCCEM realizado en atmosfera de aire con $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	143
Figura 4.43 Diagrama de FTIR-ATR muestra ADCCEM a), FTIR-ATR de la muestra ADCCEM hidratada B) y FTIR-ATR comparación de ambas graficas.....	144

Capítulo 5

Figura 5.1 Equipo TAM-Air.....	159
Figura 5.2 a) Flujo de calor de hidratación de la pasta de cementos a diferentes temperaturas. b) flujo de para cada uno de los componentes que constituye el cemento [2], [5]	159
Figura 5.3 Módulo de ensayos mecánicos a) flexión y b) compresión	160
Figura 5.4 DTG y TG de agregados de cementos reciclados [6], [7].....	162
Figura 5.5 Mezcladora de mortero planetaria utilizada durante la experimental de la presente tesis doctoral	163
Figura 5.6 Análisis de CII mostrando el Flujo de calor (a) y Calor acumulado (b) de las mezclas de pastas CEM I (1), CEM I con sp (2), CEM II (3) y CEM II con sp (4) substituyendo un 5% de los materiales de estudio.....	167
Figura 5.7 Análisis de CII mostrando el Flujo de calor (a) y Calor acumulado (b) de las mezclas de pastas CEM I (1), CEM I con sp (2), CEM II (3) y CEM II con sp (4) substituyendo un 20% de los materiales de estudio.	170
Figura 5.8 Resistencia a flexión a 28 días de curado de las muestras de CEM I con los diferentes aditivos (5%) substitución y diferentes relaciones A/C	172
Figura 5.9 Resistencia a flexión a 28 días de curado de las muestras de CEM II con los diferentes aditivos y relaciones A/C	173
Figura 5.10 Resistencia a compresión a los 28 días de curado de las muestras de CEM I con los diferentes materiales aditivos y relaciones A/C	175
Figura 5.11 Resistencia a compresión a los 28 días de curado de las muestras de CEM II con los diferentes materiales aditivos con un 5% substitución y diferentes relaciones A/C	176

Figura 5.12 Difractogramas de rayos X del CEM I anhidro, y de las mezclas hidratadas de CEM I con 20% de sustitución de recursos secundarios con relación A/C 0,4.	178
Figura 5.13 Difractogramas de rayos X del CEM II anhidro, y de las muestras hidratadas de CEM II con 20% de sustitución con recursos secundarios con relación A/C de 0,4.....	179
Figura 5.14 Espectros de FT-IR ATR del a) CEM I anhidro y CEM I Hidratado y b) CEM II anhidro y CEM II Hidratado	180
Figura 5.15 Espectro de FT-IR ATR del a) CEM I y b) CEM II para las mezclas con una sustitución del 5 – 20 % de LG-MgO.....	182
Figura 5.16 Espectro de FT-IR ATR del a) CEM I y b) CEM II para las mezclas con una sustitución del 5 – 20 % de CSP (C)	183
Figura 5.17 Espectro de FT-IR ATR del a) CEM I y b) CEM II para las mezclas con una sustitución del 5 – 20 % de CSPF (Cf)	183
Figura 5.18 Imagen y análisis EDS de I-M-(5%)-0,4.....	185
Figura 5.19 Diagrama SEM-EDS Lineal sobre la partícula de LG-MgO en la muestra I-M-(5%)-0,4	186
Figura 5.20 Imagen y análisis EDS de I-C-(5%)-0,4.....	187
Figura 5.21 imágenes y Análisis EDS de cementos con adición LG-MgO y CSP	188
Figura 5.22 TGA - DTG de las muestras I-B-0,4, I-M-(5%)-0,4, I-M-(10%)-0,4, I-M-(15%)-0,4, I-M-(20%)-0,4 realizado a 10 °C/min en atmosfera de aire	191
Figura 5.23 TGA-DTG de las muestras II-B-0,4, II-M-(5%)-0,4, II-M-(10%)-0,4, II-M-(15%)-0,4, II-M-(20%)-0,4 realizado a 10 °C/min en atmosfera de aire.....	193
Figura 5.24 TGA-DTG de las muestras I-B-0,4, I-C-(5%)-0,4, I-C-(10%)-0,4, I-C-(15%)-0,4, I-C-(20%)-0,4 realizado a 10 °C/min en atmosfera de aire	194
Figura 5.25 TGA y DTG de las muestras II-B-0,4, II-C-(5%)-0,4, II-C-(10%)-0,4, II-C-(15%)-0,4, II-C-(20%) 0,4 realizado a 10 °C/min en atmosfera de aire.....	195
Figura 5.26 TGA - DTG de las muestras I-B-0,4, I-Cf-(5%)-0,4, I-Cf-(10%)-0,4, I-Cf-(15%)-0,4, I-Cf-(20%)-0,4 realizado a 10 °C/min en atmosfera de aire.....	197
Figura 5.27 TG - DTG de las muestras II-B-0,4, II-Cf-(5%)-0,4, II-Cf-(10%)-0,4, II-Cf-(15%)-0,4, II-Cf-(20%)-0,4 realizado a 10 °C/min en atmosfera de aire	198

Capítulo 6

Figura 6.1 Distribución granulométrica de los áridos utilizados, curva de Fuller y mezcla de áridos.....	207
Figura 6.2 a) Esquema del llenado de cono Abrams b) Experiencia laboratorio llenado de cono Abrams	212
Figura 6.3 a) esquema del sistema de determinación de expansión b) Moldes montados para determinar la expansión c) moldes con el ensayo expansión finalizado.....	214
Figura 6.4 Cortadora de piezas de hormigón.....	215

Figura 6.5 Equipo Servo-plus Progress, ensayo a compresión automático de 3000 kN de Matest.....	216
Figura 6.6 Esquema de transición directa del método MOE [8].....	217
Figura 6.7 Consistencia de las amasadas con diferentes hormigones	219
Figura 6.8 Expansión longitudinal y registro de temperatura para los hormigones I-H, I-H-M a), y II-H, II-H-M b).....	221
Figura 6.9 Expansión longitudinal y registro de temperatura para la muestra I-H, I-H-C en a) y II-H, II-H-C en b).....	222
Figura 6.10 Expansión longitudinal y registro de temperatura para las muestras I-H, I-H-Cf en a) y II-H, II-H-Cf en b).....	223
Figura 6.11 Expansión longitudinal y registro de temperatura para las muestras I-H, I-H-MC a) y II-H, II-H-MC b).....	224
Figura 6.12 Expansión longitudinal y registro de temperatura para las muestras I-H, I-H-MCf a) y II-H, II-H-MCf b).....	225
Figura 6.13 Representación del módulo elástico de los hormigones formulados I- H a) y II-H b) con sus diferentes sustituciones.....	227
Figura 6.14 Resistencia a compresión para las mezclas con a) CEM I y mezclas con b) CEM II.....	231
Figura 6.15 Comparación de diferentes resultados a compresión con respecto a módulos elásticos de hormigones normalizados [11].....	231
Figura 6.16 Representación gráfica del módulo elástico respecto al módulo dinámico de las mezclas I-H y II-H preparadas. Recta de regresión $y = 12,5 \pm 2 X + 0,89$ $R^2 = 0,809$	233

Lista de tablas

Capitulo 2

Tabla 2.1 Resumen de las fases que compone el clinker [5]	16
Tabla 2.2 resumen de los diferentes tipos de cementos descritos por el RC-16 [29], [30].....	27
Tabla 2.3 Volumen teórico calculado de los productos de hidratación del cemento[41].....	33
Tabla 2.4 Volumen teórico calculado del proceso de carbonatación	38
Tabla 2.5 Propiedades y dimensiones de diferentes fibras utilizadas en la industria e investigación [58].....	43
Tabla 2.6 Conversión estequiométrica de los diferentes tipos de cementos expansivos	48
Tabla 2.7 Conversión estequiométrica de los óxidos de magnesio.....	55

Capitulo 4

Tabla 4.1 Técnicas y equipos utilizados para la caracterización de los materiales y mezclas realizadas.	81
Tabla 4.2 Parámetros de molienda LEBM del CSP de diferentes estudios experimentales.....	87
Tabla 4.3 Parámetros de molienda HEBM del CSP de diferentes diseños experimentales.....	92
Tabla 4.4 Resumen estadístico de la distribución de partícula del CSP y CSPf.....	96
Tabla 4.5 Resumen de los valores obtenido por BET de los diferentes CSP y CSPf.....	96
Tabla 4.6 Composición de óxidos en % masa de la muestra CSP.	98
Tabla 4.7 Composición de CSP mediante FRX estudio de minoritarios	99
Tabla 4.8 Rango de temperatura y porcentaje de pérdida de masa del TGA-DSC para el residuo de CSP	102
Tabla 4.9 Interpretación de señales del espectro FT-IR ATR del CSP	103
Tabla 4.10 Interpretación de señales del espectro FT-IR ATR del CSPf.....	103
Tabla 4.11 Composición química del CSP después de una digestión completa	105
Tabla 4.12 Análisis químico en diferentes soluciones	106
Tabla 4.13 Lixiviación de las aguas madre de CSP (ppm)	107
Tabla 4.14 Resumen de la estadística de los resultados de PSD para LG-MgO	109
Tabla 4.15 Resumen de los valores obtenido por BET de los diferentes LG-MgO y Hg-MgO	109
Tabla 4.16 Composición determinada por FRX del LG-MgO	112
Tabla 4.17 Resumen de los datos obtenidos por FRX de minoritarios del LG-MgO ..	113
Tabla 4.18 Rango de temperaturas y porcentaje de pérdida de masa del TGA-DSC para LG-MgO.....	116
Tabla 4.19 Resultados de la interpretación del espectro FTIR-ATR	117

Tabla 4.20 Composición química determinada por ICP-OES/ICP-MS del LG-MgO en la digestión total en ppm y en porcentaje en masa.	118
Tabla 4.21 Composición disolución a diferentes pH del material LG-MgO.....	119
Tabla 4.22 Análisis elemental de las aguas madres lixiviadas procedentes del LG-MgO ppm.....	120
Tabla 4.23 Resumen estadístico de los resultados PSD para Link-ever.	122
Tabla 4.24 Resumen de los valores obtenidos por BET del Link-ever	122
Tabla 4.25 Resultados de la CaO libre presente en la muestra.....	123
Tabla 4.26 Los óxidos determinados por FRX de Link-ever en porcentaje en masa.	125
Tabla 4.27 Determinación por FRX minoritarios de la muestra Link-ever.....	125
Tabla 4.28 Rango de temperaturas y porcentaje de pérdida de masa del TGA para Link-ever	128
Tabla 4.29 Tabla resumen de las señales identificadas por FT-IR, A= Link-ever, B= link-ever húmedo.....	129
Tabla 4.30 Valores estadísticos de la distribución de partícula del Easy	130
Tabla 4.31 Resumen de los valores obtenidos por BET del EASY.....	131
Tabla 4.32 Resultados de la CaO libre presente en la muestra Easy.....	131
Tabla 4.33 Resumen de los valores en % masa de los óxidos estables detectados.	132
Tabla 4.34 Resumen de los minoritarios detectados por FRX para la muestra EASY..	133
Tabla 4.35 Rango de temperatura y porcentaje de pérdida de masa del TGA-DSC para EASY	135
Tabla 4.36 Resultados de la interpretación de los espectros FTIR-ATR de la muestra A=EASY y B= EASY hidratado.....	137
Tabla 4.37 Resumen estadístico de los resultados PSD ADCEM.....	138
Tabla 4.38 Resumen de los valores obtenidos por BET del ADCEM.....	138
Tabla 4.39 Cal libre del ADCEM.....	139
Tabla 4.40 Composición del ADCEM en porcentaje en masa por FRX.....	140
Tabla 4.41 Composición del ADCEM mediante FRX estudiando los minoritarios en ppm.....	141
Tabla 4.42 Resumen del rango de temperatura y porcentaje de pérdida de masa del TGA-DSC para el ADCEM.....	143
Tabla 4.43 Resultados de la identificadas por FTIR de A=ADCEM y B=ADCEM hidratada	145

Capítulo 5

Tabla 5.1 Dosificaciones de las pastas de CEM I a diferentes A/C	153
Tabla 5.2 Dosificaciones de las pastas de CEM II a diferentes relaciones A/C.....	154
Tabla 5.3 Dosificaciones de las pastas de CEM I y CEM II preparadas para CII y TGA	155
Tabla 5.4 Listado de técnicas y equipos utilizados para la caracterización de las pastas de cemento.....	157

Tabla 5.5 Resumen de señales de FT-IR ATR, longitudes de onda (λ) determinadas y asignadas para las muestras CEM I anhidro (A) e hidratado (H), del CEM II anhidro (A) e hidratado (H) y tipo de vibraciones de enlace correspondiente.	180
--	-----

Capítulo 6

Tabla 6.1 Parámetros de estudio en función del estado de la mezcla de hormigón.....	206
Tabla 6.2 Dosificación de mezclas de hormigón especificadas para la campaña experimental en kg/m ³	209
Tabla 6.3 Número de probetas preparadas para cada ensayo	210
Tabla 6.4. Distribución de las probetas ensayadas a compresión.....	210
Tabla 6.5 Tipo de consistencia en función el asentamiento del hormigón artículo 31.5 docilidad del hormigón [6]	212
Tabla 6.6 Resumen de valores de módulos elásticos con respecto tipos de hormigón [10].....	227
Tabla 6.7 Distribución de las probetas ensayadas.....	228
Tabla 6.8 Muestras de lixiviación y análisis del pH y conductividad de las aguas de lixiviación para 24h.	234
Tabla 6.9 Resultados de lixiviación obtenidos a partir de las aguas de lixiviación y evaluados en función el criterio de evaluación Directiva 199/31/CEE [13]	235

Glosario

A

A – ADCEM Aditivo expansivo de Cryso

AFm – Ferro-aluminato mono sustituido

A/C – Relación Agua respecto Cemento

A/S – Relación Agua respecto Solido (Mezcla cemento + otros elementos que reaccionen con el agua)

ASTM – Norma de la American Society for Testing and Materials

B

BET – Braunauer-Emmett-Teller

BPR – Relación de bolas respecto a muestra en polvo

BSED – detector electrones retrodispersados (Back-Scattered Electron detector)

B – Muestra referencia (Blanco)

C

C₂S – Belita (2CaO·SiO₂)

C₃S – Alita (3CaO·SiO₂)

C₃A – Aluminato tricálcico, Felita (3CaO·Al₂O₃)

C₄AF – Ferritoaluminato tetracálcico Celita (4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃)

CŠ – Sulfato de calcio (Yeso)

CEM I – Cemento Superdragon

CEM II – Cemento Dragon

CSH – Hidrato de silicato cálcico

CH – Portlandita, Hidroxido cálcico (CaOH₂)

Ca/Si – Relación calcio respecto a silicio

C_xAH_m – Hidrato de aluminato cálcico

C₃S/C₃A – Relación de Alita y Felita

CSAH – Hidrato de aluminosilicato de calcio

Crio-SEM – Criomicroscopía electronia de barrido (Scanning Electron CryoMicroscopy)

CSP – Residuo de óxido de silicio cerámico, piedra y porcelana (Ceramic, Sotone and Porcelain)

C – Mezclas que incorporan el residuo molturado de CSP molido por LEBM

CSPf – Residuo de CSP procesado por molienda de alta energía (HEBM)

Cf – Mezclas cementantes que incorporan el residuo de CSP molido por HEBM

CS – Ensayo a compresión (Compressive Strength)

CII – Calorimetría Isotérmica de inducción

D

DIOPMA – Centro de diseño y optimización de materiales y procesos

D10 – Tamaño medio de partícula hasta un 10%

D50 – Tamaño medio de partícula hasta un 50%

D90 – Tamaño medio de partícula hasta un 90%

DRX – Difracción de rayos X

DTG – Análisis térmico diferencial

DTA – Análisis diferencial térmico

DSC – Calorimetría diferencial de barrido

D - Días

E

EHE-08 – Instrucción de Hormigón estructural

EDS – Espectroscopía de energía dispersada (Energy Dispersive Spectroscopy)

EPSEB – Escuela politécnica Superior de Edificación de Barcelona

E – Easy, Aditivo expansivo de Cryso

F

FRC – Hormigón reforzado con fibras (Fiber Reinforced Concrete)

FOS – Sensor de fibra óptica (Fiber-optic sensor)

FBG – Fibra Bragg Grating

FRX – Fluorescencia de rayos X

FTIR-ATR – Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier-Reflectancia total atenuada (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Attenuated Total Reflectance)

FS – Ensayo a flexión (Flexural strenght)

H

H – Hidrato

H25 – Hormigón de resistencia a compresión de >25 MPa

HPC – Cementos de altas resistencias (High-Performance cement)

UHPC – Cementos de ultra altas resistencias (Ultra High-Performance cement)

HE – Hormigón expansivo (Self-Stressing concrete)

HD – alta definición (High-definition)

HEBM – Sistema de molienda de alta energía (High Energy Ball Milling)

HG-MgO –Óxido de magnesio de alta ley (High Grade – Magnesium Oxide)

H.R. – Humedad relativa

I

ICP-MS – Plasma acoplado inductivamente con espectroscopía de masa (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry)

ICP-EOS I – Plasma acoplado inductivamente con espectrofotometría de emisión óptica (Inductively Coupled Plasma – Optic Emission Spectroscopy)

K

K – Sulfoaluminatos de Klein

L

LVDT – Traductor de desplazamiento lineal variable (Linear Variable differential Tranformer)

LG-MgO – Óxido de magnesio de baja ley (Low Grade – Magnesium Oxide)

L – LINK, Aditivo expansivo Link-ever procedente de Cales de Pachs

LEBM – Sistema de molienda de baja energía (Low Energy Ball Milling)

LOI – Perdidas de ignición (Loss on ignition)

Li – Limite de detección

L/S -Relación Liquido con respecto a sólido

M

MAGNA – Magnesitas navarra S.A.

M – Periclasa, MgO

M – Mezcla de aluminatos de calcio y yeso (Aditivos expansivos)

MC – mezcla LG-MgO y CSP molido LEBM relación 1:1

MCf - mezcla LG-MgO y CSPf molido HEBM relación 1:1

MOE – Módulo elástico (Modulus of Elasticity)

N

N.P. – No Peligroso

O

OPC – Cemento Tradicional Portland (Ordinary Portland Cement)

O – Cementos expansivos con cal libre.

P

PSD – Distribución de partículas (Particle Size Distribution)

P.M.N – Perdidas de Masa en ambiente de Nitrógeno gas (N₂)

P.M.A – Perdidas de Masa en ambiente de Aire

P – Peligroso

PET – Polímero Poly(ethyl benzene-1,4-dicarboxylate)

PE – Polímero Polietileno

HPPE – Polímero de polietileno de alta densidad

PVA – Polímero de Polivinílico alcohol

R

RC-16 – Real decreto 256/2016, de 10 de junio

RIMSA – Rimsa Metal Technology S.A.

RPM – Revoluciones por minuto

R - Referencias

S

SCC – Hormigones compensadores de retracción (Shrinkage-Compensating Concrete)

S = Silicato

Š = Azufre elemental

S – Cementos expansivo con alto contenido en aluminato tricálcico.

SEM – Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)

SEM-EDS - – Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva (Scanning

Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy)

Si/Al – Relación de elemento silicio con respecto aluminio

SRA – Reductores de retracción (Shrinkage reducing admixture)

SCMs – Materiales cementantes suplementarios (Supplementary cementing materials)

SE – electrones secundarios (Secondary electron)

Sp - Superplastificante

T

TG - Termogravimétrico

TGA – Análisis Termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis)

TGA – DSC - Análisis Termogravimétrico acoplado a la calorimetría diferencial de barrido (Thermogravimetric analysis – Differential Scanning Calorimetry)

T – Temperatura

U

UNE-EN: Una norma española

UB – Universidad de Barcelona

UPC-Aarquitectura – Universidad Politecnica de Cataluña Estudios de Arquitectura

Capítulo 1

Prefacio



1. Prefacio

Esta Tesis Doctoral se inició gracias a los proyectos de colaboración entre el grupo de investigación *Disseny i Optimització de Processos i Materials* ([DIOPMA](#)), del departamento de ciencia de materiales y química física de la Universitat de Barcelona ([UB](#)), y la empresa Rimsa Metal Technology, S.L. ([RIMSA](#)) ubicada en Sant Feliu de Llobregat, Barcelona. Dicha empresa colabora mediante la financiación del proyecto con una beca y ayuda de la Agència de gestió i ajudes universitàries i de recerca ([AGAUR](#)) dentro del marco de [Doctorados Industriales](#).

Además, la presente Tesis involucra a otras empresas colaboradoras del grupo de investigación y de la empresa RIMSA, como son la empresa Magnesitas Navarras, S.A. ([MAGNA](#)), localizada en Zubiri (España), que aportó el subproducto industrial de óxido de magnesio de bajo contenido (Low-Grade MgO; LG-MgO) y, la empresa [REVIBASA](#), recuperadora de vidrio de Barcelona, S.A. ubicada en Castellbisbal pero con sucursal en Montblanc, Tarragona, que acumula y suministra el residuo de vidrio urbano reciclado llamado cerámica, piedra y porcelana (CSP, Ceramic, Stone and Porcellain) usado en esta Tesis.

1.1 Antecedentes en el grupo de investigación y empresa

1.1.1 RIMSA

Rimsa Metal Technology, S.L. fundada en el 1985, centró inicialmente su actividad en la valorización de residuos de metales no férricos, dichos residuos procedían principalmente de las industrias de la mecanización de piezas de latón, bronce y cobre. Fue a partir del 2007 que RIMSA adquirió los intereses de la compañía inglesa de PBW metal products Ltd. Esta inversión permitió acelerar el reconocimiento de la empresa internacionalmente, posicionando hoy en día RIMSA como un reconocido proveedor en materiales para fricción, cuyo nicho de mercado exporta el 85% de toda su facturación a 22 países de 5 continentes diferentes. En el campo de la investigación, RIMSA ha participado en diferentes proyectos dentro de la convocatoria INNOTEC para la fabricación de polvos de materiales avanzados. En el año 2019 obtuvo el sello de PIME innovadora del ministerio de ciencia, innovación i universidad, con la ventaja de poder acceder a beneficios fiscales, participación en la compra pública innovadora, así como el acceso a las líneas de financiación ICO (innovación de fondos tecnológicos). Con este certificado, la empresa ha podido recibir financiación pública en los últimos tres años demostrado así su carácter innovador mediante su propia actividad.

1.1.1 DIOPMA

El “Centre de Disseny i Optimització de processos i materials” (DIOPMA), es un centre de recerca científica e investigació de la Universitat de Barcelona, formado en el departamento de ciencia de los materiales y química física. Siendo así un grupo de investigación consolidado por la Generalitat de Catalunya (2021SGR00708), que cuenta con la acreditación TECNIO otorgada por esta misma a través de ACCIÓ. Muchos de los miembros del grupo participan en el Institut de Nanociència i Nanotecnologia (IN2UB) y también como miembros de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. El grupo cuenta con una amplia experiencia, gracias a los más de 25 años de investigación en los cuales se han definido un total de 40 patentes y se han elaborado más de 320 artículos científicos en revistas de alto impacto.

1.1.2 Magnesitas Navarras, S.A. (MAGNA)

La empresa Magnesitas Navarras, S.A. (MAGNA) es una empresa especializada en la producción de óxido de magnesio (MgO) de elevada pureza a partir de la calcinación del mineral magnesita natural (MgCO₃). A partir del año 1996 se inició la primera

colaboración entre MAGNA y el grupo de investigación DIOPMA. Siguiendo una multitud de trabajos finales de máster, grado/licenciatura y tesis doctorales, logrando solucionar los retos propuestos por MAGNA y logrando, a lo largo de los años, poder patentar diversos procesos industriales centrados en la valorización de los subproductos generados del proceso industrial.

Parte de esa trayectoria de colaboración DIOPMA-MAGNA se recoge la primera tesis doctoral realizada por la Dra. Ana Inés Fernández Renza, con el título “Procedimiento para la obtención de hidromagnesita: Estudio cinético”. Dicha investigación se centró en la obtención de hidromagnesita a partir de subproductos de magnesio generados durante el proceso de calcinación de la magnesita. A partir de esta tesis doctoral, se estudió el potencial de dicha hidromagnesita para ser utilizada como retardante de llama en materiales poliméricos, en la tesis de la Dra. Laia Haurie Ibarra con el título “Estudio de la hidromagnesita sintética como retardante de llama en EVA y mezcla LDPE/EVA. Siguiendo la misma línea de investigación, el desarrollo de materiales retardantes de llama, fue también mediante el Dr. Formosa, quien inició su tesis doctoral con el título “Formulaciones de nuevos morteros y cementos especiales basados en subproductos de magnesio”, en la que se desarrollaron morteros de protección pasiva al fuego usando los subproductos de magnesio, así como cementos alternativos de fosfato y magnesio para ser empleados como materiales de reparación. Esta tesis abrió la línea de investigación de materiales de construcción en el grupo DIOPMA en el cual, posteriormente, el Dr. Huete culminó su tesis doctoral en el desarrollo de una nueva línea de cementos alternativos y sostenibles con el nombre “Desarrollo de micro-morteros de cemento de fosfato de magnesio formulados con subproductos y residuos industriales”, continuando con la línea de desarrollo de morteros de endurecimiento rápido que incorpora alto contenido de materiales secundarios.

1.1.2.1 El subproducto de LG-MgO

MAGNA es la principal productora de productos de magnesio para materiales refractarios para las acerías. MAGNA dispone de hornos rotatorios horizontales para la producción de MgO a partir de la calcinación de la magnesita natural. La capacidad de producción de MAGNA es de 0,285 Mt/año de óxido de magnesio de alta pureza a partir de 1 Mt/año de magnesita natural, debido a al bajo rendimiento, durante la producción emerge el subproducto llamado el LG-MgO recuperado de los humos de los hornos, que conlleva una acumulación de 0,045 Mt/año, que equivale a aproximadamente el 15% sobre el producto principal.

El esquema simplificado del proceso industrial de calcinación se muestra en la Figura 1.1. A partir del yacimiento de magnesita natural ubicada en Eugi, se extrae la magnesita

y se transporta a la trituradora para reducir el tamaño de partícula y clasificarlo en función de la riqueza mineralógica. Posteriormente, la magnesita entra en el horno rotatorio, que puede operar hasta 1800°C, para la obtención de: MgO “Cáustico” a 1100°C y de MgO “Calcinado a muerte” a 1600°C. Para alcanzar dichas temperaturas de calcinación se requiere el uso de combustibles fósiles, concretamente coque de petróleo.

Durante el proceso de combustión de la magnesita natural, el aire caliente en el interior del horno aumenta su volumen y sale en forma de humo por el sistema de filtrado de gases. Los filtros purifican el aire eliminando las partículas sólidas del humo generado en el horno y neutralizando los gases resultantes del combustible fósil como el azufre y el CO₂ generado. Estas partículas sólidas que se almacenan y recogen en forma de polvo, son las que constituyen el subproducto denominado LG-MgO, compuesto formado aproximadamente de un 45% de MgO y un 25% de MgCO₃.

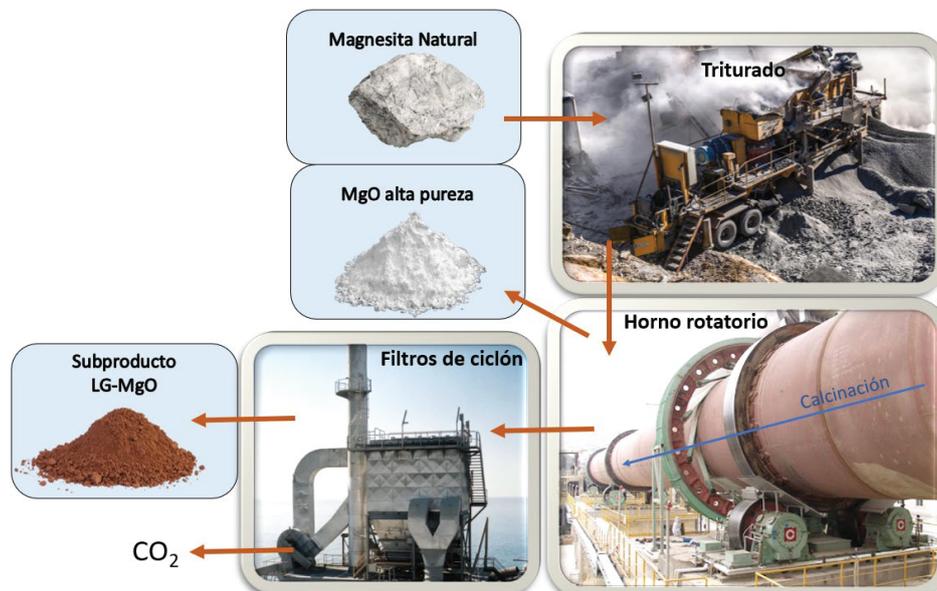


Figura 1.1 Origen del subproducto LG-MgO. Esquema industrial del proceso de obtención del MgO en la empresa Magnesitas Navarras (MAGNA) simplificado.

1.1.3. REVIBASA

La actividad principal de REVIBASA es el reciclaje de envases de vidrio recogidos en contenedores municipales, cristal de construcción, automóvil, entre otros. Que, mediante un sistema de clasificación, la empresa distribuye dicho material clasificado y reciclado a proveedores fabricantes de vidrio. En Europa se describe un reciclaje del 74% del residuo de vidrio, pero concretamente en España, se recicla aproximadamente el 70%. El residuo derivado del reciclaje del vidrio, al cual denominamos como CSP (de sus siglas en inglés, Ceramic, Stone and Porcelain), se generan entre 4-5 % del vidrio reciclado y, en Cataluña corresponde alrededor del 30 kt/anuales.

El sistema de reciclaje del vidrio se describe en la Figura 1.2 Consiste en la recogida (1) de vidrio urbano mediante el camión de recogida de residuos. Una vez ya ha realizado la ronda de recogida, el camión descarga (2) dicho contenido en una tolva (3) para controlar el flujo de material en el proceso de clasificación. Cuando el vidrio urbano entra en la transportadora, el primer cribaje consiste en la separación magnética de materiales (4), en el cual, los elementos metálicos son separados del vidrio para llevarlo a la chatarrería para su gestión. El segundo cribaje corresponde a la criba de barras y malla (5), en el cual se separa el material fino del material grueso. Posteriormente, el tercer cribaje se realiza mediante un proceso de aspiración (6), en el cual el material ligero como plástico o papel no enganchado es absorbido para su posterior reciclaje. El cuarto cribaje corresponde al cribaje manual (7), en el cual, un usuario separa manualmente elementos que no han sido separados mediante los cribajes anteriores. Y, por último, el material se tritura (8) para homogenizar y pasar por el último cribaje, Este último cribaje consiste en la clasificación de los diferentes tipos de vidrios mediante un sistema de separación óptica (9) capaz de separar mediante un soplido de aire los diferentes tipos de vidrio (verde, blanco, azul, ámbar, amarillo, transparente, negro...) dejando sin separar el vidrio opaco. Cada uno de dichos vidrios son acumulados formando montañas tomando el nombre de Calcín, que posteriormente será transportado (11) a las empresas capaces de fabricar dicho material de vidrio de color específico. En excepción de la fracción de vidrio que se ha nombrado “opaco” que corresponde a la fracción de vidrio que no ha podido gestionarse debido a la naturaleza del residuo y tomará el nombre de CSP.

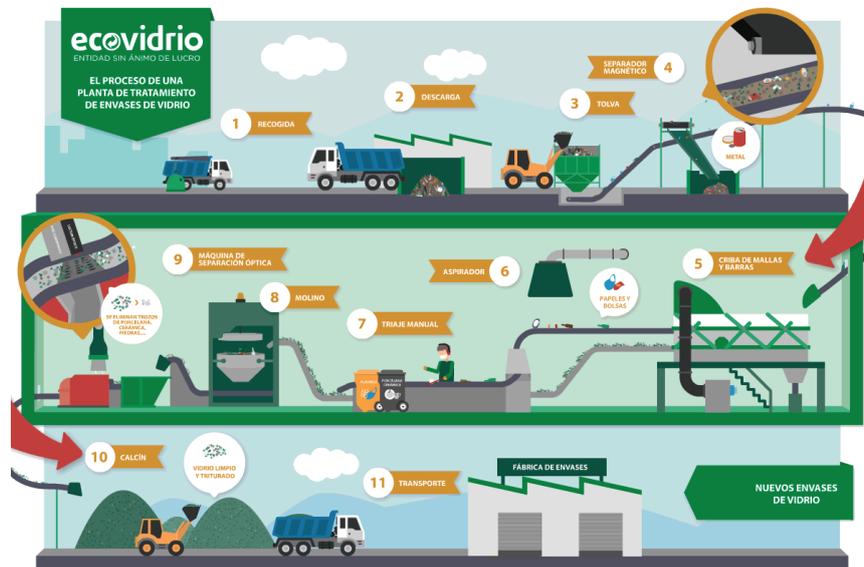


Figura 1.2 Esquema industrial de la planta de reciclado descrito por Ecovidrio [1]

El CSP se describe por su composición como vidrio sodocálcico en un 84%, porcelana 6%, cerámica 6% y un 4% de piedra, plástico, papel, metales y materia orgánica entre otros [2,3]. El CSP, debido al alto contenido de impuros, forma un material heterogéneo que conlleva a considerarlo como un residuo no valorable dentro de la industria de reciclaje del vidrio. El hecho de reutilizarlo en la fabricación de vidrio obligaría el aumento de temperatura del proceso de reciclaje del vidrio, volviendo dicho proceso inviable. Y es, por lo tanto, la producción de tantos kilogramos anuales y alto contenido de vidrio que podría ser interesante en el uso como material secundario en el campo de la construcción.

1.2 Motivación de la investigación

A lo largo de la historia, el desarrollo industrial ha priorizado por su naturaleza capitalista, el progreso tecnológico de las ciudades, la creación de servicios y la producción de bienes que han facilitado la vida cotidiana, a partir del beneficio económico, pero, por desgracia, sin valorar el coste de dichos procesos de interés con el medioambiente. Esta práctica ha llevado a una sobreexplotación de los recursos naturales sin considerar las consecuencias a largo plazo. Hoy, sin embargo, nos enfrentamos al hecho del cambio climático, así como la crisis medioambiental impulsada por las elevadas emisiones de CO₂. Es un hecho presente que el planeta está cambiando por las acciones tomadas.

La decisión de cambio de dinámica industrial no ha sido una decisión espontánea, sino fruto del arduo trabajo de la comunidad científica, que ha alzado la voz para advertir sobre los límites del planeta y la necesidad de repensar nuestras acciones. Estas voces han logrado sensibilizar tanto a la sociedad como a las industrias, seguir así, no es la vía correcta. Cada material que usamos, cada producto que fabricamos tiene un impacto ambiental asociado; y ahora más que nunca, resulta crucial adaptar los procesos o la forma de pensar en retos que ayude a generar proyectos que protejan el entorno natural.

Es por este motivo que la sociedad y empresas, que tienen la misma motivación de sostenibilidad, tienen la capacidad de valorar aquellas otras empresas que se comprometen con la sostenibilidad, que actúan responsablemente y muestran un certificado de buenas prácticas, conforme el propósito de reducir su huella ambiental y utilizar los recursos desechados como alternativa de negocio.

La motivación detrás de esta tesis doctoral nace de este desafío global y del compromiso personal de contribuir a un futuro más sostenible. En esta tesis doctoral se presenta la posibilidad de desarrollar aditivos para la construcción a partir de materiales secundarios. Este primer enfoque se centra en valorar las prestaciones mecánicas y la capacidad de compensar la retracción de estos materiales, no obstante, también permite abrir el camino mediante un análisis más profundo, como la reducción de la huella de carbono de estos materiales a través de un estudio integral del ciclo de vida.

Este trabajo es más que un esfuerzo técnico; es una apuesta por una industria que valora no solo los resultados, sino también el impacto de cada decisión. Es un paso hacia una forma de construir que no solo nos permita habitar el presente, sino una nueva forma de hacer las cosas en el futuro o de afrontar soluciones a problemas futuros.

1.3 Referencias

- [1] A. Valenzuela, A. Fernández, M. Varela, C. Martí, L. Amengual, J. Gómez, B. De vera, Ecovidrio, <https://Hablandoenvidrio.Com/Que-Es-El-Calcin/> (2024).
- [2] À. Maldonado-Alameda, J. Giro-Paloma, A. Alcocea-Roig, J. Formosa, J.M. Chimenos, Municipal solid waste incineration bottom ash as sole precursor in the alkali-activated binder formulation, Applied Sciences (Switzerland) 10 (2020). Doi: [10.3390/APP10124129](https://doi.org/10.3390/APP10124129).
- [3] A. Sergio Huete Hernández, J. Formosa Mitjans Josep Maria Chimenos Ribera, Tesis doctoral: Desarrollo de micro-morteros de cemento de fosfato de magnesio formulados con sub-productos y residuos industriales, 20.

Capítulo 2

Estado del arte



2. Estado del arte

El cemento se considera uno de los materiales más utilizados debido a su versatilidad, durabilidad, propiedades mecánicas, trabajabilidad y su bajo coste que lo convierte en una opción preferente en la industria de la construcción. Además, tiene la propiedad de adherirse a otros materiales cerámicos como la arena (mortero) y/o áridos de tamaño grande (hormigón) con el fin de elaborar una estructura firme y duradera.

La producción de cemento a escala industrial se estableció en 1824 cuando Joseph Aspdin patentó un cemento artificial elaborado por medio de calcinación de piedra caliza arcillosa [1]. Con el avance del tiempo, el proceso industrial ha ido mejorando tecnológicamente hasta establecerse un tipo de industria característica, la fabricación del clínker. En la

Figura 2.1 se muestra el proceso de producción industrial del clínker distribuida en 9 operaciones unitarias. Este proceso empieza en la recolección de las materias primas (1), principalmente cuarzo (SiO_2), caliza (CaCO_3) y arcilla ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) que son extraídos, triturados y almacenados. En lugar de almacenamiento (2) se controla la calidad de las materias primas para asegurar una correcta estequiometría en el horno, garantizando una correcta composición del clínker. Después de analizar los componentes y tener el visto bueno del control de calidad, se prepara el crudo, que consiste en mezclar los materiales de silicatos, calizas y arcillas, y se muele en conjunto (3). Se tamiza para asegurar un tamaño de partícula ideal para las siguientes etapas. El crudo molido se somete a precalentamiento mediante intercambio de calor a través de ciclones (4), lo que resulta en un aumento de la temperatura del aire a medida que se acerca al horno. En el horno rotatorio (5) se forma el clínker, a la temperatura de 1500°C cumpliendo con las especificaciones de CaO-SiO_2 ideales. Una vez formado el clínker, se enfría rápidamente a temperatura ambiente. Posteriormente se almacena (6), se mezcla con yeso (7), se muele a las especificaciones que desea el cliente (8) y se envía (9) [2].



Figura 2.1 Proceso industrial de la fabricación de clínker. [Curso de química del cemento]

Para entender las diferentes transformaciones químicas que están sucediendo durante el periodo de calentamiento y en el horno rotatorio para producir el clínker, es necesario observar el diagrama mostrado en la Figura 2.2. Dicha figura muestra el porcentaje en masa de cada uno de los componentes conformados por el crudo (SiO_2 ,

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2, \text{CaCO}_3$) en función de la temperatura a lo largo del proceso térmico. Inicialmente el crudo molido se introduce en el intercambiador a través de los ciclones y el aire procedente del horno rotatorio lo precalienta, dependiendo del ciclón el rango de temperatura está comprendida entre 280-475-625-750-820-900 °C y posteriormente prosigue en el horno rotatorio a ~1500 °C. En el rango de 0 – 500 °C el material queda prácticamente inalterado. No obstante, en el rango de temperatura de 500-800 °C el crudo comienza a reaccionar, concretamente se produce la deshidratación, que consiste en la eliminación de agua adsorbida y absorbida por las especies químicas, posteriormente la eliminación de los hidróxidos que forman parte de la estructura (la deshidroxilación) se produce a partir de 500-600 °C ec.2.1. Seguidamente se produce la descomposición del carbonato cálcico (descarbonatación del CaCO_3) ec.2.2 a partir de los 700 °C. Como es de imaginar, durante la descarbonatación se desprende dióxido de carbono (CO_2g) a la atmósfera y se obtiene el óxido de calcio (**CaO**). Este proceso de descarbonatación juntamente con el uso de combustibles fósiles como fuente de energía para el horno rotatorio a 1500°C, y debido a las toneladas de clínker que se producen en la industria del cemento, esta se posiciona en el top 3 de las industrias más emisoras de CO_2 del mundo. Una parte del CaO generado por el proceso de descarbonatación se combina con los silicatos para formar belita $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (**C₂S**), ec.2.3.

A la misma temperatura, la arcilla comienza a reaccionar formando una fase intermedia metaestable $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (**C₁₂A₇**) que disuelve parte del CaO en la estructura de óxido de aluminio (Al_2O_3), ec.2.4. Por otro lado, el óxido de hierro (Fe_2O_3) procedente de la arcilla se combina con el (Al_2O_3) y CaO formando **C₂(A,F)** ec.2.5. [3]

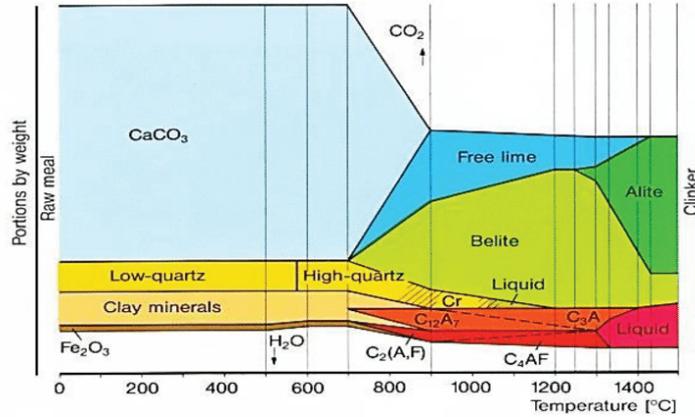
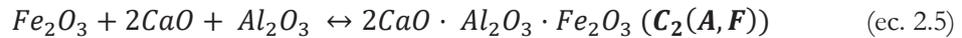
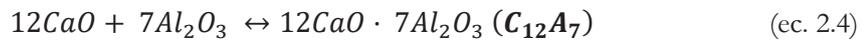
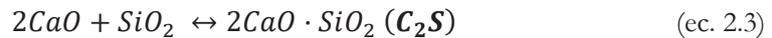
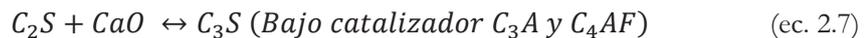
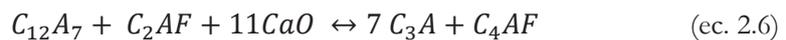


Figura 2.2 Proceso de transformación de las materias primas (crudo) del proceso de obtención del clínker. [3]



A partir de 900 °C todo el $CaCO_3$ ha reaccionado dando lugar a CaO libre, C_2S y CO_2 . Una vez entra en el horno rotatorio (900-1500 °C) la proporción de CaO libre disminuye progresivamente mientras el C_2S incrementa. La fase $C_{12}A_7$ se disgrega en diferentes fases como $3CaO \cdot Al_2O_3$ (C_3A) y en $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (C_4AF), ec.2.6. a 1200°C. Pasados los 1200°C llegando al final del horno, se forma una fase líquida de C_3A con C_4AF que proporciona el medio de solubilización del CaO y belita, para formar la nueva fase mineralógica llamada alita $3CaO \cdot SiO_3$ (C_3S) ec.2.7. [4]



La alita tiene una configuración compuesta por tres CaO y SiO₂ (C₃S) en equilibrio químico entre la belita (C₂S) y CaO a 1400-1500°. Por consiguiente, la fase alita puede experimentar reversibilidad y retomar las fases belita y CaO libre. Pero para lograr conservar dicha fase de la alita a 1400-1500 °C, se enfría extremadamente rápido (expuesto al aire de la atmosfera, temperatura ambiente) para fijar dicha composición.

Por parte de la normativa se establece que la composición final del clínker debe contener entre 50-70% de C₃S y 15-30% C₂S porcentaje en masa. Con respecto al contenido de las arcillas, que contemple una proporción de C₃A y C₄AF de 5-10 % en masa y de las fases minoritarias no superar el 5%. Para entender mejor dichos datos proporcionados, en la Tabla 2.1 se expresa el rango de composición de los diferentes compuestos que están presentes en el clínker, además se refleja el nombre del mineral, la correspondiente composición en forma de óxido, notación de referencia y el porcentaje en masa de cada fase dentro del clínker en un rango.

Tabla 2.1 Resumen de las fases que compone el clínker [5]

Fase cristalina formada	Composición óxido	Notación	Porcentaje en masa (%)
Alita	3CaO·SiO ₂	C ₃ S	50-70
Belita	2CaO·SiO ₂	C ₂ S	15-30
Aluminato tricálcico	3CaO·Al ₂ O ₃	C ₃ A	5-10
Ferrita de aluminio y calcio	Ca/Al ₃ Fe _{1-x} O ₅	C ₄ AF	5-15
Periclasa	MgO	M	0-2
Cal	CaO	C	0-1
Arcanita	K ₂ O·ŠO ₃	KŠ	0-1
Thenadrite	Na ₂ O·ŠO ₃	NŠ	0-1
Singenita	K ₂ O·CaO·2ŠO ₃	KCŠ ₂	0-1
Langbenita	K ₂ O·2CaO·3ŠO ₃	KC2Š ₃	0-1
Aphtitalita	3K ₂ O·Na ₂ O·4ŠO ₄	KNŠ ₄	0-1
Yeso	CaO·SO ₃ ·2H ₂ O	CŠ	0-1

S = Silicato

Š = Azufre elemental

2.1. Hidratación del cemento Portland (OPC)

Tras abordar el proceso industrial para obtener el clínker a partir de los recursos mineralógicos, y comentar las transformaciones químicas de los materiales que forman el crudo en los intercambiadoras de calor y en el horno rotatorio. Esta parte del capítulo se adentra en las reacciones química durante el proceso de hidratación del cemento portland (OPC) o clínker, especialmente centrada en los componentes mayoritarios durante la fase plástica (líquida) hasta su endurecimiento.

El proceso de hidratación del OPC es un sistema complejo, con varios equilibrios químicos y/o físicos que se establecen durante la disolución en concentraciones muy elevadas. El grado de solubilidad de las partículas, la permeabilidad de los reactivos en las partículas del clínker y los equilibrios de solubilidad de las diferentes especies químicas son factores determinantes en el desarrollo de los productos con una alta cristalinidad que se traducen en buenas propiedades mecánicas una vez se ha endurecido el cemento.

2.1.1. Hidratación de los compuestos principales del clínker.

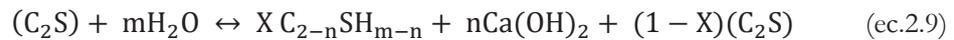
2.1.1.1 Alita C_3S y belita C_2S

El silicato tricálcico (C_3S) o alita es el componente mayoritario del clínker, representa un porcentaje significativo que oscila entre 50 – 70 % de la mezcla, seguido por la belita (C_2S) con un porcentaje de 15-30 %, porcentajes en masa. El C_3S y C_2S son especies altamente reactivas con el agua, el agua del medio queda absorbida e incorporada en su estructura dando lugar a la formación del hidrato de silicato de calcio (**CSH**) e hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$) (**CH**), ec.2.8. La composición estequiometría del CSH no se puede describir con una estructura totalmente definida, esta puede variar según la concentración de calcio y silicatos disueltos y la cantidad de agua disponible, en otras palabras, la estructura cristalina del CSH depende de la relación Ca/Si en el medio en el cual se forma [2]. La fase inicial de CSH formado muestra una estructura mayoritariamente amorfa, que a

medida que avanza la hidratación con el tiempo, el CSH se reestructura cristalinamente pudiéndose detectar como tobermorita por difracción de rayos X. [6].



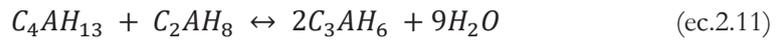
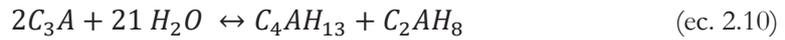
Asimismo, la reacción de hidratación de C_2S tiene un comportamiento análogo al C_3S , la reacción de hidratación del C_2S se describe en la ecuación ec.2.9 produciendo el mismo producto de hidratación. La diferencia entre el C_2S con respecto al C_3S que se describe en la bibliografía es la velocidad de reacción, el C_2S reacciona más lentamente que el C_3S [7]. Concretamente la hidratación de C_2S ocurre a partir de los 10 días posterior a preparar la mezcla OPC con agua [7]. La cristalinidad de la fase CSH dependerá de la misma forma que ocurre con el C_3S , de la relación Ca/Si que haya en disolución y su evolución con el tiempo.



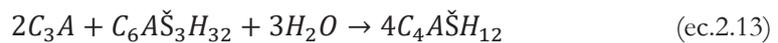
2.1.1.2 Aluminato tricálcico C_3A y ferrito aluminato tetracálcico C_4AF

El aluminato tricálcico (C_3A) también es considerado una especie muy reactiva con el agua, los productos de hidratación generados confieren propiedades de resistencia mecánicas al cemento a edades tempranas [8]. La composición de C_3A en el clínker se ha comentado anteriormente que está comprendido entre el 5- 15 % y, los compuestos de hidratación generados van a depender de la concentración de yeso. En ausencia de yeso, el C_3A forma un compuesto de aluminato en forma de C_4AH_{13} y C_2AH_8 como se muestra en las ecuaciones ec.2.10 y 2.11. Son especies químicas que tienen una notable afinidad en absorber agua en su estructura de gel poco cristalino [9]. No obstante, dicha afinidad depende directamente de la disponibilidad de agua del entorno la absorción en la celda unitaria cristalina formada. A medida que la disponibilidad de agua descende, el aluminato entra en equilibrio con el medio cediendo sus aguas y pasando de una

estructura C_4AH_{19} hexagonal en exceso de agua a formar una estructura C_3AH_6 cúbica en ausencia de agua [9], [10].

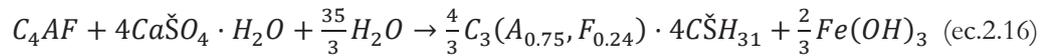
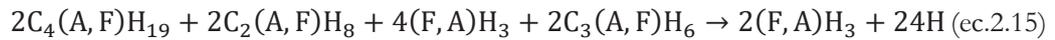


No obstante, la reactividad del C_3A al hidratarse en presencia de yeso cambia y se generan productos de hidratación diferentes, concretamente una fase hidratada llamada ettringita ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3Ca\check{S}O_4 \cdot 32H_2O$) [11], ec.2.12. Como se puede observar, la ettringita es una fase que incorpora el ion sulfato en la estructura y proporciona a dicho mineral la capacidad de absorber mayor cantidad de agua en comparación con C_2AH_8 y/o C_4AH_{19} . Una de las peculiaridades de la ettringita, de la misma forma que se había comentado sobre los hidratos de aluminato cálcico, la ettringita también muestra un equilibrio con la disolución dependiente de la cantidad de agua y de sulfatos en el medio de hidratación. Cuando la presencia de sulfatos se hace deficiente la ettringita se disgrega para formar una fase diferente, como se ilustra en la ec.2.13 [12].



Por otra parte, el ferro-aluminato de calcio (C_4AF), fase presente en el clínker, no contribuye de forma significativa en el aporte de propiedades mecánicas al cemento. Es un compuesto parecido al C_3A , pero contiene en su estructura óxido de hierro (Fe_2O_3). Su reactividad durante la hidratación es menos violenta y el producto de hidratación resultante corresponde a ferro-aluminato (Al_2O_3 - Fe_2O_3 -Mono (AFm)) con la fórmula de $C_4(A,F)X_2 \cdot nH_2O$, la especie X representa un anión monovalente que requiere la estructura para formular dicha fase cristalina. En función de las especies que están presentes en disolución puede sustituirse por hidróxido (OH^-) (eq.2.14 y ec.2.15) en ausencia de sulfato, en presencia de sulfatos (SO_4^{2-}) forma ettringita, eq.2.16. o derivado

de la carbonatación del cemento (CO_3^{2-}) por su medio alcalino o ausencia de yeso. La ettringita formada exhibe un grado de sustitución de aluminio por hierro en su estructura, mostrando similitudes con la reactividad previamente discutida del C_3A [13], [14].



Las reacciones químicas presentadas en esta sección (eq.7–14) describen las transformaciones termodinámicas asociadas con la hidratación de los componentes del clínker. Sin embargo, cabe destacar que, a lo largo del tiempo de curado, las condiciones específicas de curado y la cantidad de agua en la mezcla influyen en la estequiometría de la fase CSH y ettringita formadas, además conduce a la generación de una variedad de compuestos cristalinos [15]. Es decir, muchos compuestos generados durante la hidratación continúan evolucionando con el tiempo y se ven afectados por la cantidad de agua de mezcla, generando una diversidad de compuestos cristalinos.

2.1.2 Cinética de hidratación del cemento Portland.

Para entender más al detalle la hidratación del cemento Portland más allá de las transformaciones químicas que suceden durante el proceso de hidratación en términos termodinámico. En esta sección se describirá la hidratación del cemento Portland mediante fenómenos cinéticos. Para poder evaluar las diferentes reacciones de hidratación se requieren de técnicas sofisticadas de análisis y se requiere de una alta sensibilidad para determinar y comprender las transformaciones y/o evoluciones que suceden. En particular, la microcalorimetría es una técnica que permite determinar el calor emitido de una o varias reacciones químicas.

Cualquier reacción química tiene asociada una entalpía de reacción, ya sea exotérmica, que emite calor al medio, o endotérmica, que absorbe calor del medio, en forma de variación de temperatura en el medio. En el caso particular de las reacciones de hidratación del cemento, son reacciones exotérmicas y liberan calor al medio. En la Figura 2.3 se muestra el análisis térmico por microcalorimetría de las especies más reactivas del cemento a) C_3S , b) C_3A y c) y mezcla de C_3S/C_3A . En cada uno de estos casos se compara el efecto de hidratación con diferentes cantidades de yeso [16], [17]. De igual forma, y comparando con cemento tradicional, en la Figura 2.3 d) se muestra el calor de hidratación del cemento tradicional (OPC). En la Figura 2.3 a) se muestra la hidratación de C_3S como una distribución gaussiana, a medida que el C_3S se hidrata el calor incrementa hasta alcanzar un máximo de flujo de calor que corresponde al punto final de reacción, posteriormente el flujo de calor disminuye progresivamente. Como es bien conocido, al incrementar la finura de los reactivos, se incrementa la velocidad de la reacción y por lo tanto se observa un incremento del flujo de calor. Ahora bien, cuando la reacción de hidratación de C_3S se le incorpora yeso, el flujo de calor incrementa significativamente, por lo que permite concluir que el yeso mejora la reactividad del C_3S . En la Figura 2.3 b) el flujo de calor de la hidratación del C_3A y el efecto de incorporar yeso. A diferencia del C_3S como se ha comentado anteriormente, para el C_3A el flujo de calor disminuye significativamente a medida que se incrementa el yeso en la mezcla y se experimenta que la reacción sucede a tiempos más tardíos, en otras palabras, tiene efecto retardante. Al poner en relación C_3S , C_3A y yeso en una relación 92/8 como se contempla en los cementos tradicionales, se observa una combinación de ambos flujos de calores. Figura 2.3 d). Por consiguiente, ambas reacciones suceden de forma simultánea y no compiten entre ellas. Si comparamos la Figura 2.3 c) con respecto d), el perfil es parecido a flujo de calor de un cemento tipo 1, que son los cementos con un 95% portland y 5% yeso.

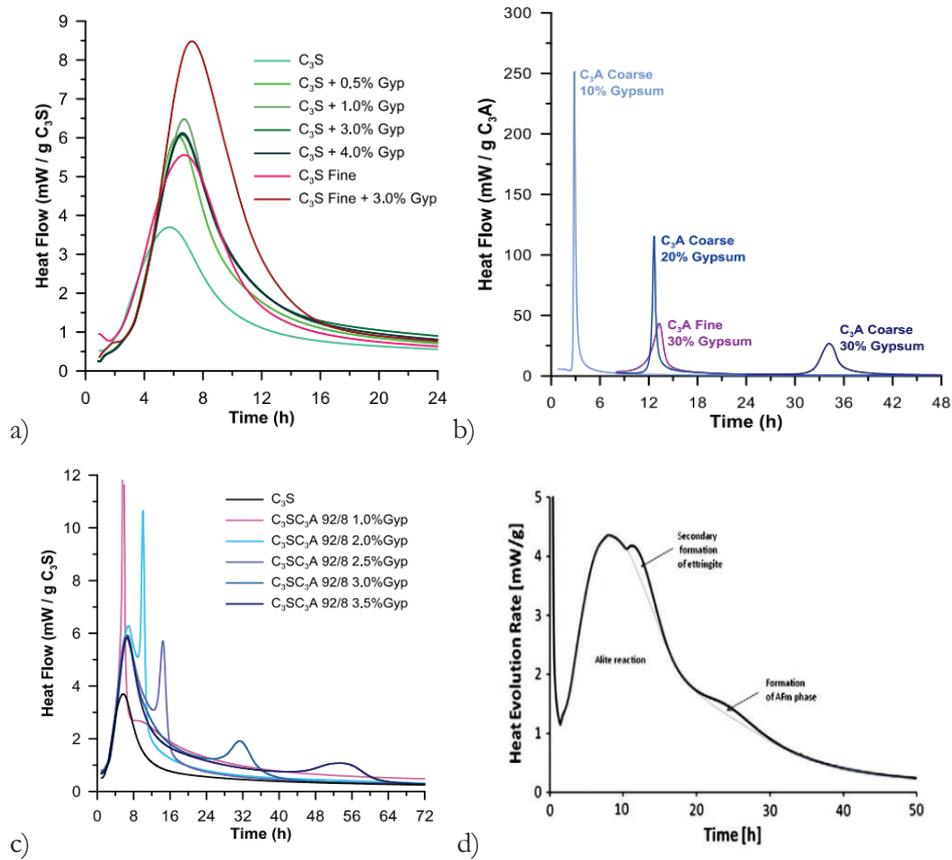


Figura 2.3 a) Flujo de calor frente al tiempo de hidratación del C₃S con diferentes concentraciones de yeso, b) Flujo de calor frente al tiempo de hidratación del C₃A con diferentes concentraciones de yeso, c) Flujo de calor frente al tiempo de hidratación de la mezcla 92/8 entre C₃S y C₃A a diferentes concentraciones de yeso. [16] d) Evolución del avance de calor frente al tiempo de hidratación de un cemento portland tradicional [18]

Por tanto, conociendo las señales típicas del OPC y las especies de hidratación, aún sigue representando un desafío para explicar detalladamente los sucesos cinéticos anteriores. Hasta la fecha, no se conoce detalladamente dichos sucesos. La literatura ha aportado conocimiento al respecto, concretamente se ha podido combinar los resultados de la microcalorimetría “congelando” las diferentes muestras de cemento en el punto de hidratación concreto, y se ha evaluado con Crio SEM. A continuación, describiremos de la misma forma que se muestra en la Figura 2.4 los diferentes fenómenos/etapas,

específicamente en cuatro etapas, [*I-Reacción inicial / II-Inducción/ III-Aceleración / IV-Segunda desaceleración*] [1], [2], [19] y a su vez, la representación de la concentración de calcio en el líquido en función del tiempo [17], [20] e imágenes Crio SEM de unos instantes determinados representados en el diagrama.

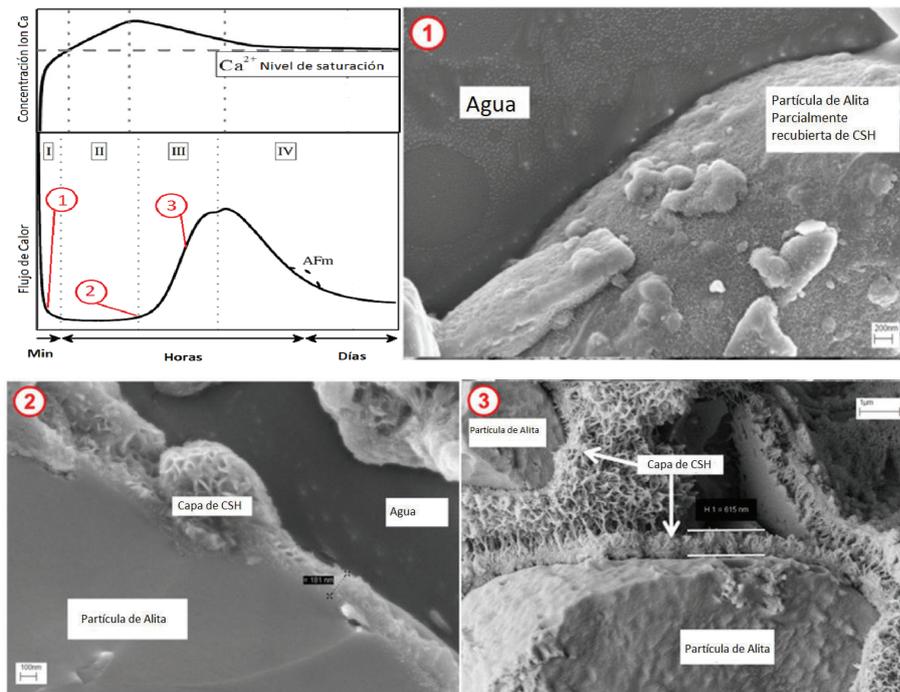


Figura 2.4 Representación de la concentración de iones Ca²⁺ en disolución y flujo de calor en función del tiempo del OPC [2], [17], [20-26] y micrografías electrónicas Crio-SEM del proceso de hidratación del C₃S [27].

2.1.2.1. [I] Reacción inicial

Este periodo de reacción, desde el tiempo cero (primer contacto de agua con el cemento) está relacionado directamente con la disolución de las especies más solubles en el medio de reacción. Las sales alcalinas y/o alcalinotérreas, de alta solubilidad están disolviéndose en el medio. Además de las partículas de gran finura y/o de alta superficie específica de los compuestos de C₃S, C₃A y C₄AF.

Por lo tanto, en la microcalorimetría se puede ver que la solubilización de dichas especies y está directamente relacionada con la emisión de calor tan intensamente, como se muestra en la figura anterior. Si observamos la imagen de crió-SEM correspondiente al punto final de solubilización, algunas partículas emergen en las superficies de las partículas de alita y/o belita.

Con respecto a la concentración de calcio, el medio de reacción experimenta una rápida acumulación de iones calcio. En el momento que el calor de hidratación disminuye drásticamente, la pendiente de la solubilización de Ca^{2+} experimenta un cambio de pendiente menos abrupta [18], [22], [25-27].

2.1.2.2. [II] Inducción

Este periodo de reacción se le denomina de baja actividad y se caracteriza por un flujo de calor mínimo, mientras que la concentración de ion calcio en la disolución sigue incrementando progresivamente, superando el valor umbral de saturación en el medio. Este periodo de hidratación ha sido un constante debate en torno a los posibles fenómenos que están ocurriendo. [21], [22], [25], [26]

- 1) Hidratación de la superficie de las partículas que inhibe la hidratación.
- 2) Capa alterable
- 3) Sobresaturación con respecto de la superficie
- 4) Nucleación rápida del CSH.

Como se muestra en la Figura 2.4 en superficie de las partículas C_3S ha precipitado productos de hidratación, probablemente CSH amorfo, con un grosor de capa de recubrimiento de ~ 181 nm. La alta concentración de iones calcio en la disolución impulsa la formación del algún producto, en concreto CSH con elevado ratio Ca/Si , pero también podría precipitar especies como el $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La cantidad de estas fases formadas son difíciles de determinar y no permite una comprensión clara de los cambios que ocurren en el producto de hidratación $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (CSH) y la ettringita primaria.

2.1.2.3. [III] Aceleración

Llegados a valores de sobresaturación máximos de Ca^{2+} en la disolución mostrado en la Figura 2.4, la reactividad de las partículas de C_3S se activan. Este hecho se observa debido al registro de calor por el calorímetro. A medida que reacciona el C_3S , es de imaginar que la concentración de iones Ca^{2+} siguiere aumentando, pero en vez de aumentar, disminuye progresivamente hasta valores de saturación. Este fenómeno inverso está relacionado con la generación de los productos de la reacción de hidratación como nuevas partículas o de forma paralela del crecimiento cristalino de hidratados CSH como se puede observar en la figura anterior una capa de CSH de 615 nm de grosor [27].

2.1.2.4. [IV] Desaceleración

Periodo que antecede al pico máximo, prácticamente todo el C_3S ha reaccionado y comienzan a desarrollarse las propiedades mecánicas. La carencia de agua y de espacio, resultado de la precipitación de compuestos hidratados, promueve la generación de otras especies. Como hemos visto en la Figura 2.3 d) emergen dos picos adicionales a los que correspondería a la alita. Un primer pico nombrado “formación de la segunda ettringita” relacionado con el consumo de los sulfatos del medio, mientras que el segundo pico corresponde a la formación de ettringita primaria AFm.

La ettringita primaria formada en la etapa de inducción es reabsorbida por el medio formando otra estructura de ettringita (Ettringita secundaria) ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-3CaSO}_4$). Para que esta ettringita secundaria se forme, se requiere de una concentración de CSH sobresaturada en relación con la ettringita primaria, concentración de álcali baja y temperatura elevada, (Calor de la mezcla) [28]. La formación de ettringita secundaria cabe destacar que aporta un grado de expansión adicional derivado al cambio de las dimensiones de la estructura cristalina. Esta estructura contiene mayor cantidad de agua en comparación a la primaria generando un mayor volumen cristalino. Si el incremento de volumen se realiza en los poros de un material endurecido, se acumulan tensiones internas que debiliten la estructura.

2.2. Tipos de cementos RC-16

En España, se establecen diferentes tipos de cemento y su campo de aplicación se rige por el Real Decreto 256/2016, de 10 de junio, conocido como RC-16 [29]. En la Tabla 2.2 se muestran los diferentes tipos de cementos registrados y su composición en porcentaje en masa. El clínker base de la mezcla del cemento, con una adición de 5% de yeso se establece como el CEM I o tradicionalmente cemento Portland. Por otro lado, el CEM II con un 65-94% de clínker, incorpora otros materiales en su mezcla [A-S / B-S / A-D/ A-P/ B-P/ A-Q/ B-Q/ A-V/ B-V/ A-W/ B-W/A-T/B-T/A-L/B-L/A-LL/B-LL/A-M/B-M], cada una de la nomenclatura descrita corresponde a materiales procedentes de residuos de otras industrias que permiten reducir la cantidad de cemento necesario para cumplir especificaciones en propiedades mecánicas o proporcionan propiedades de resistencia en el medio de exposición, y por último, los cementos de bajo contenido de clínker con un 5 – 65% de clínker CEM III [A/B/C], CEM IV [A/B] y CEM V [A /B].

Por una parte, estas mezclas se elaboran con la finalidad principal de reducir el coste de la obra y que el consumo de clínker no sea tan elevado. Un ejemplo de esto es la escoria de alto horno, humo de sílice que se adiciona en cantidades superiores al >5% para aportar mayores propiedades mecánicas y otras propiedades como la protección contra cloruros.

Por otro lado, se puede observar una columna en la cual se especifica “Componentes minoritarios” que tiene un rango de uso de entre 0-5% en proporción en masa. Este rango de tolerancia es el campo de estudio para la industria de aditivos, en la cual se genera una gran oportunidad de mezclar “cualquier cosa”, justificable con pruebas en laboratorio, para complementar y/o mejorar las propiedades que de por sí el cemento carece. Estos rangos de especificación serán un parámetro de control para la realización de esta tesis doctoral.

Tabla 2.2 resumen de los diferentes tipos de cementos descritos por el RC-16 [29], [30]

Tipos	Denominación	Designación	Composición (proporción en masa ¹⁾⁴⁾										Componentes minoritarios				
			Clinker K	Escoria de horno alto S	Humo de sílice D ⁵⁾	Componentes principales						Caliza ⁶⁾					
						Natural P	Natural calcinada Q	Silíceas V	calcáreas W	Esquistos calcinados T	L	LL					
CEM I	Cemento pórtland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cemento pórtland con escoria	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento pórtland con humo de sílice	CEM III/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento pórtland con puzolana	CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	CEM II	Cemento pórtland con ceniza volante	CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM III/A-W			80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5	
Cemento pórtland con esquistos calcinados		CEM III/B-W	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM III/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5	
Cemento pórtland con caliza		CEM III/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5	
		CEM III/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5	
		CEM III/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5	
		CEM III/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5	
Cemento pórtland compuesto ³⁾		CEM III/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5	
		CEM III/A-M	80-88	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12-20	-	0-5	
CEM III	Cemento de horno alto	CEM III/B-M	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5	
		CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM IV	Cemento puzolánico ³⁾	CEM IV/A	65-89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11-35	-	0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	36-55	-	0-5
CEM V	Cemento compuesto ³⁾	CEM V/A	40-64	18-30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18-30	-	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	31-49	-	0-5

En el contexto de la aplicación en obra y tipo de estructura, el cemento no suele utilizarse directamente, este material se utiliza más como morteros y/o hormigones. Cuando el cemento se mezcla con árido de naturaleza silícica o calcárea, trituradas o redondeadas, en función de su granulometría preparamos un mortero y/o un hormigón. Por consiguiente, el cemento debido a su reactividad y la formación de los hidratos polymerizados (CSH) reacciona con la superficie de los áridos para agruparlos químicamente.

En el caso de los morteros el tamaño de árido comprendido entre 0 – 8 mm (0/1, 0/2, 0/4, 0/8, 2/4, 2/8) se definen en UNE-EN 13139:2002 [31] con una proporción de cemento respecto árido 1:3/1:4. En cambio, en un hormigón, el diámetro habitual de árido es más elevado, de forma habitual está comprendido entre 0 – 32 mm de diámetro. La distribución y proporción de áridos gruesos se rige por la normativa UNE-EN 12620:2003 + A1 [32],[33]. Dependiendo del tipo de aplicación y de las propiedades que deba tener la mezcla para poderla trabajar, se ajustará dicho contenido de áridos.

En ambos casos, la incorporación de los áridos debe garantizar una resistencia y durabilidad en la aplicación en concreto, dependiendo del tipo de cemento, a un H25 (formular hormigones para H25 deben soportar como mínimo 25 MPa [34]). Los requisitos finales se ajustarán en función de las exigencias particulares de la aplicación, por consiguiente, se realizarán los cambios necesarios en la formulación para alcanzar dichas resistencias.

2.3 Inconvenientes del uso del hormigón en pavimento

Dentro del hormigón en la EHE-08 [35] se establecen diferentes tipos de hormigones utilizados para la elaboración de estructuras. El hormigón en masa, el hormigón armado o reforzado y el hormigón pretensado.

De forma habitual, el hormigón es el material más utilizado en por su bajo coste y dependiendo de la aplicación, se le pueden mejorar sus propiedades o conferirles nuevas propiedades. Un ejemplo claro es el hormigón armado, este tipo de hormigón incorpora en el sí del conformado barras de acero corrugadas que le confiere una resistencia a flexión superior.

No obstante, el problema de la retracción que es un fenómeno presente en las estructuras que deben cubrir grandes dimensiones de superficie con hormigón. Representa un problema grave de cambio de volumen y depende directamente del tipo de hormigón, la cantidad de agua utilizada y las condiciones ambientales. En muchas ocasiones puede provocar deformaciones o tensiones internas en la estructura. En el peor de los casos pueden generar micro-fisuras que debilitan la estructura y comprometen su función estructural, especialmente en construcciones de extensas áreas como pavimentos industriales o losas de pavimentación.

Los pavimentos de hormigón son una estructura esencial para modernizar las grandes superficies, facilitan el tránsito y la accesibilidad tanto para vehículos como para personas que se desplacen sobre un terreno irregular. Son estructuras útiles para conseguir la conexión entre diferentes carreteras (secundarias), vías urbanas y de tránsito de población, así como en caminos rurales sin un excesivo tráfico pesado, por ejemplo, en ciudades, pueblos y/o empresas.

El sí de un pavimento consiste en aplicar varias capas superpuestas entre sí para ocupar toda una explanada. La capa superior, expuesta a condiciones ambientales y al peso de la circulación, debe proporcionar un servicio eficiente para el rodaje, ser cómoda, homogénea y segura. Las otras capas que conforman el pavimento son la base y la subbase, que deben adaptar el terreno mediante la compactación de piedra, arena o escorias industriales con alto contenido en silicatos, proporcionando a dicha compactación un efecto amortiguador de las cargas transmitidas desde la capa superior. En las carreteras españolas, la capa superior dedicada a la circulación constante de vehículos suele ser de betún. El betún es un material procedente de la refinera del petróleo que proporcionan superficie de rodadura óptima y una longitud menor de frenado. A diferencia de un pavimento de hormigón la longitud de frenado y la absorción de ruido de los vehículos es menor [36]. A pesar de ello, en ciertas aplicaciones industriales, construcción privada, se evita el uso de betún, en otras palabras, un pavimento exclusivamente de hormigón en la capa superior. Realizar un pavimento de hormigón proporciona una resistencia a compresión mucho mayor y rigidez en el almacenamiento o el movimiento de cargas pesadas.

