

QUÍMICA DE LOS CEMENTOS

M.T. BLANCO VARELA, A. FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, S. MARTÍNEZ RAMÍREZ,
A. PALOMO SÁNCHEZ, F. PUERTAS MAROTO, y T. VÁZQUEZ MORENO
Instituto Eduardo Torroja (CSIC)

RESUMEN:

En la presente comunicación se describen los resultados mas relevantes obtenidos a lo largo del tiempo en torno a algunas de las líneas de trabajo mas importantes que se desarrollan en el seno del grupo de investigación “Química del Cemento” del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC).

BREVE HISTORIAL DEL GRUPO. COMPONENTES ACTUALES

Los miembros del equipo de investigación “Química del Cemento” empezaron a conformarse como un grupo sólido y con afán de continuidad hace aproximadamente 22 años, independientemente de que los investigadores más veteranos encabezados por el Prof. Vázquez iniciaran sus primeras colaboraciones en 1975.

A lo largo del tiempo el grupo ha intentado mantener criterios científicos coherentes en cuanto a las líneas de trabajo a explorar y a desarrollar y también una metodología razonable, adecuada a las exigencias de las políticas científicas definidas en el CSIC, y siempre convergentes con los objetivos marcados en los Programas Nacionales o los diferentes programas marco de la Comisión Europea (difusión y divulgación de datos científicos, transferencia de resultados a la industria, formación de jóvenes profesionales).

En la actualidad el grupo está formado por 3 investigadores de plantilla, 1 investigador jubilado y 2 investigadoras contratadas:

Blanco Varela, M^a Teresa (Investigador Científico del CSIC)
Palomo Sánchez, Ángel (Investigador Científico del CSIC)
Puertas Maroto, Francisca (Investigador Científico del CSIC)
Vázquez Moreno, Tomás (Prof. de investigación del CSIC. Dr vinculado ad-honorem)
Fernández Jiménez, Ana M^a (Dra. Contratada I3P)
Martínez Ramírez, Sagrario (Dra. Contratada Ramón y Cajal)

Además, un nutrido grupo de becarios colabora activamente en la ejecución de los proyectos de investigación.

Mención aparte merecen los técnicos con tareas de apoyo a la investigación:

M^a Mar Alonso (Tit. Sup. Del CSIC)

Jose Luis García Blasco (Personal laboral de plantilla del CSIC)

Alfredo Gil (Personal laboral contratado)

Laura Ureña (Ayudante de laboratorio contratada)

PRINCIPALES LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN DESARROLLADAS EN EL TIEMPO: RESULTADOS MÁS RELEVANTES. PRESENTE Y FUTURO

1. Fabricación de cemento Pórtland. Ahorro de energía en la clínquerización y valorización de residuos y subproductos industriales

Tema sobre el que incidieron las investigaciones del grupo desde sus inicios; tema al que se ha dedicado una parte muy importante de nuestros esfuerzos investigadores y tema, todavía, de absoluta actualidad.

La crisis energética de 1973 obligó a la industria cementera a plantear una reducción drástica en el consumo de energía necesario para producir el cemento Pórtland. Treinta años después, dicha industria sigue necesitando de investigaciones que ayuden a minimizar el gasto energético y a reducir emisiones contaminantes a la atmósfera. Así mismo, las fábricas de cemento se han revelado como una vía adecuada y controlada para la valorización energética de gran variedad de residuos y subproductos procedentes del propio sector y de otros sectores industriales. Nuestros trabajos han incidido, especialmente en:

◆ Empleo de mineralizadores y fundentes.

El objetivo fundamental era el de obtener un cemento Pórtland a menor temperatura empleando para ello *fundentes* que rebajasen la temperatura de formación del fundido en el horno, y *mineralizadores* que disminuyesen la temperatura a la que el silicato tricálcico comienza a ser estable. Para ello se estudió, fundamentalmente, el efecto del CaF_2 y del CaSO_4 sobre distintas porciones del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Así:

- Se determinó la temperatura de formación del primer fundido en las zonas del diagrama ricas en CaO ; lo que puso de relieve la acción fundente del par mineralizador CaF_2 y CaSO_4
- Se determinó la composición de una nueva fase líquida (punto invariante perteneciente al sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaSO}_4$) que se produce a la temperatura de 1180°C .
- Se comprobó la validez tecnológica de dicha fase líquida como fase alternativa a la tradicional.
- Se patentaron dos nuevos procedimientos para la obtención de clínquer Pórtland gris y clínquer Pórtland blanco, respectivamente, con bajo coste energético.
- Se estudió la durabilidad de los cementos producidos a partir de los *nuevos* clínques, encontrando que eran resistentes al ataque por sulfatos y al agua de mar.

