



Escola Politécnica Superior
d'Edificació de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

ARQUITECTURA TÈCNICA PROJECTE DE FI DE CARRERA

DESENVOLUPAMENT DE CEMENTS DE FOSFAT FORMULATS AMB
SUBPRODUCTE DE MAGNESI QUE INCORPOREN MATERIALS DE CANVI DE
FASE

Projectista: Alex Maldonado Alameda
Directores: Ana María Lacasta Palacio
Laia Haurie Ibarra
Convocatòria: Abril 2015

RESUM

Els ciments químics de fosfat, altrament coneguts com a Chemically Bonded Phosphate Ceramics (CBPC), s'obtenen a partir de la reacció àcid-base en medi aquós, entre un òxid metàl·lic i un fosfat àcid. Es tracta d'una reacció espontània molt exotèrmica que permet un enduriment molt ràpid del material.

La seva principal desavantatge respecte d'altres ciments és l'elevat cost de les matèries primes que el componen. És per aquest motiu que en el present projecte s'utilitza un subproducte (òxid metàl·lic de baixa llei), subministrat per l'empresa Magnesitas Navarras, S.A., amb la finalitat d'abaratir el preu final dels CBPC formulats. Aquest subproducte conté material inert que no reacciona durant el forjat i que actua com a reforç del ciment, fet que permet considerar el material com a morter.

L'investigació que es presenta a continuació consisteix en l'estudi de diferents formulacions de CBPC amb subproductes de magnesi que incorporen un additiu airejant amb el fi d'incrementar la porositat del material. Posteriorment s'avalua la resposta de la formulació òptima en introduir diferents percentatges de materials de canvi de fase, també coneguts com a Phase Changing Materials (PCM), per tal de millorar les propietats tèrmiques del material per actuar com a sistema passiu d'acumulació d'energia en l'habitatge.

Els resultats finals mostren que es possible formular CBPC que incorporen materials de canvi de fase per actuar com a sistema passiu d'emmagatzematge tèrmic, ja que la calor en la formació dels ciments no degrada els PCM i presenten un bon comportament tèrmic. Es demostra que l'augment del contingut de PCM incrementa notablement la inèrcia tèrmica dels CBPC degut al calor latent. També redueix la conductivitat tèrmica ja que, juntament amb l'additiu, ajuda a incrementar la porositat del material.

Es verifica que l'ús d'aquest subproducte de magnesi abarateix el cost final dels CBPC, enfront l'utilització de MgO pur. A més, les formulacions amb PCM podrien tenir un impacte econòmic i mediambiental positiu, ajudant a reduir l'ús d'aparells artificials de calefacció i refrigeració als edificis.

ÍNDIX

Resum	1
Índex	3
Glossari.....	5
1. Introducció	7
2. Coneixements previs	9
2.1 Ciments químics de fosfat	9
2.2 PCM	14
3. Procediment experimental.....	21
3.1 Caracterització dels materials	21
3.2 Protocol de preparació de les provetes.....	23
3.3 Proves preliminars.....	27
3.4 Assaigs realitzats	29
3.4.1 Determinació de la temperatura de reacció.....	29
3.4.2 Determinació de les propietats tèrmiques	30
3.4.3 Determinació de les propietats físiques	37
3.4.4 Microscòpia Òptica.....	41
4. Anàlisi de resultats	43
4.1 Selecció de la dosificació	43
4.2 Determinació de la temperatura de reacció.....	45
4.3 Determinació de les propietats tèrmiques	46
4.4 Determinació de les propietats físiques	58
4.5 Microscòpia Òptica.....	60
5. Avaluació econòmica.....	65
5.1 Cost de les formulacions de CBPC	65
5.1 Cost de CBPC segons MgO emprat	67
6. Conclusions	69
7. Bibliografia	71
Agraïments.....	75
Annexes.....	77

