



Escola de Camins

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports
UPC BARCELONATECH

TESI DE MÀSTER

Màster

INGENIERÍA CÍVIL

Títol

EMPLEO DE ADITIVOS EN LA FABRICACIÓN DE MATERIALES

Autor

MIKEL ZATON ORCASITAS

Tutor

LUCIA FERNANDEZ CARRASCO Y DAVID TORRENS MARTIN

Intensificació

Centre de Recerca en NanoEnginyeria

Data

6 de Febrero de 2015

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría darles las gracias a las dos personas que me han dado la oportunidad de llevar a cabo este estudio, mis tutores, los doctores Lucia Fernández Carrasco y David Torrens Martin. También por adaptarse en la medida de lo posible a mis necesidades y ayudarme y enseñarme durante todo el largo proceso que ha llevado a la consecución de este trabajo.

También me gustaría mencionar a Josep Claramunt Blanes del Departament d'Enginyeria Agroalimentària i Biotecnologia de la ESAB, por su implicación en el proceso de adaptación a los espacios de trabajo de la Escuela Superior de Agricultura de Barcelona.

Me gustaría hacer una mención especial al Dr. David Torrens, puesto que ha sido la persona que ha pasado más tiempo conmigo y que más me ha ayudado, primero, como ayudante en la fase experimental para después acabar convirtiéndose en co-tutor del trabajo y guía principal.

No me gustaría pasar por alto a las personas externas al ámbito docente que han permitido que concluya este trabajo. Por una parte mis compañeros y jefes de Reitec Osona, S.L., puesto que me han dado una y mil facilidades para poder llevar a cabo las diferentes actividades que interferían con mi horario laboral, en especial A Jesús Soler, Rafel Llach y Xavier Musach. Por otra, a mi familia, mis padres Begoña y José Julio y mi hermana Ane.

Resumen

De los múltiples materiales de construcción utilizados, el cemento Portland es con diferencia el más usado. Debido a esto, es uno de los materiales sobre los que se ha efectuado un mayor volumen de investigación, tanto en comportamiento mecánico como químico. Sin embargo, estos estudios se centran sobre todo en el cemento portland gris, dejando de lado otro tipo de cemento como el blanco. Por ello, en aras de aumentar el conocimiento existente sobre el comportamiento de cemento blanco, este Trabajo de Fin de Master propone llevar a cabo dos fases experimentales diferenciadas, sobre cómo afecta a una serie de pastas formadas por cemento blanco, la adición de aditivos colorantes y superfluidificantes a base de policarboxilatos.

Para ello, por una parte, se realiza una caracterización microestructural a edades de 7 y 28 días, por medio de espectrografía infrarroja y análisis por difracción de rayos X. Con el objetivo de comprobar si la adición de pigmentos amarillo y verde a dosificaciones de 1%, 3%, 5% y 15% afectan al proceso de hidratación del cemento. De la misma manera a estas pastas se les añadirá un 1% de superfluidificante, junto con una reducción de agua.

Por otro lado, se estudiará el efecto que tienen estos aditivos en la trabajabilidad de las pastas, este análisis se realizará estudiando las características reológicas. La composición de las pastas a analizar, será la misma que en la fase anterior, solo que se añadirá una dosificación de cemento adicional (10%).

A modo de conclusiones, se observa, que el uso de estos aditivos no causa cambios significativos en el proceso de hidratación de las pastas, más allá de producir ligeros retrasos en la hidratación de algunos compuestos. En cuanto a la trabajabilidad, se determina que a grandes dosificaciones de aditivos colorantes, la afectación a las propiedades reológicas de las pastas es notable, debido sobre todo a la absorción del agua por parte de los pigmentos.

Resum

Dels múltiples materials de construcció utilitzats, el ciment Portland és amb diferència el més usat. A causa d'això, és un dels materials sobre els quals s'ha efectuat un major volum d'investigació, tant en comportament mecànic com químic. No obstant això, aquest estudi es centren sobretot en el ciment Portland gris, deixant de banda altres tipus de ciment com el blanc. Per això, en comptes d'augmentar el coneixement existent sobre el comportament del ciment blanc, aquest Treball de Fi de Màster proposa dur a terme dues fases experimentals diferenciades, sobre com afecten a una sèrie de pastes formades per ciment blanc, l'ús d'additius colorants i superfluïdificants a base de policarboxilats.

Per a això, d'una banda, es realitza una caracterització microestructural a edats de 7 i 28 dies, per mitjà de espectrografia infraroja i anàlisi per difracció de raigs X. Amb l'objectiu de comprovar si l'addició de pigments groc i verd a dosificacions d'1%, 3%, 5% i 15% afecten al procés d'hidratació del ciment. De la mateixa manera a aquestes pastes se les afegirà un 1% de superfluïdificant juntament amb una reducció d'aigua.

D'altra banda, s'estudiarà l'efecte que tenen aquests additius en la treballabilitat de les pastes, aquest anàlisi es realitzarà estudiant les característiques reològiques. La composició de les pastes a analitzar, serà, la mateixa que en la fase anterior, només que s'afegirà una dosificació de ciment addicional (10%).

A mode de conclusions, s'observa, que l'ús d'aquests additius no causa canvis significatius en el procés d'hidratació de les pastes, més enllà de produir lleugers retards en la hidratació d'alguns compostos. En quant a la treballabilitat, es determina que a grans dosificacions d'additius colorants, l'afectació a les propietats reològiques de les pastes és notable, a causa sobretot de l'absorció de l'aigua per part dels pigments

Abstract

Of the many materials used in construction, the Portland cement is to the most often common. Because of this, it is of the materials on which it has been made a greater volume of research both in mechanical behavior as in chemistry. However, these studies are mainly focused on gray Portland cement, leaving aside other types of cement as white. Therefore, in order to increase the existing knowledge about the behavior of white cement, this Final Project Master intends to conduct two different experimental phases, how it affects to a series of white cement pastes the addition of colour additives and polycarboxylate based superplasticizer.

For this purpose, firstly a microstructural characterization is performed at ages of 7 and 28 days, using by infrared spectroscopy and analysis by X-ray diffraction. In order to test whether the addition of yellow and green pigments dosages of 1%, 3%, 5% and 15% affect the cement hydration process. To these pastes were added a 1% of superplasticizer, along with a reduction of water.

Furthermore, the effect of these additives in the workability of the pastes is studied, this analysis is performed to study the rheological characteristics. The composition of the systems analyzed is the same of the previous phase, the only different is that a new pigment dosage is added (10%).

By way of conclusion, the use of these additives do not cause significant changes in the hydration process of the pastes, beyond of producing light delays is some hydration compounds. Regarding to workability, is determined that a large dosages of colorant additives, affect the rheological properties of the pulps in a remarkable way mainly due to the absorption of water by pigments.

INDICE DE CONTENIDOS

1. Capítulo I: Introducción	1
1.1	Objetivos
1.2 Estructura del trabajo	3
2. Capítulo II: Estado del Arte	5
2.1 Cemento	5
2.2 Tipos de Cementos	5
2.2.1 Clinker del cemento Portland	6
2.3 Hidratación del cemento Portland	8
2.4 Propiedades del cemento	11
2.5 Reología	13
2.5.1 Tipos de fluidos	13
2.5.2 Concepto de Reología	16
2.6 Aditivos para pastas morteros y hormigones	18
2.6.1. Tipos de Aditivos	18
2.6.2 Influencia de los aditivos en las propiedades del cemento Portland	25
3. Capítulo III: Materiales y métodos	28
3.1 Caracterización de materiales	28
3.1.1 Materiales	28
3.2 Análisis del efecto de los aditivos en la hidratación de las pastas de cemento	31
3.2.1 Análisis de productos de reacción	32
3.2.2 Análisis propiedades reológicas de las pastas	37
3.1.3 Técnicas experimentales	44
4. Capítulo IV: Resultados y Discusión	50
4.1 Resultados Productos a Reacción	50
4.1.1 FTIR	50
4.1.2 DRX	59
4.2 Estudio variación de las propiedades reológicas de las pastas	61
4.2.1 Determinación del tipo de fluido de las pastas de cemento	61
4.2.2 Análisis de la Influencia del uso de Pigmentos Colorantes y Superfluidificantes en la trabajabilidad de las pastas de cemento blanco	67
5. Capítulo V: Conclusiones y Aplicaciones	80
6. Capítulo VI: Bibliografía	82

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Evolución de la producción del cemento en España en la revolución Industrial. [45]	2
Figura 2 Consumo del Cemento en España. [46]	2
Figura 3 Hidratación con el tiempo de un cemento Portland normal a 20°C , representación de las cuatro etapas [5]	9
Figura 4 Influencia de los componentes principales de la hidratación a la resistencia mecánica de los cementos. [27]	12
Figura 5 Representación de esfuerzo de corte vs. velocidad de corte para distintos	14
Figura 6 Histéresis Característica [42]	15
Figura 7 Variación tensión de cizalla en función del tiempo del cemento blanco. [12]	17
Figura 8 Esquema del mecanismo de actuación de los aditivos aireantes [13]	18
Figura 9 Comportamiento de aditivos aireantes	19
Figura 10 Formulación química del aditivo lignosulfonato [52]	21
Figura 11 Repulsión estérica y electrostática ejercida por los aditivos superplastificantes basados en policarboxilatos entre granos de cemento [32]	23
Figura 12 Influencia del pigmento Verde (óxidos de hierro) en la fluidez de las pastas de mortero, en base a la dosificación y la extensión de la pasta del mortero en el ensayo del cono[18]	26
Figura 13 Influencia del pigmento amarillo (óxidos de hierro) en la fluidez de las pastas de mortero, en base a la dosificación y la extensión de la pasta del mortero en el ensayo del cono[18]	26
Figura 14 Espectros Cemento Blanco anhidro, pigmento verde y pigmento amarillo, obtenidos por FTIR.	29
Figura 15 Espectros Cemento Blanco anhidro, pigmento verde y pigmento amarillo, obtenidos por DRX	30
Figura 16 Análisis granulométrico de Cemento Blanco Anhidro	31
Figura 17 Muestras de pastas para proceso de hidratación Pigmento Amarillo (PA)	33
Figura 18 Muestras de pastas para proceso de hidratación Pigmento Verde (PV)	33
Figura 19 Equipo trituración y preparación pastilla KBr	34
Figura 20 Prensa Preparación pastilla KBr	34
Figura 21 Báscula de precisión	35
Figura 22 Sistema embudo-kitasato conectado a bomba de vacío	35
Figura 23 Muestra Húmeda	36
Figura 24 Muestra seca congelada	36
Figura 25 Agitador tipo Stirrer	38
Figura 26 Conjunto viscosímetro	39
Figura 27 Software RheoWin 4.1	39
Figura 28 Fases Método 1	40
Figura 29 Fases Método 2	41
Figura 30 Fases Método 2	41
Figura 31 Modelo de Oscilador Armonico Simple (Ley de Hooke) [6]	44
Figura 32 Esquema de oscilador armónico aplicado al análisis de frecuencias	44
Figura 33 Reglas generales para la interpretación de espectros IR en materiales cementantes [9]	46
Figura 34 Equipo FTIR	46
Figura 35 Equipo DRX	48
Figura 36 Vista superior de los cilindros coaxiales [55]	48
Figura 37 Vista perspectiva cilindros coaxiales [55]	49
Figura 38 Espectros FTIR Pastas C.B, utilizadas como base de cálculo del análisis del proceso de hidratación. De abajo arriba, pasta C.B con a/c 0,5 a 7 y 28 días y pastas de C.B con a/c 0,3 y 0,5 con un 1% de SF.	51

- Figura 39 Espectros FTIR. Pastas de C.B a 7D con a/c 0.5 con PV. De abajo hacia arriba se representan las pastas con dosificaciones de 1%, 3%, 5% y 15% 51
- Figura 40 Espectros FTIR Cemento Blanco a una edad de 28D con a/c 0.5 y PV. Las diferentes curvas muestran los espectros IR para cada una de las dosificaciones, siendo de arriba abajo, pasta con 1% de pigmento, 3% , 5% y 15%. 53
- Figura 41 Espectros FTIR. Espectros infrarrojos de las pastas de C.B a 7D con a/c 0,3 y pigmento verde. De abajo arriba se muestran las medidas tomadas para las siguientes dosificaciones, 1%, 3%, 5% y 15% de PV 54
- Figura 42 Espectros FTIR. Se muestran las pastas de C.B. a 7D con a/c 0,5 y PA. Se muestran 4 espectros que de abajo hacia arriba muestran un espectro por cada dosificación, siendo el primero el correspondiente a 1% de PA, después la de 3%,5% y 15%. 55
- Figura 43 Espectros FTIR, debidos al análisis de pastas de C.B a 28D con a/c 0,5 y PA. Cada uno de los espectros refleja una dosificación de pigmento diferente, siendo de abajo hacia arriba, la debida al 1%, 3%, 5% y 15% de pigmento 56
- Figura 44 Espectros FTIR. Se muestran las pastas de C.B. a 7D con a/c 0,3 a las que se les ha añadido SF1% y dosificaciones de PA. Cada uno de los espectros refleja una pasta con una dosificación diferente de pigmento, siendo de abajo arriba, la primera contiene un 1% de PA y luego 3%, 5% y 15% 57
- Figura 45 Espectros FTIR Cemento Blanco 28D A/C 0.3 y 0.5 SF1% y Dosificaciones Pigmento 58
- Figura 46 Difractogramas CEM.B con 15% PV a 28 días. La imagen superior refleja los resultados obtenidos para una pasta de C.B sin aditivos y a/c 0,5. En la esquina inferior izquierda, se muestra el difractograma para la pasta con 15% de PV con a/c 0,5 a 28 días. En la esquina inferior derecha, se muestra el difractograma de una pasta formada por C.B con 15% de PV con a/c 0.3 y 1% de SF a 28 días. (P= Portlandita; E=etringita, CaCO₃ carbonato cálcico) 59
- Figura 47 Difractogramas CEM.B con 15% PA a 28 días. La imagen superior refleja los resultados obtenidos para una pasta de C.B sin aditivos y a/c 0,5. En la esquina inferior izquierda, se muestra el difractograma para la pasta con 15% de PA con a/c 0,5 a 28 días. En la esquina inferior derecha, se muestra el difractograma de una pasta formada por C.B con 15% de PA con a/c 0.3 y 1% de SF a 28 días. (P= Portlandita; E=etringita, CaCO₃ carbonato cálcico) 60
- Figura 48 Representación ensayo a velocidad de cizalla variable, pasta de C.B con 0,5 a/c. En el eje de abscisas se representa la velocidad de cizalla $\square\square\square$ y en el eje de ordenadas se representa la tensión de cizalla ($\square\square$). Se indica en cada imagen, que grado de ajuste representa respecto al modelo de Bingham (m = media de los 3 ajustes). 62
- Figura 49 Representación ensayo a velocidad de cizalla variable, pasta de C.B con 0,5 a/c y 5%PV. En el eje de abscisas se representa la velocidad de cizalla $\square\square\square$ y en el eje de ordenadas se representa la tensión de cizalla ($\square\square$). Se indica en cada imagen, que grado de ajuste representa respecto al modelo de Bingham (m = media de los 3 ajustes). 63
- Figura 50 Representación ensayo a velocidad de cizalla variable, pasta de C.B con 0,3 a/c y 5%PV, a la que se le añade 1%SF. En el eje de abscisas se representa la velocidad de cizalla $\square\square\square$ y en el eje de ordenadas se representa la tensión de cizalla ($\square\square$). Se indica en cada imagen, que grado de ajuste representa respecto al modelo de Bingham (m = media de los 3 ajustes). 63
- Figura 51 Representación ensayo a velocidad de cizalla variable, pasta de C.B con 0,5 a/c y 5%PA. En el eje de abscisas se representa la velocidad de cizalla $\square\square\square$ y en el eje de ordenadas se representa la tensión de cizalla ($\square\square$). Se indica en cada imagen, que grado de ajuste representa respecto al modelo de Bingham (m = media de los 3 ajustes). 64
- Figura 52 Representación ensayo a velocidad de cizalla variable, pasta de C.B con 0,3 a/c y 5%PA, son SF al 1%. En el eje de abscisas se representa la velocidad de cizalla $\square\square\square$ y en el eje de ordenadas se representa la tensión de cizalla ($\square\square$). Se indica en cada imagen, que grado de ajuste representa respecto al modelo de Bingham (m = media de los 3 ajustes). 65
- Figura 53 Representación del valor tixotrópico de las pastas de CEM.B. Se muestran la pasta base de CEM.B y pastas con 5% PA o PV relación a/c 0,3 0 0,5 en función de si llevan SF. 66

- Figura 54 Tensión de cizalla, pasta base de análisis. a) C.B con a/c 0,5 b) C.P con a/c 0,5 c) C.B con a/c 0,3 y SF 1%. Eje abscisas tiempo (t) y eje de coordenadas tensión de cizalla (\square). Encima de las curvas se representa el valor medio de tensión de cizalla obtenido al finalizar el ensayo. 67
- Figura 55 Viscosidad aparente, pastas base de análisis. Pasta C.B a/c 0,5 y C.B a/c 0,3 con 1%SF. Eje abscisas tiempo (t) y eje de coordenadas viscosidad aparente (Pa.s). Encima de las curvas se representa el valor medio de viscosidad aparente al finalizar el ensayo. 68
- Figura 56 Tensión de cizalla, pasta PV. a) C.B con a/c 0,5 b) C.B con a/c 0,5 PV1% c) C.B con a/c 0,5 PV3% d) C.B con a/c 0,5 PV5% e) C.B con a/c 0,5 PV10% f) C.B con a/c 0,5 PV15%. Eje abscisas tiempo (t) y eje de coordenadas tensión de cizalla (\square). Encima de las curvas se representa el valor medio de tensión de cizalla obtenido al finalizar el ensayo. 69
- Figura 57 Viscosidad aparente, pastas PV y a/c 0,5. 1) C.B con a/c 0,5 PV1% 2) C.B con a/c 0,5 PV3% 3) C.B con a/c 0,5 PV5% 4) C.B con a/c 0,5 PV10% 5) C.B con a/c 0,5 PV15%. Eje abscisas tiempo (t) y eje de coordenadas viscosidad aparente (Pa.s). Encima de las curvas se representa el valor medio de viscosidad aparente al finalizar el ensayo. 70
- Figura 58 Tensión de cizalla, PA. a) C.B con a/c 0,5 b) C.B con a/c 0,5 PA1% c) C.B con a/c 0,5 PA3% d) C.B con a/c 0,5 PA5% e) C.B con a/c 0,5 PA10% f) C.B con a/c 0,5 PA15%. Eje abscisas tiempo (t) y eje de coordenadas tensión de cizalla (\square). Encima de las curvas se representa el valor medio de tensión de cizalla obtenido al finalizar el ensayo. 71
- Figura 59 Viscosidad aparente, pastas PA y a/c 0,5. 1) C.B con a/c 0,5 PA1% 2) C.B con a/c 0,5 PA2% 3) C.B con a/c 0,5 PA5% 4) C.B con a/c 0,5 PA10% 5) C.B con a/c 0,5 PA15%. Eje abscisas tiempo (t) y eje de coordenadas viscosidad aparente (Pa.s). Encima de las curvas se representa el valor medio de viscosidad aparente al finalizar el ensayo. 72
- Figura 60 Tensión de cizalla, pastas SF1% a/c 0,5. a) C.B con a/c 0,5 b) C.B con a/c 0,5 PA15% SF1% c) C.B con a/c 0,5 PV15% SF1%. Eje abscisas tiempo (t) y eje de coordenadas tensión de cizalla (\square). Encima de las curvas se representa el valor medio de tensión de cizalla obtenido al finalizar el ensayo 73
- Figura 61 Tensión de cizalla, PV SF1%. a) C.B con a/c 0,5 b) C.B con a/c 0,3 PV1% SF c) C.B con a/c 0,3 PV3%SF d) C.B con a/c 0,3 PV5% SF e) C.B con a/c 0,3 PV10% SF f) C.B con a/c 0,3 PV15% SF. Eje abscisas tiempo (t) y eje de coordenadas tensión de cizalla (\square). Encima de las curvas se representa el valor medio de tensión de cizalla obtenido al finalizar el ensayo 74
- Figura 62 Viscosidad aparente, pastas PV y SF1%. 1) C.B con a/c 0,3 PV1% SF 2) C.B con a/c 0,3 PV3% SF 3) C.B con a/c 0,3 PV5% SF 4) C.B con a/c 0,3 PV10% SF 5) C.B con a/c 0,3 PV15% SF. Eje abscisas tiempo (t) y eje de coordenadas viscosidad aparente (Pa.s). Encima de las curvas se representa el valor medio de viscosidad aparente al finalizar el ensayo 75
- Figura 63 Tensión de cizalla, PA SF1%. a) C.B con a/c 0,5 b) C.B con a/c 0,3 PA1% SF c) C.B con a/c 0,3 PA3%SF d) C.B con a/c 0,5 PA5% SF e) C.B con a/c 0,3 PA10% SF f) C.B con a/c 0,3 PA15% SF. Eje abscisas tiempo (t) y eje de coordenadas tensión de cizalla (\square). Encima de las curvas se representa el valor medio de tensión de cizalla obtenido al finalizar el ensayo 76
- Figura 64 Viscosidad aparente, pastas PA y SF1%. 1) C.B con a/c 0,3 PA1% SF 2) C.B con a/c 0,3 PA3% SF 3) C.B con a/c 0,3 PA5% SF 4) C.B con a/c 0,3 PA10% SF 5) C.B con a/c 0,3 PA15% SF. Eje abscisas tiempo (t) y eje de coordenadas viscosidad aparente (Pa.s). Encima de las curvas se representa el valor medio de viscosidad aparente al finalizar el ensayo 77
- Figura 65 Curvas obtenidas mediante la representación de los valores finales de tensión de cizalladura de las Pastas de Cemento 78
- Figura 66 Curvas obtenidas mediante la representación de los valores finales de la viscosidad aparente de las Pastas de Cemento 79

INDICE DE TABLAS

Tabla 1	Tabla de Cementos comunes. [22]	6
Tabla 2	Composición Química del Clinker Blanco y Gris de Cemento. [3]	7
Tabla 3	Funciones de los diferentes tipos de comportamientos de fluidos en función de la tensión de cizalla y viscosidad [28]	14
Tabla 4	Pigmentos de uso habitual. [17]	24
Tabla 5	Pastas análisis de productos a reacción a 7 y 28 días	32
Tabla 6	Composición pastas análisis de productos a reacción	32
Tabla 7	Composición de pastas. Elaboración Propia	37
Tabla 8	Pastas analizadas método 1. Elaboración propia	41
Tabla 9	Pastas analizadas método 2. Elaboración propia	43

NOMENCLATURA EMPLEADA EN LA QUÍMICA DEL CEMENTO

C = CaO

S = SiO₂

F = Fe₂O₃

H = H₂O

C₃S = Silicato tricálcico

C₂S = Silicato bicálcico

C₃A = Aluminato tricálcico

C-S-H = Silicato cálcico hidratado

CH = Portlandita

ABREVIATURAS

DRX = Difracción por rayos X

FTIR = Espectrografía infrarroja por transformada de Fourier

SF = Superfluidificante

PV = Pigmento Verde

PA = Pigmento Amarillo

CEM.B o CB = Cemento Blanco

CP = Cemento Portland

a/c = Agua/Cemento

7D = Edad de las pastas a 7 días

28D = Edad de las pastas a 28 días

1. Capítulo I: Introducción

Si retrocedemos en la historia, podemos observar que, los constructores de las civilizaciones más antiguas trataron de encontrar compuestos que mantuvieran unidos los bloques o las piedras que utilizaban en edificaciones y obras civiles, utilizando para ello, barro, arcilla o una mezcla de cal y arena.

Según el Instituto Español del cemento y sus aplicaciones hay que retroceder hasta 5000 años para encontrar al norte de Chile, las primeras obras de piedra unidas por un conglomerante hidráulico procedente de la calcinación de algas, estas obras formaban las paredes de las chozas utilizadas por los indios.

Los egipcios emplearon morteros de yeso y de cal en sus construcciones monumentales.

En Troya y Micenas, se emplearon piedras unidas por arcilla para construir muros, pero, realmente el hormigón confeccionado con un mínimo de técnica aparece en unas bóvedas construidas cien años antes de J.C.

Los romanos dieron un paso importante al descubrir un cemento que fabricaban mezclando cenizas volcánicas con cal viva. En Puteoli conocido hoy como Pozzuoli se encontraba un depósito de estas cenizas, de aquí que a este cemento se le denominase "cemento de puzolana". Este cemento hidráulico, poseía mayores resistencias mecánicas y fraguaba tanto al aire como bajo el agua, y fue empleado por los romanos en la construcción del Panteón y del Coliseo, y continuó utilizándose hasta finales del siglo XVIII. [1]

Fue entonces, a mediados del siglo XVIII, el gobierno inglés encargó a John Smeaton edificar el faro de Eddystone, que debía emplazarse en la costa de Cornwall. Los faros anteriores en este punto habían sido destruidos por las tormentas y por el mar. Smeaton hizo experimentos con cales hidráulicas preparadas calcinando calizas y arcillas para eliminar agua y CO₂.

De este modo obtuvo un producto superior al cemento puzolánico-romano y resistente al agua del mar.

En 1824, Joseph Aspdin obtuvo la patente en Gran Bretaña para fabricar cemento Portland, basado en un procedimiento propuesto en 1817 por Louis-Joseph Vicat que realizó las primeras pruebas de cocción de mezclas de arcillas y calizas. Al producto lo denominó cal hidráulica [2]. En 1845, Johnson ajustó la temperatura de cocción del proceso y la elevó hasta 1.400 °C logrando la sinterización del material y produciendo por primera vez el cemento Portland actual.

El intenso desarrollo de la construcción de ferrocarriles, puentes, puertos, diques, etc., en la segunda mitad del siglo XIX, da una importancia enorme al cemento y las fábricas de éste, especialmente las de cemento natural, empiezan a extenderse.

Es a partir de 1900 cuando los cementos portland se imponen en las obras de ingeniería y cuando empieza un descenso veloz del consumo de cementos naturales.

Actualmente, el cemento Portland es el material de construcción de mayor consumo. Se puede decir que el cemento es el alma del hormigón, yendo destinado, prácticamente, toda su producción a enlazar piedras sueltas para crear el material pétreo que conocemos como hormigón.

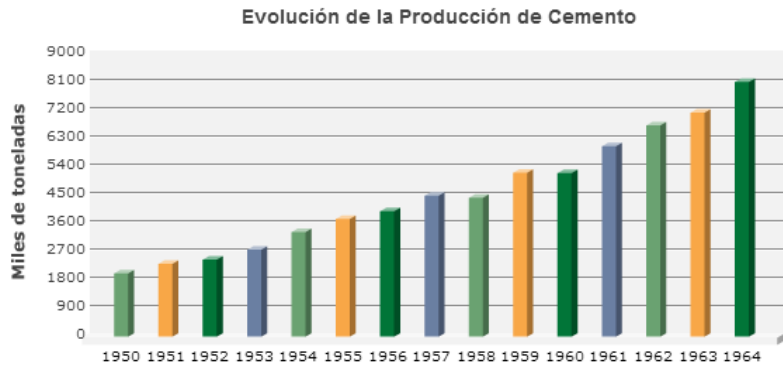


Figura 1 Evolución de la producción del cemento en España en la revolución Industrial. [45]

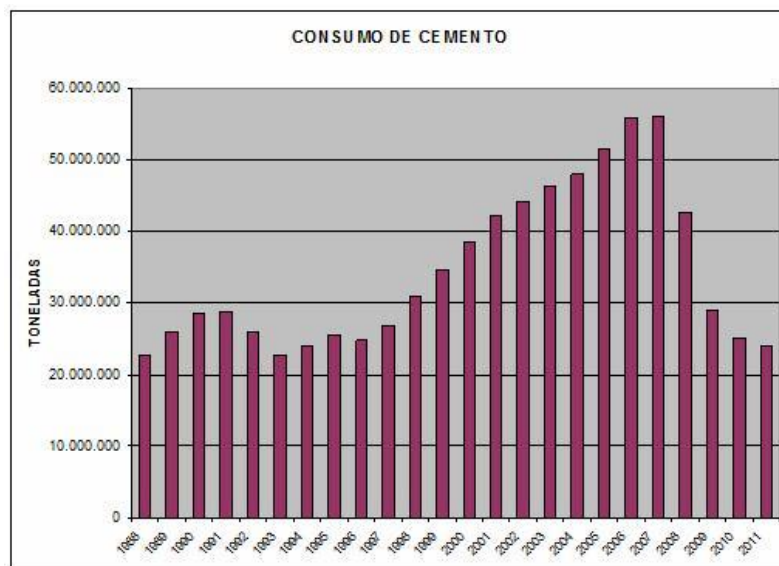


Figura 2 Consumo del Cemento en España. [46]

El hecho de que el cemento Portland sea el material más utilizado en las obras de construcción hace que existan multitud de trabajos alrededor de este material.

De manera análoga, la utilización de aditivos en estos cementos u hormigones se remonta a épocas anteriores a los romanos, donde se utilizaba la sangre como agente aireante, el tocino y la leche de cabra como fluidificantes, y la orina y la clara de huevo como retardantes de los tiempos de fraguado. Hay constancia de que en el siglo IX se empleó sangre en los morteros de la catedral de Rochester y en el XVI se utilizó orina en los de la catedral de Ruen. En algunas zonas andaluzas se guardaban pelos de las barberías para ser usados en morteros. En cualquier caso, su uso era empírico, sin ningún fundamento químico y no fue hasta finales del siglo XIX y principios del XX cuando se empezaron a desarrollar y sintetizar aditivos comerciales empleándose de una manera más rigurosa.

1.1 Objetivos

Se ha observado que existen multitud de estudios relacionados con la influencia que el uso de diferentes aditivos tienen en el cemento Portland convencional (gris), por ello, con la intención de continuar estudiando este campo, se fija como objetivo principal de este trabajo:

- **Cómo afecta el uso de diferentes tipos de aditivos a pastas formadas por cemento blanco.**

De la misma manera, durante el proceso que nos llevará a la consecución del objetivo principal se plantean una serie de objetivos secundarios:

- Cómo afecta la adicción de los aditivos superfluidificantes y aditivos colorantes, al proceso de hidratación del cemento blanco.
- Por medio del estudio reológico de las pastas:
 1. Se tratará de demostrar cómo se comportan nuestras pastas de cemento y a que tipos de fluido se asemejan. Compararemos los resultados para observar si los cambios en la composición de las pastas hacen que se comporte de manera diferente a la que señalan los autores citados en el documento. De manera adicional, se tratará de observar el valor de tixotropía de las pastas, por medio de la curva de histéresis característica, para determinar a qué nivel afecta el uso de aditivos en el cemento blanco al límite elástico.
 2. Se tratará de observar cómo afecta la variación de la composición de las pastas de cemento, a la trabajabilidad de estas, siendo esta la parte predominantes en el estudio de las características reológicas, como son la tensión de cizalla o cortante y la viscosidad.

1.2 Estructura del trabajo

Esta Tesina Final de Master se compone de seis capítulos que facilitan el entendimiento del trabajo de investigación llevado a cabo. A continuación se explica en que consiste cada uno de ellos:

Capítulo I – Introducción. En este capítulo se da una breve explicación de las razones que han motivado el desarrollo de la investigación, se detallan los objetivos del proyecto y se da una breve descripción de la estructura del trabajo.

Capítulo II – Estado del Arte. En este apartado se resume la información conocida actualmente sobre el ámbito de estudio. Se estudiarán investigaciones realizadas en el ámbito de estudio, que servirán de base y guía en la fase experimental y en la evaluación de los resultados obtenidos.

Capítulo III – Fase experimental. En este capítulo se describen las características de las materias primas utilizadas y los ensayos realizados para las caracterizaciones. Además se detallan los procesos de fabricación de las diferentes pastas y muestras para la realización de los ensayos

necesarios tanto para la caracterización de las materias primas como para la realización de los ensayos que permiten la consecución de los objetivos de este estudio.

Capítulo IV – Resultados y discusión. En este capítulo se analizan los resultados obtenidos experimentalmente y son discutidos.

Capítulo V – Conclusiones y aplicaciones. En este capítulo se agrupan todas las conclusiones extraídas de los capítulos anteriores y se dan aplicaciones que pueden tener las conclusiones sacadas del estudio.

Capítulo VI – Bibliografía. Este capítulo será una recopilación de todas las fuentes consultadas para llevar a cabo esta Tesina Final de Master.

2. Capítulo II: Estado del Arte

2.1 Cemento

Material de construcción compuesto de una sustancia en polvo que, mezclada con agua u otra sustancia, forma una pasta blanda que se endurece en contacto con el agua o el aire; se emplea para tapar o rellenar huecos y como componente aglutinante en bloques de hormigón y en argamasas. [1]

Según la norma UNE-EN 197-1:2011, el Cemento Portland es un conglomerante hidráulico, es decir, un material inorgánico finamente dividido que, amasado con agua, forma una pasta que fragua y endurece en virtud de reacciones y procesos de hidratación que, una vez endurecido, conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua.