Así, el tipo de pavimento a construir puede variar según el constructor. Pero de forma general, se pueden describir los diferentes tipos de pavimentos y estos pueden combinar propiedades entre betún y/u hormigón. Esto sucede para los pavimentos semirrígidos que presentan betún en la capa superior y hormigón en la subbase, separados entre ellos por grava para asegurar una transferencia de carga efectiva. Los pavimentos mixtos son aquellos pavimentos que utilizan hormigón y encima se le incorpora betún para

proporcionar las propiedades de frenado. Todas estas variantes y sus diferencias se lustran en la Figura 2.5. [37].

Los pavimentos deben mostrar la capacidad de adaptarse al terreno con cierta flexibilidad sin fracturarse. Y a su vez, deben desempeñar la rigidez necesaria para resistir las deformaciones producidas por el cambio de peso. Por otro lado, y no menos importante, reducir de forma significativa el coste de construcción a partir de utilizar materiales más económicos y el espesor de la estructura para una misma durabilidad. La resistencia requerida para este tipo de estructuras no solo recae en la compresión, sino también en la flexión-tracción. La resistencia a flexión de un hormigón es mucho menor que con respecto a compresión, para un hormigón de H25 ya se ha comentado que la resistencia mínima que debe soportar es de 25 MPa a compresión. En cambio, a flexión su resistencia debe ser igual o superior a 3,5 - 4 MPa. [38]

La relación entre la resistencia a compresión con respecto a flexión es de 6,25 veces mayor a compresión que a flexión. Para evitar que se generen grietas en la estructura, muchas de las veces se acaban reforzando las zonas de mayor tensión con armadura para incrementar la durabilidad de las carreteras.

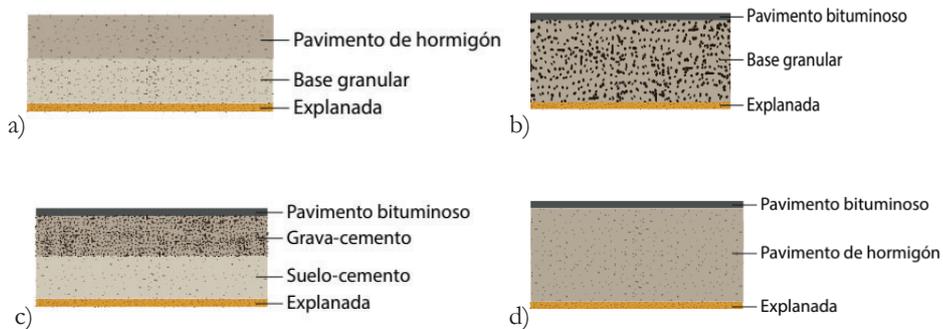


Figura 2.5 Diferentes tipos de pavimentos: a) Pavimento rígido b) pavimento betún pavimento semirrígido y d) Pavimento mixto.

En la ejecución de un pavimento industrial, la superficie de trabajo se delimita en diferentes metros cuadrados mediante las juntas de construcción. Dentro de una zona de construcción, en muchas ocasiones es necesario la generación de una junta de retracción cuando el pavimento es demasiado largo, la finalidad de dicha junta es la de delimitar en longitud las losas de dimensiones más bajas para prevenir o evitar el abombamiento de la superficie producida por la retracción, o en el peor de los casos la generación de fisuras.

Estas juntas se pueden generar durante la ejecución de la obra, introduciendo una cuchilla de espesor de 6-8 mm a una profundidad $1/3$ el espesor de la losa. Figura 2.6 a). Si el hormigón ya está endurecido, se realizará el corte mediante una sierra de disco de diamante o carburo de silicio a una profundidad de $1/3$ del espesor de la losa de la Figura 2.6 b) [39].

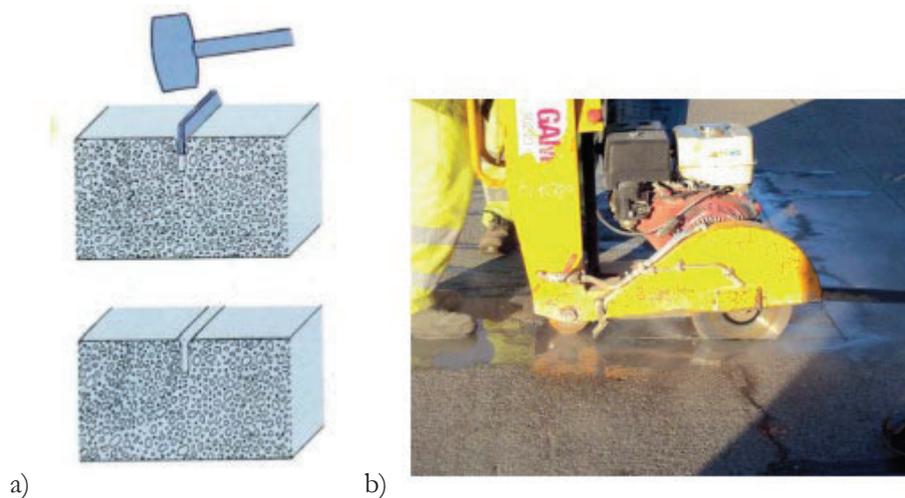


Figura 2.6 a) Preparación de la junta de retracción en estado fresco, b) Preparación de la junta de retracción en estado endurecido [39]

Aunque las juntas de retracción son una solución común y rápida, su aplicabilidad puede verse afectada en entornos de alta circulación, al estar sometidas a grandes variaciones térmicas, humedad, heladas, chispazos, acumulación de polvo y exposición a agentes

químicos, ya que se produce un desgaste que compromete la durabilidad de la sección en el la cual se genera fisuras próximas a la junta.

2.3.1 Retracción del hormigón y tipos de retracción

Los efectos de retracción pueden manifestarse de diversas maneras y en distintos momentos durante el proceso de la fabricación. La retracción se clasifica en tres formas principales: Retracción en edades tempranas, retracción al principio del endurecimiento (inmediatamente después de la colocación) y retracción en edades finales, esta ocurre después de que la pieza haya alcanzado sus resistencias finales. No obstante, en la literatura se describen diferentes tipos de retracción: Retracción química, retracción autógena, retracción plástica, retracción por secado, retracción térmica y retracción por carbonatación, siendo principios más técnicos y con una justificación más específica.

2.3.1.1. Retracción Química

El cemento, como se ha comentado anteriormente, es la fase reactiva del hormigón que, al mezclarse con aguas, se generan los compuestos hidratados que aglomeran y unen los áridos. No obstante, al comparar el volumen inicial de los reactivos con el volumen de los productos, es decir, realizar un balance volumétrico (Como se muestra en la Tabla 2.3), se puede observar que es inferior a cero ($V_f - V_i < 0$). Cuando este fenómeno sucede, toma el nombre de retracción y sucede durante las primeras horas. En la Tabla 2.3 se presenta la pérdida de volumen asociada para cada una de las especies de (C_3S , C_2S , C_3A) que constituyen el cemento por separado, además de su reacción estequiométrica de hidratación y el volumen total perdido para cada reacción [40]. El lector podría pensar porque el agua no se considera en el cálculo. El hecho es porque el efecto de la expansión depende exclusivamente de los productos sólidos generados.

Tabla 2.3 Volumen teórico calculado de los productos de hidratación del cemento[41].

	2C ₃ S	6H	C ₃ S ₂ H ₃	3CH	Dif. Vol (%)
Masa molecular (g/mol)	228		342,3*	74	
Densidad (g/ cm ³)	3,15		2,26*	2,24	
Volumen (cm ³)	145		131,65	99,6	86,25 (59,4%)
	2C ₂ S	4H	C ₃ S ₂ H ₃	CH	Dif. Vol (%)
Masa molecular (g/mol)	172,2		342,3*	74	
Densidad (g/cm ³)	3,20		2,26*	2,24	
Volumen (cm ³)	107,6		131,65	99,6	123,65 (114,9%)
	C ₃ A	3CaŠO ₄	32H ₂ O	C ₃ A(ŠO ₄) ₃ (H ₂ O) ₃₂	Dif. Vol (%)
Masa molecular (g/mol)	232,2	136		1134,376*	
Densidad (g/ cm ³)	3,10	2,96		1,78*	
Volumen (cm ³)	74,9	46		637,29	516,39 (427,12%)
	C ₄ AF	10 H	4/3 C ₃ A _{0,75} F _{0,24} H ₆	2/3Fe(OH) ₃	Dif. Vol (%)
Masa molecular (g/mol)	391,2		391,1*	106,8	
Densidad (g/ cm ³)	3,10		1,93*	3,75	
Volumen (cm ³)	126,61		270,2	18,98	162,49 (128,33%)

* Valores aproximados con respecto al producto hidrato expuesto, Dif. Vol= Diferencia de volumen

El porcentaje de la diferencia de volumen (Dif. Vol) de expansión se ha evaluado utilizando la expresión expuesta en la ec.2.17, en la cual V_f hace referencia a la suma de los volúmenes de cada especie descrita como productos de la reacción (en color azul) y V_o la suma de los volúmenes de los reactivos de la reacción.

$$Dif.Vol(\%) = \frac{(V_f - V_o)}{V_o} \cdot 100 \quad (ec.2.17)$$

De forma teórica se puede observar que la hidratación del C₃S y C₂S expanden volumétricamente, pero es bien conocido que estas especies experimentan una retracción. Este efecto es debido a la densidad y al tipo de producto hidratado formado [26]. Por consiguiente, la retracción química del cemento es un proceso inevitable y depende

directamente de las especies que se hidratan. Experimentalmente se muestra una disminución volumétrica y está directamente relacionado con la celda unidad estructural de los compuestos de hidratación. Y de forma habitual, para dimensionar una estructura, siempre se introduce un factor de corrección del volumen total necesario de hormigón para cubrir la necesidad de la estructura, sobre un 5-15% más de hormigón.

2.3.1.2. Retracción autógena:

El fenómeno de retracción autógena está vinculada a los cambios de volumen resultantes de la falta de la hidratación continua del cemento. No obstante, una vez ha reaccionado todo el cemento del hormigón, si el hormigón está muy compacto y no muestra cavidades profundas donde se produzca un movimiento del agua de mezcla hacia las zonas donde el material requiere de agua [42], la pieza puede hidratarse de forma heterogénea o uniforme. Por consiguiente, los productos de hidratos que deberían formarse para conseguir las máximas propiedades mecánicas, no lo hacen. Este fenómeno está muy presente en cementos de altas o ultra altas prestaciones (HPC-UHPC) [43], los cuales utilizan relaciones agua cemento (A/C) muy bajas, muy cercanas a la estequiometría. A diferencia de la retracción química que ocurre debido a las reacciones químicas, la autógena se da después de completarse las reacciones, el hormigón ha fraguado. En la Figura 2.7 se muestra un esquema de hidratación de la pasta con el tiempo y se especifica cuando suceden la retracción química y la retracción autógena. Cuando el cemento se hidrata, la primera retracción que se muestra es la retracción química, posteriormente aparece la retracción autógena debido a la compactación de la pasta y la generación de poros. Desde el punto de vista de propiedades físicas la retracción autógena interviene en los parámetros de grado de saturación de los iones en disolución en los poros, tamaño de partícula de los productos generados [44],[45] y, en consecuencia, la superficie específica de los materiales que reaccionen más rápidamente y/o [42] que puede influir en la adsorción y absorción de agua en las partículas. Por otro lado, centrándonos en la estructura cristalina, el grado de amorfo de los silicatos utilizados también desempeña un papel en esta retracción, el volumen cristalino de un material es más elevado y

posteriormente reduce dicho volumen, proporcionando una mayor compactibilidad entre los materiales [46].

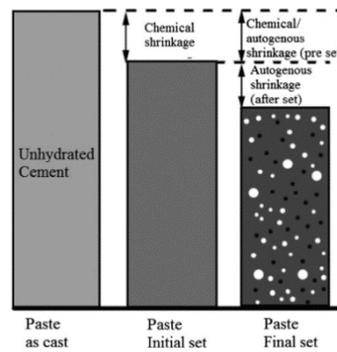


Figura 2.7 Esquema de la pérdida de volumen por la retracción química y autógena [46].

2.3.1.3. Retracción plástica:

Durante el endurecimiento, aproximadamente a las 4-5 horas, durante el asentamiento del hormigón, la retracción plástica se da en el proceso de endurecimiento.[47] Durante ese tiempo, la muestra de hormigón al asentarse libera gradualmente el exceso de agua a través de los capilares hacia la superficie, un fenómeno se conoce como sangrado. El agua de sangrado se acumula en la superficie del hormigón. Si no tiene una vía de escape, esa agua que queda en la superficie puede reabsorberse por la masa o evaporarse, lo que queda claro que proporciona la humedad que requiere la pasta para endurecer en buenas condiciones. No obstante, en un ambiente seco y de alta temperatura, favorece la evaporación del agua, cuanto mayor sea la velocidad de evaporación con respecto a la velocidad de sangrado del hormigón, mayor posibilidad de producir el secado heterogéneo de la estructura, conllevando a la generación de una presión capilar que se manifiesta en forma de fuerzas de tracción y en forma de micro-fisuras internas debilitando la adherencia entre el cemento y el árido. [48], [49]. En la Figura 2.8 a) se muestra un esquema resumen de estos efectos de secado de piezas por condiciones ambientales y de sangrado. Por consiguiente, se observa durante el periodo de

asentamiento la velocidad de sangrado, si la evaporación y presión capilar superan los valores de sangrado es cuando se produce el abombamiento de la pieza y, en consecuencia, la formación de grietas como se ilustra en la Figura 2.8 b).

La incorporación de especies que retrasen el fraguado o el uso de materiales de alta finura, especialmente en condiciones de alta temperatura, baja humedad y vientos fuertes, aumenta la probabilidad de este tipo de retracción, dando lugar a la formación de microfisuras. La estrategia más utilizada pero que provoca un consumo mayor de agua es el riego diario de superficie. Esto contribuye a regular la temperatura de la estructura y proporciona la cantidad necesaria de agua para fomentar una buena adherencia, además de minimizar la tasa de evaporación en la superficie.

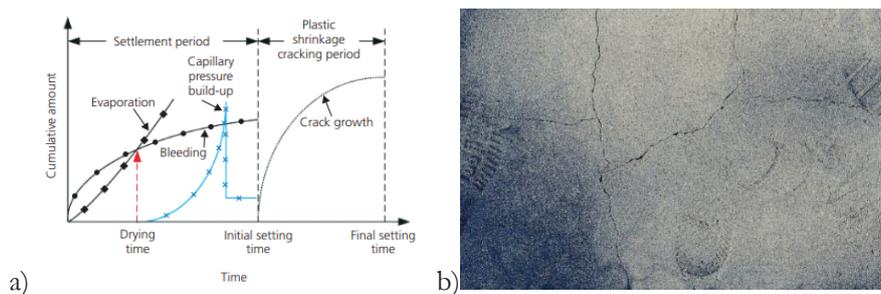


Figura 2.8 a) Resumen gráfico de la retracción plástica del hormigón [48], b) Imagen final de crecimiento de las microfisuras derivadas de la retracción plástica.

2.3.1.4. Retracción por secado:

El fenómeno de retracción por secado sucede posteriormente del endurecimiento del hormigón. La pieza de hormigón fraguado pierde agua resultado de las condiciones de curado, que suele caracterizarse por una alta temperatura y baja humedad, produciendo una contracción volumétrica. A diferencia de la retracción autógena, la retracción por secado se produce directamente por las condiciones ambientales, que extraen el agua de los capilares hacia el entorno y eliminan el agua adsorbida en las diferentes partículas del hormigón. Por lo tanto, los factores que influyen en este tipo de retracción están relacionados con la temperatura y la humedad relativa del entorno, la superficie expuesta

(tamaño de la pieza) la cantidad de agregados, el módulo elástico de los agregados y la relación A/S [50].

Este tipo de retracción se relaciona directamente con un grado de deformación de la superficie expuesta. En el caso de las estructuras como los pavimentos, al tener una gran superficie expuesta, el grado de deformación por secado tiende a ser más pronunciado, resultando mayor la deformación. El tipo de deformación observada en este tipo de estructuras es el abombamiento de la pieza, que conduce al levantamiento de los extremos y tensiones considerables. En la Figura 2.9 se puede observar este tipo de fisura en un pavimento, donde los extremos de la losa se fragilizan, dando lugar a la aparición de grietas.

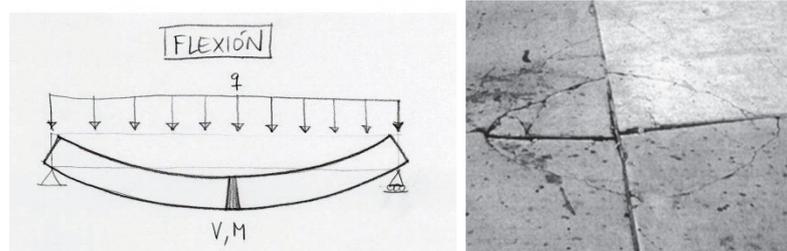


Figura 2.9 a) Esquema del abombamiento de la estructura de hormigón producida por la retracción por secado. b) Imagen del tipo de grieta formada por la retracción por secado

2.3.1.5 Retracción Térmica:

Este fenómeno de retracción térmica se manifiesta debido al sobrecalentamiento del hormigón a partir de las 12h. Llegados a este punto, el calor de hidratación del cemento aún es presente y queda acumulado en la pieza. La contribución adicional del calor ambiente produce al hormigón el hinchamiento volumétrico de la pieza. La dilatación resultante induce a tensiones que pueden convertirse tarde o temprano en grietas estructurales.

2.3.1.6 Retracción por carbonatación

Este fenómeno de retracción por carbonatación consiste en la absorción de CO₂ presente en el aire (0,035 % v/v) por el medio altamente alcalino del cemento. Como se ha comentado durante la introducción, la portlandita está presente como producto de hidratación en el cemento. Ciertamente se produce en la etapa de sobresaturación del ion calcio en el medio acuoso, por lo que se produce la precipitación del hidróxido de calcio, CH. El CO₂ del ambiente reacciona con el medio electrolítico básico ec.2.18 formando carbonato de calcio, CaCO₃. Si se observa el cambio de volumen de la Tabla 2.4 se puede observar en el cálculo el incremento de volumen que se produce por la reacción descrita.

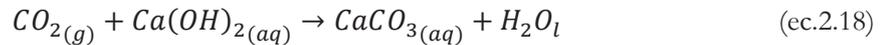


Tabla 2.4 Volumen teórico calculado del proceso de carbonatación

	CO ₂	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	H ₂ O	Dif. Vol (%)
Masa molecular (g/mol)		74,1	100		
Densidad (g/ cm ³)		2,21	2,71		
Volumen (cm ³)		33,53	36,9		3,4 (+10,2%)

Por consiguiente, el efecto de la retracción está directamente relacionado con la difusión del CO₂ en los hormigones y del grado de la porosidad del propio material [51]. El CO₂ es adsorbido a partir de los poros y a medida que difunde por el interior del material, se van produciendo las reacciones de carbonatación. Por lo cual, se produce una diferencia de volumen y comienzan a formarse tensiones estructurales que pueden resultar en el colapso del poro y la generación de grietas o incluso a desprendimiento de la estructura. Por otra parte, tal y como se muestra en la Figura 2.10 de las pastas de cemento, mientras el CO₂ penetra y neutraliza el contenido de CH, el pH de la estructura disminuye de pH >9 (seguramente ~12, color magenta o rosado producido por la fenolftaleína) hasta valores de pH < 8,3 (incolore). Si se evalúa este efecto con el caso particular del hormigón armado, se puede producir la oxidación de la armadura. Tal y como presentó Pourbaix en sus trabajos [52], en un medio alcalino de 13 el acero queda “pasivado” frente a fenómenos de oxidación. No obstante, dicho acero cuando es expuesto a pHs más ácidos

como pasa con el medio de carbonatación, se favorece la oxidación del acero (aleación de Fe) de la armadura ec.2.19-2.21. Al consumirse el medio alcalino, el hierro cede sus electrones al medio acuoso produciendo hidróxido en el medio. Este hidróxido se une al óxido de hierro (II) dando el característico color rojizo de la estructura y queda depositado en la interfase del cemento. La acumulación de óxido de hierro con mayor volumen ejerce una tensión estructural que puede provocar la rotura de la estructura. En la Figura 2.11 se muestra un esquema del proceso de oxidación de la armadura y un esquema de la penetración del CO₂ en el hormigón armado.

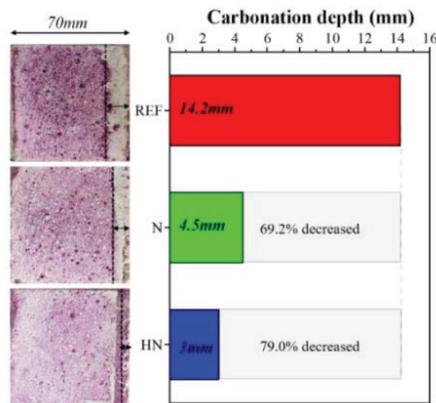
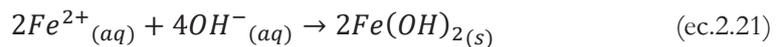
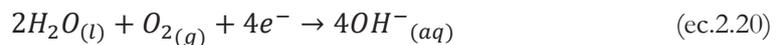


Figura 2.10 Diagrama de penetración del CO₂ en pasta de cemento, contrastado con indicador de fenolftaleína [53]

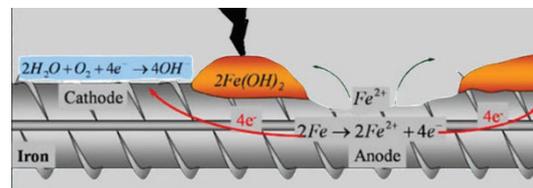


Figura 2.11 Diagrama de oxidación de la armadura en hormigón [Adaptado] [54]

En conclusión, la retracción es un fenómeno muy presente en el hormigón y, representa una posible fracturación o agrietamiento de la estructura que puede ocasionar en consecuencia su debilitación. La aparición de grietas o fracturación provoca la oxidación de los refuerzos metálicos disminuyendo significativamente la durabilidad de la estructura. No obstante, la mecánica de fractura que es la ciencia que estudia las fisuras y la

propagación de éstas en el material puede diferenciar con exactitud qué tipo de retracción experimental sucede el hormigón. En la Figura 2.12 se muestra un resumen de la forma y el origen de la grieta en un pavimento, se puede observar que cada grieta tiene una peculiaridad y es distintiva para cada fenómeno de retracción.

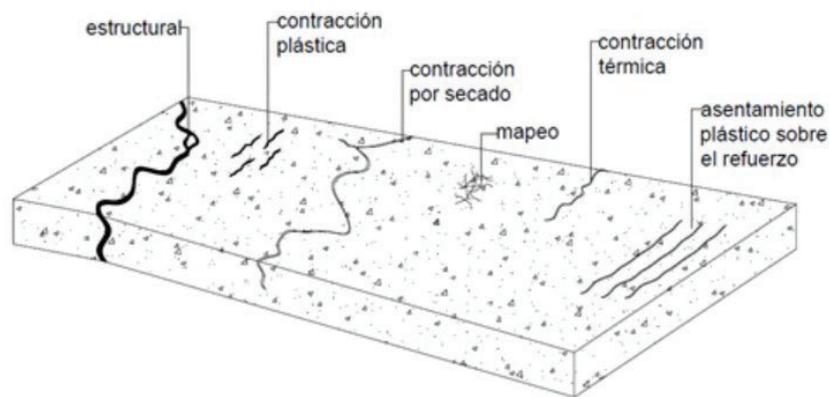


Figura 2.12 Esquema resumen tipo de grietas generadas debido al tipo de retracción experimentada en la pieza de hormigón [55].

2.3.2 Métodos de actuación para mejorar la durabilidad de un pavimento mitigando la retracción.

Como se ha comentado anteriormente, la solución para compensar la retracción del hormigón y aumentar la durabilidad de los pavimentos, es una junta de retracción para mitigar las tensiones generadas durante el vertido y endurecimiento de la estructura. Esta junta de retracción consiste en la perforación del pavimento dejando espacio entre losas. El problema del espaciado entre losas son zonas que pueden sufrir desgaste o por acción

del impacto con elementos pesados, por ejemplo, la circulación de un vehículo, golpe con palas e incluso por impacto de otros materiales. Para evitar el uso de juntas de retracción para los pavimentos, se mostrarán diferentes estrategias.

2.3.2.1 Pavimento armado

Uno de los métodos utilizados para incrementar la durabilidad de una estructura es mediante el refuerzo con otros materiales, como sucede en los pavimentos armados. El armado de un pavimento consiste en incorporar, antes del volcado del hormigón, una estructura metálica a partir de barras corrugadas soldadas de un diámetro de 7-10 mm. Esa estructura se instalará en las zonas donde deba resistir mucha más carga. El hormigón y el acero generan una sinergia complementaria al mezclarse. La propiedad de la ductilidad decadente en el hormigón es complementada por el acero una vez se haya fracturado o agrietado el hormigón. Por consiguiente, existe un compromiso entre la necesidad de controlar la fisuración mediante la incorporación de armadura y los costes asociados a dicha medida. La decisión final dependerá de las características específicas del proyecto y de los requisitos de rendimiento de la estructura a largo plazo.

2.3.2.2 Fibras para el control de la fisura

Las fibras discretas representan una alternativa de refuerzo a la hora de elaborar estructuras. Como finalidad principal se pretende reducir la cantidad de armadura convencional a utilizar y/o complementarla por fibras. Estas fibras son elementos discretos con longitudes que oscilan entre 1 – 60 mm y diámetros de entre 1 – 0,2 mm con una composición de tipos de materiales muy diversa, y constantemente se busca de nuevos materiales para mejorar el refuerzo. Las más utilizadas son las fibras metálicas, cuyas características dependen directamente del trefilado industrial del acero en frío [56]. Estas fibras tienen la capacidad de proporcionar a las piezas de hormigón resistencia a la

flexo-tracción y el control de la generación de fisuras y/o mitigación de la propagación de la grieta. El Anejo 14 de la EHE-08 describe los materiales de los que pueden estar constituidas las fibras: acero, polimérica (Polivinil alcohol) y vidrio. En la Figura 2.13 se ilustran las diferentes geometrías de fibras, mientras que Tabla 2.5 se muestran los materiales agrupados por familias de materiales que se reportan en la literatura, así como sus propiedades mecánicas y geométricas.

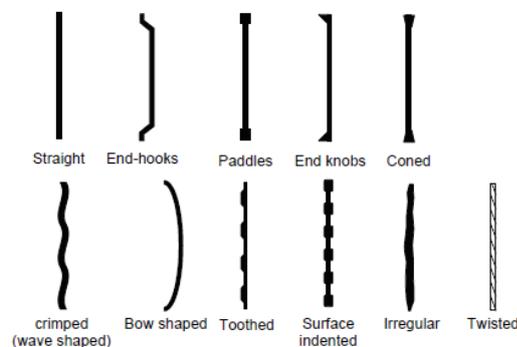


Figura 2.13 Tipos de diseño de fibras [57], [58]

Las fibras se incorporan durante la preparación del hormigón, al mezclarse con el hormigón quedan orientadas aleatoriamente (en el sí de la mezcla). El hecho de incorporar fibras rígidas muestra un impacto significativo en la consistencia del hormigón. Por lo que, para compensar esta pérdida de trabajabilidad, es necesario los aditivos superplastificantes, plastificantes o la combinación de ambos para lograr la trabajabilidad y no afectar de forma significativa a las propiedades mecánicas de la mezcla. La EHE-08 establece un volumen superior máximo permitido de fibras de 1,5% V/V en el hormigón independientemente del tipo de fibra utilizado.

Tabla 2.5 Propiedades y dimensiones de diferentes fibras utilizadas en la industria e investigación [58]

Tipo de fibra	Diámetro [μm]	Peso específico [g/cm ³]	Resistencia a la tracción [MPa]	Modulo elástico [GPa]	Máxima elongación [%]
Metálico					
Acero	5 - 1000	7,85	200 – 2600	195 – 210	0,5 – 5
Vidrio					
Fibra de vidrio	8 – 20	2,7	2000 – 4000	72	3 – 4,8
Polímero					
PET	10 – 8	1,34 – 1,39	280 – 1200	10 – 18	10 – 50
PE	25 – 1000	0,96	80 – 600	5	12-100
HPPE	-	0,97	4100 – 3000	80 – 150	2,9 – 4,1
PP	10 – 200	0,9 – 0,91	310 – 760	3,5 – 4,9	6 – 15
PVA	3 – 8	1,2 – 2,5	800 – 3600	20 – 80	4 – 12
Natural					
Celulosa	12 – 125	1,50	300 – 2000	10 – 50	20
Bambo	50 – 400	1,50	250 – 300	25 – 32	1,5 – 1,9

En un hormigón reforzado con fibras (FRC; Fibre Reinforced Concrete), las fibras desempeñan un papel crucial para controlar las tensiones internas derivadas de la retracción y proporcionan una resistencia adicional en la propagación de la fisura [59]. Para evaluar la contribución de las fibras se utiliza un ensayo a flexo-tracción con el control de abertura de la grieta [60] o mediante flecha, (dispositivo que controla el abombamiento). En la Figura 2.14 se muestra un ensayo típico a flexo-tracción de un FRC, donde se aprecia la curva de deformación desglosada en las contribuciones individuales del hormigón y de las fibras, y la combinación conjunta del resultado. Por otro lado, se distribuye separadamente el ensayo clasificado en fases I, II, III y IV para describir los sucesos durante el ensayo. En la fase I se muestra la contribución a flexo-tracción del hormigón hasta alcanzar su máxima resistencia a tracción. Pasado ese máximo, la resistencia a tracción cae rápidamente debido a la generación de la primera grieta. En la fase II se observa que durante la caída alcanza un mínimo de resistencia

debido a que las fibras comienzan a participar y a controlar la abertura de la fisura. En la fase III se observa un repunte de la flexo-tracción derivado de la contribución de todas las fibras distribuidas sobre la fisura, aportando resistencia debido a la deformación del anclaje de la fibra y/o la contribución resistencia para arrancar una fibra de la matriz de hormigón (pull-out) [61]. La fase IV corresponde a la disminución progresiva de la resistencia a flexo-tracción causada por la reducción del número de fibras que contribuyen.

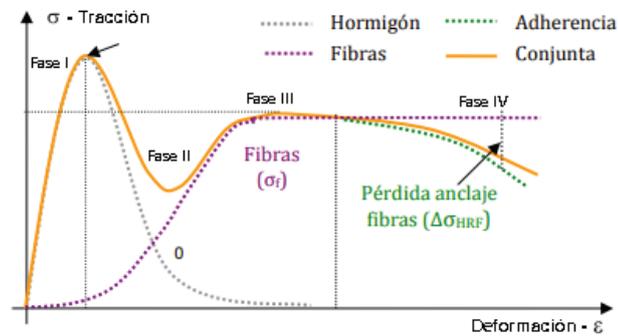


Figura 2.14 Curva de deformación de un FRC [62]

Por analogía con un ensayo de flexo-tracción podemos asegurar que las fibras desempeñan un papel significativo en la reducción de la propagación de fisuras originadas por la retracción del hormigón.

En el caso de usar fibras metálicas, cabe destacar que desempeñan una contribución más estructural en la mitigación de la propagación de la fisura [63] incrementando la durabilidad. Con respecto a la estabilidad química, las fibras metálicas pueden oxidarse a medida que el medio alcalino, proporcionado por el cemento, cambia a pHs más bajos, aunque las fibras no están conectadas entre ellas, el proceso de oxidación se mitiga en toda la estructura, quedando el centro más invariable.

Por otro lado, las fibras poliméricas juegan ventajas diferentes a las fibras metálicas, aunque no proporcionan propiedades estructurales. Gracias a sus propiedades, las fibras

poliméricas suelen usarse para asegurar un buen control de la generación de fisuras por retracción plástica y una mitigación de las fisuras causadas por retracción por secado [64].

2.3.3 Hormigones de retracción compensada

Los hormigones de retracción compensada (SCC; Shrinkage-Compensating Concrete) son hormigones que en la composición del cemento contienen elementos o sustancias que, al hidratarse, tienen la capacidad de incrementar el volumen durante el estado fresco del hormigón. Dicho incremento de volumen es producto de que la especie hidratada tiene una celda unidad mayor en comparación a la que muestra el reactivo sin hidratar. Y en consecuencia, permite compensar la retracción autógena y por secado del hormigón confinado.

A diferencia de un hormigón convencional, el hormigón expansivo es un tipo de hormigón en el cual la composición del cemento ha sido modificada por especies que incrementan el volumen al hidratarse durante la primera semana, permitiendo que el cemento se siga hidratando y creciendo. Para poder observar la diferencia entre cementos, en la Figura 2.15 se muestra el incremento de volumen para un cemento OPC, cemento de retracción compensada y un cemento expansivo. La diferencia significativa es que el cemento expansivo y de retracción compensada experimenta una expansión de volumen la primera semana, hasta alcanzar un máximo, a partir de este punto, los fenómenos de retracción comienzan a actuar reduciendo el volumen total de la pieza. En cambio, el OPC experimenta una pérdida de volumen contrayéndose progresivamente [47].

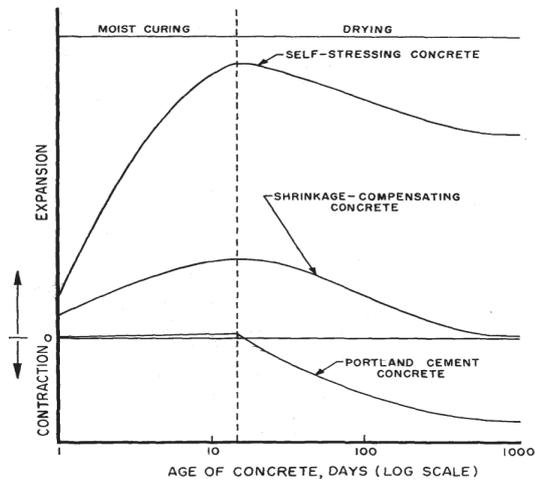


Figura 2.15 Evolución de la retracción y expansión de un hormigón convencional (Portland Cement Concrete), hormigón de retracción compensada SCC), y hormigón expansivo (HE) (self-stressing concrete) [65] [66].

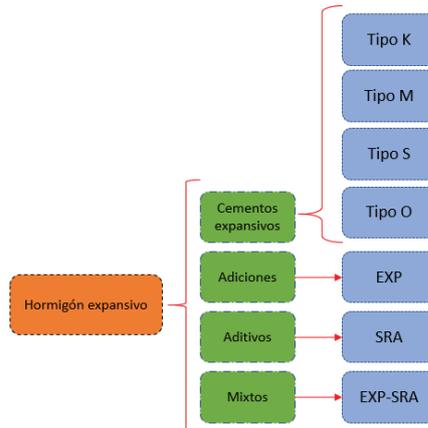


Figura 2.16 Esquema de los diferentes tipos de hormigones expansivos [47]

No obstante, en la bibliografía se describen diferentes tipos de cementos que tienen la propiedad de expandir, debido a la modificación de la composición del cemento, o compensadores de retracción, que en función de la cantidad adicionada y/o aditivada, hasta un máximo de 5%. En la Figura 2.16 se muestra un esquema clasificatorio de cada uno de los cementos que experimentan un incremento de volumen. [47], [67]

2.3.3.1 Cementos expansivos

Los cementos expansivos son aquellos cementos que producen un incremento de volumen que se produce por la generación de productos de hidratación, con una celda cristalina mayor que los reactivos utilizados. Un ejemplo de este fenómeno sucede en la generación de ettringita durante el proceso de hidratación del cemento., El compuesto generado tiene la capacidad de incorporar en su estructura hasta treinta y dos moléculas de agua modificando así las dimensiones de la estructura, no obstante, es una especie que siempre está en equilibrio con el medio acuoso de la mezcla.

Los cementos expansivos de base formador de ettringita son clasificados como de tipo **K**. Son aquellos cementos que incorporan en su composición sulfatos, aluminatos y/o sulfoaluminatos de Klein ($3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{Ca}\check{\text{S}}\text{O}_4$). Los tipos **M** son aquellos cementos que mezclan cemento de aluminato de calcio y yeso. Los tipos **S** se caracterizan por incorporar en el cemento Portland mayor contenido de aluminato tricálcico (C_3A) y yeso [67]. Mientras, los cementos expansivos cuya base de expansión es mediante la formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ toman la clasificación de tipo **O** e incorporan más cantidad de CaO libre, en un rango de ente 10 – 50 % [68].

Para poder comparar el efecto expansivo teórico de cada uno de los cementos en la Tabla 2.6 se muestra para cada tipo de cemento [**K**, **S**, **M** y **O**], el grado de expansión teórico de las reacciones de hidratación. Se puede observar que el orden de expansión es el siguiente **K**>**S**>**M**>**O**, el grado de expansión es muy parecido entre **K**, **S** y **M** debido a que la naturaleza de la especie formada hidratada es la misma. En cambio, comparado con el tipo **O**, la expansión es significativamente inferior.

Tabla 2.6 Conversión estequiométrica de los diferentes tipos de cementos expansivos

Tipo K	$C_4A_3\check{S}$	$Ca\check{S}O_4 \cdot 2H_2O$	34H	$2Al(OH)_3$	Ettringita
Masa molecular (g/mol)	610,21	172,14		78	1134,376
Densidad (g/cm ³)	3,0	2,32		2,42	1,78
Volumen (cm ³)	203,4	74,20		64,4	637,23

$$701,63 - 277,6 = 424,03 \text{ cm}^3 \text{ (152,74\% Expansión)}$$

Tipo M	C_3A	$3Ca\check{S}O_4 \cdot 2H_2O$	$2Ca(OH)_2$	24H	Ettringita
Masa molecular (g/mol)	157,96	172,14	100		1134,376
Densidad (g/cm ³)	3,645	2,32	2,71		1,78
Volumen (cm ³)	43,34	222,59	73,8		637,23

$$637,23 - 339,73 = 297,5 \text{ (46,6\% Expansión)}$$

Tipo S	3CaO	$Ca\check{S}O_4 \cdot 2H_2O$	Al_2O_3	26H	Ettringita
Masa molecular (g/mol)	56	172,14	101,96		1134,376
Densidad (g/cm ³)	3,34	2,32	3,95		1,78
Volumen (cm ³)	50,30	222,59	25,81		637,23

$$637,23 - 338,53 = 298,7 \text{ cm}^3 \text{ (88,2\% Expansión)}$$

Tipo O	CaO	H	$CaOH_2$
Masa molecular (g/mol)	56		74,1
Densidad (g/cm ³)	3,34		2,21
Volumen (cm ³)	16,766		33,08

$$33,08 - 16,766 = 16,31 \text{ cm}^3 \text{ (97,3\% Expansión)}$$

* Ecuaciones estequiométricas de la reacción de hidratación utilizadas para realizar dicho calculo, proceden de la referencia [67], [68].

2.3.3.2. SRA

Los aditivos reductores de la retracción (SRA, por sus siglas en inglés, Shrinkage Reducing Admixture) o surfactantes, son sustancias químicas orgánicas que están compuestas por una parte hidrofílica unida covalentemente a una parte hidrofóbica. Esta composición y la orientación de los grupos funcionales hidrofílicos proporciona diferentes interacciones con el hormigón. [69],[70]. No obstante, los principales efectos que generan se muestran a continuación:

- 1) Las moléculas de SRA son absorbidas en la solución de agua y generan una interfase agua-aire, produciendo una disminución de la tensión superficial del agua y, en consecuencia, un mejor contacto del medio acuoso con las partículas de cemento y los productos de hidratación.
- 2) Una vez ha fraguado el cemento, en el interior de los poros formados, las moléculas de SRA reducen la polaridad de la pasta, este suceso deriva a que el contenido de alcalinidad del medio es menor por la parte hidrofílica de la molécula SRA, en consecuencia, conlleva a una reducción del pH medio. Dicho de otra forma, generando un medio más básico, la solubilización de las fases C_3S se retrasa, pero a cambio, se produce un crecimiento más cristalino de los productos de hidratación.
- 3) Se especula que el efecto de retraso en el proceso de hidratación del cemento también se asocia a la adsorción del SRA en los productos de hidratación como $Ca(OH)_2$ y ettringita, dejando la parte hidrofílica expuesta al medio de disolución (micela) impidiendo su reabsorción. [71]

Debido a sus propiedades, los SRA reducen la retracción autógena y de secado de los materiales de cemento, y genera un grado de expansión debido a la estabilización de algunos productos de hidratación de la pasta.

2.3.3.3 Aditivos

Los aditivos usados en el hormigón tienen la finalidad de incrementar, mejorar o complementar alguna propiedad de interés que, de forma habitual carezca, sin modificar o reducir de forma significativa la resistencia a la compresión. Tal y como se ha comentado a lo largo de este capítulo, se considera aditivo aquel compuesto que se incorpora en el hormigón hasta un máximo del 5% del contenido de cemento. Por parte de la UNE-EN 480 se establecen estos diferentes tipos de aditivos clasificados. Posteriormente se describirán algunos aditivos reconocidos por la EHE-08, así como las propiedades que mejoran del hormigón.

Cabe destacar que todo aditivo tiene una función principal, motivo por el cual se usa y se aditiva, por ejemplo, en el hormigón. Sin embargo, también tiene un efecto secundario, que a veces puede hacer que se deba cambiar de tipo de aditivo si esta segunda función no es de interés para la aplicación del hormigón que hayamos formulado.

2.3.3.3.1. Reductores de agua:

Los aditivos reductores de agua son compuestos en los cuales predomina la composición orgánica con grupos funcionales hidrófilos. Esta disposición morfológica confiere la capacidad de adsorberse en la superficie de partículas del cemento y áridos en un hormigón, para mejorar la fluidez y la trabajabilidad de la mezcla de hormigón sin necesidad de incrementar el contenido de agua en la mezcla. Estos aditivos reductores de agua se clasifican en dos grandes categorías y dependen directamente de la capacidad que tienen de reducir la cantidad de agua en la mezcla de hormigón [72].

Los aditivos plastificantes son aditivos que mejoran la trabajabilidad de la mezcla, permitiendo una mayor fluidez sin necesidad de aumentar significativamente la cantidad de agua.

Por otro lado, los superplastificantes son aditivos que mejoran muy significativamente la trabajabilidad del hormigón y reducen la cantidad de agua de mezcla requerida en la mezcla de hormigón, hasta un 30 %, manteniendo la plasticidad deseada [73].

En el caso de hormigones con refuerzo con fibras, se pueden combinar ambos aditivos, plastificante y superplastificante, para optimizar la trabajabilidad, utilizando menos cantidad de cada uno de ellos individualmente y, minimizar así sus efectos secundarios.

2.3.3.3.2. Inclusores de aire:

Los aditivos inclusores de aire son sustancias orgánicas, por ejemplo, la resina de madera neutralizada, sales de ácidos grasos, sulfonatos alquil-arilo, sulfatos alquílicos, etoxilatos de fenol entre otros usados para incorporar de forma controlada aire durante el amasado. Estos aditivos disminuyen la tensión superficial del agua, por lo que se incorpora el aire de forma controlada como burbujas microscópicas y dispersas uniformemente durante el mezclado del hormigón. La generación de microburbujas no afecta a las propiedades estructuralmente debido al pequeño diámetro que tienen, pero permite aumentar la durabilidad, cohesión y disminuir la densidad del hormigón. El principal beneficio de utilizar estos tipos de aditivos con alta microporosidad es de reducir el peso de la estructura y resistencia a los ciclos de hielo y deshielo del agua. El ciclo de hielo y deshielo del agua es un fenómeno natural e importante en la durabilidad de los hormigones. Este fenómeno consiste en el proceso de solidificación del agua. Como es bien sabido el agua pura solidifica a los 0°C y en función de la cantidad de electrolitos disueltos dicho punto de solidificación es modificado, disminuyendo a temperaturas por debajo del cero. No obstante, cuando el agua solidifica se produce un incremento de 9% del volumen en comparación con agua en estado líquido. ¿Cómo afecta esto en un hormigón? Claramente está vinculado en la acumulación de agua en los poros, si en los poros se congela el agua y dicho poro no tiene la capacidad de soportar el cambio de volumen, se producirán tensiones en el interior de los poros que pueden acabar en forma de fractura y/o debilidades estructurales [72].

2.3.3.3.3. Aceleradores de fraguado:

Los aditivos aceleradores de fraguado son sustancias principalmente inorgánicas como pueden ser cloruros (Cl^-), bromuros (Br^-), fluoruros (F^-), carbonatos (CO_3^{2-}), silicatos (SiO_4^{4-}), aluminatos (AlO_4^{5-}), boratos ($\text{B}_2\text{O}_3^{2-}$), nitritos (NO_2^-), tiosulfatos ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), trietanolamina, dietanolamina, hidróxidos (OH^-), sulfatos (SO_4^{2-}), nitratos (NO_3^-), tiocianatos (SCN^-) y percloratos (ClO_4^-). A su vez, se conocen sustancias orgánicas como formiato de sodio (NaHCO_2), ácido acético (CH_3COOH) y acetato de calcio ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$). Estos aditivos pueden reducir el tiempo en el periodo de inhibición durante el periodo de hidratación, en otras palabras, acelerar el tiempo de fraguado de la hidratación del cemento en el hormigón. [[20]].

En términos simples, permiten lograr una aceleración en el fraguado y/o en el endurecimiento de la estructura en edades tempranas, por lo que facilita seguir trabajando encima de la estructura. Esto supone una mejora de la eficiencia en la construcción al reducir los tiempos de espera en la colección y el desencofrado, traduciéndose en un aumento de la productividad del lugar de construcción. El uso de estos aditivos requiere de un buen conocimiento, ya que un manejo inadecuado puede generar problemas en el proceso, como un fraguado descontrolado y retracción térmica por el exceso de calor producido por la hidratación, causando significativamente a la integridad de la estructura y/o la proyección de hormigón para recubrir paredes de un túnel [13][74][75].

2.3.3.3.4. Hidrofugantes

Los aditivos hidrofugantes son compuestos que proporcionan impermeabilización a una estructura, y suelen estar compuestos por siliconas o polímeros. Estos aditivos pueden aplicarse de diferentes maneras, ya sea incorporándolos en el hormigón o aplicando un recubrimiento superficial. Cuando se incorporan en el hormigón, los aditivos hidrofugantes tienen como objetivo reducir la capacidad de absorción de agua y/o cloruros por parte del material. Esto ayuda a prevenir problemas como el deterioro causado por cloruros y la corrosión de las armaduras en el hormigón [73].

2.3.3.3.5. Retardantes:

Los aditivos retardantes son compuestos orgánicos como por ejemplo ácido lignosulfónico, ácidos hidrocarboxílicos, carbohidratos y sales inorgánicas como el óxido de plomo, fosfato de zinc, sales de magnesio, fluoruros y boratos que producen la prolongación del tiempo de trabajo del hormigón, es decir, se incrementa el tiempo de fraguado del cemento y en consecuencia se prolonga el estado fresco del hormigón. El mecanismo de reacción consiste en que estas sustancias impiden que el agua de la mezcla se encuentre con el cemento y reaccione. Por otra parte, una vez reacciona el agua, dificulta la precipitación de las especies hidratadas, impidiendo la generación de núcleos de nucleación o crecimiento cristalino. Este hecho es conocido como la modificación del potencial Z de las superficies, tanto como la hidrofobicidad y el impedimento estérico de la apolaridad del aditivo.[73][76].

2.3.3.3.6. Expansivos:

Los aditivos expansivos no están contemplados dentro de las categorías de aditivos normativos para hormigones, morteros y pastas de cementos. Estos tipos de compuestos se caracterizan por su capacidad de inducir un grado de expansión al hormigón durante la hidratación, incrementando su volumen en la etapa plástica como se ha comentado anteriormente. A pesar de no estar contemplados en la clasificación estándar de aditivos, su presencia en el ámbito industrial es cada vez mayor, así como su aplicación en obras estructurales o en el ámbito de investigación y desarrollo [77]. Los compuestos que principalmente se han estudiado y empleado son, CaO y MgO, y combinaciones con el SRA que muestran una sinergia entre materiales. [47]

2.3.3.3.6.1. CaO-base:

El exceso de cal viva (CaO) en el cemento permite que el cemento se vuelva expansivo. Como se ha descrito en apartados anteriores, durante el proceso de fabricación del clínker toda la cal se transforma en Alita y Belita, fases reactivas del cemento. Pero a su vez, durante el proceso de hidratación esas fases generan productos hidratados como el CSH

y CH. Teóricamente el CH tiene un volumen mayor que la CaO, Tabla 2.6. Al adicionar en el cemento CaO realizando una sustitución del 10% se describe una expansión de $500 \mu\text{m}/\text{m}$ después de dos días de reacción a $>95\%$ R.H. y esto ocurre a las 6 – 8 h de mezclar el cemento con agua. [68]. No obstante, se describe que dicha incorporación de CaO acelera el fraguado de las pastas, derivado a la desaparición del periodo de inducción por el incremento de la reactividad de la pasta. De forma indirecta también se incrementan las concentraciones de calcio en el medio acuoso y, por lo tanto, se alcanza la sobresaturación mucho más rápido.

Por otro lado, referente a la temperatura de hidratación, la reacción de hidratación del CaO emite calor ($65,2 \text{ kJ}/\text{mol}$) incrementando la temperatura del medio. Este aumento de temperatura del medio acelera en consecuencia la hidratación del C_3S ($560 \text{ kJ}/\text{mol}$). Al acelerarse la reacción, las resistencias mecánicas incrementan a edades tempranas, pero afectan a los productos finales de la mezcla [47]. No menos relevante, si la cantidad de aditivo adicionado a la mezcla de hormigón, es menor al 3% de CaO, no altera la resistencia a compresión, pero en cambio, sí que se observa una compensación de la retracción [77], [78].

2.3.3.3.6.2. MgO-base:

El óxido de magnesio (MgO) se incorporaba en los cementos en forma de periclasa (Magnesia) desde 1880, con proporciones del 16 al 30 %. [5]. Sin embargo, este nivel de contenido de óxido de magnesio resultó la falla de varios puentes, lo que llevó a limitar la cantidad permisible de MgO contenido en el hormigón de un 6% en América y 5% en el resto del mundo [79] [80]. No obstante, en China se continuó investigando y utilizando el MgO en las construcciones asiáticas siendo actualmente un referente en el uso del MgO demostrando que además de mitigar la retracción de OPC, pueden mejorar dichas propiedades mecánicas. Con respecto a la expansión, en la Tabla 2.7 se muestra el fenómeno de expansión relacionado con el MgO y en la ec.2.22 se muestra la reacción de hidratación del MgO.

Tabla 2.7 Conversión estequiométrica de los óxidos de magnesio.



MgO	MgO	H ₂ O	Mg(OH) ₂
Masa molecular (g/mol)	40,30		58,32
Densidad (g/ cm ³)	3,58		2,34
Volumen (cm ³)	11,258		24,922

$$24,922 - 11,258 = 13.664 \text{ cm}^3 \text{ (121,37\% Expansión) } 118\%* \text{ [80]}$$

Al mezclar el MgO con el cemento, se proporciona al cemento una estabilidad volumétrica, además de expandir. No obstante, el grado de expansión depende significativamente de la temperatura a la cual se han curado dichos cementos y del grado de calcinación del MgO como se muestra en la Figura 2.17. Estos parámetros están vinculados directamente con el área superficial y, por lo tanto, con la reactividad en el proceso de hidratación [81]. En la Figura 2.17 a) y b) se muestran la expansión experimentada por un cemento que incorpora diferentes tipos de óxidos de magnesio, los cuales han experimentado condiciones de calcinación diferentes (a) 65s a 1300°C y b) 291s a 1300°C). La expansión del MgO calcinado 65s es muy bajo en comparación al MgO calcinado a 291s a la misma temperatura. Al curar dichos cementos a diferentes temperaturas, se observa que, a medida que aumenta la temperatura de curado, la expansión incrementa a partir de los 20 días y de forma diferente para cada tipo de MgO calcinado.

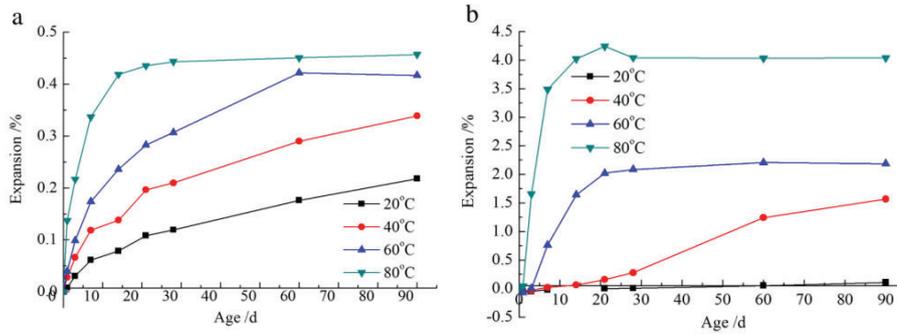


Figura 2.17 Representación de la influencia de la expansión de las pastas de cemento con MgO a diferentes temperaturas de curado a) un MgO calcinado 65 s a 1300°C y b) un MgO calcinado 291 s a 1300°C [80]

2.3.3.4 Mixtos

Las mezclas de distintos aditivos expansivos combinados son aquellas en las que los componentes individuales provocan una expansión, pero al ser combinados, potencian y maximizan su efecto de manera conjunta, generando una mayor expansión que si se usaran por separado. A continuación, se mencionará varias combinaciones que se han descrito en la bibliografía y el efecto resultante de ambas combinaciones.

2.3.3.4.1 CaO + SRA:

Como se ha comentado anteriormente, el CaO al mezclarse con OPC reduce el tiempo de fraguado derivado a la sobresaturación del Ca^{2+} en el medio cementante más rápido y, en consecuencia, una rápida reactividad del C_3S y un aumento del calor de hidratación. Por otro lado, se ha comentado que SRA tiene propiedades para mitigar en parte la retracción producida durante el curado disminuyendo la generación de fisuras. No obstante, al combinarse ambos materiales, CaO y SRA, se describe en la bibliografía una sinergia entre ambos materiales. Por una parte, se mitiga la hidratación del C_3S por el

bloqueo por parte del SRA. Las moléculas de SRA quedan adheridas al C_3S y CaO en su superficie, de la misma forma que sucede con los aditivos superplastificantes y plastificantes mencionados anteriormente. No obstante, la expansión producida es mucho más elevada que utilizando ambos materiales por separado. A diferencia de la sinergia con respecto a la expansión, la combinación de ambos materiales muestra en contra una disminución de las propiedades a compresión, el SRA siendo un compuesto orgánico ejerce en el OPC un efecto retardante debido al impedimento de la absorción de agua para el C_3S , de la misma forma que el CaO impide la reacción de hidratación y en consecuencia la formación de CSH cristalino. [70], [77], [78], [82]

2.3.3.4.2 MgO + SRA:

Por lo que corresponde para la mezcla de MgO con SRA, es de esperar que se observe el mismo resultado que el descrito para el CaO . La única diferencia es que la incorporación del MgO no afecta directamente al grado de sobresaturación del calcio en el medio. En la bibliografía se han descrito las propiedades que desarrolla la mezcla de SRA con respecto a MgO . La combinación de ambos materiales afecta en el calor de hidratación total del cemento. Con el mismo efecto comentado para el CaO , el SRA actúa recubriendo la superficie de C_3S disminuyendo la reactividad y en consecuencia retardando la hidratación. A pesar del efecto retardante, la mezcla de materiales incrementa la expansión y lo más importante, una sinergia entre SRA y MgO de mayor expansión, permitiendo en consecuencia una compensación de la retracción del hormigón. A diferencia con el CaO , las condiciones de curado se ven afectadas significativamente a la expansión final de los cementos con MgO , por consiguiente, a medida que se incrementa la temperatura, se incrementa el grado de expansión de la probeta. [83], [84]

2.4. Caracterización de la expansión o retracción.

Determinar la retracción o la expansión de un cemento y/u hormigón en estado fresco no es tarea fácil. Durante años ha significado un reto complejo confinar un fluido en estado plástico que con el tiempo endurece. En la década de los 1920 Terzaghi desarrolló el primer método de cuantificación de la retracción usando mercurio como elemento que desplaza el movimiento. Antaño se desconocía la toxicidad del mercurio, hoy en día, su uso está prohibido o restringido. Fue gracias a Casagrande que determinó las dimensiones de sus muestras mediante un aparato (cuchara de Casagrande) después de secar el material [85].

Gracias a los avances tecnológicos, en la bibliografía, se describen diferentes métodos para poder cuantificar la retracción o expansión del cemento y/u hormigón con micrómetros de exactitud. En las siguientes secciones se resumen los más relevantes y significativos.

2.4.1 Digitales

Gracias a la tecnología y el desarrollo de componentes más pequeños, se han podido desarrollar dispositivos de gran precisión y exactitud. Estos dispositivos permiten con un buen diseño experimental obtener información de alta precisión y veraces de los experimentos. En un proyecto de investigación, medir con precisión el efecto expansivo o la retracción del hormigón es fundamental para entender el efecto de los materiales que estudiamos; aunque dependen directamente de las condiciones de curado. A continuación, se realizará una breve descripción de diferentes dispositivos y fuentes bibliográficas para cuantificar la retracción.

2.4.1.1 Cámara

Las cámaras son elementos tecnológicos que permiten captar momentos mediante una secuencia de píxeles. A medida que mejoró la tecnología, la cantidad de píxeles que puede captar una cámara ha aumentado exponencialmente hasta poder captar imágenes de 4–8k (4 mil a 8 mil píxeles), al usar estos dispositivos en microscopios y con la correcta calibración, se pueden conseguir imágenes de alta calidad (HD; high definition) y poder cuantificar las dimensiones obtenidas en la imagen.

Las cámaras de captura de imagen son un método bastante eficaz para poder visualizar y medir el efecto expansivo o retracción de una pieza de hormigón en función del tiempo. En la Figura 2.18 a) se muestra el esquema de la preparación de una cámara de alta resolución para visualizar, registrar y cuantificar el desplazamiento de la pieza de mortero (o pasta). En Figura 2.18 b) se muestra la medición en la cual se observa cómo la cámara está sujeta en un soporte de dos patas a una altura de 150 mm de la muestra de mortero (o pasta) soportado en una anilla [85].

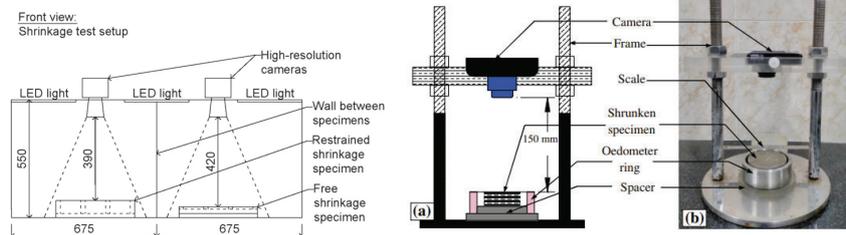


Figura 2.18 Esquema del sistema de medición mediante fotografía de pastas, mortero u hormigón para la evaluación de la expansión [85], [86].

Por lo tanto, el tratamiento de datos de expansión de los materiales de construcción correspondería a un tratamiento de imágenes para extraer el desplazamiento y cuantificar precisamente los cambios volumétricos en la pieza con el fin de evaluar el porcentaje de incremento de volumen generado.

2.4.1.2 Sensores

Los sensores son dispositivos electrónicos que cuando experimentan un efecto físico externo, de forma proporcional, experimentan un cambio de potencial.

Sensor de fibra óptica

Los Sensores de fibra óptica (FOS; Fiber-Optic Sensor) o Fibra Bragg Grating (FBG) son dispositivos construidos a partir de fibra óptica en su interior que mediante la ley de Bragg difracta por las paredes de la fibra hasta llegar a un detector. La fibra óptica es un cable flexible transparente que, dado un determinado diámetro, el haz de luz circula por el interior del tubo desde una posición A hacia un lado B.

Si el camino óptico es modificado mediante una perturbación (concretamente un incremento o reducción de la longitud) se genera un cambio de la intensidad percibida por el receptor de luz proporcional a la luz difractada. Este suceso se representa en la Figura 2.19 [79]. En la construcción se utilizan sensores para medir la expansión o retracción del hormigón [79], para determinar la expansión térmica y la temperatura de curado a edades tempranas de las pastas. [80]. Este sensor se puede introducir en el interior de la muestra o sujetándolo desde fuera mediante soportes para medir el desplazamiento longitudinal. Posteriormente en función de la dirección de expansión se puede determinar la variación volumétrica.

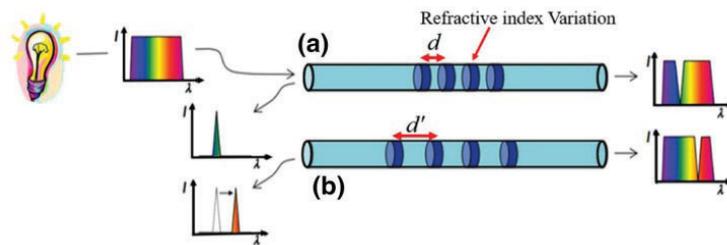


Figura 2.19 Esquema del funcionamiento del sensor [87]

Sensor de desplazamiento LVDT

El LVDT es el nombre del sensor de variación de desplazamiento lineal con las siglas (Linear Variable Differential Transformer) en el cual el desplazamiento lineal se registra gracias a la variación de potencial producido al mover un émbolo metálico dentro de un campo magnético conocido, Figura 2.20. Cuando el émbolo no se mueve, el potencial del sistema es igual entre los dos extremos $V_1 = V_2$, por consiguiente, el voltaje restante es 0. Si el émbolo se mueve hacia la derecha ($V_1 > V_2$) o hacia la izquierda ($V_2 > V_1$) al mover un material dentro de un campo magnético, se produce una corriente inversa, modificando el valor de la intensidad y, en consecuencia, la variación de potencial eléctrico. Estos sensores tienen una amplia precisión, pero pueden registrar desde cambios de potencial de 2 mV/V, esto se traduce en el desplazamiento como longitud total de 5 – 200 μm del émbolo de detección, dando una resolución de entre 1-2 μm . [88]

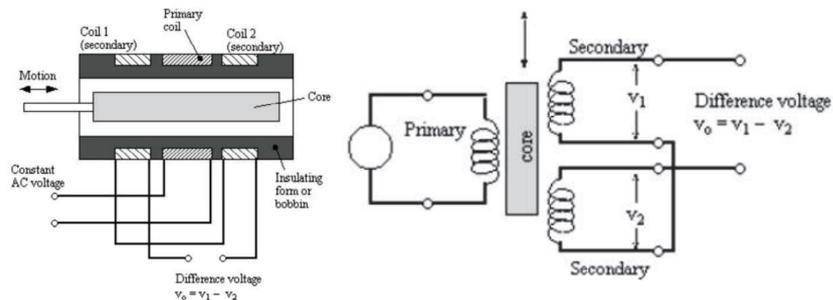


Figura 2.20 Esquema del funcionamiento electrónico del sensor LVDT [88]

En la Figura 2.21 a) se muestra el esquema del diseño experimental típico utilizando el sensor LVDT confinado en un molde de dimensiones 100x100x400 mm que contiene una capa de recubrimiento del molde Teflón, para asegurar un libre movimiento del hormigón fresco. En este caso se colocan dos LVDT por los dos extremos del molde y están en contacto con el hormigón fresco. A su vez, incorpora en la matriz de hormigón, un detector de temperatura para registrar el efecto de dicha temperatura. El resultado de

dicho diseño se muestra en la Figura 2.21 b), donde se registra la deformación libre (y_1) y la temperatura (y_2) según el tiempo. [89], [90]

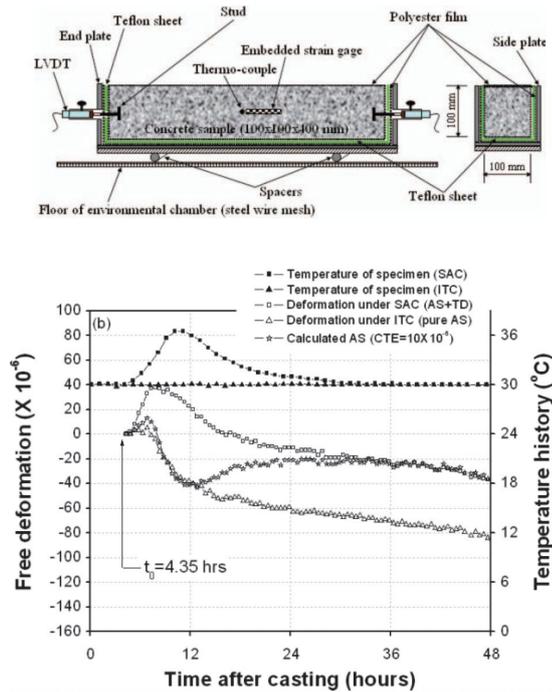


Figura 2.21 a) Esquema del diseño experimental utilizando LVDT, b) representación de los datos obtenidos por LVDT. [90]

2.4.2 Moldes

2.4.2.1. Moldes de expansión o retracción

Una forma de determinar la expansión o retracción de las pastas de cemento o morteros que está aceptada por norma es mediante la preparación de probetas de dimensiones confinadas y, posteriormente determinar la retracción o expansión de las probetas a diferentes días. La norma que aplica en España es la UNE 80113[91] para unas

dimensiones de probetas de (25x25x250 mm), la UNE EN 12617-4 [92] para una dimensión de probetas de (40x40x160 mm) y ASTM C348 con las mismas dimensiones de probetas (40x40x160 mm). Cada uno de los moldes expuestos son adaptados con un orificio en el centro transversal con el fin de instalar pistones de dimensiones 22 x 6 Ø mm el cual queda incorporado en las muestras de cemento o mortero. Después del primer día, se desmoldan las muestras para registrar la longitud total de la probeta mediante un retractómetro mostrado en la Figura 2.22 a). En la Figura 2.22 b) se muestran los datos obtenidos de la evaluación mediante este método [47]

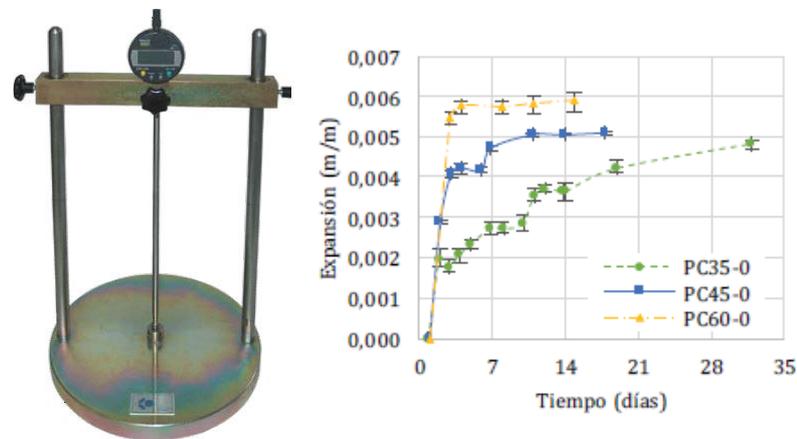


Figura 2.22 a) Equipo de ensayo expansión retractómetro, b) Datos de expansión evaluando un cemento, cemento con CaO y cal [47]

El inconveniente de esta metodología es la pérdida de información durante el estado fresco del material, es decir, durante las primeras 24h. Al estar el cemento o mortero confinado un día en un molde, no se puede evaluar la retracción autógena o plástica de la mezcla. Además, debido al tamaño de las piezas indicadas en las anteriores normativas, no se puede realizar este ensayo normalizado para hormigones, puesto que el tamaño del árido queda limitado por el tamaño de los moldes. Con respecto a evaluar la retracción en muestras de hormigón en una UNE- EN 12390-16:2020 [93] se establece un procedimiento para evaluar a retracción total de las probetas de hormigón en condiciones

de secado (50 – 70% H.R. 20°C) en las cuales se mide la longitud en función del tiempo de curado.

Y, por último, fuera del estado del arte y relacionado con la producción, hidratación y compensación de la retracción del cemento y/o hormigón. comentar que, en los últimos años, el uso de subproductos y residuos se ha incrementado notablemente para poder desarrollar nuevos cementos o incluso aditivar dichos cementos para mejorar una propiedad en concreto mediante la rehabilitación de recursos secundarios, con la finalidad de fomentar la economía circular y reducir el uso abusivo de los recursos primarios disponibles del planeta. De este modo, el uso de subproductos y residuos de proximidad que persiguen los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la Organización de la Naciones Unidas (ONU), en los que se pretende, entre otros, reducir las huellas de carbono producido por el transporte y fomentar la relación de empresas de proximidad.

Esta presente Tesis Doctoral se centra en evaluar el efecto de subproductos o residuos como materiales para la construcción, concretamente en la mejora de las propiedades del cemento OPC, evaluando su comportamiento a nivel químico, físico y mecánico, y escalar dichos resultados a hormigones de retracción compensada.

2.5 Referencias

- [1] W. Kurdowski, *Cement and concrete chemistry*, Springer. Poland: Springer Netherlands, 2014. doi: [10.1007/978-94-007-7945-7](https://doi.org/10.1007/978-94-007-7945-7)
- [2] F. M. (Frederick M. Lea, P. C. Hewlett, and M. Liska, *Lea's chemistry of cement and concrete*, 5^o Edition. 2019.
- [3] J. Al-Naffakh and I. Jafar, “Process and Impact of Combustion on Cement Oxide Minerals: An Experimental Study,” *International Journal of Environment, Engineering and Education*, vol. 2, no. 2, 2020, doi: [10.55151/ijeedu.v2i2.24](https://doi.org/10.55151/ijeedu.v2i2.24).
- [4] Mohamed A. Aldieb and Hesham G. Ibrahim, “Variation of feed chemical composition and its effect on clinker formation - Simulation process,” *Proceeding of the world congress on enineering and computer science* , vol. II, p. 1216, Oct. 2010.
- [5] H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*. T. Telford, 1997.
- [6] I. G. Richardson, “The nature of C-S-H in hardened cements,” 1999.
- [7] K. L. Scrivener and A. Nonat, “Hydration of cementitious materials, present and future,” 2011, *Elsevier Ltd*. doi: [10.1016/j.cemconres.2011.03.026](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.026).
- [8] J. Pizon and B. Lazniewska-Piekarczyk, “Microstructure of High C₃A portland slag cement pastes, modified with accelerating admixtures for concrete,” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Institute of Physics Publishing, Sep. 2019. doi: [10.1088/1757-899X/603/3/032089](https://doi.org/10.1088/1757-899X/603/3/032089).
- [9] L. Black, C. Breen, J. Yarwood, C. S. Deng, J. Phipps, and G. Maitland, “Hydration of tricalcium aluminate (C₃A) in the presence and absence of gypsum - Studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction,” *J Mater Chem*, vol. 16, no. 13, pp. 1263–1272, 2006, doi: [10.1039/b509904h](https://doi.org/10.1039/b509904h).
- [10] S. Joseph, J. Skibsted, and Ö. Cizer, “A quantitative study of the C₃A hydration,” *Cem Concr Res*, vol. 115, pp. 145–159, Jan. 2019, doi: [10.1016/j.cemconres.2018.10.017](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.10.017).
- [11] H. F. W. Taylor, C. Famy, and K. L. Scrivener, “Delayed ettringite formation,” *Cem Concr Res*, vol. 31, no. 5, pp. 683–693, May 2001, doi: [10.1016/S0008-8846\(01\)00466-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00466-5).
- [12] O. R. Batic, C. A. Milanesi, P. J. Maiza, and S. A. Marfil, “Secondary ettringite formation in concrete subjected to different curing conditions,” *Cem Concr Res*, vol. 30, pp. 1407–1412, 2000, doi: [10.1016/S0008-8846\(00\)00343-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00343-4)

- [13] Renan Pícolo Salvador, “Accelerated cementitious matrices: Hydration, microstructure and mechanical strength,” Universitat Politècnica de Catalunya, 2016. Doi: [10.5821/dissertation-2117-106491](https://doi.org/10.5821/dissertation-2117-106491)
- [14] M. Fukuhara, S. Goto, K. Asaga, M. Daimon, and R. Kondo, “Mechanisms and kinetics of C₄AF hydration with gyosum,” *Cem Concr Res*, vol. 11, pp. 407–414, 1981, doi: [10.1016/0008-8846\(81\)90112-5](https://doi.org/10.1016/0008-8846(81)90112-5)
- [15] E. John, T. Matschei, and D. Stephan, “Nucleation seeding with calcium silicate hydrate – A review,” *Cem Concr Res*, vol. 113, pp. 74–85, Nov. 2018, doi: [10.1016/j.cemconres.2018.07.003](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.07.003).
- [16] F. Zunino and K. Scrivener, “Factors influencing the sulfate balance in pure phase C₃S/C₃A systems,” *Cem Concr Res*, vol. 133, Jul. 2020, doi: [10.1016/j.cemconres.2020.106085](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106085).
- [17] J. da S. Andrade Neto, A. G. De la Torre, and A. P. Kirchheim, “Effects of sulfates on the hydration of Portland cement – A review,” *Constr Build Mater*, vol. 279, Apr. 2021, doi: [10.1016/j.conbuildmat.2021.122428](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122428).
- [18] J. W. Bullard, H. M. Jennings, R. A. Livingston, A. Nonat, G. W. Scherer, J. S. Schweitzer, K. L. Scrivener and J. J. Thomas, “Mechanisms of cement hydration,” Dec. 2011. doi: [10.1016/j.cemconres.2010.09.011](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011).
- [19] Itzhak Soroka, *Portland Cement Paste and Concrete*. 1979.
- [20] P. Barnes, J. Bensted, *Structure and Performance of Cements, Second Edition*. 2017. doi: [10.4324/9780203477786](https://doi.org/10.4324/9780203477786).
- [21] C. Jakob, D. Jansen, J. Dengler, and J. Neubauer, “Controlling ettringite precipitation and rheological behavior in ordinary Portland cement paste by hydration control agent, temperature and mixing,” *Cem Concr Res*, vol. 166, Apr. 2023, doi: [10.1016/j.cemconres.2023.107095](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107095).
- [22] D. Jansen, F. Goetz-Neunhoeffler, C. Stabler, and J. Neubauer, “A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration,” *Cem Concr Res*, vol. 41, no. 6, pp. 602–608, Jun. 2011, doi: [10.1016/j.cemconres.2011.03.004](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.004).
- [23] S. Joseph, “Experimental and numerical analysis on the hydration of C₃S/C₃A systems,” 2018.
- [24] F. Zunino and K. Scrivener, “The influence of sulfate addition on hydration kinetics and C-S-H morphology of C₃S and C₃S/C₃A systems,” *Cem Concr Res*, vol. 160, Oct. 2022, doi: [10.1016/j.cemconres.2022.106930](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106930).