- ◆ *Empleo de materias primas y combustibles alternativos en la fabricación de cementos. Valorización de residuos y subproductos industriales.*

Respecto a las materias primas alternativas, se ha estudiado la validez tecnológica de diferentes residuos como: escorias cristalizadas de horno alto, cenizas volantes sulfocálcas, residuos del reciclado del aluminio, etc. Específicamente, en el caso de las escorias de horno alto cristalizadas, se ha demostrado que:

- a) La validez tecnológica de los crudos de cemento conteniendo escorias de horno alto. La aptitud a la cocción de los nuevos crudos eran sensiblemente superiores a la de un crudo tradicional.
- b) La valorización energética y medioambiental de la incorporación de escorias de horno alto al crudo de cemento en sustitución parcial de las calizas y arcillas implica mejoras de tipo medioambiental, energético y económico. Se reduce en un 29% la cantidad de caliza explotada en cantera por tonelada de clínker, se evita la explotación de canteras de arcilla, se evita el almacenamiento de un subproducto excedente en vertederos y se reduce la emisión de CO₂ a la atmósfera en 149 kg de CO₂/T clínker. Por otra parte, al disminuir la caliza dosificada en el crudo se produce una reducción de la energía necesaria en la disociación térmica de las calizas del orden de 130-150 Kcal/Kg clínker.

PRESENTE Y FUTURO

En la actualidad, las líneas incluidas dentro de esta área se han estado desarrollando a través de un proyecto subvencionado por el MCYT (proyecto coordinado) dentro del PN de Materiales en el periodo 2003-2005; una Acción Integrada con la Universidad de Rabat (2004-2005), y una Acción Integrada con la Universidad Central de las Villas (Cuba) (2003-2004).

El futuro de dichas líneas garantiza su continuidad a través de un proyecto recientemente concedido dentro P.N. de Mediambiente para el periodo 2004-2007. También en esta línea hay otros proyectos en preparación.

Los objetivos a perseguir son:

- 1) Empleo de materiales alternativos en la fabricación de cementos (residuos y subproductos industriales). Materias primas alternativas. Combustibles alternativos. Valorización energética.
- 2) Cementos belíticos. Activación y propiedades. Empleo de residuos en su fabricación
- 3) Efecto de elementos minoritarios sobre la reactividad y propiedades del clínker.
- 4) Metales pesados en el clínker y cemento. Cuantificación, lixiviación y efecto sobre las propiedades.

2. Conservación del Patrimonio

Hasta hace relativamente pocos años la restauración de los monumentos se ejecutaba sin considerar la posibilidad de hacer investigaciones previas que indicaran las posibles causas de

degradación o deterioro de los mismos. Sin embargo un objetivo que ha calado en las sociedades modernas y que ha obligado a la comunidad científica a intervenir en el proceso general de discusión previo a una restauración es el de evitar daños irreparables en el futuro. Los objetivos fundamentales planteados para desarrollar esta 2ª línea de investigación fueron:

- ◆ *Establecimiento de causas y mecanismos de degradación de materiales artificiales de construcción*

El principal logro en esta línea fue el de poner a punto dos metodologías de trabajo: La primera permite identificar aspectos clave en torno a la naturaleza de los morteros antiguos (permite, por ejemplo, distinguir entre un mortero de cal de uno hidráulico o uno puzolánico); y la segunda permite conocer la dosificación de los morteros antiguos cuando estos poseen áridos de naturaleza silícea.

- ◆ *Establecimiento de un método científico para el estudio de la interacción de las construcciones del Patrimonio con su entorno.*

Los principales logros en esta línea fueron: a) poner a punto dos metodologías de trabajo: La primera permite identificar aspectos clave en torno a la naturaleza de los morteros antiguos (permite, por ejemplo, distinguir entre un mortero de cal de uno hidráulico o uno puzolánico); y la segunda permite conocer la dosificación de los morteros antiguos cuando estos poseen áridos de naturaleza silícea; b) determinar la influencia de cada parámetro medioambiental (humedad, temperatura, concentración de SO_2 , O_3 y NO_x etc.) y del mortero (composición, porosidad, permeabilidad etc.) sobre la velocidad de deposición seca y húmeda de los contaminantes en morteros de cal, morteros hidráulicos y pastas de cemento. Se concluyó que en todos los casos la presencia de ozono y agua por separado aumentaba la velocidad de reacción de los gases SO_2 y NO_x con los morteros y que esta reacción era mucho más intensa, cuando ozono y agua actuaban conjuntamente; que la cantidad de SO_2 atmosférico que se fija en morteros hidráulicos depende fundamentalmente de su contenido en Al_2O_3 , más que de su porosidad, permeabilidad etc. El mecanismo de interacción SO_2 -mortero es a través de la disolución del SO_2 en la disolución que rellena los poros de los morteros, siendo el ión sulfito un producto intermedio en la misma.