GLOSSARI

A/S	Relació aigua sòlid
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Dolomita
CBPC	Chemically Bonded Phosphate Ceramic (Ceràmiques de fosfat enllaçades químicament)
CSH	Calcium Silicate Hydrate (Silicats càlcics hidratats)
DoE	Disseny d'experiments
EPSEB	Escola Politècnica Superior d'Edificació de Barcelona
H_3BO_3	Àcid bòric
KH_2PO_4	Hidrogen fosfat de potassi
MgCO_3	Magnesita
MgO	Òxid de magnesi
MKP	Mono Potassium Phosphate (Mono fosfat de potassi)
MPC	Magnesium Phosphate Cements (Cements de magnèsia-fosfat)
LG-MgO	Low Grade Magnesium oxide (Òxid de magnesi de baixa llei)
PCM	Phase Changing Materials (Materials de canvi de fase)
SiO_2	Quars
UB	Universitat de Barcelona

1. INTRODUCCIÓ

En l'actualitat s'ha generat un gran interès polític, social i econòmic per a solucionar el problema de l'augment de la demanda energètica. Aquest conflicte afecta a gran part de la població i té com a principals causes l'augment de les emissions de CO₂ a l'atmosfera i l'empobriment de les regions amb menys recursos econòmics. També en la última dècada, s'ha volgut posar fre des de governs i indústries al problema de la contaminació i la generació de residus provocades per l'obtenció, fabricació i producció desmesurada de materials i productes.

Avui en dia és necessari un model econòmic i social més sostenible, basat en evitar un consum excessiu o descontrolat dels recursos energètics que estan al nostre abast, així com també en la reciclabilitat o revalorització dels residus generats per l'home. En el marc de la construcció la generació de residus i la demanda energètica són molt elevades des del moment en que comença una obra fins al seu enderroc. Es requereix per tant, intentar minimitzar en la mesura del possible aquests problemes. Una de les solucions a l'abast de l'enginyeria i l'edificació és l'estudi, el disseny i l'ús de materials més sostenibles.

Tenint en compte els aspectes esmentats anteriorment, aquest projecte pretén contribuir al desenvolupament de materials més sostenibles amb l'aportació de noves dades sobre els ciments químics de fosfat (CBPC segons les sigles angleses: Chemically Bonded Phosphate Ceramic) i analitzant l'incorporació de materials de canvi de fase (PCM segons les sigles angleses: Phase Changing Materials). Davant el repte de millorar l'eficiència energètica, els PCM s'han incorporat amb èxit a diversos materials (guixos, ceràmiques, formigons,...), fet que fa pensar que si ho féssim en els CBPC s'ampliarien el rang d'aplicacions d'aquest material

En aquest treball s'utilitza un subproducte de Magnesi obtingut en el procés de calcinació de la Magnèsia (MgO) per a la producció de CBPC. Es tracta bàsicament d'un MgO de baixa llei que prové dels filtres de mànegues en forma de pols. Amb el seu ús es persegueix el propòsit de potenciar els criteris de sostenibilitat i mediambientals revaloritzant un material secundari i reduint les activitats extractives de recursos naturals. D'aquesta manera també aconseguirem una reducció de les emissions de CO₂ amb l'ús del subproducte.

Pel que fa als PCM, gràcies a les seves propietats físiques, el fan un material ideal per a estabilitzar la temperatura i millorar el confort tèrmic de l'habitatge. D'aquesta manera reduïm en gran mesura el consum energètic, el sobreescalfament de la terra i les emissions de CO₂ que generen la utilització d'aparells elèctrics de refrigeració i calefacció.

En definitiva, aquest projecte pretén analitzar mitjançant diferents assajos, les propietats tèrmiques que resulten de la incorporació de PCM en la formulació de CBPC. L'objectiu és aconseguir una sinergia entre materials, que faci possible el desenvolupament d'un de nou que ajudi a la reducció del consum energètic dins l'habitatge i a l'hora sigui més sostenible.

2. CONEIXEMENTS PREVIS

2.1 CEMENTS QUÍMICS DE FOSFAT

L'ús de les ceràmiques i els ciments és gairebé tan antic com les primeres grans civilitzacions que van existir al nostre planeta. La fàcil extracció de minerals i roques juntament amb la seva gran disponibilitat va fer que es convertissin en matèries primes molt utilitzades. Tot i això, la baixa comprensió científica que hi ha hagut fins a l'edat moderna, no havia permès el desenvolupament en la producció d'aquest tipus de materials.