- [25] D. Jansen, F. Goetz-Neunhoeffler, B. Lothenbach, and J. Neubauer, “The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD,” *Cem Concr Res*, vol. 42, no. 1, pp. 134–138, Jan. 2012, doi: [10.1016/j.cemconres.2011.09.001](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.001).
- [26] K. L. Scrivener, P. Juilland, and P. J. M. Monteiro, “Advances in understanding hydration of Portland cement,” Dec. 01, 2015, *Elsevier Ltd.* doi: [10.1016/j.cemconres.2015.05.025](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.025).
- [27] L. Nicoleau and A. Nonat, “A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration,” *Cem Concr Res*, vol. 86, pp. 1–11, Aug. 2016, doi: [10.1016/j.cemconres.2016.04.009](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.04.009).
- [28] P. W. Brown and J. V. Bothe, “The stability of ettringite,” *Advances in Cement Research*, vol. 5, no. 18, pp. 47–63, 1993. doi: [10.1680/adcr.1993.5.18.47](https://doi.org/10.1680/adcr.1993.5.18.47)
- [29] “Real Decreto 256/2016, de 10 de junio, por el que se aprueba la Instrucción para la recepción de cementos (RC-16).,” 2016. Accessed: Oct. 02, 2023. [Online]. Available: <https://www.boe.es/buscar/pdf/2016/BOE-A-2016-6167-consolidado.pdf>
- [30] “UNE - EN 197-5,” 2021, *Madrid*. Accessed: Dec. 19, 2024. [Online]. Available: www.aenor.es
- [31] “UNE-EN 13139 2023,” 2003, *Madrid*. Accessed: Dec. 19, 2024. [Online]. Available: www.aenor.es
- [32] “UNE-EN 12620:2003+A1,” MADRID, 2009. [Online]. Available: www.aenor.es
- [33] “Código Estructural de estructuras de Acero.” Accessed: Oct. 02, 2023. [Online]. Available: <https://www.mitma.gob.es/organos-colegiados/comision-permanente-de-estructuras-de-acero/cpa/codigo-estructural>
- [34] “EHE-08 CAPÍTULO VII DURABILIDAD.” Accessed: Dec. 01, 2023. [Online]. Available: https://www.mitma.gob.es/recursos_mfom/capituloviiiborde.pdf
- [35] Ministerio de transporte y movilidad sostenible, *EHE 08 Capítulo VI Materiales*. [Online] Available: https://www.transportes.gob.es/recursos_mfom/capituloviborde.pdf
- [36] Q. Li, F. Qiao, and L. Yu, “Impacts of pavement types on in-vehicle noise and human health,” *J Air Waste Manage Assoc*, vol. 66, no. 1, pp. 87–96, Jan. 2016, doi: [10.1080/10962247.2015.1119217](https://doi.org/10.1080/10962247.2015.1119217).
- [37] *Manual de pavimentos de hormigón para vías locales*, IECA.
- [38] F. R. Lizcano, H. Rondón, *Pavimentos: materiales, construcción y diseño*. 2015.

- [39] IECA, *Pavimentos industriales de hormigón*. 2013.
- [40] E. Tazawa, S. Miyazawa and T. Kasai, “Chemical Shrinkage and autogenous shrinkage of hydrating cement paste,” *Cement and Concrete Research*, vol. 25, pp. 288–292, 1995. doi: [10.1016/0008-8846\(95\)0001-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)0001-9).
- [41] A. Bentur, *Report 25: Early Age Shrinkage induced stresses and cracking in cementitious systems*. 2002.
- [42] G. R. de Sensale, A. B. Ribeiro and A. Gonçalves, “Effects of RHA on autogenous shrinkage of Portland cement pastes,” *Cem Concr Compos*, vol. 30, no. 10, pp. 892–897, Nov. 2008, doi: [10.1016/j.cemconcomp.2008.06.014](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.06.014).
- [43] P. C. Aïtcin, “The durability characteristics of high performance concrete: A review,” *Cem Concr Compos*, vol. 25, no. 4-5 SPEC, pp. 409–420, 2003, doi: [10.1016/S0958-9465\(02\)00081-1](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00081-1).
- [44] L. Yang, C. Shi and Z. Wu, “Mitigation techniques for autogenous shrinkage of ultra-high-performance concrete – A review,” Dec. 01, 2019, *Elsevier Ltd*. doi: [10.1016/j.compositesb.2019.107456](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107456).
- [45] V. T. Nguyen and Y. Guang, “Mitigation of Autogenous Shrinkage of Ultra-High Performance Concrete by Rice Husk Ash,” 2012. doi: [10.14062/j.issn.0454-5648.2012.02.006](https://doi.org/10.14062/j.issn.0454-5648.2012.02.006)
- [46] L. Wu, N. Farzadnia, C. Shi, Z. Zhang, and H. Wang, “Autogenous shrinkage of high performance concrete: A review,” Sep. 15, 2017, *Elsevier Ltd*. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2017.05.064](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.064).
- [47] C. Fernández Rubio, “Desarrollo de materiales con retracción compensada a partir de óxido de calcio (CaO) Tomo I: Cuerpo principal de la tesis.”
- [48] R. Combrinck and W. P. Boshoff, “Typical plastic shrinkage cracking behaviour of concrete,” *Magazine of Concrete Research*, vol. 65, no. 8, pp. 486–493, Apr. 2013, doi: [10.1680/macr.12.00139](https://doi.org/10.1680/macr.12.00139).
- [49] M. Kayondo, R. Combrinck, and W. P. Boshoff, “State-of-the-art review on plastic cracking of concrete,” Nov. 20, 2019, *Elsevier Ltd*. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2019.07.197](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.197).
- [50] S. Allena and C. M. Newton, “State-of-the-Art Review on Early-Age Shrinkage of Concrete,” *The indian concrete journal*, 2011, [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/262725693>
- [51] K. Namouniara, P. Turcry, and A. Aït-Mokhtar, “Measurement of CO₂ effective diffusion coefficient of cementitious materials,” *European Journal of Environmental and*

- Civil Engineering*, vol. 20, no. 10, pp. 1183–1196, Nov. 2016, doi: [10.1080/19648189.2015.1132011](https://doi.org/10.1080/19648189.2015.1132011).
- [52] B. Beverskog and I. Puigdomenech, “Revised pourbaix diagrams for iron at 25 - 300°C,” *Corros Sci*, vol. 38, no. 12, pp. 2121–2135, 1996, doi: [10.1016/S0010-938X\(96\)00067-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(96)00067-4).
- [53] K. Xia, Y. Gu, L. Jiang, M. Guo, L. Chen, and F. Hu, “Carbonation resistance of surface protective materials modified with hybrid nanoSiO₂,” *Coatings*, vol. 11, no. 3, pp. 1–13, Mar. 2021, doi: [10.3390/coatings11030269](https://doi.org/10.3390/coatings11030269).
- [54] D. Ainakulova, S. Muradova, M. A. A. Khaldun, L. Bekbayeva, P. Megat-Yusoff, Z. Mukatayeva, E. Ganjian and E. Negim “Analytical Review of Conductive Coatings, Cathodic Protection, and Concrete,” *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineralnogo Syr'a= Complex Use of Mineral Resources*, vol. 329, no. 2, pp. 92–102, Jun. 2024, doi: [10.31643/2024/6445.20](https://doi.org/10.31643/2024/6445.20).
- [55] R. Pombo and R. Zerbino, “Sobre la expectativa de fisuras en un piso de hormigón,” *Revista Hormigón* 60, 2021. [Online]. Available: https://ri.conicet.gov.ar/bitstream/handle/11336/165258/CONICET_Digital_Nro.9424727f-6b2b-4f29-a509-f9909ecef937_B.pdf?sequence=2
- [56] Ministerio de fomento, “EHE-08 Anejo 14 Recomendaciones para la utilización de hormigón con fibras.”
- [57] I. L. Larsen and R. T. Thorstensen, “The influence of steel fibres on compressive and tensile strength of ultra high performance concrete: A review,” Sep. 30, 2020, *Elsevier Ltd*. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2020.119459](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119459).
- [58] I. Löfgren, “Fibre-reinforced Concrete for Industrial Construction-a fracture mechanics approach to material testing and structural analysis,” CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Göteborg, Sweden, 2005.
- [59] K. Aghaee and K. H. Khayat, “Effect of shrinkage-mitigating materials on performance of fiber-reinforced concrete – An overview,” Oct. 25, 2021, *Elsevier Ltd*. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2021.124586](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124586).
- [60] “UNE-EN 14651:2007+A1:2008” - Método de ensayo para hormigón con fibras metálicas. Determinación de la resistencia a la tracción por flexión (límite de proporcionalidad (LOP), resistencia residual),” 2008.
- [61] I. MARKOVIC, “High-Performance Hybrid-Fibre Concrete-Development and Utilisation,” Universiteit van Belgrado, Servië, 2006.
- [62] “Guide for Design with Fiber-Reinforced Concrete,” *ACI 544.4R-18*, pp. 1–33, 2018.

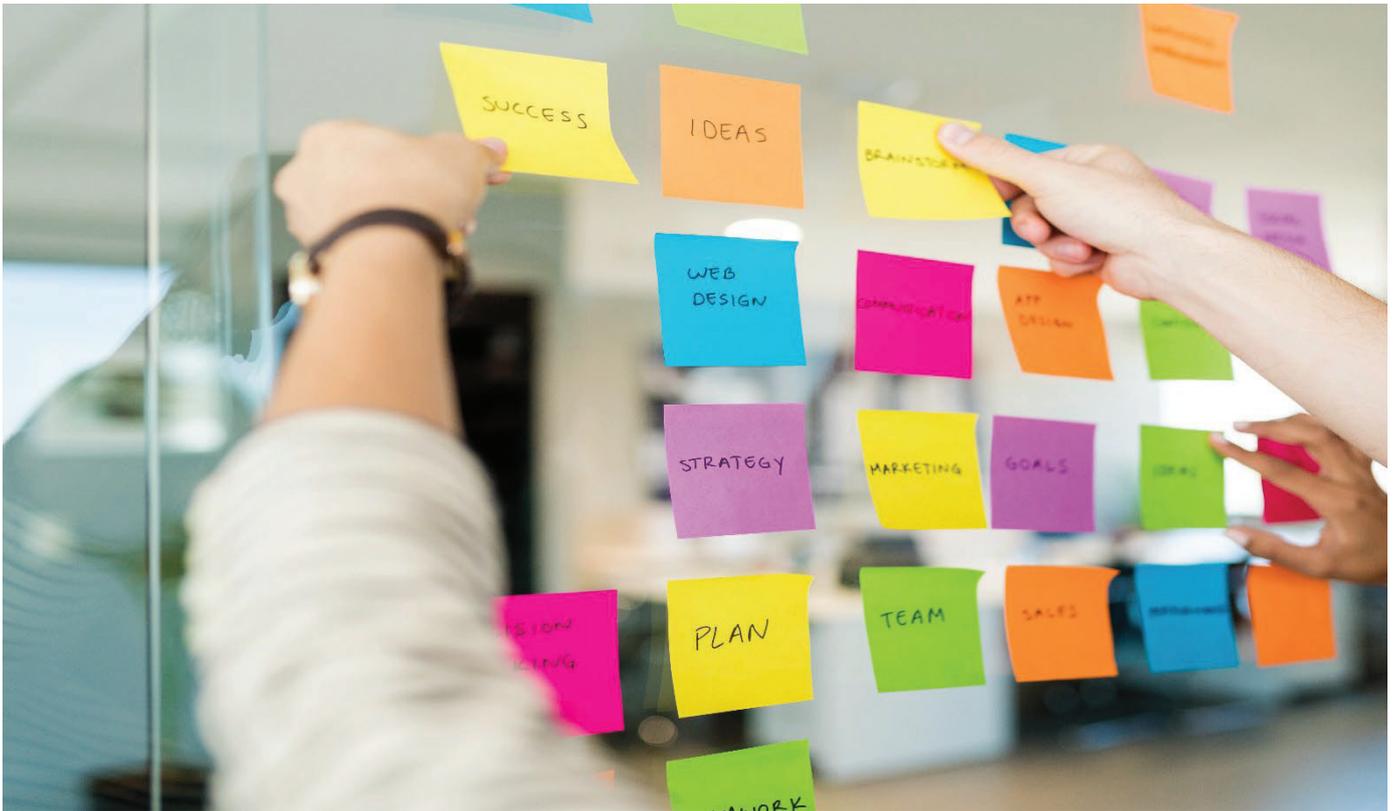
- [63] T. Rahmani, B. Kiani, M. Bakhshi, and M. Shekarchizadeh, “RILEM State Art Reports 4 - Application of Different Fibers to Reduce Plastic Shrinkage Cracking of Concrete,” 2012.
- [64] B. Shafei, M. Kazemian, M. Dopko, and M. Najimi, “State-of-the-art review of capabilities and limitations of polymer and glass fibers used for fiber-reinforced concrete,” Jan. 02, 2021, *MDPI AG*. doi: [10.3390/ma14020409](https://doi.org/10.3390/ma14020409).
- [65] P. K. Mehta and P. J. M. Monteiro, “Concrete. Microstructure, properties and materials,” 2006.
- [66] S. Aroni, V. Bertero and M. Polivka, “CHEMICALLY PRESTRESSED CONCRETE,” *PCI Journal*, 1968.
- [67] T. Opravil, P. Ptáček, F. Šoukal, J. Havlica, and J. Brandštetr, “The synthesis and characterization of an expansive admixture for M-type cements I. The influence of free CaO to the formation of ettringite,” *J Therm Anal Calorim*, vol. 111, no. 1, pp. 517–526, Jan. 2013, doi: [10.1007/s10973-012-2554-5](https://doi.org/10.1007/s10973-012-2554-5).
- [68] B. Mather, “EXPANSIVE CEMENTS,” 1970.
- [69] P. Zhan and Z. He, “Application of shrinkage reducing admixture in concrete: A review,” *Constr Build Mater*, vol. 201, pp. 676–690, Mar. 2019, doi: [10.1016/j.conbuildmat.2018.12.209](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.209).
- [70] R. Gagné, “Shrinkage-reducing admixtures,” in *Science and Technology of Concrete Admixtures*, Elsevier Inc., 2016, pp. 457–469. doi: [10.1016/B978-0-08-100693-1.00023-0](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00023-0).
- [71] M. Collepardi, A. Borsoi, S. Collepardi, J. J. Ogoumah Olagot, and R. Troli, “Effects of shrinkage reducing admixture in shrinkage compensating concrete under non-wet curing conditions,” *Cem Concr Compos*, vol. 27, no. 6, pp. 704–708, Jul. 2005, doi: [10.1016/j.cemconcomp.2004.09.020](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.09.020).
- [72] S. Senft, S. Gallegos, D. P. Manson and C. Gonzales, *Chemical Admixture for Concrete*, Crc. Press. 1999.
- [73] K. S. Ramachandran and M. Malhotra, *Concrete admixtures Handbook*. William Andrw, 1996.
- [74] Y. Wang, L. Lei, J. Liu, Y. Ma, Y. Liu, Z. Xiao, C. Shi, “Accelerators for normal concrete: A critical review on hydration, microstructure and properties of cement-based materials,” *Cem Concr Compos*, vol. 134, Nov. 2022, doi: [10.1016/j.cemconcomp.2022.104762](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104762).
- [75] V. S. Ramachandran, *Concrete admixture Handbook*. 1996.

- [76] N. D. Usman, H. A. Chom, C. Salisu, H. O. Abubakar, and J. B. Gyang, “The Impact of Sugar on Setting-Time of Ordinary Portland Cement (OPC) Paste and Compressive Strength of Concrete,” 2016.
- [77] C. Maltese, C. Pistolesi, A. Lolli, A. Bravo, T. Cerulli, and D. Salvioni, “Combined effect of expansive and shrinkage reducing admixtures to obtain stable and durable mortars,” *Cem Concr Res*, vol. 35, no. 12, pp. 2244–2251, Dec. 2005, doi: [10.1016/j.cemconres.2004.11.021](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.11.021).
- [78] F. Tittarelli, C. Giosuè, and S. Monosi, “Combined Use of Shrinkage Reducing Admixture and CaO in Cement Based Materials,” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Institute of Physics Publishing, Nov. 2017. doi: [10.1088/1757-899X/245/2/022093](https://doi.org/10.1088/1757-899X/245/2/022093).
- [79] A. Mahmood, A. B. M. A. Kaish, N. F. B. A. Gulam, S. N. Raman, M. Jamil, and R. Hamid, “Effects of MgO-Based Expansive Agent on the Characteristics of Expansive Concrete †,” *Engineering Proceedings*, vol. 11, no. 1, 2021, doi: [10.3390/ASEC2021-11165](https://doi.org/10.3390/ASEC2021-11165).
- [80] L. Mo, M. Deng, M. Tang, and A. Al-Tabbaa, “MgO expansive cement and concrete in China: Past, present and future,” 2014. doi: [10.1016/j.cemconres.2013.12.007](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.12.007).
- [81] A. Mahmood, A. B. M. A. Kaish, N. F. B. A. Gulam, S. N. Raman, M. Jamil, and R. Hamid, “Effects of MgO-Based Expansive Agent on the Characteristics of Expansive Concrete,” *Engineering Proceedings*, vol. 11, no. 1, 2021, doi: [10.3390/ASEC2021-11165](https://doi.org/10.3390/ASEC2021-11165).
- [82] V. Corinaldesi, A. Nardinocchi, and J. Donnini, “The influence of expansive agent on the performance of fibre reinforced cement-based composites,” *Constr Build Mater*, vol. 91, pp. 171–179, Aug. 2015, doi: [10.1016/j.conbuildmat.2015.05.002](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.002).
- [83] Z. Zhang, L. Xu, and M. Tang, “Synergistic effect of MgO-based expansive agent and shrinkage reducing admixture on compensating the shrinkage of cementitious materials,” in *Advanced Materials Research*, 2011, pp. 2350–2355. doi: [10.4028/www.scientific.net/AMR.163-167.2350](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.163-167.2350).
- [84] S. Zuo, Q. Yuan, T. Huang, M. Zhang, and Q. Wu, “Rheological behaviour of low-heat Portland cement paste with MgO-based expansive agent and shrinkage reducing admixture,” *Constr Build Mater*, vol. 304, Oct. 2021, doi: [10.1016/j.conbuildmat.2021.124583](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124583).
- [85] M. Julina and T. Thyagaraj, “Determination of volumetric shrinkage of an expansive soil using digital camera images,” *International Journal of Geotechnical*

- Engineering*, vol. 15, no. 5, pp. 624–632, 2021, doi: [10.1080/19386362.2018.1460961](https://doi.org/10.1080/19386362.2018.1460961).
- [86] I. M. G. Bertelsen, C. Kragh, G. Cardinaud, L. M. Ottosen, and G. Fischer, “Quantification of plastic shrinkage cracking in mortars using digital image correlation,” *Cem Concr Res*, vol. 123, Sep. 2019, doi: [10.1016/j.cemconres.2019.05.006](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.006).
- [87] M. C. Fenta, D. K. Potter, and J. Szanyi, “Fibre Optic Methods of Prospecting: A Comprehensive and Modern Branch of Geophysics,” May 01, 2021, *Springer Science and Business Media B.V.* doi: [10.1007/s10712-021-09634-8](https://doi.org/10.1007/s10712-021-09634-8).
- [88] S. Joshi and S. M. Harle “Linear Variable Differential Transducer (LVDT) & Its Applications in Civil Engineering,” *International Journal of Transportation Engineering and Technology*, vol. 3, no. 4, p. 62, 2017, doi: [10.11648/j.ijtet.20170304.13](https://doi.org/10.11648/j.ijtet.20170304.13).
- [89] V. C. Nguyen, X. S. Zhang, V. N. Nguyen, D. T. Phan, and G. Liu, “Experimental study on autogenous volume deformation of RCC mixed with MgO,” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Institute of Physics Publishing, May 2020. doi: [10.1088/1757-899X/794/1/012047](https://doi.org/10.1088/1757-899X/794/1/012047).
- [90] M. N. Amin, J. S. Kim, T. T. Dat, and J. K. Kim, “Improving test methods to measure early age autogenous shrinkage in concrete based on air cooling,” *IES Journal Part A: Civil and Structural Engineering*, vol. 3, no. 4, pp. 244–256, 2010, doi: [10.1080/19373260.2010.522314](https://doi.org/10.1080/19373260.2010.522314).
- [91] “UNE 80113,” 2013. Accessed: Dec. 22, 2024. [Online]. Available: <https://tienda.aenor.com/norma-une-80113-2013-n0052012>
- [92] “UNE EN 12504-1:2020,” 2020. Accessed: Dec. 22, 2024. [Online]. Available: <https://tienda.aenor.com/norma-une-en-12617-4-2002-n0028161>
- [93] “UNE EN 12390-16:2020,” 2020.

Capítulo 3

Objetivos



3. Objetivos

La presente tesis doctoral se centra en la evaluación del potencial uso en el campo de la construcción de un subproducto industrial basado en óxido de magnesio, LG-MgO (Low-Grade MgO; Mgo de baja ley); y un residuo de vidrio, CSP (Ceramic-Stone-Porcelain) procedente del reciclaje urbano. El objetivo principal de esta investigación se centra en evaluar el potencial uso de estos residuos como aditivos que mejoren las prestaciones del hormigón, concretamente compensar la retracción del hormigón. De esta manera, se promoverían los criterios de economía circular mediante la valoración de los subproductos y residuos industriales, disminuyendo la dependencia de los recursos primarios y disminuyendo de forma indirecta las emisiones de CO₂.

3.1 Objetivos principales:

3.1.1 Objetivo Principal 1: Viabilidad

Desarrollar pastas de cemento y hormigones formulados con los aditivos procedentes de fuentes secundarias, y evaluar la viabilidad de uso según los requisitos tecnológicos para el futuro desarrollo de pavimentos de hormigón con retracción compensada. A la vez que comparar los resultados en pastas de cementos con aditivos comerciales.

3.1.2 Objetivo Principal 2: Conocimiento

Caracterizar físicoquímicamente el subproducto y residuo industrial CSP, así como su influencia en las pastas de cemento. Además de evaluar la sinergia entre los subproductos y la matriz cementante, en la generación de nuevos compuestos hidratados.

3.1.3 Objetivo principal 3: Medioambiente

Desarrollar formulaciones de hormigón compatibles con el medioambiente, evaluando la peligrosidad de los residuos cementantes generados cumpliendo con la normativa actual de los vertederos.

3.2 Objetivos Específicos:

3.2.1 Caracterización de los residuos

Exhaustiva caracterización físicoquímica, morfológica, mineralógica y, entre otros, la reactividad de los residuos LG-MgO y CSP. Comparando dicha reactividad mediante la caracterización de aditivos comerciales ya reconocidos como aditivos expansivos.

3.2.2 Procesabilidad

Evaluación y acondicionamiento del residuo de CSP mediante molienda mecánica de bolas de acero. Optimización de los parámetros de procesabilidad y la dependencia con el tamaño de partícula.

3.2.3 Reactividad en pastas de cemento

Evaluación del efecto de la adición de LG-MgO y/o CSP en pastas de cemento. Tanto desde el punto de vista de reactividad, como de la potencial formación de nuevas fases mineralógicas, como del efecto en la velocidad de desarrollo de estas fases.

3.2.4 Propiedades mecánicas

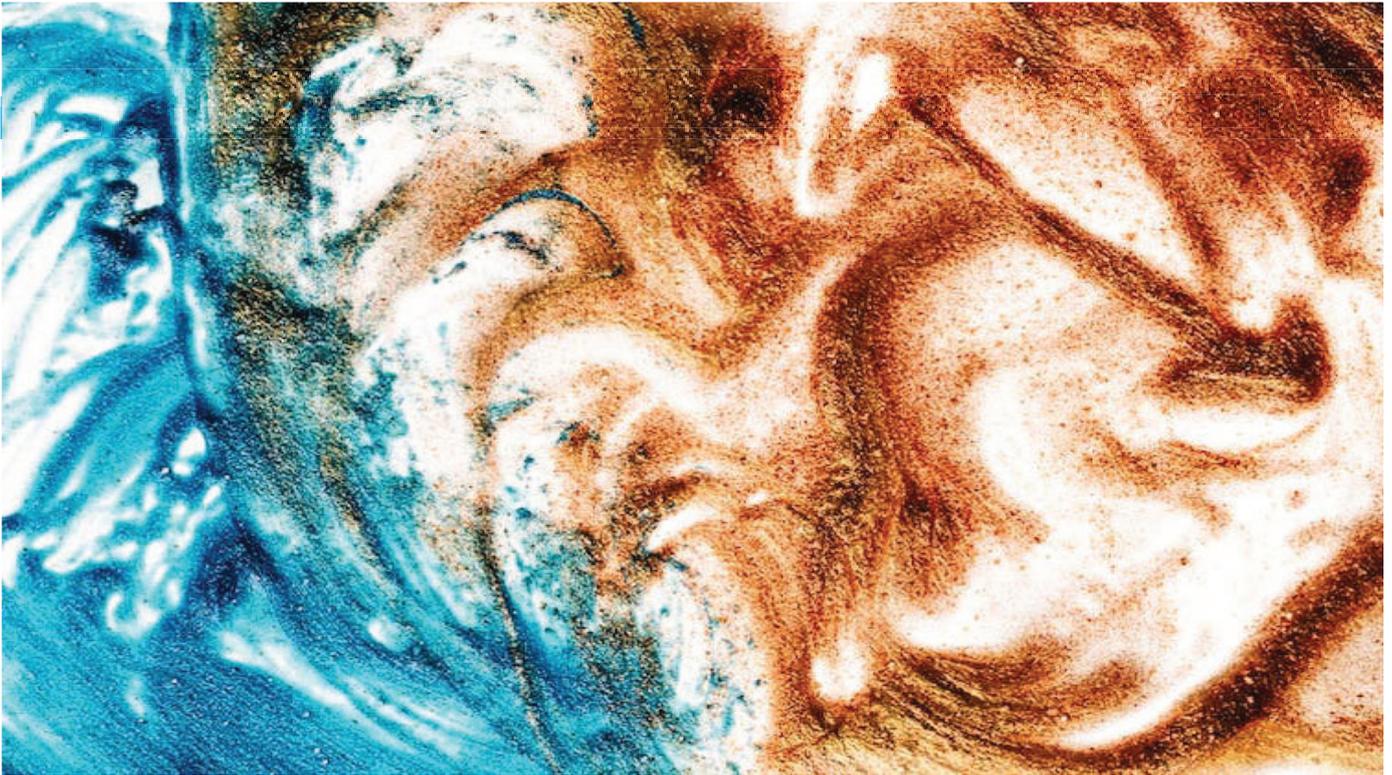
Determinación de las propiedades mecánicas. Resistencia mecánica a compresión y a flexión de las pastas de cemento aditivadas con los materiales secundarios, además de correlacionar dichas propiedades mecánicas con la reactividad.

3.2.5 Hormigones

Realizar la escalabilidad de las pastas de cemento en la fabricación de hormigones de compensadores de retracción. Con la finalidad de evaluar la trabajabilidad y la retracción/expansión en estado fresco, y la obtención de propiedades mecánicas, principalmente la resistencia mecánica a compresión y módulo de elasticidad con ultrasonidos de los hormigones endurecidos.

Capítulo 4

Caracterización de
las materias
primas



4. Caracterización de las materias primas

En este capítulo se presenta la caracterización físico-química del subproducto industrial procedente de MAGNA, el óxido de magnesio de bajo grado (LG-MgO), y del residuo urbano procedente del reciclado de vidrio (CSP) proporcionado por la empresa Revibasa S.A. A su vez, se describe mediante la misma caracterización productos comerciales destinados al uso como aditivos expansivos o compensadores de la retracción del hormigón. Concretamente se trata de: i) ADCEM y Easy proporcionado por la empresa Cryso, ii) Link - Evr de la empresa Cales de Pachs. Sus correspondientes fichas técnicas están adjuntadas en anexos.

Los subproductos de origen residual pueden mostrar una composición diferente en función del proceso industrial de obtención, a medida que cambia la materia prima procesada. Por ese motivo, para asegurar una reproducibilidad de los resultados y poder alcanzar conclusiones con respecto a la caracterización de los materiales, las empresas colaboradoras se comprometieron a proporcionar y almacenar una cantidad suficiente y bien cuarteada de la misma partida de las muestras que fueron enviadas para el presente estudio. Asimismo, desde el laboratorio se realizó la homogenización de los materiales suministrados mediante su cuarteo y posterior división en fracción representativa a 1/16, obteniendo una muestra representativa de 5 kg de cada uno de los materiales secundarios para su posterior caracterización o análisis. Estos materiales se han conservado en sacos industriales de rafia que contienen en su interior plástico aislante. Las muestras fueron suministradas en el 2020. Con respecto a los productos comerciales, fueron proporcionados en recipientes herméticos de plástico a fecha de 2023.

Las técnicas de caracterización que han sido utilizadas para determinar la composición química, mineralógica y física de los materiales se muestran en la Tabla 4.1. Por un lado, se utilizó la difracción de rayos X (DRX) para determinar los compuestos cristalinos de los materiales sometidos a estudio y con ayuda del software X'Pert HighScore 2.2 se caracterizaron los difractogramas obtenidos pudiendo identificar las fases cristalinas con diferentes referencias, por otro lado, se utilizó la fluorescencia de rayos X (FRX) para determinar de forma semicuantitativa la composición elemental de los materiales en forma de óxidos estables, mediante la técnica de preparación de perla. A su vez, se caracterizaron las muestras por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier-reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), esta técnica permite determinar las bandas de vibraciones de enlaces atómicos y a su vez los grupos funcionales que los componen.

Con respecto a la morfología de las partículas, se determinó la superficie específica de los compuestos mediante la absorción de gases (N_2 , Ar, ...) mediante el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) y la distribución de tamaño de partícula mediante PSD, (del inglés Particle Size Distribution). Para entender más al detalle la composición de nuestros materiales, se realizó el análisis termogravimétrico simultáneo con calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC) permitiendo evaluar la estabilidad de los compuestos y cuantificar mediante la pérdida de masa (emisión de gases) la cantidad de material relacionado

mediante su reacción de descomposición. Además, se ha utilizado la microscopía electrónica de barrido acoplado con espectrómetro de energía dispersada (SEM – EDS) para evaluar la morfología y la composición atómica de los materiales de estudio.

Se determinó la composición elemental de los materiales secundarios mediante digestión total química con ácido fluorhídrico (HF) para disolver todos los elementos. Por otro lado, se realizó la digestión parcial de los materiales secundarios en medios alcalinos preparados con sosa a pH de 7, 9 y 13, parecidas a las condiciones del cemento. Y por último la lixiviación de metales en agitación en agua durante 24 h. Todas las disoluciones resultantes fueron analizadas por espectroscopía de masas y plasma acoplado individualmente (ICP-MS) o por Espectroscopía de emisión atómica y plasma acoplado inductivamente (ICP-EOS) en función de la concentración obtenida.

Tabla 4.1 Técnicas y equipos utilizados para la caracterización de los materiales y mezclas realizadas.

Técnica	Acrónimo	Parámetro de análisis	Equipo
Difracción de rayos X	DRX	Fases cristalinas mineralógicas	Difractómetro polvo PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha1
Fluorescencia de rayo X	FRX	Elementos en forma de óxidos más estables	Espectrofotómetro secuencial de rayos X Philips PW2400
Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier-Reflectancia total atenuada	FTIR-ATR	Frecuencias de vibración de los enlaces atómicos	Perkin Elmer Spectrum TWO
Adsorción de gas (N ₂ , Ar, etc.)	BET	Superficie específica y porosidad	Micrometrics modelo Tristar 3000
	PSD		Beckman Coulter LS 13 320
Dispersión dinámica de luz	Laser-Scattering	Medición de curva poblacional de tamaño de las partículas	Laser Scattering HORIBA Partica-Mini
Análisis termogravimétrico	TGA	Estabilidad térmica y cuantificación de compuestos	TA instruments SDT Q-600
Calorimetría diferencial de barrido	DSC	Evaluación de la temperatura de transición y calor de reacción	TA instruments SDT Q-600
Análisis térmico diferencial	DTA	Cambios térmicos relativos (Endotérmicos o exotérmicos) con respecto a un material de referencia	TA instruments SDT Q-600
Microscopio electrónico de barrido con espectroscopía de energía dispersada	SEM-EDS	Morfología y microanálisis elemental de partículas	FESEM JEOL J-7100
Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente	ICP - OES	Concentración de elementos en disolución	Perkin Elmer Optima 8300
Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente	ICP-MS	Concentración de elementos en disolución de alta sensibilidad.	Perkin Elmer Nexion 350D
Potenciometría con electrodo de vidrio	pH-Metro	Medir la conductividad y pH de disoluciones base agua	

4.1 Materias primas estudiadas como aditivos

La presente tesis se centra en el potencial uso de dos recursos secundarios (CSP y LG-MgO) para ser utilizados como aditivos al hormigón para mejorar sus prestaciones en cuanto a la retracción en estado fresco. Además, en este apartado también se presentan los tres aditivos que ya se comercializan con este mismo propósito como aditivos al hormigón. El CSP es la fracción del vidrio que no se recicla por su contenido en cerámica, porcelana, piedra y otros como chapas, pegatinas, plástico, etc. El CSP tiene una composición del 84% en masa de vidrio amorfo, el 8 % de cerámica, piedra y porcelana, y el otro 8 % en peso de metales, plásticos y material orgánico [1], [2]. El grupo DIOPMA caracterizó dichos materiales mediante cementos activados alcalinamente procedentes de Daniel Rosas S.A (Barcelona, Spain) [3]. El CSP que se analizará en este trabajo es procedente de Revibasa Mont Blanc. (Barcelona, Spain). En la Figura 4.1 se muestra el CSP previo a ser tratado por la empresa y posterior al tratamiento de micronizados. En la imagen se puede observar una granulometría bastante grande y una distinción entre colores por el tipo de vidrio: verde, marrón y translúcido. Por otro lado, el óxido de magnesio LG-MgO es el subproducto industrial procedente de Magnesitas Navarras S.A. El material es recuperado por el proceso de filtración de aires durante el proceso de calcinación del carbonato de magnesio para la fabricación de óxido de magnesio destinado principalmente a la producción de materiales refractarios. En la Figura 4.2 se muestra una imagen del polvo LG-MgO y muestra una tonalidad marrón y una granulometría fina.



Figura 4.1 Imagen de CSP procesado y suministrado por Revibasa



Figura 4.2 Imagen de LG-MgO suministrado por Magnesita Navarra S.A

A continuación, se muestran en la Figura 4.3 - 4.5 los aditivos expansivos Link-Evr, Easy y ADCEM, respectivamente. Estos materiales muestran un aspecto fino y polvoriento. En el caso del Link-Evr y ADCEM muestran un cierto apelmazamiento, atribuido a la mayor finura que presentan en comparación con el Easy.

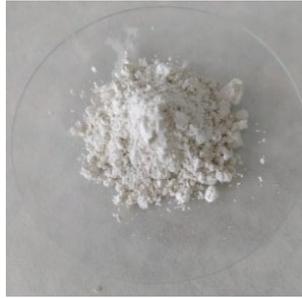


Figura 4.3 Imagen de Link-Evr



Figura 4.4 Imagen de EASY

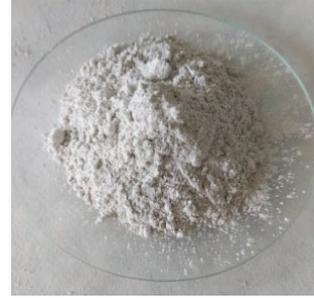


Figura 4.5 Imagen ADCEM

Para poder justificar mejor estas observaciones, se realizó el análisis granulométrico mediante tamices con diferentes diámetros de luz de malla. Se comparó con una referencia de arena 0/2 mm de sílice de la empresa La plataforma de la construcción, utilizada habitualmente para la realización de morteros, en el cual se ha realizado en análisis con los tamices especificados por el método de ensayo de cementos Parte 1: Determinación de resistencias 197-1 [4]. En la Figura 4.6 se presentan los resultados obtenidos a partir de este estudio granulométrico.

En la Figura 4.6 se observa que el LG-MgO presenta un tamaño de partícula mucho más pequeña que la de referencia, es decir, el 75% del material pasa a través del tamiz 20 μm y solo el 25 % queda retenido en los tamices de hasta 75 μm . Por otro lado, el CSP tiene una distribución de partícula muy similar a la arena 0/2 mm. El mayor porcentaje de material retenido corresponde al tamiz de 500 μm . Con un tamaño de partícula de 0-2 mm, la reactividad del CPS será bastante limitada, pudiendo pasar como arena para hormigones y/o morteros, pero no están en los objetivos de la tesis doctoral. Uno de los mecanismos que se conocen industrialmente para disminuir el tamaño de partícula es mediante molinos de bolas.

Realizando una consulta en la bibliografía, se describen bastantes estudios sobre los residuos de vidrio usando material agregado (arena) y material fino. Al usar residuo de

vidrio como agregado, las propiedades a compresión no mejoran significativamente en función del grado de sustitución [5]. En cambio, cuando se añade vidrio micrométrico o nanométrico, las propiedades a compresión aumentan según el porcentaje en masa sustituido por cemento, con un remplazo del 5-15 % se mejoran los valores de compresión, pero a partir 15 % o más, las propiedades a compresión disminuyen. [5], [6], [7], esto está directamente relacionado con la reactividad puzolánica en el medio alcalino de la matriz cementante.

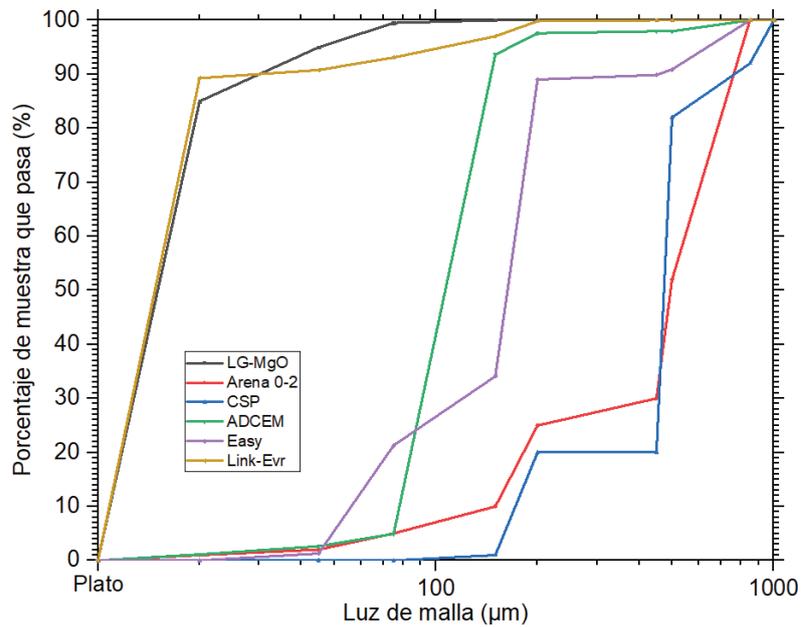


Figura 4.6 Representación gráfica de la granulometría de las materias de estudio con una referencia de Arena 0/2 mm

4.2 Proceso de molienda del CSP

La molturación es un proceso de transformación física y/o química realizada por molino de bolas a partir de impactos y/o abrasión de bolas, cuyo material que constituye el molino es más duro que la propia muestra. La finalidad de estos impactos es la de generar defectos acumulados en la red cristalina produciendo una transformación de la red cristalina a amorfa. Dependiendo de la ductilidad del material, las tensiones acumuladas en la red cristalina fragilizan la estructura dando la posibilidad de producirse roturas y en consecuencia generar fragmentos más pequeños. La acumulación de defectos producido por la molturación puede ocasionar que el material pierda cristalinidad y se generen más compuestos amorfos. Conseguir moler el material depende directamente del tiempo total de molienda (t), la cantidad de bolas con respecto a la cantidad de muestra (BPR), el diámetro de las bolas de impacto (dm), el tipo de material de las bolas (acero, óxido de titanio, alúmina...) y la velocidad de giro del tambor o del sistema de rotación (rpm). [8] A la hora de poder analizar la evolución del procesado de material, se ha tomado en consideración tener un control del tamaño de partícula mediante análisis por tamices con luz de malla y/o Laser scattering.

1) Análisis por tamices con luz de malla de diferentes diámetros de malla consiste en la separación del material en función del tamiz mediante la vibración de la tamizadora durante 15 min. Este análisis permitirá cuantificar el porcentaje de material grueso retenido o material más fino que pasa a través de los tamices en función del diámetro de luz de malla hasta recolectarse en un plato. Se recomienda realizar este análisis para materiales con una distribución de partícula entre 64 - 5000 μm .

2) Análisis por Laser Scattering o Beckman Coulter LS 13 320 permite cuantificar de forma precisa el diámetro individual de las partículas en un medio dispersante (agua o etanol 96%) o en aire en el caso del Beckman coulter LS 13320. El resultado de dicho análisis es una distribución gaussiana que muestra la población en función del tamaño de todas las partículas de dicha muestra. Mediante los valores estadísticos de la distribución Gaussian se extraen valores estadísticos de grado de población 10% (D10), 50% (D50) y 90% (D90)

del diámetro detectado. El rango de análisis de la técnica se comprende por partículas de 200 nm hasta 800 μm de diámetro.

4.2.1 Molienda de baja energía (Low Energy Ball Milling) [LEBM]

El molino de baja energía es un sistema de molienda en el cual se hace mover un tambor que contiene las bolas y el material en su interior para generar impactos o defectos. La velocidad máxima de giro es de 60 rpm. En la Tabla 4.2 se muestran todos los experimentos realizados con el CSP, donde se transforma hasta alcanza el proceso óptimo de síntesis con un tamaño de partícula bastante pequeño. En primer lugar, en color **verde claro** quedan definidas las condiciones de moliendas preliminares para entender como el CSP es molturado con las a las muestras CSP, CSP-0,5 h, CSP-1h, CSP-1,5h y CSP-2h. Después, en color **naranja**, se describen los procesos de molienda modificando el BPR. En color **rojo**, la molienda del CSP utilizando dos etapas, cambiando el tamaño de bolas utilizado para dos tipos de BPR. Y, por último, en color **azul**, las condiciones mezclando diferente tamaño de bolas.

En la Figura 4.7 se observa la variación de la granulación durante el proceso de molienda mediante la retención de sólido en función del tamiz, con rangos de tamiz comprendido en 800-500-425-200-125-75-45-0 μm de las muestras marcadas en color verde, muestras CSP de la Tabla 4.2, CSP-0,5 h, CSP-1h, CSP-1,5h y CSP-2h. Como se puede observar el CSP sin moler tiene una retención mayor en los tamices 800 y 425 μm con una retención de material sobre ~ 30 y 20 % respectivamente, pero a medida que el material se muele 1,5 h-2h comienza a retenerse en menos de 200 hasta 45 μm $\sim 30\%$ - 20% , respectivamente. La fracción de finos incrementa notablemente hasta un 25% a las 2h y presenta poca variación entre 1,5 - 2h de los tamices 75- 45 μm .

Tabla 4.2 Parámetros de molienda LEBM del CSP de diferentes estudios experimentales.

Referencia	BPR	Diámetro de Boles	Tiempo (h)	Etapas
CSP-0,5h	1:7	20	0.5	1
CSP-1h	1:7	20	1	1
CSP-1,5h	1:7	20	1.5	1
CSP-2h	1:7	20	2	1
CSP - 1:16 2h	1:16	20	2	1
CSP – 1:16 3h	1:16	20	3	1
CSP- 1:9 2h	1:9	20	2	1
CSP- 1:7 3h	1:7	20	3	1
CSP- 1:9 3h	1:9	20	3	1
CSP- 1:7 2h	1:7	20	2	1
CSP 1:7 1:3,6 2h	1) 1:7, 2) 1:3,6	1) 20, 2) 5	2+2	2
CSP 1:7 1:7 2h	1) 1:7, 2) 1:7	1) 20, 2) 5	2+2	2
CSP 1:9 1:3,6 2h	1) 1:9, 2) 1:3,6	1) 20, 2) 5	2+2	2
CSP 1:9 1:7 2h	1) 1:9, 2) 1:7	1) 20, 2) 5	2+2	2
CSP- 1:9 2h	1:9	20 + 5	2	1
CSP-1:9 3h	1:9	20 + 5	3	1

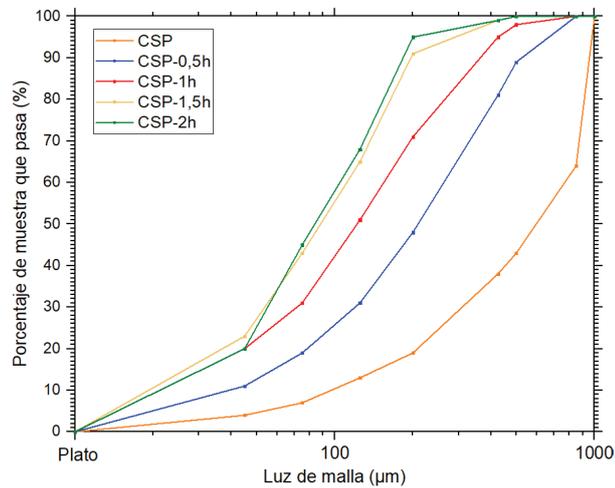


Figura 4.7 Representación granulométrica del porcentaje del material que pasa en el tamiz (peso %) de las muestras CSP (sin moler), CSP-0,5 h, CSP-1h, CSP-1,5h y CSP-2h.

Las condiciones de molienda con un BPR 1:7 con bolas de 20 mm ha permitido concluir que el sistema de molienda tiene un máximo tiempo de procesado de 2 –3 h. A partir de fijar el tiempo de molienda, se modifican los parámetros de BPR, tamaño de bolas y/o el número de etapas. El número de etapas consiste en parar el equipo, separar bolas del material y posteriormente introducir unas nuevas condiciones con la finalidad de mejorar la granulometría del polvo de CSP.

En la bibliografía se describe que incrementar el BPR en el sistema de molienda, incrementa la eficiencia del proceso, pudiendo conseguir la reducción del tamaño de la partícula. [9] [10] Este efecto es debido a que se incrementa el número de impactos en un mismo tiempo consiguiendo procesar mucho más el material. Al incrementar el BPR de 1:7, 1:9, 1:16 a un tiempo máximo de reacción de 2h y 3h en una sola etapa. El material resultante de estos procesados ha sido analizado mediante láser scattering debido a su finura y se muestra en la en la Figura 4.8 a) CSP 1:16 2h, CSP 1:9 2h y CSP 1:7 2h, y en la Figura 4.8 b) CSP 1:16 3h, CSP 1:9 3h, y CSP 1:7 3h la diferencia de volumen (%) en función al tamaño de partícula (μm), a su vez se ha representado el valor de D10, D50 y D90 de cada muestra respectivamente.

En la Figura 4.8 a) se observa que a medida que se incrementa el BPR, la fracción gruesa disminuye a 2h. La muestra CSP 1:16 2h son las condiciones que consiguen reducir el tamaño de partícula por debajo de 100 μm , en el caso de las muestras CSP 1:7 y 1:9 a 2h queda material sin acabar de molerse por encima de 100 μm . Se pueden diferenciar tres picos que están comprendidos en 1) 50-300 μm , 4,5% y 4% un 2) 9-50 μm 3,5% y 4% y 3) 1-9 μm , 2 % y 2,5% en volumen respectivamente, en cambio para un CSP 1:16 2h se diferencian dos picos con granulometría comprendida en 1) 8-100 μm , 5,5 % y 2) 0,6-8 μm 3%.

Al incrementar el tiempo de molienda de 2 a 3 horas como se muestra en la Figura 4.8 b), se observa una mejora muy significativa en el tamaño de partícula. Lo que podemos observar en la Figura 4.8 b) es que, al incrementar el tiempo de molienda, la fracción gruesa disminuye en porcentaje de volumen. La muestra CSP 1:16 3h son las condiciones que siguen consiguiendo reducir el tamaño de partícula por debajo de 100 μm , en el caso de las muestras CSP 1:7 y 1:9 a 3h continúan sin acabar de molerse por encima de 100 μm , pudiéndose diferenciar tres picos que están comprendidos en 1) 50-300 μm , 4%, 3,5%, 2)

9-50 μm , 4,7%, 5% y 3) 1-9 μm , 1% 1,5% en volumen, respectivamente. En cambio, para un CSP 1:16 3h se diferencias dos picos con granulometría comprendida en 1) 8-100 μm , 5% y 2) 0,6-8 μm , 4%.

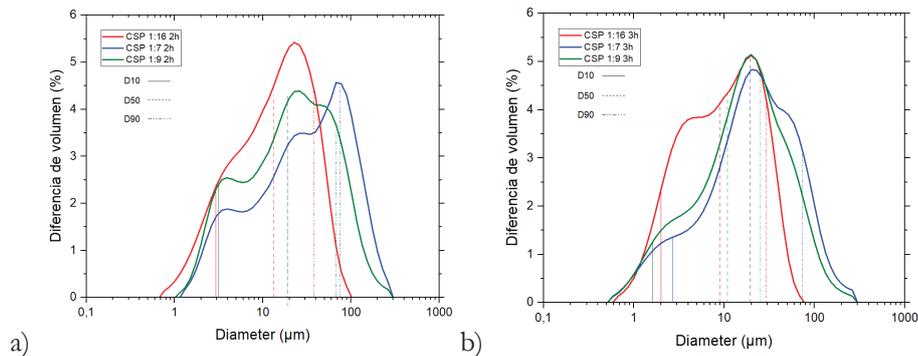


Figura 4.8 Representación del PSD de las muestras a) CSP 1:7, 1:9 y 1:16 a 2h y b) 1:7, 1:9 y 1:16 a 3h conjuntamente con D10, D50 y D90.

A continuación, se mostrarán los resultados obtenidos del proceso de molienda mediante dos etapas. En una primera etapa, se ha reducido el tamaño de partícula con bolas de tamaño de 20 mm durante 2h a mismo un valor de BPR (1:7 o 1:9) y, posteriormente, en una segunda etapa de molienda, se han sustituido las bolas de tamaño de 20mm por las de 5 mm, obteniendo un BPR de 1:3,6 y 1:7. Durante esta etapa se ha continuado moliendo durante 2h más. Por lo tanto, se obtuvieron las siguientes muestras CSP 1:7 1:3,6 2h, CSP 1:7 1:7 2h, CSP 1:9 1:3,6 2h y CSP 1:9 1:7 2h. En la Figura 4.9 a) se muestra la PSD de CSP 1:7 2h, CSP 1:7 1:3,6 a 2h y CSP a 1:7 1:7 a 2h; se observa que al cambiar el tamaño de bolas de 20 a 5 mm se incrementa la cantidad de finos en la muestra para ambos BPR, 1:3,6 y 1:7. Para la fracción más gruesa de 10- 40 μm 6% y 7,5%, y para la fracción más fina de 0,4 – 2 μm 1,5% y 3,5%, respectivamente. En cambio, en la Figura 4.9 b) se muestran las muestras CSP 1:9 2h, CSP 1:9 1:3,6 2h y CSP 1:9 1:7 2h, y se observa la misma tendencia descrita para ambos BPR 1:36 y 1:7 que en la Figura 4.9 a) parala fracción más gruesa 10-40 μm 5,5% y 7,5%, y para la fracción más fina en 0,5 – 3 μm 3,5% y 3,5%, respectivamente. Comparando gráficas entre ellas, sí que se observa una mejora significativa en el aumento

de la cantidad de finos en la muestra, no obstante, entre la opción a) y b) ambos resultados son muy parecidos.

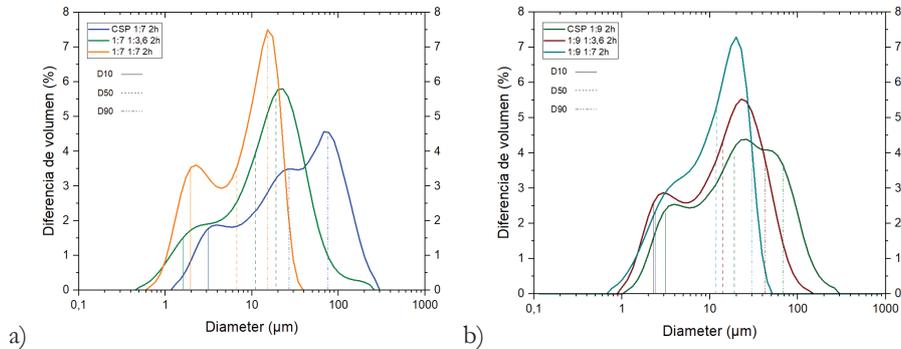


Figura 4.9 Representación del PSD de la muestra a) CSP 1:7 2h, CSP 1:7 1:3,6 2h y CSP 1:7 1:7 2h y b) CSP 1:9 2h, CSP 1:9 1:3,6 2h y CSP 1:9 1:7 2h conjuntamente con el D10, D50, D 90

Y por último, se muestran los resultados obtenidos de la molienda mezclando diferentes tipos de tamaño de bolas, de 20 y 5 mm a una relación 1:2 en peso hasta alcanzar el total de 6 kg de bolas. La cantidad de muestra introducida es proporcional para conseguir BPR de 1:9. En la Figura 4.10 se muestra la diferencia de volumen (%) con respecto al diámetro de partícula detectada para 2 y 3 h de molienda. Se puede observar que la muestra CSP 1:9 2h con el tiempo de molienda es insuficiente y queda material por encima de 100 µm. Pero con 3 h de molienda se muestra una mejora significativa de tamaño de partícula, en primer lugar, las partículas gruesas >100 µm han sido molidas y la distribución de máxima población queda comprendida entre 10-20 µm, la distribución de volumen queda distribuida entre picos 1) en 10 - 50 µm 7% y 2) 0,2 – 4 µm 2%.

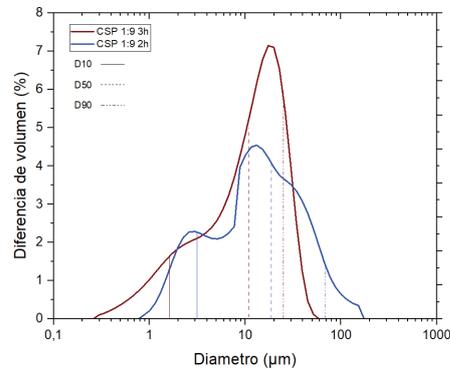


Figura 4.10 Representación PSD del CSP a 1:9 BPR con una mezcla de bolas a 2 y 3 h, además de los valores estadísticos D10, D50 y D90

Después de comparar cada proceso de molienda y los datos obtenidos, se ha decidido tomar como material de análisis el CSP 1:9 a 3h utilizando el método de mezclas de bolas. El motivo por el cual se ha escogido esta distribución es por el contenido más bajo de finos en comparación con las demás muestras, con una distribución resultante más gaussiana en comparación a las demás muestras.

4.2.2 Molino de molienda de alta energía (High Energy Ball Milling) [HEBM]

La molienda de alta energía (HEBM) es un sistema de molturación que puede aplicar mayor energía cinética al sistema. Esto se traduce en aplicar mayor velocidad de giro en los jarros y/o muestras fomentando un mayor número de impactos e incluso la energía de impacto. A mayor energía de impacto más fácil es romper el material de la muestra para, por una parte, reducir el tamaño de partícula y, por otro lado, generar mayor cantidad de amorfos en el material. No obstante, para conseguir mayores velocidades de rotación juega la desventaja de utilizar recipientes de capacidad más reducida, llevando a una limitación del tamaño de bolas que se pueden utilizar, entre 1 a 10 mm de diámetro. El equipo que fue utilizado para realizar este estudio es el Grinding planetary 7, este sistema está constituido por una plataforma central de giro con dos soportes para contener dos reactores metálicos de capacidad de 600 mL capaces de girar entre 300 y 450 rpm.

El tamaño de partícula juega un papel importante en la reactividad. Un claro ejemplo es el humo de sílice, un residuo industrial ampliamente estudiado que se puede incorporar en el hormigón debido a su excelente reactividad y a que produce una mejora de diferentes propiedades producidas porque es un material de tamaño de partícula muy bajo [11]. Al utilizar el molino de HEBM se podría conseguir procesar el CSP para que tenga una granulometría muy baja e incrementar aún más su reactividad. Por consiguiente, en la Tabla 4.3 se muestran las condiciones experimentales que se han realizado para determinar la procesabilidad del CSP en RPM, tiempo y BRP.

Tabla 4.3 Parámetros de molienda HEBM del CSP de diferentes diseños experimentales.

Muestra	Velocidad (RPM)	Tiempo (h)	BPR
CSP 300 1:7 1h	300	1	1:7
CSP 300 1:9 1h	300	1	1:9
CSP 300 1:13 1h	300	1	1:13
CSP 300 1:16 1h	300	1	1:16
CSP 350 1:13 1h	350	1	1:13
CSP 350 1:16 1h	350	1	1:16
CSP 400 1:13 1h	400	1	1:13
CSP 400 1:16 1h	400	1	1:16

En la Figura 4.11 se muestra la PSD del CSP molido por HEBM representando la variación de volumen en función el tamaño de partícula de las muestras CSP 300 1:7 1h, CSP 300 1:9 1h, CSP 300 1:13 1h y CSP 300 1:16 1h. Se detecta el material de buena distribución gaussiana de alrededor de 3 μm para las muestras CSP 300 1:13 1h y CSP 300 1:16 1h con un valor máximo de partícula de 3 μm y, una distribución casi gaussiana para las muestras CSP 300 1:7 1h, CSP 300 1:9 donde se observan dos máximos 1) 1 y 7 μm , respectivamente.

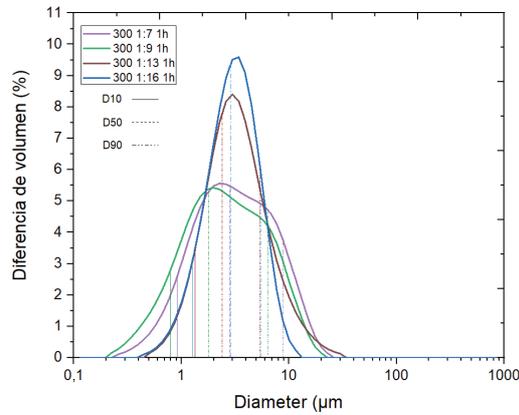


Figura 4.11 Representación del tamaño de partícula en función de la diferencia de volumen de procesado con HEBM a 300 rpm de 1h a diferentes BRP.

En la Figura 4.12 se representa la distribución de partícula del procesado de molienda a diferentes velocidades de rotación a) 350 y b) 400 rpm a diferentes BPR (1:13, 1:16). El cambio de velocidad 300 a 350 y 400 no muestra una mejora significativa el procesado del material. Los extremos de la distribución gaussiana se estrechan significativamente de valores 30 μm hasta 10 μm. El valor máximo de la distribución gaussiana es de 3 μm igual que se ha observado 300 rpm.

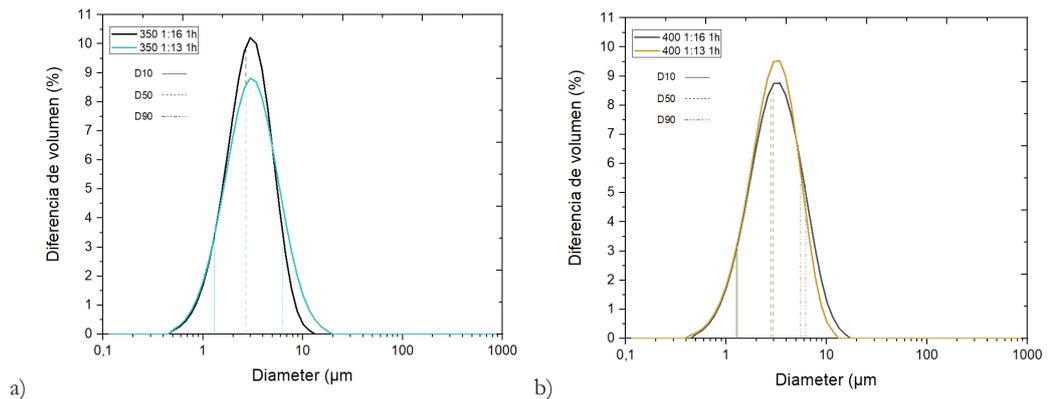


Figura 4.12 Representación de la evolución del tamaño de partícula a 1h con diferentes BPM y a diferentes velocidades 1) proceso de molienda a 350 rpm, 2) Proceso de molienda 400 rpm.

Al comparar entre la metodología de HEBM con respecto al LEBM se observa una diferencia muy significativa entre ambos métodos. Con el HEBM se ha conseguido tamaños de partícula de 3 μm en 1h, pero la cantidad de muestra que resulta de dicho proceso es significativamente menor. En cambio, para LEBM se comienza a conseguir a partir de las 3h, pero para lograr el mismo tamaño de partícula se requiere de mayor tiempo, pero a diferencia se obtienen medio kilo de material por síntesis.

El material que se tomará para las pruebas de desarrollo de la tesis es el CSP-1:9 3h, material obtenido mediante la mezcla de bolas, porque se obtiene un tamaño de partícula pequeño en una sola etapa, lo que simplifica el proceso. Este material pasará a designarse en adelante como **CSP**. Por otro lado, con la molienda de alta energía se selecciona el CSP 1:13 a 300 rpm, el cual pasará a nombrarse en adelante como **CSPf**, donde la letra “f” hace referencia a que es más fino.

4.3 Caracterización de Materiales Secundarios

4.3.1 Caracterización físico - química del CSP

En esta sección, se hace mención de los principales resultados obtenidos con las técnicas de caracterización del **CSP** (Obtenido mediante **LEBM**) y **CSPf** (obtenido mediante **HEBM**) mencionados con anterioridad. La caracterización completa de estos dos materiales se realiza mediante las diferentes técnicas descritas con anterioridad, para evaluar la morfología y entender la reactividad de estos materiales y las especies cristalinas que constituyen estos materiales.

4.3.1.1 Distribución del tamaño de partícula (PSD)

El tamaño de partícula de los materiales es un parámetro que está relacionado con la reactividad. Se sabe que cuando un material reduce su tamaño, la relación de superficie incrementa exponencialmente. Por consiguiente, una reducción del tamaño de partícula está directamente relacionada con la superficie específica. En la Figura 4.13 se representa la distribución del porcentaje volumen diferencial y el porcentaje volumen acumulado con respecto al tamaño de partícula del 1) CSP y 2) CSPf, materiales procesados en el anterior apartado. Lo que podemos observar es que en el caso del CSP se representa una distribución gaussiana bimodal donde sus máximos ubicados son de 19,90 μm y 2,59 μm , y en la zona de los gruesos se puede observar una pequeña población de partículas sobre el rango de 120-256 μm que podrían ser partículas aglomeradas (debido a la permeabilidad del agua en las partículas de SiO_2) o partículas gruesas. En cambio, el CSPf muestra una distribución gaussiana con el máximo de las partículas en 3,4 μm . La diferencia entre el sistema de molienda LEBM con respecto HEBM es la homogeneización de las partículas de CSP cambiando su distribución de tamaño de partícula bimodal a gaussiana. En la Tabla 4.4 se muestran el resumen de los datos mostrando los términos estadísticos D10, D50 y D90, de ambas muestras.

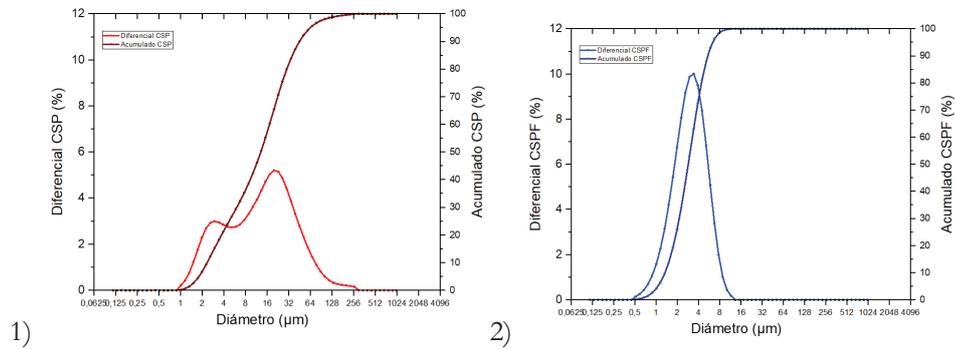


Figura 4.13 PSD del CSP (1) y CSPf (2) con él % en volumen de las partículas y su acumulado

Tabla 4.4 Resumen estadístico de la distribución de partícula del CSP y CSPf

Muestra	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
CSP	2,33	13,0	44,9
CSPf	1,33	2,85	5,42

4.3.1.2 Superficie específica (BET)

El valor de superficie específica determinada para el CSP y el CSPf se reflejan la Tabla 4.5, la superficie específica del CSP es menor que el CSPf debido a que el proceso de molienda HEBM es un proceso de molturación más energético. La reducción de tamaño e incremento de la superficie específica permite pensar que la reactividad del CSPf aumentará y facilitará la formación de nuevos compuestos que podrían formar parte de la matriz cementante en menores periodos de tiempo.

Tabla 4.5 Resumen de los valores obtenido por BET de los diferentes CSP y CSPf

Muestra	BET (m ² /g)
CSP	0,774
CSPf	2,65

4.3.1.3 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.14 y Figura 4.15 se muestra el difractograma de rayos X en polvo de la muestra CSP y CSPf, respectivamente. Se pueden observar pocos picos totalmente definidos debido a que se trata de materiales muy amorfos. La presencia de material amorfo se observa a partir de los ángulos 15 – 38 debido a la banda tan ancha. No obstante, las intensidades que destacan sobre la fase amorfa son los picos correspondientes a los patrones cuarzo (SiO_2) [PDF#00-033-1161] y calcita (CaCO_3) [PDF# 00-005-0586] para ambos materiales y, dolomita [PDF# 00-034-051] detectada en el caso del CSP. La modificación de las fases más cristalinas entre CSP y CSPf pueden haberse sumado al halo amorfo debido a la gran energía de molturación realizada con HEBM.

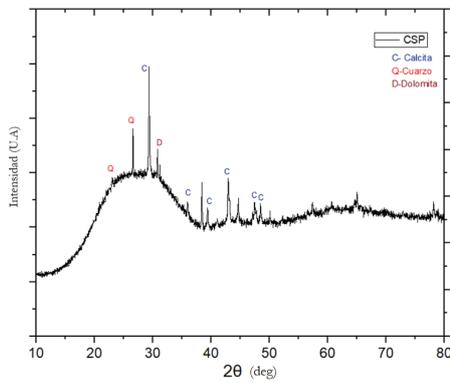


Figura 4.14 Difractograma de DRX del polvo CSP

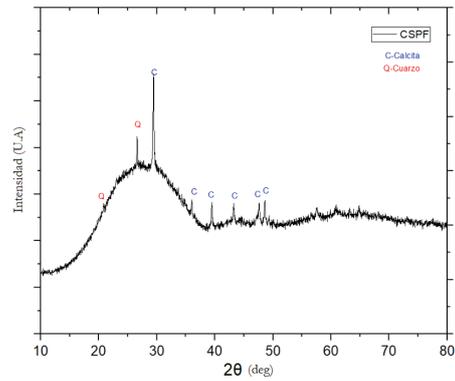


Figura 4.15 Difractograma de DRX del polvo CSPf

4.3.1.4 Fluorescencia de rayos X (FRX)

El análisis de fluorescencia de rayos X de las muestras CSP y CSPf se muestra en la Tabla 4.6. En este apartado se presenta un solo análisis debido a que proceden de la misma muestra original y el procesado de los materiales no altera la composición.

La composición elemental queda descrita en porcentaje en masa de los óxidos más estables mediante el uso de la perla para análisis a 1100°C y, a su vez se especifica la pérdida por ignición (**LOI**). Como se puede observar, los elementos más abundantes en el CSP corresponden a SiO₂, Na₂O, y CaO. Dicha composición corresponde a la composición habitual de un virio sodocálcico, materiales habituales en la composición de los envases de vidrio que acaban en el contenedor verde para su reciclaje. Como elementos minoritarios, se determinan Al, Mg y K que son las composiciones de la cerámica sintética presente como aluminosilicatos y óxidos intermedios, a pesar de que también se pueden encontrar presentes en determinados vidrios. El 4,46 % corresponde a LOI que puede corresponder al material orgánico de los diferentes envases, plástico, papel, etc.

Tabla 4.6 Composición de óxidos en % masa de la muestra CSP.

Óxidos	CSP (% en masa)
SiO ₂	67,76
Na ₂ O	11,70
CaO	10,8
Al ₂ O ₃	2,38
MgO	1,17
K ₂ O	0,84
Fe ₂ O ₃	0,55
MnO	0,37
TiO ₂	0,08
P ₂ O ₅	0,05
LOI (1050 °C)	4,46

A su vez, se ha realizado un estudio más minucioso que consiste en la elaboración de una pastilla prensada del material que se quiere estudiar., permitiendo cuantificar los elementos minoritarios con la misma técnica con más cantidad. En la Tabla 4.7 se muestra en partes por millón (ppm) de la composición de elementos encontrados en el material. Lo que observamos es que tiene una concentración elevada de Ba, Cr, Sr, Pb Mn, Zr y Zn.

Tabla 4.7 Composición de CSP mediante FRX estudio de minoritarios

Elementos analizados	CSP (ppm)	Elementos analizados	CSP (ppm)
Ba	655,6	Bi	7,4
Cr	441,0	Th	7,1
Sr	215,8	Y	6,5
Pb	200,1	Ga	6,0
Mn	159,7	Co	5,7
Zr	129,1	Cd	5,0
Zn	116,6	Yb	3,7
Cu	63,5	Br	3,5
Rb	44,1	Sm	3,2
Sn	43,3	U	3,0
Ce	19,5	Ni	2,4
Sb	17,9	Ta	2,1
Sc	15,8	Tl	1,8
Nb	11,6	Cs	1,2
V	11,6	Mo	0,5
As	11,4	Se	0,3
Hf	9,2	I	0,1
Ag	9,1		

4.3.1.5 Caracterización Microscópica

En esta sección se centran los estudios realizados por microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplado con detector energía dispersiva (EDS) con la finalidad de identificar la morfología de las partículas de CSP, además permite comprobar la composición elemental de las partículas detectadas de forma semicuantitativa. La Figura 4.16 presenta, a modo de ejemplo, una micrografía del aspecto general del CSP (LEBM) analizada por BSED (Electrones retrodispersados). Se confirma que algunas partículas están comprendidas entre 50 μm y 5 μm de diámetro, tal y como se había observado en PSD. No se han detectado partículas del rango 120-250 μm por la muestra, por consiguiente, se podría concluir que lo que se detectó por PSD eran aglomerados por el medio acuoso. El análisis de EDS de la zona mostrada confirma los resultados obtenidos mediante FRX, es decir, predomina el Si con elementos típicos de los fundentes del vidrio, Ca, Na, Mg y Al.