2.2 Tipos de Cementos

Se distinguen dos tipos:

- Naturales: cuando se usan calizas margosas (arcillosas)
- Artificiales: cuando se mezclan calizas y arcillas en proporción tal que toda la cal reacciona con los silicatos.

Según la Instrucción para la Recepción de Cementos RC-08[22] entre los cementos artificiales se distinguen:

- Portland: Constituido por silicatos cálcicos y aluminatos en menor proporción llamado clinker, a los que se añade yeso tras la cocción. El yeso actúa como regulador de fraguado. Es el más usado y sobre el que se basará el presente trabajo.
- Aluminato cálcico: Se fabrica con caliza y bauxita (alúmina), obteniéndose aluminatos cálcicos que presentarán alta resistencia inicial.
- Siderúrgico: Mezcla de clinker de Portland, yeso y escoria de alto horno.
- Puzolánico: Mezcla de clinker Portland, yeso y puzolana, que es un material silíceo que mezclado con cal y agua produce compuestos hidratados.
- Especiales: Sulforresistentes, blancos, resistentes al ambiente marino etc.

También se definen los siguientes tipos de cementos comunes (Portland) según su composición:

- CEM I: Más de 95% de clinker. Cemento Portland. El cemento TIPO I normal es el cemento Portland destinado a obras de cemento en general. Libera más calor de hidratación que otros tipos de cemento.
- CEM II: Entre 65 y 94% de clinker Portland, el resto son adiciones. El cemento TIPO II posee una moderada resistencia a sulfatos, se utiliza en obras expuestas a sulfatos o donde se quiera moderar el calor de hidratación.
- CEM III: Entre un 20-64% de clinker Portland y el 36-80% de escorias de alto horno. El cemento TIPO III posee una alta resistencia inicial, muy apto para desencofrados rápidos.

- CEM IV: Entre un 45-89% de clinker y 11-55% de puzolanas. El cemento TIPO IV requiere bajo calor de hidrataci3n. Este tipo de cementos han de pasar el ensayo de puzolanicidad establecido en la norma UNE 80.118 en todas sus clases resistentes.

- CEM V: Compuesto de clinker, escoria y puzolana. El cemento TIPO V se utiliza donde se requiera una elevada resistencia a la acci3n concentrada de sulfatos (alcantarillas, obras portuarias etc...)

Tipos	Desominci3n	Designaci3n	Composici3n (proporci3n en masa %)										Componentes minoritarios		
			Componentes principales							Caliza ^a					
			Clinker K	Escoria de horno alto S	Humo de silice D ^h	Puzolana		Cenizas volantes		Esquistos calcinados T	L			LL	
			Natural P	Natural calcinado Q	Silices V	Calc3neas W									
CEM I	Cemento p3rtland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Cemento p3rtland con escoria	CEM IIIA-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IIIB-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento p3rtland con humo de silice	CEM IIIA-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IIIA-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IIIB-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento p3rtland con puzolana	CEM IIIA-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IIIB-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IIIA-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento p3rtland con ceniza volante	CEM IIIB-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IIIA-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IIIB-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento p3rtland con esquistos calcinados	CEM IIIA-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM IIIB-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	Cemento p3rtland con caliza	CEM IIIA-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM IIIB-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
		CEM IIIA-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM IIIB-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
	Cemento p3rtland m3xto ^b	CEM IIIA-M	80-94	«..... 6-20»							-	-	-	-	0-5
CEM IIIB-M		65-79	«..... 21-35»							-	-	-	-	0-5	
CEM III	Cemento con escorias de horno alto	CEM IIIA	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM IIIB	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM IIIC	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM IV	Cemento puzol3nico ^c	CEM IIIA	65-89	-	«..... 11-35»				-	-	-	-	0-5		
		CEM IIIB	45-64	-	«..... 36-55»				-	-	-	-	0-5		
CEM V	Cemento compuesto ^d	CEM IIIA	40-64	18-30	-	«..... 18-30»		-	-	-	-	-	0-5		
		CEM IIIB	20-38	31-59	-	«..... 31-50»		-	-	-	-	-	0-5		

Tabla 1 Tabla de Cementos comunes. [22]

2.2. Clinker del cemento Portland

Seg3n EN 197-1:2000, el clinker de cemento Portland es un material hidr3ulico que debe estar constituido por la menos 2/3 de su masa de silicatos de calcio, conteniendo el resto combinaciones de 3xido de aluminio, 3xido de hierro y otros 3xidos. La relaci3n en masa CaO/SiO₂ no ser3 menor de 2. El contenido de 3xido de magnesio no exceder3 del 5% en masa. El clinker de cemento Portland se obtiene por cocci3n hasta la fusi3n parcial de una mezcla fijada con precisi3n de materias primas (crudo, pasta o suspensi3n) contiendo CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y peque1as cantidades de otras materias. El crudo, pasta o suspensi3n finamente dividido e 3ntimamente mezclado ha de ser homog3neo.

Sin embargo en el cemento blanco, es una variedad del cemento Portland, fabricada a partir de materias primas cuidadosamente seleccionadas de modo que pr3cticamente no contengan hierro, manganeso ni cromo, u otros materiales que le den color.

El descubrimiento de su producci3n fue hecho a mediados del siglo veinte por los laboratorios de la empresa cementera y de materiales de construcci3n Lafarge en Francia [3]

La diferencia entre ambos cementos se produce en el proceso de fabricación y de las materias primas. Sin embargo, la razón de que no se use más el cemento blanco, es que el proceso de fabricación es mucho más costoso y elaborado. El color blanco se consigue mediante un proceso químico, que además de la exigencia en la selección de materias primas, el método de producción es mucho más avanzado, ya que las temperaturas que se tienen que alcanzar en los hornos durante el proceso de clinkerización son de 1450°C. [23]

Los rangos de composición del cemento Portland convencional (gris) y el cemento blanco serán como se muestran a continuación (tabla 2).

Tipo de cemento	Componentes químicos principales (%.)							Componentes mineralógicos principales (%.)				
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	P.F	Na ₂ O	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Blanco	66	22,5	4,5	0,4	2,8	1,0	1,7	0,17	60	19	11	1
Gris	64	20,5	5,4	2,6	3	2,1	1,4	1,4	54	18	10	8

Tabla 2 Composición Química del Clinker Blanco y Gris de Cemento. [3]

El clinker está compuesto por

- Silicato tricálcico, C₃S: de 40 a 60%. Alita, que es el mayor contribuyente al desarrollo de la resistencia durante las primeras cuatro semanas. El 70% reacciona en los primeros 28 días. [4]
- Silicato bicálcico, C₂S : de 20 a 30%. Belita, aporta la resistencia a largo plazo, a partir de la cuarta semana. El 80% reacciona en 100 días. [5]

Tras pasar un año de edad, los dos componentes anteriores, contribuyen aproximadamente en la misma medida en la resistencia final.

- Aluminato tricálcico, C₃A: de 5 a 10%. Contribuye a la resistencia de la pasta del cemento del primer al tercer día, acelera la velocidad de fraguado y el yeso controla su proceso de hidratación. El 80% reacciona en los seis primeros días. [5]

Como se observa, los minerales C₃S y C₂S constituyen generalmente entre el 60-90% del peso del clinker del cemento Portland. Las distintas propiedades en los tipos de cemento Portland se refieren, principalmente, a las diferencia en contenidos C₃S y C₃A. [6][7]

2.3 Hidratación del cemento Portland

La hidratación del cemento Portland es una secuencia de reacciones químicas entre los componentes minerales del clínker, el sulfato cálcico y el agua. Estas reacciones se producen de manera simultánea, a diferentes velocidades e influenciándose unas sobre otras. Este proceso conduce finalmente al fraguado y endurecimiento de la pasta de cemento [47] (Jawed, J. *et al.* 1983).

La hidratación del cemento, por lo tanto, es un proceso fisicoquímico que cambia a medida que pasa el tiempo. Comienza cuando el cemento entra en contacto con el agua y se distinguen cuatro etapas [6], tal y como muestra la figura 3:

- ETAPA 1: Cuando el cemento entra en contacto con el agua, se produce una rápida disolución de los minerales del clínker (principalmente C_3S y C_3A), así como de los sulfatos presentes en el cemento. Las especies iónicas pasan a la fase líquida, produciéndose, por lo tanto, un aumento de la concentración de AlO_4^{-5} , SiO_4^{-4} y Ca^{2+} y los iones SO_4^{2-} procedentes del yeso y los sulfatos alcalinos. En los primeros minutos se produce una hidratación inicial del C_3S , así como la formación de etringita por reacción del C_3A con el yeso y el agua.

- ETAPA 2: A medida que la hidratación evoluciona, la velocidad de la misma disminuye de manera significativa durante unas horas. En este periodo, la concentración de iones Ca^{2+} en la fase líquida alcanza la sobresaturación y se inicia la nucleación y crecimiento del gel C-S-H y la formación y precipitación de portlandita, $Ca(OH)_2$. La concentración de iones SO_4^{2-} permanece constante, ya que la fracción consumida en la formación de etringita es reemplazada por la disolución progresiva de los sulfatos cálcicos.

- ETAPA 3: Comienza el fraguado. El proceso de hidratación se acelera de nuevo y es controlado por la nucleación y crecimiento de los productos de hidratación. Se forman grandes cantidades de gel C-S-H, y la portlandita continúa precipitando, produciéndose un descenso de la concentración de iones Ca^{2+} en la disolución, lo que provoca una nueva aceleración en la velocidad de disolución del C_3S . Debido a la formación masiva de etringita, la concentración de iones SO_4^{2-} empieza a descender.

- ETAPA 4: La pasta ya ha fraguado, comienza a endurecer. Se produce una disminución de las velocidades de reacción y la etringita puede transformarse en monosulfoaluminato cálcico hidratado como consecuencia del descenso de iones sulfato en disolución. En este periodo de deceleración, la hidratación del C_2S puede empezar a ser significativa. En esta última etapa, las partículas anhidras de los silicatos están rodeadas por una densa capa de hidratos y, por lo tanto, la velocidad de reacción pasa a estar controlada por la difusión de los iones a través de dicha capa. Se produce en esta etapa la condensación y densificación del gel C-S-H.[5]

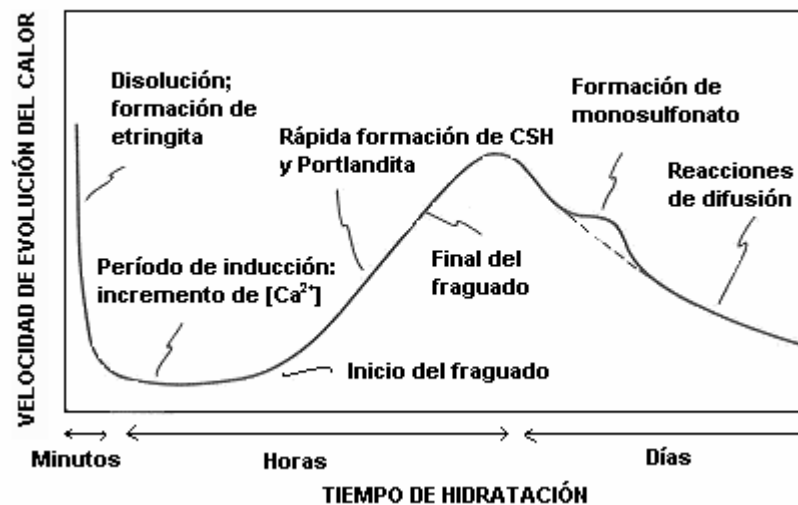
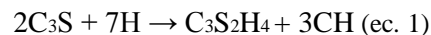


Figura 3 Hidratación con el tiempo de un cemento Portland normal a 20°C , representación de las cuatro etapas [5]

Durante las cuatro etapas del proceso e hidratación se han mencionado una serie de productos, a continuación se explica la composición y función de cada uno de ellos.

- Hidratación del Silicato de Tricálcico

El silicato tricálcico o alita es el compuesto responsable de controlar el fraguado y de aportar las resistencias iniciales [8]. Se sabe que sobre el 70% del C₃S reacciona en 28 días y al cabo de un año lo casi en su totalidad. Sus principales productos de hidratación son el hidróxido de calcio (portlandita) y el C-S-H, que responde a la ecuación 1 [5]:



El silicato de calcio hidratado que se forma en la reacción anterior posee baja cristalinidad y adquiere propiedades similares a las de un gel. Se representa como C-S-H ya que su composición es variable.

- Hidratación del Silicato Dicálcico

El comportamiento del C₂S o belita es igual al del C₃S. De la misma manera los productos de hidratación que se obtienen también son geles C-S-H y Portlandita [5]. Si las condiciones son comparables, tanto la alita como la belita adquieren las mismas resistencias en un año [4].

- Hidratación del Aluminato Tricálcico

Se conoce como un acelerador de fraguado y constituye entre el 5 y el 10% del clinker. A menos que se añada yeso (regulador de fraguado) provoca fraguados muy rápidos [4].

El aluminato tricálcico reacciona rápidamente con el agua para formar productos de hidratación cristalinos con diferentes índices de cal/alúmina (ecuación 2):



La morfología de los productos de su reacción se asemejan a la portlandita (plaquetas con simetría hexagonal) que es metaestable con respecto a C_3AH_6 (cúbico), el cual es rápidamente transformado a temperaturas por encima de 30°C o incluso en muestras hidratadas a temperatura ambiente debido al calor de hidratación del C_3A [5].

Cuando durante una reacción están presentes la cal, el C_3A y el C_3S , la hidratación se produce más lentamente.

Si en la reacción se encuentra sulfato de calcio, el producto de hidratación obtenido es el sulfoaluminado, más conocido como etringita. La etringita se forma en cristales prismáticos con sección transversal hexagonal [24]. A su vez, es el único sulfoaluminato cálcico hidratado que se encuentra en cementos pobres en C_3A [25]. La portlandita se puede apreciar mediante DRX con bandas líneas de difracción intensas en $2\theta = 18^\circ$ o a las pocas horas de formarse [4].

Con respecto a la velocidad de hidratación del C_3A hay varias hipótesis. La primera indica que si en la solución están presentes iones de sulfato y de calcio y se produce un retraso en la hidratación del C_3A se debe a la formación de etringita en la superficie. Sin embargo hay otros estudios que indican que la morfología cristalina de la etringita es incompatible con la formación de la misma en la superficie del C_3A , y con esto se descarta la idea de la disminución de la velocidad de reacción. Como consenso, se plantea que las fases se podrían formar bajo condiciones propias en función de la concentración de sulfato en la interfase sólido-solución acuosa [26].

Como conclusión podemos decir la hidratación del cemento se produce en dos fases: en la primera se forma un producto con una composición dependiente de la aparición de etringita o no en la superficie del C_3A , y la fase segunda de disolución de la capa superficial del C_3A y su cristalización. La velocidad de este proceso y la morfología depende de la relación sólido/agua, de la concentración y difusión de los iones de sulfato y calcio y del pH de la fase acuosa [26].

2.4 Propiedades del cemento

Las propiedades del cemento vienen marcadas por la calidad del cemento, son el grupo de propiedades que caracterizan el cemento en su uso final como aglomerante hidráulico en hormigones y morteros, utilizados para actividades de construcción.

Dichas propiedades son importantes para la fabricación, la ejecución y la vida útil de los productos de hormigón para los cuales el cemento es utilizado.

El clinker de cemento Portland es el factor más importante en cuanto a las propiedades del cemento, ya que en base a la composición mineralógica de este variarían las características del producto final. [19].

Las propiedades básicas del cemento a tratar en relación con la composición del clinker son fraguado, desarrollo de resistencia, estabilidad de volumen y durabilidad (resistencia a ataques químicos). [27]

La hidratación del cemento ya se ha desarrollado en etapas anteriores de este estudio, por lo que únicamente reiterar, que las reacciones de los silicatos de calcio, son las más importantes para el desarrollo de un hormigón resistente y duradero.[27]

- El fraguado

Es una de las características del cemento, y se da cuando un cemento se amasa con agua, inicialmente, se forma una pasta que mantiene su plasticidad durante un tiempo, para después empezar a rigidizarse hasta que desaparece su plasticidad y a la vez que va aumentando su resistencia de forma gradual. Este fenómeno es consecuencia de las precipitaciones sólidas de gel o cristal que se producen durante las reacciones de hidratación y que dan lugar a un aumento progresivo de la viscosidad de la pasta. [27]

Hay que distinguir dos facetas de esta transformación que se conocen como " fraguado" y "endurecimiento" de la pasta de cemento. Durante el fraguado la pasta pierde su plasticidad llegando a adquirir algo de resistencias, mientras que el endurecimiento se caracteriza por la ganancia progresiva de resistencias de una pasta fraguada.

El fraguado, es pues, el desarrollo de rigidez de una pasta de cemento, que cambia su carácter de una masa plástica a un material rígido. El tiempo transcurrido antes del fraguado depende de varios factores, incluyendo la temperatura, la relación a/c y las características del cemento.[27]

Durante el fraguado hay que distinguir dos fases conocidas como "principio de fraguado" y "fin de fraguado" y que son importantes para conocer el tiempo durante el cual la pasta permanece plástica y, por tanto, es trabajable. El principio de fraguado se caracteriza por iniciarse la rigidez de la pasta y, el final del mismo viene marcado por la pérdida de plasticidad de aquella. [27]

El comienzo del fraguado del cemento es variable en función de las propiedades del cemento, puede ir desde menos de los 8 minutos en los cemento de fraguado rápido o incluso no comenzar a fraguar hasta pasadas las 6 horas. Sin embargo se considera que los cementos comunes comienzan a fraguar alrededor de 30 minutos después de entrar en contacto con el agua.[43]. El final del fraguado al igual que el inicio, es variable, pero en cementos comunes se considera que el tiempo oscila entre los 100 y 150 minutos. [48]

- Resistencia mecánica

La aplicación fundamental del cemento es la fabricación de morteros y hormigones destinados a la construcción de elementos en los que, generalmente, la propiedad más interesante es su resistencia mecánica.[27]

La resistencia se la dan los cementos, junto con los áridos. Esto lo logran, porque al amasarlos con agua dan lugar a pastas que se endurecen y tienen una gran cohesión. Durante el endurecimiento, porosidad va disminuyendo a la vez que las resistencias mecánicas van creciendo, presentando, además, las mismas una gran adherencia con los áridos que componen el mortero y el hormigón.

Todas las fases del cemento que hidratan pueden contribuir al desarrollo de resistencias. El desarrollo de resistencias iniciales (es decir, hasta 28 días a 20 °C) está dominado por la hidratación del C_3S . Mientras las fases de C_2S y C_4AF , que hidratan más lentamente, son las que contribuyen al desarrollo de resistencias finales. En la figura 4 siguiente se observa cómo afecta cada uno de los componentes a la resistencia.

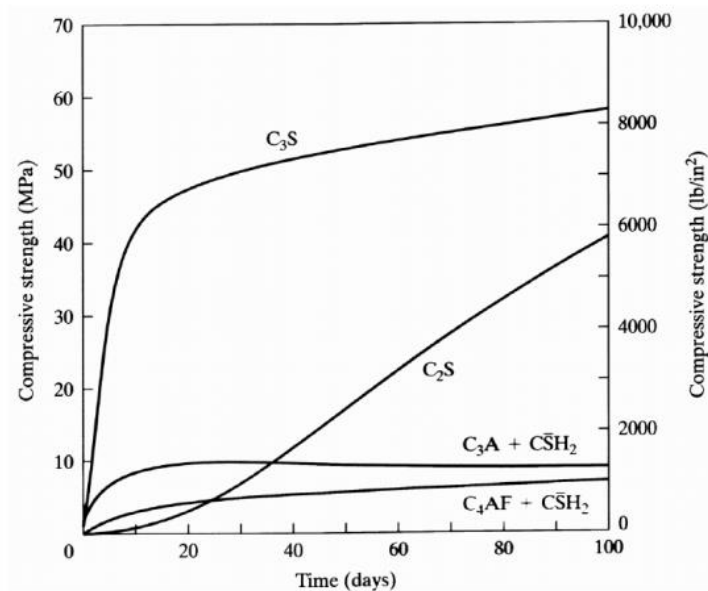


Figura 4 Influencia de los componentes principales de la hidratación a la resistencia mecánica de los cementos. [27]

2.5 Reología

2.5.1 Tipos de fluidos

Fluido newtoniano: Un fluido newtoniano es un fluido cuya viscosidad puede considerarse constante en el tiempo. La curva que muestra la relación entre el esfuerzo o cizalla contra su tasa de deformación es lineal y pasa por el origen.[29]

Su comportamiento sigue la ley de Newton: “El esfuerzo de corte es proporcional al gradiente de velocidad o velocidad de corte”, tal y como se muestra en la ecuación 3:

$$\tau = \eta \gamma \quad (\text{ec.3})$$

Donde:

- τ = tensión de corte (pa)
- γ = velocidad de corte (s^{-1})
- η = viscosidad (Pa.s)

Esto se produce, porque el material newtoniano contiene materiales en suspensión muy diluidos y no existen fuerzas entre ellos.

Por definición, todos aquellos fluidos que no siguen la ecuación del esfuerzo cortante son “no newtonianos”. [30]

Fluido no newtoniano: Es aquél cuya viscosidad varía con la temperatura y presión, pero no con la variación de la velocidad. Estos fluidos se pueden caracterizar mejor mediante otras propiedades que tienen que ver con la relación entre el esfuerzo y los tensores de esfuerzos bajo diferentes condiciones de flujo, tales como condiciones de esfuerzo cortante oscilatorio. [29]

Una primera clasificación de los fluidos no newtonianos los divide en dos categorías:

- 1.- Comportamiento independiente del tiempo.
- 2.- Comportamiento dependiente del tiempo.

1.- Comportamiento independiente del tiempo: el esfuerzo de corte sólo depende de la velocidad de corte o cizalla ($\dot{\gamma}$).

En cuanto a la velocidad de cizalla, se podría pensar, que para un fluido dado bajo unas condiciones fijas, la viscosidad será constante para todos los rangos de velocidad de cizalla aplicados (incluyendo todos los rangos de velocidad de deformación de cizalla). Sin embargo, esto ocurre solo para un grupo de fluidos, incluyendo el agua, a las soluciones acuosas de bajo peso molecular, y aceites minerales. Estos serían los llamados fluidos Newtonianos. El resto, los fluidos no Newtonianos, presentan una viscosidad que depende de la velocidad de cizalla [28]:

Por otro lado, podría entenderse que para todos los tipos de fluidos, la aplicación de una tensión de cizalla, siempre inducirá a una deformación de cizalla. Por el contrario, esto no es lo que ocurre en el caso de un gran número de materiales, que necesitan que se les aplique un esfuerzo de cizalla, para conseguir que empiecen a fluir. Este grupo de materiales se denomina viscoelásticos y la tensión de cizalla mínima se denomina límite elástico, punto límite o valor límite (τ_0). Para estos casos, la palabra elástico se refiere al hecho de que para esfuerzos menores a τ_0 , el material se comporta como un sólido elástico, es decir, que recupera su forma inicial una vez se ha retirado la tensión [28].

En la figura 5 se representan los comportamientos de fluidos básicos y en la tabla 3 se representan sus funciones matemáticas para tensiones de cizalla y viscosidad.

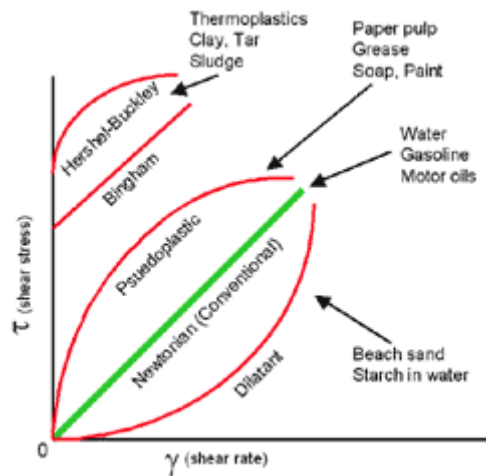


Figura 5 Representación de esfuerzo de corte vs. velocidad de corte para distintos Fluidos [49]

Flow behaviour	In terms of shear stress	In terms of viscosity
(a) Newtonian	$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$	$\eta = \tau \cdot \dot{\gamma}^{-1}$
(b) Shear-thinning	$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}^n ; n < 1$	$\eta = \tau \cdot \dot{\gamma}^{-n} ; n < 1$
(c) Shear-thickening	$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}^n ; n > 1$	$\eta = \tau \cdot \dot{\gamma}^{-n} ; n > 1$
(d) Bingham plastic	$\tau = \tau_0 + \mu \cdot \dot{\gamma}$	$\mu = (\tau - \tau_0) \cdot \dot{\gamma}^{-1}$
(e) Yield pseudoplastic	$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n ; n < 1$	$K = (\tau - \tau_0) \cdot \dot{\gamma}^{-n} ; n < 1$
(f) Yield dilatant	$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n ; n > 1$	$K = (\tau - \tau_0) \cdot \dot{\gamma}^{-n} ; n > 1$

τ : shear stress; τ_0 : yield stress; $\dot{\gamma}$: shear rate; η : apparent viscosity; μ : plastic viscosity; K : consistency

Tabla 3 Funciones de los diferentes tipos de comportamientos de fluidos en función de la tensión de cizalla y viscosidad [28]

Fluido de Bingham, se denomina de esta manera a los fluidos no newtonianos con comportamiento viscoplástico, es decir que se comporta como sólido o fluido viscoso. La función que sirve para representar este tipo de fluidos, existe una variable representada como τ_0 , denominada esfuerzo de fluencia, en base al valor de esta, se define si el material es plástico

o viscoso. Los materiales que se suelen ajustar a este modelo, son los que transportan mucho material en suspensión. Como característica principal de este tipo de fluidos, destacar que debe alcanzar un nivel de tensión de cizalla para comenzar a fluir.[39]. La ecuación 4 es la que representa a un fluido de Bingham.

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma} \text{ (ec. 4)}$$

2.- Comportamiento dependiente del tiempo.

En cuanto a los comportamientos en parámetros de tiempo, se puede decir, que cuando la mayoría de los fluidos no Newtonianos están siendo sometidos a un esfuerzo de cizalla constante, experimentan un descenso en su viscosidad, hasta llegar a un valor asintótico. A este fenómeno se le conoce como tixotropía.

También se puede dar el efecto contrario, en cuyo caso a este fenómeno se le conoce como reopexia. [29]

Ambos tipos de comportamientos representan un fenómeno de histéresis cuando se realiza una curva que relacione la variación de la velocidad de cizalla, respecto a la tensión de cizalla (τ y $\dot{\gamma}$). A este gráfico se le denomina “ciclo de histéresis”(figura 6). [28]

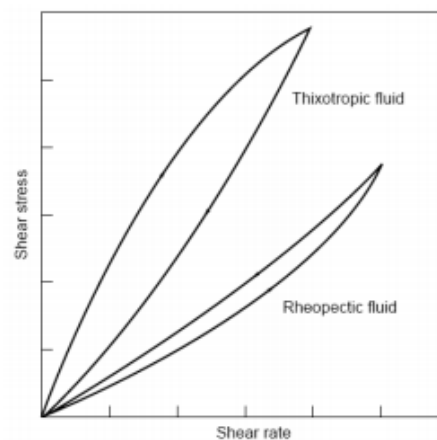


Figura 6 Histéresis Característica [42]

La tixotropía también se puede describir como la energía necesaria para romper la estructura (flóculos) del material. Esta energía se puede medir, en base al área entre las líneas que forman el ciclo, cuanto mayor sea el área, mayor será la fuerza necesaria para romper los flóculos del material. La fuerza necesaria se mide en $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$. [42]

2.5.2 Concepto de Reología

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia bajo una tensión cortante [41].

La investigación de las propiedades reológicas, pone un gran énfasis en la respuesta de los materiales al sufrir una velocidad de corte o cizalla.

Se han desarrollado muchos modelos mediante los cuales, se puede estudiar la fluidez y el flujo de hormigones y pastas de cemento, los dos más utilizados son, el modelo de Newton y el de Bingham, en base al tipo de fluido con el que se trabaje.

La reología es una ciencia que se basa en la relación entre la tensión de corte y la deformación. Dependiendo del fluido ante el que nos encontremos, la respuesta ante estos dos parámetros es diferente. El agua por ejemplo, que es un fluido newtoniano, si se le aplica una velocidad de corte, no sufrirá tensión cortante. Puesto que la tensión de corte es linealmente proporcional a la velocidad de corte. Lo que obedece a la ley de flujo de Newton.[28]

Esto se produce porque el material newtoniano contiene materiales en suspensión muy diluidos y que no producen fuerzas entre ellos. Mientras que las pastas de cemento pueden considerarse como materiales con altas concentraciones de material en suspensión que muestran muchos esfuerzos entre partículas, estos esfuerzos son los que generan la necesidad de superar el límite elástico para que el material comience a fluir. [42]

Desde un punto de vista experimental, la caracterización de la reología de los materiales, básicamente consiste en monitorizar o bien la deformación o el ratio de deformación bajo la aplicación de esfuerzos o viceversa. Se debería de señalar, que para muchos materiales (en realidad todos los que no sean fluidos newtonianos), el comportamiento reológico puede depender de lo que podríamos denominar, historia reológica previa. Es decir, que los resultados dependerán de los esfuerzos aplicados, sobretodo reciente. [42]

También se ha de tener en cuenta, que la respuesta reológica medida puede depender de la escala de tiempo que se haya utilizado. Es más, salvo en los casos en que se trate con fluidos Newtonianos, es conveniente considerar que los resultados obtenidos vienen asociados a los parámetros experimentales: condiciones ambientales, condiciones de aplicación de los esfuerzos o deformaciones (rápidas, lentas, etc.) y la escala de tiempo global de medición. [28]

En el caso de las pastas de cemento, las pastas presentan un comportamiento viscoplástico, y dependiendo del contenido en agua (0,3-0,5), [10] Papo muestra, usando un viscosímetro de cilindros coaxiales, que estos fluidos se ajustan al modelo de Bingham o de Herchel-Bulkey. Sin embargo, según este autor, este comportamiento no se da por debajo de una relación $a/c=0,32$.

Las pastas de cemento Portland, así como de blanco, muestran un comportamiento no newtoniano bajo condiciones de tensión de cizalla constantes, mostrando un comportamiento

tixotrópico [12]. En ensayos realizados bajo un esfuerzo de cizalla constante por A,Papo, todas las muestras mostraron un patrón similar al que se refleja en la figura 7, mostrando las siguientes características:

- Un esfuerzo cortante pico, que corresponde con la condición estructural inicial.
- Una caída de la tensión de cizalla con el tiempo, debido al predominio de la tixotropía, alcanzando un valor mínimo τ_m , que corresponde a una situación de equilibrio independiente del cizallamiento histórico, donde la floculación y la defloculación entran en equilibrio.
- Un aumento de la tensión de cizalla en el tiempo, hasta un valor máximo, que ha de ser atribuido a la estructura predominante y la formación de uniones nuevas más fuertes.
- Por último, una reducción de la tensión, hasta un segundo mínimo, seguido por un aumento en el tiempo.

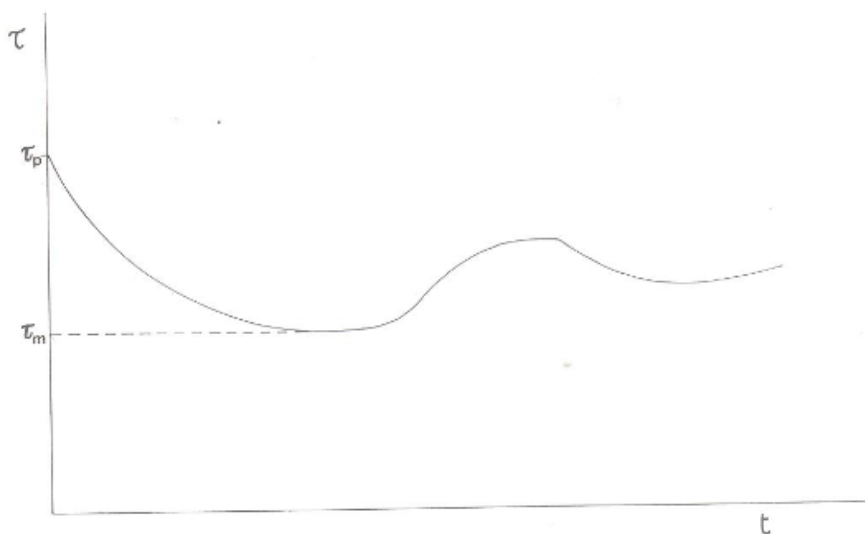


Figura 7 Variación tensión de cizalla en función del tiempo del cemento blanco. [12]

2.6 Aditivos para pastas morteros y hormigones

Los aditivos son aquellos productos que se incorporan en el momento del amasado del hormigón o inmediatamente después, en una cantidad no mayor del 5% en masa, con relación al contenido de cemento, con objeto de modificar las propiedades y características de la mezcla en estado fresco y/o endurecido (UNE-EN 934-2, 2001). Esta definición excluye a materiales como cenizas volantes o escorias de horno alto que se conocen como adiciones y que son materiales inorgánicos finamente divididos que se incorporan clínker del cemento.