- ◆ *Desarrollo de productos de reparación y de protección*

Se desarrolló y patentó un nuevo mortero cal con propiedades biocidas para su uso en restauración. Este mortero contenía sepiolita, mineral que actuaba como soporte de un biocida, de modo que la acción biocida es en masa y no solo superficial.

Se desarrolló un nuevo hidrofugante (de tipo silicona), con propiedades biocidas especialmente diseñado para su uso en la protección de morteros y hormigones de cal e hidráulicos.

Se puso a punto una metodología de estudio que permitió a través de diferentes técnicas instrumentales, (RMN, FTIR, ATD/TG, RAMAN, HPLC) observar y correlacionar la pérdida de capacidad hidrofugante del mortero tratado con la disminución de grupos alquil en la superficie del material tratado, después del envejecimiento del mismo con radiación UV.

PRESENTE Y FUTURO

En la actualidad, las líneas incluidas dentro de esta área se desarrollan a través de un proyecto coordinado financiado dentro del P.N. de Materiales y diversos

Contratos de Investigación. En esta línea se están preparando nuevos proyectos con los que continuar en el futuro. Adicionalmente, algunos miembros del grupo gestionan la RTPHC.

Los objetivos a perseguir son:

1. Desarrollar nuevos materiales híbridos orgánico-inorgánicos que actúen como protectores (hidrofugantes, antivandálicos) de los materiales de construcción y sean compatibles con los mismos, para su aplicación a la conservación del Patrimonio Histórico.
2. Estudiar las interfases formadas entre el sustrato y la capa superficial tratada.
3. Estudiar el comportamiento y la durabilidad de los nuevos productos sintetizados.

3. Causas de deterioro de morteros y hormigones. Durabilidad

La formación de taumasita es un proceso muy destructivo, que está apareciendo cada vez con mayor frecuencia en cimientos y obras enterradas en general y que además no puede ser prevenido debido a la falta de conocimientos básicos en torno al mismo. Los objetivos de las investigaciones en este tema fueron estudiar las condiciones termodinámicas que permiten la formación de taumasita en morteros y hormigones de cemento Portland así como estudiar el efecto que su formación tiene sobre el material mediante el estudio de las propiedades microestructurales, físicas y mecánicas del mismo.

Los principales logros fueron:

- a) Se estableció un método de síntesis que permitió obtener por primera vez taumasita pura, y poder determinar su constante de solubilidad.
- b) Se calculó el sistema cerrado $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, a 25° C. Se determinó el rango de concentración de cada una de las especies iónicas en disolución en el que son estables la taumasita y el gel CSH. Se determinó el rango de pH por debajo del cual no se forma o se descompone la taumasita.
- c) Demostró que la reacción del CO_2 atmosférico con el gel CSH favorece enormemente la formación de taumasita y que esto tiene mucha mayor incidencia que la presencia de carbonatos procedente de los áridos. Demostramos que el SO_2 atmosférico puede ser la fuente de sulfatos que de lugar a la formación de taumasita. d) El mecanismo de deterioro fue de tipo expansivo tanto en morteros conteniendo etringita o exentos de dicha fase.

PRESENTE Y FUTURO

En la actualidad, las líneas incluidas dentro de esta área se desarrollan a través de un proyecto Ramón y Cajal, varios Contratos de Investigación con empresas privadas y una Acción Integrada con Cuba.

Los objetivos a perseguir son:

- 1) Deterioro de morteros de cemento Portland por formación de taumasita: factores determinan la expansión de la esfera de coordinación del Si desde tetraédrica a octaédrica en disoluciones cuya composición supera el producto de solubilidad de la

taédrica en disoluciones cuya composición supera el producto de solubilidad de la taumasita. Modelización termodinámica.

- 2) Comportamiento anómalo del hormigón elaborado en periodos estivales.
- 3) Aditivos orgánicos en el hormigón.
- 4) Reutilización de residuos y subproductos industriales en la elaboración de morteros y hormigones.
- 5) Comportamiento de materiales en ambientes agresivos. Cámaras de simulación

4. Desarrollo de nuevos materiales cementantes. Cementos alcalinos

Más de un siglo ha transcurrido desde que el producto que hoy conocemos como Cemento Pórtland irrumpió en la construcción para modificar notablemente los conceptos básicos en los que se asentaba dicha actividad. Sin embargo, cada día parece más evidente la necesidad de incrementar las alternativas disponibles en torno a los sistemas cementantes. Exigencias ambientales, económico-energéticas y también exigencias técnicas así lo imponen. Ante este escenario el grupo de investigación “Química del Cemento” decide invertir un considerable esfuerzo en la ejecución de un elevado número de investigaciones centradas en el campo de los cementos alcalinos. Dos son las propuestas fundamentales:

◆ *Materiales basados en la activación alcalina de escorias de horno alto*

Las principales aportaciones realizadas en esta temática de estudio han sido:

- a) Se han establecido los mecanismos y parámetros termodinámicos de los procesos de activación en los sistemas escoria/disolución activadora
- b) Se ha propuesto un modelo estructural para el principal producto de reacción (silicato cálcico hidratado) de las pastas de escoria activada, y responsable de las propiedades mecánicas y durables de estos cementos
- c) Se ha determinado la relación existente entre las propiedades fisico-mecánicas y la estabilidad de volumen de estos cementos y la naturaleza y estructura de los principales productos de hidratación.
- d) Se ha determinado el comportamiento de cementos y morteros de escoria activada alcalinamente frente a diferentes medios agresivos (sulfatos, agua de mar, áridos reactivos, carbonatación, hielo-deshielo, humedad-secado, etc.)
- e) Se ha estudiado el efecto de aditivos orgánicos (superplastificantes y reductores de la retracción) sobre las características y propiedades de los cementos y morteros de escorias activadas alcalinamente, mejorando algunas de las propiedades (retracción al secado)

◆ *Materiales basados en la activación alcalina de materiales silicoaluminosos*

En un marco muy limitado de antecedentes bibliográficos se abordaron los siguientes objetivos concretos:

- a) Establecimiento de las bases en las que se sitúa la síntesis de estos materiales.
- b) Estudios en torno a las etapas y mecanismos de activación.
- c) Caracterización física, química, mecánica y mineralógica del nuevo material.

- d) Desarrollo de hormigones de ceniza activada.
- e) Diseño de matrices para inmovilizar especies químicas tóxicas, peligrosas y radiactivas.
- f) Estudios de compatibilidad entre el cemento portland y el cemento alcalino.

Entre los logros mas importantes hay que destacar aquellos que se refieren al establecimiento de rangos funcionales de variación de los parámetros fundamentales que influyen en las reacciones de activación de los materiales de partida. También se ha desarrollado un modelo conceptual que considera el proceso de activación alcalina de las cenizas volantes (o del metacaolín) en términos de un conjunto de conversiones “destrucción-condensación” del sólido de partida. Dichas conversiones generan inicialmente diversas unidades de estructura inestable que posteriormente coagulan y finalmente condensan formando un “precursor zeolítico”. Se ha identificado al principal producto de reacción de la activación alcalina del metacaolín o de las cenizas volantes: silicoaluminato alcalino hidroxilado, amorfo a los rayos X, con una estructura tridimensional en la que los átomos de silicio y aluminio se encuentran distribuidos al azar a lo largo de cadenas unidas entre si. Las cadenas dejan pequeños espacios para acomodar a los cationes alcalinos que actúan como compensadores de carga. Además se ha desarrollado un conjunto de hormigones, exentos de cemento Pórtland, con extraordinarias propiedades adherentes y con una capacidad de evolución mecánica superior a la de los hormigones tradicionales. Se ha demostrado también que la matriz de ceniza activada es muy eficaz en la estabilización de *Boro, Plomo, Cesio y Cromo*⁶⁴. Finalmente los resultados mas recientes demuestran que es posible “diseñar” sistemas cementantes basados en mezclas de 20%-30% de clínker Pórtland y 80%-70% de ceniza volante cuya evolución mecánica a temperatura ambiente es equiparable a la de los cementos Pórtland de uso comercial.

PRESENTE Y FUTURO

En la actualidad, las líneas incluidas dentro de esta área se desarrollan a través de un proyecto concedido dentro del marco del P.N. de Construcción para el periodo 2004-2007, un Contrato de Investigación con una empresa cementera y sendos convenios bilaterales con otras universidades y centros de investigación. Se está trabajando igualmente en la preparación de un proyecto PROFIT.

Los objetivos a perseguir son:

- 1) Desarrollo de nuevos cementos alcalinos por la activación de: metacaolín, escorias de horno alto y cenizas volantes.
- 2) Procesos y mecanismos de activación.
- 3) Naturaleza de los nuevos productos cementantes: Caracterización física, química, mecánica, estructural y microestructural.
- 4) Modelización matemática del comportamiento físico-mecánico de los nuevos materiales.
- 5) Desarrollo de materiales compuestos reforzados con fibras.
- 6) Optimización de morteros y hormigones. Aplicación industrial de los resultados. Empleo en prefabricación.
- 7) Matrices de ceniza activada para el confinamiento y encapsulado de elementos tóxicos y peligrosos. Absorción de volátiles
- 8) Durabilidad de los nuevos materiales.