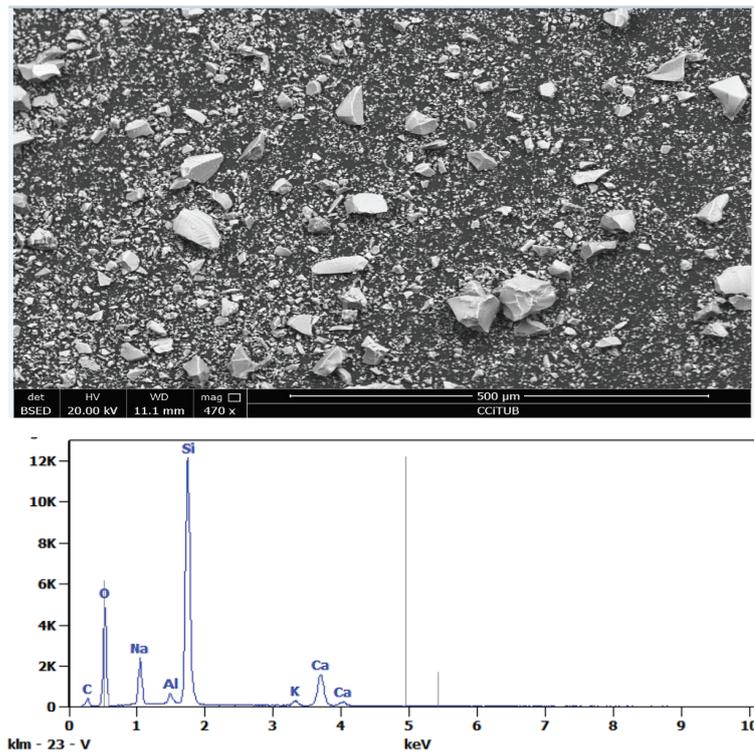


Figura 4.16 Micrografía SEM de electrones secundarios del CSP y microanálisis EDS del material CSP a $\times 470$ aumentos

4.3.1.6 Caracterización Térmica TGA-DSC

En el siguiente apartado se expone el estudio térmico realizado al residuo de CSP por TGA-DSC con la finalidad de analizar la pérdida de masa, la derivada de la masa y el flujo de calor frente al aumento de la temperatura. En la Figura 4.17 se muestra el análisis térmico del residuo de CSP y en la Tabla 4.8 se muestran los datos obtenidos como resumen del análisis. El CSP, tal y como se ha comentado anteriormente, tiene una gran cantidad de vidrio, por lo tanto, a una temperatura suficientemente elevada entre 800-1000°C el vidrio, dependiendo de la cantidad de sales alcalinas y alcalinotérreas, se funde quedando vitrificado en el crisol de ensayo, que puede causar problemas al equipo, no obstante, se pudo realizar el análisis hasta 1000°C. Lo que se observó es que el material mostró una pérdida de masa total de 1,22% al alcanzar una temperatura de 1000°C. Si analizamos el material con respecto a la temperatura, de 30- 71°C se detecta la evaporación del agua adsorbida en la superficie del material, para una temperatura de 71-196°C corresponde a la evaporación de las aguas que forman parte de la estructura, a una temperatura de 196-396°C se corresponde la descomposición de los hidróxidos de los componentes cerámicos. A partir de 396°C no se puede definir una reacción concreta, es un rango de temperatura donde se produce la pirólisis de la materia orgánica como el papel, plástico remanente en el residuo como descarbonización de los fundentes del propio vidrio. Y finalmente, hasta los 1000 °C descomponen los carbonatos como la dolomita y la calcita que se han asignado por DRX.

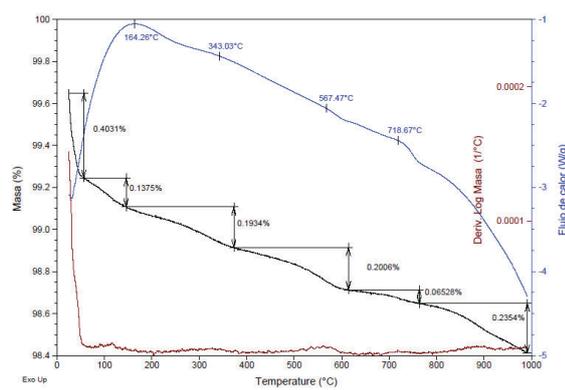


Figura 4.17 Representación TGA-DSC del CSP realizado en atmósfera de $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2 a $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

Tabla 4.8 Rango de temperatura y porcentaje de pérdida de masa del TGA-DSC para el residuo de CSP

T. (°C)	P.M.N (%)	Reacción	Reacción Química
30 – 71	0,3925	Deshidratación	$H_2O_L \rightarrow H_2O_g$
71 – 196	0,1536	Deshidratación	$H_2O_{adsorbido} \rightarrow H_2O_g$
196 – 396	0,1783	Deshidroxilación	$X_n(OH)_z \rightarrow X_nO + Z/2 H_2O$
396 – 634	0,2091	Descomposición Orgánica	
634 – 1000	0,06	Descomposición carbonatos	
LOI	1,22		

T = Temperatura, P.M.N= Pérdida de masa en N₂

4.3.1.7 Espectroscopía infrarroja (FTIR ATR)

El espectro FTIR-ATR del residuo CSP se muestra en la Figura 4.18, y un resumen de las bandas identificadas en el espectro FTIR-ATR en la Tabla 4.9. Los resultados de la interpretación del espectro FT-IR ATR son bandas asignadas de los grupos funcionales característicos de las especies que se han comentado con la técnica DRX. Las bandas de 2900 cm⁻¹ se asignan a materia orgánica, sin embargo, podría tratarse de otros compuestos. Por otro lado, en la Figura 4.19 se muestra el espectro del CSPf y en la Tabla 4.10 un resumen de las bandas identificadas en el FTIR-ATR para la muestra de CSPf.

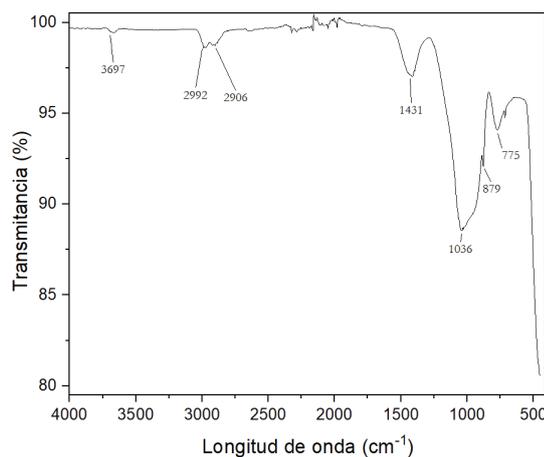


Figura 4.18 Espectro de FTIR- ATR del polvo CSP

Tabla 4.9 Interpretación de señales del espectro FT-IR ATR del CSP

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación	Compuesto	Referencia
3697	v-OH Reticular	H ₂ O	[12]
2992	C-H	materia orgánica	
2906	C-H	materia orgánica	
1431	O-C-O Streching	CaCO ₃ o dolomita	[12]
1041	Si-O Stretching	SiO ₂	[12]
879			
769	Si-O-Si Bending	SiO ₂	[12]

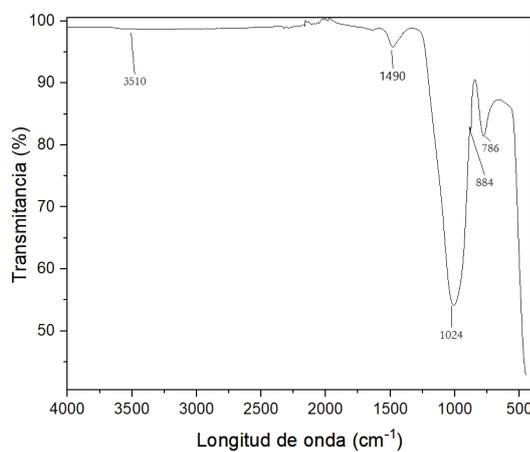


Figura 4.19 Espectro de FTIR- ATR del polvo CSPf

Tabla 4.10 Interpretación de señales del espectro FT-IR ATR del CSPf

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación	Compuesto	Referencia
3510	v-OH Reticular	H ₂ O	[12]
1491	O-C-O Streching	CaCO ₃	[12]
1024	Si-O Stretching	SiO ₂	[12]
884			
769	Si-O-Si Bending	SiO ₂	[12]

4.3.1.8 Determinación elemental y disponibilidad de Si/Al por ICP-OES / ICP-MS

La determinación elemental de un material mineralógico se determina mediante la solubilización total de los elementos mediante digestión o ataque químico con diferentes ácidos reductores. Esta metodología consiste en utilizar 0,1 g de muestra y añadir 2,5 mL ácido nítrico (HNO_3) durante 12h en una estufa a 90°C . Posteriormente la disolución resultante se centrifuga para decantar el líquido del sólido. El líquido pasa al matraz de 100 mL de análisis y se sigue tratando el sólido. Al sólido centrifugado se le añaden 2,5 mL de HNO_3 y 5 mL de ácido fluorhídrico (HF) (aumentando el medio reactivo) y se deja en la estufa a 90°C durante 12h. Se le añade 2,5 mL ácido perclórico (HClO_4) y se deja en el baño de arena hasta ebullición disminuyendo el volumen de la disolución. Si todo el material queda disuelto, se añaden otra vez 2,5 mL HClO_4 y se lleva casi a sequedad, quedando una pasta. Posteriormente a la pasta se le introduce 2,5 mL HNO_3 y 5 mL H_2O tapado durante 30 min y se pasa, una vez frío, al matraz de 100 mL. Si sigue habiendo parte de sólido sin haberse digerido, se utiliza 2,5 mL de HNO_3 y 2,5 mL de Peróxido de hidrogeno (H_2O_2) en un baño de agua fría. En la Figura 4.20 se muestra el esquema condicional del ataque químico de muestras mineralógicas.

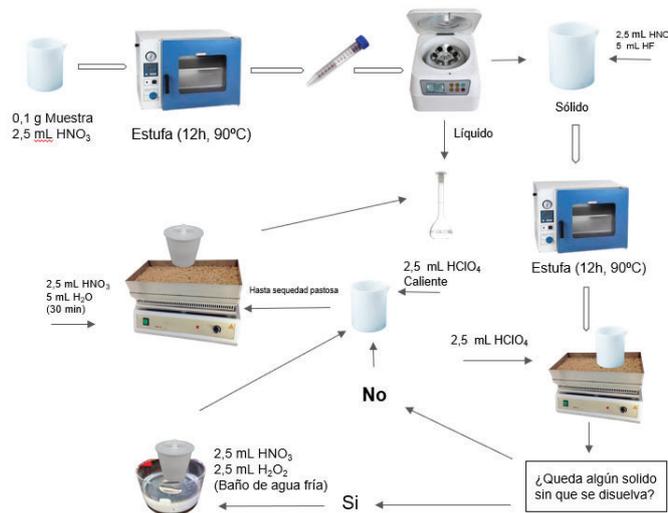


Figura 4.20 Esquema de la digestión total de muestras mineralógicas

El matraz de 100 mL, enrasado posteriormente con agua Mili-Q es analizado por ICP-OES para los elementos mayoritarios e ICP-MS para los elementos minoritarios. En la Tabla 4.11 se presenta la composición química del CSP tras una digestión completa y luego analizada por ICP-MS/ICP-OES según la concentración. Lo que podemos observar de los resultados es que el CSP está principalmente compuesto por Ca, Al, Mg, Fe, Mn como elementos “mayoritarios”.

Tabla 4.11 Composición química del CSP después de una digestión completa

Elemento	<i>CSP ppm</i>	<i>CSP % masa</i>	Elemento	<i>CSP ppm</i>	<i>CSP % masa</i>
Ca	44428,8	4,44	Sn	66,7	0,0067
Al	7699,2	0,77	Ni	42,3	0,0042
Mg	4510,7	0,45	Sb	20,6	0,0021
Fe	2834,2	0,28	As	9,5	0,0009
Mn	2649,7	0,26	V	8,2	0,0008
P	573,0	0,05	Mo	5,3	0,0005
Ba	483,3	0,048	W	0,3	0,0000
Ti	463,6	0,046	Cd	<LI	<LI
Cr	275,4	0,027	Hg	<LI	<LI
Pb	178,12	0,018	Se	<LI	<LI
Cu	175,4	0,017	Ru	<LI	<LI
Zn	163,1	0,016	Te	<LI	<LI

Li = Limite de detección

Por otro lado, para entender mejor el comportamiento de estos materiales en las condiciones del cemento y hormigón, se realizó el ataque químico del CSP en un medio controlado a diferentes pH (7, 9, 13) para diferentes concentraciones de NaOH y lograr dicho pH en la disolución. La finalidad de este experimento es analizar qué elementos son liberados mientras se endurece el cemento. El pH del cemento se encuentra sobre 12,5 – 13,8 desde 0 - 70 días ya medida que está expuesto al aire de la atmósfera, las disoluciones alcalinas se carbonatan y disminuyen su pH [13]. En la Tabla 4.12 se muestra la composición de las aguas de disolución a diferentes pH, observando que a medida que se incrementa el pH de la disolución se incrementa la concentración de Al y Si en las aguas. El efecto contrario sucede para el Ca, que se disuelve al alcanzar pH de 13, no detectando

calcio en la disolución y eso es debido a que a $\text{pH} = 13$ se forma el precipitado de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, cuyo producto de solubilidad es muy bajo ($K_{\text{PS}} 7,9\text{E}^{-5}$ [14]), por lo que pasa a tener concentraciones más bajas que el límite de detección. De las demás especies químicas se mantiene la concentración, lo que hay que destacar que estas especies pueden pasar a la fase líquida a la hora de mezclarlo con el cemento dando problemas de contaminación.

Tabla 4.12 Análisis químico en diferentes soluciones

Elementos	pH 7 (ppm)	pH 9 (ppm)	pH 13 (ppm)
Si	2479,49	1084,00	52233,00
Al	1038,11	1452,87	1495,19
Ca	136,01	178,00	<Li
Mn	3,66	2,66	0,24
Fe	3,01	4,50	<Li
Cu	1,70	1,44	3,81
Ti	0,83	0,92	<Li
Cr	0,68	0,48	4,44
Pb	0,47	0,32	2,08
Zn	0,41	0,44	0,1375
Mo	0,38	0,51	1,47
V	0,37	0,36	1,89
Ba	0,34	0,096	0,70
Ni	0,085	0,060	<Li
W	0,075	0,064	0,12
As	0,068	0,10	2,90
Cd	<Li	<Li	<Li
Hg	<Li	<Li	<Li
Se	<Li	<Li	<Li
Sr	<Li	0,53	1,91
Mg	<Li	46,461	<Li

Li = Limite de detección

4.3.1.9 Lixiviación y ataques químicos: ICP-OES / ICP-MS

La lixiviación se define como un proceso de extracción de sustancias (Sóluto) de un sólido mediante un disolvente. A la hora de evaluar el grado de lixiviación de sustancias se realiza el estudio mediante **UNE-EN 12457-2:2002** [15] el cual se establece en el marco europeo la realización de ensayo y su posterior análisis por ICP-MS y/o ICP-OES.

El CSP se ha sometido durante 24 h en agitación mediante un agitador de lixiviación y posteriormente se ha realizado el filtrado de las aguas madre con papel de filtro micrométrico, midiendo la conductividad y el pH. En el caso de que el pH fuese superior a 7, se han acidificado con gotas de HNO₃ para asegurar un pH = 2 y la estabilización de la disolución. Los resultados quedan expuestos en la Tabla 4.13. Los datos obtenidos muestran que el lixiviado de CSP cumple con la normativa y puede clasificarse como un material inerte debido a la baja cantidad de material lixiviado.

Tabla 4.13 Lixiviación de las aguas madre de CSP (ppm)

Elemento	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Zn
CSP	0,011	0,015	0,00041	0,0033	0,0531	0,0205	0,0032	0,00701	0,00662	0,0000
Li	0,001	0,0005	0,00025	0,0010	0,0005	0,0005	0,0005	0,00025	0,00025	0,0050
I	0,5	20	0,04	0,5	2	0,5	0,4	0,05	0,1	4
N.P.	2	100	1	10	50	10	10	10	0,5	50
P	25	300	5	70	100	30	40	50	7	200

Li = Limite de detección

I = Inerte

N.P = No peligroso

P = Peligroso

4.3.2. Caracterización físico – química del LG-MgO

En esta sección, se hace mención a los principales resultados obtenidos con el subproducto LG-MgO, material suministrado por Magnesitas Navarras S.A. ubicada en Zubiri (España). El grupo DIOPMA lleva trabajando con este material desde el año 2008 desarrollando cementos de fosfatos o para estabilización de suelos contaminados, captación de Sox, e incluso para la remediación de deyecciones ganaderas. No obstante, no se ha evaluado qué ventajas e inconvenientes pueden presentar para cementos tradicionales.

4.3.2.1 Distribución del tamaño de partícula (PSD)

Como se ha comentado al principio del capítulo, el material LG-MgO se muestra en primera apariencia es como un material fino y muestra un color marrón. Además de evaluar con tamices la distribución de partícula de LG-MgO mostrada en la Figura 4.6 se ha evaluado mejor el material más fino, en Figura 4.21 mediante PSD. El LG-MgO muestra una distribución gaussiana con un diámetro de 20,5 (μm) y una pequeña cola de finos sobre 2 μm y los valores estadísticos de la distribución gaussiana se muestran en la Tabla 4.14.

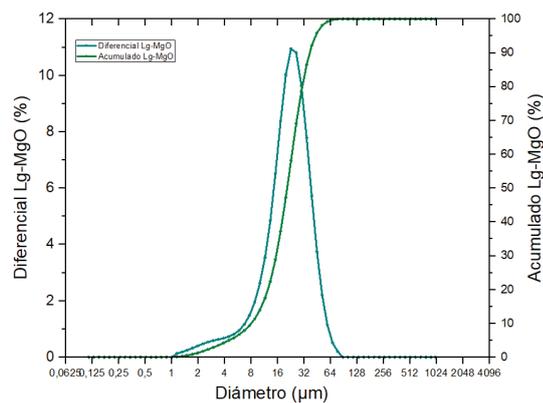


Figura 4.21 Representación PSD del LG-MgO en agua como medio dispersante.

Tabla 4.14 Resumen de la estadística de los resultados de PSD para LG-MgO

Muestra	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
LG-MgO	8.0281	20.5866	37.2627

4.3.2.2 Superficie específica (BET)

La superficie específica del subproducto del LG-MgO se muestra en la Tabla 4.15 y se ha comparado juntamente con otro tipo de óxido de magnesio de alta reactividad, HG-MgO. Lo que se puede observar es que el valor de BET es mayor para HG-MgO con respecto a LG-MgO, no obstante, muestra el mismo orden de magnitud entre ellos. En la bibliografía se describe la pérdida de superficie específica del óxido de magnesio en función del tratamiento térmico. El magnesio puro se conoce con un valor de 50 m²/g [16]. Por consiguiente, se ha obtenido valores de superficie específica menores a los que se describen en la bibliografía.

Tabla 4.15 Resumen de los valores obtenido por BET de los diferentes LG-MgO y Hg-MgO

Muestra	BET (m ² /g)
LG-MgO	12,5
Hg-MgO	16,2

4.3.2.3 Reactividad mediante ensayo del ácido cítrico

El ensayo del ácido cítrico es un método no normalizado que consiste en neutralizar el óxido metálico con una disolución de ácido cítrico con un control del pH motorizado con un electrodo para medir pH. Para determinar la reactividad del óxido de magnesio se han utilizado 2 g de MgO en 100 mL de una disolución de ácido cítrico de concentración 0,133 M en agitación continua a 500 (rpm/min) en el baño maría a 30°C y monitorizado con el

electrodo de pH. Se registra en función el tiempo el cambio de pH de la disolución hasta haber alcanzado un pH de 9. En la Figura 4.22 se representa la curva ácido-base obtenida en función el tiempo de la neutralización del ácido cítrico. Lo que se puede observar es que LG-MgO muestra un tiempo de reacción de 810s (13,5 min) y, en cambio HG-MgO que corresponde a un óxido de magnesio de alto grado de calidad se muestra que tarda 70s (1 min, 10 s) en alcanzar el pH 9.

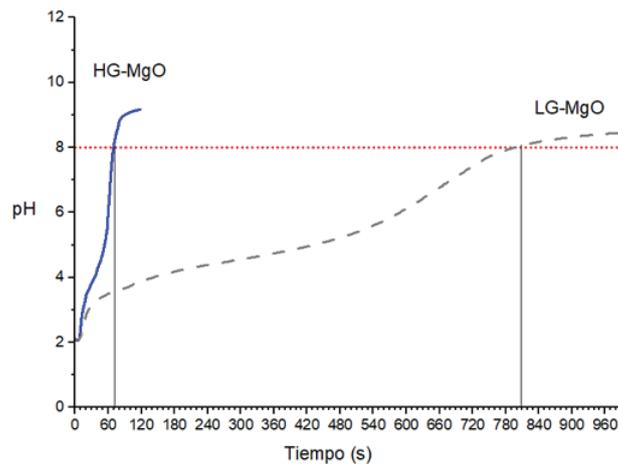


Figura 4.22 Representación variación de pH con respecto al tiempo del HG-MgO y LG-MgO.

Un valor inferior a 60s es un valor común en muestras altamente reactivas como el MgO cáustico calcinado entre 700-1000 °C. Los valores entre 180-300s son propios de MgO moderadamente reactivo, mientras que el MgO de baja reactividad da valores de aproximadamente 600s que corresponde a MgO calcinado entre 1000-1500 °C. Finalmente, los valores superiores a 900s 1700s son propios para el MgO calcinado a muerte, calcinado entre 1500- 2000 °C. [12]

4.3.2.4 Difracción rayos X (DRX)

El difractograma de difracción de rayos X del subproducto LG-MgO se muestra en la Figura 4.23 donde se identifican una serie de señales altas y estrechas reflejando una alta cristalinidad de la muestra. Ya es de esperar debido a que es un material recuperado de los humos del proceso de calcinación y sinterización del MgO a alta temperatura. Las fases

crystalinas que se identifican de este material son las fases crystalinas de periclusa (MgO , [PDF# 01-071-1176], magnesita (MgCO_3) [PDF# 01-078-2442], dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) [PDF# 01-084-1208], cuarzo (SiO_4) [PDF#00-033-1161], brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) [PDF# 01-083-0114] y anhidrita (CaSO_4) [PDF# 00-037-1496]

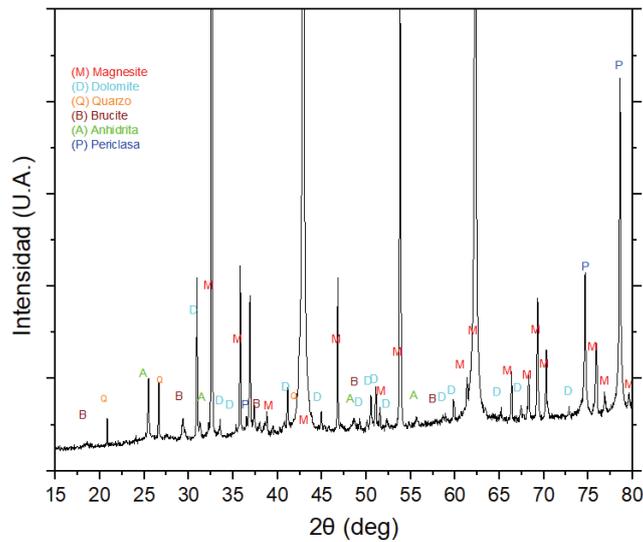


Figura 4.23 Difracción DRX del LG-MgO

4.3.2.5 Fluorescencia de rayos X (FRX)

En la Tabla 4.16 se muestra la composición determinada por fluorescencia de rayos X los óxidos más estables del material LG-MgO mediante la formación de la perla a 1050°C y conjuntamente la pérdida por ignición (LOI). Los elementos más abundantes en el LG-MgO con gran diferencia corresponden al magnesio por encima de un 5 % y por debajo del 5 % encontramos Ca, Si, Fe como más abundantes. Por otro lado, se puede destacar además una LOI bastante elevada, de un 20 %, esta pérdida puede estar directamente relacionada con la presencia de hidróxidos y carbonatos que presenta la muestra.

Tabla 4.16 Composición determinada por FRX del LG-MgO

Óxidos	LG-MgO (% en masa)
MgO	67,5
CaO	5,3
SiO ₂	2,5
Fe ₂ O ₃	2,4
Al ₂ O ₃	0,4
K ₂ O	0,4
MnO	0,2
N ₂ O	0,2
P ₂ O ₅	1,0
TiO ₂	0,0
LOI (1050 °C)	20,19

A su vez se determinaron los componentes minoritarios mediante la misma técnica comentada con anterioridad para el CSP, mediante la realización de una pastilla de todo el LG-MgO. En la Tabla 4.17 se muestra la composición en ppm de los diferentes elementos determinados. Lo que se observa es un contenido elevado de Mn, V, Zn y Ni. Los demás elementos están presentes en menor medida. Por consiguiente, se debe tener en cuenta a la hora de tratarlos como residuos mediante un test de lixiviación.

Tabla 4.17 Resumen de los datos obtenidos por FRX de minoritarios del LG-MgO

Elementos	LG-MgO (ppm)	Elementos	LG-MgO (ppm)
Mn	1427,7	Nb	9,5
V	362,1	Y	6,9
Zn	146,0	Bi	6,9
Ni	134,1	Sb	5,1
Ba	57,0	Yb	5,1
Sr	45,9	Th	4,1
As	38,0	U	4,0
Zr	37,8	Br	3,5
Cu	34,8	Ag	3,4
Cr	30,0	Mo	2,6
Rb	25,5	Ta	2,3
Co	17,2	Te	2,3
Sn	14,8	Cd	2,2
Sc	12,9	Tl	1,6
Ga	12,4	I	1,4
Pb	11,6	Ge	0,7
Hf	11,1	Se	0,3
Hg	10,6		

4.3.2.5 Espectroscopía electrónica de barrido y acoplado al detector de energía dispersiva (SEM-EDS)

En este apartado se expone el estudio realizado mediante SEM-EDS, para evaluar la morfología de las partículas del subproducto LG-MgO. También se comprueba de forma semicuantitativa la composición química elemental del material mediante EDS.

Para poder visualizar por esta técnica el polvo de LG-MgO se preparó una pegatina que mediante un pegamento enganchaba parte del polvo y posteriormente se recubría de grafito para ayudar a que la muestra tuviera conductividad. En la Figura 4.24 se muestran las imágenes obtenidas del LG-MgO con un aumento de X726. En la imagen se observa que

es un material heterogéneo constituido por partículas con diferentes geometrías y morfologías, no obstante, el tamaño de las partículas observado es de alrededor de 30 μm .

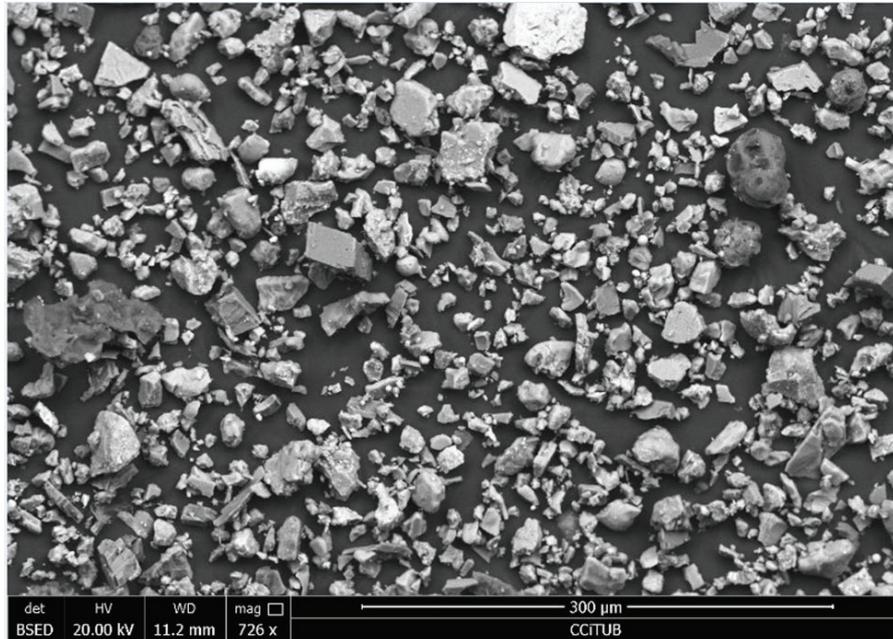


Figura 4.24 Imágenes SEM del LG-MgO en polvo realizado por SEM a X726 aumentos con BSED

Para poder identificar cada uno de los elementos que se detectan en la imagen, se realizó un análisis EDS de cada tipo de partícula. En la Figura 4.25 se muestra la captura de la muestra y su correspondiente análisis de EDS. Se han identificado las señales 2, 3, 5, 13 y 14. La señal 2 muestra un alto contenido de los elementos Mg y O confirmando la presencia de periclasa, la señal 3 muestra un alto contenido de Ca, Mg y oxígeno por lo que podría corresponder a la dolomita, la señal 5 muestra un alto contenido de S, O, Mg y Ca, que podría corresponder a la anhidrita. En la señal 13 se muestran las señales de C y Mg que podrían corresponder a la magnesita y en la señal 14 se detecta mayoritariamente carbono, que podría corresponder a grafito que probablemente sea procedente de los combustibles del proceso industrial.

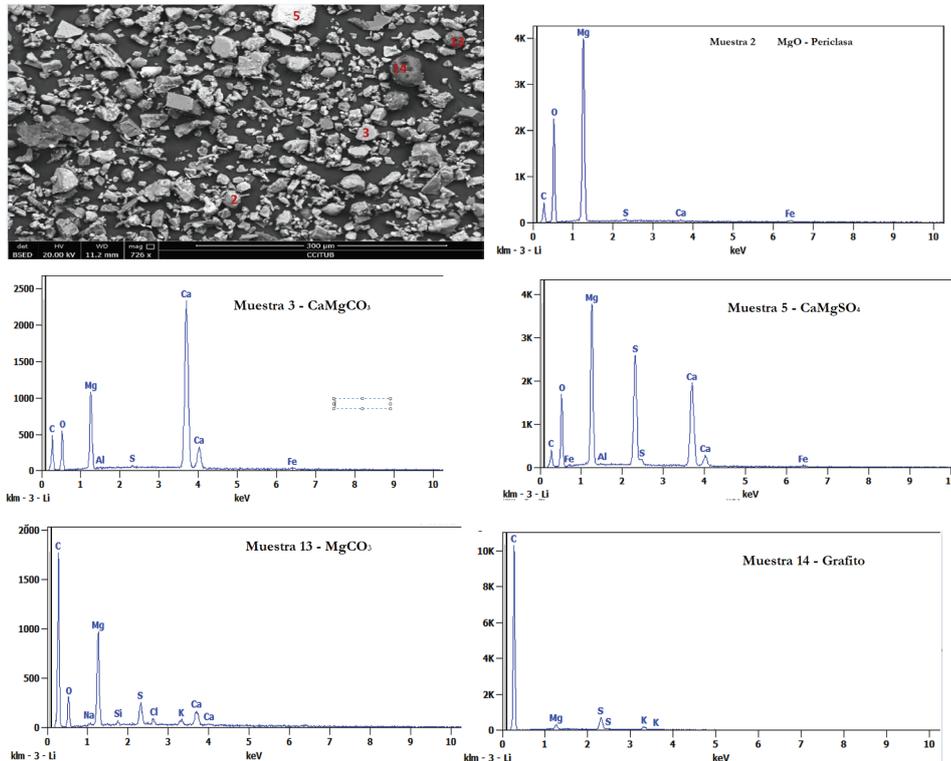


Figura 4.25 Microanálisis EDS de las partículas 2, 3, 5, 13, 14 correspondientes a la imagen

4.3.2.6 Análisis termogravimétrico con flujo de calor (TGA-DSC)

A continuación, se hará mención a los resultados obtenidos mediante TGA-DSC, estudio térmico realizado para la muestra LG-MgO sobre la descomposición térmica del material. En la Figura 4.26 se muestra el diagrama del TGA-DSC mostrando el porcentaje de la pérdida de la masa, la derivada de la pérdida de la masa y el flujo de calor, cada una de estas variables en función de la temperatura. Además, se han realizado dichos análisis con atmósferas diferentes, concretamente en a) Aire (atmósfera oxidante) y b) Nitrógeno (N₂) (atmósfera inerte). Los resultados se muestran resumidamente en la Tabla 4.18.

En el rango de temperatura de 50-160°C se produce la deshidratación de la muestra y la eliminación del agua adsorbida en la superficie del material. Con respecto al rango de temperatura de 215-420°C se produce la deshidroxilación que consiste en la eliminación de los grupos funcionales hidroxilo procedente principalmente del Mg(OH)₂, a una

temperatura de 420-650°C se observa la descarboxilación de la magnesita, a más temperatura, entre 772–800°C, sucede la descomposición de la dolomita y a 800–1000°C de temperatura se produce la descarbonización de la calcita, y posteriormente (1000-1400°C) la desulfuración, que consiste en la descomposición de los sulfuros produciendo los gases trióxido de azufre y dióxido de azufre SO₃-SO₂. No obstante, se puede observar que en el rango de 800–1000°C la señal de pérdida de masa detectada por aire es más pequeña en comparación con la de nitrógeno; esta diferencia de señal es debido a que el azufre experimenta una autocatálisis en presencia de oxígeno con los óxidos de calcio (CaO) formados durante la descomposición en el TGA-DSC [17].

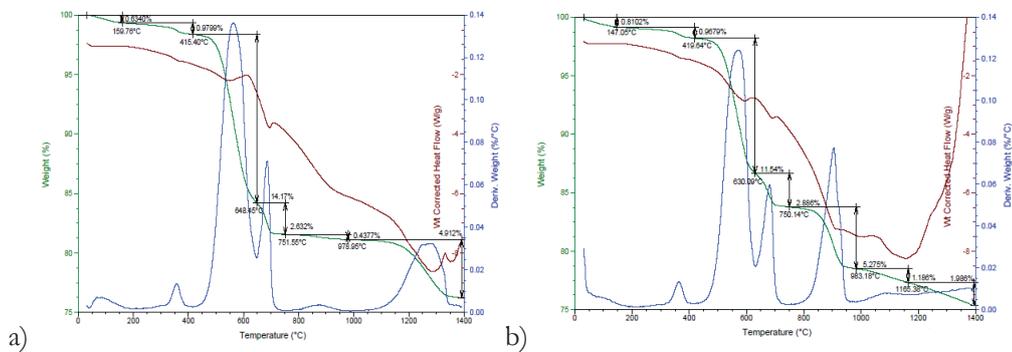


Figura 4.26 Representación de TGA-DSC del subproducto LG-MgO en A) Aire y B) Nitrógeno 10°C · min⁻¹

Tabla 4.18 Rango de temperaturas y porcentaje de pérdida de masa del TGA-DSC para LG-MgO

T. (°C)	P.M.A (%)	P.M.N(%)	REACCIÓN	REACCIÓN QUÍMICA	R.
50 -150	0,63	0,81	Deshidratación	H ₂ O adsorbido -> H ₂ O _g	
150-420	0,98	0,97	Deshidroxilación	Mg(OH) ₂ -> MgO + H ₂ O	[2], [18]
460-656	14,17	11,54	Descarboxilación	MgCO ₃ -> CO ₂ + MgO	[2], [19]
670-790	2,63	2,89	Descarboxilación	CaCO ₃ -> CO ₂ + CaO	[2], [20]
800 - 1176	0,44	5,28	Desulfuración	2 SO ₄ -> SO ₂ + SO ₃	[2], [17], [21]
1176-1400	4,91	3,11			
LOI	23,77	24,59			

T = Temperatura, P.M.A = Pérdida de masas en aire, P.M.N= Pérdida de masa en N₂, R=Referencia

4.3.2.7 Espectroscopía Infrarroja (FTIR-ATR)

El espectro FTIR-ATR del subproducto industrial LG-MgO se muestra en la Figura 4.27 y la asignación de las señales y tipo de enlaces correlacionados se recogen en la Tabla 4.19.

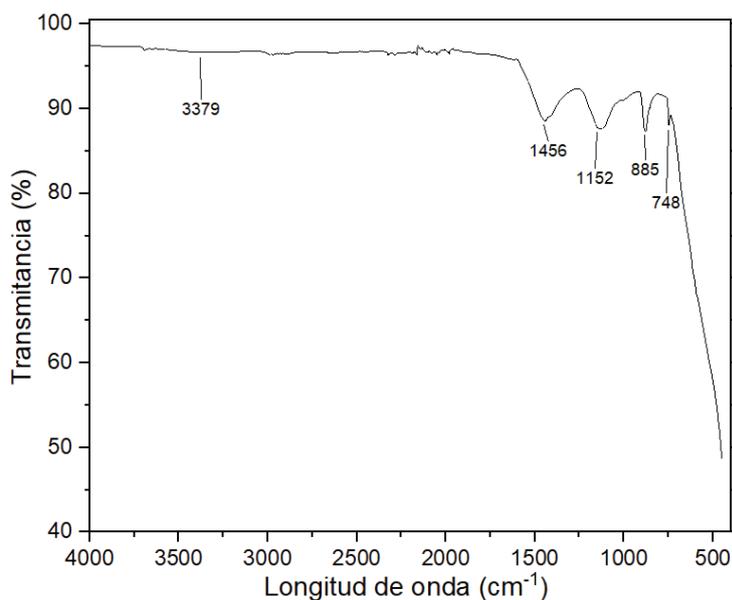


Figura 4.27 Espectro FTIR-ATR del LG-MgO

Tabla 4.19 Resultados de la interpretación del espectro FTIR-ATR

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación	Compuesto	Referencia
3379	Agua H-O-H stretching	Mg(OH) ₂	[16] [17]
1456	O-C-O Streching asimétrico	CaCO ₃ MgCO ₃ , CaMg(CO ₃)	[18]
1152	SO ₄ ²⁻ Streching asimétrico	MgSO ₄ , CaSO ₄	[22]
885	O-C-O Bending fuera de plazo	CaCO ₃ , MgCO ₃ , CaMg(CO ₃)	[17], [18]
748	O-C-O Bending dentro del plano	CaCO ₃ , MgCO ₃ , CaMg(CO ₃)	[18]

4.3.2.8 Ataques totales análisis por ICP-MS /ICP-OES

A continuación, se muestra el análisis elemental del LG-MgO mediante un ataque total y analizado posteriormente mediante ICP-MS/ ICP-OES. La metodología de ataque total corresponde a la misma metodología descrita para el CSP y los resultados se muestran en la Tabla 4.20. Cabe destacar que durante el ataque químico se observó que parte del material no se disolvió. Para poder identificar este sólido insoluble, se realizó un análisis por SEM-EDS, y se pudo concluir que era grafito probablemente proveniente del combustible (petrocoke) de los hornos de magnesita que queda retenido en los humos donde se recoge LG-MgO. Por otro lado, el análisis de los líquidos resultantes muestra una concentración mayoritaria en Mg y en fases minoritarias Ca y Fe por debajo de 5%, correspondiente a un material con pocos metales pesados.

Tabla 4.20 Composición química determinada por ICP-OES/ICP-MS del LG-MgO en la digestión total en ppm y en porcentaje en masa.

Elemento	LG-MgO % masa	Elemento	LG-MgO % masa
Mg	38,62	Pb	0,0029
Ca	3,43	Cu	0,0028
Fe	1,61	Ba	0,0026
Mn	0,12	Mo	0,0004
V	0,0405	Sb	0,0001
P	0,0175	Cd	0,0000
Zn	0,0129	Hg	<LI
Ti	0,0118	Se	<LI
Ni	0,0105	Ru	<LI
As	0,0043	Te	<LI
Sn	0,0042	W	<LI
Sr	0,0039	Al	<LI
Cr	0,0033		

Li = límite de detección

4.3.2.9 Lixiviación y ataques químicos ICP-OES/ICP-MS

A su vez, para entender cómo el LG-MgO se comporta frente al cemento, se introdujo en disoluciones con diferentes pH controlados (7, 9, 13) con NaOH con la finalidad de observar que materiales lixiviaban. En la Tabla 4.21 se muestra la concentración de las especies disueltas en el correspondiente pH. Lo que se puede observar es que la cantidad de Ca, aumenta de pH 7 a pH 9, pero a pH 13 no se muestra concentración de Ca. Esto es debido porque a pH 13 comienzan a generarse sales insolubles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En el caso del magnesio, a medida que incrementa el pH disminuye la concentración y de la misma forma que en el Ca, se forma el precipitado a pH 13 de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Por parte de los demás elementos parece que con un medio de pH básico forman parte de la disolución.

Tabla 4.21 Composición disolución a diferentes pH del material LG-MgO

Elementos	pH 7 (ppm)	pH 9 (ppm)	pH 13 (ppm)
Ca	6495,0	7455,0	<Li
Mg	3604,5	1354,0	1,0
Si	39,0	<Li	<Li
Sr	19,4	13,9	2,1
Ba	5,98	6,74	0,75
V	0,26	0,24	44,47
Cu	0,053	0,086	0,20
Ti	0,02	0,00	0,01
Ni	0,01	0,0205	<Li
Mo	0,0035	0,015	2,2
As	<Li	<Li	0,16
Cr	<Li	<Li	0,22
Cd	<Li	<Li	<Li
Hg	<Li	<Li	<Li
Pb	<Li	0,0015	<Li
Se	<Li	<Li	<Li
Zn	<Li	0,157	<Li
Mn	<Li	<Li	<Li
Al	<Li	<Li	<Li
W	<Li	<Li	<Li
Fe	<Li	1,0	<Li

Li=Límite de detección

A la hora de evaluar el grado de lixiviación de sustancias se realiza el estudio mediante UNE-EN 12457-2:2002 [10] y su posterior análisis por ICP-MS y/o ICP-EOS. El análisis de lixiviación se ha realizado con el subproducto LG-MgO, el material se ha sometido durante 24 h a agitación mediante un agitador de lixiviación y, posteriormente se ha realizado el filtrado de las aguas madre con papel de filtro micrométrico, midiendo la conductividad y pH. En el caso de que el pH fuese superior a 7, se ha acidificado con HNO₃ (6 gotas) para asegurar un pH = 2 y la estabilización de la disolución; los resultados quedan expuestos en la Tabla 4.22. El valor de los sulfatos detectados es bastante elevado para considerarse inerte, no obstante, tiene valores considerados no peligrosos.

Tabla 4.22 Análisis elemental de las aguas madres lixiviadas procedentes del LG-MgO ppm

	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Zn	S
LG-MgO	0,000	0,314	0,00006	0,0008	0,0019	0,0033	0,0008	0,00080	0,00290	0,0006	1,2839
Li	0,001	0,0005	0,00025	0,0010	0,0005	0,0005	0,0005	0,00025	0,00025	0,0050	0,0025
I	0,5	20	0,04	0,5	2	0,5	0,4	0,05	0,1	4	1
N.P.	2	100	1	10	50	10	10	10	0,5	50	20000
P	25	300	5	70	100	30	40	50	7	200	50000

Li = Limite de detección

I = Inerte

N.P = No peligroso

P = Peligroso

4.4. Caracterización de aditivos expansivos

4.4.1 Caracterización Fisicoquímica de Link-Evr

En esta sección se hace mención a los resultados obtenidos de la caracterización del Link-Evr, del que sabemos que es base óxido de calcio. Este material es un producto industrial comercializable que se utiliza de forma habitual como aditivo expansivo.

4.4.1.1 Distribución del tamaño de partícula (PSD)

Para comprender parte de la reactividad del material, se ha realizado la PSD del Link-Evr mostrada en la Figura 4.28. En la cual se muestra que la distribución tiene una distribución no gaussiana, parte del material es bastante fino, el tamaño detectado es de $4,65 \mu\text{m}$ con un volumen acumulado de 60% siendo prácticamente todo el material. No obstante, el 40% restante son partículas de diferentes tamaños hasta llegar a un máximo de $57,766 \mu\text{m}$. En la Tabla 4.23 se muestra la distribución estadística de la PSD en valores de D10, D50, D90 de la distribución de tamaño de partícula.

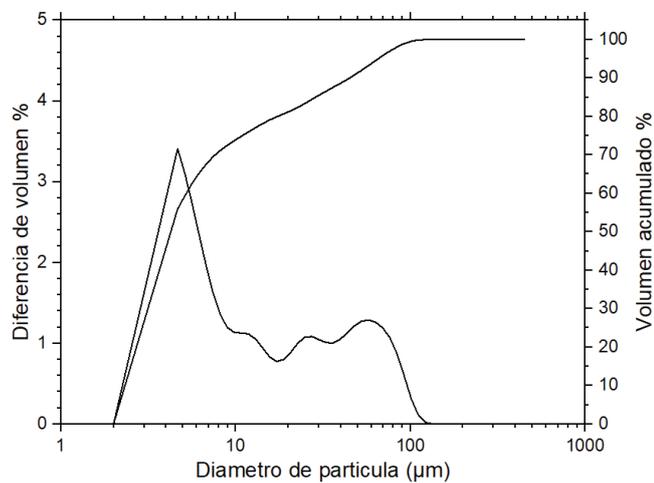


Figura 4.28 PSD del Link-Evr con el porcentaje en volumen de las partículas y su acumulación

Tabla 4.23 Resumen estadístico de los resultados PSD para Link-Evr.

Muestra	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
Link-Evr	0,832	4,163	43,840

4.4.1.2 Superficie específica (BET)

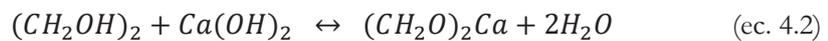
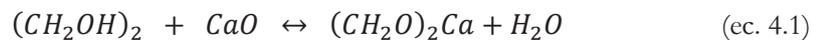
El valor de superficie específica del material Link-Evr se refleja en la Tabla 4.24 . Tiene un valor parecido en magnitud con el CSPf, pero por debajo del Hg-MgO y LG-MgO.

Tabla 4.24 Resumen de los valores obtenidos por BET del Link-Evr

Muestra	BET (m ² /g)
Link-Evr	3,5156

4.4.1.3 Determinación del CaO Libre

Como es un material rico en óxido de calcio, se ha tomado como método de análisis el descrito por UNE-EN 80243:2014 Métodos de ensayo de cemento. Análisis químico. Determinación del óxido de calcio libre. Método del etilenglicol [23]. Este método consiste en hacer reaccionar el CaO con etilenglicol para formar un compuesto de coordinación (CH₂OH)₂Ca. El etilenglicol cede sus protones al medio y en su forma aniónica actúa como ligando bidentado muy afín al ion calcio, ec. 4.1 y ec. 4.2.



Para determinar la concentración de CaO Libre, se hace reaccionar 1 g de material con 50 mL de etilenglicol (Cantidad en exceso) durante 30 min a 75°C, la solución resultante se

valora en frío mediante una disolución de HCl 2 M. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.25. Por lo que se concluye que contiene alrededor de un 80 % de cal libre.

Tabla 4.25 Resultados de la CaO libre presente en la muestra

Volumen HCl consumido (mL)	CaO Libre (% m)
14,4	80,4
14,3	79,8

4.4.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

El difractograma de DRX del material Link-Evr se muestra en la Figura 4.29. Se puede observar que la intensidad de las señales es altas y finas, típicos de un material de alta cristalinidad. Las fases de materiales identificadas correspondiente a óxido de calcio (CaO) [PDF #00-037-1497] y otros más bajos y anchos correspondiente portlandita (Ca(OH)₂) [PDF #00-004-0733], como fases minoritarias se identifican unas fases cristalinas muy poco abundantes de calcita (CaCO₃) [PDF #01-081-2027], óxido de magnesio (MgO) [PDF #01-078-0430] y koeninita (Na₄Mg₉Al₄Cl₁₂(OH)₂₂) [PDF# 00-014-0259]

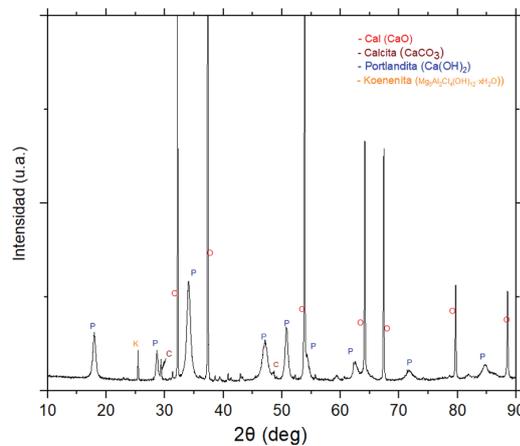


Figura 4.29 Difracción DRX en polvo de Link-Evr

Destacar que al recoger la muestra después de realizar el espectro de difracción, se observó que el material había expandido significativamente sobre el porta-muestras Figura 4.30. Las condiciones ambientales durante el análisis de la difracción han provocado que la CaO libre reaccione produciendo Ca(OH)₂ y produzca una expansión del material dentro del porta-

muestras. Por consiguiente, se puede concluir que las señales de portlandita detectadas sean parte de la hidratación observada y, por lo tanto, no forman parte del propio material.



Figura 4.30 Porta-muestra DRX expansión del Link-Evr post análisis

4.4.1.5 Fluorescencia de rayos X (FRX)

En la Tabla 4.26 se muestra la composición de los óxidos más estables detectadas por FRX del Link-Evr a partir de la perla a 1050°C, determinando conjuntamente el LOI. Los elementos más abundantes detectados son CaO que forma el 72.67 % en masa detectado y el LOI 9.80%, los demás elementos están como minoritarios y no superan el 1 %.

De la misma forma, se ha realizado la determinación de los compuestos minoritarios por FRX realizando una pastilla de solo Link-Evr, mostrado en la Tabla 4.27 presentados en orden de mayor a menor concentración. Los elementos más abundantes son Sr, Sc y posteriormente los minoritarios V, Zn, Mn, Zr, As, Ag, Cd y Ni.

Tabla 4.26 Los óxidos determinados por FRX de Link-Evr en porcentaje en masa.

Óxido	Link-Evr (% en masa)
CaO	88,03
MgO	0,93
SiO ₂	0,59
Al ₂ O ₃	0,4
Fe ₂ O ₃	0,2
Na ₂ O	0,02
P ₂ O ₅	0,02
K ₂ O	0,02
TiO ₂	0,02
MnO	0,00
LOI (1050°C)	9,80

Tabla 4.27 Determinación por FRX minoritarios de la muestra Link-Evr

Elementos analizados	Link-Evr (ppm)	Elementos analizados	Link-Evr (ppm)
Sr	215,4	Nb	9,7
Sc	159,5	Bi	9,2
V	61,3	Cu	7,6
Zn	51,0	Br	7,0
Mn	43,7	Th	6,9
Zr	32,1	Yb	6,4
As	28,6	Tl	4,5
Ag	25,1	Ta	3,7
Cd	19,6	Pb	3,0
Ni	18,6	Mo	2,9
Hf	12,6	Y	2,8
Cs	10,5	U	2,2
Rb	10,4	Se	1,5

4.4.1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)

En este apartado se exponen las imágenes obtenidas en SEM del material de Link-Evr. Con la finalidad de evaluar la morfología de las partículas y, a su vez de comprobar de forma semicuantitativa la composición química elemental mediante EDS.

En el caso del Link-Evr se han preparado pegatinas y recubierto de grafito para mejorar la conductividad de la muestra. En la Figura 4.31 se muestran las imágenes a) X2310 y b) X4430 aumentos conjuntamente con el análisis EDS de diferentes puntos del material (c-f). Se puede observar que es un material de diferente granulación y de morfología parecida. Respecto al análisis EDS, lo que se observa es la identificación de compuestos de 1) sulfato de calcio, 2) carbonato de calcio, 3) óxido de calcio y 4) silicato de calcio.

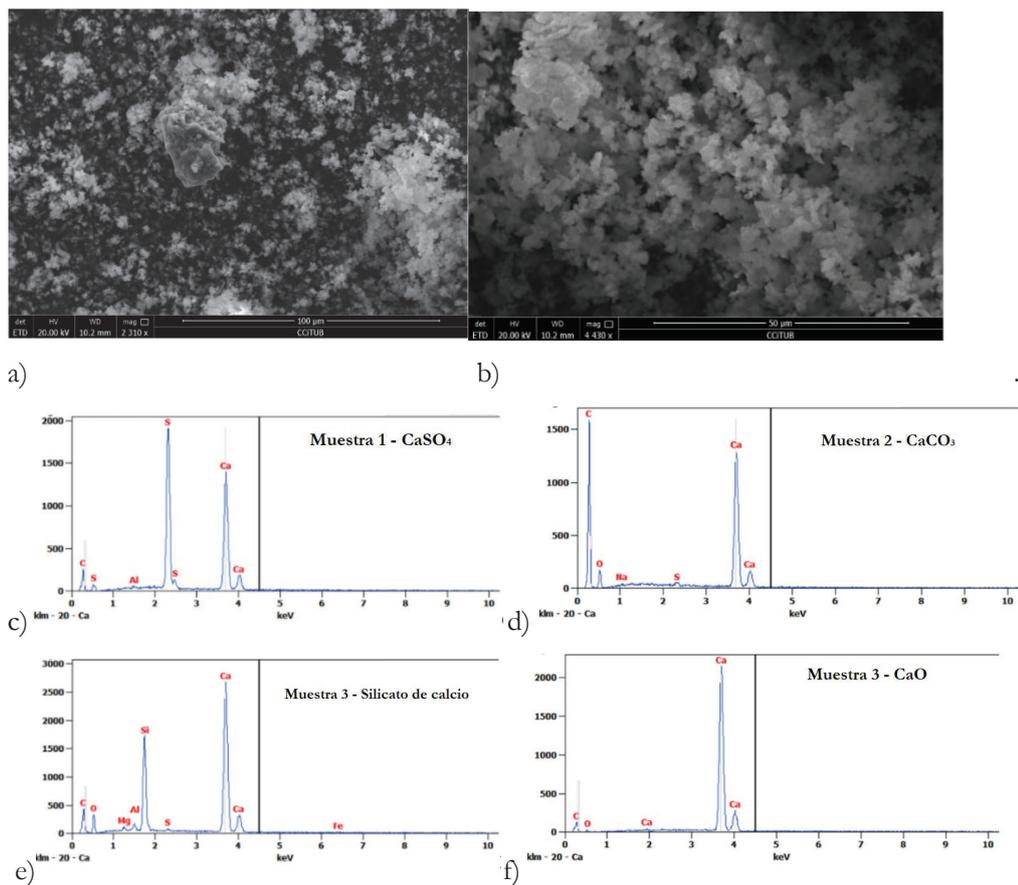


Figura 4.31 Imagen SEM y análisis semicuantitativo con EDS de Link-Evr

4.4.1.7 Análisis termogravimétrico con flujo de calor (TGA-DSC)

El resultado termogravimétrico del Link-Evr se presenta en la Figura 4.32 en el cual se muestra el porcentaje de la masa, la derivada de la pérdida de masa y el flujo de calor en función de la temperatura en aire del material. En la Tabla 4.28 se muestra en resumen los valores mostrados por el TGA-DSC, el rango de temperatura en que se produce la reacción, la pérdida de masa asociada y la reacción química de descomposición correspondiente a dicha temperatura. Lo que se puede observar en este análisis es que en el rango de 0–200°C se registra una pérdida de las aguas adsorbidas (humedad) por la muestra. Posteriormente a un rango de temperatura de 200–450 °C se observa una pérdida de masa del 4,645 % directamente relacionada con la pérdida de las aguas derivadas de la descomposición de los hidróxidos. De 450 a 750°C se registra una variación de la composición del material de 2,226 %, no obstante, cuando se analiza la derivada del peso, se observan dos señales acopladas entre ellas. Si miramos el máximo se detecta una temperatura de 595,83 y 663,21°C, temperaturas muy parecidas; después de comparar dichos resultados con la bibliografía, se determinó que corresponden a la descomposición del carbonato de magnesio y carbonato de calcio respectivamente, por consiguiente, limitamos la integración en el mínimo entre los dos máximos, la pérdida de masa asociada a ambas temperaturas corresponde 0,9183 y 1,336% respectivamente. Por último, a una temperatura de 1100-1350°C se muestra la desulfuración de 2,275% masa.

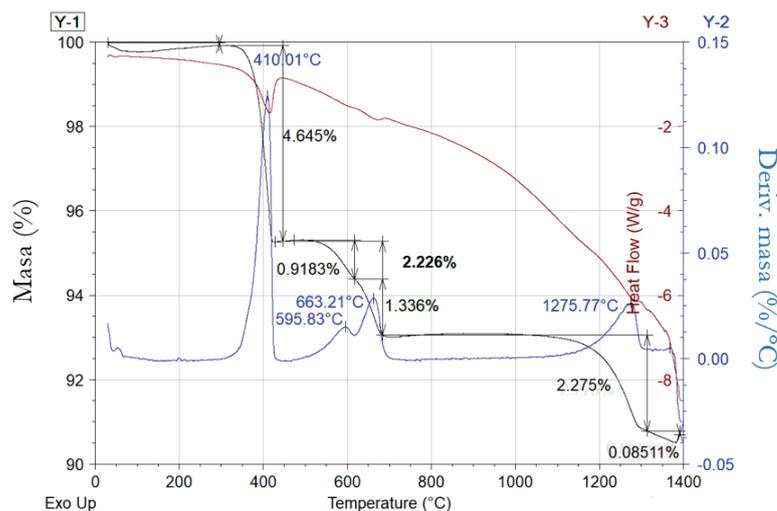


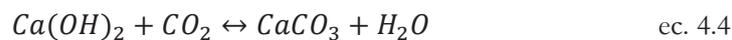
Figura 4.32 TGA-DSC muestras Link-Evr realizado en atmósfera de Aire 10°C·min⁻¹

Tabla 4.28 Rango de temperaturas y porcentaje de pérdida de masa del TGA para Link-Evr

Temperatura (°C)	Reacción	Perdida (%)	Referencia
0-200	Deshidratación	0,07294	[24]
200-450	Deshidroxilación	4,645	[24]
450-620	Descarbonización MgCO ₃	0,9183	[25]
620-750	Descarbonización CaCO ₃	1,336	[17]
1100-1350	Desulfuración	2,275	[2], [17]
LOI	---	9,320	

4.4.1.8 Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR)

El espectro FTIR-ATR del Link-Evr se muestra en la Figura 4.33 a) Link-Evr, b) Link-Evr (Húmedo) de la muestra recuperada DRX (Hidratadas) y c) Comparación de muestras a y b. En la Tabla 4.33 se muestra de forma resumida las señales identificadas, el tipo de asignación y el compuesto referenciado. Al comparar a) Link-Evr de origen con respecto a b) Link-Evr hidratado se puede observar que las señales se modifican c). La señal correspondiente a 3644 cm⁻¹, que corresponde al stretching de vibración (OH) de Ca(OH)₂, y 1479 cm⁻¹ CaCO₃ disminuye la transmitancia, por consiguiente, incrementa la cantidad de Ca(OH)₂ y CaCO₃ en la muestra analizadas, las reacciones químicas que derivado corresponden a las siguientes reacciones.



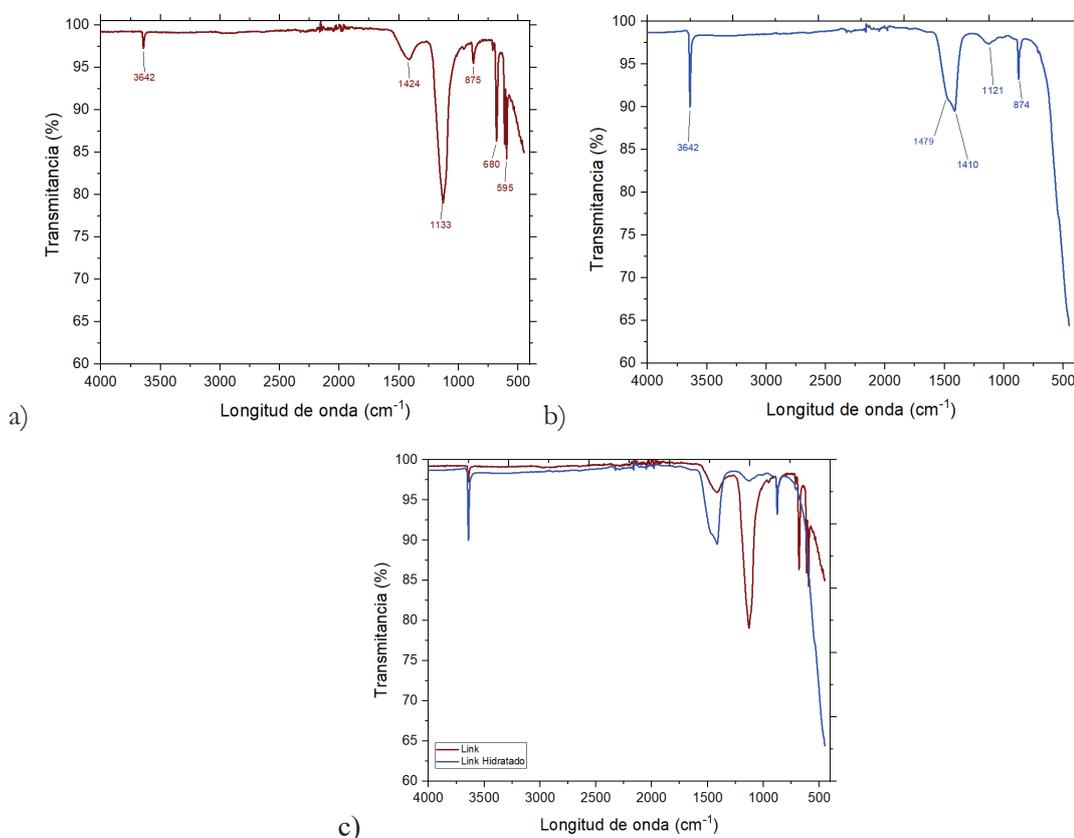


Figura 4.33 Representación de FTIR-ATR de la muestra a) Link-Evr, b) Link-Evr Hidratado y c) Comparación de ambas gráficas.

Tabla 4.29 Tabla resumen de las señales identificadas por FT-IR, A= Link-Evr, B= Link-Evr húmedo

Numero de onda (cm ⁻¹)	A	B	Asignación	Compuesto	Referencia
3642	✓	✓	O-H stretching	Ca(OH) ₂	[26]
1479	∅	✓	O-C-O stretching asimétrico	CaCO ₃	[27]
1410	✓	✓	O-C-O stretching asimétrico	MgCa(CO ₃)	[28]
1121	✓	✓	V ³ SO ₃	CaSO ₄	[29]
874	✓	✓	O-C-O out- of plane	CaCO ₃	[27]
681	✓	∅	V ⁴ SO ₃	CaSO ₄	[29]

4.4.2. Caracterización físico-químico de EASY

En esta sección se hace mención a los resultados obtenidos de la caracterización de Easy, material de base óxido de calcio. Este material es un producto industrial comercializable que se utiliza de forma habitual como aditivo expansivo.

4.4.2.1 Distribución del tamaño de partícula (PSD)

En la Figura 4.34 se muestra PSD de la muestra Easy, la distribución de partícula tiene una buena distribución gaussiana y una pequeña cantidad de gruesos de 100 μm a más. En la Tabla 4.30 se muestran los valores estadísticos D10/D50/D90 de la distribución de partículas. El polvo Easy está comprendido en el rango de partícula entre 5 – 63 μm con un valor medio del tamaño de partícula de 22 μm .

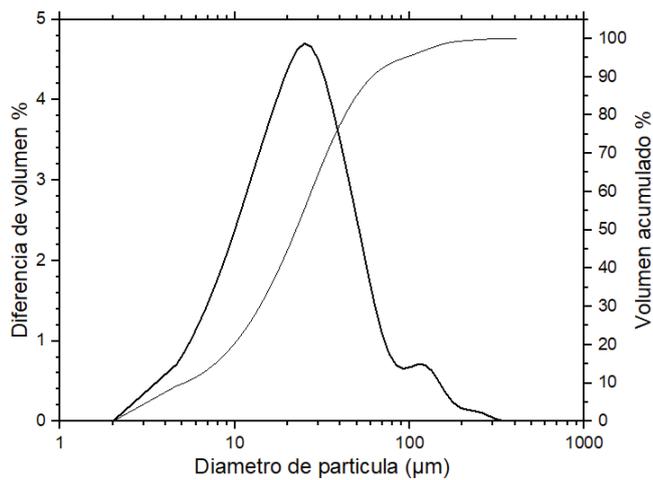


Figura 4.34 Representación del tamaño de partícula realizado mediante Láser scattering del EASY

Tabla 4.30 Valores estadísticos de la distribución de partícula del Easy

Muestra	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
Easy	5,11	22,73	63,41

4.4.2.2 Superficie específica (BET)

Como se ha comentado anteriormente, la superficie específica es un parámetro importante para entender la reactividad de un material. En los datos presentados anteriormente habíamos determinado la superficie específica del CSP ($0,774 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), CSPf ($2,65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), LG-MgO ($12,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), Link-Evr ($3,515 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). En el caso del Easy, el valor de superficie específica se refleja en la Tabla 4.31. En comparación con los demás materiales, el valor de BET está por debajo con respecto a los otros materiales.

Tabla 4.31 Resumen de los valores obtenidos por BET del EASY

Muestra	BET (m^2/g)
Easy	0,5054

4.4.2.3 Determinación del CaO Libre

Para determinar la concentración de CaO Libre, se ha realizado la misma metodología que la que se ha expuesto para el Link-Evr. A diferencia con el Link-Evr, se ha tenido que utilizar una disolución de HCl para valorar de concentración menor debido a la concentración de CaO. Al comparar los resultados en la Tabla 4.32, Link-Evr dió una CaO libre del 80 % y la cal libre del Easy es de media 0,8%, mucho más baja.

Tabla 4.32 Resultados de la CaO libre presente en la muestra Easy

Volumen HCl consumido (mL)	CaO Libre (% wt)
3,5	0,92
2,1	0,6

4.4.2.4 Difracción de rayos X (DRX)

Con respecto al difractograma de DRX del compuesto Easy mostrado en la Figura 4.35 se puede observar unas señales muy definidas, altas y estrechas. La cristalinidad de los picos altos y estrechos corresponden a la calcita [PDF# 00-047-1743], en cambio los pequeños picos se han intentado ¿podido? identificar la gran mayoría como boracita ($\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$) [PDF# 01-071-0750], hortonolita ($\text{Mg}_{0,75}\text{Fe}_{1,10}\text{Mn}_{0,15}\text{SiO}_4$) [PDF# 01-071-1085] y de hidróxido fluoruro de aluminio hidratado $\text{Al}_2((\text{OH})_{0,46}\text{F}_{0,54})_6(\text{H}_2\text{O})$ [PDF# 01-078-2259].

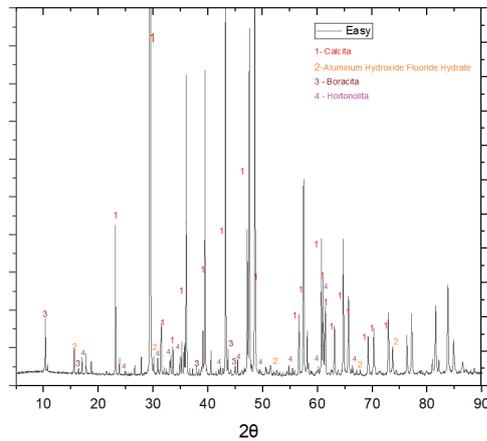


Figura 4.35 Difractograma de DRX del polvo EASY

4.4.2.5 Fluorescencia de rayos X (FRX)

En la Tabla 4.33 se muestra la composición de los óxidos metálicos determinados por FRX del compuesto Easy a partir de la formación de la perla a la temperatura de 1050°C. Se ha determinado conjuntamente el LOI. Los elementos más abundantes detectados en el material es CaO que muestra un 57,70% y un 29,83 % son pérdidas por ignición (LOI). Este material debe contener alguna especie de materia orgánica. Con respecto a los elementos minoritarios, se determinaron los siguientes óxidos metálicos: N₂O, P₂O₅ y MgO con un porcentaje de 6,01 5,16, y 0,31 % masa.

Tabla 4.33 Resumen de los valores en % masa de los óxidos estables detectados.

Óxidos	Easy % masa
CaO	57,70
N ₂ O	5,91
P ₂ O ₅	5,08
MgO	0,34
Al ₂ O ₃	0,08
SiO ₂	0,07
K ₂ O	0,05
Fe ₂ O ₃	0,04
TiO ₂	0,00
MnO	0,00
LOI	29,83

A su vez, se realizó la FRX de minoritarios mediante la formación de una pastilla completa del Easy, en la Tabla 4.34 se muestra la composición detectada en ppm.

Tabla 4.34 Resumen de los minoritarios detectados por FRX para la muestra EASY.

Elementos	EASY (ppm)	Elementos	EASY (ppm)
Sc	171,9	Br	8,3
Sr	133,4	Th	8,1
Zn	42,9	Ta	7,4
Ag	31,8	Cs	7,2
Zr	30,2	Cu	5,3
Mn	27,8	Tl	4,5
As	24,6	Yb	3,8
Cd	23,6	Y	2,4
Hf	13,2	Se	2,0
Rb	11,4	V	1,7
Cr	10,0	Mo	1,2
Nb	9,9	U	0,9
Bi	8,8	Sm	0,9

4.4.2.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)

En este apartado se expone el estudio realizado mediante SEM-EDS, para evaluar la morfología de las partículas de Easy. También se comprueba de forma semicuantitativa la composición química elemental del material.

En la Figura 4.36 se muestran las imágenes obtenidas de SEM a aumentos de a) X100 y b) X300, en aspectos generales se muestra una distribución de partícula bastante homogénea. Además, se ha realizado el análisis EDS, en c) se identifican varios elementos que podrían considerarse una combinación de diferentes especies CaO, MgO o CaCO₃, MgCaCO₃, MgCO₃, y en d) se detecta materia orgánica Na₂O o CaO, con respecto al espectro, en e) se detecta CaO O CaCO₃, en f) Na₂O o Na₂CO₃ y en g) CaCO₃ o Ca₃PO₄.

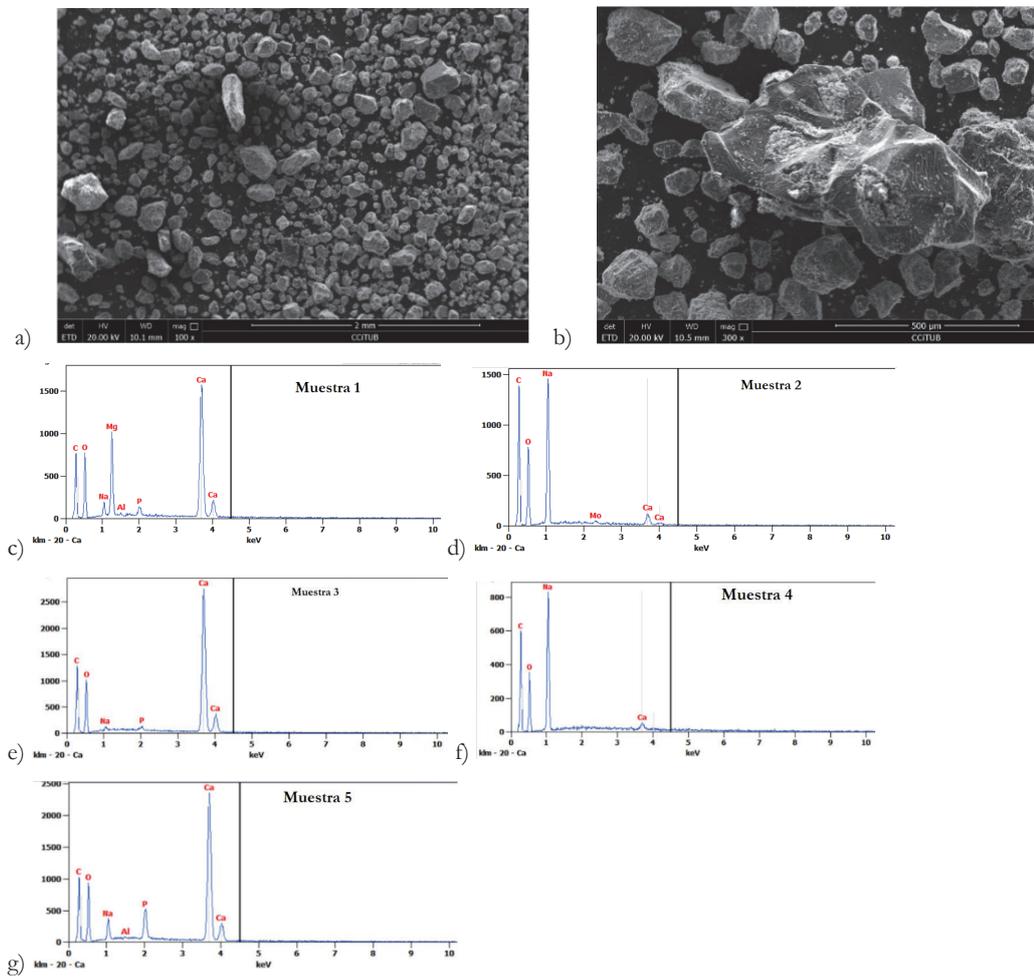


Figura 4.36 Análisis SEM-EDS de la muestra Easy, imagen a) X100 y b) X300. Análisis EDS c – g

4.4.2.7 Análisis termogravimétrico con flujo de calor (TGA-DSC)

Los resultados obtenidos de los análisis termogravimétricos del Easy se presentan en la Figura 4.37, se muestra el porcentaje de la pérdida de masa, la derivada de la pérdida de la masa y flujo de calor en función de la temperatura, realizada en atmósfera de aire. En la Tabla 4.35 se muestra el resumen de los valores obtenidos de la Figura 4.37. A la temperatura de 20-400°C se observa una pérdida de masa progresiva que no está relacionada con ningún intercambio de calor o emisión de calor. Puede que sea debido a la evaporación de aguas adheridas o de compuestos orgánicos. Alcanzando la temperatura de 400-450°C se observa una pérdida del 4,218% que está directamente relacionada con la deshidroxilación. De 450-600°C se observa una pérdida sobre el 1,878 % y una

pequeña emisión de calor. Puede que esté relacionado con la degradación de compuestos orgánicos. En el rango de temperatura de 600–800°C se produce la descarbonización y está presente en un 32,19 % de la muestra, y, por último, de una temperatura de 1100-1350°C se produce la desulfuración con un 4,334 %. La pérdida por ignición es casi del 50 % del peso de la muestra. Entre 400 y 600°C, la señal de flujo de calor es claramente exotérmica (señal azul), por ello, se confirma la presencia de algunos compuestos orgánicos que descomponen en este rango de temperaturas.