Los aditivos pueden ser de naturaleza orgánica e inorgánica y se pueden clasificar, de acuerdo a su función.

Los aditivos pueden utilizarse en estado sólido o líquido, aunque normalmente se utilizan en estado líquido porque pueden dispersarse más rápidamente y de manera uniforme durante el amasado del hormigón. Además, los aditivos pueden incorporarse junto con el agua de amasado o después. La efectividad de cualquier aditivo depende de su dosificación en el hormigón, de los constituyentes de la mezcla y especialmente de las propiedades del cemento. Además, el efecto de los aditivos está influenciado por la temperatura [16].

2.6.1. Tipos de Aditivos

Aditivos aireantes

Son aditivos surfactantes que actúan en la interfase aire-agua de la pasta de cemento, estabilizando el aire atrapado durante el proceso de amasado del hormigón en forma de minúsculas burbujas. Estos aditivos se caracterizan por poseer una cadena hidrocarbonatada que contiene un grupo polar hidrofílico, normalmente un grupo derivado de ácido carboxílico o sulfónico.

Normalmente se utilizan en forma de sales sódicas, de manera que el grupo polar queda orientado hacia la fase acuosa, mientras que la cadena hidrocarbonada queda orientada hacia el interior de la burbuja de aire. La tensión superficial del agua se reduce facilitando la formación de burbujas cuando un hormigón o mortero es agitado. Además, al quedar la burbuja de aire cargada negativamente, se produce la repulsión entre las burbujas impidiendo la coalescencia en forma de burbujas de mayor tamaño [13]. Tal y como muestra la figura 8.

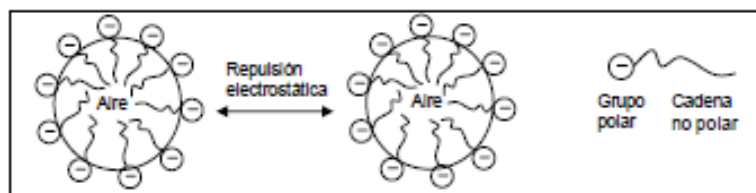


Figura 8 Esquema del mecanismo de actuación de los aditivos aireantes [13]

En hormigones y morteros de cemento, las burbujas de aire se estabilizan al adherirse a superficies de carga contraria de partículas de cemento y árido como se muestra en la figura 9.

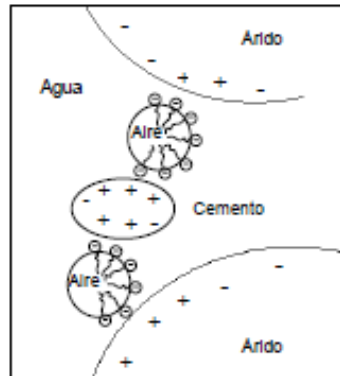


Figura 9 Comportamiento de aditivos aireantes

Los aditivos aireantes más efectivos son las resinas vinsol, cuyo componente activo es el abietato sódico, y jabones de ácido oleico y capríónico. Algunos de estos aditivos como la resina vinsol, cuando se emplean elevadas dosificaciones, conducen a un retraso en la reacción de hidratación del C_3S mientras que se acelera la hidratación del C_3A .

Aditivos acelerantes

Su función principal es acelerar el fraguado del hormigón, acelerando también su endurecimiento y, por lo tanto, las resistencias mecánicas a primeras edades. De acuerdo con la norma UNE-EN 934-2, estos aditivos deben acelerar el inicio del fraguado al menos 30 minutos. Se utilizan cuando el hormigón se coloca a bajas temperaturas, 2-4°C, en prefabricados o en trabajos de reparación urgente. Sin embargo, cuando se emplea a elevadas temperaturas, los aceleradores originan un excesivo aumento de la velocidad de desprendimiento de calor de hidratación e inducen la formación de fisuras por retracción [14].

El acelerador más comúnmente empleado es el cloruro cálcico. Este aditivo es efectivo en la aceleración de la hidratación de silicatos cálcicos, principalmente C_3S , posiblemente por el ligero cambio de la alcalinidad del agua de los poros o bien porque actúe como catalizador de la reacción de hidratación de C_3S y C_4AF . No se conoce bien el mecanismo de actuación del cloruro cálcico, pero no hay duda que es un efectivo y barato acelerador, aunque el principal problema que presenta es que introduce iones cloruro en las cercanías de los refuerzos de acero o del acero embebido en el hormigón, lo cual puede conducir a fenómenos de corrosión. Por otro lado, la resistencia del cemento frente al ataque de sulfatos se reduce por la presencia de cloruro cálcico y aumenta el riesgo de reacción árido-álcali, cuando el árido es reactivo. Además, el cloruro cálcico incrementa la retracción por secado en un 10-15%.

Otros conocidos aceleradores son el cloruro sódico y el cloruro bórico. La acción del primero es similar a la del $CaCl_2$ aunque más variable, mientras que el segundo sólo se puede utilizar como acelerador en ambientes cálidos. El nitrito cálcico, nitrato cálcico, formato cálcico, formato sódico y la trietanolamina son otros posibles aceleradores. Los dos primeros también son considerados inhibidores de la corrosión. [50]

Aditivos retardadores

Estos aditivos alargan el período de inducción de la reacción de hidratación del cemento y, por lo tanto, alargan los tiempos de fraguado. De acuerdo con la norma UNE-EN 934-2, estos aditivos deben retrasar el inicio del fraguado al menos 90 minutos, aunque no más de 360 minutos el final del fraguado. Estos aditivos se emplean en ambientes cálidos, donde el fraguado del hormigón es acortado por la elevada temperatura. Algunos de los aditivos retardadores empleados son: azúcares, sales solubles de zinc y boratos solubles [15].

El mecanismo de actuación de estos aditivos no está bien establecido, aunque se sabe que se adsorben sobre la capa de productos hidratados que se forma inicialmente y disminuyen la velocidad de crecimiento de los núcleos de hidróxido cálcico, retrasando la hidratación del cemento.

Cuando se emplean azúcares como glucosa o sacarosa para retrasar el fraguado, las resistencias a primeras edades disminuyen, aunque a partir de 7 días se produce un incremento de las resistencias con respecto a los hormigones que carecen de aditivo. Esto se debe probablemente a la formación de un gel más denso.

Los aditivos retardadores tienden a incrementar la retracción plástica al alargar la duración del estado plástico, sin embargo, la retracción al secado no está afectada.

Aditivos reductores de agua

La función de estos aditivos puede dirigirse en tres direcciones diferentes: a) reducir la relación agua/cemento de la mezcla manteniendo la misma trabajabilidad, b) mejorar la trabajabilidad para una relación agua/cemento determinada, c) reducir tanto el contenido de cemento como el de agua para una misma trabajabilidad y resistencias mecánicas. Los hormigones que contienen aditivos reductores de agua muestran una baja segregación y buena fluidez.[51]

Estos aditivos son surfactantes hidrofílicos donde el esqueleto orgánico es adsorbido sobre las partículas de cemento mientras que el grupo aniónico final de cadena queda orientado hacia la disolución, confiriendo a los granos de cemento una carga negativa que es la responsable de la repulsión entre las diferentes partículas y, por lo tanto, de la defloculación y dispersión.

Cuando este tipo de aditivo se emplea para reducir el contenido de agua, el hormigón presenta mayores resistencias, menor permeabilidad y mejor comportamiento frente a ciclos hielo-deshielo.

Este tipo de aditivos puede dividirse a su vez en reductores de aguas normales, aceleradores y retardadores en función de su efecto sobre el fraguado y endurecimiento de los cementos. [16]

Aditivos reductores de agua normales

Estos aditivos son fundamentalmente sales de lignosulfonatos y de ácidos hidroxicarboxílicos. Los lignosulfonatos son subproductos que se obtienen de la extracción de la celulosa de la madera en la fabricación de papel.

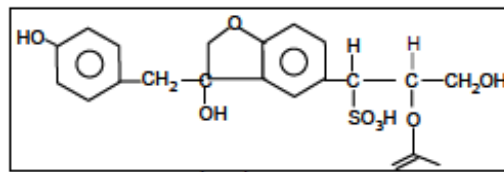


Figura 10 Formulació química del aditivo lignosulfonato [52]

Los lignosulfonatos presentan un elevado peso molecular (5000-50000 Dalton). La capacidad de reducción de agua de estos aditivos es mayor cuanto mayor es el peso molecular y menor el esqueleto hidrocarbonado. Las sales más utilizadas son las de calcio y sodio por ser las más económicas. Estos aditivos derivados de lignosulfonatos contienen impurezas como azúcares pentosa y hexosa, los cuales se comportan como retardadores. [51]

Los ácidos hidrocarboxílicos constituyen otro grupo importante de reductores de agua. A pesar de su bajo peso molecular, estos ácidos son tensioactivos y cuanto mayor sea la longitud de cadena, mayor es su acción plastificante. A bajas concentraciones, las sales heptonato sódico y gluconato sódico se comportan como aditivos reductores normales, aunque a mayores dosificaciones inducen un retraso de las reacciones de hidratación.

Aditivos reductores de agua retardadores

Los más importantes están basados en ácidos hidrocarboxílicos y su principal función es retrasar el fraguado del hormigón sin afectar negativamente al desarrollo de resistencias, mientras que permite una importante reducción de la relación agua/cemento.

Otro grupo importante son los lignosulfonatos cálcicos con un elevado contenido de azúcares (50-60% con respecto al peso de lignosulfonato sólido). [51]

Aditivos reductores de agua aceleradores

Este tipo de aditivos combinan su capacidad de reducir el contenido de agua con la aceleración de la hidratación del cemento. Su formulación normalmente consiste en mezclas de lignosulfonato sódico y cloruro cálcico, o bien, cuando se requieren aditivos libres de cloruro, se emplean mezclas de lignosulfonato con formiato cálcico o nitrito sódico.

Aditivos superplastificantes

Los aditivos superplastificantes son aditivos químicos que permiten mantener una adecuada trabajabilidad del hormigón fresco con bajas relaciones agua/cemento, durante un período de tiempo razonable sin afectar al fraguado y endurecimiento del sistema [16]. Estos aditivos reducen la relación agua/cemento en mayor proporción que los aditivos reductores de agua normales, llegando a ser esta reducción de hasta el 40%.

Para una relación agua/cemento determinada, la acción dispersante de los aditivos incrementa la trabajabilidad del hormigón permitiendo la fabricación de hormigones autocompactables. Por otro lado, la reducción de la relación agua/cemento, puede originar un incremento de las resistencias mecánicas del 50-70% a las 24 horas de curado.

Los aditivos superplastificantes consisten en polímeros de elevado peso molecular y solubles en agua. La mayoría son compuestos sintéticos cuya solubilidad está asegurada por la presencia de grupos hidroxilo, sulfonato o carboxilato unidos a la cadena principal [14].

El comportamiento de un aditivo superplastificante en un sistema del cemento Portland depende de factores ligados al propio cemento, como su finura y composición, pero también depende de factores relacionados con el aditivo como son su dosificación, el modo de adición a la mezcla y su composición química y molecular. El aditivo debe ser compatible con los otros componentes del sistema, en particular, con otros aditivos químicos. Normalmente, los aditivos superplastificantes no interfieren con la acción de aditivos controladores del fraguado (aceleradores y retardadores) o aditivos aireantes.

Los aditivos superplastificantes se clasifican principalmente en 4 categorías [14]:

- a) Derivados de melamina: se desarrollaron en Alemania y se comercializaron en 1964. Su solubilidad se debe a la presencia de grupos sulfonato y su peso molecular es del orden de 12.000-15.000 Dalton.
- b) Derivados de naftaleno: se desarrollaron en Japón y fueron comercializados en 1963. Su solubilidad está garantizada por la presencia de grupos sulfonato y su peso molecular es del orden de 1.000-2.000 Dalton.
- c) Lignosulfonatos modificados: la actividad de los aditivos reductores de agua basados en lignosulfonatos puede mejorarse mediante la eliminación de las impurezas (carbohidratos) así como de la selección de la fracción con mayor peso molecular. Sin embargo, aunque presentan un mejor comportamiento, tienen mayor tendencia a ocluir agua.
- d) Polímeros sintéticos como copolímeros vinílicos y policarboxilatos. Los aditivos basados en policarboxilatos presentan una estructura tipo peine, con una cadena hidrocarbonada lineal principal y cadenas laterales de grupos carboxilatos y éteres. Para una misma dosis de aditivo basado en policarboxilato, cuanto más corta sea la cadena hidrocarbonada principal y más largas sean las cadenas laterales que contienen los grupos éter, mejores serán sus propiedades fluidificantes [31] Estos aditivos pueden reducir hasta un 40% la relación agua/cemento. Su empleo es muy importante en la preparación de hormigones autocompactables y además confiere al hormigón mayor resistencia a la segregación y exudación independientemente de la consistencia, reduciendo de esta forma la demanda de finos.

Los aditivos superplastificantes, al igual que los reductores de agua, actúan adsorbiéndose sobre las partículas de cemento confiriéndoles una elevada carga negativa y originando una repulsión de tipo electrostática entre ellas. En el caso de los aditivos basados en policarboxilatos, las cadenas laterales de éteres ejercen además una repulsión de tipo estérico entre los granos de cemento (ver Fig11). Esto origina la defloculación y dispersión de las partículas de cemento, liberando el agua atrapada en los flóculos y mejorando de esta forma la trabajabilidad [32].

Desde el punto de vista reológico, numerosos autores indican que las pastas y morteros de cemento Portland se comportan como fluidos de Bingham, definiéndose la fluidez en función de dos parámetros, el esfuerzo de cizalla umbral y la viscosidad plástica. La incorporación de los

aditivos superplastificantes a las pastas y morteros de cemento Portland reducen el valor de ambos parámetros reológicos e incrementa, consecuentemente, la fluidez. Dicho incremento de la fluidez es mayor cuando se emplean aditivos superplastificantes basados en policarboxilato [33].

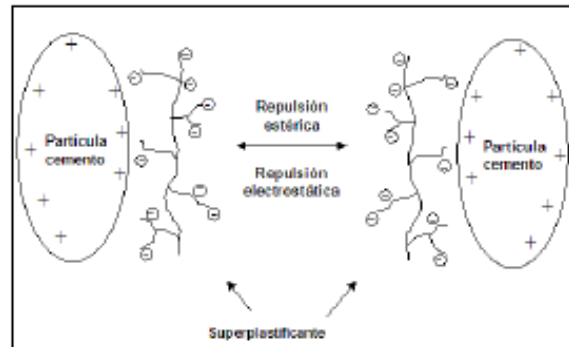


Figura 11 Repulsión estérica y electrostática ejercida por los aditivos superplastificantes basados en policarboxilatos entre granos de cemento [32]

Aditivos reductores de la retracción

Los aditivos reductores de la retracción se emplean con el objeto de mejorar las propiedades del cemento endurecido. Estos aditivos se empezaron a utilizar en los años 90 y su formulación se basa principalmente en polipropilenglicol. Su función es reducir la tensión superficial del agua en los poros del hormigón, disminuyendo consecuentemente las tensiones capilares dentro de la estructura de poros cuando el agua se evapora, y por lo tanto, la retracción. El empleo de estos aditivos permite reducir hasta un 50% la retracción de hormigones de cemento Portland aunque se retrasa el inicio de fraguado. (Krum et al) [34] justificó este retraso, indicando que se producía una disminución de las fuerzas de interacción entre las partículas de cemento como consecuencia de la disminución de la tensión superficial del agua que inducía el aditivo reductor de la retracción.

Aditivos colorantes

Los aditivos colorantes se emplean para producir el color adecuado sin afectar materialmente a las propiedades físicas de la mezcla.

Los pigmentos utilizados normalmente son los contenidos en la tabla 4:

Tonos de color	Pigmento
Gris hasta llegar a negro	Oxido negro de hierro – negro mineral – negro carbón
Azul	Azul ultramarino – Azul ftalocianino
Rojo brillante a rojo oscuro	Oxido rojo de hierro
Café	Oxido café de hierro
Marfil, crema, ante, amarillo	Oxido amarillo de hierro
Verde	Oxido de cromo
Blanco	Bioxido de titanio

Tabla 4 Pigmentos de uso habitual. [17]

La cantidad añadida de cualquier pigmento por lo general no debe exceder del 15% del peso del cemento. Las cantidades adicionales inferiores al 6% no suelen mostrar efectos sobre las propiedades físicas. Cantidades mayores pueden hacer necesario un incremento en el requisito de agua de la mezcla, de manera que la resistencia y otras propiedades como la resistencia a la abrasión puedan verse afectadas de manera negativa. [17]

También pueden afectar a las propiedades de fluidez de las pastas, en el caso de los pigmentos amarillos (su ingrediente principal es el Fe_2O_3) y verde (óxidos de cromo Cr_2O_3), se pueden observar diferentes niveles de influencia. En el caso del pigmento amarillos, con dosificaciones del 3 al 12% se observa una variación de la fluidez del 45%, mientras que en el caso de los pigmentos verdes, la variación es del 20%, esto se puede deber a los efectos de fuerzas repelentes entre las partículas del óxido de cromo y el diámetro de las partículas, la modificación de la fluidez hace que la trabajabilidad sea menor a mayores concentraciones de pigmento [18].

Un aditivo con requisitos adecuados se considerará si cumple los siguientes requisitos [17]:

1. Estabilidad del color cuando se expone al autoclave
2. Estabilidad química en presencia de alcalinidad producida por la reacción del cemento
3. Ausencia de efectos adversos en el tiempo de fraguado o el desarrollo de resistencia del hormigón.

2.6.2 Influencia de los aditivos en las propiedades del cemento Portland

Influencia de los aditivos superfluidificantes en el proceso de hidratación

El mecanismo de actuación de los aditivos superplastificantes no sólo tiene consecuencias en el estado fresco de los sistemas de cemento Portland, sino que además afecta a los procesos de hidratación del cemento y, como consecuencia, al desarrollo microestructural de la pasta en el hormigón. Numerosos estudios confirman que la incorporación de superplastificantes modifica la composición de la solución acuosa, lo que puede afectar a las reacciones de hidratación y a la formación de los compuestos hidratados del cemento. Además, pueden afectar a la morfología y microestructura de dichos productos.

De manera general, se asume que la influencia de los aditivos superplastificantes en la hidratación del cemento afecta a varios factores:

- a) Formación de iones complejos entre las moléculas de superfluidificante y el ión Ca^{2+} , que da lugar a una disminución de la concentración de Ca^{2+} en la fase acuosa, retrasando la precipitación de productos de reacción y, por lo tanto, el inicio de fraguado [35].
- b) La capa de adsorción del superplastificante que se forma sobre las partículas de cemento actúa como una membrana osmótica que impide el contacto entre el agua y el cemento, así como la difusión de Ca^{2+} hacia la fase acuosa.
- c) La fuerte acción dispersiva de estos aditivos altera la cinética de formación y morfología de los productos de reacción.

(Legrand et al)[36] Concluyeron que aditivos superplastificantes cambian la morfología y naturaleza de los hidratos y estos cambios dependen de la dosificación del aditivo. Estas alteraciones tienen su origen en la adsorción de los aditivos tanto sobre la superficie de los granos de cemento como de los productos hidratados causando su dispersión. Los mismos autores concluyeron que la presencia de aditivos basados en policarboxilatos aumentaba el porcentaje de unidades de SiO_2 , y, por lo tanto, la polimerización de silicatos.

La hidratación del aluminato tricálcico (C_3A) juega un papel muy importante en los primeros momentos de la hidratación y en la reología de las pastas de cemento Portland. Monosi y Collepardi[53] encontraron que aditivos derivados de melamina retrasaban la formación de etringita en pastas de cemento Portland, mientras en mezclas de C_3A -yeso este aditivo no afectaba a la producción de etringita aunque inhibía la conversión a monosulfonato.

Puertas y Vazquez [37], indicaron que la velocidad de formación de etringita en pastas de C_3A -yeso se retrasaba en presencia de aditivos derivados de naftaleno y melamina y a su vez, la adsorción de estos aditivos producía cambios morfológicos en la etringita. Se demostró que la formación de etringita varía dependiendo del tipo de superplastificante. Estos autores afirman que este hidrato se forma en menor cantidad cuando se emplea el aditivo derivado de melamina y

no se forma cuando se emplean los aditivos copolímeros vinílicos o elevadas concentraciones de policarboxilatos.

Moulin y Broker [38] han demostrado que la fluidez de los aditivos policarboxilato depende del tipo de sulfato cálcico utilizado cuando el contenido de C_3A es elevado, siendo esta dependencia menos acusada a contenidos moderados de C_3A . Concluyendo que la presencia de elevadas cantidades de álcalis, por la adición de un sulfato alcalino, dificulta la cristalización de la etringita y se produce un rápido fraguado; mientras que cuando se incorpora sulfato cálcico, el aditivo superplastificante puede aumentar la fluidez de la pasta de cemento.

Efectos de los aditivos en las propiedades reológicas del cemento

Como se ha señalado anteriormente el uso de diferentes dosificaciones de pigmentos en la formación de pastas de cemento, pueden afectar a la fluidez de las pastas. En las figuras 12 y 13 se observa cómo afecta la adicción de pigmentos en diferentes cantidades a las muestras analizadas en pastas de morteros según Hyun Soo y Jae-Jong[18].

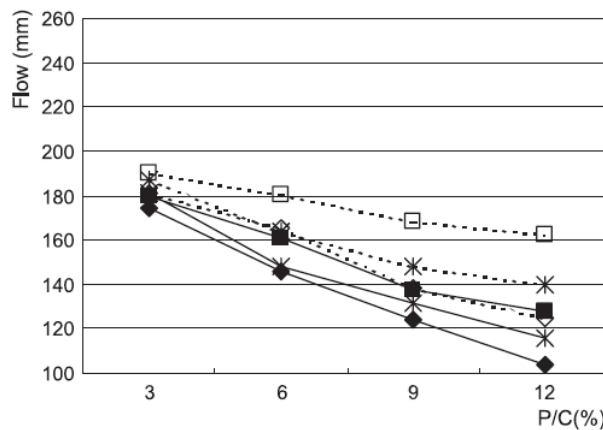


Figura 12 Influencia del pigmento Verde (óxidos de hierro) en la fluidez de las pastas de mortero, en base a la dosificación y la extensión de la pasta del mortero en el ensayo del cono[18]

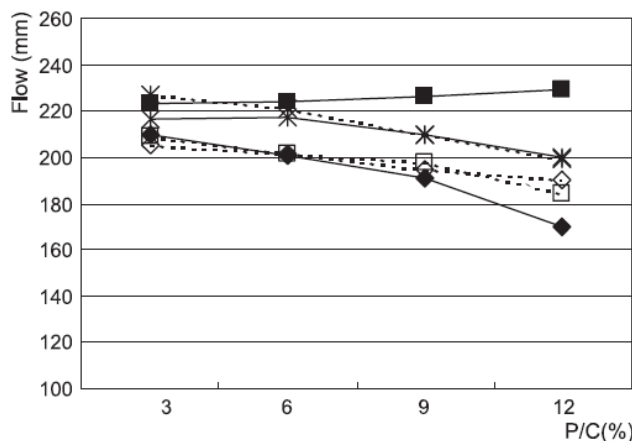


Figura 13 Influencia del pigmento amarillo (óxidos de hierro) en la fluidez de las pastas de mortero, en base a la dosificación y la extensión de la pasta del mortero en el ensayo del cono[18]

Según, Hyland, Adams y Berger [16] está demostrado que los pigmentos a dosificaciones menores del 6% no afectan significativamente a las propiedades del cemento, sin embargo en

dosificaciones superiores al 15% los cambios pueden ser notables, debido a que puede requerir una mayor cantidad de agua, lo que puede afectar a la trabajabilidad de las pastas.

En cuanto a la diferencia en la influencia que generan los aditivos con base Fe_2O_3 , respecto a los que contienen óxidos de cromo, Hyung Soo y Jae-Jong[18] determinan que se debe a las diferencias cristalográficas de ambos materiales, afectando en mayor manera los de contenido ferrítico por tener cristales en forma de aguja. Mientras que los óxidos de cromo muestran forma esférica.

Los superfluidificantes por su parte tal y como dicen, Hyland, Adams y Berger [16] permiten aumentar la trabajabilidad de las pastas de cemento sin afectar al resto de propiedades.

La absorción de los aditivos superplastificantes por las partículas de cemento produce una defloculación y dispersión de las mismas [44].

Según V, Altable[28], el uso de superplastificantes a base de policarboxilatos, provocan un descenso de la viscosidad de las pastas en el tiempo. Además el valor de la tensión cortante tiende a un valor asintótico. La dispersión provocada en las partículas de cemento provoca una reducción de las tensiones internas y por lo tanto un descenso del valor tixotrópico.

3. Capítulo III: Materiales y métodos

Este Trabajo Final de Master se compone de dos fases experimentales: la primera realizada en el Centro de Recerca en Nanoenginyeria (CRNE) que consiste en la elaboración de pastas de cemento, a las que se ha añadido dos clases de pigmentos (amarillo y verde) y superplastificantes, para el estudio mineralógico de composiciones a 7 y 28 días. La segunda fase se hace en la escuela superior de Agricultura de Barcelona, en los laboratorios de plantas de secado y la planta piloto para manipulación de productos alimentarios con el fin de estudiar las características reológicas de las pastas estudiadas en la primera fase experimental.

3.1 Caracterización de materiales

3.1.1 Materiales

Para la elaboración de las diferentes pruebas y ensayos de laboratorio, se utilizaron los siguientes materiales:

- Cemento Portland de alta resistencia (EN 197-1 CEM I 52,5 R) de la empresa Cementos Molins Industrial S.A.
- Cemento Portland blanco de alta resistencia (EN 197-1 CEM I 52,5 R) de la empresa Cementos Molins Industrial S.A.
- Pigmento verde (nº60), formulado a base de óxidos de cromo (Cr_2O_3), suministrado por Serra Ciments. Con una humedad máxima del 0,2% y un poder colorante 98 -102
- Pigmento amarillo (nº13), formulado en base a óxidos de hierro (Fe_2O_3), suministrado por Serra Ciments. Con un contenido de humedad menos al 0,3% y un contenido de óxido de hierro mayor al 86%
- Superfluidificantes sika viscoscrete 3425, de alto rendimiento (UNE-EN 934-2), a base de policarboxilatos.

De manera que mediante la aplicación de las técnicas de FTIR y DRX, cuyo funcionamiento se expone en este estudio, obtenemos la caracterización química y mineralógica de los componentes clave del estudio; cemento blanco anhidro, pigmento verde y pigmento amarillo. La figura 14 muestra los espectros infrarrojos de los materiales de partida.

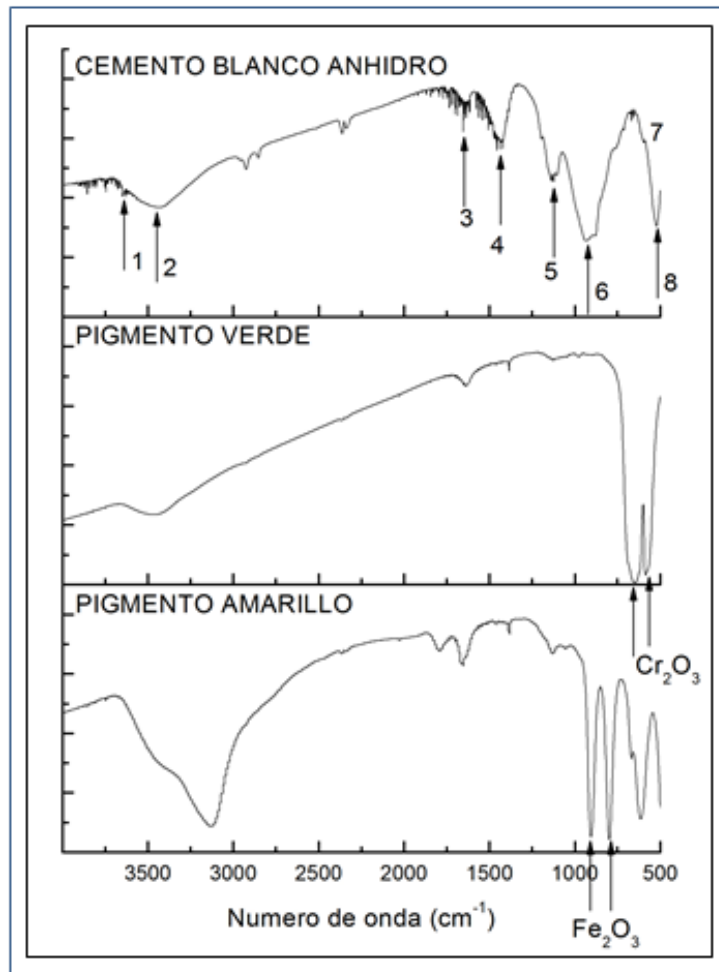


Figura 14 Espectros Cemento Blanco anhidro, pigmento verde y pigmento amarillo, obtenidos por FTIR.

Según el espectrómetro obtenido por medio de los IR, observamos la composición de los pigmentos. En el pigmento verde se observa que los óxidos de cromo se encuentran en las bandas comprendidas entre $650\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ de longitud de onda, por lo que los efectos en las pastas en cuanto a composición se observarían en esta amplitud. En el caso del pigmento amarillo, las bandas más representativas están en los valores de 935 y 800 cm^{-1} .

El cemento anhidro por su parte tiene 8 bandas que han de ser mencionadas. La primera banda característica se encuentra en 3611 cm^{-1} , se trata de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). En la banda 2, a 3431 cm^{-1} está el grupo de hidroxilos (OH). En la banda 3, con una longitud de onda de 1624 cm^{-1} , se forma debido al contenido de enlaces S-O (sulfatos), mientras que el mínimo registrado en 1427 , representa al grupo de los carbonatos (4). La banda 5 ubicada entre 1200 y 1100 cm^{-1} , muestran de nuevo bandas características de los sulfatos. La banda número 6, que se encuentra entre $1000\text{-}880\text{ cm}^{-1}$, representa enlaces de sílice oxígeno. En las últimas bandas características se pueden encontrar diferentes enlaces, siendo los más habituales los enlaces S-O en bandas cercanas a ondas de 600 cm^{-1} (7) y aluminatos en bandas cercanas a 500 (8).

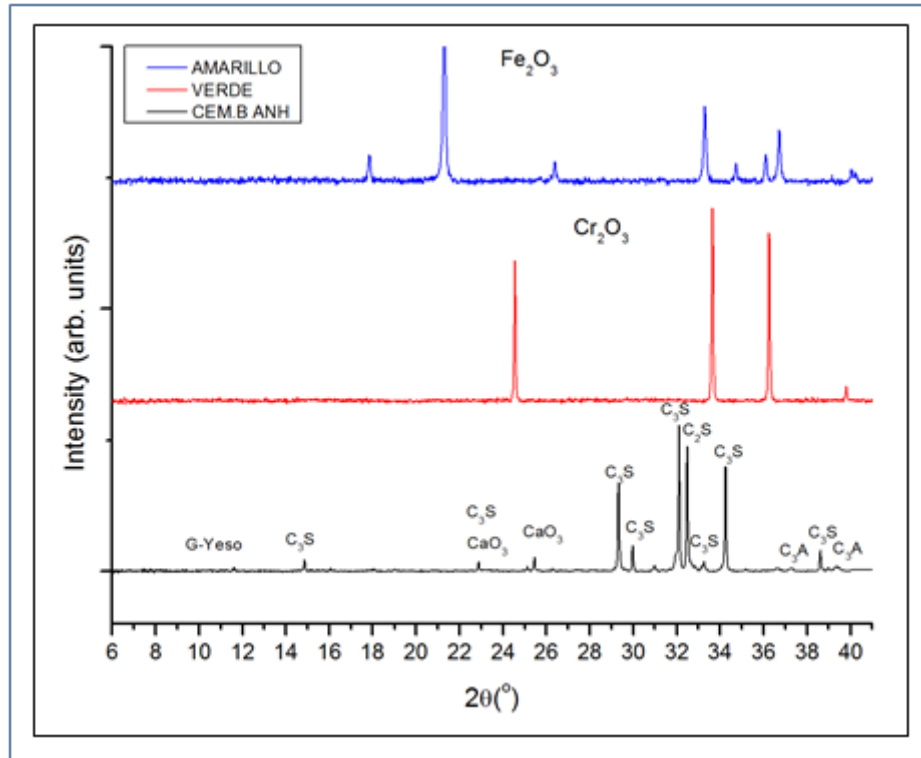


Figura 15 Espectros Cemento Blanco anhidro, pigmento verde y pigmento amarillo, obtenidos por DRX

En la Fig. 15 se muestran los difractogramas de los pigmentos y del cemento Portland Blanco. En los difractogramas de los pigmentos se observan varias difracciones que confirman su elevado contenido de óxidos de cromo en el caso de los pigmentos verde y de óxidos de hierro en el caso del amarillo.