La gran majoria de les ceràmiques es processen a alta temperatura gràcies als fenòmens de difusió de partícules (sinterització) mentre que els ciments, en la seva etapa final de processat, es poden elaborar a temperatura ambient gràcies al paper que juguen els enllaços químics. Això fa dels ciments materials molt atractius per al sector de la construcció, ja que es facilita la seva posada en obra i l'elaboració in situ del material.

La gran diferència d'aquests materials a banda de la esmentada anteriorment és la seva estructura. En les ceràmiques s'identifica una estructura cristal·lina dominant, mentre que en els ciments és més característica la fase no cristal·lina.

Un ciment es defineix com un material aglutinant, que partint d'un estat líquid o plàstic, pateix un enduriment a temperatura ambient causat per la formació d'enllaços degut a l'acció de l'aigua [1]. Es poden identificar 2 tipus de ciments: Els hidràulics, com el ciment Portland, que s'endureixen per hidratació quan reaccionen amb l'aigua. I els ciments àcid-base, on trobem els CBPC, que endureixen químicament mitjançant la reacció química àcid-base de l'Eq.(1) entre un metall catiònic i una font de fosfat àcid en un medi aquós [2].



Els ciments químics de fosfat resulten ser un producte intermediari entre un ciment hidràulic i un material ceràmic, ja que s'utilitza aigua per a la seva pastada però presenta unes propietats estructurals pròpies de les ceràmiques. Es per això que en ocasions s'utilitza el terme *ceramicrete*, format per les paraules angleses *ceramic* i *concrete*, per a parlar dels CBPC [3].

A continuació s'explicarà la contribució que té el mecanisme de formació dels ciments de fosfat en les propietats finals del producte. D'aquesta manera es podran entendre tan les aplicacions actuals d'aquest material com les aplicacions potencials en el món de la construcció.

Mecanisme de formació

Hi ha diversos autors que han estudiat i proposat el mecanisme de formació dels CBPC [2,4,5]. Com ja s'ha esmentat i es mostra a l'Eq.1, és necessària la reacció entre una font de catió metàl·lic (base) i una font d'anió fosfat (àcid) en un medi aquós. A [2] es suggereix que quan els òxids metàl·lics s'agiten a una solució àcida, aquests es dissolen i es provoca l'alliberació del metall que conté anions i cations que contenen oxigen (Figura 1a). Els cations reaccionen amb l'aigua formant "aquosols" per hidròlisi (Figura 1b). Posteriorment aquests "aquosols" reaccionen amb els anions de fosfat aquós per formar sals d'hidrofosfat (Figura 1c) mentre els protons reaccionen amb el oxigen per a formar aigua. Aquestes sals acaben formant una xarxa de molècules en la fase aquosa de la solució que suposa la formació d'un gel (Figura 1d). A mesura que avança la reacció, es va formant més gel fins que arriba a cristal·litzar al voltant de cada un dels grans d'òxid metàl·lic generant una xarxa cristal·lina pròpia d'una ceràmica (Figura 1e).

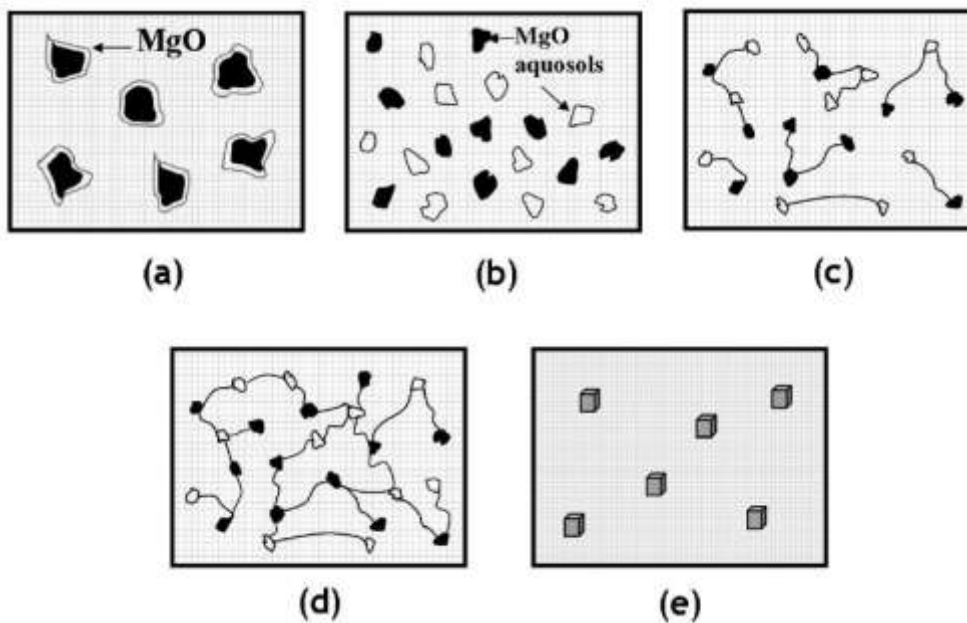
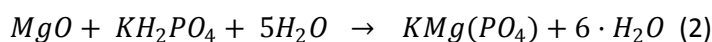