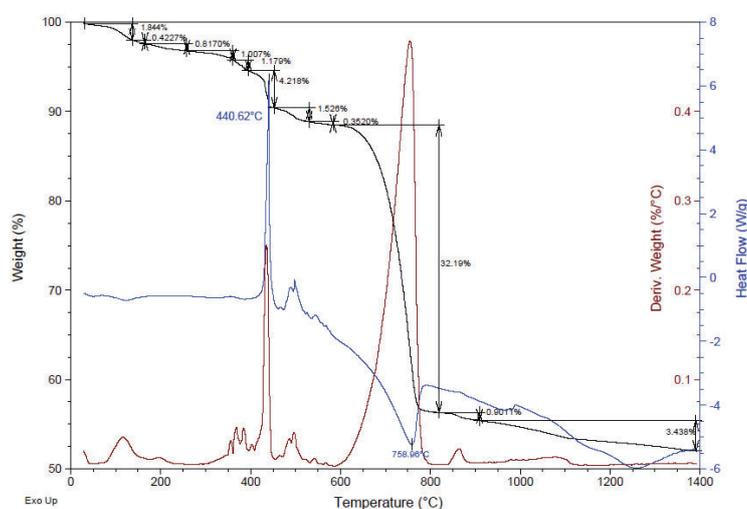


Figura 4.37 TGA-DSC en aire de la muestra Easy

Tabla 4.35 Rango de temperatura y porcentaje de pérdida de masa del TGA-DSC para EASY

Temperatura (°C)	Perdida %	Reacción	Referencias
25-400	5,3	Descomposición orgánica	
400-600	1,9	Descomposición orgánica	
600-800	32,2	Descarboxilación	[7], [8]
1100-1350	4,3	Desulfuración	[9], [10]
LOI	48,3		

4.4.2.8 Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR)

De la misma forma como se ha analizado en el Link-Evr, se ha realizado el análisis mediante espectroscopía FTIR-ATR de Easy antes y después del análisis DRX, dichos espectros quedan mostrados en la Figura 4.38 en la cual se muestra a) FTIR muestra Easy, B) FTIR muestra Easy después de DRX (Hidratada), C) Combinación entre a y b. Se puede observar en la Figura 4.38 a) aparecen señales con poca intensidad, pero al humedecerse la muestra Figura 4.38 b) se observa la formación de nuevas señales y se intensifican. En la Tabla 4.36 se muestra un resumen de las señales detectadas y qué tipo de enlace se asigna.

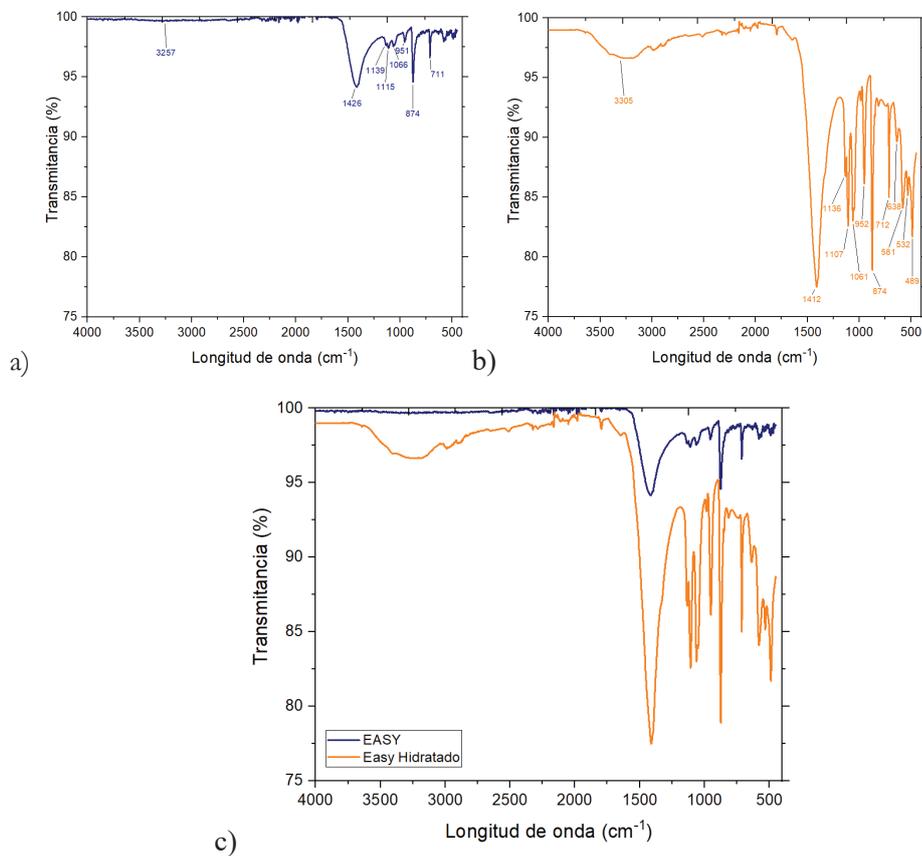


Figura 4.38 Diagrama de FTIR-ATR de la muestra Easy a), Representación FTIR-ATR de la muestra Easy Hidratado b) Comparación de ambas graficas c)

Tabla 4.36 Resultados de la interpretación de los espectros FTIR-ATR de la muestra A=EASY y B= EASY hidratado

Numero de onda (cm ⁻¹)	A	B	Asignación	Compuesto	Referencia
3305	✓	✓	H-O-H stretching	H ₂ O	[12]
1412	✓	✓	O-C-O Streching asimétrico	CaCO ₃	[27]
1136	✓	✓	V2 SO ₃	CaSO ₄	[29]
1107	✓	✓	V2 SO ₃	Anhidrita	[25]
1061	✓	✓	PO ₄		
952	✓	∅			
874	✓	✓	O-C-O out- of plane	CaCO ₃	[23]
713	✓	✓			
638	∅	✓	V ⁴ SO ₃	CaSO ₄	[29]
581	∅	✓	V ⁴ SO ₃	Anhidrita	[29]

4.4.3. Caracterización físico-químico de ADCEM

En esta sección se mencionan los resultados obtenidos del análisis del ADCEM, como se han visto en los resultados anteriores, la naturaleza de estos materiales es muy parecida y con un contenido diferente de CaO en su composición.

4.4.3.1 Distribución del tamaño de partícula (PSD)

En la Figura 4.39 se muestra el PSD de la muestra ADCEM, se puede observar que se muestra una distribución no gaussiana, es un material con diferentes granulometrías desde 2 hasta 200µm. El tamaño más pequeño detectado es de 4,65 µm, pero contiene partículas de diferentes tamaños hasta llegar un máximo de 121,8 µm. En la Tabla 4.37 se muestra la distribución D10, D50, D90 de esta distribución de tamaño de partícula.

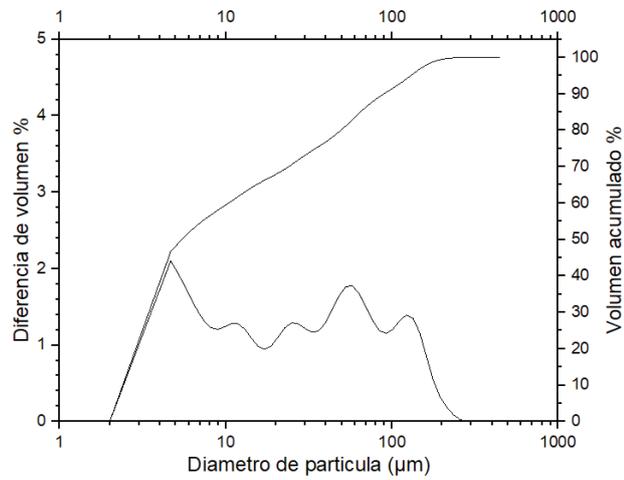


Figura 4.39 PSD del ADCEM con el porcentaje en volumen de las partículas

Tabla 4.37 Resumen estadístico de los resultados PSD ADCEM

Muestra	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
ADCEM	0,99	5,60	92,09

4.4.3.2 Superficie específica (BET)

La superficie específica del material ADCEM se refleja en la Tabla 4.38 . En los datos presentados anteriormente habíamos determinado la superficie específica del CSP ($0,77 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), CSPf ($2,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), LG-MgO ($12,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), Link-Evr ($3,52 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y Easy ($0,51 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). En el caso del ADCEM, tiene una superficie específica menor que Link-Evr pero mucho mayor con respecto a EASY.

Tabla 4.38 Resumen de los valores obtenidos por BET del ADCEM

Muestra	BET (m^2/g)
ADCEM	2,4877

4.4.3.3 Determinación del CaO Libre

De la misma forma que se ha realizado para el Link-Evr y Easy, se ha evaluado la CaO libre de ADCEM, utilizando la misma metodología descrita para Link-Evr e Easy, pero la solución de valoración se ha realizado con una concentración de HCl 2 M. El contenido de CaO Libre queda reflejado en la Tabla 4.39 donde se muestra que tiene un contenido de 35% media. Quedando un orden de contenido Link-Evr > ADCEM > Easy.

Tabla 4.39 Cal libre del ADCEM

Volumen HCl consumido	CaO Libre % Masa
6,3	36,1
6,4	34,9

4.4.3.4 Difracción de rayos X (DRX)

El difractograma de DRX del compuesto ADCEM se muestra en la Figura 4.40, se pueden observar picos muy definidos, unos altos y estrechos, y otros pequeños y anchos. La cristalinidad de los picos altos y estrechos corresponden a la anhidrita (CaSO_4) [PDF# 00-037-1496] y CaO [PDF #00-037-1497]. De forma minoritaria se ha detectado con los picos anchos, correspondientes a fases no tan cristalinas, la formación de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) [PDF #00-004-0733] que se ha generado por la humedad durante el análisis, y de forma minoritaria, la presencia de carbonato de calcio (CaCO_3) [PDF #01-081-2027]

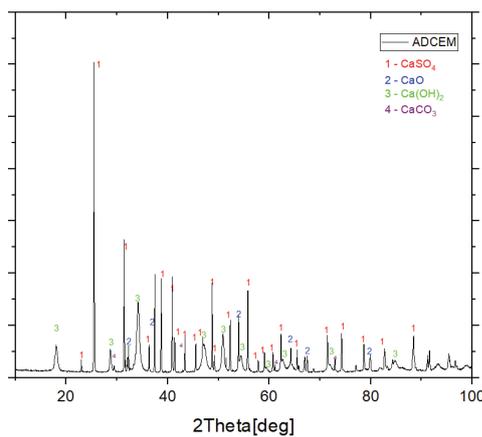


Figura 4.40 Difractograma de DRX de la muestra en polvo ADCEM

4.4.3.5 Fluorescencia de rayos X (FRX)

En la Tabla 4.40 se muestra la composición de ADCEM en los óxidos más estables y las pérdidas por ignición (LOI) analizado todo por FRX mediante la elaboración de una perla a 1050°C. Los elementos más abundantes detectados son CaO con un 78,6 % y calculado por LOI 13,66 %; estos datos quedan reflejados en la tabla.

Tabla 4.40 Composición del ADCEM en porcentaje en masa por FRX

Óxidos	ADCEM (% masa)
CaO	78,6
SiO ₂	1,0
MgO	0,5
Al ₂ O ₃	0,5
K ₂ O	0,3
Fe ₂ O ₃	0,2
Na ₂ O	0,1
P ₂ O ₅	0,0
TiO ₂	0,0
MnO	0,0
LOI	18,8

De la misma forma, se ha realizado la determinación de la composición de minoritarios mediante FRX realizando una pastilla de ADCEM, con la finalidad de concentrar al máximo la composición de estos materiales. En la Tabla 4.41 se muestra la composición en ppm de los diferentes elementos que forman parte del material. Lo que se puede observar es que los elementos más abundantes son Ba, Mn, Sc, Sr y los minoritarios, Zn, Zr, Ag, Cd, As, Rb, Y, Hf, Cu, Nb y V.

Tabla 4.41 Composición del ADCEM mediante FRX estudiando los minoritarios en ppm

Elementos	ADCEM (ppm)	Elementos	ADCEM (ppm)
Ba	177,2	Nb	10,2
Mn	148,6	V	10,0
Sc	124,4	Bi	8,1
Sr	122,2	Yb	8,1
Zn	42,9	Th	6,8
Zr	32,5	Br	6,5
Ag	25,2	Cs	4,5
Cd	19,7	Tl	3,3
As	17,3	Pb	2,3
Rb	17,1	Mo	1,0
Y	16,7	Se	1,0
Hf	12,2	U	0,7
Cu	10,5	Ta	0,4

4.4.3.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)

En la Figura 4.41 se muestran las imágenes tomadas por SEM y análisis por EDS de diferentes partículas. En la imagen a) se observa que la morfología de las partículas de ADCEM es heterogénea para un aumento de X568, hay partículas más grandes con respecto a otras. También se puede detectar una distinción de intensidad de la señal, que está relacionado directamente la intensidad del “brillo” con respecto a la masa atómica. Al realizar el análisis mediante EDS se pueden diferenciar entre las muestras 1, 3 y 4. En la muestra 1 se puede observar los elementos Ca, S, O que podrían corresponder a (CaSO₄) o (CaO), en la muestra 3 CaO y en la muestra 4 mezcla entre silicato y aluminatos.

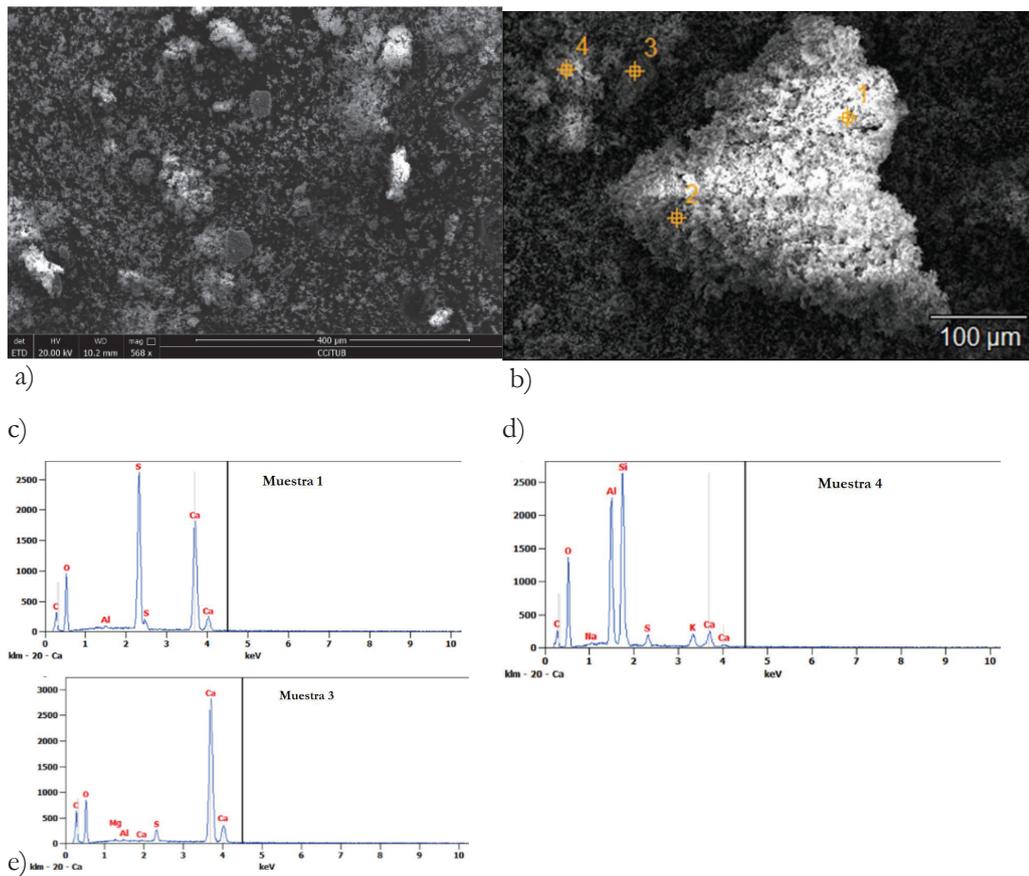


Figura 4.41 Micrografía SEM a x568 aumentos del ADCEM y microanálisis EDS c-e

4.4.3.7 Análisis termogravimétrico con flujo de calor (TGA-DSC)

El resultado termogravimétrico del ADCEM se muestran en la Figura 4.42 en la cual se muestran el porcentaje de masa que ha ido perdiendo la muestra, la derivada de la pérdida de masa y el flujo de calor con respecto la temperatura en atmosfera de aire. En la

Tabla 4.42 se muestra la recopilación de datos mostrados en la Figura 4.42 con respecto el rango de temperaturas en función de la reacción que tiene lugar y el porcentaje de masa que se ha perdido. A la temperatura de 80-90°C se produce la pérdida de las aguas adsorbidas en la superficie del material por la atmósfera. A este rango de temperatura 125-250°C podría estar relacionado con la descomposición de alguna sustancia orgánica, en concreto se podría decir que corresponde a la 2,2-Dimetil-1,3-propanodiol que está presente dentro de las especificaciones del material (en Anexo). A la temperatura de 350-

450°C se produce la deshidroxilación de los grupos hidróxidos de algunas sustancias. A la temperatura de 475–700°C se produce la descarbonización y a la temperatura comprendida entre 1100-1400°C se produce la descomposición del CaSO₄.

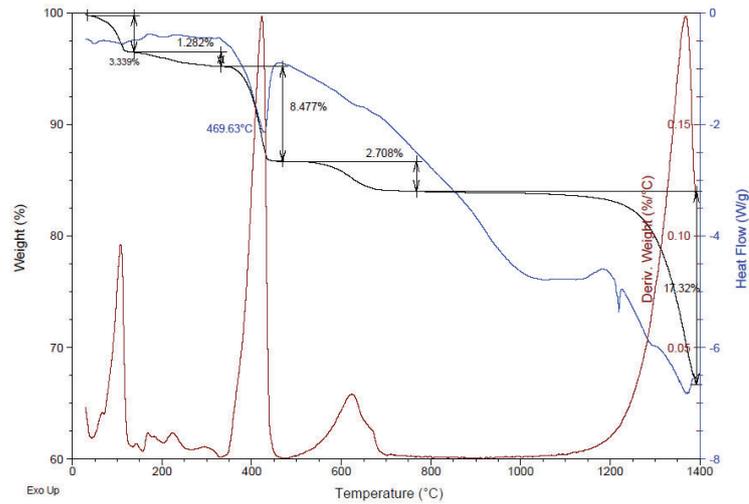


Figura 4.42 Representación TGA-DSC del ADCEM realizado en atmosfera de aire con 10°C·min⁻¹

Tabla 4.42 Resumen del rango de temperatura y porcentaje de pérdida de masa del TGA-DSC para el ADCEM

Temperatura °C	Peso %	Reacción	Referencia
80-90	3,3	Deshidratación H ₂ O	[24]
125-250	1,3	Descomposición orgánica	
350-450	8,5	Deshidroxilación CaOH ₂	[24]
475-700	2,7	Des-Carbonatación CaCO ₃	[2], [19], [20]
1100-1400	17,3	Descomposición CaSO ₃	[2], [17], [20]
LOI:	33,1		

4.4.3.8 Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR)

El espectro FTIR-ATR de ADCEM se muestra en la Figura 4.43 en la cual se muestra a) FTIR muestra ADCEM, b) FTIR muestra ADECM después del análisis DRX y C) Combinación entre a y b. Además, se muestra un resumen de las señales identificadas en la Tabla 4.43 .

Lo que se puede observar en la Figura 4.43 a) son las señales características de CaOH_2 , un poco de CaCO_3 y una gran intensidad de CaSO_4 . Después de hidratarse la muestra, lo que se observa es un incremento de las señales para las especies CaOH_2 y CaCO_3 .

De la misma forma que se había identificado en las especificaciones del ADCEM en la PSD no se observa presencia de **2,2-Dimetil-1,3-propanodiol** [30]

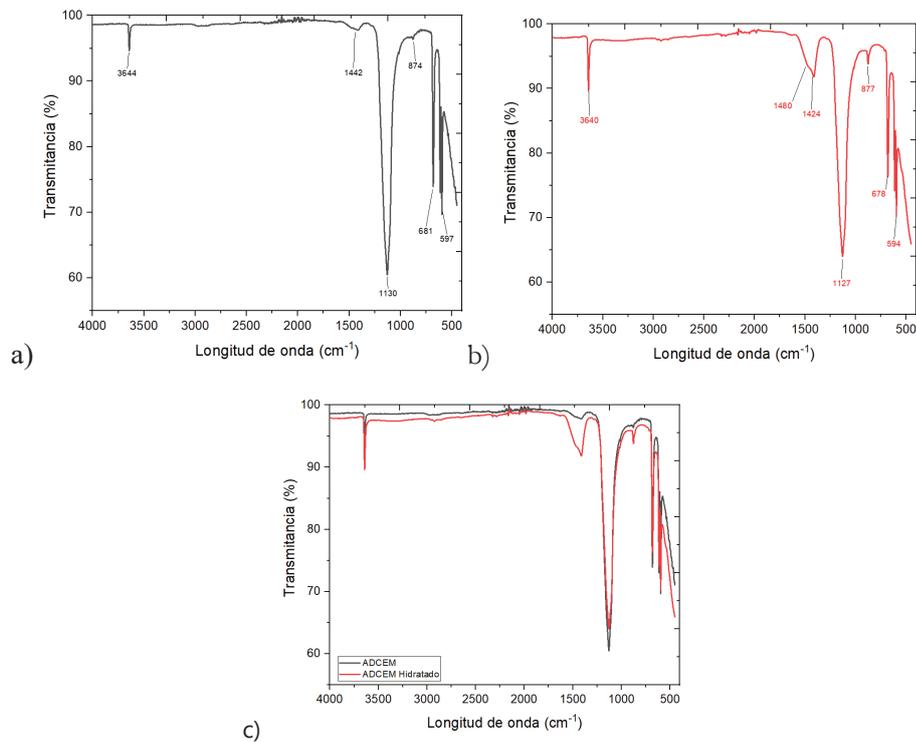


Figura 4.43 Diagrama de FTIR-ATR muestra ADCEM a), FTIR-ATR de la muestra ADCEM hidratada B) y FTIR-ATR comparación de ambas gráficas.

Tabla 4.43 Resultados de la identificadas por FTIR de A=ADCEM y B=ADCEM hidratada

Numero de onda (cm ⁻¹)	A	B	Asignación	Compuesto	Referencia
3640	✓	✓	Agua H-O-H stretching	Ca(OH) ₂	[22]
1480	∅	✓	O-C-O Streching asimétrico	CaCO ₃	[31]
1424	✓	✓	O-C-O Streching asimétrico	CaCO ₃	[31]
1127	✓	✓	V ₃ SO ₄ ²⁻ Streching asimétrico	SO ₄	[29]
877	✓	✓	Out-plane vending CO ₂	CaCO ₃	[31]
678	✓	✓	V ₄ -SO ₄ ²⁻		
594	✓	✓	Si-O-Si	SiO ₂	[12]

4.5 Referencias

- [1] J. Giro-Paloma, A. Maldonado-Alameda, A. Alfocea-Roig, J. Mañosa, J. M. Chimenos, and J. Formosa, “Preliminary study of new sustainable, alkali-activated cements using the residual fraction of the glass cullet recycling as precursor,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 11, no. 8, Apr. 2021, doi: [10.3390/app11083528](https://doi.org/10.3390/app11083528).
- [2] A. Sergio Huete Hernández and J. Formosa Mitjans Josep Maria Chimenos Ribera, “Desarrollo de micro-morteros de cemento de fosfato de magnesio formulados con sub-productos y residuos industriales. 2023”
- [3] J. Giro-Paloma, C. Barreneche, A. Maldonado-Alameda, M. Royo, J. Formosa, A. I. Fernández and J. M. Chimenos, “Alkali-activated cements for TES materials in buildings’ envelops formulated with glass cullet recycling waste and microencapsulated phase change materials,” *Materials*, vol. 12, no. 13, Jul. 2019, doi: [10.3390/ma12132144](https://doi.org/10.3390/ma12132144).
- [4] “UNE-EN 196-1 Métodos de ensayos de Cementos. Parte 1: Determinación de resistencias, *Aenor* 2018.
- [5] P. Sikora, A. Augustyniak, K. Cendrowski, E. Horszczaruk, T. Rucinska, P. Nawrotek and E. Mijowska, “Characterization of mechanical and bactericidal properties of cement mortars containing waste glass aggregate and nanomaterials,” *Materials*, vol. 9, no. 8, Aug. 2016, doi: [10.3390/ma9080701](https://doi.org/10.3390/ma9080701).
- [6] J. Gupta, A. S. Jethoo, and P. V. Ramana, “Valorization of soda lime glass in cement sand matrix,” in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2021, pp. 1230–1238. doi: [10.1016/j.matpr.2021.06.295](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.295).
- [7] C. B. C. S. Alvarenga, O. M. Heiderick, T. A. Couto, P. R. Cetlin, R. B. C. Sales, and M. T. P. Aguilar, “Influence of soda-lime waste glass microparticles on workability and thermal properties of portland cement compounds,” *Materiales de Construcción*, vol. 69, no. 335, 2019, doi: [10.3989/mc.2019.05818](https://doi.org/10.3989/mc.2019.05818).
- [8] M. Mhadhbi, “Modelling of the High-Energy Ball Milling Process,” *Advances in Materials Physics and Chemistry*, vol. 11, no. 01, pp. 31–44, 2021, doi: [10.4236/ampc.2021.111004](https://doi.org/10.4236/ampc.2021.111004).
- [9] I. Ismail, M. Hashim, K. Amin Matori, R. Alias, and J. Hassan, “Milling time and BPR dependence on permeability and losses of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized via mechanical alloying process,” *J Magn Magn Mater*, vol. 323, no. 11, pp. 1470–1476, Jun. 2011, doi: [10.1016/j.jmmm.2011.01.002](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.01.002).
- [10] P. Kuziora, M. Wszyńska, M. Polanski, and J. Bystrzycki, “Why the ball to powder ratio (BPR) is insufficient for describing the mechanical ball milling process,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 18, pp. 9883–9887, Jun. 2014, doi: [10.1016/j.ijhydene.2014.03.009](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.009).
- [11] A. Mehta and D. K. Ashish, “Silica fume and waste glass in cement concrete production: A review,” May 01, 2020, *Elsevier Ltd*. doi: [10.1016/j.jobe.2019.100888](https://doi.org/10.1016/j.jobe.2019.100888).

- [12] M. T. Carrasco, “Reutilización de residuos vítreos urbanos e industriales en la fabricación de cementos alcalinos. Activación, comportamiento y durabilidad,” 2015. Accessed: Sep. 19, 2023. [Online]. Available: <https://repositorio.uam.es/handle/10486/670399>
- [13] Y. Sumra, S. Payam, and I. Zainah, “The pH of Cement-based Materials: A Review,” Oct. 01, 2020, *Wuhan Ligong Daxue*. doi: [10.1007/s11595-020-2337-y](https://doi.org/10.1007/s11595-020-2337-y).
- [14] A. Pallagi, A. Tasi, A. Gácsi, M. Csáti, I. Pálkó, G. Peintler and P. Sipos “The solubility of Ca(OH)₂ in extremely concentrated NaOH solutions at 25°C,” *Central European Journal of Chemistry*, vol. 10, no. 2, pp. 332–337, Apr. 2012, doi: [10.2478/s11532-011-0145-0](https://doi.org/10.2478/s11532-011-0145-0).
- [15] “UNE-EN 12457-4” Caracterización de residuos, Liciviación, Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos, Parte 2: Ensayo por lotes de una etapa para una relación líquido-sólido de 10 l/kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 4 mm (con o sin reducción de tamaño), *Aenor*
- [16] N. José, H. Ahmed, B. Miguel, E. Luís, and de B. Jorge, “Magnesia (Mgo) production and characterization, and its influence on the performance of cementitious materials: A review,” 2020. doi: [10.3390/ma13214752](https://doi.org/10.3390/ma13214752).
- [17] Joan Formosa Mitjans, “Formulaciones de nuevos morteros y cementos especiales basadas en supproductos de magnesio.” 2012
- [18] A. Kondo, R. Kurosawa, J. Ryu, M. Matsuoka, and M. Takeuchi, “Investigation on the Mechanisms of Mg(OH)₂ Dehydration and MgO Hydration by Near-Infrared Spectroscopy,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, no. 20, pp. 10937–10947, May 2021, doi: [10.1021/acs.jpcc.1c01470](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01470).
- [19] R. del Valle-Zermeño, J. Giro-Paloma, J. Formosa, and J. M. Chimenos, “Low-grade magnesium oxide by-products for environmental solutions: Characterization and geochemical performance,” *J Geochem Explor*, vol. 152, pp. 134–144, May 2015, doi: [10.1016/j.gexplo.2015.02.007](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.02.007).
- [20] M. M. H. Al Omari, I. S. Rashid, N. A. Qinna, A. M. Jaber, and A. A. Badwan, “Calcium Carbonate,” in *Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology*, vol. 41, Academic Press Inc., 2016, pp. 31–132. doi: [10.1016/bs.podrm.2015.11.003](https://doi.org/10.1016/bs.podrm.2015.11.003).
- [21] C. A. Strydom, E. M. Groenewald, and J. H. Potgieter, “Thermogravimetric studies of the synthesis of CaS from gypsum, CaSO₄·2H₂O and phosphogypsum” 1997. doi: [10.1007/BF01983709](https://doi.org/10.1007/BF01983709)
- [22] F. Ovalles, M. Galignani, R. Rondón, M. R. Brunetto, and R. Luna, “Determination of Sulphate for Measuring Magnesium Sulphate in Pharmaceuticals by Flow Analysis-Fourier Transforms Infrared Spectroscopy,” *Original Article*, vol. 28, no. 2, pp. 173–82, 2009.
- [23] “UNE 80243:2014” Métodos de ensayo de Cementos. Análisis químico. Determinación del óxido de calcio libre. Método del etilenglicol. *Aenor*

- [24] V. K. Vadivel, H. Cikurel, and H. Mamane, “Removal of Indigo Dye by $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ Composites and Resource Recovery,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 60, no. 28, pp. 10312–10318, Jul. 2021, doi: [10.1021/acs.iecr.1c01206](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01206).
- [25] B. S. Gonidanga, D. Njoya, G. Lecomte-Nana, and D. Njopwouo, “Phase Transformation, Technological Properties and Microstructure of Fired Products Based on Clay-Dolomite Mixtures,” *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, vol. 07, no. 11, pp. 1–14, 2019, doi: [10.4236/msce.2019.711001](https://doi.org/10.4236/msce.2019.711001).
- [26] M. A. Trezza and A. E. Lavat, “Analysis of the system $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ by FT-IR spectroscopy” *Cement and Concrete Research*, 2021, vol. 31, no 6, p. 869-872. doi: [10.1016/S0008-8846\(01\)00502-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00502-6)
- [27] T. C. Dotta, L. Hayann, L. A. Almeida, L. F. B. Nogueira, M. M. Arnez, R. Castelo, A. F. B. Cassiano, G. Faria, M. Martelli-Tosi, M. Bottini, P. Ciancaglini, A. B. C. E. B. Catirse and A. P. Ramos, “Strontium Carbonate and Strontium-Substituted Calcium Carbonate Nanoparticles Form Protective Deposits on Dentin Surface and Enhance Human Dental Pulp Stem Cells Mineralization,” *J Funct Biomater*, vol. 13, no. 4, Dec. 2022, doi: [10.3390/jfb13040250](https://doi.org/10.3390/jfb13040250).
- [28] K. Abdellaoui, D. Bedghiou, and A. Boumaza, “Comparative study of thermal and compositional properties of Ain M'lila dolomite, CaCO_3 , and MgCO_3 using TG and FTIR analyses,” *Journal of Advanced Research in Science and Technology*, 2020, Accessed: Sep. 28, 2023. [Online]. Available: <https://www.asjp.cerist.dz/en/downArticle/112/7/1/112629>
- [29] P. S. R. Prasad, V. K. Chaitanya, K. S. Prasad, and D. N. Rao, “Direct formation of the $\gamma\text{-CaSO}_4$ phase in dehydration process of gypsum: In situ FTIR study,” *American Mineralogist*, vol. 90, no. 4, pp. 672–678, 2005, doi: [10.2138/am.2005.1742](https://doi.org/10.2138/am.2005.1742).
- [30] “2,2-Dimetil-1,3-propanodiol ”, Accessed: Sep. 29, 2023. [Online]. Available: <https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/landingpage?sdbno=2229>
- [31] E. Loftus, K. Rogers, and J. Lee-Thorp, “A simple method to establish calcite: Aragonite ratios in archaeological mollusc shells,” *J Quat Sci*, vol. 30, no. 8, pp. 731–735, Nov. 2015, doi: [10.1002/jqs.2819](https://doi.org/10.1002/jqs.2819).

Capítulo 5

Pastas de cementos



5. Pastas de cementos

A continuación, después de definir y caracterizar química-físicamente los materiales secundarios y los productos base óxido de calcio como aditivos expansivos, se mostrarán los resultados obtenidos en la campaña experimental de las pastas de cementos. La estrategia de la investigación es utilizar estos materiales como aditivos disminuyendo así parte del cemento que se necesita para alcanzar las mismas propiedades. Por consiguiente, en este capítulo se detalla la investigación tomada para el desarrollo de las formulaciones de pastas de cementos con los diferentes materiales propuestos LG-MgO, CSP, CSPf, mezcla de LG-MgO con CSP, LG-MgO con CSPf y los aditivos base óxido de calcio en diferentes tipos de cementos.

5.1 Materias primas

5.1.1. Cementos:

Los cementos utilizados durante la realización de la campaña experimental corresponden a: i) Cemento I SUPER-DRAGON (OPC, CEM I 52,5 R) y ii) Cemento DRAGON B-L (CEM II 32,5 N). de Ciments Molins Industrial, S.A. Ambos cumplen con las especificaciones reflejadas en la normativa del cemento UNE-EN-196 [1]. Además, las especificaciones técnicas proporcionadas por la empresa quedan reflejadas en el anexo.

5.1.2 Agua

El agua utilizada para la realización de las pastas es agua desionizada del sistema de filtrado y purificación de la red de suministro facilitado por la Universitat de Barcelona que cumple con las especificaciones descritas por la norma correspondiente.

5.1.3. Aditivos utilizados

Los materiales utilizados como aditivos son todos aquellos descritos detalladamente en el Capítulo 4: i) el subproducto industrial LG-MgO y el residuo urbano de CSP que ha sido procesado con molino de bolas LEBM ii) CSP y el procesado mediante HEBM iii) CSPf y, por último, aditivos procedentes del sector de la construcción como compensadores de retracción: iv) EASY de la empresa Cryso, v) ADCEM de la empresa Cryso y vi) Link-evr de la empresa Cales de Pachs

Por otro lado, se ha utilizado superplastificante BASF 5038 en las mezclas TAM-air para estudiar cómo influye la aditivación de los materiales modificadores de fluidez en los aditivos planteados con respecto a los demás aditivos. La descripción del aditivo superplastificante queda expuesta en los anexos.

5.2 Diseño experimental

5.2.1 Dosificación y preparación:

En la Tabla 5.1 y 5.2 se muestran las mezclas de pastas de cementos preparadas para evaluar las propiedades mecánicas. Dicha tabla está dividida en función el tipo de cemento (CEM I y/o CEM II), así como de los distintos aditivos (ver acrónimos utilizados a pie de tabla) y de combinaciones de estos. Asimismo, se muestra la relación de agua/cemento (A/C) 0,35; 0,40; 0,45 empleada en cada formulación, y la cantidad de material empleado en cada caso.

Se prepararon triplicados de probetas de 40x40x160 mm en moldes de poliestirén. Una vez preparadas las mezclas de cementos como se describe más adelante, los moldes se vibraron durante 1 min con mesa vibradora convencional de hormigón y se conservaron a 25°C y 95% H.R en el laboratorio (cubriéndolas con un plástico y dejando un recipiente con agua) 24h, posteriormente las probetas se desmoldearon y se almacenaron en la cámara climática a 25°C y 95% H.R hasta los 28D. Nótese que la referencia indicada como B en la tabla corresponde a la pasta de cemento sin aditivos, es decir, el blanco de referencia.

Por otro lado, en la Tabla 5.3 se muestran las mezclas de pastas de cementos preparadas para el estudio por calorimetría de isotérmica de inducción (CII). En esta tabla se muestran las diferentes pastas de cementos preparadas con diferentes tipos de cemento (CEM I y CEM II) y la adición de los diferentes aditivos utilizados y la combinación entre estos (ver acrónimos utilizados a pie de tabla) en porcentaje en peso (% weight (wt)) para una misma relación A/C 0,4 y la adición de superplastificante.

Tabla 5.1 Dosificaciones de las pastas de CEM I a diferentes A/C

Referencia	CEM I (g)	Aditivo % wt						Agua (g)	A/C
		M	C	Cf	E	A	L		
I-B-0,35	1500								
I-M-(5%)-0,35		5							
I-C-(5%)-0,35			5						
I-Cf-(5%)-0,35				5					
I-MC-(5%)-0,35	1425	2,5	2,5				525	0,35	
I-MCf-(5%)-0,35		2,5		2,5					
I-E-(5%)-0,35					5				
I-A-(5%)-0,35						5			
I-L-(5%)-0,35								5	
I-B-0,40	1500								
I-M-(5%)-0,40		5							
I-C-(5%)-0,40			5						
I-Cf-(5%)-0,40				5					
I-MC-(5%)-0,40	1425	2,5	2,5				600	0,40	
I-MCf-(5%)-0,40		2,5		2,5					
I-E-(5%)-0,40					5				
I-A-(5%)-0,40						5			
I-L-(5%)-0,40								5	
I-B-0,45	1500								
I-M-(5%)-0,45		5							
I-C-(5%)-0,45			5						
I-Cf-(5%)-0,45				5					
I-MC-(5%)-0,45	1425	2,5	2,5				675	0,45	
I-MCf-(5%)-0,45		2,5		2,5					
I-E(5%)-0,45					5				
I-A-(5%)-0,45						5			
I-L-(5%)-0,45								5	

M= LG-MgO, C = CSP LEBM, Cf= CSP HEBM, MC = LG-MgO + CSP LEBM, MCf = LG-MgO + CSP HEBM, E = Easy, A = ADECM, L = Link-ever

Tabla 5.2 Dosificaciones de las pastas de CEM II a diferentes relaciones A/C

Referencia	CEM II (g)	Aditivo % wt						Agua (g)	A/C
		M	C	Cf	E	A	L		
II-B-0,35	1500								
II-M-(5%)-0,35		5							
II-C-(5%)-0,35			5						
II-Cf-(5%)-0,35				5					
II-MC-(5%)-0,35	1425	2,5	2,5				525	0,35	
II-MCf-(5%)-0,35		2,5		2,5					
II-E-(5%)-0,35					5				
II-A-(5%)-0,35						5			
II-L-(5%)-0,35								5	
II-B-0,40	1500								
II-M-(5%)-0,40		5							
II-C-(5%)-0,40			5						
II-Cf-(5%)-0,40				5					
II-MC-(5%)-0,40	1425	2,5	2,5				600	0,40	
II-MCf-(5%)-0,40		2,5		2,5					
II-E-(5%)-0,40					5				
II-A-(5%)-0,40						5			
II-L-(5%)-0,40								5	
II-B-0,45	1500								
II-M-(5%)-0,45		5							
II-C-(5%)-0,45			5						
II-Cf-(5%)-0,45				5					
II-MC-(5%)-0,45	1425	2,5	2,5				675	0,45	
II-MCf-(5%)-0,45		2,5		2,5					
II-E-(5%)-0,45					5				
II-A-(5%)-0,45						5			
II-L-(5%)-0,45								5	

M= LG-MgO, C = CSP LEBM, Cf= CSP HEBM, MC = LG-MgO + CSP LEBM, MCf = LG-MgO + CSP HEBM,
E = Easy, A = ADECM, L = Link-ever

Tabla 5.3 Dosificaciones de las pastas de CEM I y CEM II preparadas para CII y TGA

Referencia	Cemento (g)	Aditivo % wt			SP (% wt)	A/C
		M	C	Cf		
I-B-0,4	40					
I-M-(5%)-0,4		5				
I-C-(5%)-0,4			5			
I-Cf-(5%)-0,4	38			5	0	0,40
I-MC-(5%)-0,4		2,5	2,5			
I-MCf-(5%)-0,4		2,5		2,5		
I-B-0,4-SP	40					
I-M-(5%)-0,4-SP		5				
I-C-(5%)-0,4-SP			5			
I-Cf-(5%)-0,4-SP	38			5	0,11	0,40
I-MC-(5%)-0,4-SP		2,5	2,5			
I-MCf-(5%)-0,4-SP		2,5		2,5		
II-B-0,40	40					
II-M-(5%)-0,40		5				
II-C-(5%)-0,40			5			
II-Cf-(5%)-0,40	38			5	0	0,40
II-MC-(5%)-0,40		2,5	2,5			
II-MCf-(5%)-0,40		2,5		2,5		
II-B-0,4-SP	40					
II-M-(5%)-0,4-SP		5				
II-C-(5%)-0,4-SP			5			
II-Cf-(5%)-0,4-SP	38			5	0,11	0,4
II-MC-(5%)-0,4-SP		2,5	2,5			
II-MCf-(5%)-0,4-SP		2,5		2,5		
I-M-(10%)-0,4		10				
I-C-(10%)-0,4	38		10		0	0,4
I-Cf-(10%)-0,4				10		
I-M-(10%)-0,4-SP		10				
I-C-(10%)-0,4-SP	38		10		0,11	0,4
I-Cf-(10%)-0,4-SP				10		
II-M-(10%)-0,40	38	10			0	0,4

II-C-(10%)-0,40		10			
II-Cf-(10%)-0,40			10	0	0,4
II-M-(10%)-0,4-SP		10			
II-C-(10%)-0,4-SP	38		10	0,11	0,4
II-Cf-(10%)-0,4-SP			10		
I-M-(15%)-0,4		15			
I-C-(15%)-0,4	38		15	0	0,4
I-Cf-(15%)-0,4			15		
I-M-(15%)-0,4-SP		15			
I-C-(15%)-0,4-SP	38		15	0,11	0,4
I-Cf-(15%)-0,4-SP			15		
II-M-(15%)-0,40		15			
II-C-(15%)-0,40	38		15	0	0,4
II-Cf-(15%)-0,40			15		
II-M-(15%)-0,4-SP		15			
II-C-(15%)-0,4-SP	38		15	0,11	0,4
II-Cf-(15%)-0,4-SP			15		
I-M-(20%)-0,4		20			
I-C-(20%)-0,4	38		20	0	0,4
I-Cf-(20%)-0,4			20		
I-M-(20%)-0,4-SP		20			
I-C-(20%)-0,4-SP	38		20	0,11	0,4
I-Cf-(20%)-0,4-SP			20		
II-M-(20%)-0,40		20			
II-C-(20%)-0,40	38		20	0	0,4
II-Cf-(20%)-0,40			20		
II-M-(20%)-0,4-SP		20			
II-C-(20%)-0,4-SP	38		20	0,11	0,4
II-Cf-(20%)-0,4-SP			20		

M= LG-MgO, C = CSP LEBM, Cf= CSP HEBM, MC = LG-MgO + CSP LEBM, MCf = LG-MgO + CSP HEBM, E = Easy, A = ADECM, L = Link-ever

5.2.2 Caracterización mecánica y estructural de las pastas de cementos

Para poder describir detalladamente las pastas y el efecto que tiene la incorporación de los aditivos compensadores de retracción se realizó un estudio exhaustivo mediante las técnicas de caracterización o metodologías descritas en la Tabla 5.4. En la tabla se muestra una clasificación en función del estado de la pasta, fresco o endurecido, así como las técnicas y equipos de caracterización utilizados para cada caso.

Tabla 5.4 Listado de técnicas y equipos utilizados para la caracterización de las pastas de cementos.

Estado pasta	Técnica	Acrónimo	Descripción	Equipo
Fresco	Calorimetría Isotérmica de Inducción	CII	Análisis del calor emitido de las reacciones de hidratación de la pasta de cemento	TAM-Air de TA instruments
	Ensayo a compresión	CS	Evaluación de las resistencias a compresión con módulo de ensayo de 40x40 mm	Máquina universal de ensayos Incotecnic MULTI-R1 (MUTC-200)
	Ensayo a Flexión	FS	Evaluación de las resistencias a flexión con módulo de ensayo de 3 puntos.	Máquina universal de ensayos Incotecnic MULTI-R1 (MUTC-200)
	Difracción de rayos X	DRX	Análisis de las fases cristalinas de las muestras en polvo	Difractómetro PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha1
Endurecido	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier-Reflectancia total atenuada	FT-IR-ATR	Análisis de los enlaces formados después de la hidratación	PerkinElmer Spectrum two
	Microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de energía dispersiva	SEM-EDS	Estudio morfológico y análisis elemental	JEOL JSM-6510 y Quanta 200 FEI
	Análisis termogravimétrico	TGA	Determinación de las pérdidas de masas producidas en función de la temperatura	TGA 550 TA instruments

5.2.2.1 Calorimetría isotérmica de inducción (CII)

El equipo de calorimetría isotérmica de inducción es un equipo de medición que registra el flujo de calor de una muestra mientras reacciona, pero en el caso de esta investigación, se ha utilizado para evaluar el flujo de calor de las reacciones de hidratación de la pasta de cemento a una temperatura constante. El equipo empleado es el TAM-Air de TA Instruments (mostrado en la Figura 5.1) y permite determinar el flujo de calor en función del tiempo.

El procedimiento para realizar este estudio en pastas de cementos, consistió en la preparación de las mezclas de pasta de cemento en el laboratorio mediante un motor rotatorio de palas 3,5 min a 200 rpm. Aproximadamente, unos 4g de pasta en estado fresco se introdujeron en los viales de plástico específicos para el uso del equipo empleando una jeringa de 2 cm³. Como muestra de referencia se utilizó sílice con calor específico de 0,75 J/kg invariable en un rango de temperatura elevado. El equipo de TAM-Air se programó a una temperatura de 30 °C y un tiempo de normalización de la línea base de 45 min en todos los experimentos realizados. Se ha tomado el criterio de establecer la temperatura de curado a 30°C porque en la literatura se ha demostrado que, al modificar dicha temperatura, también influye proporcionalmente al flujo de calor de hidratación de la pasta [2], [3]. Este hecho queda reflejado en la Figura 5.2 a) y es debido a varios factores, 1) La energía inicial de los reactivos es mayor y en consecuencia se produce una aceleración de la reactividad, 2) El grado de difusión de las sustancias es más elevada como se describe por la ley de Fick, 3) los equilibrios del medio cementante se modifican con la temperatura afectando significativamente a la recristalización, nucleación y solubilización de las especies hidratadas. [4]. Por otro lado, en la Figura 5.2 b) se representa la influencia de las diferentes especies químicas presentes en el proceso de hidratación del cemento que contribuyen en la formación del perfil del flujo de calor de un CEM I.



Figura 5.1 Equipo TAM-Air

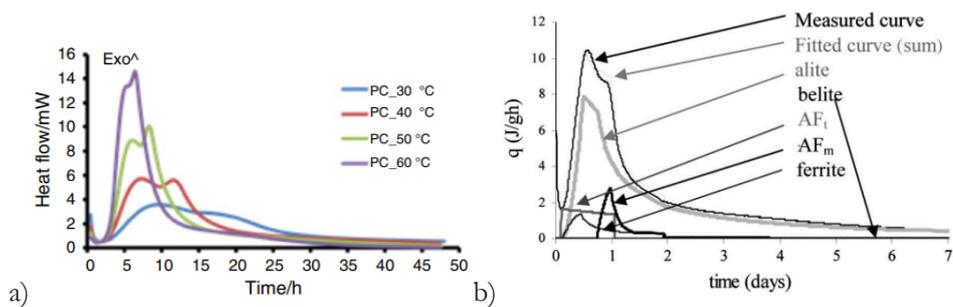


Figura 5.2 a) Flujo de calor de hidratación de la pasta de cementos a diferentes temperaturas. b) flujo de para cada uno de los componentes que constituye el cemento [2], [5]

5.2.2.2 Ensayos Mecánicos

En esta tesis se ha utilizado el equipo de ensayo universal Incotecnic Multi-R1 que permite realizar, entre otros, ensayos de flexión de pastas de cementos y morteros, así como ensayos de compresión, ambos bajo la normativa UNE-EN- 196-1 [1].

5.2.2.2.1 Ensayo a flexión

Para poder evaluar los materiales de construcción mediante ensayo a flexión se ha utilizado un módulo de ensayo normalizado por la UNE-EN 196-1.[1] En la Figura 5.3 a) se muestra un esquema de las especificaciones del módulo de ensayo a flexión. Este módulo es un dispositivo que permite exponer la muestra de ensayo sobre tres puntos, dos puntos separados a una distancia de 100mm entre soportes externos y un eje móvil central que aplica la fuerza entre los dos primeros soportes a la velocidad de ensayo especificada de 5 kg/s. La muestra resultante del ensayo a flexión 40x40x160mm se puede utilizar para los ensayos de compresión.

5.2.2.2.2 Ensayos a compresión

Para poder evaluar los materiales de construcción mediante ensayo a compresión se ha utilizado un módulo de ensayo normalizado por UNE-EN 196-1 [1]. En la Figura 5.3 a) y b) se muestran los dispositivos empleados para el ensayo de flexión y el ensayo de compresión.

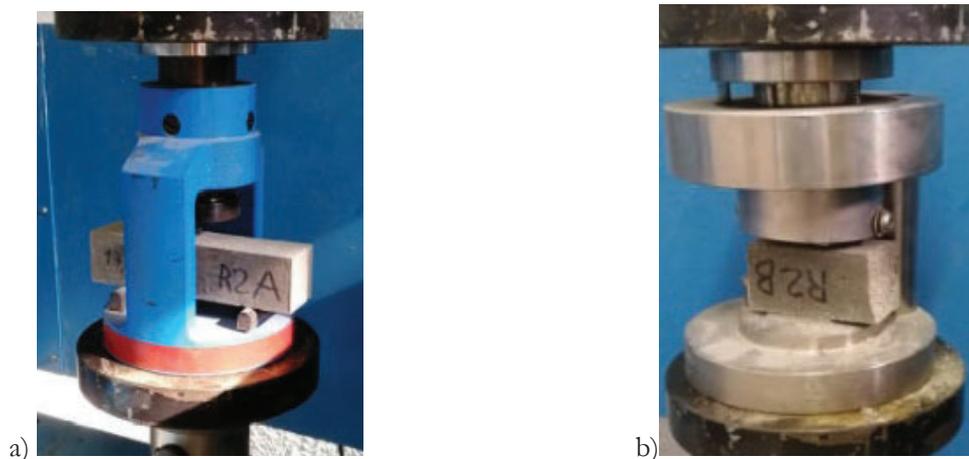


Figura 5.3 Módulo de ensayos mecánicos a) flexión y b) compresión

Destacar que el material resultante del ensayo a compresión fue conservado para su posterior caracterización mediante distintas técnicas: DRX, FT-IR, SEM-EDS, TGA.

5.2.2.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X en polvo es una técnica que se ha utilizado en el capítulo anterior como un método para identificar las estructuras y fases cristalinas de un material de estudio mediante patrones de referencia descritos en la bibliografía.

5.2.2.4 FT-IR – ATR

La espectroscopia infrarroja es una técnica no destructiva que se ha utilizado como método de identificación de sustancias a partir de la vibración producida por los heteroátomos mediante la absorción de frecuencias en el espectro de infrarrojo, entre $4000\text{--}500\text{cm}^{-1}$ de longitud de onda. Con la peculiaridad de ser utilizada mediante el sistema de la reflectancia total atenuada. Los espectros se obtuvieron mediante un espectrómetro FT-IR-ATR PerkinElmer® Spectrum Two (Promedio de barrido de 32 con 4 cm^{-1} de resolución).

5.2.2.5 SEM-EDS

La microscopia de barrido electrónico (SEM) acoplado con espectroscopia de energía dispersada es una técnica no destructiva que permite visualizar mediante un haz de electrones la superficie de la muestra. La energía del haz de electrones sobre la mezcla permite evaluar el contorno y la superficie de forma topográfica de la muestra electrones secundarios (SE) o electrones retrodispersados (BSE) con mayor energía, que permite identificar diferentes elementos en función de su núcleo electrónico de gran densidad o baja densidad con una escala de grises de la superficie del material. Al estar acoplado a espectroscopia de energía dispersada la técnica permite identificar la composición elemental de un punto en concreto (volumen pequeño; suele ser de $\sim 80\mu\text{m}$ de diámetro). Se realizó dichos análisis mediante FESEM JEOL J-7100.

5.2.2.6. TGA

El análisis termogravimétrico es una técnica destructiva que consiste en determinar la variación de la masa de un material con respecto a un proceso térmico. Esta técnica está ampliamente utilizada en investigación con la finalidad de identificar los diferentes compuestos que constituyen un material, como se ha utilizado en el capítulo de “Caracterización de las materias primas”. No obstante, el TGA también es utilizado en cementos con la intención de cuantificar la cantidad de fase hidratada (principalmente las fases de CSH, ettringita, portlandita, y carbonato). En la Figura 5.4 se muestra un ejemplo de la potencia que tiene el TGA en la determinación de la composición de las fases hidratadas generadas de agregados de cementos reciclados [6], [7]. En dicha grafica se muestra en la gráfica de la izquierda la derivada del peso en función de la temperatura (DTG) y en la gráfica de la derecha el porcentaje en peso con respecto a la temperatura (TG). El estudio TGA se realizó con TA instrumets SDT Q-600 a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

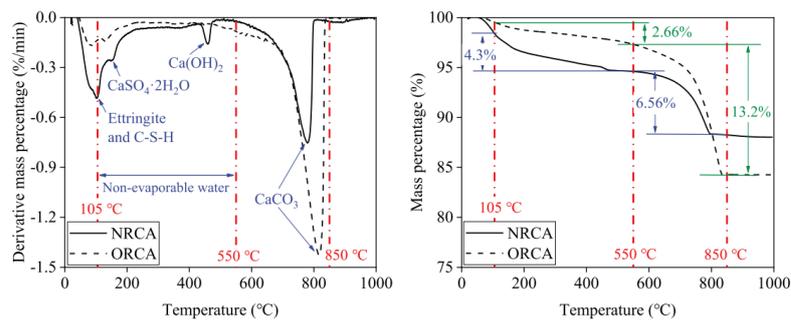


Figura 5.4 DTG y TG de agregados de cementos reciclados [6], [7]

5.2.3 Preparación de pasta de cementos

La preparación de las pastas de cementos propuestas en la campaña experimental se realizó mediante la mezcladora de cemento planetaria Figura 5.5 con las especificaciones necesarias en la elaboración de estas mezclas, siguiendo la UNE-EN 196-1 [1]. Los materiales utilizados como aditivos se introdujeron conjuntamente a la masa total de cemento. Se amasaron los materiales durante 1 min para homogenizar. Posteriormente, se añadió el agua en un tiempo de 10s, en el instante de introducir el agua, se pone en marcha el cronómetro para tener un seguimiento de la mezcla. Se puso a velocidad baja a (140 rpm) durante 60s. Posteriormente, 30s de pausa en el cual con ayuda de una espátula se removió el material pegado en el fondo y en las paredes. Y posteriormente otros 60s a velocidad lenta a (140 rpm).



Figura 5.5 Mezcladora de mortero planetaria utilizada durante la experimental de la presente tesis doctoral

Las mezclas resultantes fueron vertidas en moldes prismáticos de poliestireno expandido de dimensiones 40x40x160mm rellenando en 3 veces con ayuda de una espátula. Los moldes se vibraron durante 1min mediante la mesa de vibradora convencional de hormigón, para así eliminar el máximo de aire posible de la mezcla y se dejaron 24h tapadas con un plástico en el laboratorio a 21°C. Posteriormente fueron desmoldeadas y llevadas a la cámara climática $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ y humedad relativa (H.R.) $>95\%$ durante 28 Días (D).

5.3 Resultados y discusión:

5.3.1 Calorimetría isotérmica de inducción (CII)

El calorímetro isotérmico de inducción como se ha comentado anteriormente, es una técnica que permite evaluar el calor de la reacción de hidratación registrando el flujo de calor (mW/g cemento). El calor está directamente relacionado con los sucesos cinéticos que se están llevando a cabo durante la reacción, y por otro lado el calor acumulado en (J/g cemento) el calor total de la reacción que está directamente relacionado con las especies hidratadas totales formadas, en otras palabras, sucesos termodinámicos. Por consiguiente, mediante esta técnica se evaluará la reactividad de las diferentes pastas descritas en Anexos, pero solo se comentarán las pastas con una cantidad de aditivos (5%) y adicción (20%) en pastas de cementos. Se ha decidido discutir los resultados por sus grandes diferencias. Como se ha comentado en el capítulo 2, el flujo de calor del cemento se describe con varias señales exotérmicas típicas, 1) Reacción de la alita, fase principal del medio cementante, 2) agotamiento de los sulfatos correspondiente a la formación de AFm y directamente relacionada con la reactividad del C_3A y por último 3) la formación de la fase ettringita a partir del AFm formado, que corresponde a una suave señal que aparece durante el periodo de desaceleración [8], [9].

Por consiguiente, en la Figura 5.6 se muestra el análisis de CII del flujo de calor (a) y calor acumulado (b) de las pastas de cementos preparadas. En concreto, en la Figura 5.6 1a) se muestra el flujo de calor de las pastas de cementos con una sustitución de M, C, Cf, MC y MCf del 5% con relación agua cemento (A/C) de 0,4. Se puede observar que no hay una gran modificación de las señales del cemento. Si se analiza al detalle la gráfica, se puede observar que para Cf la reacción de hidratación sucede un poco antes en comparación a la referencia (B), pero con respecto a los demás materiales (M, C, MC y MCf) la reacción de hidratación sucede un poco posterior al valor de referencia, por lo que se puede considerar que aportan un cierto retraso al proceso de hidratación. De forma diferente, la aditivación con estos materiales proporciona un incremento leve al valor máximo en la hidratación del C_3S y el máximo de la reacción de agotamiento de los sulfatos para producir la ettringita primaria. Cabe destacar que el Cf es la especie que más incrementa la señal y dicho

incremento probablemente este directamente relacionado con que, teniendo un tamaño de partícula pequeño se fomenta la nucleación de la ettringita [10] y en consecuencia el desplazamiento de los equilibrios para solubilizar mayor cantidad de sulfato en el medio, y por último, la formación de ettringita secundaria incrementa levemente con las substitución de estos materiales.

Con respecto a la Figura 5.6 1b) se muestra el calor acumulado en las pastas de cementos con una substitución de M, C, Cf, MC y MCf del 5% con una relación A/C 0,4, se puede observar un perfil muy parecido pero un poco desplazados entre ellos. Concretamente se puede observar el siguiente orden de calor acumulado: $B < MC < C < Cf < M < MCf$, permitiendo concluir que la substitución de las diferentes especies incrementa la hidratación, y en consecuencia hay mayor número de especies hidratadas.

En la Figura 5.6 2a) se muestra el flujo de calor de las pastas de CEM I con un 5% de substitución de M, C, Cf, MC y MCf y con aditivo superplastificante (sp). El superplastificante tiene la finalidad de modificar la trabajabilidad de las pastas mediante el recubrimiento de las partículas de cemento, al recubrir dicha superficie con las moléculas, se genera un impedimento estérico entre partículas de cemento impidiendo su aglomeración y, en consecuencia, mejora la fluidez [11], [12]. Lo que se puede observar en la gráfica es que la adición del sp disminuye significativamente el flujo de calor total de la mezcla. La Figura 5.6 1a) muestra un calor de 8 mW/g cemento, dos unidades por encima y a la vez, se muestra un perfil más grueso [13]. A medida que se substituye el 5% por M, C, Cf, MC y MCf, se observa un mayor calor de hidratación. La reactividad observada para cada uno de los compuestos es muy parecida excepto para el M, que muestra un desplazamiento a tiempos más elevados y la señal de agotamiento de los sulfatos inferior en comparación a los otros materiales (C, Cf, MC, MCf). En el caso de la Figura 5.6 2b) en el cual se muestra el calor acumulado de las pastas de cementos con una substitución de M, C, Cf, MC y MCf del 5% con una relación A/C 0,4; se observa un perfil de reacción muy parecido entre ellos, pero un poco desplazados a valores de calor acumulado más elevado, mostrando la siguiente distribución: $MCf = Cf < B = MC < C < M$, lo que permite concluir que la incorporación de sp influye de forma significativa a los hidratos generados excepto para el M.

Con respecto a las pastas de cementos realizadas con CEM II mostradas en la Figura 5.6 3) sin sp y 4) con sp, muestran el flujo de calor (a) y calor acumulado (b) con una la sustitución de un 5% de M, C, Cf, MC y MCf. Ambas gráficas muestran ((Figura 5.6 3 a) y 4 a)) perfiles de flujo de calor muy parecidos, el superplastificante a diferencia con las pastas de CEM I, no disminuye el calor de hidratación y tampoco produce un cambio del tiempo de hidratación. No obstante, si se observa que la señal correspondiente al agotamiento de los sulfatos se modifica ligeramente para las mezclas que incorporan sp, para la 3a) se muestra una distribución de $M < MC < MCf < Cf = B = C$ y para la 4 a) $M < MC = MCf < Cf = C < B$. Con respecto a la Figura 5.6 3b) y 4b) se muestra un calor de hidratación muy parecido entre ambas gráficas, generando por consiguiente los mismos hidratos.

En conclusión, con un 5% de sustitución de cemento se puede observar una leve modificación de las reacciones de hidratación del cemento I y II, por consiguiente, estas pastas no deberían alterar las propiedades mecánicas. la sección de propiedades mecánicas se observará sí estas pequeñas diferencias afectan positivamente o negativamente. De la misma forma, el superplastificante sí que altera la hidratación del cemento I y eso puede provocar que las propiedades mecánicas disminuyan [11], [12].

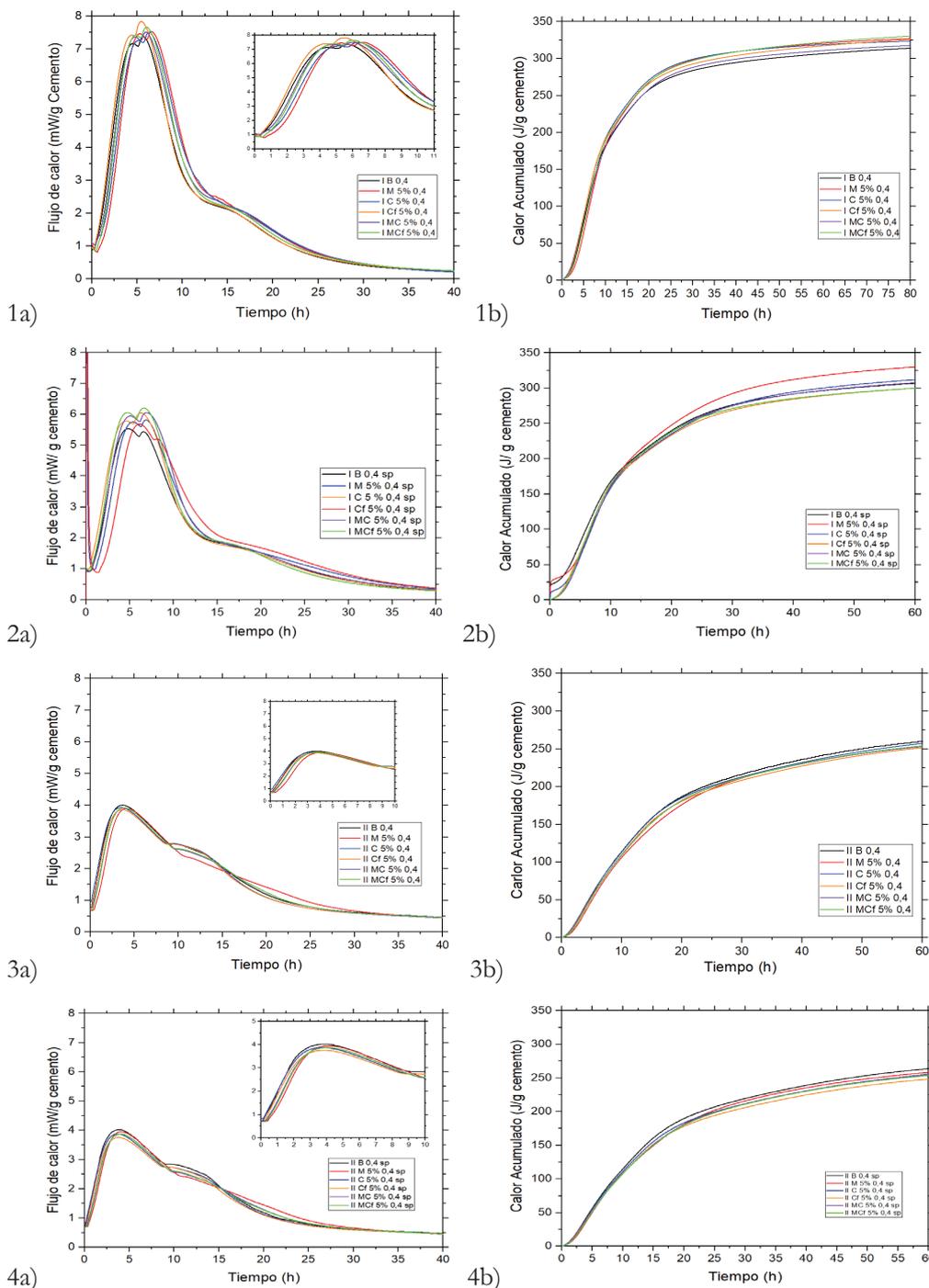


Figura 5.6 Análisis de CII mostrando el Flujo de calor (a) y Calor acumulado (b) de las mezclas de pastas CEM I (1), CEM I con sp (2), CEM II (3) y CEM II con sp (4) substituyendo un 5% de los materiales de estudio.

Para entender mejor la influencia que tiene estos materiales en los diferentes cementos (CEM I y CEM II), se ha realizado el mismo ensayo, pero sustituyendo un 20% de M, C y Cf y se ha analizado el flujo de calor a) y el calor acumulado b) mostrado en la Figura 5.7. En concreto, en la Figura 5.7 1a) se muestra el flujo de calor de las pastas de cemento I con una relación A/C 0,4. Lo que se puede observar es que el Cf muestra un perfil muy parecido a la referencia (B) y eso puede ser debido a que la señal de hidratación del C₃S está favorecida por la presencia de silicatos amorfos de tamaño de partícula muy reducida, pudiendo compensar casi el 20% del cemento. Por otro lado, la señal del agotamiento de los sulfatos se ensancha e incrementa, y podría estar relacionado por el favorecimiento de la nucleación, a medida que se incrementa el contenido del Cf, el efecto se intensifica notablemente. De forma contraria, el C muestra una disminución notable del flujo de calor para la hidratación del C₃S y agotamiento de sulfato en la formación de la ettringita. Por consiguiente, el tamaño de partícula muestra un factor importante para mejorar la reactividad de los materiales. Y, por último, la incorporación de M retrasa notablemente la hidratación del C₃S, pero se observa un mayor efecto en el agotamiento de los sulfatos. Con respecto al calor acumulado Figura 5.7 1 b) se muestra un cambio notable del calor acumulado mostrando un cambio significativo de los compuestos hidratados formados, pero las sustituciones de los materiales muestran mayor formación de hidratos. B<C<Cf<M.

En cambio, en la Figura 5.7 2 a) se muestra el flujo de calor de las pastas de cemento I con una relación A/C 0,4 y con superplastificante con una sustitución del 20% de cemento por M, C y Cf. Lo que se puede observar es que el uso de sp, como se veía en el 5%, disminuye el flujo de calor del cemento, pero no para las pastas con una sustitución del 20%. Por consiguiente, la sustitución de estos materiales mejora el flujo de calor. De la misma forma a lo observado en la figura anterior, el M aporta un retraso en el proceso de hidratación del cemento y un agotamiento de los sulfatos mayor. Con respecto al calor acumulado mostrado en la Figura 5.7 2b) se observa mayor calor acumulado para M>Cf>B>C, siendo C el que genera menos productos de hidratación.

De forma diferente, en la Figura 5.7 3) se muestra el flujo de calor a) y el calor acumulado b) de las mezclas de CEM II con un 20% de sustitución de M, C y Cf con una relación A/C 0,4. Se observa un perfil diferente con respecto al CEM I. Con un cambio del 20%

no se experimenta ninguna diferencia con respecto al perfil del flujo de calor. Es más, en la Figura 5.7 3a) se puede observar para el C y Cf un incremento de la señal del agotamiento de lo sulfatos. En el caso del M se observa un efecto retardante que desplaza la hidratación en el tiempo y una mitigación total de la señal del agotamiento de lo sulfatos. Al analizar el calor acumulado, se puede observar que todas las reacciones del cemento tienen un calor más o menos parecido, en concreto se distribuyen de la siguiente forma $B < C_f < M < C$. De forma muy parecida, en las mezclas de CEM II con sp y una relación A/C 0,4, en la Figura 5.7 4 a) se observa el mismo perfil de reacción, la incorporación del sp empeora la reactividad del cemento pero mejora la reactividad con respecto a la Cf, en cambio para C y M no genera ninguna modificación. En la Figura 5.7 4 b) sí que se observa una pequeña distinción, $B < C = M < C_f$.

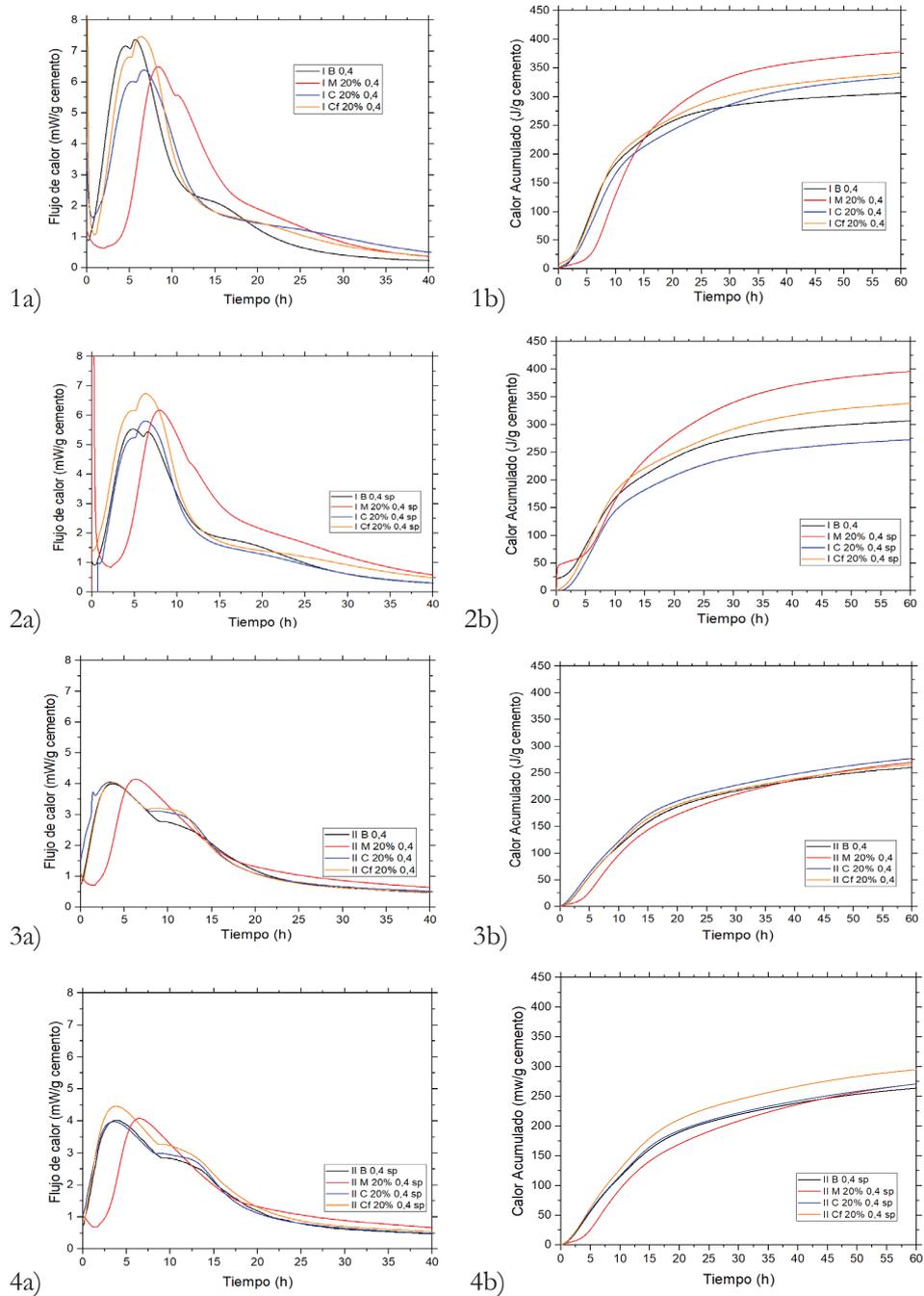


Figura 5.7 Análisis de CII mostrando el Flujo de calor (a) y Calor acumulado (b) de las mezclas de pastas CEM I (1), CEM I con sp (2), CEM II (3) y CEM II con sp (4) substituyendo un 20% de los materiales de estudio.

5.3.2 Ensayos mecánicos

Los ensayos mecánicos son el método de análisis más significativo para comprobar que los materiales cementantes de estudio cumplen con las especificaciones ingenieriles para el campo de aplicación propuesto.