Verde, alrededor de $2\theta = 24,5^\circ-33,8^\circ$ y 36° .

Amarillo, $2\theta = 18^\circ-21^\circ, 26,5^\circ, 33^\circ$ y $36-37^\circ$.

Por otro lado, el análisis mineralógico del cemento Portland anhidro, a través de DRX, muestra que contiene alita (C_3S , $2\theta = 14,81^\circ, 22,87^\circ, 29,3^\circ, 29,85^\circ, 32,09^\circ, 33,24^\circ, 34,27^\circ$ y $38,64^\circ$) como fase mayoritaria, junto con belita (C_2S , $2\theta = 32,51^\circ$), C_3A ($2\theta = 37,24^\circ$ y $39,43^\circ$) y carbonato cálcico ($CaCO_3$, $2\theta = 22,87^\circ$ y $25,48^\circ$) y yeso en $2\theta = 11,59^\circ$.

También se ha realizado un análisis granulométrico (figura 16) del cemento blanco anhidro, para conocer el tamaño de las partículas. Puesto que el tamaño de estas tiene gran influencia en la reactividad del cemento y por lo tanto puede afectar al proceso de hidratación [40].

La distribución total del tamaño de las partículas del cemento se llama “finura”. La finura del cemento afecta el calor liberado y la velocidad de hidratación. La mayor finura del cemento (partículas menores) aumenta la velocidad o tasa de hidratación del cemento y, por lo tanto, acelera el desarrollo de la resistencia. Los efectos de la mayor finura sobre la resistencia de las pastas se manifiestan, principalmente, durante los primeros siete días. [54]

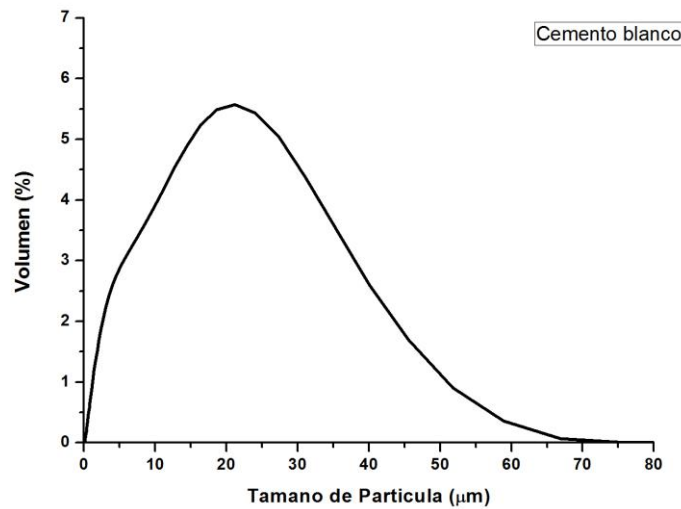


Figura 16 Análisis granulométrico de Cemento Blanco Anhidro

En la figura 16, se observa que el rango de partículas oscila entre 70 µm para el tamaño máximo y 0 µm de tamaño mínimo, también se observa que el mayor número de partículas oscila entre las 20 y 30 µm.

Por lo tanto, podemos decir que estamos ante un cemento con una granulometría estándar, puesto que, para la mayoría de los cementos, aproximadamente 95% de las partículas son menores que 45 micrómetros, con un promedio de partículas de 15 micrómetros.[54]

3.2 Análisis del efecto de los aditivos en la hidratación de las pastas de cemento

El estudio de cómo afecta la adicción de aditivos a las pastas de cemento, se ha estudiado utilizando dos metodologías diferentes.

Por una parte se han analizado las propiedades de fluidez de las pastas, por medio del estudio de las características reológicas de estas, por medio de un reómetro de cilindros coaxiales.

Por otro lado se han analizado los cambios en la composición mineralógica de las pastas por medio del análisis de la espectroscopia infrarroja (FTIR) y difracción por rayos X(DRX), con el objetivo de determinar cómo afectan al proceso de hidratación de las pastas las diferentes dosificaciones de aditivos.

A continuación pasaremos a explicar la metodología utilizada en cada una de las dos campañas experimentales. También se describirán las composiciones de las pastas analizadas y el proceso de fabricación utilizado.

3.2.1 Análisis de productos de reacción

Durante esta fase experimental, se analiza el cambio de la composición mineralógica de las pastas de cemento analizadas, y se estudia el modo en el que afecta la adición de aditivos colorantes y superfluidificantes al proceso de hidratación de las pastas.

Con este propósito se realiza una campaña experimental constituida por el análisis mediante FTIR de las pastas de cemento que se reflejan en la tabla 5. Las pastas se realizarán con 4 dosificaciones de pigmentos, mezclando un 1, 3,5 y 15 % respectivamente, para ambos aditivos colorantes (PV y PA). Por un lado habrá un grupo de pastas con a/c 0,5 a las que no se les añadirá superfluidificante: Por el otro las pastas con las 4 dosificaciones de pigmento, a las que añadimos un 1% de SF con una relación a/c de 0,3. Lo que unido a las dos muestras de cemento blanco que servirán como base de cálculo del análisis, dan un total de 20 pastas.

Pastas Analizadas – Afectación hidratación del cemento por aditivos																						
	C.B 0,3	C.B 0,5	Pigmento Verde 0,3					Pigmento Verde 0,5					Pigmento Amarillo 0,3					Pigmento Amarillo 0,5				
% Pig	---	---	1	3	5	10	15	1	3	5	10	15	1	3	5	10	15	1	3	5	10	15
Con SF 1%	X	---	X	X	X	---	X	---	---	---	---	X	X	X	X	---	X	---	-	---	---	X
Sin SF 1%	---	X	---	---	---	---	---	X	X	X	---	X	---	---	---	---	---	X	X	X	---	X

Tabla 5 Pastas análisis de productos a reacción a 7 y 28 días

Las muestras se han analizado a 7 y 28 días, a continuación se describe el proceso llevado a cabo.

Algunas de las muestras también se han analizado por medio de DRX, concretamente las muestras con 15% de pigmento (PV y PA) a 28 días con y sin superfluidificante (a/c 0,5 sin SF y 0,3 con SF) y el cemento blanco a 28 días sin superfluidificante.

Preparación de las pastas de cemento para análisis a 7 y 28 días

Composición Pastas 10 gr						
	Relación agua cemento 0,5			Relación agua cemento 0,3		
Cantidad Cemento	9,7	9,5	8,5	9,7	9,5	8,5
Peso Pigmento Ver ó Ama	0,3	0,5	1,5	0,3	0,5	1,5
1 % SF	---	---	---	Si	Si	Si
Agua	5	5	5	3	3	3

Tabla 6 Composición pastas análisis de productos a reacción

La metodología para la preparación de las pastas es manual, tomando como referencia las cantidades mostradas en la tabla 6. Las pastas estarán constituidas por cemento + aditivos y el agua de amasado, de manera que siempre se mezclarán 10 gr de muestra con agua.

Como las pastas se tendrán que introducir en una cámara de curado para que se lleve a cabo el proceso de hidratación, las pastas se realizarán en botes de plástico individuales.

PROCESO ELABORACIÓN PASTAS, primero se pesan por separado todos los componentes. En las muestras sin SF, el pigmento se mezcla con el agua y se homogeneiza para después

añadirle el cemento. El amasado se realiza por medio de varilla de metal, accionada manualmente, realizando 100 ciclos de giro y después se golpea el recipiente 30 veces. En caso de que la pasta lleve SF, este se añadirá al agua de amasado antes de verter el pigmento.

De estas muestras (figuras 17 y 18), se irán extrayendo muestras menores para realizar los ensayos a diferentes edades, a su vez también se detendrá la hidratación de las muestras a las edades determinadas en el plan de trabajo.

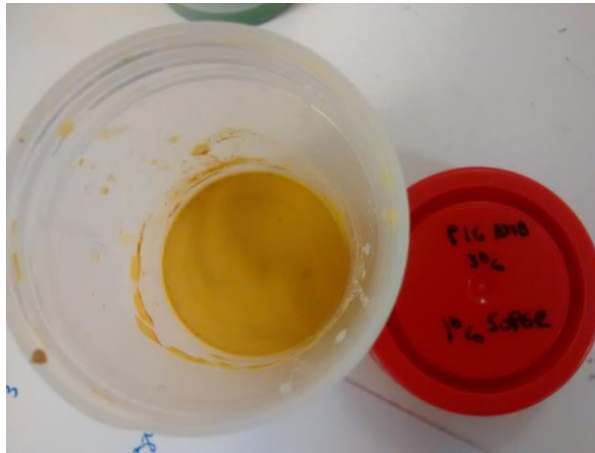


Figura 17 Muestras de pastas para proceso de hidratación Pigmento Amarillo (PA)

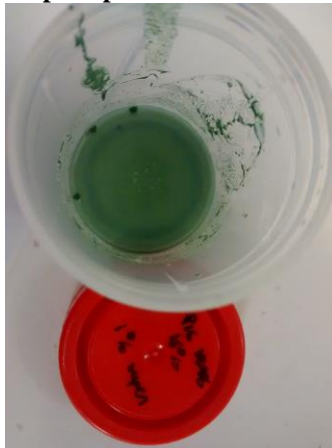


Figura 18 Muestras de pastas para proceso de hidratación Pigmento Verde (PV)

Preparación de pastillas de bromuro de potasio

Para monitorear la transformación química de los productos de las pastas de cemento mediante FTIR se fabricaron pastillas de bromuro de potasio (KBr) [21].

Para la fabricación de las pastillas se han de triturar las muestras a las edades fijadas para el análisis y mezclarlas con bromuro de potasio (también se puede usar cualquier otra sal altamente purificada que no absorbe radiación infrarroja, para que las únicas líneas espectrales que se vean provengan de la muestra). La trituración de las muestras y del KBr, se realiza de manera manual, ayudándonos de un mortero (figura 19). Es necesario triturar las muestras hasta que queden pulverizadas, para conseguir resultados viables. Las pastillas deben de tener una cantidad específica tanto de bromuro de potasio como de muestra, por ello, para todas las

pastillas, se han pesado $0,10 \pm 0,01$ mg de polvo de materia de prima y se ha mezclado con $3 \pm 0,1$ mg de polvo de bromuro de potasio.

El pesado de las muestras se realiza por medio de báscula de alta precisión (figura 21).



Figura 19 Equipo trituración y preparación pastilla KBr

Se tritura la mezcla y mediante una prensa hidráulica se prensa la mezcla de bromuro de potasio y la muestra a la edad fijada. La pastilla se prensó a 5 atmósferas durante un minuto cada muestra mediante prensa hidráulica (Figura 20).



Figura 20 Prensa Preparación pastilla KBr

Una vez se tiene la pastilla, se debe de introducir en espectrofotómetro de infrarrojos (figura 34) para su análisis y obtención de datos.

Destacar que durante el proceso de manipulación, es muy importante no contaminar la muestra (cogerla con la mano), puesto que en tal caso se podrían alterar los resultados obtenidos.

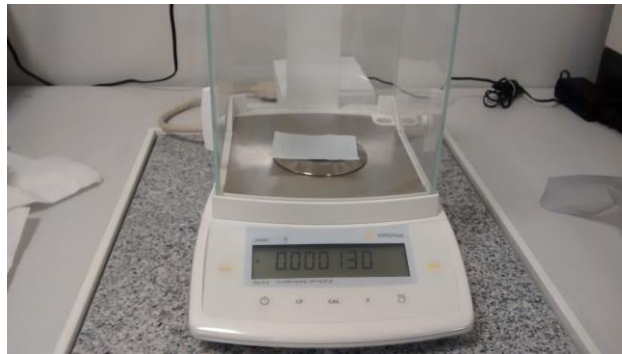


Figura 21 Báscula de precisión

Detención del proceso de hidratación de las muestras

Parar la hidratación de las pastas, consiste en eliminar todo el agua que aún está sin reaccionar en la muestra, para así detener el proceso. Esto se realiza mediante el método de acetona y etanol.

La metodología es la siguiente:

Se extrae la cantidad deseada para poder realizar los diferentes ensayos, se tritura y se deposita en el filtro de papel dentro del sistema embudo-kitasato (figura 22) y se agrega la acetona durante 45 segundos. Una vez pasado este tiempo se enciende la bomba de vacío y se lava el material con un poco de etanol. Finalmente se depositó en envases de plástico para ser analizadas por FTIR y DRX. Las muestras secas, deben de introducirse en desecadores para evitar si carbonatación con el CO_2 de la atmosfera.



Figura 22 Sistema embudo-kitasato conectado a bomba de vacío



Figura 23 Muestra Húmeda

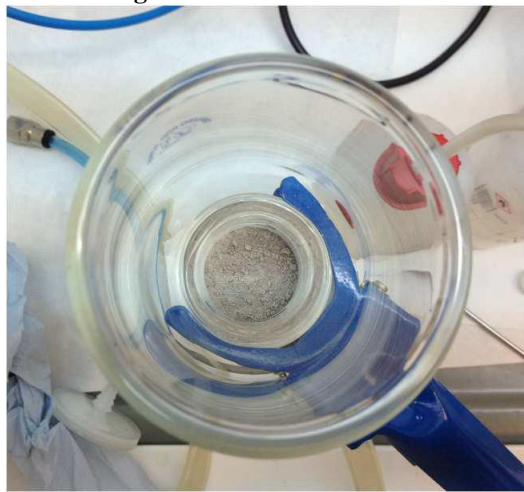


Figura 24 Muestra seca congelada

3.2.2 Análisis propiedades reológicas de las pastas

Esta campaña de ensayos se ha llevado a cabo en la Escuela Superior de Agricultura de Barcelona.

Como se ha mencionado en el capítulo anterior, a reología es la ciencia que estudia la relación entre las deformaciones y los esfuerzos que sufren los cuerpos.

Siendo habitual estudiarla en función a dos situaciones, la primera, bajo una tensión de cizalla constante en el tiempo, en nuestro caso utilizaremos esta variante para analizar la modificación en la trabajabilidad de las pastas y por otro lado el estudio del comportamiento de la pasta de cemento bajo tensiones de cizalla variantes, en nuestro caso nos servirá para identificar como qué clase de fluido se comportan las pastas.

Para ello se analizarán pastas de cemento, de 80 gr de peso, con diferentes composiciones, y relación agua cemento, las cuales se detallan en la tabla 7:

Composición Pastas										
	Relación agua cemento 0,5					Relación agua cemento 0,3				
Cantidad Cemento gr	79,2	77,6	76	72	68	79,2	77,6	76	72	68
% Pigmento Ver ó Ama gr	0,8	2,4	4	8	12	0,8	2,4	4	8	12
1 % SF (0,8gr)	---	---	---	---	---	Si	Si	Si	Si	Si
Agua (gr)	40	40	40	40	40	24	24	24	24	24

Tabla 7 Composición de pastas. Elaboración Propia

En la tabla 7, se exponen las cantidades de cada uno de los materiales que serán añadidos para cada pasta. En este caso la dosificación de pigmentos, tanto verde como amarillo, variará entre 1% ,3% ,5%,10% y 15%. La relación a/c será de 0,5 en las pastas a las que no se le añada SF y de 0,3 en la que si se añada.

ELABORACIÓN DE PASTAS, Se realiza el pesado de los componentes de la pasta por separado. A continuación, se mezclan manualmente el cemento blanco con el pigmento, utilizando una varilla metálica y realizando ciclos de 1 minuto y medio. En caso de tratarse de una de las pastas que no contiene superfluidificante, se le añade directamente el agua (a/c 0,5) y se amasa durante 3 minutos, por medio de un agitador de aspas tipo “STIRRER LH” (figura 25) a una velocidad de 200rpm, pasados este tiempo, se introduce la pasta en el viscosímetro inmediatamente.



Figura 25 Agitador tipo Stirrer

En el caso de que se tratase de una muestra con superfluidificante, antes de añadir el agua de amasado (a/c 0,3) al cemento mezclado con el pigmento, se debe de mezclar el superfluidificante con el agua de amasado, para después añadirlo al cemento. Después amasar e introducir en el viscosímetro siguiendo los mismos pasos que en las pastas que únicamente contienen pigmento como aditivo.

El equipo utilizado para efectuar el análisis reológico, es viscosímetro de cilindros coaxiales VT 550 (ThermoHaake) (figura 26). Junto con el viscosímetro, hay varios dispositivos que forman el equipo de medida.

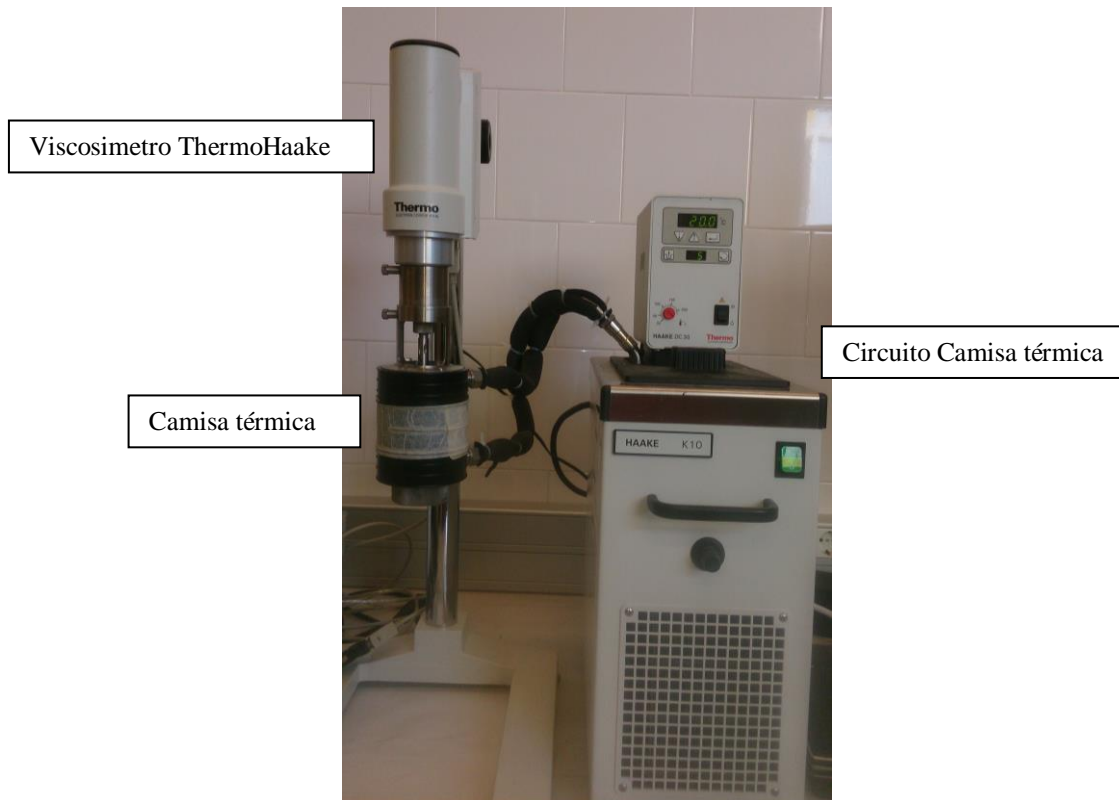


Figura 26 Conjunto viscosímetro

- Sensor MV 2P, es el equipo de recogida de datos.
- Cilindros interior y exterior, Los radios de estos elementos son 18,4 mm y 21,0 mm respectivamente. El espacio que queda entre ellos es de 2,6 mm . Por lo tanto de acuerdo al espacio que queda entre estos cilindros, la cantidad de muestra a introducir en el sensor son unos 60 ml (unos 80 gr de muestra)
- Dentro del cilindro interior y conectado al reómetro, se coloca el útil que transmite la velocidad de cizalla a la muestra.
- Camisa térmica K10Haake, permite regular la temperatura de ensayo
- Software RheoWin 4.1, para la programación, tratamiento y recogida de datos del viscosímetro (figura 27)

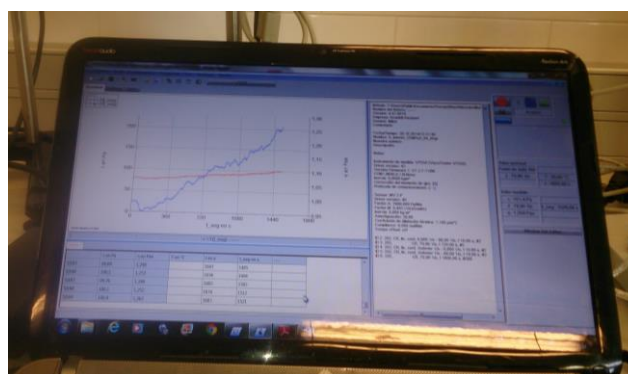


Figura 27 Software RheoWin 4.1

Tal y como se ha señalado al comienzo del apartado, se analizan las características reológicas sujetas a dos variantes distintas, por un lado a velocidad de cizalla constante en el tiempo y por el otro a velocidad variable.

Para realizar estos procesos, hay que programar el viscosímetro, esto se realiza mediante la creación de métodos, en los que es posible determinar diferentes etapas con parámetros diferenciados. Por un lado se puede definir la velocidad a la que se quiere hacer girar el reómetro y durante cuánto tiempo o también se puede determinar la temperatura a la que se realizarán las medias.

Todos los ensayos se realizan a temperatura constante de 20°C.

A continuación se definen los dos métodos que se usan para el análisis, se denominan “METODO 1” y “METODO 2”

El “METODO 1”, se programa, para efectuar las medidas a velocidad constante en el tiempo. Consta de 6 fases (figura 28), todas ellas se efectuarán a una temperatura constante de 20°C.

1Fase: Se acelera la pasta de manera lineal hasta que alcance una velocidad de 80 giros por minuto.

2Fase: Durante 120 segundos la pasta girará a velocidad constante, durante esta fase preliminar lo que se busca es romper los flóculos que se hayan podido producir durante el proceso de amasado de la pasta.

3Fase: Se desacelera la muestra en 10 segundos para volver a la situación de parada, se considera que la mayoría de los flóculo se han roto.

Fase 4: Es la primera fase de análisis propiamente dicha, se aumenta la velocidad de cizalla de manera lineal hasta los 80 giros por minuto.

Fase 5: Se trata de la situación de tensión de cizalla constante en el tiempo, concretamente 30 minutos, en la que se obtendrán los datos de análisis.

Fase 6: Se desacelera la muestra hasta la velocidad 0 en 10 segundos

1		ID 2: 202 (cont)	CR 0,000 1/s - 80,00 1/s lin	t 10,00 s	#2	T 20,00 °C
2		ID 3: 205	CR Anterior 1/s	t 120,00 s	#5	T 20,00 °C
3		ID 4: 202 (cont)	CR Anterior 1/s - 0,000 1/s lin	t 10,00 s	#2	T 20,00 °C
4		ID 5: 202 (cont)	CR Anterior 1/s - 80,00 1/s lin	t 10,00 s	#2	T 20,00 °C
5		ID 6: 205	CR Anterior 1/s	t 1800,00 s	#200	T 20,00 °C
6		ID 7: 202 (cont)	CR Anterior 1/s - 0,000 1/s lin	t 10,00 s	#2	T 20,00 °C

Figura 28 Fases Método 1

En la tabla 8 se representan las pasta que se analizan con este método, mediante el cual se busca determinar la tensión de cizalla y la viscosidad aparente, y por medio de estas deducir que le ocurre a la viscosidad de las pastas.

Se analizan pastas con 5 dosificaciones de pigmentos (Verde y Amarillo) con diferente relación a/c en función de la adición de SF. También se analizan pastas de CEM.B sin aditivos colorantes, para utilizarlas como base de cálculo y poder comparar los efectos de las pastas con pigmentos. Para este método se han analizado, sin SF con relación a/c 0,5 una pasta por cada dosificación de pigmento y por cada tipo de pigmento, es decir, 5 de PV y 5 de PA con dosificaciones de 1%, 3%, 5%, 10% y 15%. Para las pastas con SF y 0,3 de a/c, las mismas pastas. Además de manera adicional se realizaron 3 muestras con SF y a/c 0,5, un de CEM.B sin colorantes y una de cada pigmento con un 15%.

Pastas Analizadas - Condiciones de tensión de cizalla constante Método 1																						
% Pig	C.B 0,3	C.B 0,5	Pigmento Verde 0,3					Pigmento Verde 0,5					Pigmento Amarillo 0,3					Pigmento Amarillo 0,5				
			1	3	5	10	15	1	3	5	10	15	1	3	5	10	15	1	3	5	10	15
Con SF 1%	X	X	X	X	X	X	X	---	---	---	---	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Sin SF 1%	---	X	---	---	---	---	---	X	X	X	X	X	---	---	---	---	---	X	X	X	X	X

Tabla 8 Pastas analizadas método 1. Elaboración propia

En cuanto al “Método 2”, o caso de estudio con tensión de cizalla variable. En este método se repiten ciclos de aceleración y desaceleración de la muestra como se muestra en la figura 29 y figura 30.

1		ID 2: 205	CR 100,0 1/s	t 60,00 s #5 T 20,00 °C
2		ID 3: 202 (cont)	CR 10,00 1/s - 100,0 1/s lin	t 150,00 s #100 T 20,00 °C
3		ID 4: 202 (cont)	CR Anterior 1/s - 10,00 1/s lin	t 150,00 s #100 T 20,00 °C
4		ID 5: 202 (cont)	CR 10,00 1/s - 100,0 1/s lin	t 150,00 s #100 T 20,00 °C
5		ID 6: 202 (cont)	CR Anterior 1/s - 10,00 1/s lin	t 150,00 s #100 T 20,00 °C
6		ID 7: 202 (cont)	CR Anterior 1/s - 100,0 1/s lin	t 150,00 s #100 T 20,00 °C
7		ID 8: 202 (cont)	CR Anterior 1/s - 10,00 1/s lin	t 150,00 s #100 T 20,00 °C

Figura 29 Fases Método 2

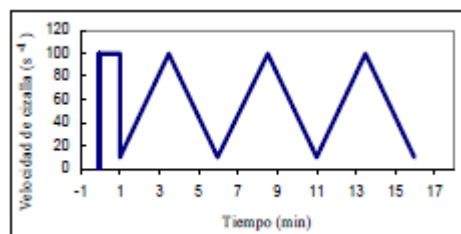


Figura 30 Fases Método 2

Tal y como se puede ver en la figura 29, este método al igual que el número 1 consta de una fase inicial que busca romper los flóculos producidos durante el amasado. Esta fase dura un minuto a velocidad constante de 100 giros por minuto. Después, se reduce la velocidad a 10 giros de

manera directa. Una vez homogeneizada la mezcla, entramos en la fase de análisis del método, en este caso se trata de 6 ciclos de 2,5 minutos cada uno en los que la muestra se somete a aceleraciones y desaceleraciones lineales. Comenzando el ensayo a 10 giros por minuto, se sube la velocidad hasta 100, a lo largo de un periodo de 2,5 minutos. A continuación se realiza una desaceleración a la inversa, durante 2,5 minutos hasta reducir la velocidad a 10. Este ciclo se repite dos veces más.

Las pastas a analizar se muestran en la tabla 9, como se puede ver únicamente se analizan pastas con un 5% de pigmento y como pasta base una pasta de CEM.B sin SF y a/c 0,5. Mediante este método se tratará de determinar ante que tipo de fluido nos encontramos, si es newtoniano o no newtoniano.

Pastas Analizadas - Condiciones de tensión de cizalla variable en el tiempo Método 2																						
	C.B 0,3	C.B 0,5	Pigmento Verde 0,3					Pigmento Verde 0,5					Pigmento Amarillo 0,3					Pigmento Amarillo 0,5				
% Pig	---	---	1	3	5	10	15	1	3	5	10	15	1	3	5	10	15	1	3	5	10	15
Con SF 1%	---	---			X			---	---	---	---	---			X			---	---	---	---	---
Sin SF 1%	---	X	---	---	---	---				X			---	---	---	---				X		

Tabla 9 Pastas analizadas método 2. Elaboración propia

En total se han analizado más de 100 pastas.

Para ambos métodos, cada pasta se ensayó como mínimo tres veces para obtener unos valores de reproducibilidad superiores al 90 %.

3.1.3 Técnicas experimentales

La caracterización de los materiales y el análisis de pastas a reacción se realizó en base a dos técnicas,

- Difracción de Rayos X.
- Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Según T, Pique y A, Vazquez [6], la aplicación de ésta técnica en el área de investigación del cemento y del hormigón data de 1968, en el Quinto Simposio de Química del Cemento de Tokio. La Espectroscopia Infrarroja (IR) tiene su aplicación en el análisis de los grupos funcionales presentes en los constituyentes mineralógicos del material.

La espectroscopia IR es el método por el cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación y la del material en estudio. La IR se basa en que las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias. Se puede decir pues, que en un espectro infrarrojo se pueden manifestar bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares. Cada una de esas bandas corresponderá a un movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula. Se sostiene entonces, que el conjunto constituye la “huella dactilar” del compuesto. Cada compuesto tiene un comportamiento particular frente a un haz infrarrojo, en esto se basa la eficacia del IR. [6]

Cuando se hace un análisis IR se mide la intensidad del haz antes (I_0) y después (I) de que interaccione con la muestra. El resultado se expresa en función de la frecuencia de la luz incidente. Para estudiar las frecuencias se utiliza el modelo del Oscilador Armónico Simple basado en la Ley de Hooke (figura 31). La molécula será considerada como las dos masas (m_1 y m_2) que están unidas por un resorte de constante K . [6]

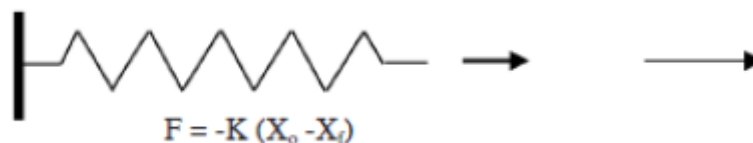


Figura 31 Modelo de Oscilador Armónico Simple (Ley de Hooke) [6]

Si se consideran las moléculas como dos masas unidas por un resorte (figura 32):



Figura 32 Esquema de oscilador armónico aplicado al análisis de frecuencias de las moléculas [6]

Si hay resonancia entre la frecuencia de la vibración, la luz es absorbida y se produce un desplazamiento que genera energía potencial (E) (ecuación 5)

$$E = \frac{1}{2}Ky^2$$

(ec. 5)

Siendo K la constante de la fuerza del enlace e “y” el desplazamiento.

Una frecuencia natural de vibración para un sistema se puede tal y como reflejan las ecuaciones 6 y 7:

$$vm = \frac{1}{2\pi}\sqrt{K/\mu}$$

$$\mu = m1 * \frac{m2}{m1 + m2}$$

(ec.6 y 7)

Donde;

vm es la frecuencia de un modo de vibración natural que depende sólo de K y μ

K es la fuerza del enlace

m1 y m2 con las masas de los átomos

μ es la masa reducida

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

En este tipo de análisis, que es el utilizado en el presente Trabajo, en lugar de variar la frecuencia de luz infrarroja como se ha descrito anteriormente, se hace pasar el haz de luz (con todas las longitudes de onda) a través de un interferómetro. Después de pasar por la muestra, la señal medida nos da el interferograma. A través de una transformada de Fourier de la señal produce un espectro idéntico al de la espectrometría infrarroja convencional (dispersiva).

En la figura 33 se observan reglas para la interpretación básica de espectros infrarrojos en materiales cementantes [9]

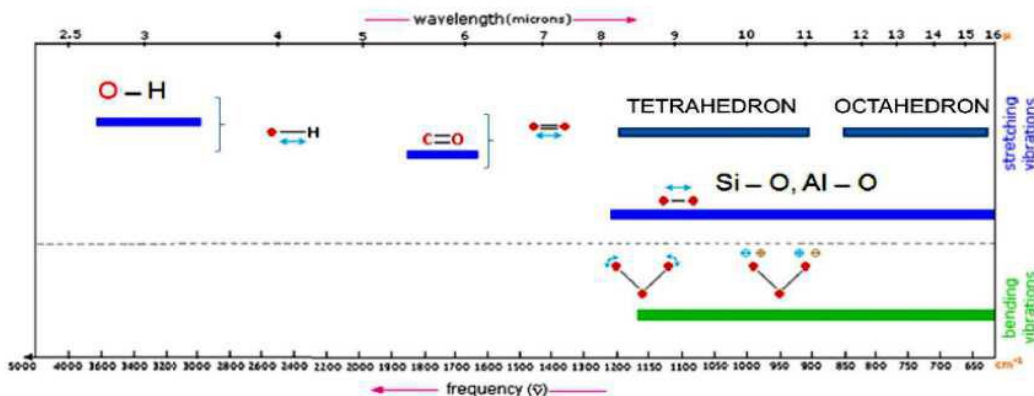


Figura 33 Reglas generales para la interpretación de espectros IR en materiales cementantes [9]

Para éste trabajo se utilizó el espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier, marca Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700 (figura 34) del Centre de Recerca en Nanoenginyeria, UPC

Barcelona, equipado con software OMNIC para la detección en un rango espectral de 400 a 4000 cm⁻¹.