Figura 1. (a) Dissolució d'òxids (b) Formació d'aquosols (c) Reacció acid-base (d) Formació de gel (e) Cristal·lització del gel i formació de la ceràmica

A l'Eq.2 es mostra quin és el producte principal generat quan la font de fosfat àcid utilitzada és el dihidrogen fosfat de potassi (KH_2PO_4). Es tracta de la k-struvita, amb una estructura majoritàriament cristal·lina, tot i que també queden nuclis de MgO sense reaccionar que actuen com a càrrega de la matriu i que tenen una estructura amorfa [6]. Altres fases cristal·lines que es troben són la magnesita (MgCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), quars (SiO_2) i periclasi (MgO).



L'etapa de dissolució dels òxids és la que determina quant cristal·lí és el material, depenent de la velocitat en la que aquests es dissolen. Un dels factors a tenir en compte per controlar la velocitat són la solubilitat del MgO a la solució, que ha de ser suficientment alta per permetre la formació del gel i prou baixa per a la seva cristal·lització. L'altre factor és la taxa de producció de calor exotèrmica, que ha de ser suficientment baixa per a que el gel de fosfat cristal·litzi lentament en un cristall ben ordenat i en conseqüència es formi la ceràmica [2]. El control d'aquests dos paràmetres serà important per a obtenir l'estructura cristal·lina desitjada.

L'alta solubilitat dels òxids de magnesi purs provoquen la reacció espontània amb els fosfats àcids formant precipitats enlloc de formar la ceràmica. S'han fet diversos estudis que han demostrat que l'ús de MgO calcinat a temperatures al voltant dels 1300°C ajuda a reduir la velocitat de dissolució dels òxids afavorint el creixement cristal·lí [1,2,5,7,10,11]. En el present projecte, al utilitzar un subproducte obtingut en el procés de calcinació de la MgO, no és necessària la calcinació d'un MgO pur i es pot utilitzar de manera directa com es demostra en [6]. Tot i això, la reacció es seguirà produint de manera ràpida i generant tal quantitat de calor que serà necessari l'ús d'algun additiu que ajudi a retardar la reacció. En un treball previ es va analitzar l'efecte que té l'ús d' H_3BO_3 (àcid bòric) afegit com a additiu en els CBPC per a reduir la velocitat de la reacció [2]. En aquest projecte no s'utilitzarà àcid bòric, sinó un additiu airejant que tindrà com a principal objectiu crear porositat interna en el CBPC però que a l'hora servirà per a complir amb la funció de retardant i refrigerant de la reacció produïda al pastar el ciment.

Per últim és important destacar que els CBPC presenten un excés de MgO que no reacciona i que actua com a càrrega [6], fet que els permet ser considerats com a morters enlloc de ciments ja que els segons no contenen agents de reforç.

Propietats

Els ciments químics de fosfat es caracteritzen per la rapidesa en l'enduriment i la gran resistència inicial que presenten, degut a la alta reactivitat del MgO així com per el tipus d'enllaç que tenen els CBPC (iònic-covalent). També presenten altres propietats inusuals en altres tipus de ciments com l'adhesió o la capacitat de forjar i endurir a temperatures de fins a -20°C [7].

Són considerats un material amb molt bona durabilitat, i altament resistents a medis àcids, a les altes temperatures (bon comportament al foc) i als atacs químics. Es tracta d'un ciment inorgànic i no tòxic, que degut a la seva composició química basada en el fosfat presenta inclús un alt grau de compatibilitat amb el cos humà [8].