5.3.2.1 Resistencia a flexión

La Figura 5.8 muestra los resultados obtenidos del ensayo a flexión por triplicado a 28 días de curado de las amasadas I-B, I-M-(5%), I-C-(5%), I-Cf-(5%), I-MC-(5%), I-MCf-(5%), I-E-(5%), I-L-(5%) y I-A-(5%) de las diferentes relaciones A/C (0,35 - 0,45). Se puede observar que, para un mismo tipo de mezcla, al cambiar la cantidad de relación A/C disminuyen las propiedades a flexión. Esta tendencia es más que esperada debido a que incrementando la cantidad de agua de la mezcla el flujo de calor disminuye, generando menos hidratos e incrementando la porosidad de la muestra que genera una disminución de las propiedades mecánicas[14]. Por consiguiente, las mejores propiedades a flexión se observan a relaciones de A/C de 0,35. Pero al comparar con cada una de las substituciones, se puede observar que para la I-M-(5%)-0,35 (7,9 MPa) es un poco superior a I-B-0,35 (7,8 MPa), para las demás substituciones, se muestra una reducción de las propiedades a flexión. I-C-(5%)-0,35 (4,7 MPa), I-Cf-(5%)-0,35 (3,6 MPa), I-MC-(5%)-0,35 (5,7 MPa), I-MCf-(5%)-0,35 (3,9 MPa), I-E-(5%)-0,35 (6,7 MPa), I-L-(5%)-0,35 (4,3 MPa) y I-A-(5%)-0,35 (6,2 MPa). Para una relación A/C 0,4 las resistencias a flexión disminuyen en comparación con las formulaciones de relación A/C 0,35. Sin embargo, en este caso la formulación con mejores prestaciones es la formulación I-E-(5%)-0,4 (5,6 MPa), seguida de I-MC-(5%)-0,4 (5,2 MPa), este comportamiento puede atribuirse a que ambas mezclas fluyen mejor y por consiguiente se logra una mejor compacticidad de la mezcla. Para las formulaciones de A/C 0,45 para la muestra I-B, I-C-(5%)-0,45, I-MC-(5%)-0,45, I-MCf-(5%)-0,45 y I-E-(5%)-0,45 disminuye como se ha expuesto anteriormente. En el caso de las amasadas de I-M-(5%)-0,45, I-Cf-(5%)-0,45, I-L-(5%)-0,45 y I-A-(5%)0,45 se observa un suave incremento de la resistencia a flexión y puede ser debido al incremento de la fluidez de la pasta que se haya logrado por una mejor compacticidad de la mezcla. Comparando con los diferentes aditivos, el I-M-(5%)-0,45 y I-L-(5%)-0,45 son los que muestran mayor resistencia a flexión, parte

de ese incremento de la flexión puede estar derivada de la disminución del diámetro de porosidad por el hidróxido de calcio y/o hidróxido de magnesio derivados del proceso de hidratación. La diferencia de flexión entre I-C-(5%)-0,45 y I-Cf-(5%)-0,45 es mínima. El efecto es más apreciable para I-MC-(5%)-0,45 y I-MCf-(5%)-0,45 en los cuales, la incorporación de M para el C afecta negativamente disminuyendo la resistencia, cosa que no se observa para I-MCf-(5%)-0,45. Al comparar I-E-(5%)-0,45, I-L-(5%)-0,45 y I-A-(5%)-0,45 son muy parecidos entre ellos.

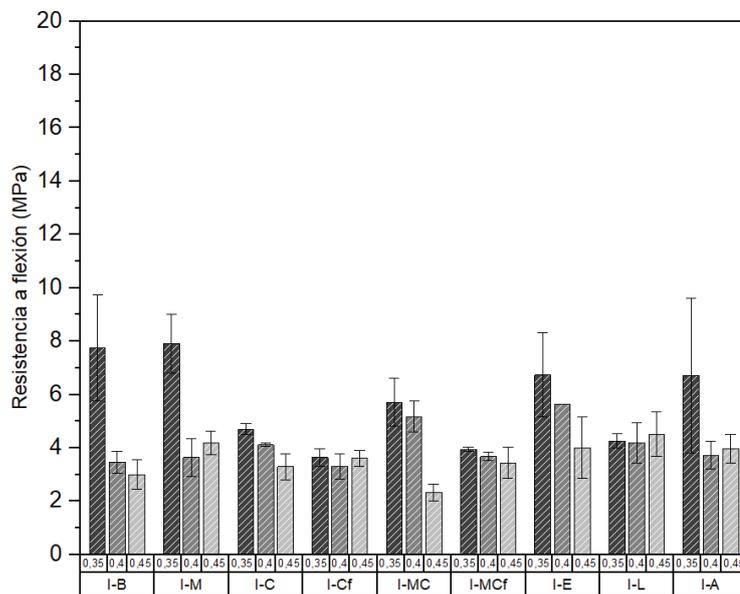


Figura 5.8 Resistencia a flexión a 28 días de curado de las muestras de CEM I con los diferentes aditivos (5%) sustitución y diferentes relaciones A/C

En la Figura 5.9 se muestran los ensayos a flexión de las mezclas de CEM II a 28 días de curado. En primer lugar, cabe destacar que los resultados obtenidos de flexión para las formulaciones de CEM II son mayores que los correspondientes para las mismas formulaciones realizadas con CEM I.

Los resultados y tendencias apreciados son similares a los argumentados en las formulaciones de CEM I. Es decir, la media de la resistencia a flexión después de 28 días

de curado disminuye al aumentar la relación A/C para un mismo aditivo. Aunque si bien es cierto, que esta afirmación no se cumple para las formulaciones del blanco de referencia II-B, II-C y II-E, esto puede deberse a que son valores medios que pueden verse afectados por la desviación típica asociada. Las mezclas que presentan una mayor resistencia a flexión son II-M-(5%)-0,35, II-MCf-(5%)-0,35 y II-Cf-(5%)-0,35 que muestran una resistencia a flexión superior al II-B-0,35. Todas las muestras con una relación A/C 0,4 y 0,45 disminuyen muy significativamente su resistencia a flexión en comparación con el blanco. Finalmente hay que destacar que la formulación II-E-0,45 no se pudo ensayar debido a que quedó totalmente fracturada al ser desmoldada, este material experimenta una rápida expansión (también se observa un lento curado, quedando aún la pasta en estado plástico a un día).

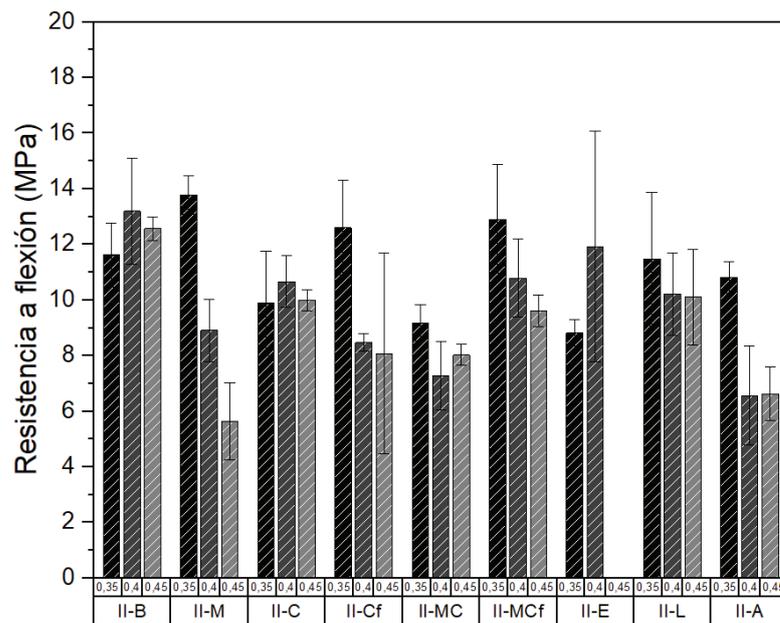


Figura 5.9 Resistencia a flexión a 28 días de curado de las muestras de CEM II con los diferentes aditivos y relaciones A/C

5.3.2.2 Resistencia a compresión

Posterior a los ensayos a flexión se obtuvieron las correspondiente 6 probetas 40x40x40mm para el ensayo de resistencia a la compresión a 28 días de curado, como se estipula en la UNE-EN 196. En la Figura 5.10 se muestran los resultados de resistencia a compresión a 28 días de curado de las mezclas I-B, I-M-(5%), I-C-(5%), I-Cf-(5%), I-MC-(5%), I-MCf-(5%), I-E-(5%), I-L-(5%), I-A-(5%) para una relación A/C 0,35 – 0,45. Tal y como es de esperar, la resistencia a compresión disminuye al aumentar la relación A/C para una misma formulación, excepto para las mezclas I-L-(5%) y I-A-(5%). Las mejores resistencias se obtienen a una relación A/C 0,35 mostrando una resistencia a compresión comprendida entre 50–60MPa. Para las formulaciones de relación A/C de 0,35, a medida que se incrementa el grado de sustitución por los materiales de estudio disminuye levemente su resistencia a compresión, no obstante, para la mezcla I-MCf-(5%)-0,35 se observa un incremento de su resistencia a compresión. Para las formulaciones con un A/C 0,4 las resistencias disminuyen en función de la sustitución excepto para las formulaciones I-Cf-(5%)-0,4, I-L-(5%)-0,4 y I-A-(5%)-0,4 que muestran valores próximos al de referencia. Y finalmente, para las mezclas con relaciones A/C de 0,45 las mejores medias de resistencia a compresión a los 28 días se han obtenido para I-A-(5%), I-L-(5%) y I-E-(5%), respectivamente. Este comportamiento debe estar relacionado con la composición química de dichos aditivos, que tal y como se ha discutido en el capítulo 4 de caracterización de materias primas, son principalmente sulfato de calcio, óxido de calcio y carbonato de calcio, respectivamente. Así, al aumentar la cantidad de agua para el amasado se puede producir una mejor hidratación tanto del sulfato como del óxido de calcio, como una mejor compactación (fluidez) de los finos del carbonato de calcio, conllevando una ligera mejora del comportamiento de dichas mezclas a la compresión al compararla con la muestra de referencia.

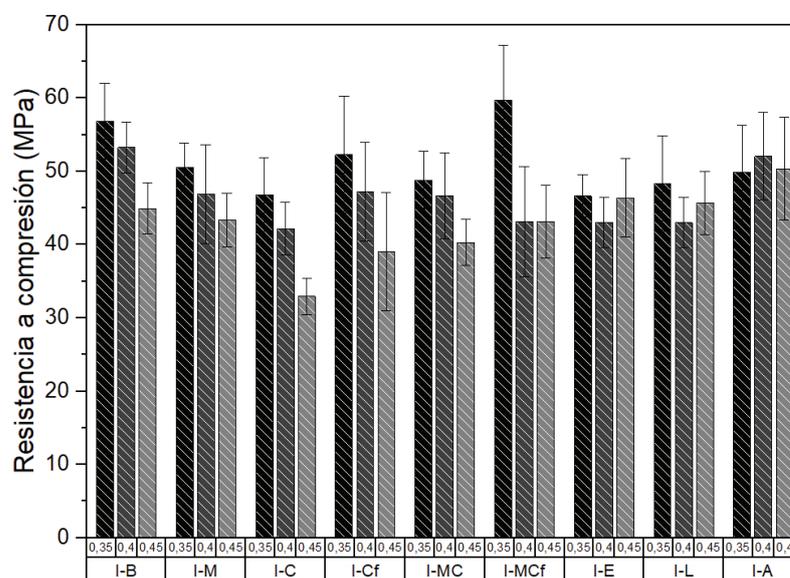


Figura 5.10 Resistencia a compresión a los 28 días de curado de las muestras de CEM I con los diferentes materiales aditivos y relaciones A/C

En la Figura 5.11 se muestran los resultados obtenidos de resistencia a la compresión a los 28 días de curado de las mezclas II-B, II-M-(5%), II-C-(5%), II-Cf-(5%), II-MC-(5%), II-MCf-(5%), II-E-(5%), II-L-(5%) y II-A-(5%) para diferentes relaciones A/C (0,35 – 0,45). Comparando con la gráfica anterior (Figura 5.10), los valores medios a compresión se reducen significativamente al emplear CEM II. De forma general se puede observar que las propiedades medias a compresión disminuyen al aumentar la relación A/C, pero las mezclas II-C-(5%)-0,4 y II-E-(5%)-0,4 muestran un comportamiento mejor que las II-C-(5%)-0,35 y II-E-(5%)-0,35. Para la relación A/C 0,35 se observa que las propiedades a compresión se mantienen iguales para cada una de las mezclas excepto las mezclas II-M-(5%)-0,35, II-MCf-(5%)-0,35, II-L-(5%)0,35 y II-A-(5%)-0,35 que muestran un leve incremento de la resistencia a compresión. Esto permite concluir que, a diferencia de los otros aditivos, se pueden desarrollar mezclas con menor cantidad de agua para el amasado obteniendo buenas prestaciones, lo que resulta interesante desde el punto de vista de la huella hídrica o consumo de agua para el desarrollo de hormigones. Con respecto a una relación A/C 0,4 se muestra una relación de propiedades igual que II-B, II-C-(5%)-0,4, II-MCf-(5%)-0,4 y II-E-(5%)-0,4, para las demás mezclas se observa una disminución drástica

de la resistencia a compresión. Y, por último, con una relación A/C 0,45 se observa un valor parecido de las propiedades a compresión para II-B-0,45, II-M-(5%)-0,45, II-Cf-(5%)-0,45 y II-L-(5%)-0,45 y para las demás formulaciones una reducción de dichas resistencias a compresión. Dicha disminución de resistencia puede estar directamente relacionada con el menor contenido de clínker. La cantidad de agua necesaria para reaccionar no es suficiente como sucede para el CEM I.

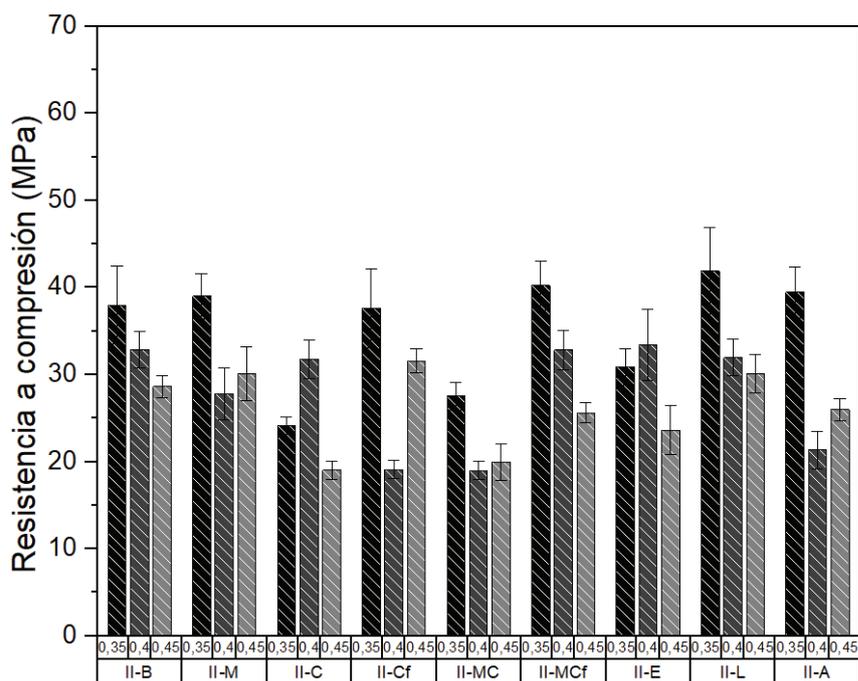


Figura 5.11 Resistencia a compresión a los 28 días de curado de las muestras de CEM II con los diferentes materiales aditivos con un 5% sustitución y diferentes relaciones A/C

5.3.3 Difracción de rayos X (DRX)

En este apartado se presentan los resultados obtenidos mediante el análisis de difracción de rayos X de las formulaciones de pastas con sustitución del 20%. Se ha decidido mostrar dichos resultados porque la sensibilidad del análisis dificulta la visualización de muestras con un 5% de la cantidad sustituida en las pastas. Las mezclas que fueron preparadas para CII fueron analizadas con la finalidad de interpretar las especies hidratadas formadas de las diferentes pastas realizadas.

En la Figura 5.12 se muestran los patrones de difracción analizados para las mezclas realizadas de CEM I sin hidratar, con la sustitución de M, C y Cf con una sustitución del 20 % hidratados con una relación A/C 0,4. Lo que se puede observar es que las señales del cemento CEM I corresponden principalmente a C_3S (PDF#~00-049-0442), Calcita (PDF# 00-005-0586), óxido de calcio, aluminio y hierro (PDF #00-035-0040) y Brownmillerita (PDF# 00-030-0226) fases típicas presentes en el cemento anhidro [15]. Al hidratarse, dichas señales del CEM I anhidro desaparecen y se generan nuevas como se observan para las muestras I-M-(20%)-0,4, I-C-(20%)-0,4 y I-Cf-(20%)-0,4. Para la muestra I-M-(20%)-0,4 se determina la aparición de Ettringita (PDF# 00-031-0251), Portlandita (PDF#00-044-1481), CSH (PDF#00-005-0586), Dolomita (PDF#00-036-0426), Periclase (PDF#00-045-0946), Magnesita (PDF#00-008-0479) y Cuarzo (00-046-1045) principalmente. Para las mezclas I-C-(20%)-0,4 e I-Cf-(20%)-0,4 se determinan Ettringita (PDF# 00-031-0251), Portlandita (PDF#00-044-1481), CSH (PDF#00-005-0586) y Cuarzo (00-046-1045) principalmente. Las fases de ettringita, portlandita y CSH son atribuibles a la hidratación del propio cemento, mientras que el resto de las fases son características del aditivo incluido, es decir, periclase, magnesita, dolomita y cuarzo en el caso del M, y cuarzo en el caso de C y Cf.

En la Figura 5.13 se muestra el difractograma del CEM II anhidro y los difractogramas de las mezclas hidratadas realizadas con CEM II con la sustitución de M, C y Cf en un 20 %, a una relación A/C 0,4. Se han determinado las mismas fases cristalinas que para el caso del CEM I, pero los picos correspondientes a la calcita se incrementan notablemente debido a la propia composición del CEM II, que es un cemento con adición de caliza.

A partir de este análisis cualitativo, se puede concluir que, no se ha podido determinar la formación de nuevas fases cristalinas al sustituir en un 20% la masa de cemento por los recursos secundarios planteados en la presente Tesis Doctoral, es decir, LG-MgO, CSP, y CSP-f. Este hecho pone de manifiesto que, al emplear los recursos secundarios como aditivos, en porcentajes de como máximo el 5% en masa del cemento, no se debería ver comprometida la correcta hidratación de las principales fases. Por lo que se pueden considerar como aptos para su empleo en el desarrollo de hormigones.

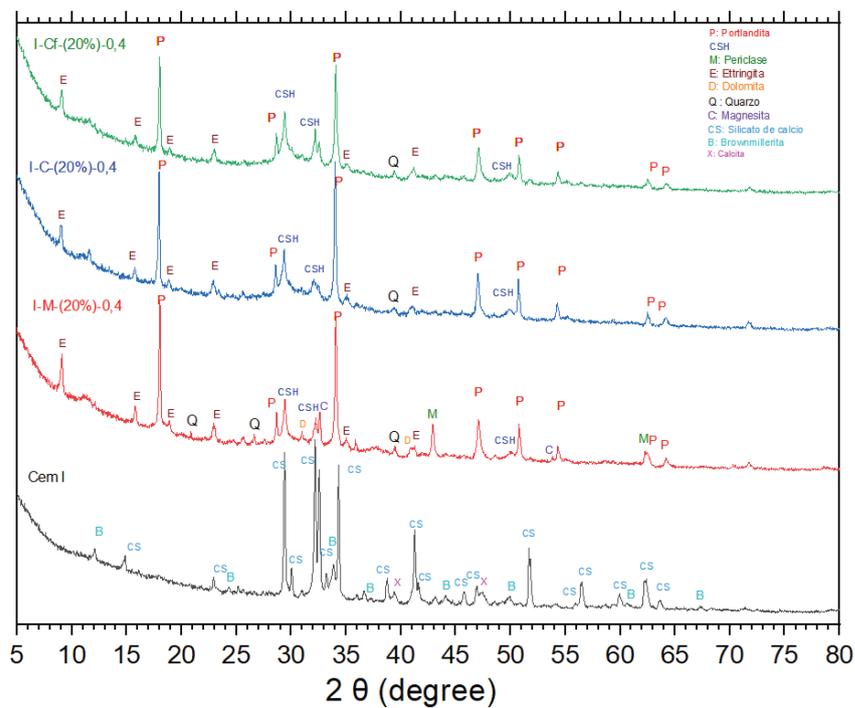


Figura 5.12 Difractogramas de rayos X del CEM I anhidro, y de las mezclas hidratadas de CEM I con 20% de sustitución de recursos secundarios con relación A/C 0,4.

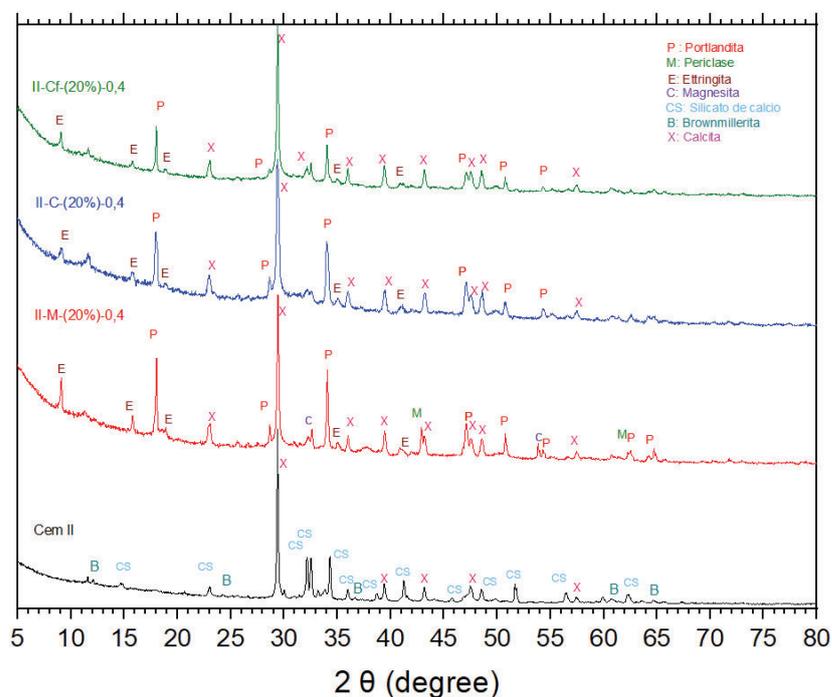


Figura 5.13 Difractogramas de rayos X del CEM II anhidro, y de las muestras hidratadas de CEM II con 20% de sustitución con recursos secundarios con relación A/C de 0,4

5.3.4 Espectroscopia infrarroja (FT-IR-ATR)

5.3.4.1 Cementos

En la Figura 5.14 se muestra el espectro de FT-IR en modo ATR de a) CEM I hidratado y anhidro y b) CEM II hidratado y anhidro, el resumen de los resultados se muestra en la Tabla 5.4. Al hidratar los cementos aparecen nuevas señales derivadas de la generación de nuevas fases hidratadas, tal y como se observa a las frecuencias de 3643cm^{-1} atribuida a la presencia de portlandita [16 -19], a 1470 y 878cm^{-1} atribuida a la formación de calcita [16] derivado del medio básico del cemento y para 1138 - 1118 y 658 - 600cm^{-1} la presencia de sulfatos procedente de la ettringita formada [20].

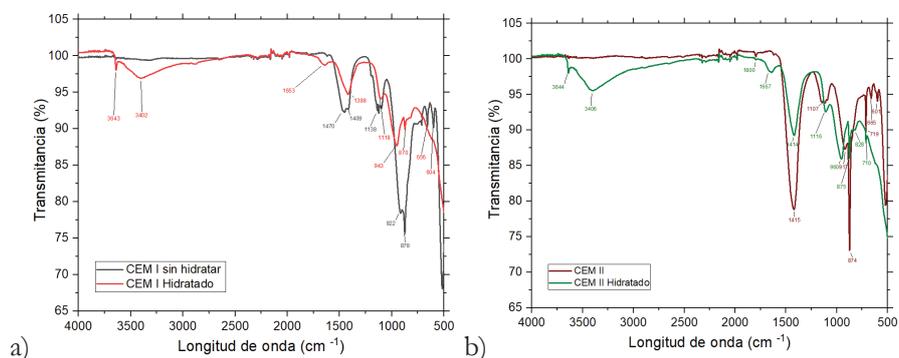


Figura 5.14 Espectros de FT-IR ATR del a) CEM I anhidro y CEM I Hidratado y b) CEM II anhidro y CEM II Hidratado

Tabla 5.5 Resumen de señales de FT-IR ATR, longitudes de onda (λ) determinadas y asignadas para las muestras CEM I anhidro (A) e hidratado (H), del CEM II anhidro (A) e hidratado (H) y tipo de vibraciones de enlace correspondiente.

λ (cm ⁻¹)	CEM I A	CEM I H*	CEM II	CEM II H*	Vibración	Especie	Referencia
A							
3643	✗	✓	✗	✓	Stretching O-H	Ca(OH) ₂	[16 - 18]
3402	✗	✓	✗	✓	Stretching O-H	H ₂ O	[17]
1653	✗	✓	✗	✓	Bending H-O-H	H ₂ O	[17]
1470	✓	✗	✗	✗	V3	CaCO ₃	[16 - 18]
1409	✓	✓	✓	✓	V3	CaCO ₃	[16 - 18]
1138	✓	✓	✗	✗	Stretching S-O V3	SO ₄ ²⁻	[20]
1118	✓	✓	✓	✓	Stretching S-O V3	SO ₄ ²⁻ ettringita	[20]
943	✗	✓	✗	✓	C-S-H	Fase CSH	[17]
922	✓	✗	✓	✗	Stretching asimétrico Si-O	SiO ₂	[17], [20]
878	✓	✗	✓	✓	Bending CO ₃ ²⁻ V2	CaCO ₃	[21]
656	✓	✗	✓	✗	V4 SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	[20]
604	✓	✗	✓	✗	V4 SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	[20]

En la Figura 5.14 b) se muestra el espectro de FT-IR ATR del CEM II hidratado y anhidro. Las señales identificadas son muy parecidas a las del CEM I mostrado en la Figura 5.14 a). La diferencia principal mostrada entre CEM I y CEM II sin hidratar está directamente relacionado con las intensidades de las señales. Al incorporar el CEM II en su composición ~30 % de calcita, las señales 1415 y 874cm^{-1} correspondientes a la vibración del CO_3^{2-} son más intensas.

5.3.4.2 Pastas con adición de M

En la Figura 5.15 se muestra el espectro de FT-IR ATR de a) I-M-(5%)-0,4, I-M-(10%)-0,4, I-M-(15%)-0,4 y I-M-(20%)-0,4 de sustitución sobre la masa de CEM I y b) II-M-(5%)-0,4, II-M-(10%)-0,4, II-M-(15%)-0,4 y II-M-(20%)-0,4 de sustitución sobre la masa de CEM II. A partir de los resultados mostrados en la Figura 5.15 a) se asigna la presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a la vibración de 3641 y 1650cm^{-1} [22], además de asignar las aguas de hidratación de la pasta de cemento en 3407cm^{-1} . Las señales de carbonato (CO_3^{2-}) corresponden a 1410 - 1417 y 873 - 816cm^{-1} [16], [17], [22], la vibración Si-O se asigna sobre 969 - 952cm^{-1} [17] y la vibración de sulfato S-O en 1120 - 1110cm^{-1} [20]. A pesar de que esta técnica es semi-cuantitativa y que depende del contacto de la muestra con el soporte ATR, si comparamos ambas mezclas se observa que algunas señales incrementan o disminuyen en función de la concentración del material sustituido. A medida que incrementa el grado de sustitución, las señales de 1411cm^{-1} , 1107cm^{-1} , 957cm^{-1} y 875cm^{-1} disminuyen lo que podría estar relacionado con la menor cantidad de cemento empleada al aumentar el porcentaje de sustitución, pero presentes en todos los casos, lo que permite concluir que las fases se desarrollan correctamente

En el caso de la Figura 5.15 b) se observa la misma tendencia que se observa para el CEM I, es decir, se detectan las mismas señales y una disminución de intensidad en las señales 1559 , 1417 , 1111 y 960cm^{-1} al incrementar la cantidad de sustitución.

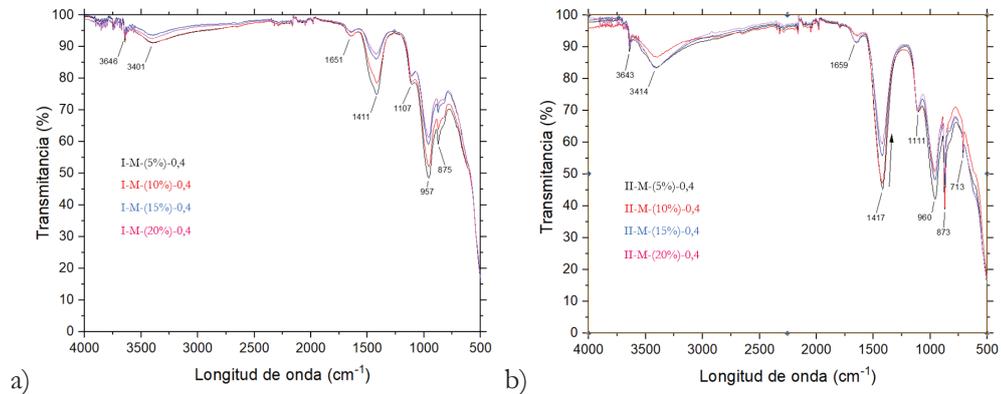


Figura 5.15 Espectro de FT-IR ATR del a) CEM I y b) CEM II para las mezclas con una sustitución del 5 – 20 % de LG-MgO.

5.3.4.3 Pastas con adición de C

En la Figura 5.16 se muestra el espectro de FT-IR ATR de a) I-C-(5%)-0,4, I-C-(10%)-0,4, I-C-(15%)-0,4 y I-C-(20%)-0,4 de sustitución sobre la masa de CEM I y b) II-C-(5%)-0,4, II-C(10%)-0,4, II-C-(15%)-0,4 y II-C-(20%)-0,4 de sustitución sobre la masa de CEM II. Lo que se puede observar para la Figura 5.16 a) es la presencia de Ca(OH)_2 procedente de la vibración 3641 y 1650cm^{-1} , las aguas de hidratación de la pasta de cemento en 3407cm^{-1} . La señal de carbonato (CO_3^{2-}) corresponden a 1410-1417 y $873-816\text{cm}^{-1}$, la vibración Si-O se observa sobre $969-952\text{cm}^{-1}$ y sulfato S-O vibración en $1120-1110\text{cm}^{-1}$. En el caso de la Figura 16 b) al comparar las mezclas se observa que las señales de 1652, 1451, 1412, 1109, 962, 876, 739 y 631cm^{-1} varían en función del grado de sustitución del C, como pasaba en el caso anterior para M. Para las señales 3420, 1103 y 966cm^{-1} se observa que incrementa cuando incrementa el grado de sustitución el CSP que puede estar contribuyendo en el consumo de carbonato y generar más CSH. Pero no se observa una tendencia tan clara para el CEM I (Figura 5.16 a).

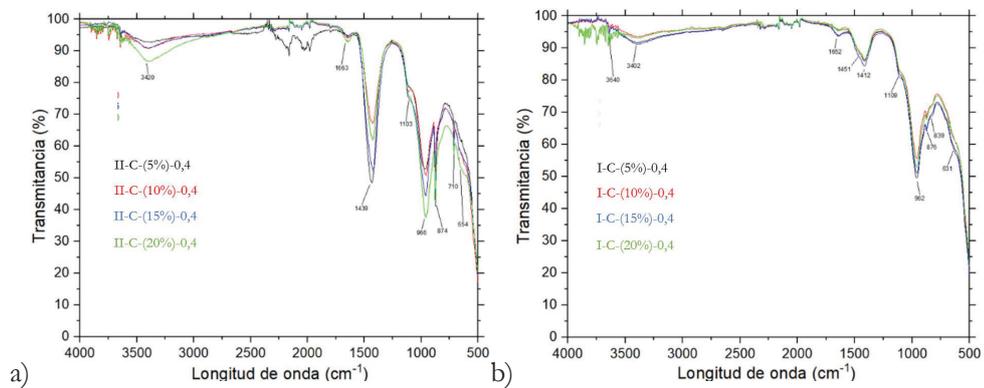


Figura 5.16 Espectro de FT-IR ATR del a) CEM I y b) CEM II para las mezclas con una sustitución del 5 – 20 % de CSP (C)

5.3.4.4 Pastas con adición de Cf

En la Figura 5.17 se muestra el espectro de FT-IR ATR de a) I-Cf-(5%)-0,4, I-Cf-(10%)-0,4, I-Cf-(15%)-0,4 y I-Cf-(20%)-0,4 de sustitución sobre la masa de CEM I y b) II-Cf-(5%)-0,4, II-Cf-(10%)-0,4, II-Cf-(15%)-0,4 y II-Cf-(20%)-0,4 de sustitución sobre la masa de CEM II. Para este caso se observan las mismas señales que para el caso anterior (Figura 35). Sin embargo, destaca que el pico referente a la presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ procedente de la vibración 3641cm^{-1} se ve más claramente al emplear Cf, lo que podría estar relacionado una mejor hidratación al emplear Cf en lugar de C.

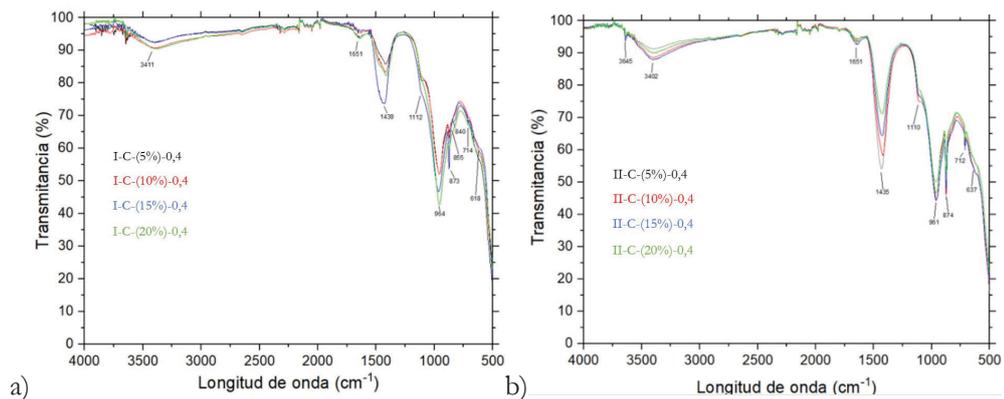


Figura 5.17 Espectro de FT-IR ATR del a) CEM I y b) CEM II para las mezclas con una sustitución del 5 – 20 % de CSPF (Cf)

5.3.5 Caracterización microscópica (SEM-EDS)

A continuación, se presentan los resultados de microscopía SEM-EDS de tres pastas de CEM I con a) I-M-(5%)-0,4, b) I-C-(5%)-0,4 de I-Cf-(5%)-0,4, y con c) I-MC-0,4.

5.3.5.1 I-M-(5%)-0,4

En la Figura 5.18 se muestra la superficie de la mezcla I-M-(5%)-0,4 con una relación A/C 0,4. Lo que se puede observar es una matriz cementante que embebe distintas partículas. Mediante EDS se ha identificado cada partícula de la matriz cementante. En el espectro 1 detectado marcando la partícula más oscura se muestra un alto contenido de Mg y O mediante el análisis EDS que permite concluir que es fase MgO que no ha reaccionado (ó $\text{Mg}(\text{OH})_2$). El espectro 2 es el referente a la matriz cementante que embebe a las partículas, debido a que se detecta un alto contenido de Ca con diferentes elementos, podría correlacionarse con las especies $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El espectro 3 señala la matriz cementante debido a la alta concentración de Ca, Si y O que podría perfectamente corresponder a la fase CSH. Correspondiente a la señal 4 detectada se muestra una alta concentración de Ca, Al y O que podría corresponder a carbo-aluminatos de calcio y la señal 5 corresponde a CSH como se ha visto en el espectro 3.

A continuación, en la Figura 5.19 se muestra una ampliación de la partícula detectada en la figura anterior con SEM BSED y se ha realizado un análisis por EDS sobre la línea analizando la composición. Lo que se observa es que la densidad del elemento calcio aumenta hasta aproximarse a la partícula de LG-MgO. Muy próximamente a la partícula, la concentración de Ca disminuye e incrementa la concentración de Magnesio. Por lo que permite concluir que parte de la partícula de LG-MgO ha ayudado a generar CSH y ha ido creciendo dicho CSH con diferentes relaciones Ca/Si. Dentro de la partícula se detectan altas concentraciones de Mg, y O, que se asignan a los compuestos ricos en MgO. De esta imagen se puede concluir que el LG-MgO queda perfectamente unido a la matriz cementante.

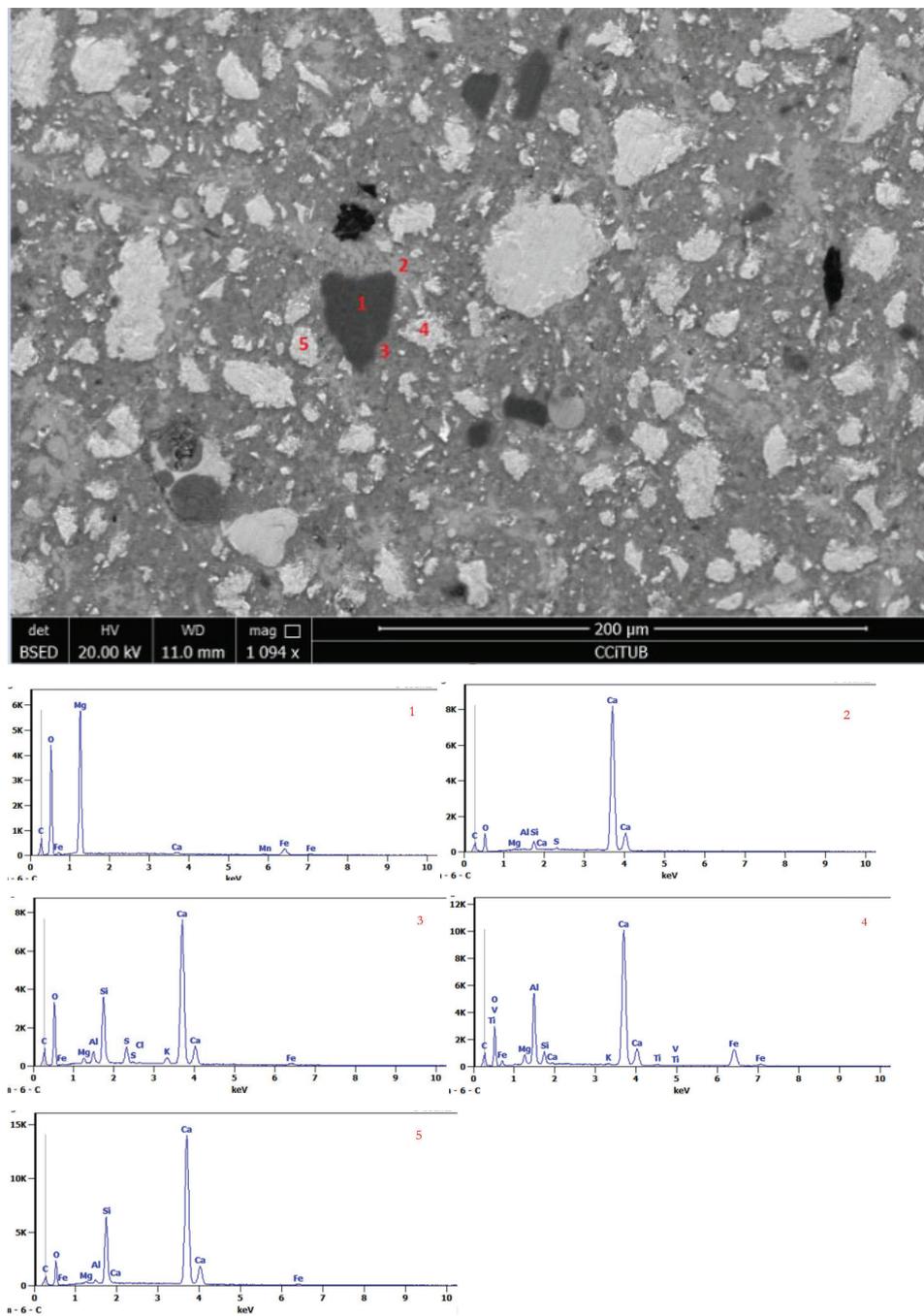


Figura 5.18 Imagen y análisis EDS de I-M-(5%)-0,4

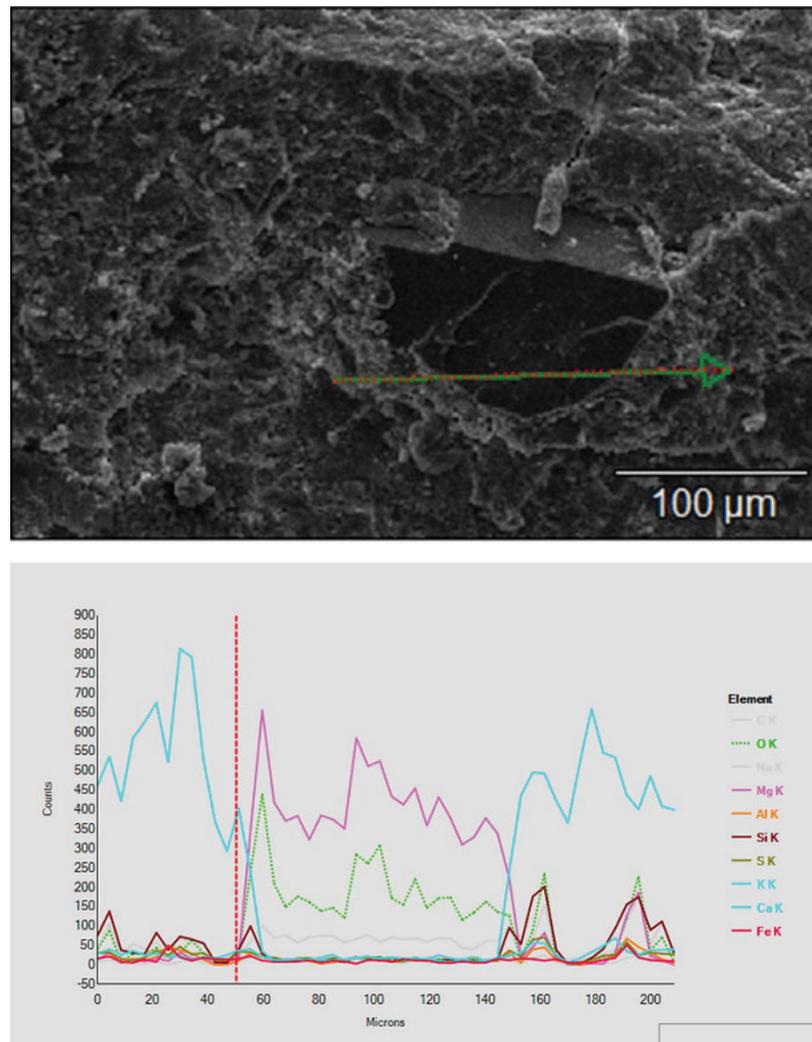


Figura 5.19 Diagrama SEM-EDS Lineal sobre la partícula de LG-MgO en la muestra I-M-(5%)-0,

5.3.5.2 I-C-(5%)-0,4

Por otro lado, también se ha realizado un análisis SEM-EDS para las partículas de cemento con una sustitución del 5% en CSP. Los resultados se muestran en la Figura 5.20. Lo que se observa es que hay homogeneidad en el material y en las partículas. Mediante EDS se ha determinado la señal (1) CSH (2) carbo-aluminatos y (3) CSH. Con el análisis EDS no se ha podido detectar partículas de CSP sin reaccionar, por lo que se entiende que queda totalmente disuelto en la matriz cementante sin poderse diferenciar del cemento debido a que su composición es rica en Si y, por lo tanto, no podemos diferenciarlo de la matriz.

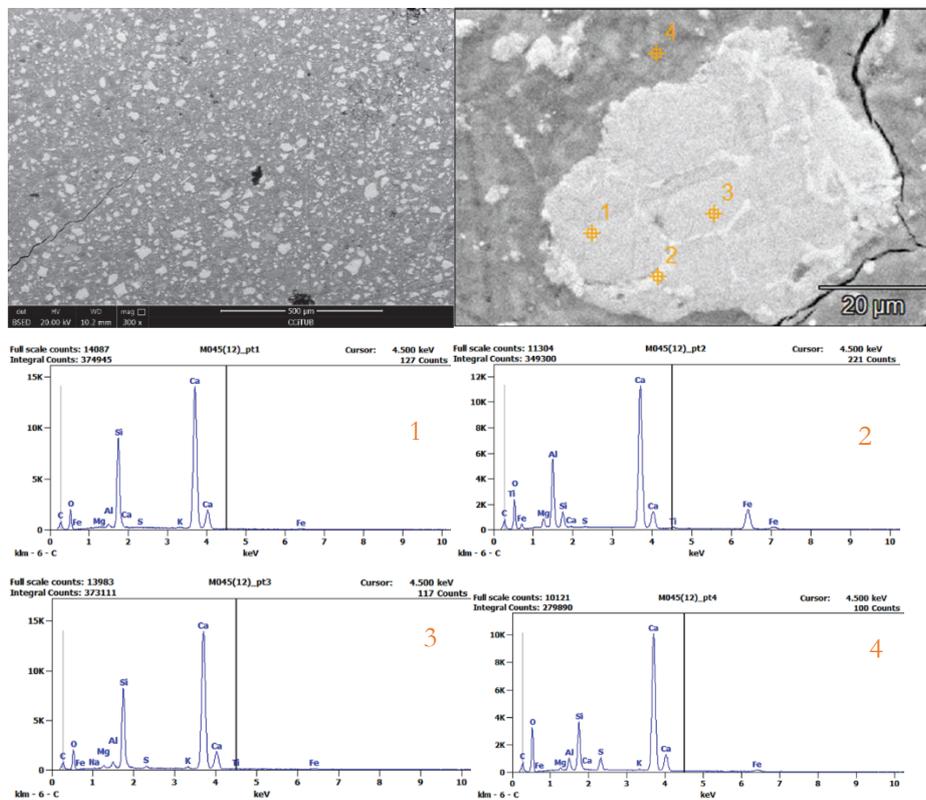


Figura 5.20 Imagen y análisis EDS de I-C-(5%)-0,4

5.3.5.3. I-MC-0,4

Y, por último, se ha analizado por SEM-EDS la mezcla I-MC-(5%)-0,4. En la Figura 5.21 se presenta la muestra I-MC-0,4, y lo que se puede observar es una heterogeneidad de partículas y de diferentes tonalidades. En la partícula (1) se ha detectado CSH, CAH, mezcla CSAH o CSH con ettringita o carbo-aluminatos. En la partícula (2) se ha detectado la presencia de MgO procedente del LG-MgO como se ha visto para la muestra I-M-(5%)-0,4, no obstante, a diferencia del CSP se han detectado partículas de (3) SiO₂ que podría ser procedente de la adición de CSP de tamaño bastante grande y (4 – 5) se detecta fase cementante hidratada: portlandita y CSH.

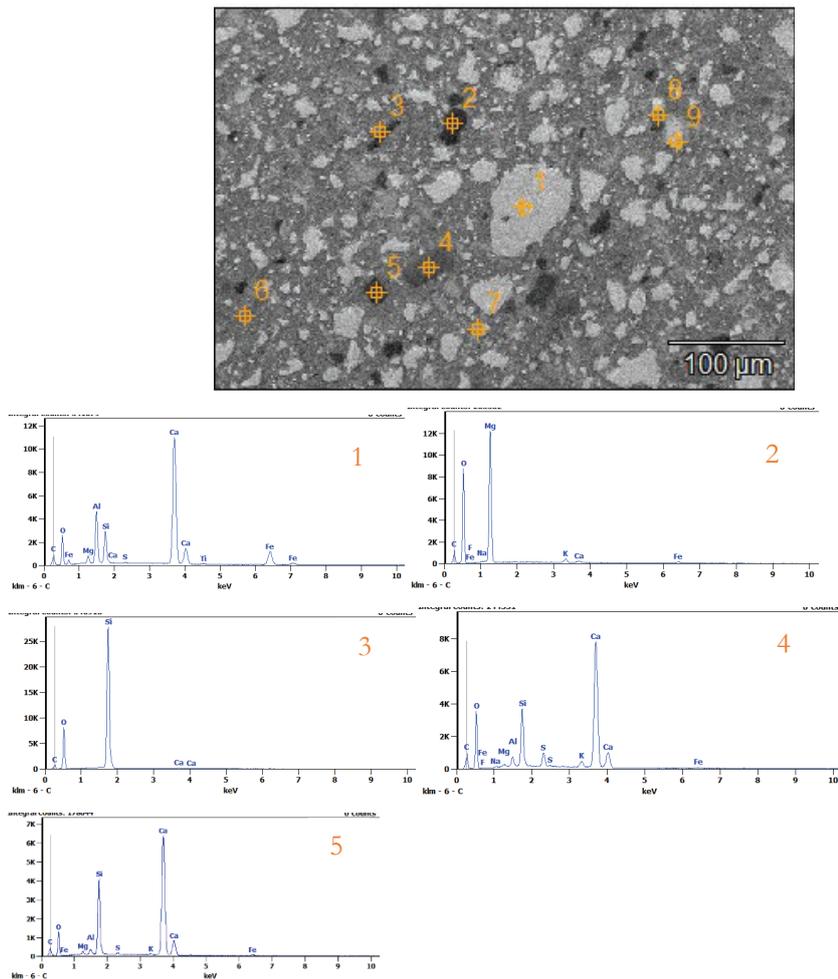


Figura 5.21 imágenes y Análisis EDS de cementos con adición LG-MgO y CSP

5.3.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)

De las pastas obtenidas por CII se realizó el análisis termogravimétrico a los 28 D para determinar la composición de las fases hidratadas generadas durante el curado. Para poder realizar dicho análisis se estableció un incremento de temperatura de 10°C/min en atmosfera de aire. En la Figura 5.22 se muestran los resultados de la caracterización de TGA para las muestras a) I-B-0,4, I-M-(5%)-0,4, I-M-(10%)-0,4, I-M-(15%)-0,4 y I-M-(20%)-0,4; en dicha figura se muestra la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura. El análisis gravimétrico se ha realizado mediante tres bloques de integración, el primer bloque integra la pérdida de masa desde 22 hasta 230°C en el cual se producen las pérdidas de agua presente en los poros del material cementante, con los compuestos hidratados no estructurales; el segundo bloque de 230 hasta 545°C se producen las reacciones de deshidroxilación y en el último bloque de 545 hasta 1000°C, (correspondiendo a la máxima temperatura del equipo), se produce la descarboxilación y, cuando la muestra contiene sulfatos, la desulfuración. Al observar la Figura 5.22 en el primer rango de temperatura se puede observar el siguiente orden de pérdida de masa I-B-0,4 > I-M-(5%)-0,4 > I-M-(20%)-0,4 > I-M-(10%)-0,4 > I-M-(15%)-0,4, correspondiente a 16,72, 12,41, 12,06, 12,06 y 11,82% respectivamente. La mayor pérdida de agua se observa para I-B-0,4 donde parte del agua queda adsorbida por los poros [23], la temperatura de evaporación de la humedad de una muestra empieza a 40°C – 100°C. Analizando la derivada, la fase ettringita es más abundante para I-B-0,4 > I-M-(20%)-0,4 > I-M-(10%)-0,4 > I-M-(15%)-0,4 > I-M-(5%)-0,4 correspondiente a la señal de temperatura de 69°C, y a mayor temperatura para I-M-(5%)-0,4. Y, por último, el perfil de la presencia de AFm o $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ muy parecida para todas las pastas. Correspondiente al segundo bloque, se puede observar el siguiente orden de pérdida de masa correspondiente a I-M-(20%)-0,4, I-M-(15%)-0,4, I-M-(10%)-0,4, I-B-0,4 y I-M-(5%)-0,4 con una pérdida del 9,04, 8,69, 8,61, 7,74 y 6,29 % respectivamente. Para la señal de temperatura de 364°C se observa que a medida que incrementa el grado de sustitución del M, incrementa la cantidad de masa degradada. Dicha señal corresponde a la degradación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formado para las mezclas I-M-(5%)-0,4, I-M-(10%)-0,4, I-M-(15%)-0,4 y I-M-(20%)-0,4, encontrando una conclusión lógica debido que la cantidad de magnesio incrementa. En cambio, para la temperatura 427 °C se observa la degradación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dichas señales se desplazan a

temperaturas mayores en función de la sustitución de M, en la bibliografía se comenta que dicho desplazamiento es debido a la deshidroxilación del carbonato de magnesio hidratado (HMC) [24], [25], carbonato de calcio hidratado o fases amorfas generadas [26]. Aunque también dicho desplazamiento se deba al acoplamiento de las descomposiciones del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ conjuntamente al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ debido a la cantidad de ambas fases presentes. Correspondiente al tercer bloque, la ordenación con respecto a la pérdida de masa se establece I-M-(5%)-0,4 > I-M-(20%)-0,4 > I-M-(10%)-0,4, I-M-(15%)-0,4, I-B-0,4 con una pérdida de 8,67, 7,73, 6,43, 6,40 y 3,4 % respectivamente. Para el I-B-0,4 solo se observa una señal correspondiente a la degradación del CaCO_3 sobre 640°C , no obstante, para las muestras con M sustituido, comienza a emerger una curva hasta obtener un mínimo en 622°C y 677°C . En la bibliografía se describe que la degradación producida a $500\text{--}600^\circ\text{C}$ es producida por la presencia de OH^- estructurales [27] y, además, para poder diferenciar ambas señales próximas a 650°C , se puede definir como que el incremento de temperatura de descomposición está directamente relacionada con el incremento del radio iónico de la especie alcalinotérrea, por consiguiente, la temperatura de descomposición del carbonato debe ser mayor, y por lo tanto, mayor será la temperatura de descomposición [28]. Con este concepto teórico, se puede definir que la señal de temperatura de 622°C corresponde a la especie MgCO_3 , el 640°C CaCO_3 y 677°C correspondería a la dolomita [29], [30].

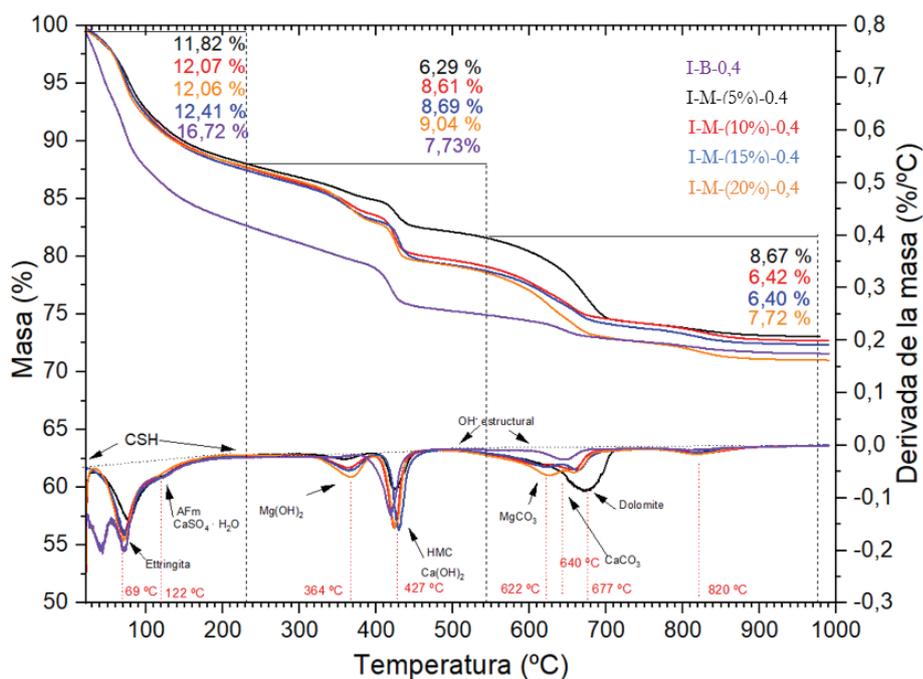


Figura 5.22 TGA - DTG de las muestras I-B-0,4, I-M-(5%)0,4, I-M-(10%)0,4, I-M-(15%)0,4, I-M-(20%)0,4 realizado a 10 °C/min en atmosfera de aire

En la Figura 5.23 se muestran los resultados de la caracterización de TGA para las muestras II-B-0,4, II-M-(5%)0,4, II-M-(10%)0,4, II-M-(15%)0,4 y II-M-(20%)0,4; en dicha figura se muestra la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa. En la figura se han representado tres bloques de integración, el primer bloque integra la pérdida de masa desde 22 hasta 230°C en el cual se producen las pérdidas de agua relacionada con los compuestos hidratados o humedad, el segundo bloque de 230 hasta 545°C se produce la deshidroxilación y el último bloque de 545 hasta 1000°C, máxima capacidad del TGA, se produce la descarboxilación y en algunas ocasiones la desulfuración. Al observar la Figura 5.23 se observan las mismas señales que se han observado en la figura anterior, el orden de cantidad de descomposición registrada queda ordenado en II-B-0,4 > II-M(5%)0,4 > II-M(15%)0,4 > II-M-(20%)0,4 > II-M (10%)0,4 con un 15,81%, 12,07%, 11,13%, 11%, 10,74% pérdida de masa respectivamente- Parte de la contribución está determinada por la cantidad de agua que está presente en los poros del material, el cemento presenta mayor cantidad de agua, pero por parte de la sustitución de M se muestra una cantidad de agua

perdida más presente para el II-M-(5%)-0,4 y II-M-(10%)-0,4 y menos para II-M-(15%)-0,4 y II-M-(20%)-0,4, podría estar directamente relacionado por la reducción del agua de la mezcla debido a la hidratación del MgO. En el primer bloque, a la temperatura de 71°C se produce la descomposición de las aguas de la ettringita, en el cual II-B-0,4 > II-M-(5%)-0,4 > II-M-(10%)-0,4 > II-M-(20%)-0,4 > II-M-(15%)-0,4 con un 8,17, 7,72, 6,6, 6,3 y 5,95 % pérdida de masa respectivamente, a su vez, se puede observar cómo se desplaza dicha señal para temperaturas más altas, este efecto puede estar directamente relacionado con lo que se ha observado en el TAM-Air de la disminución de la reactividad del cemento con respecto a la adición de M. Ya se observó que la señal de disminución de los sulfatos se reducía a medida que incrementaba la sustitución de M. Además, podría suceder un efecto de redistribución de los hidratos, parte de las aguas de la ettringita hayan sido cedidas al magnesio sin reaccionar. En el segundo bloque se registra una pérdida de masa de II-M-(20%)-0,4 > II-M-(15%)-0,4 > II-M-(10%)-0,4 > II-B > II-M-(5%)-0,4; analizando la derivada, se observa la misma tendencia para la temperatura de 374°C a medida que se incrementa la cantidad de la sustitución de M, incrementa la cantidad de Mg(OH)₂ degradado. Respecto a la temperatura de 428°C se produce la deshidroxilación del Ca(OH)₂, no obstante, a medida que incrementa la cantidad de M dicha señal se modifica y se desplaza a temperaturas más elevadas por la presencia de HMC. En el tercer bloque se registra una pérdida de masa de 16,6, 14,2, 14,1, 13,8 y 11,3 para las muestras II-M-(10%)-0,4 > II-M-(20%)-0,4 > II-M-(5%)-0,4 > II-B-0,4 respectivamente. Lo que se puede observar es que con la adición de M se observa un ensanchamiento producido por OH-estructurales y posteriormente se observa la MgCO₃ a 651°C, calcita a 698°C y Dolomita a 715 °C.

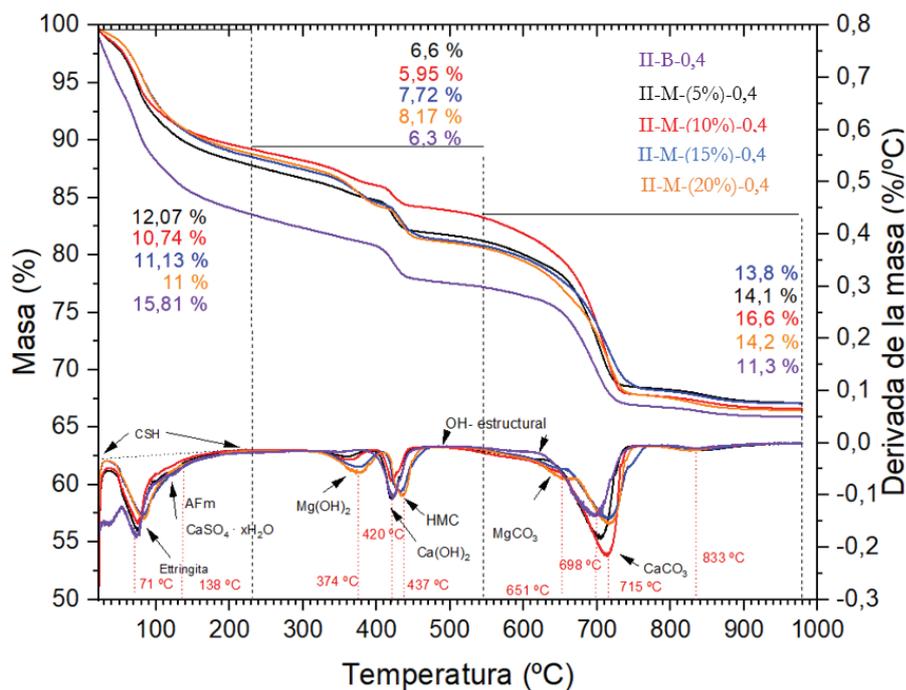


Figura 5.23 TGA-DTG de las muestras II-B-0,4, II-M-(5%)-0,4, II-M-(10%)-0,4, II-M-(15%)-0,4, II-M-(20%)-0,4 realizado a 10 °C/min en atmosfera de aire

En la Figura 5.24 se muestran los resultados de la caracterización de TGA para las muestras I-B-0,4, I-C-(5%)-0,4, I-C-(10%)-0,4, I-C-(15%)-0,4 y I-C-(20%)-0,4 con una relación A/C 0,4, en dicha figura se muestra la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa. En la figura se han representado tres bloques de integración, el primer bloque integra la pérdida de masa desde 22 hasta 230°C, el segundo bloque de 230 hasta 545°C y último bloque de 545 hasta 1000°C, máxima capacidad del TGA. Al observar la Figura 5.24 se puede observar señales parecidas a las comentadas en las gráficas anteriores. En el primer bloque se observa una pérdida de masa de 16,72, 14,66, 13,39, 13,05, 12,77 % para las muestras I-B-0,4 > I-C-(5%)-0,4 > I-C-(20%)-0,4 > I-C-(15%)-0,4 > I-C-(10%)-0,4. Como se puede observar, a 40°C correspondiente al agua de poro cada vez es muy elevado para I-B, menos elevado para I-C-(5%)-0,4 pero para las I-C-(10%)-0,4, I-C-(15%)-0,4 y I-C-(20%)-0,4 casi no se detecta señal. Por parte del pico 66,8°C relacionado con la formación de la ettringita se reduce a medida que incrementa la cantidad de C, y se desplaza a valores de mayor temperatura. Por otro lado, en la temperatura de 125°C en AFm, se observa un incremento

de la señal a medida que incrementa la sustitución de C. Como ya se observó en el TAM-air, la incorporación de C incrementa la formación de AFm en el agotamiento de sulfatos. En el segundo bloque, solo se observa la señal de deshidroxilación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 416°C y va desplazándose poco a poco a medida que incrementa la concentración de C. En el tercer bloque se observa levemente los OH^- estructurales en el rango de $450\text{--}651^\circ\text{C}$ y posteriormente la presencia de CaCO_3 a una temperatura de 698°C de la descarbonatación de la calcita.

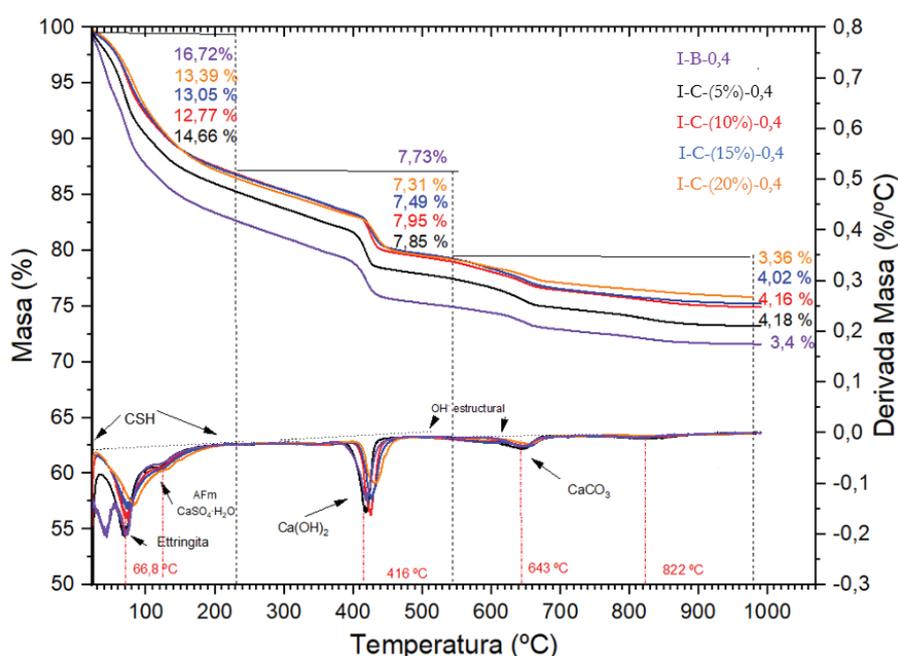


Figura 5.24 TGA-DTG de las muestras I-B-0,4, I-C-(5%)-0,4, I-C-(10%)-0,4, I-C-(15%)-0,4, I-C-(20%)-0,4 realizado a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmosfera de aire

En el caso de la Figura 5.25 se muestran los resultados de la caracterización de TGA para las muestras II-B-0,4, II-C-(5%)-0,4, II-C-(10%)-0,4, II-C-(15%)-0,4 y II-C-(20%)-0,4 con una relación A/C 0,4. En dicha figura se muestra la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa. En la figura se ha representado tres bloques de integración, el primer lo que integra la pérdida de masa desde 22°C hasta 230°C , el segundo bloque de 230 hasta 545°C y el último bloque de 545 hasta 1000°C , máxima capacidad del TGA. Al observar la Figura 5.25 se puede observar las señales muy parecidas a las que se observan en la figura

anterior. En el primer bloque se observa una pérdida de 15,81, 11,4, 11, 10,4 y 10,2 % para las muestras II-B-0,4 > II-C-(15%)0,4 > II-C-(20%)0,4 > II-C-(15%)0,4 > II-C-(10%)0,4. Lo que se observa es que sobre 40°C el cemento elimina agua de poro que no se observa para las sustituciones con C, sobre 73°C se observa una disminución notable de la cantidad de ettringita cuando se substituye por C, y un aumento de la presencia de AFm observado a 134°C. En el segundo bloque se observa la deshidroxilación de Ca(OH)₂ y un leve desplazamiento producido por el carbonato de calcio hidratado, se observa un perdida de 6,3, 6,2, 5,8, 5,6, 5 % para las muestras II-B-0,4, II-C-(15%)0,4, II-C-(20%)0,4, II-C-(10%)0,4, II-C-(5%)0,4 respectivamente. Y en el tercer bloque se observa una pérdida de 15,8, 13,8, 11,3, 11,3 y 10,9 % para las muestras II-C-(5%)0,4 > II-C-(10%)0,4 > II-B-0,4 = II-C-(15%)0,4 > II-C-(20%)0,4 a la temperatura de 643°C en el cual parte de la calcita ya presente en el cemento se degrada y se observa que, al introducir C en la mezcla de cemento, incrementa la temperatura hasta 714°C de descarboxilación del carbonato cálcico.

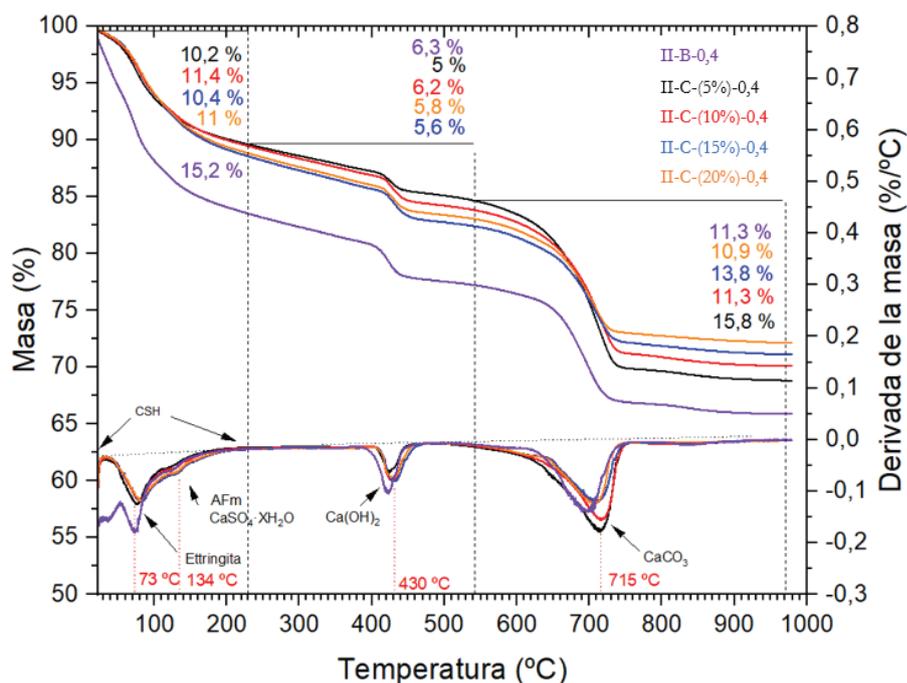


Figura 5.25 TGA y DTG de las muestras II-B-0,4, II-C-(5%)0,4, II-C-(10%)0,4, II-C-(15%)0,4, II-C-(20%)0,4 realizado a 10 °C/min en atmosfera de aire

En el caso de la Figura 5.26 se muestra los resultados de la caracterización de TGA para las muestras I-B-0,4, I-Cf-(5%)-0,4, I-Cf-(10%)-0,4, I-Cf-(15%)-0,4 y I-Cf-(20%)-0,4 con una relación A/C 0,4, en dicha figura se muestra la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa. En la figura se ha representado tres bloques de integración, el primer bloque integra la pérdida de masa desde 22°C hasta 230°C, el segundo bloque de 230 hasta 545°C y el último bloque de 545 hasta 1000°C, máxima capacidad del TGA. Por consiguiente, lo que se puede observar en la Figura 5.26 en el primer bloque se observa una pérdida de masa de 16,7, 14,2, 13,5, 10,7 y 10,4 % de I-B-0,4 > I-Cf-(5%)-0,4 > I-Cf-(20%)-0,4 > I-Cf-(15%)-0,4 > I-Cf-(10%)-0,4 respectivamente. Como hemos observado en los casos anteriores, en el I-B-0,4 se observa una evaporación a 40°C y podría estar directamente relacionada con el agua contenida en los poros, efecto que no se observa para las mezclas con Cf. Posteriormente se observa el pico de la ettringita sobre 74°C, a medida que incrementa la sustitución del Cf se desplaza la temperatura hacia temperaturas más elevadas. Dicho efecto está directamente relacionado con lo que se ha observado con el TAM-air, el incremento de la señal de agotamiento de los sulfatos que se ha visto incrementado por la producción de AFm; además podría estar directamente relacionado con el incremento de la cantidad de CSH formado que puede que mitigue la altura del pico máximo. Por parte del segundo bloque, se observa a 422°C la deshidroxilación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con una pérdida de masa de 7,7, 7,6, 7,3, 6,7 y 5,3 % para I-B-0,4, I-Cf-(5%)-0,4, I-Cf-(20%)-0,4, I-Cf-(10%)-0,4, I-Cf-(15%)-0,4 respectivamente. Lo que se observa es un leve desplazamiento de la señal de la temperatura de la deshidroxilación para las mezclas con adición con Cf. Por último, en el tercer bloque, se observa una pérdida del 7,1, 5, 4, 3,4, 3,3% para las mezclas I-Cf-(15%)-0,4 > I-Cf-(10%)-0,4, I-Cf-(5%)-0,4, I-B-0,4 y I-Cf-(20%)-0,4 respectivamente. A partir de 500–600°C se produce la pérdida de hidróxidos estructurales y son mucho mayores para las mezclas I-Cf-(10%)-0,4 y I-Cf-(15%)-0,4. Posteriormente se observa sobre los 666°C la descomposición del CaCO_3 .