El funcionamiento del equipo es el siguiente:

- Se hace un barrido para obtener un fondo con el que poder contrastar
- Se introduce la pastilla de KBr hecha anteriormente entre el interferómetro y el detector
- Se hace un segundo barrido
- La gráfica obtenida es el cociente entre la segunda y la primera lectura



Figura 34 Equipo FTIR

Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica permite identificar las diferentes fases cristalinas o semicristalinas contenidas en un material para conocer sus componentes. Su funcionamiento se basa en que la interacción de los rayos X con la materia produce un haz de rayos X difractado.

En 1913, William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg desarrollaron la forma de entender y predecir el fenómeno de difracción de un cristal [19](ecuación 8):

$$d = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta}$$

(ec.8)

d= distancia entre planos

n= número entero

λ = longitud de onda de rayos X empleados

θ = ángulo entre el plano y el rayo

Las distancias se miden en unidades de Angström ($1\text{\AA} = 10^{-8}$ cm)

Sin embargo, el método desarrollado por P.P. Ewald describe más eficientemente los efectos de la difracción de rayos X mediante la red recíproca [19], la cual está formada por los puntos definidos a partir de la longitudes proporcionales a λ/d_{hkl} , que provienen de líneas trazadas desde un punto situado dentro del cristal (de forma perpendicular a los planos h,k,l) [20]

Las propiedades de la red recíproca son [20]:

- Los índices de cada punto de la red recíproca se corresponden con los del plano que la derivan.
- Los ejes de la celda unitaria recíproca a^* , b^* y c^* , son perpendiculares a (100), (010) y (001) y $a^*=\lambda/d_{hk}$

El equipo que se utilizó para realizar las pruebas de difracción de rayos X está en el Centro de Recerca en Nanoenginyeria (CRNE) fue el Modelo Bruker d8 Advance, fuente de Cu K alpha monocromada y sensor Lynx eye(figura 35).

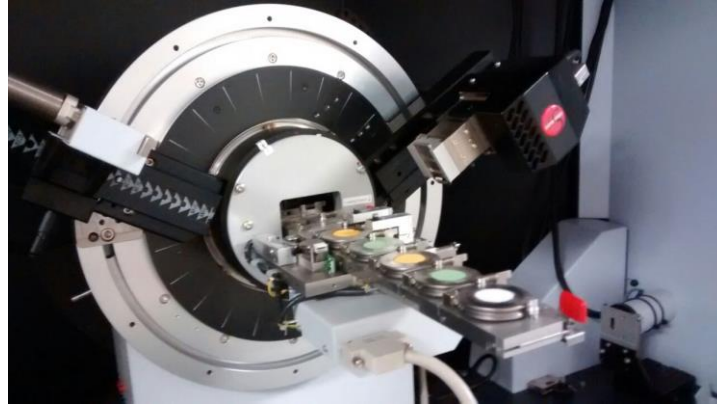


Figura 35 Equipo DRX

Reómetro de cilindros concéntricos

Una representación esquemática de tal viscosímetro puede verse en la figura 36 y 37. El fluido cuya viscosidad se quiere medir ha de llenar el espacio anular existente entre los dos cilindros. Dependiendo del diseño el cilindro móvil puede ser el interior o el exterior.

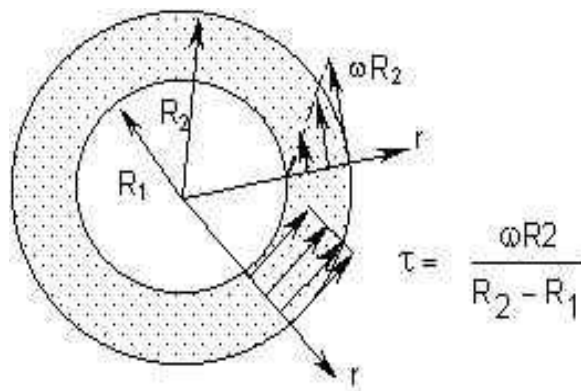


Figura 36 Vista superior de los cilindros coaxiales [55]

El cilindro externo es el fijo y el cilindro interno girando con una velocidad angular $\omega = \theta$ (rad/s). La corriente producida es una corriente de cizalla simple en la que las trayectorias descritas por las partículas son círculos concéntricos. La velocidad está dirigida, por consiguiente, tangencialmente a cada círculo y su magnitud depende exclusivamente de la distancia r al eje de rotación. [56].

La velocidad decrece en función de la distancia r , por lo que tal y como indica la ecuación 9,

$$v(r) = ar + \frac{b}{r}$$

(ecuación 9)

Siendo a y b constantes que se pueden determinar teniendo en cuenta los valores conocidos de la velocidad sobre las superficies cilíndricas. Introduciendo estos valores de a y b , se obtiene la velocidad de cizalladura, (ecuación 10):

$$\dot{\gamma}(R_1) = \frac{dv}{dr} = \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \Omega \approx \frac{2R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \Omega$$

(ecuación 10)

Para que el fluido interno pueda girar con una velocidad dada es preciso vencer las fuerzas de rozamiento entre capas. Si τ designa la tensión de cizalladura que el fluido ejerce sobre la pared del rotor, la fuerza de frenado correspondiente será (ecuación 11):

$$F = \tau (2\pi R_1 h)$$

(ecuación 11)

Esta fuerza generará un par de momento, que relacionado con la tensión de cizalladura, ecuación 12,

$$\tau = \frac{T}{2\pi h R_1^2}$$

(ecuación 12)

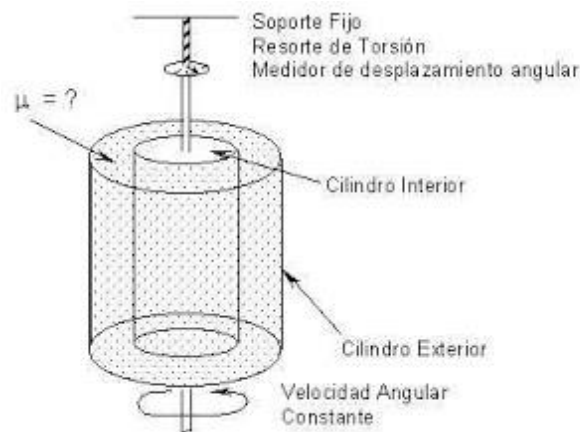


Figura 37 Vista perspectiva cilindros coaxiales [55]

Por último, del cociente entre tensión de cizalladura y velocidad de cizalladura obtendremos el valor de viscosidad para una velocidad contante. (ecuación 13)

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

(ecuación 13)

4. . Capítulo IV: Resultados y Discusión

4.1 Resultados Productos a Reacción

Para poder evaluar los cambios que provocan los diferentes aditivos en la hidratación de las pastas de cemento, se ha echado mano de Espectroscopia infrarroja de Fourier, a través de la cual se obtiene un análisis cualitativo de las muestras. A su vez, se ha usado la difracción de rayos X (DRX) para el análisis de algunas pastas para corroborar los resultados obtenidos con el FTIR.

4.1.1 FTIR

A continuación se muestran los resultados obtenidos mediante el análisis de las pastas de cemento enumeradas en la tabla 5.

Obteniendo los siguientes resultados:

En la figura 38, se representan los espectros de las pastas de CEM.B con una relación a/c 0.5 a edades de 7 y 28 y se comparan con las pastas con a/c 0,3 y 0,5 y un 1% de SF. De esta manera se caracteriza química y mineralógicamente el proceso de hidratación de las pastas de cemento. Estas pastas serán la base de cálculo del análisis. Los resultados obtenidos nos permiten evaluar el comportamiento de las pastas a las que se les añaden diferentes dosificaciones de pigmento.

En cuanto a la hidratación de estas pastas de observa lo siguiente:

La pasta de CEM.B a 7D, muestra una banda característica en 3643 cm^{-1} , la cual es debida a la portlandita, que se produce por la hidratación del silicato tricalcico. En 3440 cm^{-1} , se encuentra una banda ancha debida a la vibración de OH.. Las bandas de carbonatos se representan en sus longitudes de onda características, que son; $1640\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$, 1440 cm^{-1} , 875 cm^{-1} y 720 cm^{-1} . Otro de los elementos característicos en la hidratación del cemento, es la etringita, se trata de un sulfoaluminato cálcico, que se produce por la hidratación del aluminato tricálcico, presentándose sus bandas tanto a 1120 cm^{-1} como a 620 cm^{-1} . El C-S-H por su parte presenta bandas de 964 cm^{-1} , este viene producido por la hidratación del Silicato tricalcico y el silicato dicálcico. Por último se reflejan bandas de sulfatos a 670 cm^{-1} y aluminatos a 420 cm^{-1} .

En cuanto a la hidratación de la pasta a de CEM.B a 28D, hay que señalar que no muestra grandes diferencias respecto a la de 7 días, la mayoría de las bandas permanecen estables. Destacar que la banda correspondiente a los hidróxidos del agua aparece en un ancho de onda ligeramente diferente 3443 cm^{-1} , este contenido depende de la formación de C-S-H, por lo tanto, este último habrá aumentado y aparecerá desplazado. Las bandas de ettringita y C-S-H representadas entre 1120 y 960 , también se han desplazado, lo que significa que el gel está polimerizando y está creciendo en cantidad. El desplazamiento de la etringita, indica que se está formando sulfoaluminato. También ha desaparecido la banda de ettringita a 620 cm^{-1} , lo que confirma que entre 1100 y 1170 aparece monosulfo.

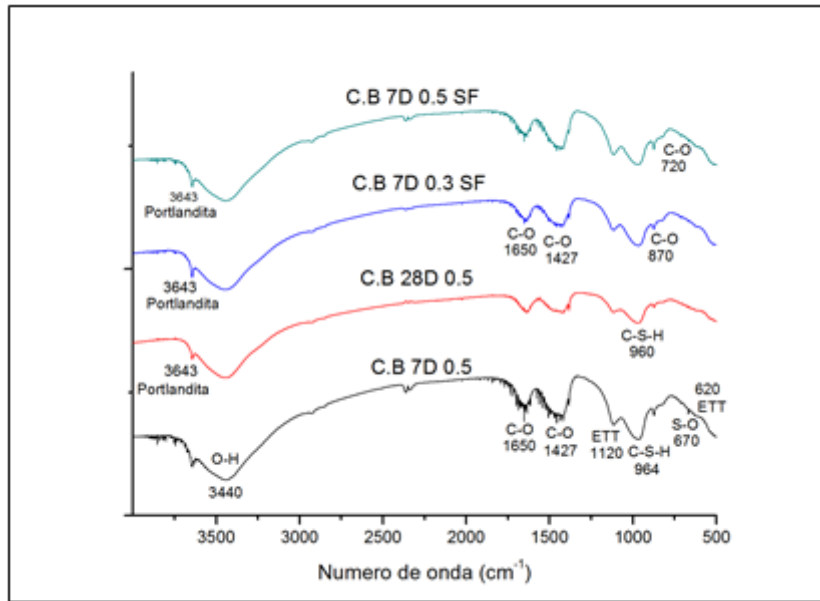


Figura 38 Espectros FTIR Pastas C.B, utilizadas como base de cálculo del análisis del proceso de hidratación. De abajo arriba, pasta C.B con a/c 0,5 a 7 y 28 días y pastas de C.B con a/c 0,3 y 0,5 con un 1% de SF.

Por otro lado, tenemos el espectro de la pasta a la que se le ha reducido la relación a/c y se le ha añadido SF. Es destacable, que el superfluidificante parece retrasar la formación de etringita ya que la banda 620 cm⁻¹ desaparece. Esto concuerda con el estudio realizado por Puertas y Vazquez [37], donde demostraba que algunos SF pueden retrasar la formación de etringita. Este retraso en la formación de etringita se produce también en la muestra con SF y 0,5 a/c.

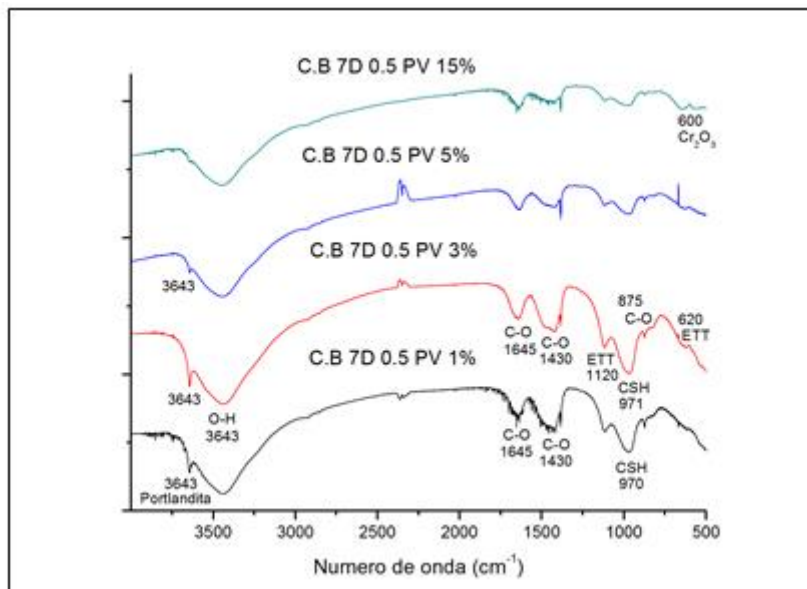


Figura 39 Espectros FTIR. Pastas de C.B a 7D con a/c 0.5 con PV. De abajo hacia arriba se representan las pastas con dosificaciones de 1%, 3%, 5% y 15%

En la Figura 39 se muestran los espectros de las pastas de cemento a 7 días con a/c 0,5 con diferentes dosificaciones de PV.

Se quiere determinar si el uso de aditivos colorantes, influye de alguna manera en la hidratación del cemento a la edad de 7 días. Hay que señalar que analizando los espectros, parece ser que si que se producen cambios, puesto que las pastas con 5 y 15% de PV, muestran diferencias respecto al espectro de la pasta base (figura 38).

Analizando los resultados, se puede determinar que las pastas de 1 y 3% muestran un proceso de hidratación practicamente identico al de la pasta sin aditivos. Se observan las mismas bandas en longitudes de onda similares y con intensidades parecidas.

En la muestra del 15% es donde hay mayores diferencias. No se ve la banda debida a la vibración de los O-H de la de portlandita (3643 cm^{-1}). Se demuestra que los silicatos no se están hidratando como lo harían en un CB sin adicciones, puesto que la banda debida al gel C-S-H (980 cm^{-1}) no esta marcada. Por ultimo se observa que la cantidad de pigmento tiene influencia en la composición de la pasta, puesto que se existen bandas que reflejan el contenido de óxidos de cromo (600cm^{-1}).

Las pastas con la misma composición que las anteriores, pero a una edad de 28 días, se representan en la figura 40. En este caso la influencia de los pigmentos afecta en mayor media al proceso de hidratación. La unica de las pastas que muestra un comportamiento igual al de la pasta a 28D sin SF, es la que contiene un 1% de PV. A igual que en el cemento a 28D, la banda de ettringita a 620 cm^{-1} no aparece y las banda del C-S-H se traslada hacia la izquierda apareciendo en 974 cm^{-1} , lo que significa que el gel esta polimerizando y creciendo en cantidad. La banda de etringita por su parte no aparece porque se esta produciendo monosulfo, que vibra entre 1100 y 1170 cm^{-1} .

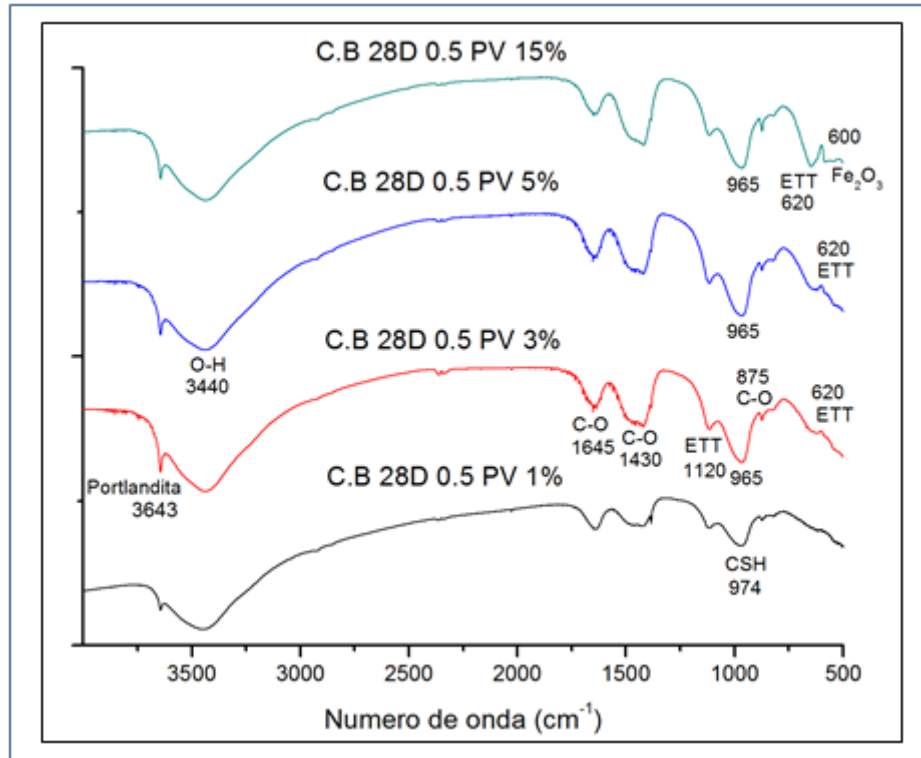


Figura 40 Espectros FTIR Cemento Blanco a una edad de 28D con a/c 0.5 y PV. Las diferentes curvas muestran los espectros IR para cada una de las dosificaciones, siendo de arriba abajo, pasta con 1% de pigmento, 3% , 5% y 15%.

El resto de pastas por el contrario muestran un nivel de hidratación similar al de la pasta de CEM.B a 7 días sin aditivos, debido a que las bandas se encuentra en los mismos numeros de onda, portlandita a 3643cm^{-1} , las vibraciones debidas a O-H en la banda 3440 , los carbonatos en las bandas $1645, 1430$ y 875cm^{-1} . La etringita, debida a la hidratación del aluminato tricálcico aparece en 1120 y 620cm^{-1} . Por lo que al parecer, el aumento de la dosificación del PV, puede producir un retraso en el proceso de hidratación, en comparación con las pastas de cemento blanco sin aditivos. Destacar también, que con dosificaciones al 15%, aparecen bandas debidas a los óxidos de cromo a 600cm^{-1} .

A continuació se analitza com afectarà la adició de SF1% a les pastes de con PV i la reducció d'aigua fins a una relació a/c de 0,3. En la figura 41 es mostren els espectres obtinguts a l'edat de 7 dies. Lo primer que hi ha que destacar és que de nou el superfluidificant, sembla influir en la formació d'etringita, ja que apareix a la banda 1120 cm^{-1} però no a 620 cm^{-1} , lo que indica que se està generant a un ritme menor. A dosificacions de 5 i 15% apareix una banda, que és deguda als òxids de crom del pigment verd, amb una freqüència de 600 cm^{-1} . Aquests espectres són similars al mostrat per la pasta formada per CEM.B amb relació a/c de 0,3 i 1%SF analitzada en la figura 38, lo que sembla indicar que els efectes del SF tenen major notorietat que els del pigment.

En quant a la formació d'altres productes, el comportament de les pastes és similar al de les pastes base, es observa una banda deguda als OH de la portlandita a 3643 cm^{-1} , el C-S-H, mostra de que se està produint la hidratació del silicat tricalcic apareixent en bandes sobre 970 cm^{-1} . El contingut de carbonats també és similar.

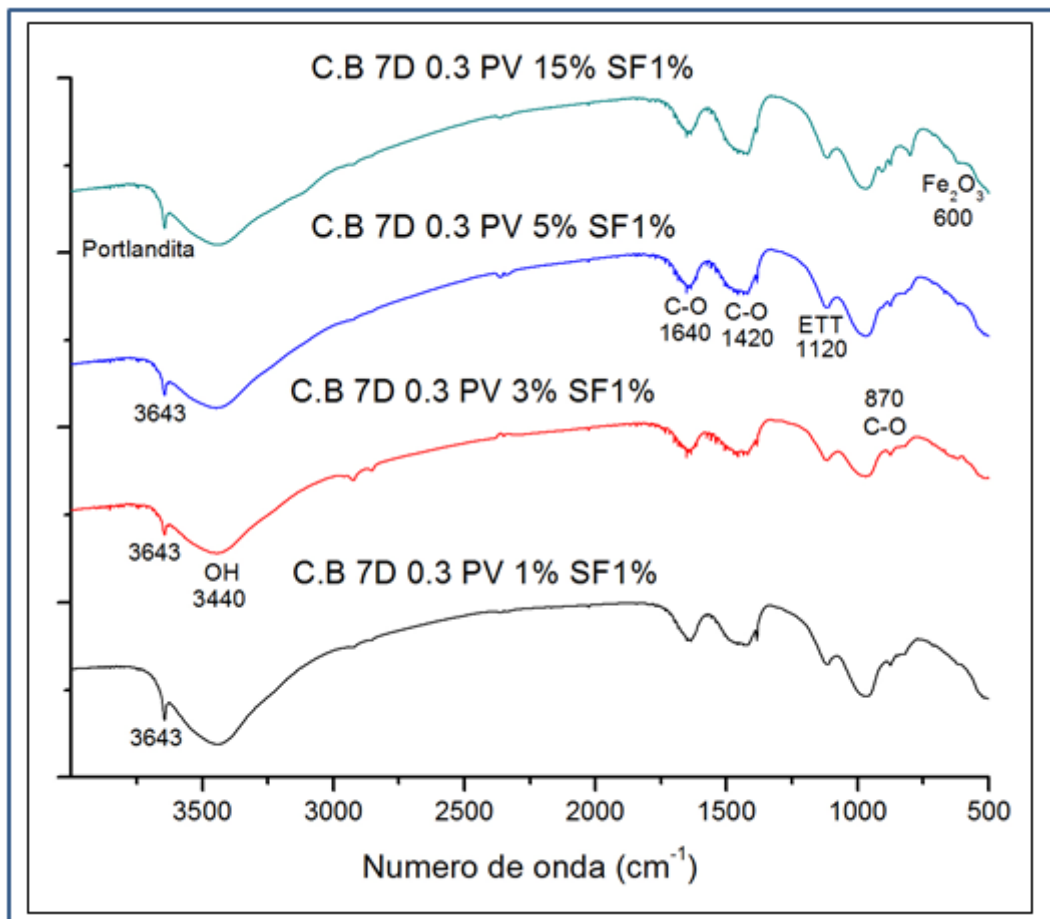


Figura 41 Espectros FTIR. Espectros infrarojos de les pastes de C.B a 7D amb a/c 0,3 i pigment verd. De baix a dalt es mostren les mesures fets per a les següents dosificacions, 1%, 3%, 5% i 15% de PV

A continuació, en les figures 42 i 43 se mostren els espectres obtinguts usant el pigment groc. Les pastes se prepararan amb les mateixes dosificacions que en el cas dels pigments verds.

Abans de res, indicar que durant l'elaboració de la fase experimental en la que s'estudien les propietats reològiques de les pastes, d'aquest estudi, s'ha demostrat que l'addició de pigments a grans quantitats, afecta a la quantitat d'aigua d'amasat que necessita la mescla. Degut a que el pigment absorbeix part de l'aigua. Aquest comportament és més accentuat en el cas del pigment groc.

Analisant els espectres de les pastes a 7 dies, les mostres amb 1,3 i 5% de pigment groc (figura 42) mostren una hidratació homologa a la del ciment blanc sense aditius de la figura 38, potser a la longitud d'ona de 620cm^{-1} , mostren una formació d'etringita una mica més feble. Del mateix mode, mostren una banda forta deguda a la portlandita en 3643cm^{-1} i una banda ampla deguda a vibració dels OH en 3440cm^{-1} . També s'observa l'existència de carbonats, en les ones habituals, 1648 , 1420 i 870cm^{-1} , així com la formació de gel C-S-H, degut a la hidratació dels silicats de calci.

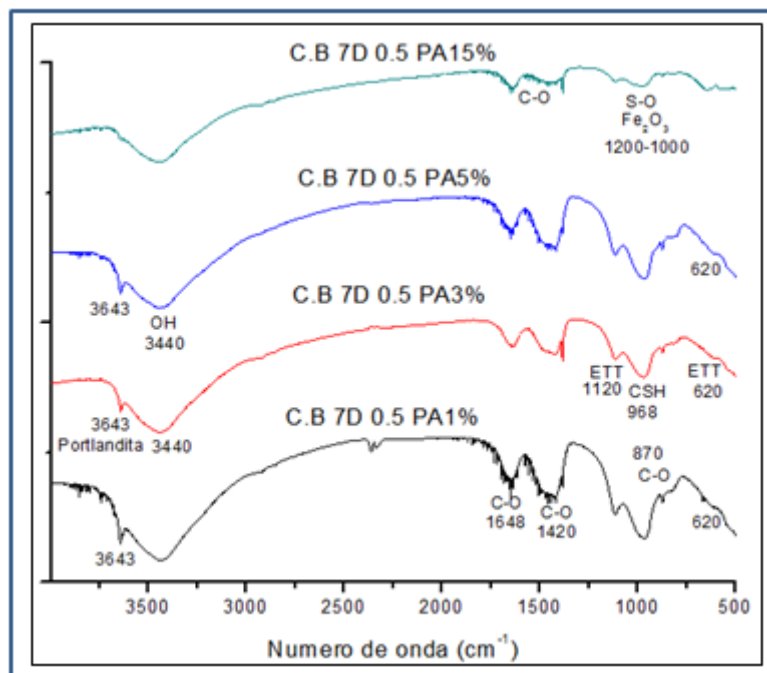


Figura 42 Espectres FTIR. Se mostren les pastes de C.B. a 7D amb a/c 0,5 i PA. Se mostren 4 espectres que de baix a dalt mostren un espectre per cada dosificació, sent el primer el corresponent a 1% de PA, després la de 3%, 5% i 15%.

La pasta que conté un 15% de PA, al contrari mostra un espectre diferent a qualsevol de les pastes analitzades fins ara, donant a entendre que el procés canvia. Mostra una composició més semblant a la del ciment anhidre, una banda de 1200 a 1000cm^{-1} que sembla ser deguda als òxids del pigment. S'observa l'existència dels productes característics del procés de hidratació com són la portlandita (3643cm^{-1}), l'etringita (1120cm^{-1}) o el C-S-H (970cm^{-1}), però en quantitats molt més petites que en el rest del les mostres. Les bandes de menor intensitat també se donen als carbonats (1648 i 1420cm^{-1}). Per tant, me

aventuro a decir que la adición de un alto contenido de PA, provoca una ralentización ostensible en el proceso de hidratación.

Si se observa la hidratación de las pastas a 28 días, figura 43, se puede dividir el efecto del pigmento amarillo en dos grupos, por un lado las pastas con 1-3% de pigmento y por el otro las que contienen 5-15%.

El comportamiento de las muestras con menor dosificación de PA, siguen mostrando un comportamiento análogo al de la pasta a 28 días con relación a/c 0.5 y sin aditivos. Algunas bandas se han desplazado ligeramente respecto a las pastas en edad de 7 días indicando que la hidratación se esta produciendo. Así las bandas de OH del 3440 y de C-S-H del 968 cm^{-1} se desplazan ligeramente hacia la izquierda, debido a que se estan hidratando los grupos de silicatos. La no presencia de etringita en la banda 620 cm^{-1} , indica la formación de monosulfato que aparece en intensidades que oscilan entre 1100 y 1170 cm^{-1} .

Las pastas con 5 y 15% de pigmento, muestran un proceso de hidratación diferente. Se estan hidratando pero a una velocidad mas lenta. Sin embargo, ya han aparecido los productos de hidratación, como son las bandas de portlandita en la banda 3643 cm^{-1} o la banda de etringita de 620 cm^{-1} . Estas fases suelen aparecer a edades mas tempranas. Por lo que se puede decir, que los pigmentos amarillos a grandes dosificaciones retrasan el proceso de hidratado de las pastas de cemento. Destacar que se observan bandas debidas al contenido de pigmento en el número de onda entre 1000 y 800 cm^{-1} .

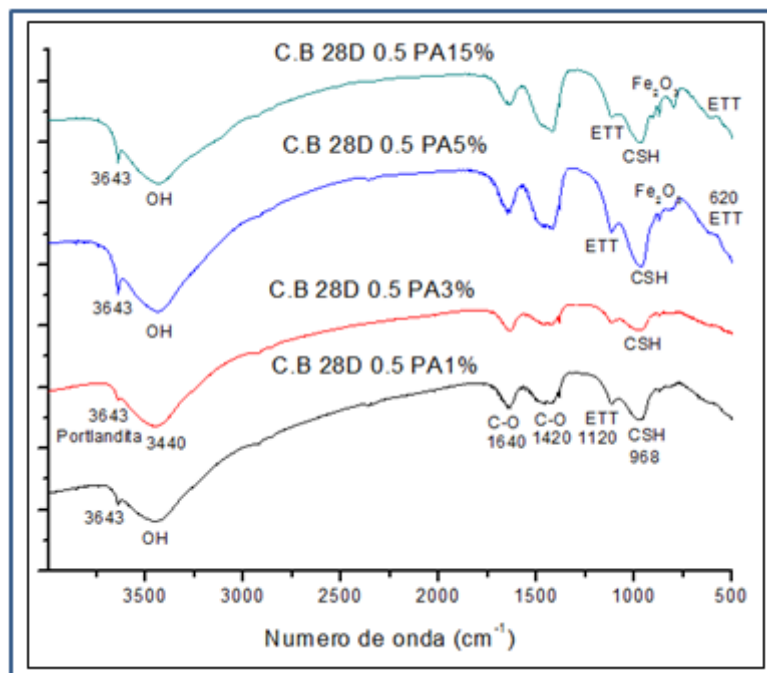


Figura 43 Espectros FTIR, debidos al análisis de pastas de C.B a 28D con a/c 0,5 y PA. Cada uno de los espectros refleja una dosificación de pigmento diferente, siendo de abajo hacia arriba, la debida al 1%, 3%, 5% y 15% de pigmento

Si se observan los espectros de las pastas a las que se les ha añadido SF, además de PA, con una relación menor de a/c (figura 44). Se puede determinar que con esta composición las 4 pastas, es decir, CEM.B con diferentes dosificaciones de PA (1%,3%,5% y 15%) , muestran un espectro similar. A pesar de que las bandas producidas entre las 1000-800 cm^{-1} , son debidas a los oxidos de hierro del PA en las pastas que contienen el 5 y el 15%, al haber mayor cantidad de pigmento, este se refleja en el espectro.

Al igual que en las pastas que contenian PV y SF, se observa la ausencia de etringita en el numero de onda 620 cm^{-1} . Corroborando que la adición de superfluidificante retrasa este proceso en la hidratación de las pastas.

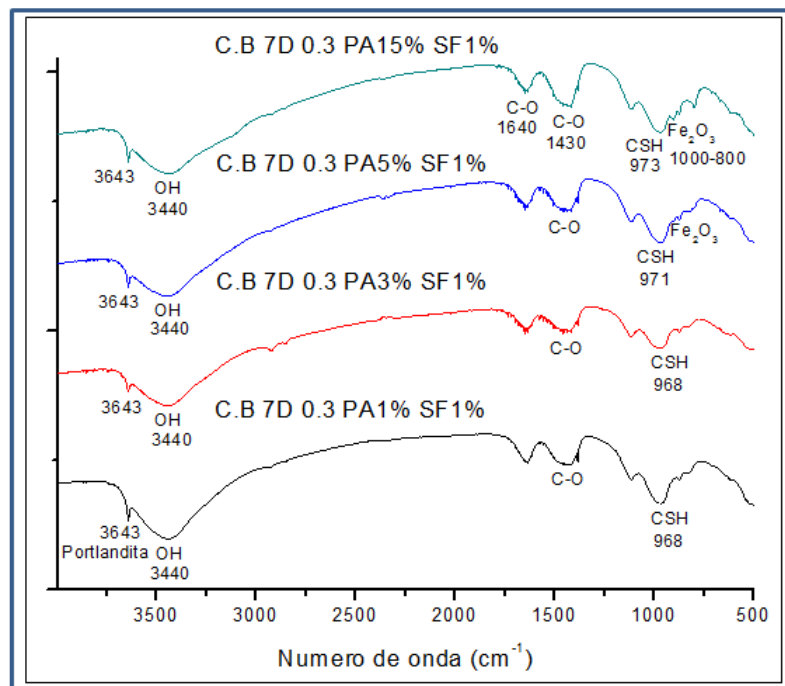


Figura 44 Espectros FTIR. Se muestran las pastas de C.B. a 7D con a/c 0,3 a las que se les ha añadido SF1% y dosificaciones de PA. Cada uno de los espectros refleja una pasta con una dosificación diferente de pigmento, siendo de abajo arriba, la primera contiene un 1% de PA y luego 3%, 5% y 15%

Si analizamos el resto de bandas, la banda a 1120 cm^{-1} será etringita, aunque en menor cantidad que la pasta base, puesto que no aparece en 620 cm^{-1} . La portlandita debida a los OH se refleja en 3643 cm^{-1} . El gel C-S-H aparece en torno a una intensidad de 970 cm^{-1} .