En definitiva, presenta algunes propietats adients i atractives pel seu ús en el sector de la construcció, i es creu que pot ser un futur competidor d'altres tipus de ciments com són els hidràulics.

CBPC vs Portland

Per a fer-se una idea de les avantatges i inconvenients que poden tenir l'ús dels CBPC en el món de la construcció, és necessària una comparació amb el ciment més utilitzat en edificació com és el ciment Portland.

El Portland és de llarg el més comú i versàtil dels ciments, la seva producció va arribar a la xifra de 4180 milions de Tones a l'any 2014 [9]. S'obté al mesclar roca calcària, argiles i guix calcinats a temperatures que poden arribar fins als 1500 °C, i això suposa un cost energètic molt elevat. Per a la producció de 1000 Kg d'aquest ciment hidràulic, es generen 900 kg de CO₂ i es consumeixen al voltant de 5 bilions de Joules d'energia elèctrica i combustibles fòssils [10]. Avui en dia el seu procés de fabricació suposa el 12 % de les emissions de CO₂ de tot el planeta. Es caracteritza per tenir una estructura unida per enllaços de Van der Waals amb parts amorfes (CSH, que són gels de silicats càlcics hidratats) i parts cristal·lines (hidròxid de calci i etringita), tot i que predominen les primeres [11].

Els CBPC, tenen com a element principal per a la seva formulació el MgO pur (magnèsia), que va tenir una producció anual a l'any 2013 per sobre dels 16 milions de Tones [12]. En [13] es demostra que les emissions de CO₂ generades en la producció dels CBPC es redueixen al voltant del 40% comparades amb les del ciment Portland i que globalment el procés d'obtenció de MgO utilitza 4 vegades menys calor que el del Portland. Aquestes xifres encara es reduiran més amb la utilització del subproducte de MgO, ja que a diferència del MgO, presenta unes característiques adequades que fan que no requereixi d'una calcinació prèvia a 1300°C per a disminuir la seva reactivitat. Això suposa un avantatge, ja que ens estalviem una etapa d'un alt cost energètic i a més comporta la revalorització d'un producte que a l'hora disminueix les activitats extractives de la magnèsia. Pel que fa a l'estructura dels CBPC, com ja s'ha esmentat anteriorment, està basada en la formació d'enllaços químics iònics-covalents, i conté parts cristal·lines (periclasi i k-estruvita) i parts amorfes (MgO sense reaccionar) [11].

A ambdós se'ls considera materials òptims per a la construcció, tot i que les característiques que presenten uns i altres els limiten per a segons quines aplicacions. Pel que fa al temps d'enduriment, el dels CBPC és molt més baix que el del Portland, cosa que limita la seva treballabilitat per a segons quines aplicacions.

L'ús d'additius retardants té l'objectiu d'augmentar la treballabilitat i evitar que l'enduriment es produeixi de manera molt ràpida. Pel que fa a les propietats mecàniques, l'estructura cristal·lina dels CBPC els fa un material amb més resistència que el ciment Portland.

En quant al preu, els CBPC tradicionals no poden competir amb el ciment Portland, ja que el cost dels primers és 2 o 3 vegades superior. L'ús del subproducte de magnesi també té la finalitat d'intentar pal·liar aquesta desavantatge econòmica, reduint el preu final dels CBPC.

Però si hi ha un punt a destacar com a avantatge de l'ús de CBPC front el ciment Portland, és la sostenibilitat i el benefici mediambiental que presenten els primers. Segons les dades mostrades amb anterioritat extretes de [13], l'ús de ciments de fosfat en construcció, utilitzant un producte secundari enlloc de MgO pur, reduiria la petjada de CO₂ del material i en conseqüència de l'edifici.

Aplicacions

D'ençà que es va començar a estudiar els CBPC, el rang d'aplicacions als quals es poden emprar s'ha anat incrementant. El principal problema que tenia el seu ús es basava en la gran quantitat de calor que despenia la seva reacció i el ràpid enduriment, que no feia possible aplicacions de peces a gran escala. Això feia que gairebé l'única aplicació viable durant anys fos l'ús dels CBPC com a ciments dentals [3,4].