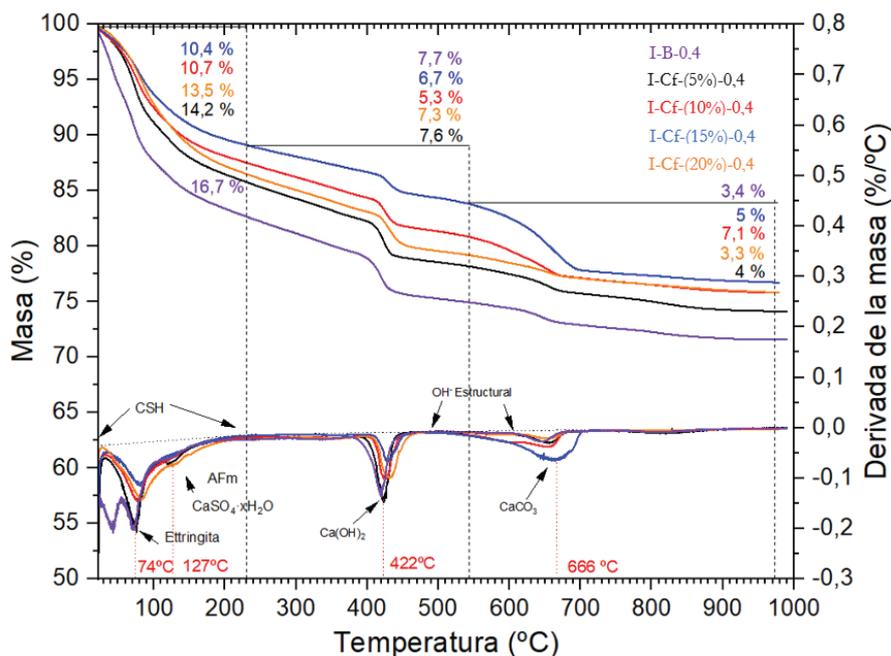


Figura 5.26 TGA - DTG de las muestras I-B-0,4, I-Cf-(5%)-0,4, I-Cf-(10%)-0,4, I-Cf-(15%)-0,4, I-Cf-(20%)-0,4 realizado a 10 °C/min en atmosfera de aire

En el caso de la Figura 5.27 se muestra los resultados de la caracterización de TGA para las muestras II-B-0,4, II-Cf-(5%)-0,4, II-Cf-(10%)-0,4, II-Cf-(15%)-0,4 y II-Cf-(20%)-0,4 con una relación A/C 0,4, en dicha figura se muestra la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa. En la figura se ha representado tres bloques de integración, el primer bloque integra la pérdida de masa desde 22 hasta 230°C, el segundo bloque de 230 hasta 545°C y el último bloque de 545 hasta 1000°C, máxima capacidad del TGA. Por consiguiente, lo que se puede observar en la Figura 5.27 en el primer bloque se observa una pérdida de masa de 15,2, 17,7, 12,9, 11 y 10,5 % de II-B-0,4 > II-Cf-(15%)-0,4 > II-Cf-(20%)-0,4 > II-Cf-(10%)-0,4 > II-Cf-(5%)-0,4 respectivamente. Como hemos observado en los casos anteriores, en el II-B-0,4 se observa una evaporación a 40°C y podría estar directamente relacionada con el agua contenida en los poros, efecto que no se observa para las mezclas con Cf. Posteriormente se observa el pico de la ettringita sobre 74°C y a medida que incrementa la substitución del Cf se desplaza la temperatura hacia temperaturas más elevadas. Dicho efecto está directamente relacionado con lo que se ha observado con el TAM-air, el incremento de la señal de agotamiento de los sulfatos que se ha visto

incrementado por la producción de AFm. Además, podría estar directamente relacionado con el incremento de la cantidad de CSH formado que mitigue la altura del pico máximo. Por parte de segundo bloque, se observa a 422°C la deshidroxilación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con una pérdida de masa de 6,3, 5,9, 5,5, 5,3 y 5 % para II-B-0,4, II-Cf-(10%)-0,4, II-Cf-(15%)-0,4 I-Cf-(20%)-0,4, I-Cf-(5%)-0,4 respectivamente. Lo que se observa es un leve desplazamiento de la señal de la temperatura de la deshidroxilación para las mezclas con adición con Cf. Por último, el tercer bloque, se observa una pérdida del 16,2, 12,5, 11,3, 10,3 y 9,4 % para las mezclas II-Cf-(5%)-0,4 > II-Cf-(10%)-0,4 > II-B-(0,4) > I-Cf-(20%)-0,4 y II-Cf-(15%)-0,4 respectivamente. A partir de 500–600°C y posteriormente se observa sobre 720°C la descomposición del CaCO_3 .

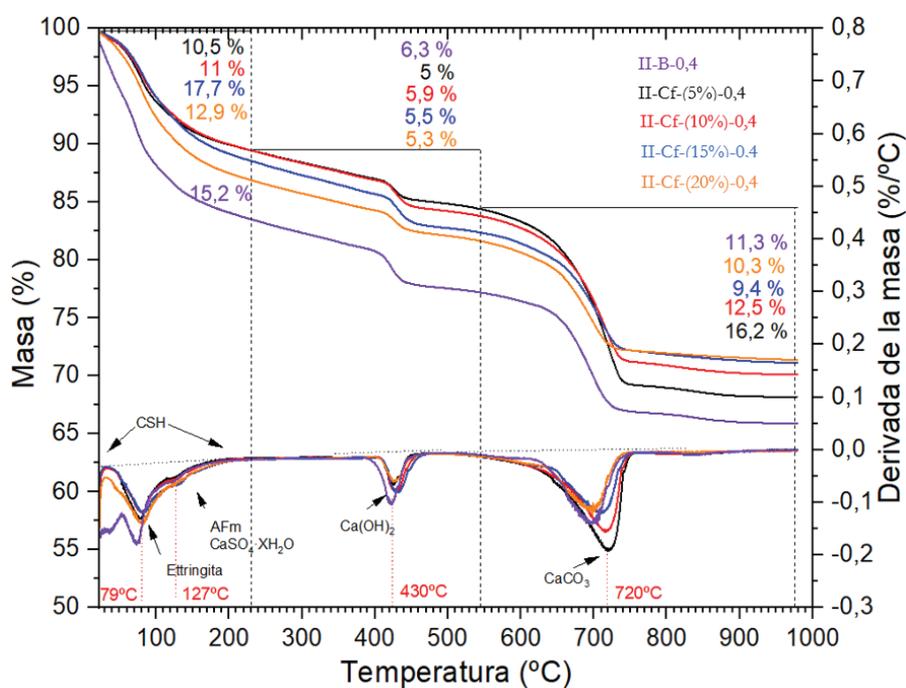


Figura 5.27 TG - DTG de las muestras II-B-0,4, II-Cf-(5%)-0,4, II-Cf-(10%)-0,4, II-Cf-(15%)-0,4, II-Cf-(20%)-0,4 realizado a 10 °C/min en atmosfera de aire

5.4. Referencias

- [1] “UNE-EN 196 - Parte 1: Determinación de resistencias,” *Aenor* 2018.
- [2] M. Palou, M. Boháč, E. Kuzielová, R. Novotný, M. Žemlička, and J. Dragomirová, “Use of calorimetry and thermal analysis to assess the heat of supplementary cementitious materials during the hydration of composite cementitious binders,” *J Therm Anal Calorim*, 2020, 142, 1, 97–117. doi: [10.1007/s10973-020-09341-3](https://doi.org/10.1007/s10973-020-09341-3).
- [3] M. Broda, E. Wirquin, and B. Duthoit, “Conception of an isothermal calorimeter for concrete - Determination of the apparent activation energy”, *Mat. Struct.* 2002, 35, 389-394. doi: [10.1007/BF02483141](https://doi.org/10.1007/BF02483141)
- [4] L. Wadsö, “Isothermal calorimetry for the study of cement hydration,” 2001.
- [5] G. Baert, N. De Belie, and G. De Schutter, “A multi-compound model for the hydration of Portland cement - Fly ash binders,” in *2nd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*, 2010, 23, 6, 223–233. doi: [10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0000195](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0000195).
- [6] C. Wang, C. Chazallon, S. Braymand, and P. Hornych, “Thermogravimetric analysis (TGA) for characterization of self-cementation of recycled concrete aggregates in pavement,” *Thermochim Acta*, 2024, 733, 179680. doi: [10.1016/j.tca.2024.179680](https://doi.org/10.1016/j.tca.2024.179680).
- [7] I. Hager, “Colour Change in Heated Concrete,” *Fire Technol*, 2014, 50, 4, 945–958, doi: [10.1007/s10694-012-0320-7](https://doi.org/10.1007/s10694-012-0320-7).
- [8] J. W. Bullard, H. M. Jennings, R. A. Livingston, A. Nonat, G.W. Scherer, J. S. Schweitzer, K. L. Scrivener and J. J. Thomas., “Mechanisms of cement hydration,” *Cement and concrete research*, 2011, 41, (12) 1208-1223. doi: [10.1016/j.cemconres.2010.09.011](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011).
- [9] M. Palou, M. Boháč, E. Kuzielová, R. Novotný, M. Žemlička, and J. Dragomirová, “Use of calorimetry and thermal analysis to assess the heat of supplementary cementitious materials during the hydration of composite cementitious binders,” *J Therm Anal Calorim*, 2020, 142, 1, 97–117, doi: [10.1007/s10973-020-09341-3](https://doi.org/10.1007/s10973-020-09341-3).

- [10] D. Stephan, S. N. Dikoundou, and G. Raudaschl-Sieber, “Hydration characteristics and hydration products of tricalcium silicate doped with a combination of MgO, Al₂O₃ and Fe₂O₃,” *Thermochim Acta*, 2008, 472, 1–2, 64–73, doi: [10.1016/j.tca.2008.03.013](https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.03.013).
- [11] Y. R. Zhang, X. M. Kong, Z. B. Lu, Z. C. Lu, and S. S. Hou, “Effects of the charge characteristics of polycarboxylate superplasticizers on the adsorption and the retardation in cement pastes,” *Cem Concr Res*, 2015, 67, 184–196. doi: [10.1016/j.cemconres.2014.10.004](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.004).
- [12] M. D. M. Alonso, M. Palacios, and F. Puertas, “Effect of polycarboxylate-ether admixtures on calcium aluminate cement pastes. Part 2: Hydration studies,” *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52, 49, 17330–17340. doi: [10.1021/ie401616f](https://doi.org/10.1021/ie401616f).
- [13] P. Šiler, I. Kolářová, J. Krátký, J. Havlica, and J. Brandštetr, “Influence of superplasticizers on the course of Portland cement hydration,” *Chemical Papers*, 2014, 68, 1, 90–97. doi: [10.2478/s11696-013-0413-x](https://doi.org/10.2478/s11696-013-0413-x).
- [14] H. N. Atahan, O. N. Oktar, and M. A. Taşdemir, “Effects of water-cement ratio and curing time on the critical pore width of hardened cement paste,” *Constr Build Mater*, 2009, 23, 3, 1196–1200. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2008.08.011](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.08.011).
- [15] R. Goyal, V. K. Verma, and N. B. Singh, “Hydration of Portland slag cement in the presence of nano silica,” *Constr Build Mater*, 2023, 394, 132173, doi: [10.1016/j.conbuildmat.2023.132173](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132173).
- [16] R. Ylmén, U. Jäglid, and I. Panas, “Monitoring Early Hydration of Cement by Ex Situ and In Situ ATR-FTIR – a Comparative Study,” *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97, 11, 3669–3675. doi: [10.1111/jace.13186](https://doi.org/10.1111/jace.13186).
- [17] J. Higl, D. Hinder, C. Rathgeber, B. Ramming, and M. Lindén, “Detailed in situ ATR-FTIR spectroscopy study of the early stages of C-S-H formation during hydration of monoclinic C₃S,” *Cem Concr Res*, 2021, 142, 106367. doi: [10.1016/j.cemconres.2021.106367](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106367).

- [18] M. O. Yusuf, “Bond Characterization in Cementitious Material Binders Using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy,” Mar. 01, 2023, *MDPI*. doi: [10.3390/app13053353](https://doi.org/10.3390/app13053353).
- [19] I. Yut and A. Zofka, “Fingerprinting of chemical admixtures in fresh portland cement concrete by portable infrared spectrometer,” *Transp Res Rec*, 2012, 2290, 1–9. doi: [10.3141/2290-01](https://doi.org/10.3141/2290-01).
- [20] M. Y. A. Mollah, W. Yu, R. Schennach, and D. L. Cocke, “A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate,” *Cement and Concrete research*, 2000, 30(2), 2267 – 273. doi: [10.1016/S0008-8846\(99\)00243-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00243-4)
- [21] M. A. Legodi, D. De W Aal, and J. H. Potgieter, “Quantitative Determination of CaCO₃ in Cement Blends by FT-IR,” *Applied Spextroscopy*, 2001, 55 (3), 361-365. doi: [10.1366/0003702011951786](https://doi.org/10.1366/0003702011951786)
- [22] C. Kuenzel, F. Zhang, V. Ferrándiz-Mas, C. R. Cheeseman, and E. M. Gartner, “The mechanism of hydration of MgO-hydromagnesite blends,” *Cem Concr Res*, 2018, 103, 123–129, doi: [10.1016/j.cemconres.2017.10.003](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.003).
- [23] F. Pelisser, L. R. Steiner, and A. M. Bernardin, “Recycling of porcelain tile polishing residue in portland cement: Hydration efficiency,” *Environ Sci Technol*, 2012, vol. 46, no. 4, pp. 2368–2374, 2012, doi: [10.1021/es203118w](https://doi.org/10.1021/es203118w).
- [24] R. Hay and K. Celik, “Enhancing carbonation of magnesium oxide (MgO) cement (RMC)-based composites with calcined limestone,” *CEMENT*, 2022 vol. 9, p. 100037, doi: [10.1016/j.cement.2022.100037](https://doi.org/10.1016/j.cement.2022.100037).
- [25] R. Zhang, N. Bassim, and D. K. Panesar, “Characterization of Mg components in reactive MgO - Portland cement blends during hydration and carbonation,” *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, vol. 27, pp. 518–527. doi: [10.1016/j.jcou.2018.08.025](https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.08.025).
- [26] W. Ashraf and J. Olek, “Chemo-Mechanical Comparison of the Carbonation and Hydration Reaction Products of Synthetic Tricalcium Silicate (C₃S),” 2016.

- [27] R. Gabrovšek, T. Vuk, and V. Kaučič, “Evaluation of the Hydration of Portland Cement Containing Various Carbonates by Means of Thermal Analysis,” 2006.
- [28] R. L. Frost, M. C. Hales, and W. N. Martens, “Thermogravimetric analysis of selected group (II) carbonate minerals - implication for the geosequestration of greenhouse gases,” *J Therm Anal Calorim*, 2009, 95, 999–1005. doi: [10.1007/s10973-008-9196-7](https://doi.org/10.1007/s10973-008-9196-7)
- [29] J. Xu, D. Lu, S. Zhang, Z. Xu, and R. D. Hooton, “Reaction mechanism of dolomite powder in Portland-dolomite cement,” *Constr Build Mater*, vol. 270, Feb. 2021, doi: [10.1016/j.conbuildmat.2020.121375](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121375).
- [30] R. Gabrovšek, T. Vuk, and V. Kaučič, “Evaluation of the Hydration of Portland Cement Containing Various Carbonates by Means of Thermal Analysis,” *Acta Chim. Solv*, 2006, 53, 2, 159-165.

Capítulo 6

Hormigones



6 Hormigones

Tras el desarrollo de las pastas de cementos y de evaluar la reactividad de los materiales secundarios, este capítulo de la tesis se centra en el desarrollo de mezclas de hormigón empleando los materiales secundarios como aditivos de retracción compensada. Para ello, se han desarrollado formulaciones de hormigón clasificados como H25, correspondiendo a un hormigón que muestra una resistencia a la compresión por encima de 25 MPa. Además, se presenta la evaluación de la compensación de la retracción, así como diferentes propiedades mecánico-físicas.

Por consiguiente, la innovación de esta investigación se centra en evaluar los subproductos LG-MgO, CSP, CSPf y la mezcla entre los materiales MC y MCf con proporción 1:1 entre ellos, las propiedades en estado fresco y las propiedades mecánicas en estado endurecido de los hormigones H25 desarrollados.

6.1 Campaña experimental:

Con el objetivo de analizar la compensación de retracción de los hormigones formulados con materiales secundarios, se ha extrapolado el estudiado anteriormente presentado para las pastas (Capítulo 5) para desarrollar formulaciones de hormigones comunes.

La campaña experimental que se presenta a continuación se divide en dos partes, la primera parte se centra en evaluar las propiedades del hormigón en estado fresco, mientras que la segunda parte se ha centrado en la evaluación de los hormigones una vez endurecidos. Los parámetros evaluados quedan reflejados en la Tabla 6.1

La determinación de la consistencia en estado fresco se realizó mediante cono de Abrams como se establece en la UNE-EN 12350-2:2020 [1]. Las formulaciones desarrolladas y presentadas en este capítulo se prepararon con una dosificación igual con la finalidad de analizar el efecto de la pérdida de consistencia en función del tipo de aditivo incorporado.

Para la conformación de las probetas de ensayo se emplearon moldes prismáticos de ensayo de viga “modificada” de $150 \times 150 \times 600 \text{ mm}^3$ y muestras testigos en moldes cúbicos de $150 \times 150 \times 150 \text{ mm}^3$. Las probetas de viga “modificada” se utilizaron para la evaluación de la retracción, así como para controlar la temperatura durante la etapa en estado fresco. Para ello se empleó un termopar conectado a un Datta Logger para registrar la temperatura ambiente y de las muestras. La humedad de conservación de las muestras se mantuvo cubriendo las vigas con una bolsa de plástico. Por otro lado, para el control de la expansión (o retracción) en estado fresco se emplearon medidores de desplazamientos longitudinal (Lineal Variable differential transformer LVDT) en los moldes de viga “modificada” [2]

Las probetas cúbicas ($150 \times 150 \times 150 \text{ mm}^3$) se utilizaron para la determinación de propiedades mecánicas como el módulo elástico mediante ultrasonidos y, por último, la determinación de la resistencia a compresión a 7, 14 y 28 días. Una vez concluidos los ensayos destructivos de compresión, a partir de los restos obtenidos de cada formulación, se condicionaron para el posterior estudio de lixiviación según norma UNE-EN 12457-2 [3], por ello fue necesario someterlas a un proceso de trituración y tamizado.

Tabla 6.1 Parámetros de estudio en función del estado de la mezcla de hormigón

Estado fresco	Estado endurecido
Consistencia-Cono de Abrams	MOE
Temperatura de hidratación	Resistencia a compresión
Expansión	Lixiviación

6.2 Materias primas para el desarrollo de los hormigones:

6.2.1 Cemento

El cemento utilizado durante la realización de la campaña experimental corresponde a dos tipos de cementos. CEM I 52,5N y CEM II/B-L 32,5N. El CEM I 52,5N corresponde a un cemento con un 95% de portland y 5% yeso y especifican que puede alcanzar unas resistencias a compresión iguales o superiores a 52,5 MPa. En cambio, CEM II/B-L 32,5N está comprendido por un 65-79% portland y 21-35 % caliza y puede lograr prestaciones iguales a 32,5 MPa. Estos cementos han sido suministrados por la empresa Ciments Molins (A.5.1, A.5.2.9) en su fábrica de St. Vicenç dels Horts (Barcelona); en la sección de anexos aparecen las fichas técnicas de estos materiales.

6.2.2 Agua

El agua que se ha utilizado para la preparación de los hormigones, es agua potable del suministro del laboratorio. Esta agua ha sido recogida y almacenada en la cámara climática durante 24 h a 20°C para que todos los ensayos sean realizados en las mismas condiciones. El agua cumple con los estándares establecidos por la norma UNE-EN 1008 [4]

6.2.3 Áridos

Se escogieron tres fracciones de áridos diferentes: Arena de 0/4mm; gravilla 5/12mm y grava 12/20mm comerciales de la distribuidora de Big-Mat/Plataforma de la construcción. Se realizó el estudio de la distribución granulométrica mediante luz de tamiz tal y como se establece en la UNE-EN 933-2:96 [5] para identificar el diámetro (D) Máximo y Mínimo de los áridos propuestos como se describe en el artículo 28,3 de la instrucción española EHE-08 [6]. Posteriormente con el método de Fuller, metodología matemática para la evaluación la compacticidad de áridos, se formuló la granulometría óptima para conseguir la mejor compacticidad de los áridos. En la Figura 6.1 se muestra la granulometría de los áridos utilizados: arena 0-4, gravilla 5-12 y grava 12-20. Además, se representa la curva de Fuller (curva ideal) y la de la mezcla de áridos. La mezcla de los tres áridos se ha obtenido mediante la función matemática obtenida a partir de la curva de Fuller, quedando la siguiente distribución: 1) arena 0-4: 50%, 2) gravilla 5-12: 14,4% y 3) grava 12-20: 35,6%. Lo que se puede observar es que la mezcla de estos áridos muestra un gran contenido de árido fino y que la gravilla suministrada es muy parecida a la arena. Por consiguiente, no se consiguió una buena compactación de los áridos y esto puede afectar directamente a las propiedades mecánicas máximas obtenidas de los hormigones.

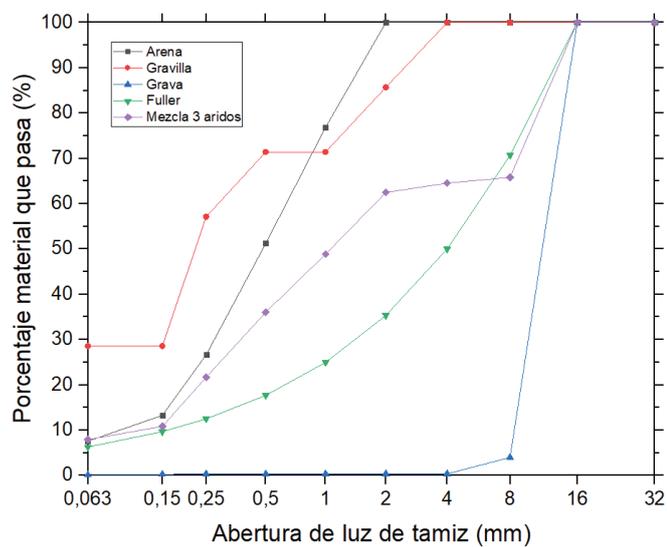


Figura 6.1 Distribución granulométrica de los áridos utilizados, curva de Fuller y mezcla de áridos.

6.2.4 Aditivos Químicos

La trabajabilidad del hormigón con respecto a la pasta de cemento es significativamente diferente. La pasta de cemento tiene una trabajabilidad mucho más fluida por la granulometría de las partículas, una granulometría mucho más fina. A medida que se incrementa dicha granulometría, tal y como sucede al incorporar áridos gruesos (gravilla y grava), la trabajabilidad disminuye. Una de las formas de conseguir mayor trabajabilidad de este tipo de mezclas es incrementando la cantidad de agua, pero como se ha descrito en los capítulos anteriores, al incrementar la cantidad de agua en las mezclas, disminuyen las propiedades mecánicas. La alternativa más utilizada en una ejecución de obra es la incorporación de aditivos plastificantes o superplastificantes con la finalidad de conseguir una consistencia plástica y una trabajabilidad aceptable sin incorporar más agua. Para ello, específicamente en esta tesis se ha utilizado un aditivo superplastificante o reductor de agua de base policarboxilato de nombre comercial MasterEase 3850, suministrado por BASF Construcción Chemical España (Anexos). Los aditivos superplastificantes son sustancias orgánicas que contienen en su composición grupos funcionales polares que interactúan con las partículas del cemento y agua, separándolos y evitando así la aglomeración.

6.2.5 Dosificaciones realizadas

Las mezclas de hormigón establecidas en la campaña experimental se muestran en la Tabla 6.2, en la cual se especifican las dosificaciones de cada amasada en kg/m^3 . Fueron registradas un total de 20 amasadas, 10 de las cuales corresponden a cada cemento utilizado, (1) 10 para el CEM I y los otros 10 para el 2) CEM II/B-L). Con la finalidad de asegurar una reproducibilidad de los resultados, para cada amasada se estableció conformar dos probetas de viga “modificada” de referencia (blancos) y otras dos de las formulaciones sometidas a estudio formuladas con los aditivos de fuentes secundarias como aditivos de retracción compensada. Por consiguiente, para estas hormigonadas se estableció la siguiente nomenclatura con respecto a los aditivos de fuentes secundarias LG-MgO (M), CSP (C), CSPf (Cf), LG-MgO y CSP en relación 1:1 (MC) y LG-MgO y CSPf en relación 1:1(MCf) substituido en un 5% sobre el peso del cemento. Asimismo, se indica como mezcla H la mezcla usada como referencia. Por otro lado, destacar que se empleó para

todas las hormigonadas la incorporación de 0,014% en masa del superplastificante MasterEase 3850 en la mezcla de hormigón, y un 0,1% sobre la cantidad de cemento.

Tabla 6.2 Dosificación de mezclas de hormigón especificadas para la campaña experimental en kg/m³

		Dosificación HA-25 (kg/m ³)				
Material	H	H-M	H-C	H-Cf	H-MC	H-MCf
I) CEMI 52,5 N	300	285	285	285	285	285
II) CEMI II/B- L 42,5 N						
Arena 0-4	940	940	952	952	952	952
Gravilla 5 - 12	271	270	270	270	270	270
Grava 12 - 20	670	670	670	670	670	670
Superplastificante	0.30	0.30	0.33	0.30	0.30	0.30
Agua	145	145	145	145	145	145
Aditivo expansivo	0	15	15	15	15	15
Suma total	2335.33	2325.3	2337.33	2337.3	2337.3	2337.3
Relación A/C	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48

6.2.6 Preparación de probetas:

La preparación de probetas para cada ensayo realizado se establece según lo indicado en la Tabla 6.3. Dicha tabla especifica las dimensiones geométricas de cada prueba y las réplicas realizadas. Por consiguiente, a partir de las dimensiones, réplicas y dosificación de la mezcla, se determinó el volumen necesario de hormigón a preparar y se estableció un margen en exceso de un 5 % en masa.

Posteriormente a los análisis en estado fresco, las probetas prismáticas de 150x150x600mm³ fueron cortadas mediante cortadora con disco de diamante para incrementar el número de probetas cúbicas de 150x150x150mm³ destinadas al ensayo de compresión, el cual se realizó sobre un total de 6 probetas. En la Tabla 6.4 se muestra la distribución de probetas de ensayo a compresión para cada edad y, por último, las probetas fueron conservadas en la cámara climática a 25°C a < 90° H.R.

Tabla 6.3 Número de probetas preparadas para cada ensayo

Estado	Propiedad	Norma	Tipo de probeta (A, B, L)	Edad	Nº Probeta
Fresco	Consistencia	UNE-EN 12350	> 5 L		-
	Expansión		150x150x600	0 a 6D	4 (2 + 2)
Endurecido	Densidad	UNE-EN 12390-7	150x150x150	7, 14 y 28D	4
	MOE	UNE-EN 12390-13	150x150x150	7, 14, y 28D	4
	Resistencia a compresión	UNE-EN 12390-3	150x150x150	7, 14 y 28D	4 de molde y 8 de corte

A= ancho, B= base, L= longitud

Tabla 6.4. Distribución de las probetas ensayadas a compresión.

	7 días	14 días	28 días
Blanco	1 molde		1 molde
	1 cortada	2 cortadas	1 cortada
Aditivo	1 molde		1 molde
	1 cortada	2 cortadas	1 cortada

6.3 Caracterización de los hormigones en estado fresco y endurecido

6.3.1 Proceso de fabricación

La fabricación del hormigón se realizó mediante una hormigonera eléctrica rotatoria de 100L de capacidad. El procedimiento realizado para la fabricación de hormigón fue la siguiente:

- 1) Al comienzo de cada amasada, se limpia con un poco de agua para eliminar cualquier resto de hormigón o arena de amasadas anteriores.
- 2) Después se deja secar la hormigonera durante 10min, se introducen en la hormigonera todos los áridos que se van a utilizar, arena/gravilla/grava. Se deja en funcionamiento la hormigonera durante 5min para homogeneizar los áridos.
- 3) Posteriormente mientras sigue girando, se introduce el cemento en aproximadamente 1min.
- 4) Después de ese tiempo, se introduce el agua con cuidado y en no más de 1min. Registrando simultáneamente con el vertido el tiempo con el cronómetro y controlar así la amasada. Posteriormente, se introduce el superplastificante y se deja amasar durante 5min toda la mezcla
- 5) El contenido se vierte en una carretilla para su posterior distribución en las probetas de ensayo.

6.3.2 Determinación de la consistencia mediante cono de Abrams

- 1) El método habitual establecido a la hora de evaluar la trabajabilidad de una mezcla de hormigón es mediante el cono de Abrams, este método consta de un cono de dimensiones de 20cm de diámetro de base, 10cm de diámetro de orificio superior y 30cm de altura, una plancha rectangular y una barra de acero. En la Figura 6.2 a) se muestra el cono Abrams con sus dimensiones.

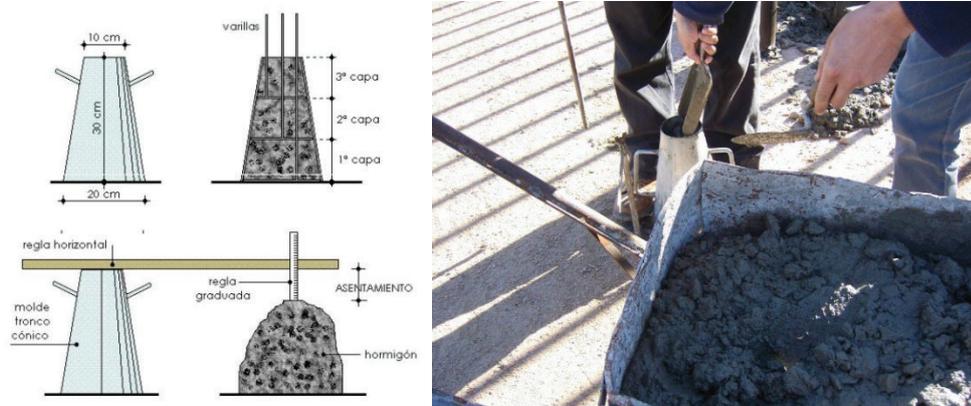


Figura 6.2 a) Esquema del llenado de cono Abrams b) Experiencia laboratorio llenado de cono Abrams

La norma UNE-EN 12350-2 [1] presenta un resumen de los diferentes posibles valores de asentamiento que se pueden lograr para una mezcla de hormigón, estas quedan mostradas en la Tabla 6.5. Como se puede observar, el aspecto del tipo de consistencia está reflejada en un rango de cm de asentamiento.

Tabla 6.5 Tipo de consistencia en función el asentamiento del hormigón artículo 31.5 docilidad del hormigón [6]

Tipo de consistencia	Asentamiento (cm)
Seca (S)	0 - 2
Plástico (P)	3 - 5
Blanda (B)	6 - 9
Fluida (F)	10 - 15
Líquido (L)	16 - 20

La consistencia y la trabajabilidad de un hormigón está determinada principalmente por el tipo de estructura que se desea construir. Como ya se ha comentado que la principal aplicación estructural que se busca con esta investigación es para aplicaciones de pavimentos, reduciendo la cantidad de juntas compensadoras de retracción. Por consiguiente, dentro de esta aplicación se establece que los hormigones que se preparan

para esta aplicación muestren una propiedad fluida, es decir, un asentamiento de la pasta de 10-15 cm. (12,5 de media). Dicha evaluación de la consistencia se ha realizado a los 10min de amasar el hormigón para que las mezclas puedan ser comparadas.

6.3.3 Llenado y preparación de probetas:

El llenado de probetas se realiza de la misma forma que se describe en el cono Abrams, realizando el llenado en tres pasos y golpeando la mezcla con una barra de acero o una espátula para asentar la mezcla del hormigón en el molde. Este procedimiento se realizó para los moldes cúbicos de plástico $150 \times 150 \times 150 \text{mm}^3$ y las probetas prismáticas metálicas “modificadas” $150 \times 150 \times 500 \text{mm}^3$. Antes del llenado, las probetas fueron recubiertas con desencofrante (Anexos) para asegurar una extracción correcta de la probeta una vez endurecida.

En la Figura 6.3 a) se muestra un esquema del molde rectificado por las tapas de $15 \times 15 \text{cm}^2$, en la cual, la tapa 1 fue rectificada con cuatro orificios para fijar barras metálicas de 7mm de longitud, estas actuarán como una barra corrugada y se fijarán al hormigón. La tapa 2 está constituida de plástico de poliestireno y forma parte de la fase móvil, esta tapa también está rectificada con cuatro agujeros para incorporar las barras metálicas, en este caso las barras son de 12cm de longitud. En ambas tapas se asegura dejar 5cm de barra corrugada embebida en el hormigón. Teniendo en cuenta el espacio entre tapas y el equipo de medición, las dimensiones finales de la probeta son de $150 \times 150 \times 500 \text{mm}^3$ (dejando 100 mm longitudinales de desplazamiento). La tapa 3 metálica tiene un orificio central para introducir el LVDT y evaluar la retracción o expansión con el controlador. Además, para asegurar un buen deslizamiento del hormigón, se instaló una plancha de poliestireno de 0,5mm de grosor de dimensiones $150 \times 150 \times 500 \text{mm}^3$. Todo el molde que debe rellenarse con el hormigón fresco queda recubierto longitudinalmente por la plancha de poliestireno, el cual fue aplicado con el desencofrante, así como las tapas 1 y 2. Por otro lado, se añadió vaselina alrededor de la tapa 2 para sellar el agua de escurrimiento del hormigón y favorecer adicionalmente el deslizamiento. En la figura 6.3.b) se muestra el molde montado y posteriormente en la figura 6.3.c) muestra el molde con la probeta ya endurecida.

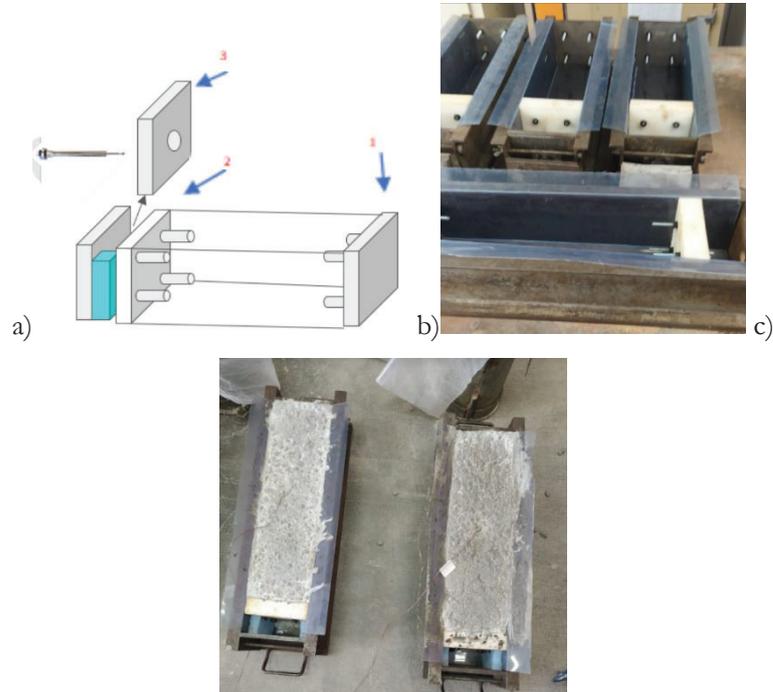


Figura 6.3 a) esquema del sistema de determinación de expansión b) Moldes montados para determinar la expansión c) moldes con el ensayo expansión finalizado

6.3.4 Corte de las probetas de hormigón:

El corte de las vigas de $150 \times 150 \times 500 \text{ mm}^3$ se realizó al quinto día de evaluar la retracción de los hormigones, posteriormente se extrajeron cada pieza de su molde y mediante cortadora de bloques con disco habilitado para el corte de hormigón, con la hoja recubierta de diamante y con un sistema de hidratación para evitar sobrecalentamiento de la pieza, se cortaron para obtener piezas de $150 \times 150 \times 150 \text{ mm}^3$ cúbicas para complementar los ensayos a compresión. Dicho sistema de corte fue realizado en la UPC, concretamente en la Escola Politècnica Superior d'Edificació de Barcelona (EPSEB), como la que se muestra en la Figura 6.4.



Figura 6.4 Cortadora de piezas de hormigón

6.3.5 Ensayo a compresión

Con respecto al ensayo a compresión, se evaluaron la resistencia a compresión de las probetas cortadas y extraídas del molde cúbico de $150 \times 150 \times 150 \text{ mm}^3$ mediante Servo-plus progress de Matest del grupo de investigación DIOPMA, en la Universitat de Barcelona (UB) con una capacidad de carga de 3000 kN. El sistema de carga fue programado a una velocidad de $0,6 \pm 0,2 \text{ MPa/s}$ ($\text{N/mm}^2 \cdot \text{s}$). El sistema está programado para realizar la velocidad de carga indicada en función del tipo de probeta introducida, el equipo solicita los parámetros geométricos y tipo de material para ajustar el ensayo de forma automática según estipula la UNE-EN 12390-3 [7]. En la Figura 6.5 se muestra como es el equipo de ensayo a compresión.



Figura 6.5 Equipo Servo-plus Progress, ensayo a compresión automático de 3000 kN de Matest

6.3.6 Evaluación MOE ultrasonidos

El módulo elástico (MOE) es una propiedad mecánica que pone en relación la rigidez de un material frente a la deformación elástica del mismo. Dicha propiedad se puede determinar mediante una onda ultrasónica, la velocidad de propagación de una onda ultrasónica, de frecuencias superiores a 16 Hz, al viajar a través de un material experimenta una reducción de la velocidad de propagación, manteniendo la frecuencia constante (ec. 6.1). Los investigadores Augustin-Louis Cauchy, Siméon Denis Poisson y Adhemar Jean Claude Barré de Sant-Venant estipularon que la modificación de la velocidad de propagación de una onda mecánica está directamente relacionada con la densidad del material y de su módulo de Young como se expresa en la ecuación (ec. 6.2).

$$V = \frac{L}{T} \quad (\text{ec. 6.1})$$

$$V = \sqrt{\frac{E}{\delta}} \rightarrow E = V^2 \cdot \delta \quad (\text{ec. 6.2})$$

V= velocidad de propagación (Km/s), E= Modulo de Young (N/m²), δ = Densidad del material (Kg/m³), L= Longitud de la trayectoria (mm), T= tiempo del recorrido (μ s)

Por consiguiente, el método MOE mediante evaluación con ultrasonidos es un método no destructivo utilizado para determinar el módulo elástico de un material mediante la

velocidad de propagación. En ingeniería se utiliza este ensayo para determinar las propiedades de los materiales y así cubrir alguna necesidad específica en el campo de aplicación. Las ondas ultrasónicas son ondas de frecuencia bastante baja que permiten detectar defectos causados por poros, grietas y fisuras de los sólidos o estructuras. No obstante, se puede determinar o encontrar una correlación con propiedades físicas como el módulo de elasticidad. La norma que se ha seguido para realizar este tipo de ensayo es la UNE-EN 12504-4:2022 [8] donde se especifica que se van a realizar pulsos ultrasónicos controlados en contacto con la superficie del hormigón de forma longitudinal. El equipo consta de un emisor de onda y de un receptor que se pueden posicionar en el material de diferentes formas (directa, semidirecta e impulsos por eco) con la idea de reducir la complejidad del cálculo, se ha escogido la transmisión directa para realizar este ensayo, tal y como se muestra en la Figura 6.6.

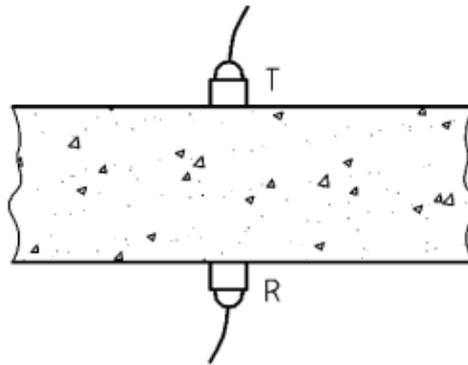


Figura 6.6 Esquema de transmisión directa del método MOE [8]

6.4 Resultados obtenidos

6.4.1 Estado fresco

Como se ha comentado con anterioridad el hormigón se endurece en función del tiempo, en el momento de la preparación de los materiales y mezclar con agua, se registra un tiempo de aproximadamente 3-5h hasta que empieza a reaccionar y a endurecerse. Por consiguiente, es importante evaluar las propiedades en estado fresco para poder trabajar durante 3h esa masa de hormigón para conseguir los objetivos marcados. En el caso de los pavimentos, se trabaja con mucha cantidad de hormigón con la finalidad de cubrir grandes cantidades de superficie. Rellenar el espacio de trabajo, asegurar que ha llegado a todos los huecos del molde de trabajo y que la superficie esté totalmente plana antes de que el hormigón empiece a fraguar.

6.4.1.1 Consistencia

Los resultados obtenidos mediante el cono Abrams se muestran en la Figura 6.7. Dicha figura muestra la consistencia de las diferentes mezclas de hormigón preparadas durante la campaña experimental (ver Tabla 6.2.) y, a su vez, se muestra en diferentes tonos de azules las diferentes consistencias establecidas por la EHE-08 [6]. Lo que podemos observar es que, para la formulación de referencia, H (hormigón), tanto para el cemento CEM I (I-H) como para el CEM II (II-H), dado que tienen la misma relación A/C (ver Tabla 6.2.) se observa una consistencia igual a 11cm. En general, para las formulaciones con el mismo aditivo, las realizadas con I-H presentan mayor o igual consistencia que la formulación realizada con el II-H, a excepción de la formulación H-MCf, en la que la formulación de I-H-MCf presenta una muy menor consistencia, alcanzando el valor de consistencia plástica. Esto podría deberse a algún efecto sinérgico, como el que ya se ha discutido en el capítulo anterior de pastas de cementos. Al substituir el M en un 5% para I-H-M y II-H-M se produce una reducción de la consistencia de la pasta de 8 y 6cm, respectivamente, Esto se atribuye a la absorción de agua del LG-MgO incorporado, para hidratar el MgO a Mg(OH)₂. En el caso del I-M-C se registra un incremento a 12cm y, en cambio, para II-H-C disminuye

hasta 8,5cm; seguramente sea debido a que el uso de C interactúe ligeramente con la propia adición del CEM II dificultando su fluidez. Para las formulaciones Cf (I-H-Cf y II-H-Cf) se mantienen los mismos valores que las mezclas de referencia sin aditivos, por consiguiente, tanto el C como el Cf no modifican significativamente la consistencia de los hormigones. En cambio, al mezclar los aditivos y dar lugar a las formulaciones H-MC y H-MCf, los hormigones MC se comportan similar al H-M, mientras que el I-H-MCf muestran consistencia plástica, pero para el II-H-MCf se comporta similar al II-H y al II-H-Cf. Este punto quedaría pendiente para un estudio más exhaustivo fuera de esta tesis.

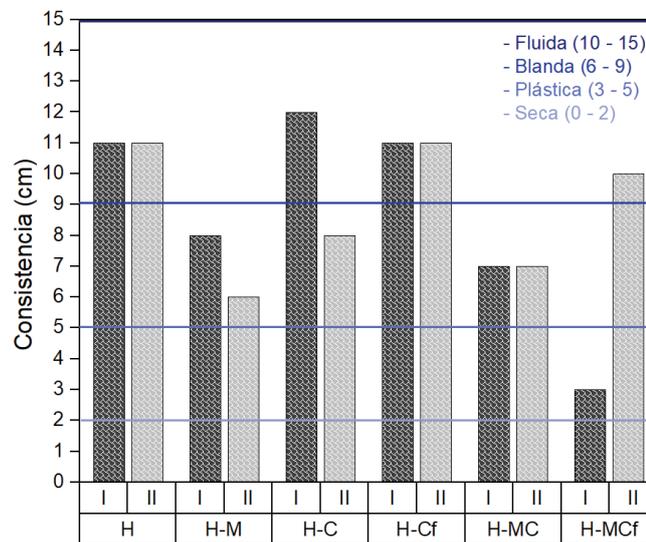


Figura 6.7 Consistencia de las amasadas con diferentes hormigones

6.4.1.2 Expansión en estado fresco:

En esta sección se comentan los resultados obtenidos de la evaluación de la expansión de los hormigones con los diferentes materiales en el sistema de medición LVDT propuesto anteriormente. Se prepararon las mezclas de hormigones para rellenar en una tanda dos moldes, una amasada para las dos referencias o blancos (H) y otra mezcla para dos moldes de la dosificación de hormigón con aditivo. Una vez rellenados los moldes, se registra la expansión longitudinal de la viga durante 4,58 días (110h). Al quinto día as vigas se cortan como se especificó en la preparación de las probetas cúbicas. Comentar que cada experimento muestra el valor medio de dos probetas ensayadas simultáneamente. Dos vigas

con muestras y dos de referencia. Esto cumple para todas las mezclas I-H, pero para las mezclas II-H, a pesar de utilizar la misma metodología, se ha tomado la consideración de tomar una media global entre muestras de referencia debido a que el hormigón de referencia mostraba datos anómalos derivados de un mal acoplamiento del soporte del LVDT, mostrando en las gráficas de II-H el mismo tipo de retracción.

En las siguientes figuras se muestran los resultados de desplazamiento longitudinal en $\mu\text{m}/\text{m}$ (expansión/retracción) de las distintas dosificaciones de los hormigones (H, H-M, H-C, H-Cf, H-MC, y H-MCf para los dos tipos de cemento empleados (I-II)) presentadas en la Tabla 6.2, así como la temperatura del ambiente (líneas azules), y las temperaturas adquiridas en cada hormigón (morado y rojo granate), todo ello representado en función del tiempo en horas. Destacar, que en cada figura se muestra el desplazamiento longitudinal del hormigón de referencia (H) indicado con la designación CEM I (figuras a) o CEM II (figuras b) convenientemente para cada caso.

Por lo tanto, en la Figura 6.8 se muestran los datos tratados para la muestra I-H-M a) y II-H-M b). En las figuras se muestra en el eje Y1 el desplazamiento longitudinal que ha experimentado el LVDT en $\mu\text{m}/\text{m}$ de la longitud de la probeta, en el eje Y2 se muestra la temperatura registrada por Datta logger en función del tiempo (h). Concretamente, en la Figura 6.9 a) el I-H (línea rosa) comienza a experimentar una retracción de $-50 \mu\text{m}/\text{m}$ y posteriormente a las 15h queda a merced de la dilatación térmica derivado del cambio de temperatura por el ciclo el día/noche. En cambio, para la mezcla I-H-M (línea roja), a las 15h presenta una expansión de $+50 \mu\text{m}/\text{m}$ y esta se mantiene durante todo el experimento 110h sin experimentar la dilatación térmica producida por el ciclo día/noche que se aprecia para el I-H. El mismo suceso se observa en la Figura 6.8 b) con el II-H (en naranja), este hormigón experimenta una retracción progresiva a las 20h y disminuye durante 100h hasta alcanzar valores de $-50 \mu\text{m}/\text{m}$, a diferencia con el CEM I no experimenta tanto efecto de dilatación térmica producida por el ciclo día/noche. Al incorporarle el 5% de M, se observa una expansión longitudinal sobre $50 \mu\text{m}/\text{m}$ pero sucede progresivamente hasta las 20h. Dicha expansión se mantiene durante 100h habiendo una pequeña disminución a $25 \mu\text{m}/\text{m}$ sobre las 100h.

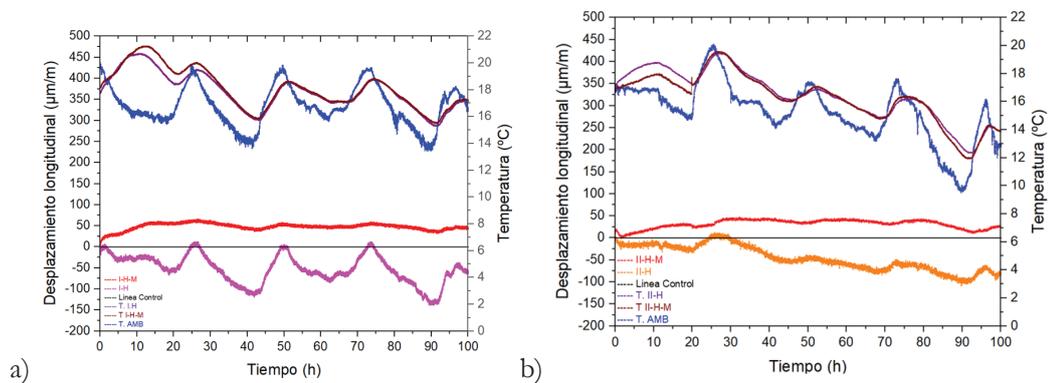


Figura 6.8 Expansión longitudinal y registro de temperatura para los hormigones I-H, I-H-M a), y II-H, II-H-M b)

Con la misma metodología, se evaluó la expansión de los hormigones I-H-C. En la Figura 6.9 se muestra en el eje Y1 el desplazamiento longitudinal que ha experimentado el LVDT en $\mu\text{m}/\text{m}$ de la longitud de la probeta, en el eje Y2 se muestra la temperatura registrada por Datta logger en función del tiempo (h) para las mezclas de a) I-H y b) II-H. Lo que se puede observar en la Figura 6.9 a) el hormigón de referencia I-H experimenta una leve expansión a las primeras horas derivado de la dilatación térmica, a medida que se incrementa el tiempo de reacción, la retracción es mayor llegando a valores de $-50 \mu\text{m}/\text{m}$ a 100h. Mientras que I-H-C, verde, la mezcla experimenta una expansión de $25 \mu\text{m}/\text{m}$ a las 10h, de la misma forma observado con I-H, la muestra I-H-C también experimenta una dilatación térmica a edades tempranas. A medida que avanza la reacción de hidratación o asentamiento del hormigón, la expansión disminuye progresivamente hasta mostrar un desplazamiento longitudinal igual a $0 \mu\text{m}/\text{m}$ a las 100h, no experimenta ni expansión ni retracción. En el caso de la Figura 6.9 b) con el II-H, naranja, el hormigón experimenta una retracción progresiva a las 20h y continua hasta alcanzar valores de $-50 \mu\text{m}/\text{m}$ al final del ensayo, a diferencia I-H.C no experimenta el efecto de dilatación térmica producida por el ciclo día/noche tanto claro. Pero para la mezcla II-H-C, se observa una leve retracción de $-25 \mu\text{m}/\text{m}$ a las 20h, pero posteriormente expande hasta compensar la retracción a $0 \mu\text{m}/\text{m}$, por lo tanto el efecto de la dilatación térmica producida por el ciclo día/noche queda casi inapreciable.

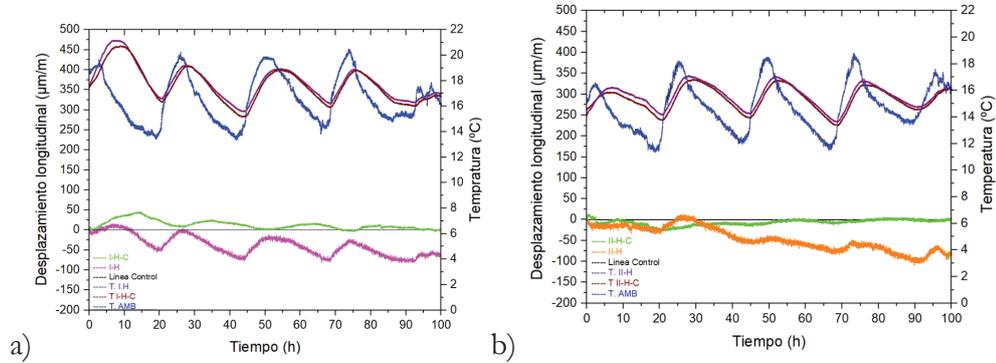


Figura 6.9 Expansión longitudinal y registro de temperatura para la muestra I-H, I-H-C en a) y II-H, II-H-C en b)

Para las H-Cf se evaluó también la expansión en estado fresco del hormigón. En la Figura 6.10 se muestra en el eje Y1 el desplazamiento longitudinal que ha experimentado el LVDT en $\mu\text{m}/\text{m}$ de la longitud de la probeta, en el eje Y2 se muestra la temperatura registrada por Datta logger en función del Tiempo (h), en el cual a) se muestra los resultados con I-H, rosa y b) se muestran los resultados con II-H, naranja. Lo que se puede observar en la Figura 6.10 a) el hormigón de referencia I-H empieza con una retracción $-15 \mu\text{m}/\text{m}$ y una vez ha reaccionado, su retracción aumenta y está a merced de la dilatación térmica del ciclo día/noche. Alcanzando valores de $-50 \mu\text{m}/\text{m}$ a 100h. En cambio, la mezcla I-H-Cf experimenta una expansión progresiva hasta alcanzar el máximo a 30h de $50 \mu\text{m}/\text{m}$, posteriormente se mantiene hasta las 90h y posteriormente se detecta una caída drástica de la retracción, (probablemente por la caída del dispositivo LVDT), a partir de las 90h se descarta este ensayo. En el caso de la Figura 6.10 b) se muestra la mezcla II-H (naranja), experimenta una retracción similar a la observada en el hormigón de I-H, pero la caída de la retracción es menor a lo largo del tiempo, con el efecto del ciclo día/noche se observa una pequeña dilatación. En el caso de la mezcla II-H-Cf, en verde; se observa una expansión constante hasta las 25h, alcanzando una expansión de $50 \mu\text{m}/\text{m}$ que se mantiene constante hasta las 80h y progresivamente disminuye, El efecto de la dilatación derivado del ciclo de día y noche queda mitigado. En este caso, se puede concluir que el uso del aditivo Cf conlleva a un desplazamiento longitudinal positivo, es decir, una leve expansión

del hormigón, hecho que no se ha detectado para los hormigones I-H-C y II-H-C. Lo que permite concluir que al reducir el tamaño de partícula del residuo de naturaleza vítrea se consigue mejorar la retracción del hormigón, seguramente debido al efecto de finos.

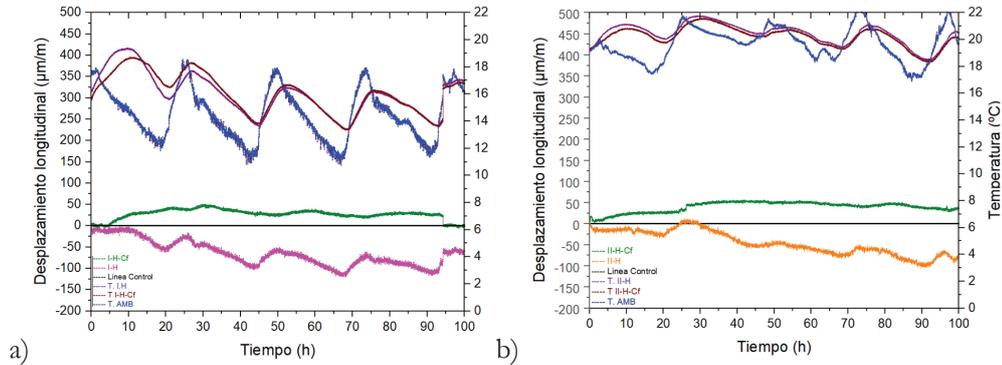


Figura 6.10 Expansión longitudinal y registro de temperatura para las muestras I-H, I-H-Cf en a) y II-H, II-H-Cf en b)

Para las mezclas H-MC se evaluó también la expansión en estado fresco del hormigón. En la Figura 6.11 se muestra en el eje Y1 el desplazamiento longitudinal que ha experimentado el LVDT en $\mu\text{m}/\text{m}$ de la longitud de la probeta, en el eje Y2 se muestra la temperatura registrada por Datta logger y ambos ejes quedan en función del Tiempo (h), en el cual a) se muestran los resultados de los hormigones I-H y b) se muestran los resultados con hormigones II-H. Lo que se puede observar en la Figura 6.11 a) es que el hormigón de I-H, rosa, experimenta una retracción desde tiempos iniciales de puesta del experimento y se mantiene retraído durante las siguientes 100h, el ciclado del día y noche está bastante presente. En el caso de la mezcla I-H-MC en color azul oscuro, experimenta una expansión a partir de 2,5 min, que alcanza a $50 \mu\text{m}/\text{m}$. y se mantiene en el tiempo hasta 100h. En este caso, el ciclo de día/noche queda mitigado en esta formulación. En el caso del hormigón II-H, naranja, que se muestra en la Figura 6.11 b) se observa una retracción constante desde edades tempranas de $-15 \mu\text{m}/\text{m}$ y disminuye progresivamente a $-50 \mu\text{m}/\text{m}$ a 100h. En la mezcla II-H-MC lo que se observa es un incremento constante de la retracción hasta $75 \mu\text{m}/\text{m}$ y se mantiene constante en el máximo hasta 100h. El ciclo de día/noche queda mitigado para estas formulaciones.

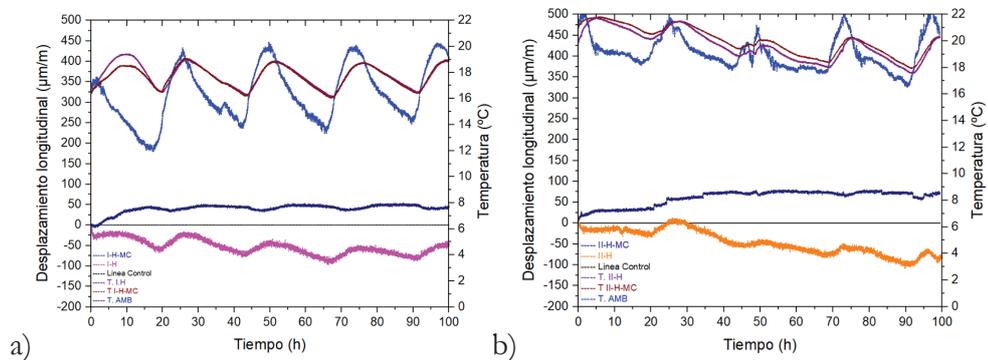


Figura 6.11 Expansión longitudinal y registro de temperatura para las muestras I-H, I-H-MC a) y II-H, II-H-MC b)

Para las mezclas H-MCf se evaluó también la expansión en estado fresco del hormigón. En la Figura 6.12 se muestra en el eje Y1 el desplazamiento longitudinal que ha experimentado el LVDT en $\mu\text{m}/\text{m}$ de la longitud de la probeta, en el eje Y2 se muestra la temperatura registrada por Datta logger en función del Tiempo (h), en el cual a) se muestra los resultados de los hormigones formulados I-H y b) se muestran los resultados de los hormigones formulados con II-H

Lo que se puede observar en la Figura 6.12 a) es que la mezcla I-H, **rosa**, experimenta una retracción desde tiempos iniciales de puesta del experimento y se mantiene retraído durante las siguientes 100h con el ciclado del día y noche bastante presente. En el caso de la mezcla I-H-MCf, se experimenta una expansión a partir de 5h, que alcanza a $100 \mu\text{m}/\text{m}$ y disminuye progresivamente a $50 \mu\text{m}/\text{m}$ en el tiempo hasta 100h. En este caso, el ciclo de día/noche queda mitigado en esta formulación. En el caso del hormigón de referencia formulado con CEM II, **naranja**, que se muestra en la Figura 6.12 b) una retracción constante desde edades tempranas de $-15 \mu\text{m}/\text{m}$ y disminuye progresivamente a $-50 \mu\text{m}/\text{m}$ a 100h. En el caso de la mezcla II-H-MCf, en **lila**, lo que se observa es un incremento constante de la retracción hasta $50 \mu\text{m}/\text{m}$ durante el experimento. El ciclo de día/noche queda mitigado para estas formulaciones.

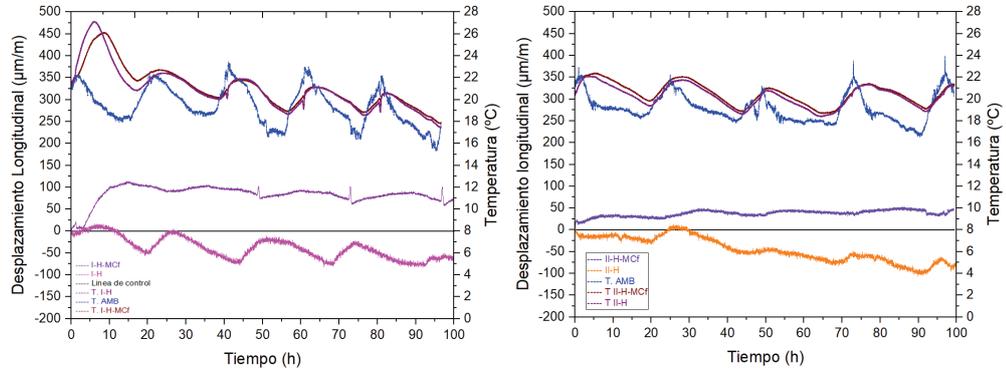


Figura 6.12 Expansión longitudinal y registro de temperatura para las muestras I-H, I-H-MCf a) y II-H, II-H-MCf b).

6.4.2 Hormigón endurecido

6.4.2.1 MOE ultrasonido

Las probetas utilizadas para realizar las pruebas son las muestras de $150 \times 150 \times 150 \text{ mm}^3$ cortadas y almacenadas en cámara climática 25°C y $>95\%$ H.R. descritas con anterioridad. Se tomó la velocidad de propagación de las probetas cúbicas 150×150 a diferentes edades 7, 14, y 28 días. En la Figura 6.13 se muestran los datos del módulo elástico (GPa) con respecto a cada formulación. En la Figura 6.13 a) se muestran los datos MOE obtenidos para las mezclas I-H, se puede observar que de forma general se muestra un crecimiento del valor de MOE con el tiempo, hasta llegar al máximo a 28 D. La muestra de referencia I-H muestra un valor de 55 GPa que varía poco en función de la edad de endurecimiento. Al compararlo con las muestras I-H-M, se observa que a edades tempranas hay una reducción del MOE e incrementa a edades tardías dando un valor parecido al de referencia. En el caso de la mezcla I-H-C, muestra valores parecidos a la referencia de 55 GPa a edades tempranas, pero a medida que llega a 28D muestra un incremento del MOE de 60 GPa. Este incremento puede estar directamente relacionado con la reducción de la porosidad debido a la reacción puzolánica a 28D del C reduciendo consecuentemente el poro del material. [9]. En el caso de la mezcla I-H-Cf, se observa el mismo efecto para el C, no obstante, obtiene un incremento de las propiedades desde 7D por encima del I-H, mostrando a 7 y 28D un valor de MOE de 57,5 GPa y 60 GPa respectivamente. Es de esperar dicho incremento de valor debido a que el Cf es un material mucho más fino que el C, favoreciendo que la reacción puzolánica suceda rápidamente y provoque una reducción del diámetro de poro.

A la hora de comparar entre ambos materiales, se ha visto que la formulación I-H-M reduce los valores de MOE en comparación con I-H-C que los incrementa, la combinación de ambos materiales en I-H-MC muestra una combinación entre observaciones superando a referencia I-H. A 7D se muestra un MOE de 55 GPa que incrementa a lo largo de los 28D hasta alcanzar un 60 GPa. El mismo efecto se observa para la muestra MCF, a 7 y 14D pero a 28D ha resultado dar sobre 25 GPa.

En el caso de la Figura 6.13 b) se muestran los resultados de MOE obtenidos a partir de las mezclas de II-H, lo que se observa es la misma tendencia observada para I-H. En este

caso se observa que ha habido algún problema experimental a 28D para la formulación II-H-MC. No obstante, se observa una buena sinergia entre materiales para las mezclas MC y MCf como materiales compensadores de retracción.

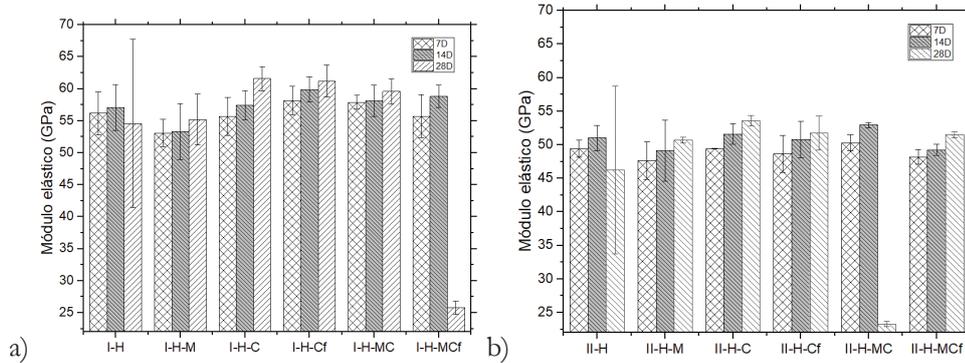


Figura 6.13 Representación del módulo elástico de los hormigones formulados I- H a) y II-H b) con sus diferentes sustituciones.

En la tabla Tabla 6.6 se muestran los datos tabulados de diferentes dosificaciones de hormigón, desde H25 hasta H55. Al compararlo con los ensayos realizados experimentalmente, las propiedades obtenidas son superiores a las tabuladas dando perfil parecido o igual a las H55.

Tabla 6.6 Resumen de valores de módulos elásticos con respecto tipos de hormigón

[10]

Tipo de Hormigón	Módulo Elástico (GPa)
H25	24 - 25
H30	25 - 38
H35	26 - 41
H40	28 - 45
H45	30 - 48
H50	32 - 51
H55	34 - 55

6.4.2.2 Resistencias mecánicas

La resistencia a la compresión es una técnica destructiva y una de las pruebas más importante para la caracterización de cementos, morteros y hormigones. Esta prueba consiste en aplicar una carga a una velocidad establecida por la norma UNE-EN 12390-3 [7] 0,6 MPa/s ($\text{N}/\text{mm}^2 \cdot \text{s}$) hasta producir una grieta (momento en el cual la carga aplicada pierde el 30% del máximo de la carga de ruptura), esto se realiza ensayando probetas de hormigón testigos que han sido conservados a condiciones de curado a temperatura de 25°C y humedad relativa > 95 %.

En el caso de esta tesis doctoral se han preparado muestras testigos de 150x150x150mm³ en moldes cúbicos, se conoce en la bibliografía que las probetas cubicas están sobredimensionadas con respecto a las cilíndricas. Buscando en bibliografía científica se define un factor de correlación de forma, el valor típico es de aproximadamente 0,8 – 0,85 por efecto de la geometría cilíndrica. [7]

No obstante, se realizaron el ensayo a compresión de probetas cúbicas de dimensiones 150x150x150mm³. Como se ha comentado durante el capítulo, con la finalidad de tener mayor número de muestras, se realizó a 7D el corte con una sierra de diamante de las vigas de ensayo a expansión con el fin de obtener un mayor número de muestras de ensayo, en la Tabla 6.7 se muestra la distribución de ensayos en función del día.

Tabla 6.7 Distribución de las probetas ensayadas.

	7D	14D	28D
Blanco	1 molde	2 cortadas	1 molde
			1 cortada
Aditivo	1 molde	2 cortadas	1 molde
			1 cortada

En la Figura 6.14 se muestran los resultados obtenidos en la compresión de las probetas cúbicas de 150x150x150mm³, en el cual a) se muestran los resultados obtenidos para los hormigones formulados con CEM I y b) se muestran los resultados obtenidos para los hormigones formulados con CEM II con respecto a los aditivos empleados.

En general, a pesar de observar algunas excepciones, se puede apreciar que al incrementar la edad de curado se incrementan las resistencias mecánicas alcanzadas para una misma dosificación. Asimismo, puede apreciarse que las dosificaciones desarrolladas con I-H alcanzan valores de resistencia a la compresión significativamente más elevados en comparación con los de las correspondientes a las dosificaciones desarrolladas con II-H. Por otro lado, para las dosificaciones I-H, puede apreciarse que las mezclas que incorporan aditivo M conllevan a unas menores prestaciones mecánicas que la correspondiente dosificación de referencia, mientras que las mezclas con el aditivo C y Cf mejoran dichas prestaciones. Por consiguiente, y tal y como era de esperar, las dosificaciones con mezclas de aditivos, es decir, I-H-MC y I-H-MCf, presentan un compromiso en las propiedades alcanzadas.

Para las dosificaciones de II-H, no se aprecia una disminución de las prestaciones mecánicas al emplear el aditivo M con respecto a la formulación del hormigón de referencia, por lo menos, no tan claramente como sucede con el I-H. Pero sí que se aprecia una mejora de las prestaciones al emplear el aditivo Cf.

En este sentido, parece que pueda ser apropiado emplear la combinación de aditivos para no perjudicar las prestaciones mecánicas si se desea formular un hormigón con I-H mientras que no parece un parámetro crucial si se emplea el II-H.

Lo que se puede observar en la Figura 6.14 a) es para el CEM I es que a 7D el hormigón resultante muestra una resistencia a compresión de 32,8 MPa e incrementa a 34,3 y 37,6 MPa a 14D y 28D, respectivamente. De forma diferente sucede para las mezclas que tienen adicionado un 5% de M, a 7D muestran una resistencia de 27,9 MPa un -15% de resistencia en comparación al CEM I, a media que incrementa el tiempo de curado 14D disminuye a 25 MPa (-27 %), pero a 28D se observa un incremento a 36,4 MPa (-3%), representando una mejora muy significativa de las propiedades mecánicas en comparación a lo que se observaba con las pastas de cemento. Con respecto al C muestra una resistencia de 32 MPa para 7D que corresponden a un -2% con respecto al CEM I, no obstante, a medida que incrementa el tiempo 14D y 28D, se observa una resistencia de un 38 MPa (+ 11%) y 39 MPa (+4%) una mejora significativa, en parte puede estar directamente relacionado con la buena compacticidad del material en el hormigón. En el caso del CSPf (CF) se observa a 7,

14 y 28D una resistencia de 34,5, 38,5 y 37 MPa (5%, 12% y -1,6 %) una mejora de las propiedades a compresión a edades más tempranas de lo que se observa para el C.

Al mezclar LG-MgO con CSP (MC) lo que se observa es un incremento de las propiedades mecánicas a 7D alcanzando una resistencia inicial de 36 MPa (+10 %), no obstante, a medida que incrementa el tiempo de curado las propiedades disminuyen progresivamente a 27,5 (-19%) y 34 (-9%) MPa para 14 y 28D respectivamente. Con respecto a la mezcla MCF (LG-MgO + CSPf) se puede observar una disminución de las propiedades mecánicas pero que se mantienen constante la resistencia a compresión. 29, 30 y 29 MPa (-10, -11,5 y -22,7 %) para 7, 14, 28D respectivamente.

En la Figura 6.14 b) se observa que el CEM II muestra una resistencia mucho más baja que con respecto al CEM I, como ya se ha comentado con anterioridad, el CEM II muestra un 70% clínker y 30% caliza en su composición. Esta disminución en la composición genera una reducción de casi el 50% de la resistencia mecánicas entre tipos de cemento. No obstante, se observa que a medida que se incrementa el tiempo de curado, incrementa la resistencia a compresión. Para el CEM II se observa una resistencia a compresión de 15,9 15,8 y 18 MPa a 7, 14, 28D respectivamente. Cuando se realiza la sustitución con M, a 7D sí que se observa una reducción de las propiedades a compresión 14 MPa (-11%), no obstante, a 14 y 28D incrementan a 16,8 y 29 MPa (6 y 11 %). La misma tendencia se observa con el C y CF, para el C a 7, 14 y 28D se observa un incremento progresivo de la resistencia a compresión 15, 17,8 y 19 MPa (-5, 12 y 6,8 %), en cambio para CF a 7, 14 y 28D se observa mayor incremento de la resistencia a compresión de 15,9, 18, y 22 MPa (0,08, 14,9 y 23,5 %) respectivamente para 7, 14 y 28D. En el caso de realizar las mezclas de MC y MCf se observa una mejora de las propiedades mecánicas, para el MC se observa una mejora significativa en comparación de los materiales de forma independiente; a 7, 14, y 28D se observa una resistencia de 17,6, 19 y 18 MPa (10,5, 20 y -0,25 %), mostrando una buena sinergia entre ambos materiales, en cambio para MCf se observa a 7, 14 y 28D una resistencia de 15, 17 y 16,7 MPa (-5%, +7,6% y -8%).

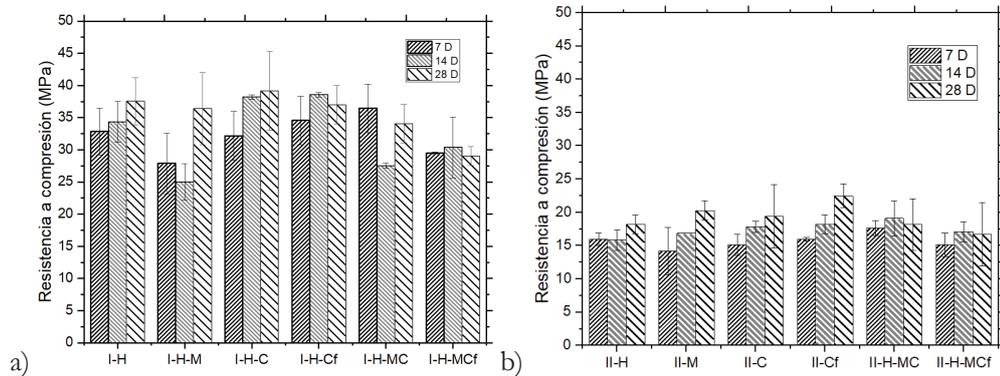


Figura 6.14 Resistencia a compresión para las mezclas con a) CEM I y mezclas con b) CEM II

6.4.2.3 Comparación de MOE dinámico con MOE estático

Esta sección está directamente relacionada con el tratamiento de datos y la correlación de datos con dos técnicas complementarias. Desde la bibliografía se describe que el módulo elástico y el módulo dinámico tiene una correlación con la finalidad de prevenir esta propiedad del material sin destruir las muestras. En la bibliografía se define que las propiedades a compresión están determinadas por la forma y establece una sobrestimación de alrededor de un 30% como describió Yildirim H. y Ozkan Sengul [11], en la Figura 6.15 se muestra una representación gráfica de la correlación del módulo elástico estático en relación a las propiedades a compresión de hormigones en función de cada norma aplicada.