Por ultimo, las pastas con PA y SF al 1% muestran un comportamiento similar si las comparamos entre ellas. A diferencia de las pastas que contenian PA sin superfluidificante, que mostraban procesos de hidratación diferentes en función de la cantidad de pigmento añadida. Por ello, se puede decir que los pigmentos no han producido cambios en el proceso de hidratación de las pastas que contienen PA y un 1% de SF a edades de 7 días, ya que el SF ha contrarrestado la absorcion de agua de amasado producida por el PA. Con la salvedad de que a intensidades de 1000 a 800 cm^{-1} aparecen bandas debidas a los oxidos de hierro de los pigmentos en las pastas con 5 y 15% de colorante.

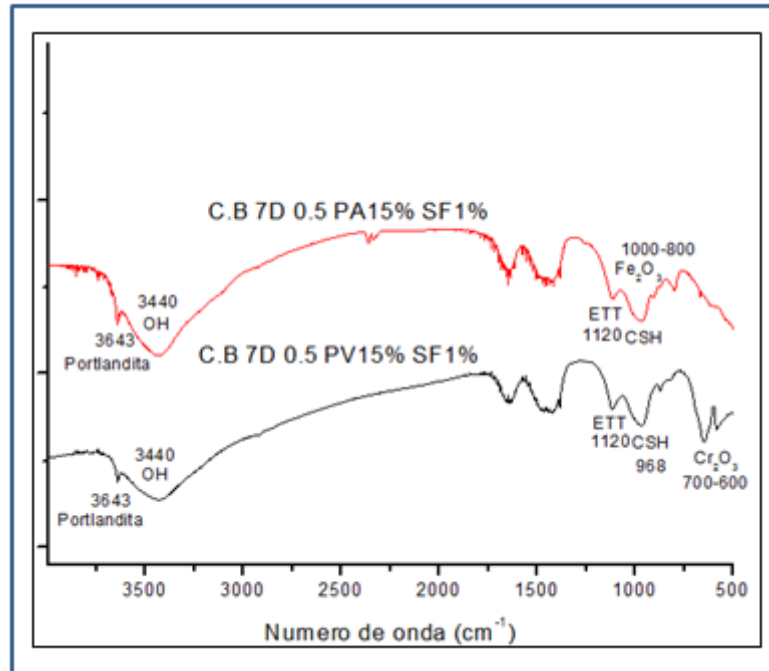


Figura 45 Espectros FTIR Cemento Blanco 28D A/C 0.3 y 0.5 SF1% y Dosificaciones Pigmento Amarillo y Verde 15%

En esta última, la 45, se muestran dos espectros infrarrojos en los que se representan dos pastas con 15% de dosificación de aditivo colorante, una de PV y la otra PA. Además, estas pastas tienen una relación a/c de 0,5 y un 1% de superfluidificante.

A pesar de la mayor cantidad de agua, se puede decir que en el proceso de hidratación no se observan cambios significativos en comparación con las pastas que tienen SF pero una relación a/c de 0,3. Los productos de hidratación reflejados, son los mismos que se han formado en las pastas anteriores, portlandita a 3643 cm⁻¹, carbonatos en las bandas reflejadas entre 1650 y 1420, etringita a una intensidad de 1120 cm⁻¹, como en el resto de pastas que contienen SF, no se observa la banda de etringita a 620 cm⁻¹ y gel C-S-H a 968.

Cada pasta muestra la banda característica del producto del que está formado su pigmento, el PV óxidos de cromo a 600 cm⁻¹ y el PA, óxidos de hierro a 1000-800 cm⁻¹

4.1.2 DRX

Con el fin de corroborar los resultados obtenidos por FTIR, se realiza un segundo ensayo de caracterización: mediante DRX.

En la figura 46, se exponen los resultados obtenidos para las diferentes dosificaciones a la edad de 28 días.

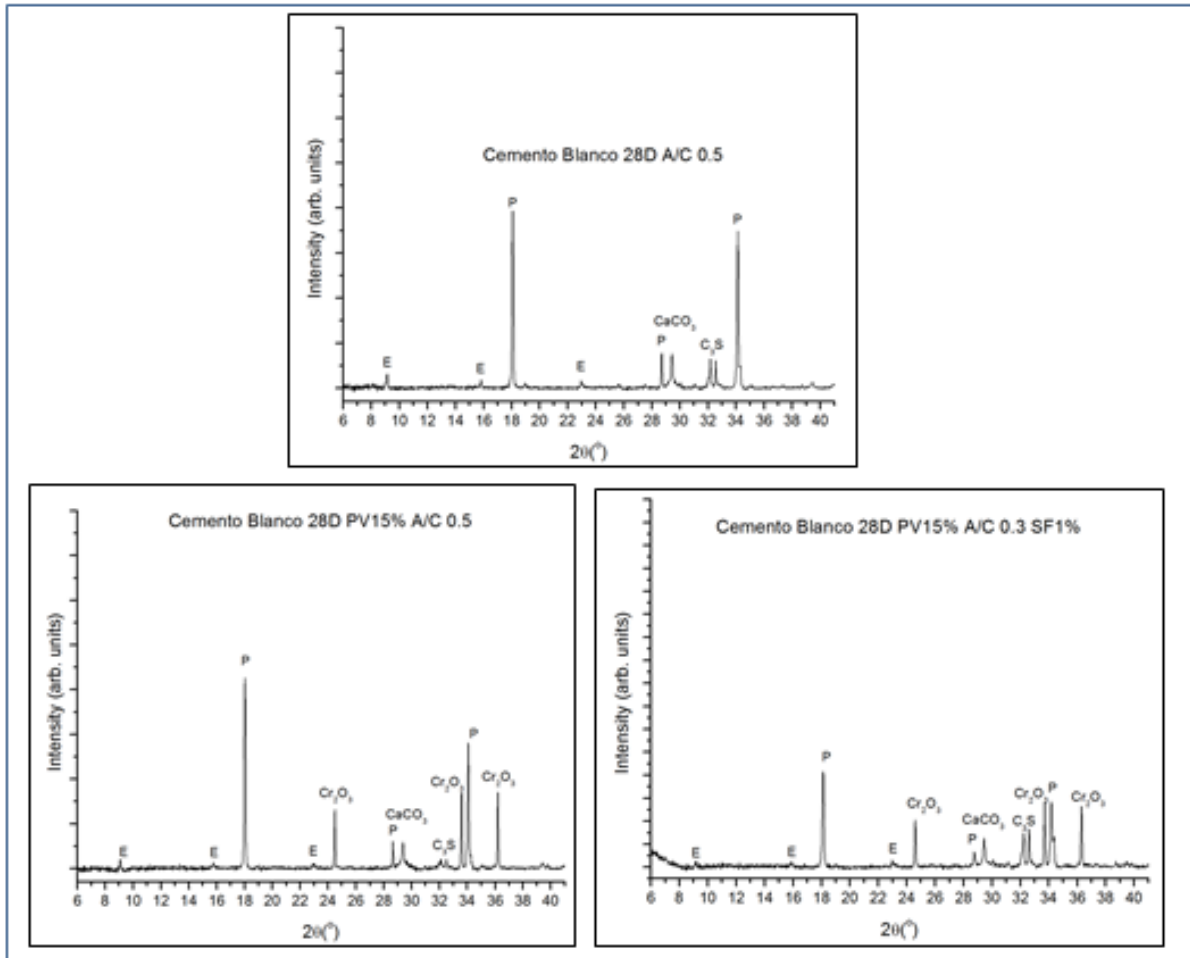


Figura 46 Difractogramas CEM.B con 15% PV a 28 días. La imagen superior refleja los resultados obtenidos para una pasta de C.B sin aditivos y a/c 0,5. En la esquina inferior izquierda, se muestra el difractograma para la pasta con 15% de PV con a/c 0,5 a 28 días. En la esquina inferior derecha, se muestra el difractograma de una pasta formada por C.B con 15% de PV con a/c 0.3 y 1% de SF a 28 días. (P= Portlandita; E=etringita, CaCO₃ carbonato cálcico)

Se confirman los resultados obtenidos por FTIR, existe una fuerte presencia de portlandita (P) en las muestras que no contienen superfluidificante, aunque en estas últimas también aparece como el compuesto más importante. ($2\theta=18^\circ$) en la banda intensa y a ($2\theta=34,25^\circ$) en la débil. La presencia de portlandita es menor en la muestra con SF ya que se ve una disminución de las difracciones debidas a la fase hidratada ($2\theta=18^\circ, 34,25^\circ$)

La etringita aparece en menor cantidad en las pastas con superfluidificante, confirmando que se retrasa su formación en el proceso de hidratación. También hay que destacar la presencia de

carbonato calcico que ha aparecido en todos los espectros obtenidos por FTIR. La presencia de carbonato dicalcico y tricalcico, que reflejan que el proceso de hidratación todavia continua. Destacar también la presencia de Oxidos de Cromo, debidad al pigmento verde en la parte intensa ($2\theta=24,50^\circ$) y ($2\theta=36,20^\circ$) en la débil.

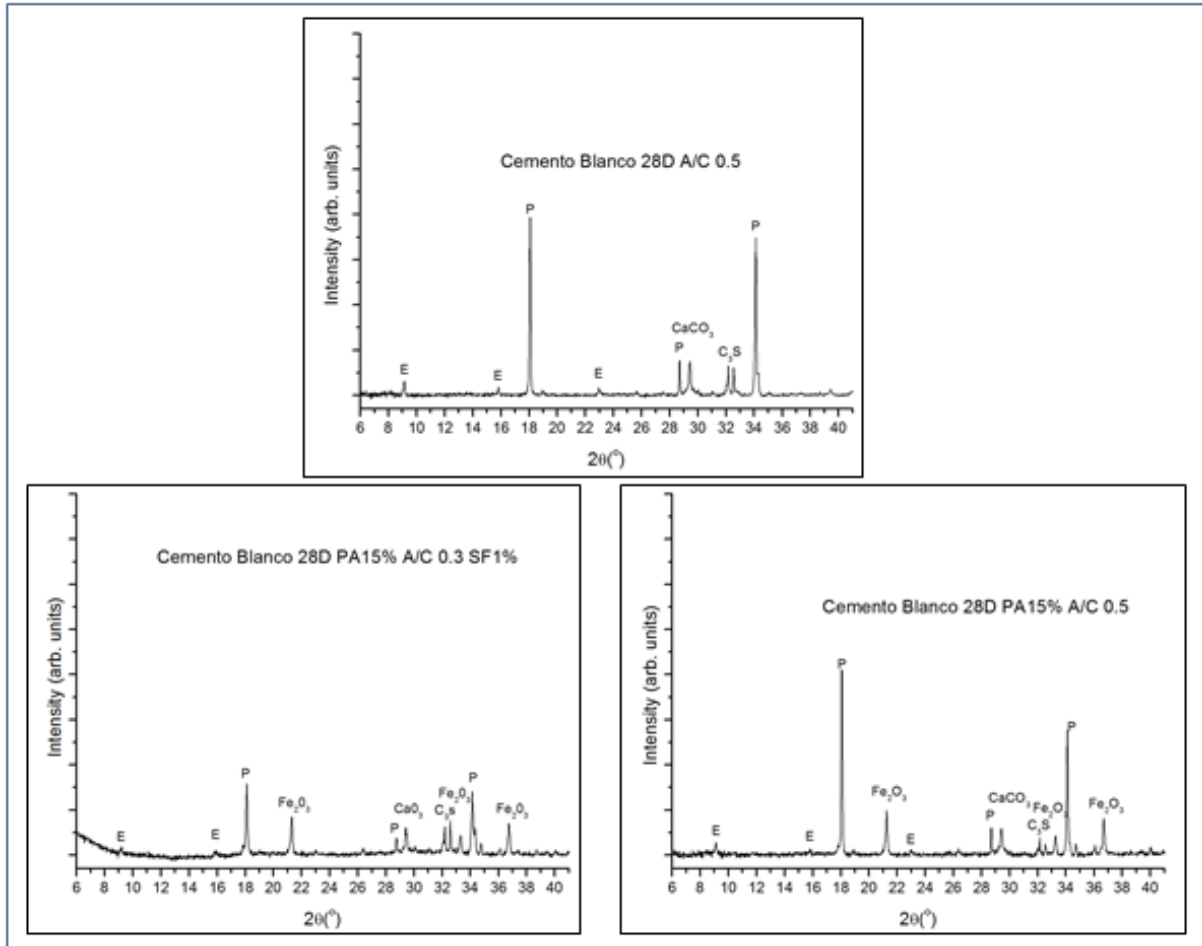


Figura 47 Difractogramas CEM.B con 15% PA a 28 días. La imagen superior refleja los resultados obtenidos para una pasta de C.B sin aditivos y a/c 0,5. En la esquina inferior izquierda, se muestra el difractograma para la pasta con 15% de PA con a/c 0,5 a 28 días. En la esquina inferior derecha, se muestra el difractograma de una pasta formada por C.B con 15% de PA con a/c 0.3 y 1% de SF a 28 días. (P= Portlandita; E=tringita, CaCO_3 carbonato cálcico)

En el caso del pigmento amarillo (figura 47), se obtienen los mismos resultados que en los difractogramas del pigmento verde, con la salvedad de que la fase que aparece debido al pigmento es el óxido férrico, parte intensa ($2\theta=21,50^\circ$) y ($2\theta=36,50^\circ$) en la débil. Destacar también la existencia de Carbonatos tricalcicos y dicalcicos, que indican que el proceso de hidratación todavia continua.

4.2 Estudio variación de las propiedades reológicas de las pastas

4.2.1 Determinación del tipo de fluido de las pastas de cemento

Tal y como se ha mencionado en el capítulo II estado del arte, existen dos tipos de fluidos, newtonianos y no newtonianos, habiendo en este último caso una amplia clasificación en función al comportamiento del material.

Mediante los ensayos que se muestran a continuación, llevados a cabo mediante el uso del reómetro RheoWin Haake, se quiere determinar a qué tipo de fluido se pueden asemejar las pastas de cemento estudiadas a lo largo de este estudio. Valiéndonos del denominado “METODO 2”, descrito en el apartado 3.2.2 “Análisis de las propiedades reológicas”.

Según A, Papo [10] las pastas de cemento blanco se comportan como fluidos viscoplasticos, que se ajustan al modelo de Bingham. Se verificará si esta afirmación es cierta, y al mismo tiempo se analizará si la adicción de los aditivos colorantes y superfluidificante, provoca algún cambio representativo en el comportamiento de las pastas como fluido.

Al mismo tiempo, también se determinará el valor de la tixotropía de las pastas, con el fin de determinar si el valor de esta tiene alguna relación con la variación de la tensión de cizalla de las pastas de cemento, de manera que pueda influir en la trabajabilidad. Ya que como se ha mencionado anteriormente cuanto mayor sea la tixotropía, supondrá la necesidad de un mayor nivel de energía para romper los flóculos. [42]

En la figura 48 se representa el primero de los ensayos realizados, corresponde a una pasta de cemento con a/c 0,5, para cada una de las pastas analizadas (están reflejadas en la tabla 9), se presentan 3 resultados, puesto que se busca una correlatividad en los resultados. En cada una de los resultados se representa que grado de ajuste muestra la pasta respecto del modelo de Bingham.

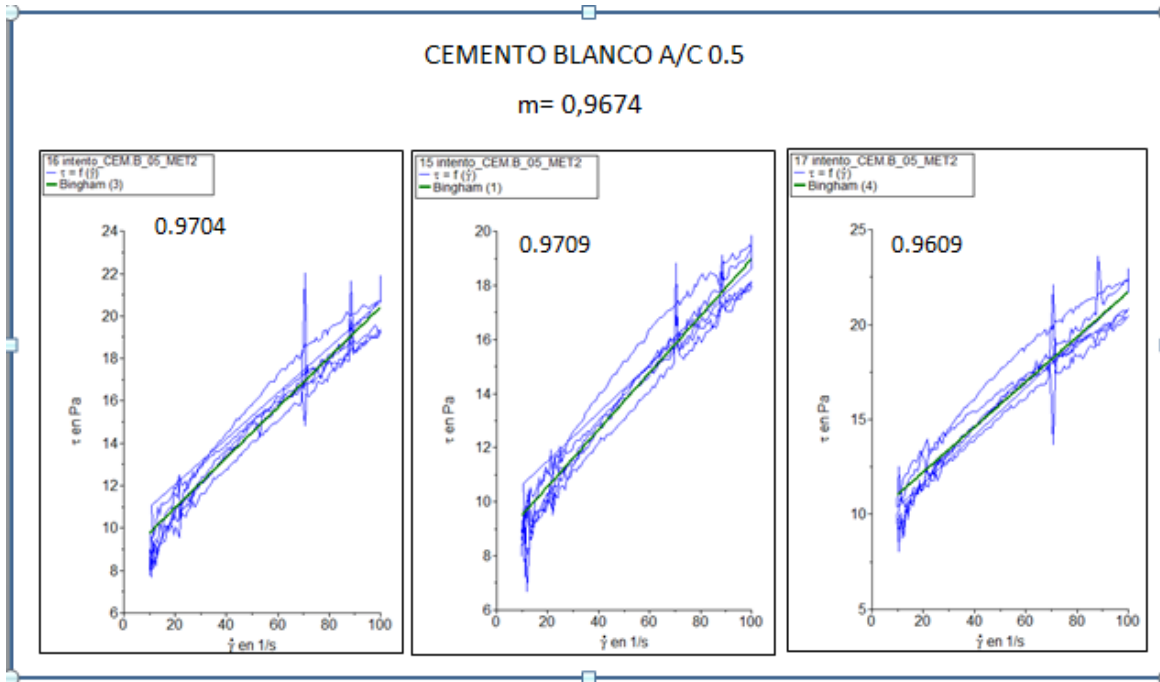


Figura 48 Representación ensayo a velocidad de cizalla variable, pasta de C.B con 0,5 a/c. En el eje de abscisas se representa la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) y en el eje de ordenadas se representa la tensión de cizalla (τ). Se indica en cada imagen, que grado de ajuste representa respecto al modelo de Bingham ($m =$ media de los 3 ajustes).

En base a los resultados obtenidos en la pasta de cemento blanco, se puede confirmar las afirmaciones que hacen diversos autores en relación al comportamiento viscoelástico de las pastas de cemento [10][42]. Puesto que en base a las medidas realizadas, se obtiene un ajuste respecto a un fluido de Bingham con una correlación media (m) de 0,9674.

También se observa que el valor de la tensión de cizalla inicial es de unos 10 pascales. Lo que nos indica la tensión que se le tiene que aplicar a la pasta para que se comporte como un fluido y no como un sólido.

En cuanto al valor de la tixotropía obtenido por medio del software de tratamiento de datos de RheoWin, analizando el “ciclo de histéresis” de los tres ensayos, se obtiene un valor de $75,48 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$

Los resultados obtenidos para la pasta de cemento blanco sin añadir aditivos, se toman como base, de manera que el resto de resultados se compararán respecto a los obtenidos.

En la figura 49, se representa el ajuste de la pasta de cemento a la que se le ha añadido, un 5% de pigmento verde con a/c 0,5, respecto al modelo de Bingham. Obteniendo una correlación media de 0,9524 sobre 1, confirmando que no afectará significativamente al parámetro de fluidez. Sin embargo, la tensión inicial de corte ha aumentado a 15 pascales, y la tixotropía ha aumentado considerablemente hasta $148,4 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$. Además los resultados de tensión de cizalla han aumentado, lo que puede suponer un descenso de la trabajabilidad.

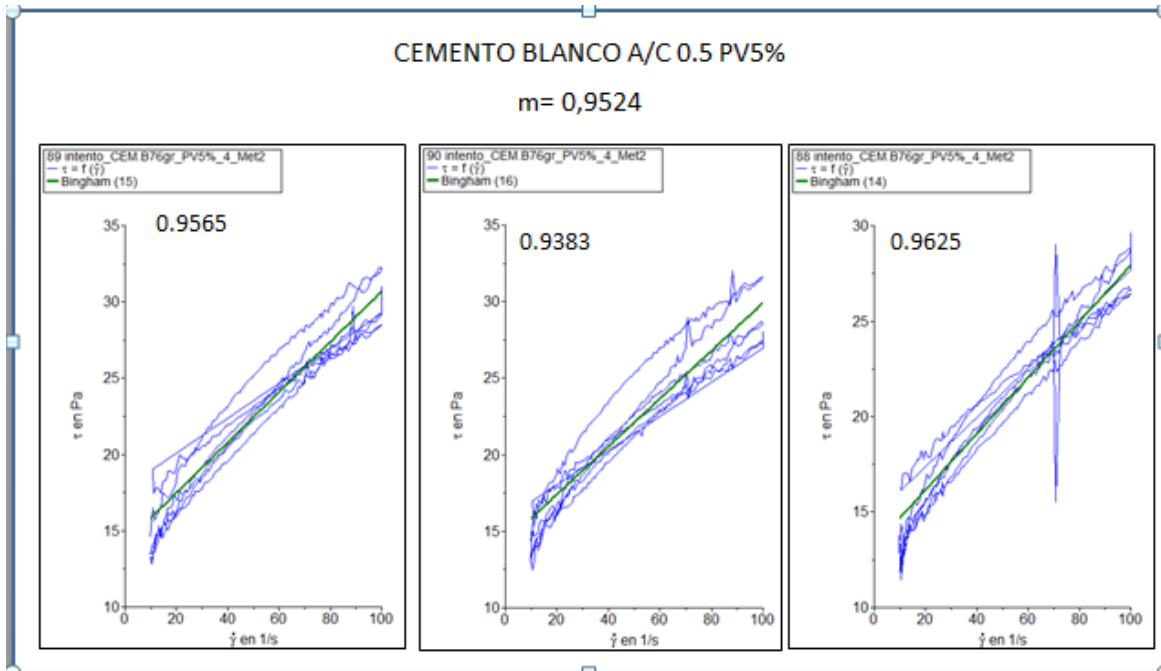


Figura 49 Representación ensayo a velocidad de cizalla variable, pasta de C.B con 0,5 a/c y 5%PV. En el eje de abscisas se representa la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) y en el eje de ordenadas se representa la tensión de cizalla (τ). Se indica en cada imagen, que grado de ajuste representa respecto al modelo de Bingham ($m =$ media de los 3 ajustes).

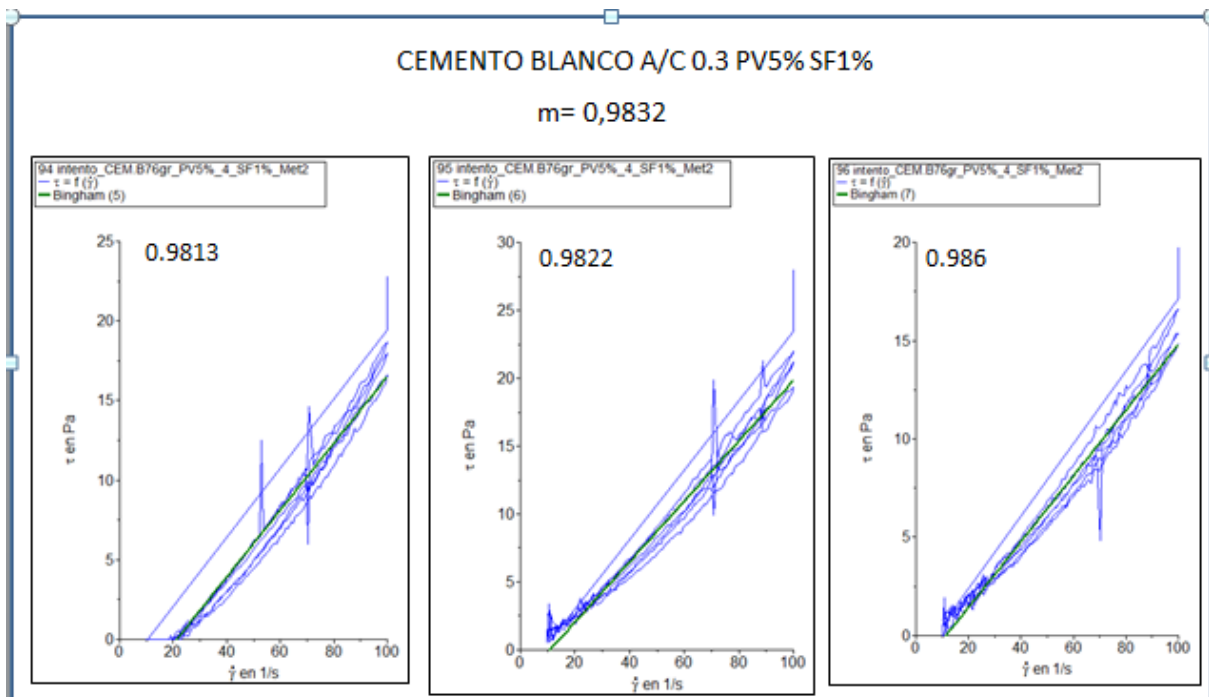


Figura 50 Representación ensayo a velocidad de cizalla variable, pasta de C.B con 0,3 a/c y 5%PV, a la que se le añade 1%SF. En el eje de abscisas se representa la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) y en el eje de ordenadas se representa la tensión de cizalla (τ). Se indica en cada imagen, que grado de ajuste representa respecto al modelo de Bingham ($m =$ media de los 3 ajustes).

La comparación del comportamiento de flujo con el modelo de Bingham, al añadir superfluidificante a la pasta de cemento y reducir la dosificación a/c a 0,3 (figura 50), da como resultado la correlatividad más alta. Obteniendo un valor medio de 0,9832 sobre 1. Lo cual significa, que la adición del superfluidificante supone un aumento de la correlación respecto al modelo Bingham que la pasta de cemento blanco sin aditivos.

La tixotropía por su parte nos da un valor de $96,55 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$. Esto supone que el superfluidificante no es capaz de contrarrestar las tensiones internas provocadas por el pigmento verde, pero aun así la energía necesaria para romper un flóculo agua cemento es menor que si no hubiese superfluidificante.

A continuación se analizan los resultados de la adicción de pigmento amarillo a la pasta de cemento blanco. Según Hyun Soo y Jae-Jong [18] , el pigmento amarillo (óxidos de hierro) produce mayor influencia en la reducción de la fluidez pastas de cemento que el pigmento verde.

Las curvas presentadas en la figura 51 muestran, a primera vista, que en cuanto a los valores de tensión de cizalla medidos, se corrobora que el pigmento amarillo influye más negativamente en la trabajabilidad. En comparación con el cemento blanco sin aditivos, los valores de tensión de cizalla a velocidades bajas como a velocidades máximas, es del orden de 3 veces mayor en las pastas que contienen pigmento amarillo. Sin embargo, la mezcla, sigue comportándose como un fluido no newtoniano y muestra una relación con el modelo de Bingham de 0,9463, siendo ligeramente menor si la comparamos con las pastas que contiene PV al 5% y a/c 0,5.

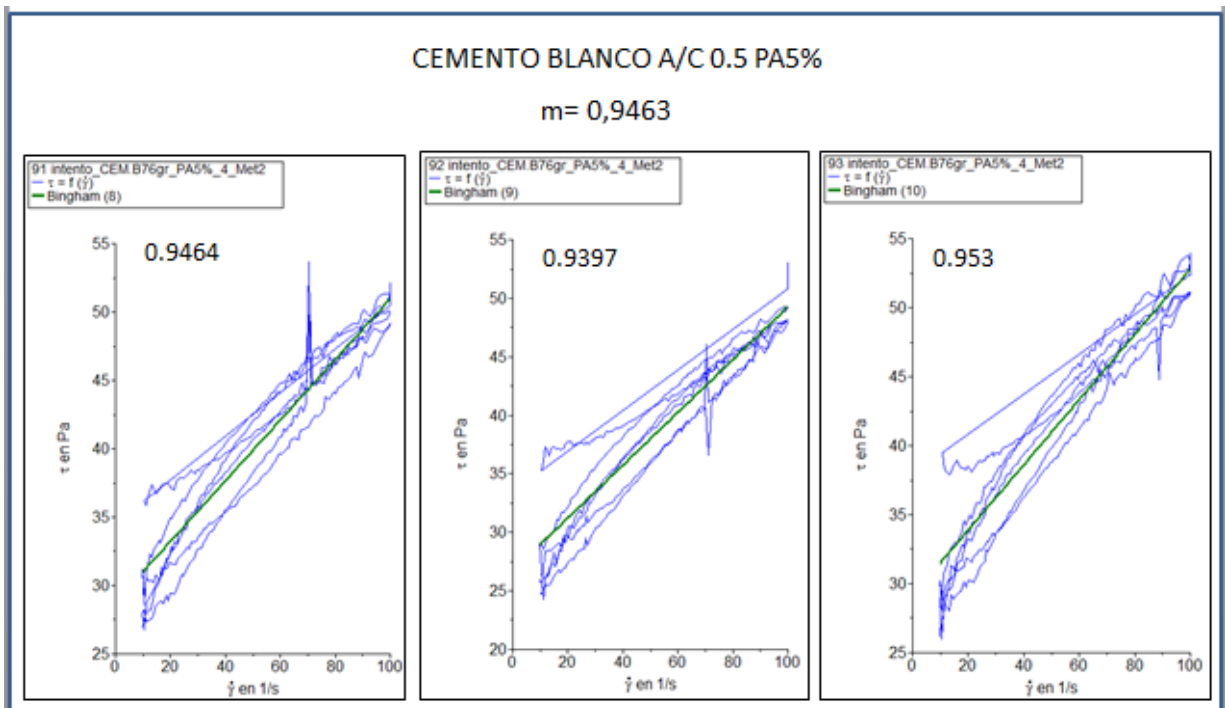


Figura 51 Representación ensayo a velocidad de cizalla variable, pasta de C.B con 0,5 a/c y 5%PA. En el eje de abscisas se representa la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) y en el eje de ordenadas se representa la tensión de cizalla (τ). Se indica en cada imagen, que grado de ajuste representa respecto al modelo de Bingham (m = media de los 3 ajustes).

En cuanto a la tixotropía, la tensión necesaria para romper las tensiones internas generadas, es de $161,8 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$, más del doble que las pastas base de cálculo.

Por último, en la figura 52, se muestran los resultados para las pastas de cemento con pigmentos amarillo y superfluidificante. El igual que en las pastas con PV, la adición del SF, provoca una considerable reducción en la tensión de cizalla medida en función de la velocidad, sobre todo a velocidades iniciales, mostrando valores muy cercanos a 0 Pa. La pasta, muestra un comportamiento fluido, que se muestra una correlación de 0,9977 sobre 1 respecto del modelo de Bingham. Demostrando que, unido a los resultados obtenidos para las pastas de cemento verde, que al añadir SF a las pastas, aumenta la correlación respecto al modelo de Bingham.

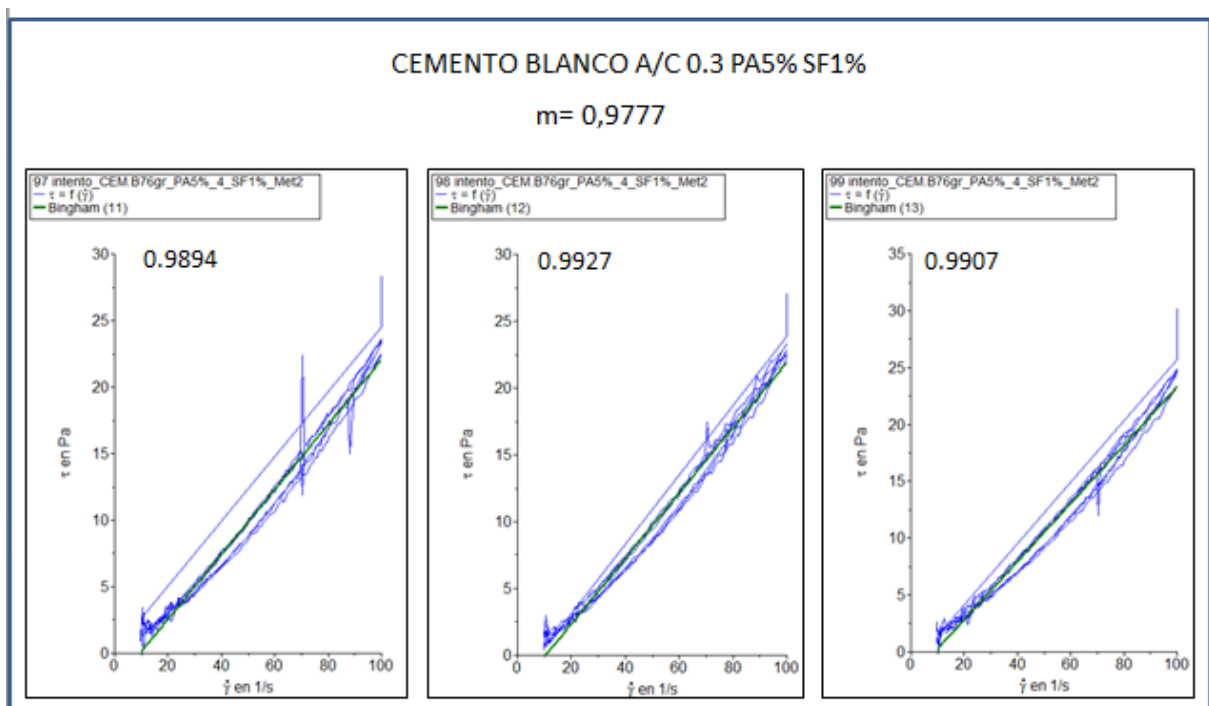


Figura 52 Representación ensayo a velocidad de cizalla variable, pasta de C.B con 0,3 a/c y 5%PA, son SF al 1%. En el eje de abscisas se representa la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) y en el eje de ordenadas se representa la tensión de cizalla (τ). Se indica en cada imagen, que grado de ajuste representa respecto al modelo de Bingham ($m =$ media de los 3 ajustes).