A mesura que va anar augmentant l'interès per aquest material, es van fer estudis que demostraven com ja s'ha dit anteriorment, que l'utilització d'additius permetia millorar la treballabilitat i retardava la reacció d'enduriment del ciment. Van sorgir aleshores aplicacions en el camp de l'enginyeria civil com a material estructural de reparació ràpida per a paviments [14,15], així com també per a revestiments protectors del foc y la corrosió a l'indústria [13]. El seu altre gran camp d'aplicació és al sector de l'energia nuclear com a encapsuladors de residus tòxics i radioactius [16,17,18].

Actualment no hi ha cap aplicació en edificació que utilitzi els CBPC a banda de l'ús que té com a morter reparador. Això implica que encara es requereix una exploració profunda d'aquest material per a trobar alguna aplicació en el món de la construcció.

2.2 PCM

Els edificis tradicionals van ser dissenyats per aconseguir un confort tèrmic a l'interior de l'habitatge, tot i que a l'exterior les condicions climàtiques fossin severes. L'objectiu principal era mantenir els espais interiors frescos a l'estiu i càlids a l'hivern.

Aquest objectiu es va anar perdent amb l'aparició de mètodes mecànics i elèctrics de calefacció i refrigeració. Però la crisi energètica que afecta al nostre planeta, ha renovat la idea de que cal mantenir el confort tèrmic a l'interior de la vivenda sense l'ajut d'aparells que necessitin un consum de recursos energètics. El desenvolupament de nous sistemes o tecnologies que millorin l'eficiència energètica de la vivenda, ajudarà a disminuir la demanda d'energia i a l'hora suposarà un estalvi econòmic.

Des d'abans del 1980 fins a l'actualitat, els PCM han estat considerats com un material potencialment efectiu per a la millora de l'eficiència energètica en els habitatges [19,20,21]. La idoneïtat d'aquest material es deu a la gran capacitat d'emmagatzematge de calor latent en el rang de temperatures considerades confortables per a l'interior de la vivenda.

A continuació es farà una descripció detallada del funcionament, classificació, estudis i aplicacions dels PCM per entendre el perquè se'ls considera un dels materials amb més futur per a l'estalvi d'energia a l'àmbit domèstic.

Mecanisme d'actuació

Com ja s'ha comentat anteriorment, la gran utilitat dels PCM's en l'àmbit de l'edificació es deu a la seva capacitat d'emmagatzematge tèrmic gràcies a la propietat física del calor latent. És necessari per tant, comprendre aquest concepte per a tenir clar el funcionament d'aquest material.

Qualsevol substància a la naturalesa pot canviar d'estat, i per fer-ho requereix d'una determinada quantitat de calor que ha de ser addicionada o eliminada. La calor implicada en el procés de canvi d'estat d'una substància és el que es coneix com a calor latent. El que la diferencia de la calor sensible és que la calor latent no contribueix a l'augment o disminució de la temperatura de la substància.

Si a un sòlid li subministrem calor la seva temperatura augmentarà fins arribar al punt de fusió, on durant un interval de temps es mantindrà a temperatura constant. Mentre no es completi el canvi d'estat de sòlid a líquid la temperatura no seguirà augmentant, i tota la calor subministrada serà emmagatzemada per la substància.

En cas d'invertir el procés, en el punt de solidificació també trobaríem un interval on la temperatura es mantindria constant degut a l'alliberament de la calor que la substància havia emmagatzemat prèviament.