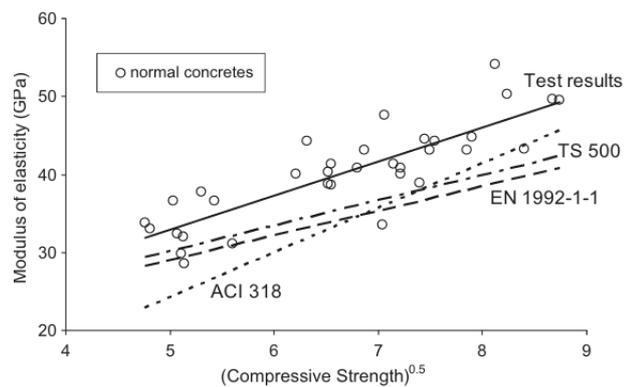


Figura 6.15 Comparación de diferentes resultados a compresión con respecto a módulos elásticos de hormigones normalizados [11]

Para poder correlacionar los datos obtenidos por compresión con respecto a los obtenidos a partir de ultrasonido, se ha tomado la consideración de aplicar la formula descrita por UNE-EN 1992-1-1 [12] en la cual se estipula el módulo de elasticidad (GPa) en la ecuación (ec. 6.3)

$$E_{cm} = 21,5 \left(\frac{F'c}{10} \right)^{0.3} \quad (\text{ec.6.3})$$

En dicha ecuación, E_{cm} corresponde al módulo elástico calculado (GPa), $F'c$ describe el valor de resistencia a compresión media del espécimen de hormigón sin galgas extensiométricas (MPa). Por consiguiente, se ha aplicado el cálculo para cada una de las muestras ensayadas a compresión asumiendo el error del equipo porque no se han evaluado con las galgas extensiométricas.

La comparación entre los dos tipos de módulos queda reflejada en la Figura 6.16, en la gráfica se muestra el módulo elástico dinámico (MOE dinámico), datos obtenidos por ultrasonidos y aplicando el 30% de sobredimensión descrito en la bibliografía por el coeficiente de Poisson [11] con respecto al módulo elástico estático (MOE estático). A su vez, se han señalado los resultados de los hormigones para 7, 14 y 28 días con respecto al tipo de cemento. Como se puede observar, se muestra una correlación lineal entre el MOE dinámico y estático. A medida que se incrementa el módulo estático incrementa el módulo dinámico debido en primer lugar al tipo de cemento, el I-H muestra un tamaño de partícula mucho menor y es un material mucho más reactivo que comparado con el II-H un material más grueso y con un 75% de portland cuya menor reactividad era de esperar y por lo tanto alcanza propiedades mecánicas menores. Por otro lado, las propiedades mecánicas derivadas del tiempo de curado afectan directamente en el MOE, no obstante, a 28D incrementa la dispersión de los valores obtenidos. Por otro lado, y no menos importante, el uso de los diferentes aditivos en un 5% sustituido no parece afectar de forma significativa a las propiedades del hormigón resultante.

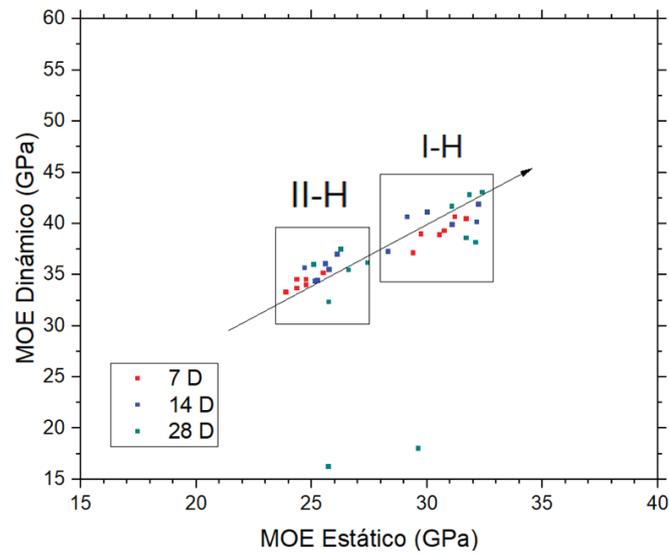


Figura 6.16 Representación gráfica del módulo elástico respecto al módulo dinámico de las mezclas I-H y II-H preparadas. Recta de regresión $y = 12,5 \pm 2 X + 0,89$ $R^2 = 0,809$

6.4.3 Lixiviación

Este test consiste en determinar la extracción de elementos contaminantes como metales pesados o altas concentraciones de iones consecuencia del almacenamiento en vertederos de este tipo de material expuestos a agua de lluvia. Dicho test se ha realizado conforme a las especificaciones estipuladas por la UNE-EN 12457-2:2022 Caracterización de residuos. Lixiviación. Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 2: Ensayo por lotes de una etapa para relación líquido-sólido de 10 L/kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 4 mm (con o sin reducción de tamaño) [3]. Para realizar dicho test, todas las muestras obtenidas a partir de compresión, han sido trituradas y tamizadas para obtener aproximadamente 50g por debajo de 4 mm. Se introdujeron en recipientes de capacidad 500ml y se dejaron durante 24h en agitación rotativa de 360°C. En la Tabla 6.8 se muestra una tabla resumen de las muestras analizadas y los resultados de las aguas de lixiviado posterior a 24h de lixiviación. Lo que se puede observar en la tabla es que parte de los productos de hidratación del cemento se han disueltos en el agua modificando el pH y la conductividad de la disolución.

Tabla 6.8 Muestras de lixiviación y análisis del pH y conductividad de las aguas de lixiviación para 24h.

Muestras	Masa (g)	L/S	Análisis de las aguas	
			pH	Conductividad (mS/cm)
Agua de lixiviación	0	0	9,27	0,1577
I-H	50,686	10	12,54	12,54
I-H-M	50,371		12,71	10,73
I-H-C	50,46		12,7	10,36
I-H-Cf	50,558		12,74	11,67
I-H-MC	50,474		12,61	8,31
I-H-MCf	50,158		12,71	10,05
II-H	50,106		12,69	10,4
II-H-M	50,332		12,59	7,9
II-H-C	50,1		12,62	8,23
II-H-Cf	50,172		12,72	10,31
II-H-MC	50,069		12,5	5,57
II-H-MCf	50,068		12,77	11,61

Las aguas de lixiviación fueron analizadas, posteriormente de evaluar el pH y la conductividad, mediante ICP-MS e ICP/OES para analizar el contenido de metales pesados establecidos por la norma [As, Ba, Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn, S, Ba] y poder clasificarlas dentro de un rango de inerte, no peligroso y peligroso. Dichos resultados se muestran en la Tabla 6.9.

Lo que se puede observar es que los residuos materiales utilizados, a pesar de ser material de procedencia residual de la industria o de la ciudadanía como residuos urbanos, en el capítulo de caracterización de materiales se observó que estos materiales contenían poca cantidad de metales pesados en su composición. Pero, además, al utilizarlos en hormigón estos quedan disueltos o encapsulados en la matriz cementante dificultando en

consecuencia su lixiviación en el medio. Por consiguiente, estos materiales de construcción cumplen con las condiciones de vertido a vertedero municipales.

Tabla 6.9 Resultados de lixiviación obtenidos a partir de las aguas de lixiviación y evaluados en función el criterio de evaluación Directiva 199/31/CEE [13]

Muestras	Elementos lixiviados (mg/kg muestra)										
	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Zn	S
I-H	< 0,01	2,15	< 0,0025	0,3	0,05	0,35	<0,05	0,04	0,005	<0,05	0,08
I-H-M	< 0,01	3,31	< 0,0025	0,25	0,035	0,23	0,05	0,032	0,023	<0,05	0,034
I-H-C	< 0,01	3,98	< 0,0025	0,37	0,030	0,2	0,06	0,045	0,018	0,06	0,028
I-H-Cf	< 0,01	5,30	< 0,0025	0,36	0,032	0,16	0,07	0,0316	0,020	0,07	0,031
I-H-MC	< 0,01	1,90	< 0,0025	0,42	0,058	0,164	0,012	0,031	0,0340	0,250	0,050
I-H-MCf	< 0,01	7,04	< 0,0025	0,23	0,060	0,29	0,08	0,043	0,0090	0,080	0,016
CEM II	< 0,01	6,12	< 0,0025	0,23	0,072	0,298	0,007	0,0353	0,0105	<0,05	0,011
II-H	< 0,01	3,40	< 0,0025	0,36	0,04	0,151	0,007	0,0211	0,0323	<0,05	0,025
II-H-C	< 0,01	4,19	< 0,0025	0,39	0,037	0,199	0,008	0,0252	0,0261	0,062	0,025
II-H-Cf	< 0,01	6,24	< 0,0025	0,37	0,033	0,187	0,006	0,0399	0,0187	0,064	0,027
II-H-MC	< 0,01	2,18	< 0,0025	0,47	0,066	0,175	0,022	0,0239	0,0326	0,420	0,039
II-H-MCf	< 0,01	8,91	< 0,0025	0,22	0,077	0,326	0,010	0,052	0,0175	0,076	0,016
Inerte	0,5	20	0,04	0,5	2	0,5	0,4	0,05	0,1	4	1
No peligroso	2	100	1	10	50	10	10	10	0.5	50	20000
Peligroso	25	300	5	70	100	30	40	50	7	200	50000

6.5 Referencias:

- [1] “UNE-EN 12350-2 Ensayo de hormigón fresco Parte 2 Ensayo de asentamiento,” *Aenor*, 2020.
- [2] D. S. Kurup, M. K. Mohan, K. Van Tittelboom, G. De Schutter, M. Santhanam, and A. V. Rahul, “Early-age shrinkage assessment of cementitious materials: A critical review,” *Cem Concr Compos*, 2024, 145, 105343. doi: [10.1016/j.cemconcomp.2023.105343](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105343).
- [3] “UNE-EN 12457-2 Caracterización de reusados, Lixiviación, Ensayo de conformidad para lixiviación de residuos granulares y lodos, parte 2: Ensayo por lotes de una etapa para na relación líquido-sólidos de 10 l/kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 4 mm (con o sin reducción de tamaño),” *Aenor*.
- [4] “UNE-EN 1008 Agua de amasado para hormigón,” *Aenor*
- [5] “UNE-EN 933-2 Ensayo para detemrnar las propieades geométricas de los áridos Parte 2: Determinación de la granulometría de las partículas. Tamices de ensayo, tamaño nominal de las aberturas,” *Aenor*.
- [6] Ministerio de transporte y movilidad sostenible, *EHE 08 Capítulo VI Materiales*. [Online]. Available: https://www.transportes.gob.es/recursos_mfom/capituloviborde.pdf
- [7] “UNE-EN 12390-3 Ensayo de hormigón endurecido. Parte 3 Determinación de la resistencia a compresión de probetas.”, *Aenor*
- [8] “UNE-EN 12504-4 Ensayo de hormigón en estructuras Parte 4: Determinación de la velocidad de los impulsos ultrasónicos.”, *Aenor*
- [9] H. Du and K. H. Tan, “Waste glass powder as cement replacement in concrete,” *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2014, 12, 11, 468–477, 2014, doi: [10.3151/jact.12.468](https://doi.org/10.3151/jact.12.468).
- [10] A. M. NEVILLE, *Properties of concrete*, Pearson., vol. 4. London: Longman, 1995.
- [11] H. Yildirim and O. Sengul, “Modulus of elasticity of substandard and normal concretes,” *Constr Build Mater*, 2011, 25, 4, 1645–1652, doi: [10.1016/j.conbuildmat.2010.10.009](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.10.009).
- [12] “UNE-EN-1992 Parte 1-1: Reglas generales y reglas para edificación,” *Aenor*
- [13] “Directiva 1999/31/CE,” 1999.

Capítulo 7

Conclusiones



7. Conclusiones

Como principal conclusión a resaltar es la afirmación que los recursos secundarios, evaluados en esta tesis, son aptos para ser utilizados como aditivos para la compensación de la retracción de los hormigones. Esta conclusión se basa tanto en los resultados en estado fresco, como en el desempeño de propiedades mecánicas y, además sin problemas en su gestión medioambiental gracias a las conclusiones obtenidas mediante las lixiviaciones realizadas.

A continuación, se presentan las principales conclusiones derivadas de los resultados obtenidos en cada uno de los capítulos presentados, siguiendo la misma estructura, pasando desde la caracterización de las materias empleadas, así como de las diferentes pruebas realizadas con cemento y hormigones.

7.1. Tratamiento de los recursos secundarios:

Se ha procesado el residuo de CSP de tamaño milimétrico a un material de granulometría micrométrica (C) y submicrométrica (Cf) mediante LEBM y HEBM. Alcanzando el valor óptimo de BPR, revoluciones, tiempo de molienda idóneo y reproducibles para cada uno de los sistemas de molienda. En el cual se ha especificado como parámetros de obtención para cada producto C (1:9, 60 rpm, 3h) y para el CSPf (1:13, 300 rpm, 1h)

Se ha logrado describir detalladamente la composición físicoquímica y morfológica del subproducto de LG-MgO, y de los residuos acondicionados de C y Cf como residuos, y se han comparado con los productos comerciales Link-Evr, Easy y ADCEM.

Los materiales secundarios muestran unas características apropiadas para ser utilizados como aditivos en pastas y hormigones. Si bien es cierto que el CSP que muestra mejor reactividad y obtención de prestaciones es el que ha sido molturado por HEBM.

A su vez, se han clasificado los materiales de fuentes secundarias LG-MgO y CSP, y de forma indirecta Cf, como materiales inertes según la normativa de vertederos.

7.2. Preparación de pastas de cemento

El uso de los aditivos como sustitución del cemento ha permitido analizar de forma más clara el efecto de estos materiales en matrices cementantes. Hecho que queda probado al comparar los resultados y tendencias apreciados con las sustituciones del 5% con los obtenidos para las sustituciones del 20%.

Es a partir de los resultados obtenidos mediante microcalorimetría isotérmica, se concluyó que la reactividad de los recursos secundarios con el 5% de sustitución tanto para CEM I y CEM II, no se aprecian cambios significativos en cuanto a la hidratación del cemento. Sin embargo, al sustituir el 20 % del cemento se aprecia un cambio significativo en el proceso de hidratación del cemento. Concretamente, las mezclas CEM I con LG-MgO, presentan un incremento de la etapa de inducción, mostrándose un efecto retardante en la hidratación, y una disminución del flujo de calor y de la formación de ettringita primaria, derivado de que el MgO interfiere en el proceso de hidratación del

cemento. En el caso del CSP y CSPf se observa una mejora de la reactividad para CSPf, atribuida a su menor tamaño de partícula debido al proceso de acondicionamiento de HEBM al que fue sometido. Con respecto al CEM II, para el CSP y CSPf no se observa una modificación del proceso de hidratación, sino un incremento en la formación de ettringita primaria.

Por otro lado, la incorporación de superplastificante en las pastas de cemento modifica la hidratación del mismo, pero no altera el efecto de los recursos secundarios en la sustitución del cemento.

Respecto a las propiedades mecánicas, se alcanzan mayores valores de resistencia a flexión para las mezclas de CEM II que para las mezclas de CEM I con una relación de A/C de 0,35. En las mezclas de CEM I, la adición de M, E y A no altera significativamente la resistencia a flexión, en cambio para las mezclas con C, Cf, MC, MCf y L, la resistencia a flexión disminuye significativamente. Sin embargo, las mezclas con CEM II y M, Cf, MCf y L presentan una mejora en los resultados de resistencia a flexión.

Los mejores resultados de resistencia a compresión se obtienen para las mezclas de CEM I para una relación A/C de 0,35. Además, las mezclas desarrolladas con CEM I y MCf mejoran significativamente los resultados de compresión, mientras que en el resto de mezclas de CEM I disminuyen los resultados de compresión. En el caso del CEM II los aditivos M, Cf, MCf, L y A muestran resistencias parecidas y superiores a los alcanzados para las mezclas con C, MC o E.

7.3. Hormigones

En el estado fresco, las trabajabilidades de los hormigones se ven significativamente alteradas al cambiar el tipo de aditivo. Este comportamiento se atribuye principalmente a su distinta capacidad de absorción de agua, lo que conlleva una modificación de la consistencia de los hormigones evaluados. Los hormigones que menos trabajabilidad han presentado son aquellos que incorporan LG-MgO (M).

Con respecto a la capacidad de compensar la retracción, todos los materiales utilizados muestran una cierta compensación de la retracción, siendo los resultados más destacables los obtenidos para los aditivos M, Cf y la mezcla entre ellos, MCf. Además, cabe destacar que las formulaciones que incorporan M, son las que muestran un mejor control de la dilatación térmica en los ciclos de días y noches.

Todos los hormigones desarrollados con CEM I cumplen con la designación H25, sin importancia de la edad del ensayo de la resistencia a compresión (7, 14 o 28 días) y sin importar el aditivo empleado. Sin embargo, los hormigones formulados con CEM II no alcanzaran más que unos 15-20 MPa. De cualquier forma, puede concluirse que el empleo de aditivos en los hormigones no parece afectar a las prestaciones mecánicas de compresión.

Se ha determinado el módulo de elasticidad MOE mediante ultrasonidos y se ha comparado con el MOE calculado a partir de la resistencia a compresión. Este estudio ha permitido concluir que hay una correlación lineal entre ambos materiales, ayudando a comprender el comportamiento del material antes de realizar el ensayo. Para poder validar la correlación entre ambos métodos se deberá realizar un mayor número de pruebas y utilizar las galgas extensiométricas.

Por otro lado, estos hormigones muestran una encapsulación de los materiales residuales en la matriz cementante, este efecto es demostrable debido a los resultados de lixiviación, en los cuales se ha observado una disminución de la comparación con los materiales lixiviados.

El estudio de lixiviación bajo el criterio de evaluación Directiva 199/31/CEE de todos los hormigones analizados en la presente tesis, permite clasificarlos como materiales inertes al fin de su vida útil. A la vez que la lixiviación disminuye en comparación con el estudio de lixiviación realizado directamente para LG-MgO y CSP.

Anexos

Descripción técnica de los diferentes productos comerciales utilizados durante la tesis

Aditivo expansivo - Link-Ever



Blanco, inodoro, sin sabor

CAS: 1305-78-8

EINECS: 215-138-9

LINK® EVR se fabrica de acuerdo a un Sistema de Control de Calidad riguroso que garantiza todas sus características.

Se utiliza para la producción de hormigones y morteros de baja retracción, sin retracción y expansivos: pavimentos, obras hidráulicas, estructuras de hormigón, muros de hormigón, tuberías de hormigón, tanques de almacenamiento, industria del prefabricado, etc.

Modo de empleo	Propiedades
LINK® EVR se adiciona en seco junto con el cemento y los áridos antes del agua de amasado.	Acción principal: Reacciona con los otros componentes del hormigón aumentando su volumen capaz de compensar la contracción del hormigón o crear expansión según el porcentaje de LINK® EVR utilizado. Acciones secundarias: Aumento de la resistencia a la flexión y compresión. Aumento de la impermeabilidad. Mejora la adherencia al hierro. Reduce la oxidación del hierro. Aumenta la trabajabilidad de la mezcla. Permite un diseño de pavimento con mayor espacio entre juntas. Disminución del alabeo.
Suministro Envases: en sacos de plástico de 25 kg aprox.; big-bags de rafia plastificada o bolsa interior, con un máximo de 1.100 kg Granel: en camión cuba presurizada provista de auto descarga	Acción ecológica: Absorción de 707 g de gas CO ₂ por cada Kg de LINK® EVR empleado.
Dosificación Las dosis de LINK® EVR pueden oscilar entre 12 y 34 Kg/m ³ de hormigón. Se recomienda en cada caso realizar los ensayos previos oportunos para determinar la dosificación óptima.	Curado: Se garantiza la expansión con tiempos de curado muy cortos.
Almacenaje y vida útil del producto - Ensayado: 12 meses* - Big-bags: 12 meses* - Granel: 6 meses*	Compatibilidad: Es compatible con la mayoría de aditivos para hormigones. Densidad aparente: 900 Kg/m ³ .

*desde la fecha de fabricación con el embalaje cerrado y al abrigo de la intemperie.

Advertencias

Los datos aportados en esta documentación técnica han sido obtenidos en condiciones normalizadas de laboratorio, por lo que pueden variar, quedando fuera de nuestro control.

Cales de Pachs, S.A. garantiza el perfecto comportamiento de sus productos. Materiales de otras marcas o situaciones no descritas pueden afectar a las propiedades físicas, químicas y microbiológicas de nuestros productos.

Datos de seguridad



Indicaciones de peligro

H315: Provoca irritación cutánea.
H318: Provoca lesiones oculares graves.

H335: Puede irritar las vías respiratorias.

Consejos de prudencia

P102: Mantener fuera del alcance de los niños

P280: Llevar guantes/ prendas/ gafas/ máscara de protección

P305+P351+P338: EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS:

Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando

P302+P352: EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Lavar con agua y jabón abundantes

P261: Evitar respirar el polvo.

P310: Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACIÓN

TOXICOLÓGICA o a un médico.

P304+P340: EN CASO DE INHALACIÓN:

Transportar a la víctima al exterior i mantenerla en reposo en una posición confortable para respirar

P501: Eliminar el contenido/ el recipiente conforme con la reglamentación local/ regional/ nacional/ internacional aplicable

Doc:722.03.012 Rev. 4 - Ficha técnica LINK® EVR

15.07.2016

CALES DE PACHS, S.A.

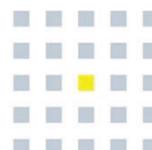
Muntanya de Sant Jaume, s/n
E-08796 Pacs del Penedès (Barcelona)
Tel.: (+34) 93 890 30 11 / Fax: (+34) 93 890 36 89
www.calespachs.com / pachs@calespachs.com

COMERCIAL COLLVILA 324, S.L.

C/ Aiguafreda, 14. Pol Ind l'Ametlla Park. 08480, l'Ametlla del Vallès. (Barcelona)
Tel.: (+34) 93 849 25 84
www.colvila.com / comercial@colvila.com

CHRYSO®ADCEM

Mortero Autonivelante



Descripción

CHRYSO®ADCEM es un aditivo en polvo que ayuda a controlar las diversas fases de la fabricación, colocación y secado de los morteros autonivelantes fabricados con cemento Portland.

Campos de Aplicación

Los aditivos ADCEM permiten la fabricación de toda clase de morteros autonivelantes en base cemento (C16F3 y C20F4) variando las cantidades de CHRYSO®ADCEM en la composición de acuerdo con la calidad de los materiales existentes.

Propiedades generales

CHRYSO®ADCEM junto con el método de formulación CemFloor® otorga a los morteros autonivelantes las siguientes propiedades:

- Control de la retracción durante el secado
- Reducción de la viscosidad
- Mejora de la capacidad de bombeo
- Eliminación de la exudación

Implementación

El uso de CHRYSO®ADCEM se agrega al mortero fresco durante la preparación industrial en los centros de producción.

Características

- Aspecto: Polvo blanco
- Densidad aparente 1.2 g/cm³
- PH> 12
- Contenido sólido 100%

Presentación

- Envase: saco soluble en agua 15 kg, 11,25 kg, 22,5 kg
- Big Bag: 1200Kg
- Granel: consultar

Caducidad: 12 meses en silo. 6 meses en embalaje original cerrado.

Almacenamiento: Protegido del sol y entre 5º y 35º C.

Condiciones de aplicación:

CHRYSO®ADCEM: 22,5 kg a 28 kg por m³

Precauciones de uso: consulte la hoja de seguridad.

Aviso Legal: Las informaciones y detalles que aquí figuran se fundan en nuestros conocimientos, pruebas de laboratorios y experiencias prácticas actuales. Según las distintas condiciones de las obras, pueden presentarse variaciones en los datos indicados. Por tal motivo, nuestra garantía se limita únicamente a la calidad del producto suministrado. Deberán realizarse pruebas preliminares en las obras para determinar si el modo de empleo y las condiciones de utilización son satisfactorios. Nuestro departamento técnico se pone a entera disposición del comprador para ayudarle a resolver sus problemas.

La garantía aplica a la calidad de fabricación de nuestros productos, quedando excluidas las reclamaciones adicionales, siendo de nuestra responsabilidad tan solo la de reingresar el valor de la mercancía suministrada. Productos estrictamente para uso profesional.



ADCEM PR - Z0107E



FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD
(Reglamento REACH (CE) n° 1907/2006 - n° 2015/830)

SECCIÓN 1 : IDENTIFICACIÓN DE LA SUSTANCIA O LA MEZCLA Y DE LA SOCIEDAD O LA EMPRESA

1.1. Identificador del producto

Nombre del producto : ADCEM PR
Código del producto : Z0107E

1.2. Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

ligada hidráulicamente

1.3. Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Denominación Social : CHRYSO ADITIVOS S.A.U.
Dirección : Camino de Yuncillos, S/N.45520.VILLALUENGA DE LA SAGRA.TOLEDO ESPAÑA.
Teléfono : 925 53 19 52. Fax : 925 53 13 36.
fds.chryso@chryso.com

1.4. Teléfono de emergencia : +34 91 562 04 20.

Sociedad/Organismo : Servicio de Información Toxicológica.

SECCIÓN 2 : IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS

2.1. Clasificación de la sustancia o de la mezcla

En conformidad con el reglamento (CE) n° 1272/2008 y sus adaptaciones.

Irritación cutánea, Categoría 2 (Skin Irrit. 2, H315).

Lesiones oculares graves, Categoría 1 (Eye Dam. 1, H318).

Toxicidad específica en determinados órganos (exposición única), Categoría 3 (STOT SE 3, H335).

Esta mezcla no presenta peligro físico. Consulte las recomendaciones acerca de los demás productos presentes en el lugar.

Esta mezcla no es peligrosa para el medioambiente. No existe ninguna amenaza conocida ni previsible para el medioambiente en las condiciones normales de uso.

2.2. Elementos de la etiqueta

En conformidad con el reglamento (CE) n° 1272/2008 y sus adaptaciones.

Pictogramas de peligro :



GHS05

GHS07

Palabra de advertencia :

PELIGRO

Identificadores del producto :

EC 215-138-9

CALCIUM OXIDE

EC 204-781-0

NEOPENTYL GLYCOL

Indicaciones de peligro :

H315

Provoca irritación cutánea.

H318

Provoca lesiones oculares graves.

H335

Puede irritar las vías respiratorias.

Consejos de prudencia - Prevención :

P261

Evitar respirar los vapores/el aerosol.

P264

Lavarse las manos concienzudamente tras la manipulación.

P271

Utilizar únicamente en exteriores o en un lugar bien ventilado.

P280

Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.

Consejos de prudencia - Respuesta :

P304 + P340

EN CASO DE INHALACIÓN: Transportar a la persona al aire libre y mantenerla en una posición que le facilite la respiración.

P305 + P351 + P338

EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Enjuagar con agua cuidadosamente durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto cuando estén presentes y pueda hacerse con facilidad. Proseguir con el lavado.

ADCEM PR - Z0107E

P332 + P313 En caso de irritación cutánea: Consultar a un médico.
 P362 + P364 Quitar las prendas contaminadas y lavarlas antes de volver a usarlas.

2.3. Otros peligros

Durante el uso, posible formación de mezcla polvo-aire inflamable/explosiva.
 La mezcla no contiene "Sustancias extremadamente preocupantes" (SVHC) >= 0,1% publicadas por el Organismo Europeo de Productos Químicos (ECHA) según el artículo 57 del REACH : <http://echa.europa.eu/fr/candidate-list-table>
 La mezcla no responde a los criterios aplicables a las mezclas PBT ni vPvB en conformidad con el anexo XIII de la reglamentación REACH (CE) n° 1907/2006.

SECCIÓN 3 : COMPOSICIÓN/INFORMACIÓN SOBRE LOS COMPONENTES

3.2. Mezclas

Composición :

Identificación	(CE) 1272/2008	Nota	%
CAS: 1305-78-8 EC: 215-138-9 REACH: 01-2120034600-72 CALCIUM OXIDE	GHS07, GHS05 Dgr Skin Irrit. 2, H315 Eye Dam. 1, H318 STOT SE 3, H335	[1]	25 <= x % < 50
CAS: 126-30-7 EC: 204-781-0 NEOPENTYL GLYCOL	GHS05 Dgr Eye Dam. 1, H318		2.5 <= x % < 10

(Texto completo de las frases H: ver la sección 16)

Información sobre los componentes :

[1] Sustancia para la cual existen valores límites de exposición en el lugar de trabajo.

SECCIÓN 4 : PRIMEROS AUXILIOS

De forma general, en caso de duda o si persisten los síntomas, llamar siempre a un médico
 NO hacer ingerir NUNCA nada a una persona inconsciente.

4.1. Descripción de los primeros auxilios

En caso de exposición por inhalación :

En caso de inhalación masiva de polvos, trasladar al paciente al aire libre, y mantenerlo abrigado y en reposo.
 Si la persona está inconsciente, colocarla en posición lateral de seguridad. En todos los casos, consultar a un médico si es necesario un control y un tratamiento sintomático en medio hospitalario.
 Si la respiración es irregular o se ha parado, hacerle la respiración artificial y llamar a un médico

En caso de proyecciones o de contacto con los ojos :

Lavar abundantemente con agua dulce y limpia durante 15 minutos, manteniendo los párpados separados
 Sea cual fuera el estado inicial, enviar sistemáticamente el sujeto a un oftalmólogo mostrándole la etiqueta
 Si aparece un dolor, rojeces o una molestia visual, consultar a un oftalmólogo

En caso de proyecciones o de contacto con la piel :

Retirar las ropas impregnadas y lavar cuidadosamente la piel con agua y jabón o utilizar un producto de limpieza conocido
 Tener cuidado con el producto que puede quedar entre la piel y la ropa, el reloj, los zapatos, etc.
 Cuando la zona contaminada es amplia y/o aparecen lesiones cutáneas, es necesario consultar a un médico o trasladar al paciente a un medio hospitalario.

En caso de ingestión :

No hacerle absorber nada por la boca
 En caso de ingestión, si la cantidad es poco importante (no más de un trago), enjuagar la boca con agua y consultar a un médico
 Recurrir inmediatamente a un médico y mostrarle la etiqueta.

4.2. Principales síntomas y efectos, agudos y retardados

No hay datos disponibles.

4.3. Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente

No hay datos disponibles.

SECCIÓN 5 : MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS

No inflamable.

5.1. Medios de extinción

No hay datos disponibles.

5.2. Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla

Un incendio produce frecuentemente un espeso humo negro. La exposición a los productos de descomposición puede conllevar riesgos para la salud

No respirar los humos

En caso de incendio, se puede formar :

- monóxido de carbono (CO)

- dióxido de carbono (CO2)

5.3. Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios

No hay datos disponibles.

SECCIÓN 6 : MEDIDAS EN CASO DE VERTIDO ACCIDENTAL

6.1. Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia

Reemitirse a las medidas de protección enumeradas en las rúbricas 7 y 8

Para el personal de no primeros auxilios

Evitar cualquier contacto con la piel y los ojos

Evitar la inhalación de polvo

Si las cantidades expandidas son importantes, evacuar al personal y hacer intervenir exclusivamente a operadores provistos de equipos de protección

Para el personal de primeros auxilios

El personal de intervención contará con equipos de protección individual apropiado (Consultar la sección 8).

6.2. Precauciones relativas al medio ambiente

Impedir el vertido en alcantarillas o cursos de agua.

6.3. Métodos y material de contención y de limpieza

Recuperar el producto por medios mecánicos (barrido/aspiradora) : no generar polvo.

6.4. Referencia a otras secciones

No hay datos disponibles.

SECCIÓN 7 : MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

Las prescripciones relativas a los lugares de almacenamiento se aplican a las zonas de trabajo donde se manipula la mezcla.

7.1. Precauciones para una manipulación segura

Lavarse las manos después de cada utilización.

Quitarse y lavar la ropa contaminada antes de volver a utilizarla.

Instalar duchas de seguridad y fuentes de lavado de ojos en las zonas de trabajo donde se manipula la mezcla constantemente.

Prevención de incendios :

Manipular en zonas bien ventiladas

Prohibir el acceso a las personas no autorizadas

Equipos y procedimientos recomendados :

Para la protección individual, consultar la sección 8.

Observar las precauciones indicadas en la etiqueta, así como las normativas de la protección de seguridad y prevención de riesgos laborales.

Evitar la inhalación de polvo

Prever también aparatos respiratorios de protección para ciertos trabajos de corta duración, de carácter excepcional o para intervenciones de urgencia

En todos los casos, captar las emisiones en la fuente

Evitar imperativamente el contacto de la mezcla con los ojos.

Equipos y procedimientos prohibidos :

Está prohibido fumar, comer y beber en los lugares donde se utiliza la mezcla.

7.2. Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades

N/A

ADCEM PR - Z0107E

Almacenamiento

Conservar el recipiente bien cerrado en un lugar seco y bien ventilado.

Embalaje

Conservar siempre en embalaje original.

7.3. Usos específicos finales

No hay datos disponibles.

SECCIÓN 8 : CONTROLES DE EXPOSICIÓN/PROTECCIÓN INDIVIDUAL

8.1. Parámetros de control

Valores límite de exposición profesional :

- Unión Europea (2019/1831, 2017/2398, 2017/164, 2009/161, 2006/15/CE, 2000/39/CE, 98/24/CE) :

CAS	VME-mg/m ³	VME-ppm	VLE-mg/m ³	VLE-ppm	Notas
1305-78-8	1	-	4	-	-

- Francia (INRS - ED984 / 2019-1487) :

CAS	VME-ppm	VME-mg/m ³	VLE-ppm	VLE-mg/m ³	Notas	TMP N°:
1305-78-8	1	-	4	-	-	-

- España (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), 2017) :

CAS	TWA	STEL	Techo	Definición	Criterios
1305-78-8	2 mg/m ³				

8.2. Controles de la exposición

Medidas de protección individual, tales como los equipos de protección individual

Pictograma(s) que indica la obligación de usar equipamiento de protección individual (EPI) :



Utilizar equipos de protección individual limpios y en buen estado.

Almacenar los equipos de protección individual en un lugar limpio, lejos de la zona de trabajo.

Durante la utilización, no comer, beber ni fumar. Quitarse y lavar la ropa contaminada antes de volver a utilizarla. Proporcionar una ventilación adecuada, sobre todo en los lugares cerrados.

- Protección de ojos / rostro

Evitar el contacto con los ojos

Antes de cualquier manipulación de polvos o emisión de polvos, es necesario usar gafas máscara conformes a la norma EN166.

El uso de gafas correctoras no constituye una protección.

Implementar fuentes de lavado de ojos en los talleres donde el producto se manipula de forma constante.

- Protección de las manos

Usar guantes protectores apropiados en caso de contacto prolongado o reiterado con la piel.

Utilizar guantes protectores apropiados resistentes a los agentes químicos y conformes a la norma EN374.

La selección de los guantes se debe realizar según la aplicación y la duración del uso en el puesto de trabajo.

Los guantes protectores se deben escoger según el puesto de trabajo : si se pueden manipular otros productos químicos, si es necesario protección física (cortes, pinchazos, protección térmica), destreza requerida.

Características recomendadas :

- Guantes impermeables conformes a la norma EN374

- Protección corporal

Evitar el contacto con la piel.

Utilizar ropa de protección apropiada

Esta ropa se seleccionará con objeto de evitar la inflamación e irritación de la piel del cuello y de las muñecas por contacto con el polvo

Tipo de vestimenta de protección apropiada :

Usar ropa de protección química contra los productos químicos sólidos, partículas en suspensión en el aire (tipo 5) conforme a la norma EN13982-1 para evitar cualquier contacto con la piel.

La ropa del personal debe lavarse con regularidad.

Después del contacto con el producto, habrá que lavar todas las partes del cuerpo que se hayan contaminado.

- Protección respiratoria

Evitar la inhalación de los polvos.

En caso de poca ventilación, usar un aparato respiratorio apropiado.

Cuando los trabajadores están expuestos a concentraciones superiores a los límites de exposición, deben usar un aparato de protección respiratoria apropiado y autorizado.

Tipo de máscara FFP :

Usar una media-máscara que filtre los polvos de uso único en conformidad con la norma EN149.

Clase :

- FFP1

Filtro(s) antigases y vapores (filtros combinados) conforme(s) a la norma EN14387 :

- A1 (Marrón)

SECCIÓN 9 : PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

9.1. Información sobre propiedades físicas y químicas básicas

Información general

Estado Físico :	Polvo
Olor	característico
Color	Blanco

Información importante en relación con la salud, la seguridad y el medio ambiente :

pH :	No concernido.
Punto/intervalo de ebullición :	No precisado.
Intervalo de Punto de inflamación :	No concernido.
Presión de vapor (50°C) :	No concernido.
Densidad :	no precisado.
Solubilidad en agua :	Insoluble.
Punto/intervalo de fusión :	No precisado.
Temperatura de autoinflamación :	no precisado.
Punto/intervalo de descomposición :	No precisado.

9.2. Otros datos

No hay datos disponibles.

>SECCIÓN 10 : ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

10.1. Reactividad

N/A

10.2. Estabilidad química

Esta mezcla es estable en las condiciones de manipulación y de almacenamiento recomendadas en la sección 7.

> 10.3. Posibilidad de reacciones peligrosas

N/A

10.4. Condiciones que deben evitarse

Evitar :

- la formación de polvos

Los polvos pueden formar una mezcla explosiva con el aire.

> 10.5. Materiales incompatibles

N/A

N/A

N/A

10.6. Productos de descomposición peligrosos

La descomposición térmica puede provocar/formar :

- monóxido de carbono (CO)

- dióxido de carbono (CO₂)

SECCIÓN 11 : INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA

11.1. Información sobre los efectos toxicológicos

Puede ocasionar lesiones cutáneas reversibles, tales como una inflamación de la piel o la formación de eritemas y de escaras o edemas, como consecuencia de una exposición de hasta cuatro horas.

Puede ocasionar efectos irreversibles en los ojos, tales como lesiones de los tejidos oculares o una degradación grave de la visión que no es totalmente reversible al cabo de un período de observación de 21 días.

Las lesiones oculares graves se caracterizan por la destrucción de la córnea, una opacidad persistente de la córnea, una inflamación del iris.

ADCEM PR - Z0107E

Los efectos irritantes pueden alterar el funcionamiento del sistema respiratorio y estar acompañados por síntomas tales como tos, ahogo y dificultades respiratorias.

11.1.1. Sustancias

No hay ninguna información toxicológica disponible sobre las sustancias.

11.1.2. Mezcla

No hay ninguna información toxicológica disponible sobre la mezcla.

SECCIÓN 12 : INFORMACIÓN ECOLÓGICA

12.1. Toxicidad

12.1.2. Mezclas

No hay ninguna información disponible sobre la toxicidad acuática de la mezcla.

12.2. Persistencia y degradabilidad

No hay datos disponibles.

12.3. Potencial de bioacumulación

No hay datos disponibles.

12.4. Movilidad en el suelo

No hay datos disponibles.

12.5. Resultados de la valoración PBT y mPmB

No hay datos disponibles.

12.6. Otros efectos adversos

No hay datos disponibles.

SECCIÓN 13 : CONSIDERACIONES RELATIVAS A LA ELIMINACIÓN

Se debe realizar una gestión apropiada de los residuos de la mezcla y/o de su envase en conformidad con las disposiciones de la directiva 2008/98/CE.

13.1. Métodos para el tratamiento de residuos

No verter en las alcantarillas ni en los cursos de agua

Residuos :

La gestión de los residuos se realiza sin poner en peligro la salud humana y sin perjudicar el medioambiente, y en especial, sin crear riesgos para el agua, el aire, el suelo, la fauna o la flora.

Reciclarlos o eliminarlos según la legislación en vigor, de preferencia por un gestor de residuos o una empresa autorizada.

No contaminar el suelo o el agua con los residuos, y no eliminarlos en el medio ambiente.

Envases contaminados :

Vaciar completamente el envase. Conservar la(las) etiqueta(s) en el envase.

Entregar a un gestor autorizado.

SECCIÓN 14 : INFORMACIÓN RELATIVA AL TRANSPORTE

Preparación exenta de la clasificación y del etiquetado Transporte

14.1. Número ONU

-

14.2. Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas

-

14.3. Clase(s) de peligro para el transporte

-

14.4. Grupo de embalaje

-

14.5. Peligros para el medio ambiente

-

14.6. Precauciones particulares para los usuarios

-

SECCIÓN 15 : INFORMACIÓN REGLAMENTARIA

15.1. Reglamentación y legislación en materia de seguridad, salud y medio ambiente específicas para la sustancia o la mezcla

-Información relativa a la clasificación y al etiquetado que figura en la sección 2:

Se han tenido en cuenta las siguientes reglamentaciones:

Reglamento (CE) n° 1272/2008 modificado por la normativa (UE) n° 2018/1480 (ATP 13)

-Información relativa al embalaje:

No hay datos disponibles.

- Disposiciones particulares :

No hay datos disponibles.

15.2. Evaluación de la seguridad química

No hay datos disponibles.

SECCIÓN 16 : OTRA INFORMACIÓN

Dado que no conocemos las condiciones de trabajo del usuario, las informaciones que figuran en la presente ficha de seguridad se basarán en el estado de nuestros conocimientos y en las normativas tanto nacionales como comunitarias.

La mezcla no debe ser utilizada para otros usos que no sean los especificados en la sección 1 sin haber obtenido previamente instrucciones de manipulación por escrito.

El usuario es totalmente responsable de tomar todas las medidas necesarias para responder a las exigencias de las leyes y normativas locales.

La información indicada en la presente ficha de datos de seguridad debe considerarse como una descripción de las exigencias de seguridad relativas a esta mezcla y no como una garantía de las propiedades de la misma.

Texto de las frases mencionadas en la sección 3 :

H315	Provoca irritación cutánea.
H318	Provoca lesiones oculares graves.
H335	Puede irritar las vías respiratorias.

Abreviaturas :

ADR : Acuerdo europeo relativo al transporte internacional de mercancías peligrosas por carretera.

IMDG : International Maritime Dangerous Goods.

IATA : International Air Transport Association.

OACI : Organización de Aviación Civil Internacional.

RID : Regulations concerning the International carriage of Dangerous goods by rail.

WGK : Wassergefährdungsklasse (Clase de peligro para el agua).

GHS05 : Corrosión

GHS07 : Signo de exclamación

PBT : Persistente, bioacumulable y tóxico.

vPvB : Muy persistente y muy bioacumulable.

SVHC : Sustancias extremadamente preocupantes.

FICHE TECHNIQUE

CHRYSO® EasyDrain SR30

Renforceur pour béton drainant

CHRYSO
SOLUTIONS
BÉTON

07/12/2023

DESCRIPTIF

La technologie **CHRYSO® EasyDrain** est dédiée à la réalisation de bétons drainants. Elle permet :

- de faciliter leur mise en place
- d'obtenir des résultats de perméabilité, de résistance et d'aspect conformes aux performances visées
- d'optimiser la formulation des bétons drainants en fonction de leur usage et des réglementations en vigueur

CHRYSO® EasyDrain SR30 lubrifie le béton et prolonge son ouvrabilité.

CHRYSO® EasyDrain SR30 améliore significativement la facilité de mise en place : la quantité d'eau nécessaire est optimisée.

CHRYSO® EasyDrain SR30 permet d'obtenir un béton homogène.

CHRYSO® EasyDrain SR30 permet une hydratation progressive et homogène du béton : la cure et l'hydratation du liant sont améliorées.

CHRYSO® EasyDrain SR30 réduit le risque de fissuration et de déchaussement des granulats.

DOMAINES D'APPLICATION

- Bétons drainants

INFORMATIONS INDICATIVES

Nature du produit	poudre
Couleur	Blanc cassé - beige clair
Durée de vie	12 mois
Densité (20°C)	2,550 ± 0,200

MODE D'EMPLOI

CHRYSO® EasyDrain SR30 est conditionné en doses hydrosolubles prêtes à l'emploi.

CHRYSO® EasyDrain SR30 doit être ajouté sur le tapis convoyeur à granulats ou bien dans le skip.

Lorsque les températures excèdent 20°C, le renforceur **CHRYSO® EasyDrain SR30** doit être utilisé en combinaison avec le stabilisateur **CHRYSO® EasyDrain S22**. (Consulter la fiche technique du **CHRYSO® EasyDrain S22** pour de plus amples informations)

Dans le cas de transport inférieur à 20 mn, il est recommandé de faire agiter le béton par le camion toupie à vitesse rapide pendant 5 mn, sous centrale ainsi qu'avant vidange sur chantier.

Dosage :

1 dose de 2kg par m3 de béton drainant.

PRÉCAUTIONS

- Ne pas diluer dans l'eau.
- Stocker à l'abri de l'humidité et des intempéries.
- Eviter l'exposition prolongée à de fortes chaleurs.

SÉCURITÉ

Avant toute utilisation, consulter la fiche de données de sécurité.

Les informations contenues dans la présente fiche technique sont l'expression de nos connaissances et de résultats d'essais effectués dans un souci constant d'objectivité. Elles ne peuvent cependant, en aucun cas, être considérées comme apportant une garantie ni comme engageant notre responsabilité en cas d'application défectueuse ou d'utilisation de nos produits en dehors des situations du paragraphe "Applications" de la fiche technique. Des essais préliminaires à chaque utilisation doivent être effectués par les utilisateurs et permettront ainsi de vérifier que les modes d'emploi et les conditions d'application donnent satisfaction. Consultez la version la plus récente de la fiche technique, disponible sur www.chryso.fr
CHRYSO - Tour Saint-Gobain 12 place de l'Iris - 92400 Courbevoie Tél. +33 (0)1 88 54 00 00 e-mail contact@chryso.com
P.1/1

chryso
SAINT-GOBAIN

CEM I (OPC)

SUPER DRAGON

Cemento Portland

MAY - 2024

EN 197-1
CEM I 52,5 R

Descripción

Nuestro SUPER DRAGON es un cemento de alta resistencia, diseñado principalmente para la industria del prefabricado de hormigón.

Sus características principales son:

- Altas resistencias iniciales y finales.
- Endurecimiento rápido, incluso en tiempo frío.

Recomendado para

- Hormigón armado.
- Hormigón pretensado.
- Hormigón de alta resistencia.
- Prefabricados en general y, especialmente, en elementos estructurales sean pretensados o no.
- Hormigón para desencofrado, descimbrado y desmoldado rápidos, incluso en tiempo frío.

Características del cemento

	Valor habitual	Especificaciones según norma
Clinker (%)	96	mín. 95 - máx. 100
Componente minoritario (%)	4	mín. 0 - máx. 5
QUÍMICAS		
Pérdida por calcinación (%)	2,8	máx. 5,0
Sulfato, SO ₄ (%)	2,9	máx. 4,0
Cloruros, Cl ⁻ (%)	0,04	máx. 0,10
Residuo insoluble (%)	0,5	máx. 5,0
Na ₂ O _{eq}	0,68	máx. 0,8
FÍSICAS		
Superficie específica Blaine (cm ² /g)	4900	
Expansión Le Chatelier (mm)	0,5	máx. 10
Inicio Fraguado (min.)	120	mín. 45
MECÁNICAS		
Compresión a 2 días (MPa)	41	mín. 30,0
Compresión a 28 días (MPa)	62	mín. 52,5

No indicado para

- Hormigón seco compactado.
- Hormigón con áridos potencialmente reactivos o expuestos a ambientes agresivos.

Precauciones de puesta en obra

Dado el elevado contenido en clinker de este cemento y su alta reactividad, es muy importante extremar las operaciones de curado del producto final puesto en obra, sobre todo en climas calurosos, secos y eventualmente con viento.



Nota Medioambiental

Desde el año 2009 en nuestra fábrica de Sant Vicenç dels Horts (Barcelona), la implantación de nuevas tecnologías en la línea de producción, la utilización de combustibles alternativos, y las mejoras en el uso de adiciones y aditivos de mollienda en nuestros cementos, nos ha permitido una reducción significativa de las emisiones de CO₂.

En este cemento portland se ha reducido un 5 % por tonelada la emisión de CO₂, calculado para Alcance 1 y respecto a este mismo cemento de 2020.

Este cemento está fabricado con clinker alineado con la taxonomía europea.

Expedición y almacenamiento

- Disponible a granel y en sacos de 25 Kg.
- Los sacos deben almacenarse en lugares secos y ventilados. Deben quedar protegidos de la humedad del suelo y del ambiente.
- El almacenamiento de cemento a granel debe realizarse en silos estancos.

Si necesita más información, solicitenosla.

AENOR certifica el cumplimiento de este cemento con las especificaciones de la norma UNE-EN 197-1 (cementos comunes), evaluándolo según lo establecido en el Reglamento Particular RP 15.01 (Marca N). Por lo tanto, dispone también del correspondiente certificado de conformidad CE. Este cemento contiene un agente reductor del cromo (VI). AENOR certifica también el cumplimiento del límite reglamentario del contenido en Cr (VI) soluble en agua según la norma UNE-EN 196-10.

SERV. ATENCIÓN TÉCNICA
+ 34 93 680 60 30
sat.cnt@molins.es

SERV. ATENCIÓN CLIENTE
+ 34 93 680 60 30
sac.cnt@molins.es

Molins CEMENT



THE INTERNATIONAL EPD® SYSTEM

DRAGON

Cemento Portland

MAY - 2024

EN197-1 - CEM II / B-L 32,5 N

Descripción

Nuestro DRAGON es un cemento diseñado principalmente para su aplicación en albañilería. Sus características principales son:

- Baja demanda de agua y buena trabajabilidad.
- Menor riesgo de fisuración.

Características del cemento

	Valor habitual	Especificaciones según norma
Clinker (%)	73	min. 65 - máx. 79
Caliza (%)	23	min. 21 - máx. 35
Componente minoritario (%)	4	min. 0 - máx. 5
QUÍMICAS		
Sulfato, SO₄ (%)	2,9	máx. 3,5
Cloruros, Cl- (%)	0,04	máx. 0,10
FÍSICAS		
Superficie específica Blaine (cm²/g)	5300	
Expansión Le Chatelier (mm)	0,5	máx. 10
Inicio Fraguado (min)	135	min. 75
MECÁNICAS		
Compresión a 7 días (MPa)	31	min. 16
Compresión a 28 días (MPa)	40	min. 32,5 - máx. 52,5

Expedición y almacenamiento

Disponible a granel y en sacos de 25 Kg.

- Los sacos deben almacenarse en lugares secos y ventilados. Deben quedar protegidos de la humedad del suelo y del ambiente.
- El almacenamiento de cemento a granel debe realizarse en silos estancos.

Recomendado para

- Elaboración de todo tipo de morteros de construcción.
- Estabilización de suelos.
- Hormigón compactado con rodillo.

No indicado para

- Hormigón pretensado.
- Elementos estructurales prefabricados pretensados o postesados

Precauciones de puesta en obra

Es importante prestar atención a las operaciones de curado del producto final puesto en obra, sobre todo en climas extremos, fríos, calurosos, secos y eventualmente, con viento.



Nota Medioambiental

Desde el año 2009 en nuestra fábrica de Sant Vicenç dels Horts (Barcelona), la implantación de nuevas tecnologías en la línea de producción, la utilización de combustibles alternativos, y las mejoras en el uso de adiciones y aditivos de molienda en nuestros cementos, nos ha permitido una reducción significativa de las emisiones de CO₂.

En este cemento portland se ha reducido en más de un 30 % por tonelada la emisión de CO₂, calculado para Alcance I y respecto a nuestro cemento de referencia CEM I 52,5 R de 2020.

Este cemento está fabricado con clinker alineado con la taxonomía europea.



Cemento portland recomendado especialmente para morteros de albañilería, para elaboración de morteros especiales y para obras de hormigón en masa o armado de resistencia media. Disponible en sacos de 25 kg y a granel. Este cemento presenta una reducción de emisiones de carbono de más del 30 % respecto a nuestro cemento de referencia CEM I 52,5 R de 2020 (*). El cemento está fabricado con clinker alineado con la taxonomía europea.

Si necesita más información, solicitenosla.

AENOR certifica el cumplimiento de este cemento con las especificaciones de la norma UNE-EN 197-1 (cementos comunes), evaluándolo según lo establecido en el Reglamento Particular RP 15.01 (Marca N). Por lo tanto, dispone también del correspondiente certificado de conformidad CE. Este cemento contiene un agente reductor del cromo (VI). AENOR certifica también el cumplimiento del límite reglamentario del contenido en Cr (VI) soluble en agua según la norma UNE-EN 196-10.

SERV. ATENCIÓN TÉCNICA
+ 34 93 680 60 30
sat.cmt@molins.es

SERV. ATENCIÓN CLIENTE
+ 34 93 680 60 30
sac.cmt@molins.es

Molins CEMENT



MasterEase 5038

Aditivo superplastificante / reductor de agua de alta actividad para la producción de hormigones prefabricados de baja viscosidad y reología mejorada.

Campo de aplicación

MasterEase 5038 es un aditivo superplastificante / reductor de agua de alta actividad basado en la nueva tecnología de polímeros PAE exclusiva de Master Builders Solutions España, S.L.U. para la producción de hormigones de baja viscosidad incluso con reducidos contenidos de agua. Diseñado para mejorar la reología y con ello su trabajabilidad, y la puesta en obra del hormigón prefabricado.

MasterEase 5038 permite la fabricación de hormigones extrusionados de consistencia seca para la fabricación de placas alveolares, viguetas...

MasterEase 5038 permite la fabricación de hormigones de elevada fluidez, incluso autocompactables y de alta resistencia.

Consultar con el Departamento Técnico cualquier aplicación no prevista en esta relación.

Propiedades

- Gran poder reductor de agua.
- Mejora el acabado y la textura de la superficie del hormigón.
- Aumenta las resistencias iniciales y finales del hormigón.
- Facilita la puesta en obra y reduce el tiempo de aplicación y compactación.
- Dota al hormigón de un excelente comportamiento reológico, con reducida viscosidad y pegajosidad y docilidad mejorada.
- Excelente cohesión.

Dosificación

Empleado como aditivo único, MasterEase 5038 se dosifica al 0,5 – 2,5 % sobre peso de cemento, en función del tipo de materiales y el tipo de hormigón a fabricar.

Dosificaciones diferentes a las recomendadas son posibles con ensayos previos que justifiquen su buen rendimiento.

Se recomienda en cada caso realizar los ensayos oportunos para determinar la dosificación óptima.

Modo de utilización

MasterEase 5038 se añade al hormigón durante su amasado, con la última parte del agua de amasado. Debe mezclarse un tiempo suficiente para garantizar la completa homogeneización del aditivo en toda la masa.

MasterEase 5038 es compatible con los plastificantes de la gama MasterCast y MasterXSeed de Master Builders Solutions España, S.L.U.

No añadir nunca el aditivo antes del agua de amasado, sobre el cemento y los áridos secos.

Consultar con el Departamento Técnico la compatibilidad entre aditivos antes de su utilización.

Presentación

MasterEase 5038 se presenta a granel en cisterna, contenedores de 1050 kg y en garrafas de 25 kg.

Limpieza de herramientas

La limpieza de equipos y herramientas impregnadas de MasterEase 5038 puede realizarse con agua preferentemente caliente.

Condiciones de almacenamiento tiempo de conservación

Almacenar en lugar fresco y seco y en sus envases originales herméticamente cerrados, con temperaturas superiores a +5° C.

MasterEase 5038 puede conservarse hasta 12 meses si se conserva adecuadamente.

Manipulación y transporte

Para su manipulación deberán observarse las medidas preventivas usuales para el manejo de productos químicos por ejemplo usar gafas y guantes. No comer, beber ni fumar durante la aplicación. Lavarse las manos antes de una pausa y al término del trabajo.

La eliminación del producto y su envase debe realizarse de acuerdo con la legislación vigente y es responsabilidad del poseedor final.

Para más información, consultar la Hoja de Seguridad del producto.



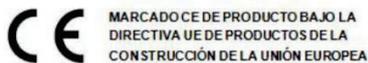
MasterEase 5038

Aditivo superplastificante / reductor de agua de alta actividad para la producción de hormigones prefabricados de baja viscosidad y reología mejorada.

Hay que tener en cuenta

- Se recomienda siempre la realización de ensayos previos a la utilización del aditivo.
- No emplear dosificaciones inferiores ni superiores a las recomendadas sin previa consulta con el Departamento Técnico.
- Consulta la compatibilidad entre aditivos

Propiedades	
Función principal:	Superplastificante / Reductor de agua de alta actividad.
Efecto secundario por sobredosificación:	Riesgo de disgregación a dosis elevadas.
Aspecto físico:	Líquido turbio amarillento.
Densidad, 20° C:	1,040 + 0,02 g/cm3
pH, 20° C:	8 ± 1
Viscosidad Brookfield 20° C Sp00/100rpm:	< 35 cps.
Cloruros:	< 0,1%
Los datos técnicos reflejados son fruto de resultados estadísticos y no representan mínimos garantizados. Si se desean los datos de control, pueden solicitarse las "Especificaciones de Venta" a nuestro Departamento Técnico.	



MARCADO CE DE PRODUCTO BAJO LA
DIRECTIVA UE DE PRODUCTOS DE LA
CONSTRUCCIÓN DE LA UNIÓN EUROPEA

NOTA:

La presente ficha técnica sirve, al igual que todas las demás recomendaciones e información técnica, únicamente para la descripción de las características del producto, forma de empleo y sus aplicaciones. Los datos e informaciones reproducidos, se basan en nuestros conocimientos técnicos obtenidos en la bibliografía, en ensayos de laboratorio y en la práctica.

Los datos sobre consumo y dosificación que figuran en esta ficha técnica, se basan en nuestra propia experiencia, por lo que estos son susceptibles de variaciones debido a las diferentes condiciones de las obras. Los consumos y dosificaciones reales, deberán determinarse en la obra, mediante ensayos previos y son responsabilidad del cliente.

Para un asesoramiento adicional, nuestro Servicio Técnico, está a su disposición.

Master Builders Solutions España, S.L.U. se reserva el derecho de modificar la composición de los productos, siempre y cuando éstos continúen cumpliendo las características descritas en la ficha técnica.

Otras aplicaciones del producto que no se ajusten a las indicadas, no serán de nuestra responsabilidad.

Otorgamos garantía en caso de defectos en la calidad de fabricación de nuestros productos, quedando excluidas las reclamaciones adicionales, siendo de nuestra responsabilidad tan solo la de reintegrar el valor de la mercancía suministrada.

Debe tenerse en cuenta las eventuales reservas correspondientes a patentes o derechos de terceros.

La presente ficha técnica pierde su validez con la aparición de una nueva edición.

Contacto

Master Builders Solutions España, S.L.U.

Ctra. de l'Hospitalet, 147-149, Edificio Viena 1a Planta, 08940, Cornellà de Llobregat (Barcelona)

Tel. 93 619 46 00

mbs-cc@masterbuilders.com

www.master-builders-solutions.com/es-es





CHRYSO® Dem DS Oleo 51

Agente sintético de desmoldeo diferido.

DESCRIPCIÓN

CHRYSO® Dem DS Oleo 51 es un agente de desmoldeo diferido listo para su empleo, formulado a partir de aceites sintéticos.

CHRYSO® Dem DS Oleo 51 pulverizado en la superficie de un molde metálico, de madera o de plástico garantiza el perfecto desenconfrente de todos los hormigones endurecidos.

CHRYSO® Dem DS Oleo 51 crea una capa homogénea sobre la superficie del molde.

También mejora el aspecto del paramento y permitirá aplicar enlucidos o pinturas según las condiciones específicas para la aplicación de capas protectoras.

Características

- Naturaleza : líquido
- Color: amarilento
- Punto de inflamación > 100° C
- Viscosidad a 20°C: 40±5 mm²/s (cst)

Presentación

Contenedor 1000 lit., bidón 215 lit

Conformidad

Conformidad al contenido en PCB en la legislación en vigor (Directivas del Consejo de Comunidades Europeas nº 85/467/CEE del 1 de octubre de 1985-J.O. de Comunidades Europeas L269 del 11 de octubre de 1985).

APLICACIONES

Campos de Aplicación

Hormigones con curado térmico hasta 80°C
Prefabricación armada y Pretensada
Hormigones en moldes de cualquier tipo.
Permite la aplicación posterior de enlucidos y pinturas

Modo de empleo

El consumo de CHRYSO® Dem DS Oleo 51 depende de la naturaleza del encofrado y del proceso de aplicación. Generalmente es de 50 a 70 m²/ litro.

En función del poder absorbente del encofrado:

- Para encofrados metálicos o de plástico: 1 litro para 50 m² aproximadamente.
- Para encofrados de madera: 1 litro para 30 m² aproximadamente.

Para soportes especiales o aplicaciones con cemento blanco, es recomendable efectuar una prueba de compatibilidad antes de su utilización.

- Presión de pulverización: 6 bares, en función del material utilizado.
- Pistola pulverizadora de pintura o lanza con boquilla plana (Boquillas recomendadas TP 80015 Verde).

Precauciones

Almacenar el producto en lugar protegido.
Caducidad: 24 meses.

Seguridad

CHRYSO® Dem DS Oleo 51 no es un producto peligroso. Para completar la información, consultar la Ficha de Seguridad.

Fecha de Revisión: 05/03/2014

Las informaciones y detalles que aquí figuran se fundan en nuestros conocimientos, pruebas de laboratorios y experiencias prácticas actuales. Según las distintas condiciones de las obras, pueden presentarse variaciones en los datos indicados. Por tal motivo, nuestra garantía se limita únicamente a la calidad del producto suministrado. Deberán realizarse pruebas preliminares en las obras para determinar si el modo de empleo y las condiciones de utilización son satisfactorios. Nuestro departamento técnico se pone a entera disposición del comprador para ayudarle a resolver sus problemas



CHRYSO ADITIVOS, S.A.U. – Camino de Yuncillos, s/n.-45520 Villaluenga de la Sagra (TOLEDO) – Tel.: 925 53 19 52 – Fax: 925 53 13 36 – CIF A 45/265642

Inscrita en el Registro Mercantil de TOLEDO, Tomo 319 general, folio 189, hoja n.º TO1696

Árido, arena 0-4 mm

PROPIEDADES		NORMA	EN 13.139			EN 13.242					
			Áridos para Morteros			Áridos para Capas granulares y Capas tratadas con conglomerantes hidráulicos					
Designación del árido	Nombre comercial	Árido para mortero de cal	Arena fina	Arena TM	Arena fina	Arena TM	Sauló fino	Sauló 0/16	MR 0/8	MR 8/16	MR 0/16
Tamaño de las partículas	EN 933-1	0/2	0/2	0/4	0/2	0/4	0/4	0/16	0/8	8/16	0/16
Categoría de la granulometría	EN 933-1	N.A.	N.A.	N.A.	Gf 80	Gf 80	Gf 80	Gx 75	Gx 75	Gc 80-20	Gx 75
Forma de las partículas	933-3	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	Fl20	Fl20	Fl20	Fl20
Densidad de las partículas	EN 1097-6	2,62	2,57	2,65	2,57	2,65	2,51	2,5	2,37	2,35	2,4
Contenido en finos	933-1	Categoría 1	Categoría 3	Categoría 3	fr	fr	fr	fr	fr	fr	fr
Calidad de los finos	933-1	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Porcentaje de partículas machacadas	933-5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Resistencia a la fragmentación y machaqueo (L.A.)	EN 1097-2	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	LA60	LA40	LA40	LA40
Absorción de agua	EN 1097-6	1	1,3	1	WA ₂₄ 1,3	WA ₂₄ 1	WA ₂₄ 2,3	WA ₂₄ 2,4	WA ₂₄ 4,2	WA ₂₄ 5,1	WA ₂₄ 4,2
Cloruros	EN 1744-1	0,002	0,001	0,001	0,001	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Sulfatos solubles en ácido	EN 1744-1	AS _{0,8}	AS _{0,8}	AS _{0,8}	AS _{0,8}	AS _{0,8}	AS _{0,8}	AS _{0,8}	AS _{0,8}	AS _{0,8}	AS _{0,8}
Azufre total	EN 1744-1	S ₁	S ₁	S ₁	S ₁	S ₁	S ₁	S ₁	S ₁	S ₁	S ₁
Componentes que alteran la velocidad de fraguado	EN 1744-1	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Durabilidad contra la reactividad álcali-sílice	EN 146507-1	NO REACT.	NO REACT.	NO REACT.	NO REACT.	NO REACT.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

* N.A.: No aplica

Árido, gravilla 5 – 12 mm

soriguē

Gravilla 5/12



Árido indicado para hormigones, tratamientos superficiales en carreteras y mezclas bituminosas.
AG – 4/12 – T – L

Árido grueso sometido a proceso de trituración, clasificación y lavado; con una composición básicamente silícea, de forma cúbica y con una excepcional resistencia tanto al pulimento como a la fragmentación.

Aplicaciones

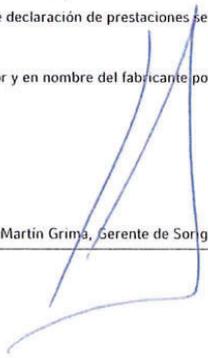
- / Fabricación de hormigones estructurales y prefabricados.
- / Usos generales de edificación.
- / Usos generales de jardinería.
- / Usos para todo tipo de mezclas bituminosas en obra civil e infraestructuras.
- / Usos para todo tipo de tratamientos superficiales en cualquier firme.



Familia: Áridos	Marca: Soriguē	Centro de producción: Cerdanyola del Vallés	Tipo de envase: Granel Big bag 1.000kg Saco 25 kg
Subfamilia: Gravillas			

soriguē Árids Catalunya S.A.
Paratge Torre Cendrera, s/n - 08290 Cerdanyola del Vallés (Barcelona)
T +34 935894719 / F +34 935 890 246
arids@calunya@sorigue.es - www.sorigue.com

Árido, Grava 12 – 25 mm

DECLARACION DE PRESTACIONES		N° DdP05-2004R12.5/20LHOR			
1. Nombre y código de identificación					
R 12.5/20 L 05-2004R12.5/20LHOR					
2. Nombre y dirección del fabricante					
Sorigue S.A Ctra C-12, PK 162. POLIGONO EL CORB 25006 BALAGUER (LLEIDA)					
3. Uso previsto					
Áridos para hormigones					
4. Sistema de evaluación y verificación de la constancia de las prestaciones					
Sistema 2+					
5. Organismo notificado					
AENOR n°0099 Evaluación del Control de Producción en Fábrica Sistema 2+ Certificado de conformidad 0099/CPR/A60/0063 , con fecha de emisión 28-05-2004					
6. Prestaciones declaradas					
Características esenciales	Prestaciones			Especificaciones técnicas armonizadas	
1. Forma, tamaño y densidad de las partículas 2. Limpieza 3. Resistencia a la fragmentación/machaqueo 4. Resistencia al pulimiento/abrasión/desgaste 5. Composición/contenido 6. Estabilidad en volumen 7. Absorción de agua 9. Durabilidad frente al hielo-deshielo 10. Durabilidad frente a la reactividad álcali-silíce				UNE-EN 12620-2003+A1:2009	
1	Forma de las partículas	Fl ₃₀	EN 933-3		
1	Tamaño de las partículas	12,5/20			
1	Granulometría	G _{r,85} /20	EN 933-1		
1,7	Densidad de partículas	2,651 g/cm ³	EN 1097-6		
2	Calidad de los finos	f ₃	EN 933-1		
3	Resistencia a la fragmentación y machaqueo	LA ₃₀	EN 1097-2:1998		
5	Cloruros	0,003%	EN 1744-1:1998		
5	Sulfatos solubles en ácido	AS _{0,2}	EN 1744-1:1998		
5	Azufre total	0,09	EN 1744-1:1998		
5	Componentes que alteran la velocidad de fraguado y endurecimiento del hormigón	Cumple valor umbral	EN 1744-1:1998		
7	Absorción de agua	1,01%	EN 1097-6		
9	Durabilidad frente al hielo y deshielo	SM ₁₀	EN 1367-2		
9	Durabilidad frente a la reactividad álcali-silíce	Cumple valor umbral	EN 146507-1		
Las prestaciones del producto identificado en el punto 1 son conformes con las prestaciones declaradas en el punto 6.					
La presente declaración de prestaciones se emite bajo la única responsabilidad del fabricante indicado en el punto 2.					
Firmado por y en nombre del fabricante por:				Lugar y fecha de emisión	
 José Ángel Martín Grima, Gerente de Sorigué S.A.				Balaguer, 2 de Julio de 2013	



SORIGUE S.A. Alcalde Pujol, nº 4 Lleida / LABORATORIO: Cra. C-12 P.K. 162 Balaguer

04

0099-CPD-A60/0063

EN 13242

R-12,5/20-L

ÁRIDOS PARA MATERIALES TRATADOS CON LIGANTES HIDRÁULICOS Y MATERIALES NO TRATADOS
UTILIZADOS PARA LOS TRABAJOS DE INGENIERIA CIVIL Y PARA LA CONSTRUCCIÓN DE CARRETERAS

Tamaño de partículas	12,5/20
Granulometría	Gc80/20
Resistencia a la fragmentación y machaqueo	LA ₃₀

CERTIFICADO CÉ DE CONTROL DE PRODUCCIÓN EN FABRICA
CÉ CERTIFICATE OF FACTORY PRODUCTION CONTROL

0099/CPD/A60/0063

2011-05-28
Pg. 1/2

En cumplimiento con la Directiva 89/106/CEE del Consejo de las Comunidades Europeas, de 21 de diciembre de 1988, relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas de los Estados Miembros de la Directiva de Productos de Construcción (CPD), modificada por la Directiva 93/68/CEE del Consejo de las Comunidades Europeas, de 22 de julio de 1993, se ha verificado que el

In compliance with the Directive 89/106/EEC of the Council of European Communities of 21 December 1988 on the approximation of laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to the Construction Products Directive - (CPD), amended by the Directive 93/68/EEC of the Council of European Communities of 22 July 1993, it has been stated that:

Producto: **ÁRIDOS**
Product **AGGREGATES**

Referencias: *ver anexo*
References: *see annex*

Norma: **VER ANEXO (see annex)**
Standard:

Suministrado por: **SORIGUE, S.A.**
Supplied by **CL ALCALDE FUJOL, 4**
25006 LLEIDA (España)

Fabricado en: **CR C-12, PK 162 EL CORB. AREA INDUSTRIAL**
Manufactured at **25006 BALAGUER (Lerida - España)**

se somete por el fabricante al ensayo inicial de tipo del producto, a un control de producción en fábrica y al ensayo adicional de las muestras tomadas en la fábrica de acuerdo con un plan de ensayo previo y que el organismo de certificación notificado nº 0099 - AENOR ha llevado a cabo la inspección inicial de la fábrica y del control de producción en fábrica y que realiza el seguimiento continuo, la evaluación y la aprobación del control de producción en fábrica. Este certificado indica que se han aplicado todas las disposiciones relativas a la evaluación de la conformidad y todas las actuaciones descritas en el Anexo ZA de la norma mencionada arriba. Este certificado es válido salvo anulación o retirada por AENOR.

is submitted by the manufacturer to the initial type-testing of the product, a factory production control and to the further testing of samples taken at the factory in accordance with a prescribed testing plan and that the notified certification body no.0099 - AENOR has carried out the initial inspection of the factory and of the factory production and performs the continuous surveillance, assessment and approval of the factory production control. This certificate attests that all provisions concerning the attestation of conformity and the performances described in Annex ZA of the above standard. This certificate remains valid unless cancelled or withdrawn by AENOR.

Fecha de concesión: 2004-05-28
Granting date:

Fecha de emisión: 2011-05-28
Date of issue:

AENOR Asociación Española de
Normalización y Certificación

Ramón NAZ PAJARES
El Director General/General Manager

No está autorizada la reproducción parcial de este documento.

It is not allowed the partial reproduction of this document.

AENOR - Génova, 6 - 28004 MADRID - Teléfono 914 32 60 00 - Telefax 913 10 46 83

Entidad acreditada por ENAC (OC-P/137)
Body accredited by ENAC (OC-P/137)

CERTIFICADO CÉ DE CONTROL DE PRODUCCIÓN EN FABRICA
CÉ CERTIFICATE OF FACTORY PRODUCTION CONTROL

0099/CPD/A60/0063

2011-05-28
Pg. 2/2

ANEXO
ANNEX

Norma Aplicable <i>Relevant Standard</i>	Tamaño (d/D) <i>Size</i>
UNE-EN 13139:2003, UNE-EN 13139:2003/AC:2004	0/2 ; 0/4
UNE-EN 12620:2003+A1:2009	0/4 ; 2/5,6 ; 4/8 ; 0/10 ; 4/12,5 ; 8/14 ; 12,5/20 ; 20/40
UNE-EN 13043:2003, UNE-EN 13043:2003/AC:2004	FILLER ; 0/2 ; 0/4 ; 2/5,6 ; 4/8 ; 4/12,5 ; 8/14 ; 12,5/20 ; 16/31,5
UNE-EN 13242:2003+A1:2008	0/31,5 ; 4/12,5 ; 12,5/20 ; 20/40 ; 0/63 ; 31,5/125 ; 0/125