El valor tixotrópico de esta pasta es de $102,32 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$. Lo que confirma que el superfluidificante muestra provoca la dispersión de las partículas del cemento, disminuyendo las tensiones internas que se producen debido a los aditivos colorantes.

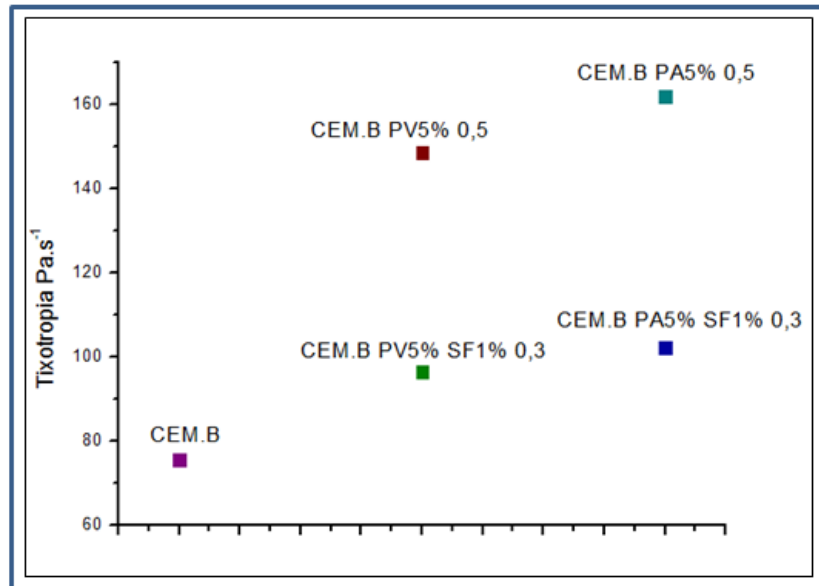


Figura 53 Representación del valor tixotrópico de las pastas de CEM.B. Se muestran la pasta base de CEM.B y pastas con 5% PA o PV relación a/c 0,3 0 0,5 en función de si llevan SF.

En la figura 53 se representan los valores tixotrópicos de cada una de las pastas. Se puede ver, que por la adicción de pigmentos las tensiones internas aumentan aunque se le añada superfluidificante a la pasta. Por otro lado, el pigmento amarillo muestra un mayor de tensión interna entre partículas. Se observa como la adición de SF disminuye la tixotropía de las pastas.

4.2.2 Análisis de la Influencia del uso de Pigmentos Colorantes y Superfluidificantes en la trabajabilidad de las pastas de cemento blanco

En este apartado se evaluará como afecta la suma de los aditivos colorantes y superfluidificantes a la tensión de corte y viscosidad aparente de las pastas, y por consecuencia a la trabajabilidad. Para determinar estos parámetros, se estudiarán las pastas mencionadas en la tabla 6, a una velocidad de cizalla constante, durante un tiempo de ensayo de unos 30 minutos por pasta de cemento blanco.

El paso inicial para determinar a qué nivel afecta a las propiedades reológicas de las pastas el uso de aditivos, será analizar las pastas que se van a utilizar como base de cálculo, en este caso, un cemento Portland y cemento blanco con una relación a/c 0,5. Al mismo tiempo también se prepara una pasta de cemento blanco a la que se le añade un 1% de superfluidificante con una relación a/c de 0,3(Figura 54)

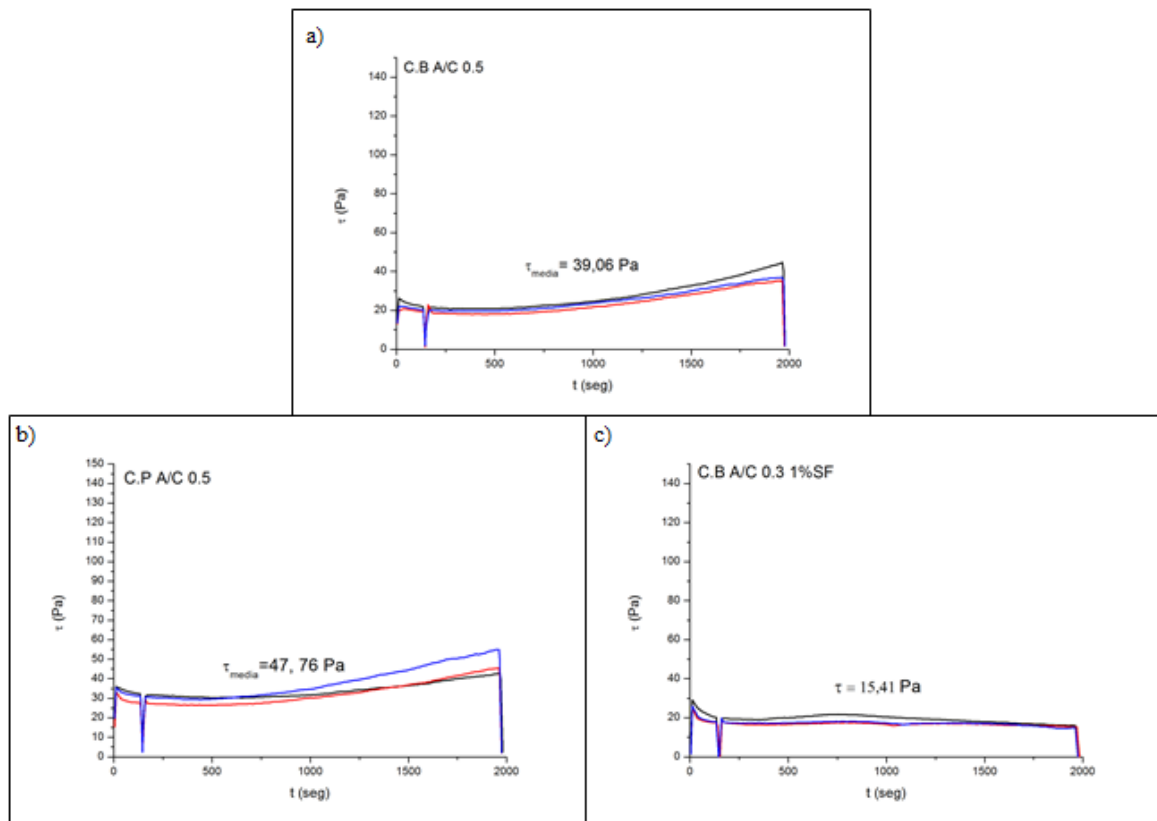


Figura 54 Tensión de cizalla, pasta base de análisis. a) C.B con a/c 0,5 b) C.P con a/c 0,5 c) C.B con a/c 0,3 y SF 1%. Eje abscisas tiempo (t) y eje de coordenadas tensión de cizalla (τ). Encima de las curvas se representa el valor medio de tensión de cizalla obtenido al finalizar el ensayo.

En la figura 54 se muestran las curvas obtenidas para el CB el CP y el CB con 1%SF, habiendo en cada grafica las 3 curvas realizadas en cada caso para comprobar la reproducibilidad de los resultados. Mientras que en la figura 55, se representa la modificación de la viscosidad aparente en el tiempo para las pastas de CB y de CB con 1%SF.

En primer lugar, en la figura 54, se observa una clara diferencia en el comportamiento de las pastas, cuando se añade SF, la tensión de cizalla es menor. Las pastas que no contienen aditivos, sufren un aumento de cizalla en el tiempo, siendo los valores finales más del doble en la medición de la tensión de cizalla.

En la figura 55, se observa que la viscosidad aparente de la pasta de cemento sin aditivos, aumenta a lo largo del ensayo, mientras que la pasta con SF, se mantendrá constante o incluso disminuirá un poco.

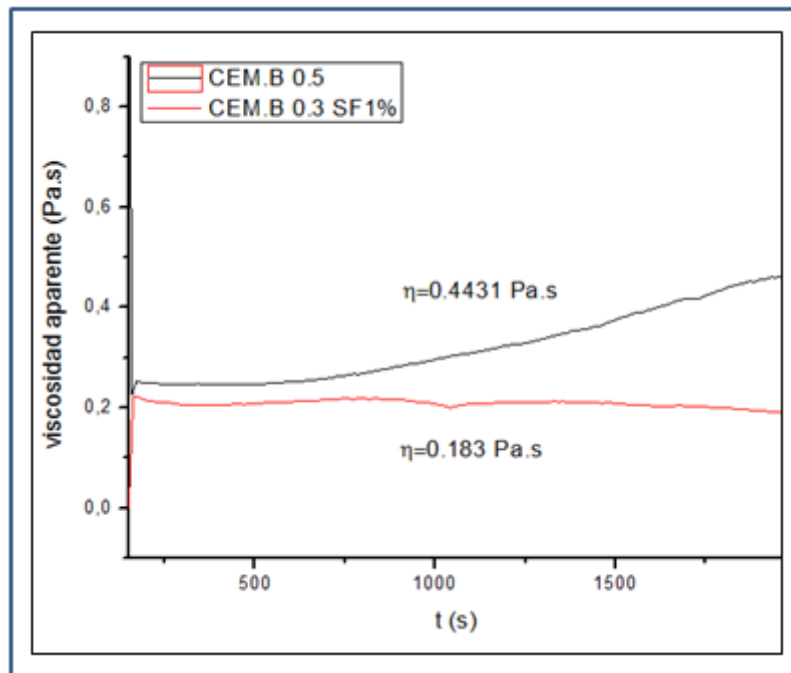


Figura 55 Viscosidad aparente, pastas base de análisis. Pasta C.B a/c 0,5 y C.B a/c 0,3 con 1%SF. Eje abscisas tiempo (t) y eje de coordenadas viscosidad aparente (Pa.s). Encima de las curvas se representa el valor medio de viscosidad aparente al finalizar el ensayo.

Por lo tanto, las pastas sin aditivos, verán su trabajabilidad disminuida según pase el tiempo, esto puede deberse a que, como se ha mencionado en el capítulo II, mientras se está llevando el ensayo, la pasta comienza a fraguar. Esto no quiere decir que la pasta a la que se le ha añadido superfluidificante, no comience a fraguar, de hecho, el inicio de fraguado se producirá a un tiempo parecido al de las otras pastas, ya que los aditivos superfluidificantes, no afectan al proceso de fraguado. Sin embargo, lo que si hacen los aditivos es aumentar la trabajabilidad de las pastas de cemento, puesto que afectan a las partículas del cemento, generando fuerzas de repulsión entre ellas, lo que hace disminuir la tensión interna de las moléculas de cemento, volviendo la pasta más fluida y por lo tanto más trabajable.

En principio también se observa que la tensión de cizalla y la viscosidad aparente muestran un relación proporcional, cuando una sube la otra también lo hará y viceversa.

En las figuras 56 y 57, se muestran las pastas de cemento con relación a/c 0,5 a las que se les añaden diferentes dosificaciones de PV para ver cómo afecta a las propiedades reológicas. De nuevo se han obtenido las curvas correspondientes a la variación de tensión de corte (figura 56) y la viscosidad aparente (figura 57), dependientes del tiempo.

Analizando los valores de tensi3n de cizalla obtenidos, se puede determinar que a dosificaciones menores del 6% [17], el comportamiento no difiere mucho del de la pasta base, oscilando los valores entre 35 – 44 Pa, cuando el valor del Cemento blanco es de 40 Pa. Sin embargo, con dosificaciones mayores, la tensi3n de cizalla aumenta a mayores niveles. Esto seguramente se deber1, a que a grandes dosificaciones de pigmentos colorantes, puede ser necesario un aumento en la relaci3n agua cemento para mantener las condiciones de fluidez de las pastas. [17]

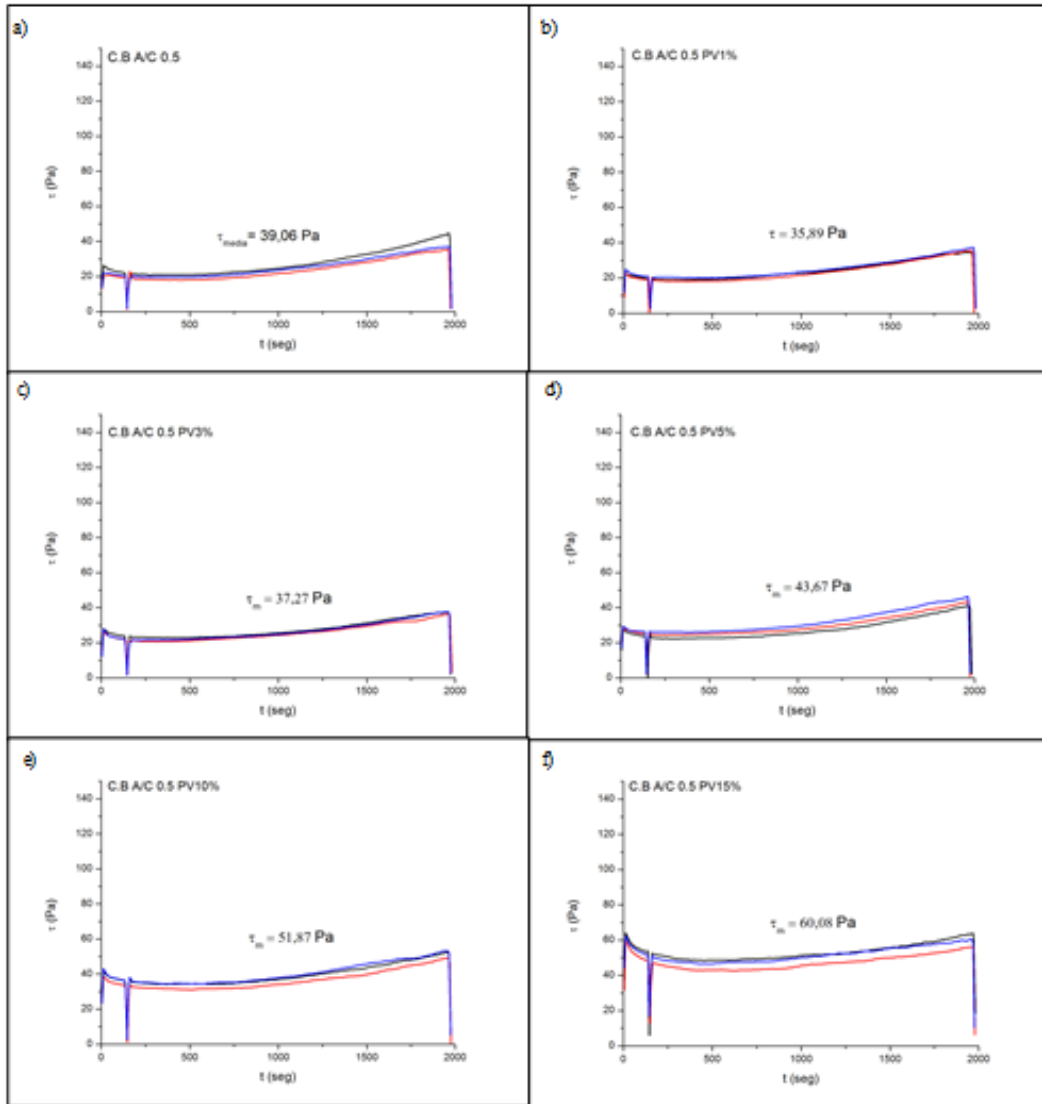


Figura 56 Tensi3n de cizalla, pasta PV. a) C.B con a/c 0,5 b) C.B con a/c 0,5 PV1% c) C.B con a/c 0,5 PV3% d) C.B con a/c 0,5 PV5% e) C.B con a/c 0,5 PV10% f) C.B con a/c 0,5 PV15%. Eje abscisas tiempo (t) y eje de coordenadas tensi3n de cizalla (τ). Encima de las curvas se representa el valor medio de tensi3n de cizalla obtenido al finalizar el ensayo.

En cuanto a la viscosidad, el efecto de los aditivos es semejante al producido en la tensión de cizalla. Si se tienen en cuenta que el valor obtenido en el ensayo realizado al cemento blanco, ha sido de 0,44 Pa.s , observamos que para dosificaciones de 1% y 3% se obtienen valores análogos. En este caso, la diferencia comienza a verse marcada a partir del 5% de dosificación. En resumen, la adición de pigmento verde a una pasta de cemento con una relación a/c de 0,5 no causa cambios significativos en dosificaciones bajas (1% y 3%), muestran una pequeña disminución de la viscosidad con dosificaciones medias y una gran influencia en dosificaciones altas (10-15%). Como resultado se da una pérdida de fluidez, siendo la causa fundamental más plausible, que los pigmentos absorban parte del agua de amasado y debido a ello el fluido se vuelva menos trabajable.

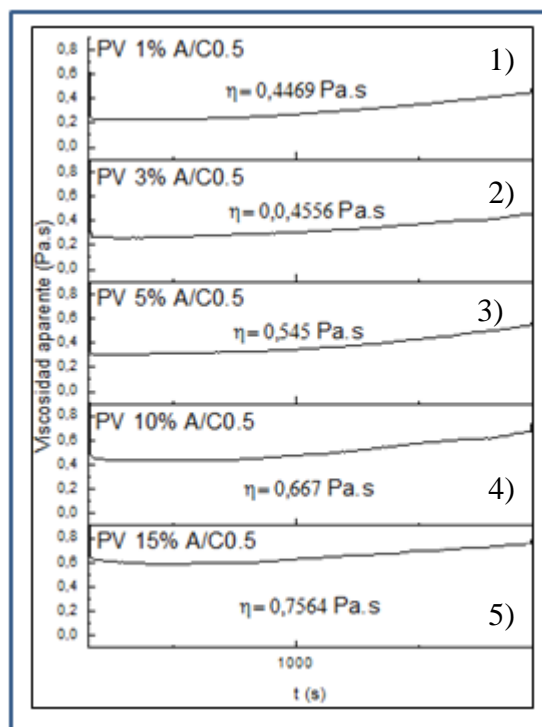


Figura 57 Viscosidad aparente, pastas PV y a/c 0,5. 1) C.B con a/c 0,5 PV1% 2) C.B con a/c 0,5 PV3% 3) C.B con a/c 0,5 PV5% 4) C.B con a/c 0,5 PV10% 5) C.B con a/c 0,5 PV15%. Eje abscisas tiempo (t) y eje de coordenadas viscosidad aparente (Pa.s). Encima de las curvas se representa el valor medio de viscosidad aparente al finalizar el ensayo.

A continuaci3n, se estudia, como afecta la adici3n del pigmento amarillo. Al igual que con el PV, los resultados de los ensayos muestran claramente la influencia que genera la variaci3n de la cantidad de pigmento. Siendo en este caso, bastante llamativo.

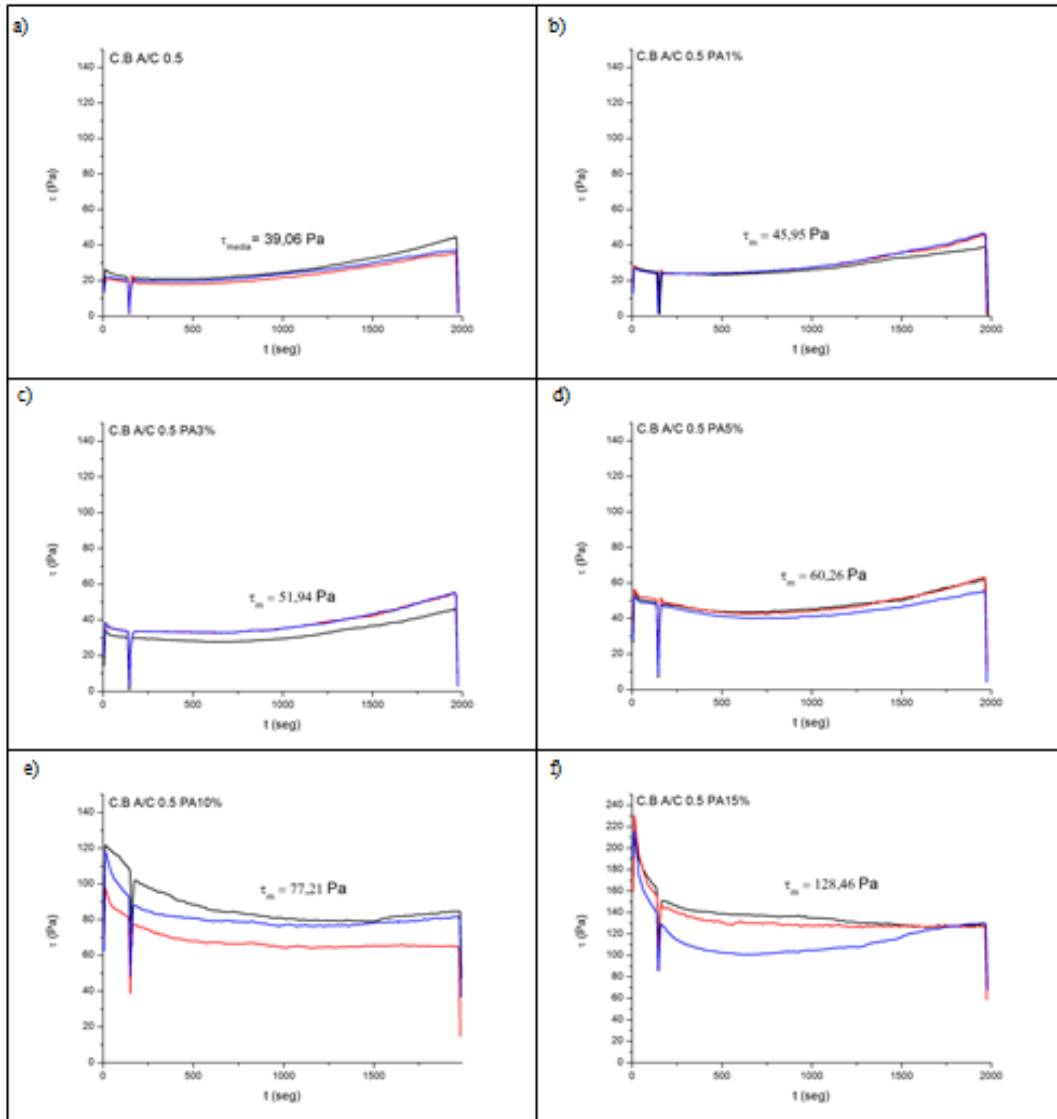


Figura 58 Tensi3n de cizalla, PA. a) C.B con a/c 0,5 b) C.B con a/c 0,5 PA1% c) C.B con a/c 0,5 PA3% d) C.B con a/c 0,5 PA5% e) C.B con a/c 0,5 PA10% f) C.B con a/c 0,5 PA15%. Eje abscisas tiempo (t) y eje de coordenadas tensi3n de cizalla (τ). Encima de las curvas se representa el valor medio de tensi3n de cizalla obtenido al finalizar el ensayo.

Destacar tambi3n, que durante el proceso de amasado, las pastas con 10 y 15% de pigmento mostraban una fluidez muy reducida. Las pastas analizadas hasta ahora, tanto sin aditivos, como con pigmento verde en todas sus dosificaciones y las de pigmento amarillo con cantidades de pigmento de 1,3 y 5%, mostraban consistencia liquida y fluían con facilidad. Las pastas con 10 y 15% de PA por el contrario, a la hora de ser amasadas mostraron un comportamiento mucho m3s consistente y aun teniendo consistencia viscosa, la fluidez era mucho menor.

Analizando los valores obtenidos (figura 58 y figura 59), las pastas con 1,3 y 5% de pigmento amarillo muestran un comportamiento similar al del cemento blanco, es decir tanto la tensi3n de cizalla como la viscosidad aparente aumentan en funci3n del paso del tiempo. Aunque hay que

señalar que incluso con un contenido del 1% de pigmento, las pastas ya muestran menor trabajabilidad que la pasta base (C.B a/c 0,5).

En cuanto a las pastas con grandes cantidades de aditivo, el comportamiento y la trabajabilidad son completamente diferentes. Ya que en estos dos casos, la tensión de cizalla inicial y la viscosidad máximas se dan al comienzo del ensayo y después se mantienen más o menos lineales. La razón principal de esta diferencia, podría ser la absorción de agua por parte del pigmento. La falta de agua que sufre la pasta, reduce la trabajabilidad en fases iniciales y se mantienen estables los valores de viscosidad y cizalla.

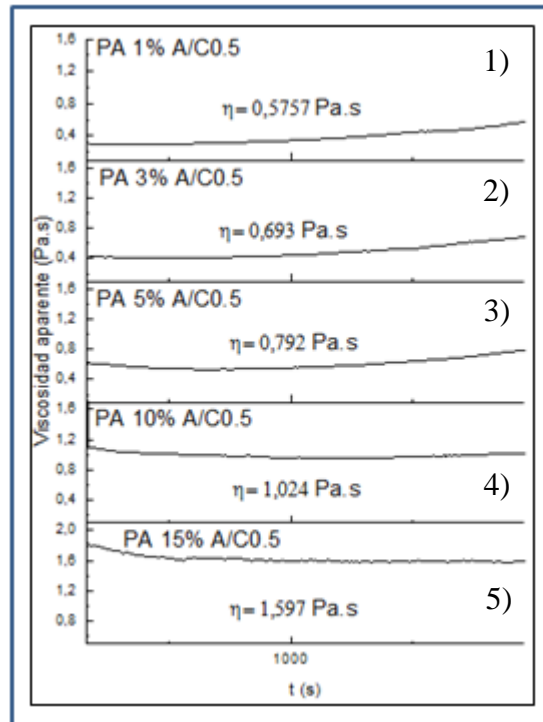


Figura 59 Viscosidad aparente, pastas PA y a/c 0,5. 1) C.B con a/c 0,5 PA1% 2) C.B con a/c 0,5 PA2% 3) C.B con a/c 0,5 PA5% 4) C.B con a/c 0,5 PA10% 5) C.B con a/c 0,5 PA15%. Eje abscisas tiempo (t) y eje de coordenadas viscosidad aparente (Pa.s). Encima de las curvas se representa el valor medio de viscosidad aparente al finalizar el ensayo.

El hecho de que el pigmento amarillo afecte en mayor manera a la trabajabilidad de las pastas comparándolo con el pigmento verde, tiene que ser exclusivamente debido a la composición de los aditivos colorantes. Tal y como señalan, Hyun Soo y Jae-Jong [18] la forma de los cristales en forma de aguja de las moléculas de hierro son la causa principal de este comportamiento. Para conseguir mayor trabajabilidad con este tipo de pigmento la solución inmediata podría ser aumentar la relación agua cemento.

Por último, a las pastas que contienen las diferentes adiciones de pigmentos se les añade un 1% de superfluidificante para ver cómo se comportan, puesto que en teoría tendrán una trabajabilidad mayor.

En la figura 60, se representan las curvas con SF1% y a/c 0,5. Se representan las pastas con 15% de pigmento, tanto verde como amarillo. Estas pastas muestran una trabajabilidad muchísimo mayor, tanto que al analizar las pastas se obtienen resultado de cizalla más de 40 veces menores

que las de las muestras base y 10 veces menores que la muestra de cemento blanco con relación a/c 0.3 y el 1% se superfluidificante. Visto el resultado, se puede concluir que las pastas tienen una fluidez muy alta. Por ello, no se analizan el resto de pastas con esta composición y se opta por reducir la cantidad de agua, para ver cómo se comportan las pastas bajo estas nuevas condiciones.

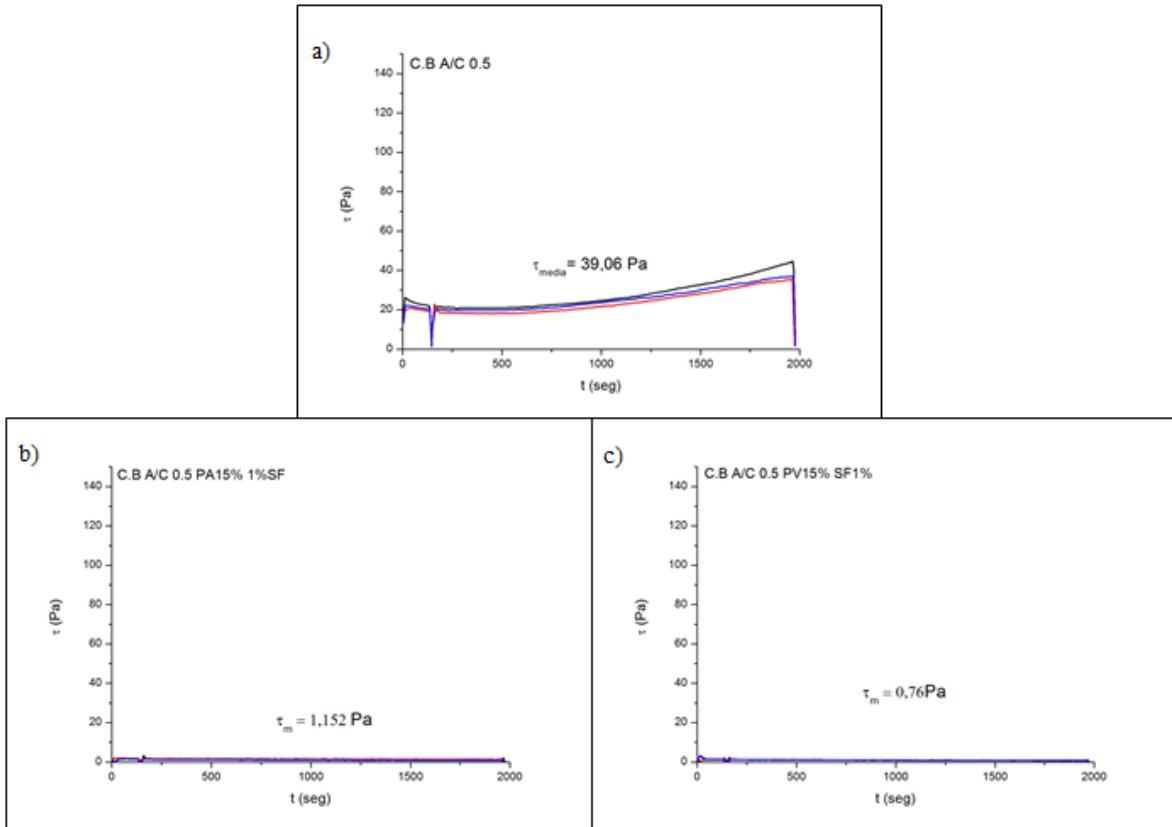


Figura 60 Tensión de cizalla, pastas SF1% a/c 0,5. a) C.B con a/c 0,5 b) C.B con a/c 0,5 PA15% SF1% c) C.B con a/c 0,5 PV15% SF1%. Eje abscisas tiempo (t) y eje de coordenadas tensión de cizalla (τ). Encima de las curvas se representa el valor medio de tensión de cizalla obtenido al finalizar el ensayo

Se reduce la relación a/c a 0,3. En las figuras 61 y 62, se muestran los resultados de los sistemas a los que se les ha añadido PV y 1%SF. La primera observación que se puede hacer, es que el comportamiento es diferente al de las pasta de cemento blanco sin aditivos (Figura 61 a). Si la comparamos con la pasta de cemento a la que se le añadió el superfluidificante (figura 54), se puede decir que el comportamiento es homólogo.

En cuanto a la medición de parámetros reológicos, con el paso de tiempo se produce una reducción tanto de la tensión de cizalla como de la viscosidad, esto concuerda con las características que se le presuponen a un aditivo superfluidificante. Es decir, que la suma de estos aditivos, provocan una mayor trabajabilidad aunque se reduzca la cantidad de agua.