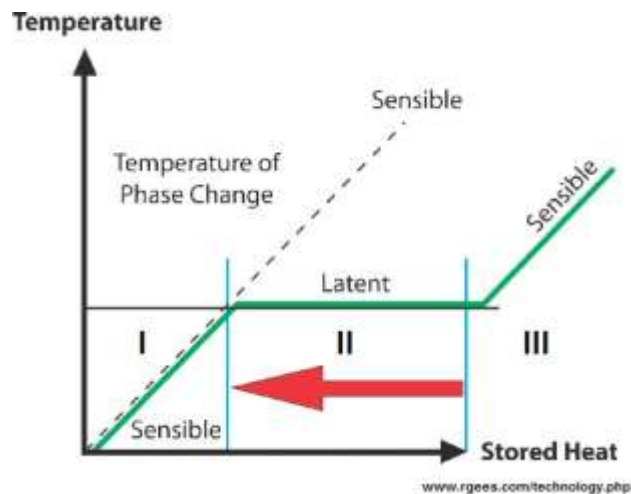


Figura 2. Representació temperatura front calor emmagatzemada

A la gràfica que es mostra anteriorment (Figura 2) es representa la temperatura respecte la calor subministrada a una substància. S'observa que hi ha un interval (II) on la temperatura es manté constant i es produeix el canvi de fase mentre la calor subministrada augmenta (disminueix). En canvi, hi ha dos intervals (I i III) on la temperatura augmenta (disminueix) de manera proporcional a l'augment (disminució) de la calor (Q_{sensible}).

Els cicles tèrmics de curt termini (canvis de temperatura entre dia i nit) o de llarg termini (canvis d'estació) afectaran al comportament dels PCM. La imatge que hi ha a continuació (Figura 3) pretén mostrar d'una manera més visual els canvis que es produeixen en el material quan augmenta o disminueix la temperatura.

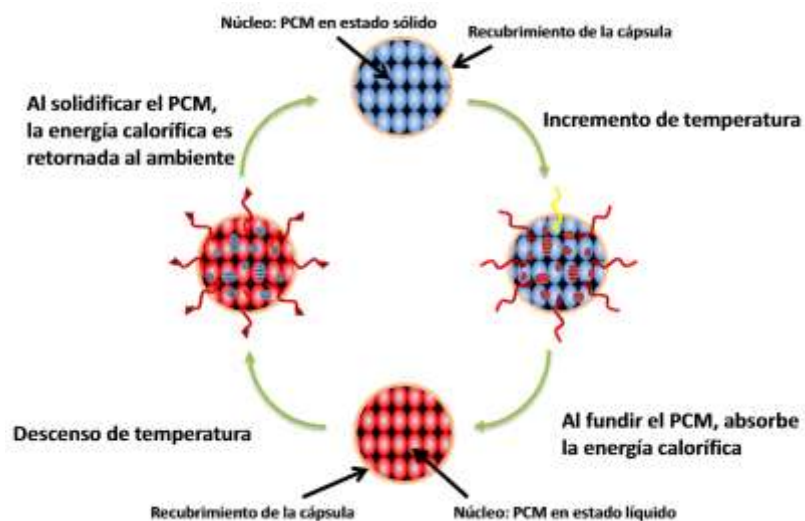


Figura 3. Esquema de funcionament de PCM microencapsulats [22].

Classificació

Els PCM es divideixen en tres grups basats en l'estat de canvi de fase: sòlid-sòlid, sòlid-líquid i gas-líquid [21]. Els més adequats per a l'emmagatzematge tèrmic són els del grup sòlid-líquid, que comprèn 3 subgrups que es mostren a la Figura 4.

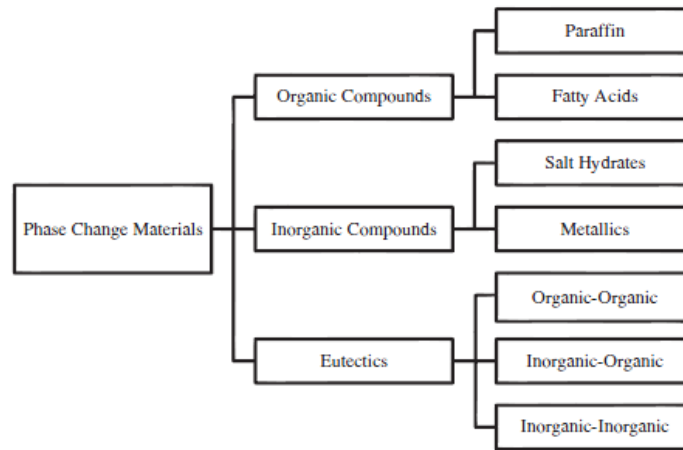


Figura 4. Classificació dels PCM sòlid-líquid [21].