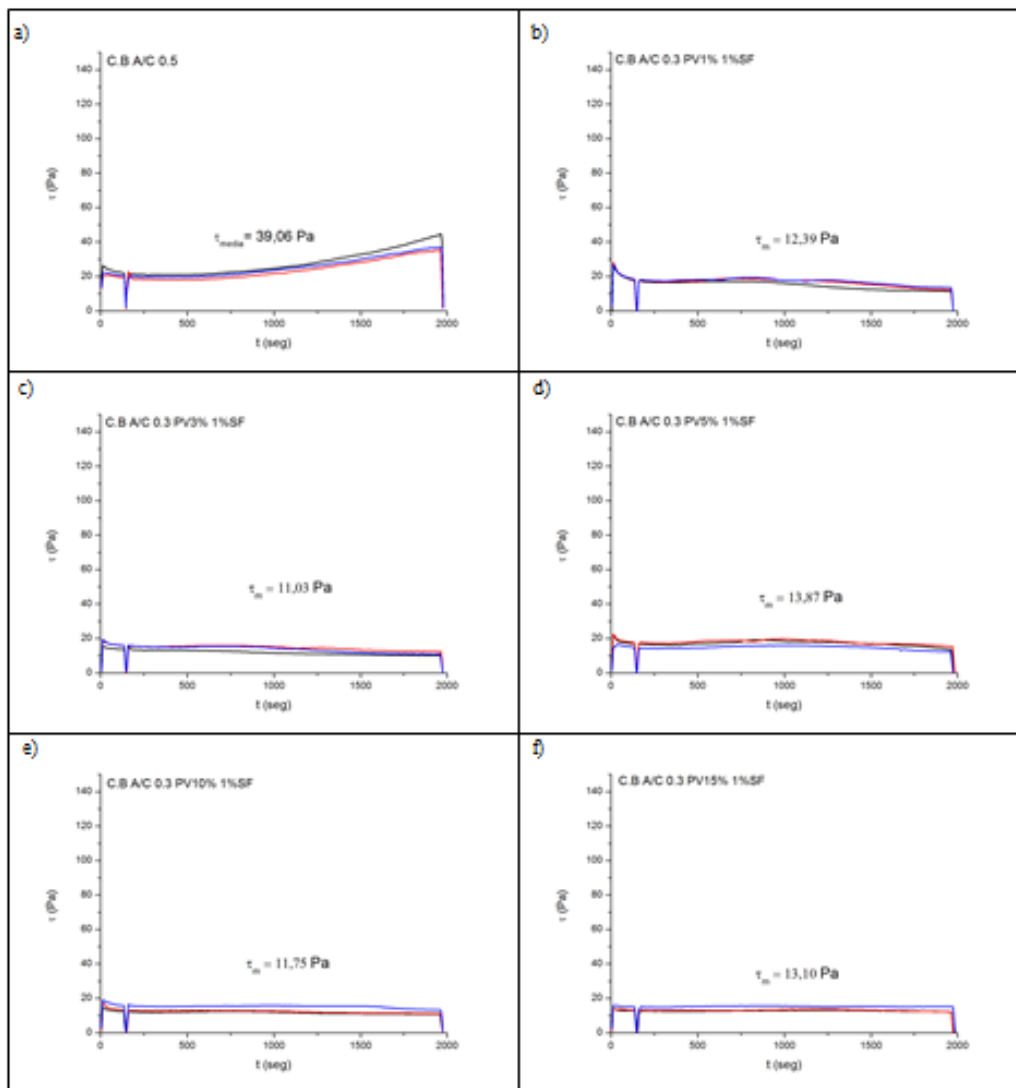


Figura 61 Tensión de cizalla, PV SF1%. a) C.B con a/c 0,5 b) C.B con a/c 0,3 PV1% SF c) C.B con a/c 0,3 PV3%SF d) C.B con a/c 0,3 PV5% SF e) C.B con a/c 0,3 PV10% SF f) C.B con a/c 0,3 PV15% SF. Eje abscisas tiempo (t) y eje de coordenadas tensión de cizalla (τ). Encima de las curvas se representa el valor medio de tensión de cizalla obtenido al finalizar el ensayo

Comparando las muestras de PV con y sin SF, se puede destacar que al añadir el reductor de agua, una mayor dosificación de pigmento no supone un aumento “lineal” de los valores medidos. Según los visto hasta ahora, a mayor cantidad de pigmento, mayor tensión de corte y mayor viscosidad aparente. Pero al añadir superfluidificante, la pasta con un 1% de pigmento

muestra mayor tensión de cizalla que la pasta que contiene un 10%. El sistema con el 15% muestra valores mayores que la del 10% de PV pero menores a los mostrados por la pasta del 5%.

Esto se debe a que el efecto producido por el superfluidificante anula o supera el efecto que pueda tener el PV. La diferencia entre los valores obtenidos oscila entre 11,03 y 13,87 Pascales, por lo que se podría considerar que todas las pastas con PV y superfluidificante al 1% muestran la misma trabajabilidad.

En resumen, al añadir superfluidificante, las pastas independientemente de la cantidad de pigmento, muestran la misma trabajabilidad. Demostrando que la influencia que tiene el SF es mayor que la de los pigmentos.

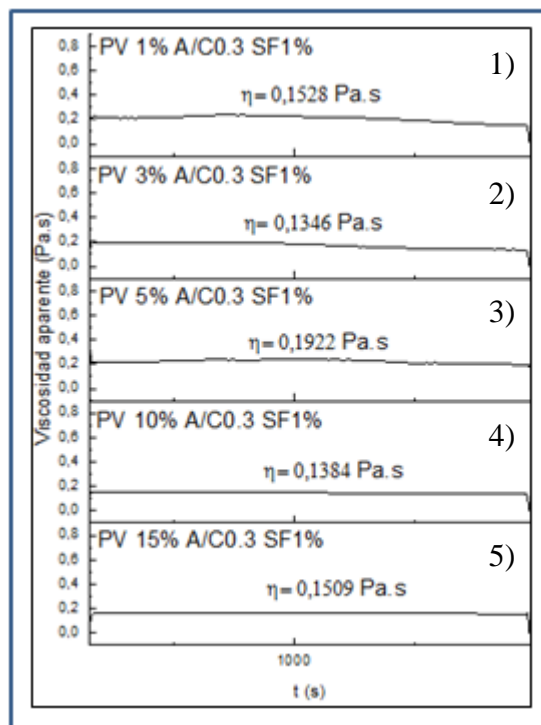


Figura 62 Viscosidad aparente, pastas PV y SF1%. 1) C.B con a/c 0,3 PV1% SF 2) C.B con a/c 0,3 PV3% SF 3) C.B con a/c 0,3 PV5% SF 4) C.B con a/c 0,3 PV10% SF 5) C.B con a/c 0,3 PV15% SF. Eje abscisas tiempo (t) y eje de coordenadas viscosidad aparente (Pa.s). Encima de las curvas se representa el valor medio de viscosidad aparente al finalizar el ensayo

En caso de analizar el comportamiento del PA junto con el SF (figura 63), con dosificaciones del 1 al 10% se puede considerar que ocurre igual que con las pastas que contienen PV y SF, aunque la muestra del 10% estarí un poco en el límite y se podrí considerar que la tensi3n de cizalla y las viscosidad aparente más que disminuir en el tiempo se mantendrían constantes.

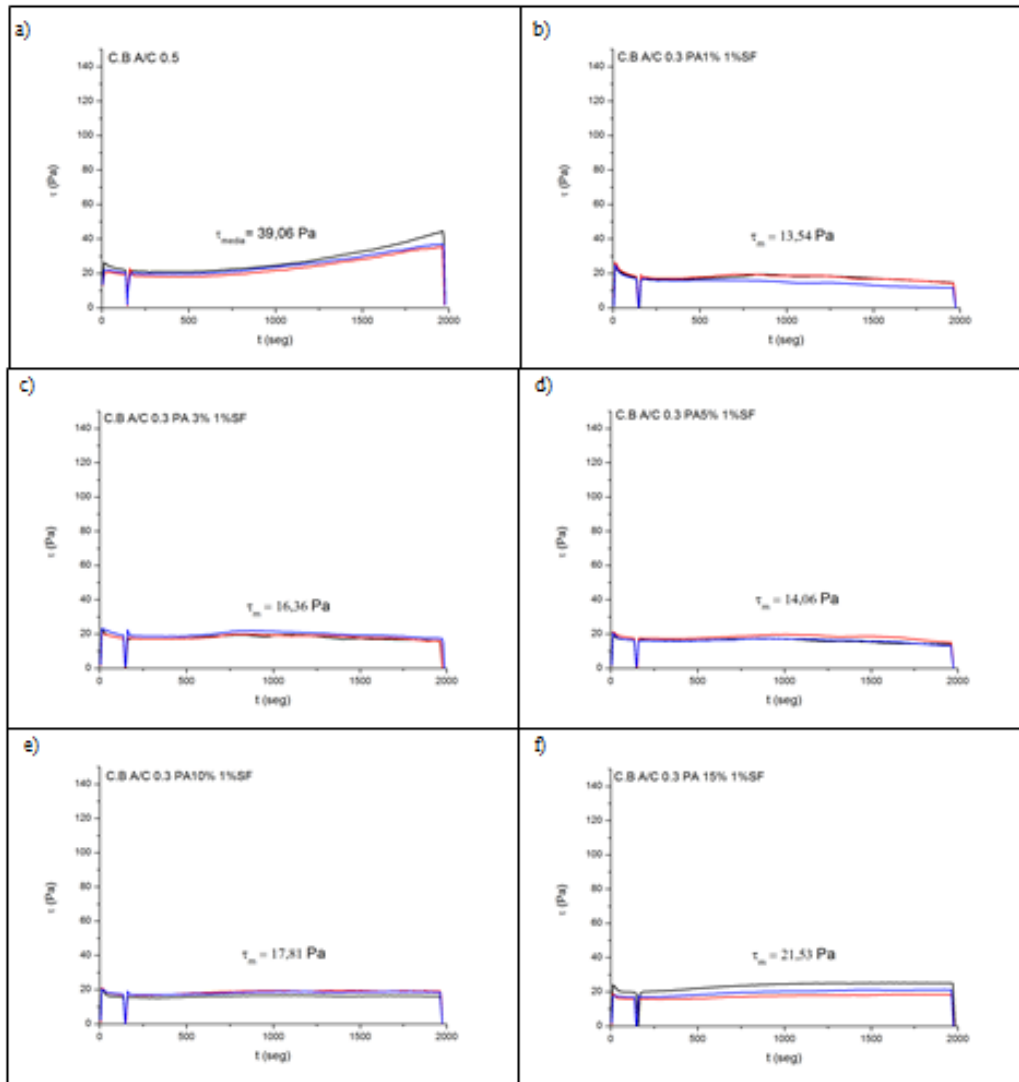


Figura 63 Tensi3n de cizalla, PA SF1%. a) C.B con a/c 0,5 b) C.B con a/c 0,3 PA1% SF c) C.B con a/c 0,3 PA3%SF d) C.B con a/c 0,5 PA5% SF e) C.B con a/c 0,3 PA10% SF f) C.B con a/c 0,3 PA15% SF. Eje abscisas tiempo (t) y eje de coordenadas tensi3n de cizalla (τ). Encima de las curvas se representa el valor medio de tensi3n de cizalla obtenido al finalizar el ensayo

Sin embargo, la muestra que contiene un 15%(figura 63f) de colorante muestra un comportamiento similar al de las pastas sin superfluidificante. Aun así es mucho más atenuado, la tensi3n de cizalla junto la viscosidad aumentan a lo largo del tiempo y por lo tanto la trabajabilidad se reduce. Como ya se ha mencionado anteriormente, el superfluidificante aumenta la trabajabilidad de las pastas aun con un contenido de agua menor. También se ha visto que en las pastas con 0.5 de A/C y 15% de aditivo colorante amarillo, se daba una muy baja trabajabilidad debido a la absorci3n del agua por parte del pigmento. Por lo tanto se deduce, que la pasta con un 15% de PA y un 1% de SF mostrará una disminuci3n de la trabajabilidad,

porque el efecto generado por el reductor de agua, no es capaz de compensar del todo la absorción que genera el pigmento.

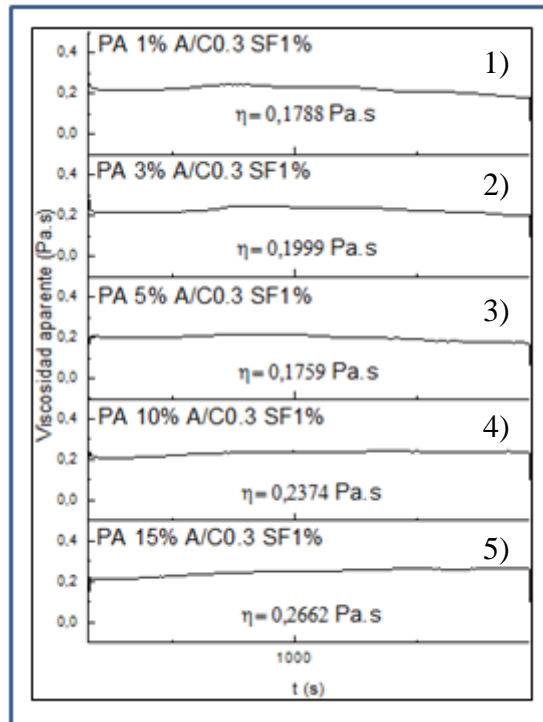


Figura 64 Viscosidad aparente, pastas PA y SF1%. 1) C.B con a/c 0,3 PA1% SF 2) C.B con a/c 0,3 PA3% SF 3) C.B con a/c 0,3 PA5% SF 4) C.B con a/c 0,3 PA10% SF 5) C.B con a/c 0,3 PA15% SF. Eje abscisas tiempo (t) y eje de coordenadas viscosidad aparente (Pa.s). Encima de las curvas se representa el valor medio de viscosidad aparente al finalizar el ensayo

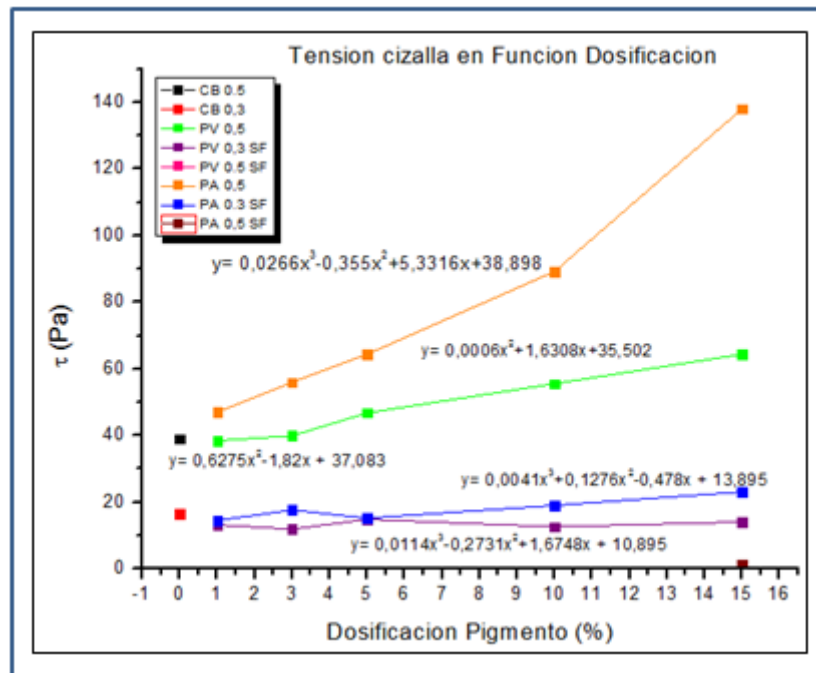


Figura 65 Curvas obtenidas mediante la representación de los valores finales de tensión de cizalladura de las Pastas de Cemento

En estas dos últimas gráficas del análisis de la variación de la tensión de cizalla y la trabajabilidad de las diferentes pastas de cemento blanco, se engloba todo lo analizado hasta ahora.

En la figura 65, se representa el valor de la tensión de corte en función de la dosificación de los pigmentos colorantes. Interpretando la curva, se obtiene que las pastas que no contienen superfluidificante muestran valores de tensión de cizalla mayores que las que si lo contienen. También se observa que a menores cantidades de pigmentos (1%,3% e incluso %5), los valores de la tensión de corte no difieren mucho de las pastas base (únicamente CEM.B). Esto confirma que los colorantes a bajas dosificaciones no provocan alteraciones significativas en los parámetros reológicos de las pastas.

Se observa claramente la influencia de los superplastificantes en la trabajabilidad de las muestras, ya que incluso a dosificaciones altas de pigmento los valores de tensión cortante son semejantes a las pastas sin colorantes, es decir que ante la adicción de un aditivo superplastificante, la influencia de los pigmentos en las pastas se puede considerar nula. Destaca también la baja resistencia que ejercen las pastas con superfluidificante y 0,5 de a/c.

Para las curvas obtenidas de los 4 grupos pastas con diferentes dosificaciones de colorantes, se han obtenido las funciones características de cada una de ellas. De manera, que se podrá determinar qué valor tendrá la tensión de cizalla para cualquier dosificación de pigmento utilizada.

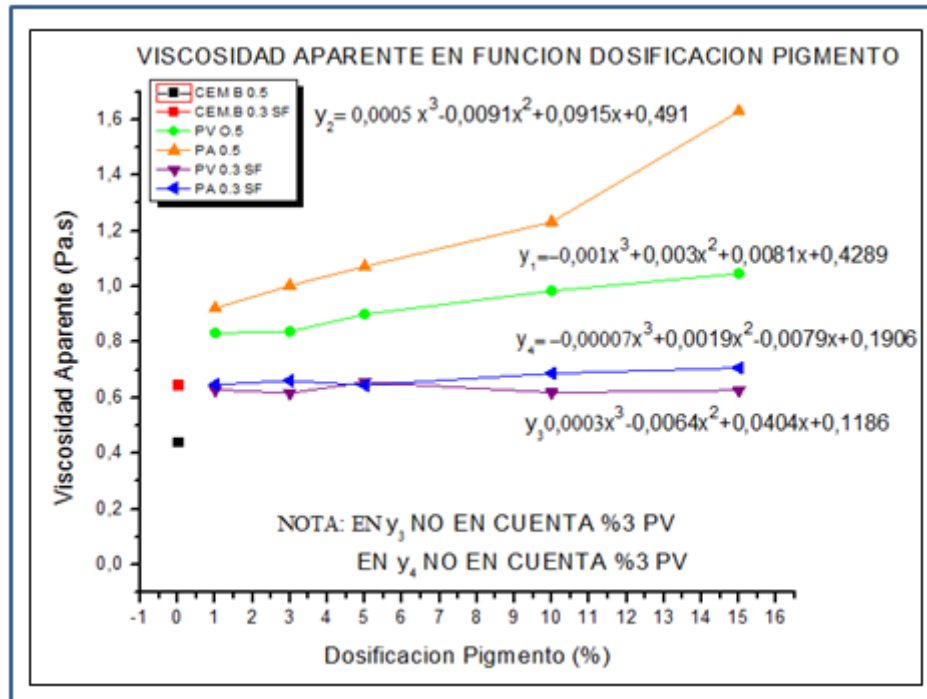


Figura 66 Curvas obtenidas mediante la representación de los valores finales de la viscosidad aparente de las Pastas de Cemento

De la misma manera, se ha efectuado la misma operación en cuanto a la evolución de la viscosidad aparente (Figura 66). En función a este parámetro, sí que se observa una ligera diferencia entre los valores de las pastas base y las pastas con dosificaciones menores (1%, 3% y 5%).

También se puede confirmar que la tensión de cizalla y la viscosidad aparente están relacionadas, puesto que la evolución de las curvas es similar en ambos parámetros.

Por lo tanto, al igual que con la tensión de cizalla, la viscosidad aparente se puede considerar prácticamente lineal cuando se le añade superfluidificante a la mezcla. De manera que la viscosidad no varía en función del aumento de la cantidad de pigmento, pudiendo considerar el efecto nulo, aunque sí que se produzca un aumento estructural, es decir desde el primer momento.

También se han obtenido las funciones representativas de las curvas características de cada una de las relaciones de pastas, por lo que se podrá obtener el valor de viscosidad aparente para cualquier dosificación de colorantes.

5. Capítulo V: Conclusiones y Aplicaciones

Una vez terminada la fase experimental y haber analizado todas las pastas de cemento química y mineralógicamente, tanto por medio de FTIR como por DRX x, se han sacado las siguientes conclusiones en cuanto a la afectación que tienen los aditivos colorantes y superplastificantes en el proceso de hidratación del cemento;

- El uso de superfluidificantes en pastas de cemento, provoca un retraso en la hidratación del aluminato tricálcico, lo que provoca que a diferencia de las pastas que no contienen aditivos, retrasando la aparición o disminuyendo la cantidad de la etringita.
- A la edad de 7 y 28 días, las pastas que contienen diferentes dosificaciones de pigmento verde, no muestran alteraciones en los proceso de hidratación, salvo en dosificaciones del 15%. En estas pastas, se produce un retraso en la hidratación de los silicatos.
- En las pastas con pigmento amarillo, el proceso de hidratación de los silicatos también se ve retrasado a dosificaciones de 5 y 15%.
- Los pigmentos a dosificaciones bajas 1-3% no provocan cambios en el proceso de hidratación de las pastas.
- Los aditivos superfluidificantes provocan que las pastas con diferentes dosificaciones de pigmento se comporten de manera análoga, es decir, eliminan los posibles efectos causado por los aditivos colorantes.

En base a cómo afecta el uso de aditivos colorantes a diferentes dosificaciones (1%-15%) y de aditivos superfluidificantes a las propiedades reológicas del cemento y como consecuencia a la trabajabilidad podemos decir lo siguiente;

- El uso de aditivos superfluidificantes provoca un cambio sustancial en la trabajabilidad de las pastas de cemento. Aumentando está en gran medida.
- Los aditivos colorantes, añadidos a una pasta de cemento, provocan que la trabajabilidad disminuya, reduciéndola a mayor nivel cuanto más porcentaje de pigmento se añada a la mezcla.
- El pigmento verde a dosificaciones pequeñas no muestra grandes cambios en las propiedades reológicas y la fluidez de la pasta. Por el contrario el pigmento amarillo aun en pequeñas cantidades reduce la trabajabilidad de manera abrupta.
- El mayor efecto del pigmento amarillo en la reducción de la trabajabilidad se debe a que debido a su composición (óxidos de hierro), absorbe mayor cantidad de agua. Esto a grandes dosificaciones de pigmento genera una reducción de la trabajabilidad casi total.
- La adición de superfluidificante compensa la absorción de agua que provocan los pigmentos, lo que deriva en que en pastas con superfluidificante y relación a/c 0.3, el efecto de los pigmentos sea nulo.
- Se confirma que las pastas de cemento son fluidos con comportamiento no newtoniano y viscoelásticos que se ajustan al modelo de Bingham. Siendo las pastas con superfluidificante las que mayor correlación muestran.

- En cuanto a los valores de límite elástico y tixotropía, indicar que los pigmentos amarillos son los que muestran una mayor fuerza interna entre partículas internas y la necesidad de mayor energía para romper los flóculos.
- S corrobora que los aditivos superplastificantes provocan un efecto de dispersión entre las moléculas del cemento, esto se ha observado por medio de la reducción de los valores de tixotropía en las pastas que se ha añadido este tipo de aditivo.

El cemento blanco, debido a su alto coste económico en comparación con el cemento Portland gris, no resulta viable para construcciones a gran escala. Sin embargo, tiene muchas posibles aplicaciones, debido a buena asimilación de los aditivos colorantes:

- Revestimientos interiores
- Ornamentación de fachadas
- Arreglo de desconchados interiores
- Construcciones de hormigón visto
- Prefabricados decorativos

6. Capítulo VI: Bibliografía

- [1] Instituto Español del cemento y sus aplicaciones. (1985). Historia del Cemento. 1 de noviembre de 2014, de IECA Sitio web: https://www.ieca.es/reportaje.asp?id_rep=5
- [2] Fernando Casinello Perez. (1996). Construcción: Hormigonería. Madrid : Instituto Juan de Herrera: Alarcon: Rueda.
- [3] Giovana Damaris Navarrete (2006) Caracterización del cemento blanco
- [4] Taylor, H.F.W. Cement Chemistry. 2a ed. London: Thomas Telford,. ISBN: 0727725920, (1997)
- [5] Bye, G.C. Portland Cement: composition, production and properties. 2a ed. London: Thomas Telford, ISBN 978-0-7277-2766-4 (1999)
- [6] Teresa M. Pique, Analia Vazquez “Uso de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento” Concreto y cemento, Investigación y desarrollo, vol.3, no 2, pag 62-71. (Enero - Junio 2012).
- [7] Morten Daugaard Andersen, Hans J. Jakobsen, Jørgen Skibsted “Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by Al and Si MAS NMR spectroscopy” Department of Chemistry, Instrument Centre for Solid-State NMR Spectroscopy, University of Aarhus, DK-8000 Aarhus C, Denmark
Received 13 June 2003; accepted 3 October 2003
- [8] Friederich W., Locher. Cement preinciples of production and use. Düsseldorf: Bau uns Technik, ISBN: 3764004207, (2006).
- [9] Fernandez C, L; Torrens D; Morales, L.M; Martinez R, Sagrario. Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials. En: Theophile, T. Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology. Croatia: InTech, p.369-383. (2012)
- [10] Papo, A.: "Rheological models for cement pastes", Matériaux et Constructions, 21 (1988), 41 -46.
- [11] Caufm, B.; Papo, A.: "Rheological behaviour of cement pastes", Zement-Kalk-Gips, 37 (1984) 656-661.
- [12] Papo, A. “The thixotropic behavior of white Portland cement pastes”
- [13] E, Hyland; R, Adams; R, Berger... “Aditivos para concreto” Instituto mexicano del cemento y del concreto, A.C. Editorial Limusa. P.45-52. (1990).
- [14] Edmeades. R. M. y Hewlett, P. C.; 1998; “Cement Admixtures”, Lea’s. Chemistry of cement and concrete. 4ª Edición. Edited by Peter C. Hewkett (New York) 837-901

- [15] Lea's 1998. Chemistry of cement and concrete. 4ª Edición. Edited by Peter C. Hewkett. (New York)
- [16] E, Hyland; R, Adams; R, Berger... "Aditivos para concreto" Instituto mexicano del cemento y del concreto, A.C. Editorial Limusa. P.55-60. (1990).
- [17] E, Hyland; R, Adams; R, Berger... "Aditivos para concreto" Instituto mexicano del cemento y del concreto, A.C. Editorial Limusa. P.87-88. (1990).
- [18] Hyun Soo, L; Jae-Jong, L; Myoung-Youl, Y. "Influence of inorganic pigments on the fluidity of cement mortars". Cement and Concrete research 35 (2005) p. 703-710.
- [19] Jenkis, R; Syner, R. Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. New York: Wiley, ISBN: 047153393. (1996).
- [20] Taylor H.F.W. La química de los cementos. Traducidos por Romero Rossi, F.; Fernández, J.A. 2v. Bilbao: Urmo, 1967-1971. ISBN: 8431401672, (1967)
- [21] R. Ylmén; U.Jäglid; B-M. Steenari, and I. Panas, "early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques", en Cement and Concrete Research, vol 39, noº, pág 433-439, (Mayo 2009).
- [22] Ministerio de Fomento. (2009). Instrucción para la recepción de cementos RC-08. 1-01-2015, de Secretaria General Técnica Ministerio de Fomento Sitio web: <http://www.fomento.gob.es/>
- [23] Cemento Cerro Blanco. (2014). PROCESO DE FABRICACION DEL CEMENTO. 22/01/2015, de Cemex Sitio web: http://www.cerroblanco.com.ar/proceso_fabric.html#clin
- [24] Gartner, E.M. A physic-chemical basis for novel comenititious binders. Cement and Concrete Research, vol 41, p.736-749, (2011).
- [25] Schulze. Influences of the chemical composition of fly ashes on their reactivity. En: Palomo A; Zaragoza, A; Lopez J.C. 13th International Congress on the Chemistry of Cement. Madrid: Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja", area 4, p. 232. (2011)
- [26] Bye, G.C. Portland Cement: composition, production and properties. 2a ed. London: Thomas Telford, ISBN 978-0-7277-2766-4 (1999).
- [27] Universidad de Oviedo. (---). Propiedades de los cementos. 15/01/2015, de Uniovi Sitio web: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Leccion6.PropiedadesCEMENTOS.pdf>
- [28] V, Altable. "Rheological Performance of superplastifiers in cement based pastes." Universidad Politecnica de Catalunya (Febrero 2007)
- [29] Fernández Larrañaga Bonifacio (1999). INTRODUCCION A LA MECANICA DE FLUIDOS. México: Alfa omega Grupo Editorial.

- [30] Universidad Politécnica de la Plata. Catedra fluidos no newtonianos (Enero 2015) Sitio web:
http://www.ing.unlp.edu.ar/dquimica/paginas/catedras/iofq809/apuntes/Fluidos%20no%20newtonianos_R1.pdf
- [31] Yamada, Takahashi, Hanehara, Matsuhisa, 2000; "Effects of the chemical structure of the properties of polycarboxylate-type superplasticizer". Cem. Concr. Res. 30, 197-207
- [32] Neville, A. M., 1997; "Properties of Concrete" Fourth edition. Addison Wesley Longman Limited
- [33] Papo A., Piani, L., 2004; "Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes". Cem. Concr. Res. 34, 2097-2101
- [34] Kruml, F.; 1990; "Setting process of concrete. In: Wierig H-J, editor. Properties of fresh concrete, Proceedings of the RILEM Colloquim, Hanover: Chapman & Hall, 10-16
- [35] Uchikawa, H., Sawaki, D., Hanehara, S., 1995; "Influence of kind and added timing organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste". Cem. Concr. Res. 25, 353-364
- [36] Legrand C., Wirquin, E., 1994; "Influence of superplasticizer dosage on the quantity of hydrates needed to obtain a given strength for very young concrete". Mat. Struct. 27, 135-137
- [37] Puertas, F., Vázquez, T., (2001); "Hidratación inicial del cemento. Efecto de aditivos superplastificantes". Mater. Construcc., 51 (262), 53-61
- [38] Moulin, E.M., Broyer, V., 2003; "Effect of superplasticizer type on the fluidity retention of Portland cement mortars as a function of the C_3A level and the nature of added calcium sulfates". Durability of mortars made with álcali activated slag" Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement, Durban (South Africa), 550-558
- [39] RB Byron, RC Arnshos, O Hassagar, Dynamic of polymeric liquids. Vol 1, John Wiley and sons. 2 edición, USA
- [40] M. I. SANCHEZ de ROJAS, M. FRÍAS y J. RIVERA. (2000). Estudios sobre el calor de hidratación desarrollado en morteros con materiales puzolánicos. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC)
- [41] G. H. Tattersall and P. F. G. Banfill, The Rheology of Fresh Concrete, First ed. Marshfield: Pitman Publishing Inc, 1983.
- [42] Z, Quanji. (2010) Thixotropic behavior of cement-based materials: effect of clay and cement types. Iowa State University.
- [43] F.Gorisse. (2000) "Ensayo y control de los hormigones" Editores Técnicos Asociados S.A. Capítulo 1 Pag. 36.

[44] M, Alonso Lopez. (2011). “ Comportamientos y compatibilidad de cementos y aditivos superplastificantes basado en carboxilatos”. Universidad Autónoma de Madrid.

[45] Oficemen. (---). Historia de la Industria del Cemento. 23/12/2014, de Oficemen Sitio web: https://www.oficemen.com/reportajePag.asp?id_rep=124

[46] Juan José Rosas Alaguero. (22/09/2011). Quedamos pocos y seguimos bajando. 23/12/2014, de Geojunajo Sitio web: <http://geojunajo.blogspot.com.es/2011/09/quedamos-pocos-y-seguimos-bajando.html>

[47] Jawed. J.; Skalny, J.; Young, F. (1983). “Hydration of portland cement” en “Structure and performance of cements”. Ed. Barnes, pp. 237-317.

[48] C, Giraldo; O, Mendoza; J, Tobón: O, Restrepo. (2010). Durabilidad del cemento Portland blanco adicionado con pigmento azul ultramar. 4/01/2015, de Dyna

[49] http://www.ing.unlp.edu.ar/dquimica/paginas/catedras/iofq809/apuntes/Fluidos%20no%20newtonianos_R1.pdf

[50] E, Hyland; R, Adams; R, Berger... “Aditivos para concreto” Instituto mexicano del cemento y del concreto, A.C. Editorial Limusa. P.34-42. (1990).

[51] E, Hyland; R, Adams; R, Berger... “Aditivos para concreto” Instituto mexicano del cemento y del concreto, A.C. Editorial Limusa. P.55-62. (1990).

[52] M, Nacaya (1994). Tiadiazinas, proceso de fabricación. Oficina Española de Patentes y marcas.

[53] Monosi S., Collepari M and Valente M., 1989; J. Am. Concr. Inst. 119, 425-443

[54] Eddy, H. (2011). Tamaño de partículas y finura del cemento. 03/02/2015, de Notas de Concreto Sitio web: <http://notasdeconcretos.com.es>

[55] <http://fluidoentredoscilindroscoaxiales.blogspot.com.es/>

[56] Universidad de Oviedo. (---) Introducción a la Fabricación de polímeros. 15/01/2015 de Unioviado <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Leccion6.PLASTICOS.ReologiaFundidos.pdf>