Els PCM més utilitzats són les parafines i els àcids grassos (components orgànics), essent les primeres més usades degut a la seva gran capacitat d'emmagatzematge tèrmic al voltant dels 200 KJ/Kg. Les sals hidratades (components inorgànics) i algunes mesclures eutèctiques també tenen un gran ús. A continuació (Taula 1) s'enumeren les avantatges i desavantatges que presenten els diferents tipus de PCM que es troben dins el grup dels sòlid-líquid [21].

Comparació dels diferents tipus de PCM		
Tipus	Avantatges	Desavantatges
PCM orgànics	Disponibilitat en un gran rang de temperatures Alta calor de fusió No sobrefredament Estable químicament i reciclable Bona compatibilitat amb altres materials	Baixa conductivitat tèrmica Gran canvi de volum Inflamabilitat
PCM inorgànics	Alta calor de fusió Alta conductivitat tèrmica ($\approx 0,5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) Baix canvi de volum Disponibles a baix cost	Sobrefredament Corrosió
Eutèctics	Temperatura de fusió definida Alta densitat d'emmagatzematge tèrmic volumètric	Falta de dades de proves termo-físiques

Taula 1. Comparació dels diferents tipus de PCM [21].

Serà important doncs, a l'hora d'escollir el PCM adequat, tenir clar quines característiques té i les condicions a les que estarà sotmès. El següent apartat té l'objectiu d'enumerar una sèrie de factors que ajudin a interpretar quan s'ha d'escollir un tipus de PCM o un altre segons on s'hagi d'aplicar.

Críteris de selecció

L'elecció del candidat ideal de PCM dependrà bàsicament de les característiques que tingui i a on haurà d'actuar. Per tant, es convenient definir uns críteris de selecció per a escollir el PCM, tenint en compte factors físics, químics, cinètics i econòmics [21,23]. A continuació s'enumeren els més importants (Taula 2).

Críteris de selecció de PCM	
Propietats Termodinàmiques	Punt de fusió en el rang desitjat Alt calor latent de fusió per unitat de volum Alta conductivitat tèrmica Alta calor específica i alta densitat Petits canvis de volum en la transformació de fase
Propietats Cinètiques	Alta velocitat de nucleació per evitar sobre refredament Alta velocitat de creixement de cristall per satisfer la demanda de calor
Propietats Químiques	Cicle complet reversible de fusió/congelació No degradació després d'un gran nombre de cicles fusió/congelació No corrosiu No tòxic, inflamable o explosiu
Propietats econòmiques	Cost efectiu Disponibilitat a gran escala

Taula 2. Críteris de selecció de PCM segons diversos factors[21].

Si fem un cop d'ull als PCM utilitzats en el món de la construcció, es pot concloure que els principals críteris que s'utilitzen per a seleccionar el candidat ideal són que el punt de fusió es trobi en el rang desitjat, i que tinguin una alta calor de fusió. A la següent taula (Taula 3) es mostra que els materials més usats (degut a tenir una alta calor de fusió i una temperatura de fusió semblant a la temperatura de confort humana), són les parafines, els àcids grassos i les sals hidratades [20,21].

Thermal properties of potential PCMs.

PCMs	Type	Melting temperature (°C)	Heat of fusion (kJ/kg)	Specific Heat (kJ/kg K)	Thermal Conductivity (W/m K)
Paraffin C ₁₀ -C ₁₈	Organic	20-22	152	-	-
Paraffin C ₁₇ -C ₂₄	Organic	22-24	189	2.1	0.21
Paraffin C ₁₈	Organic	28	244	2.16	0.15
Butyl stearate	Organic	19	140	-	-
1-Dodecanol	Organic	26	200	-	-
n-Octadecane	Organic	28	200	-	-
Vinyl stearate	Organic	27-29	122	-	-
Dimethyl sabacate	Organic	21	120-135	-	-
Polyglycol E600	Organic	22	127.2	-	0.1897 (l)
45/55 capric + lauric acid	Organic eutectic	21	143	-	-
Propyl palmitate	Organic	19	186	-	-
Octadecyl 3-mercaptopropylate	Organic	21	143	-	-
KF·4H ₂ O	Hydrate salts	18.5	231	1.84 (s) ? 39 (l)	-
Mn (NO ₃) ₆ H ₂ O	Hydrate salts	25.8	125.9	-	-
CaCl ₂ ·6H ₂ O	Hydrate salts	29.7	171	1.45 (s)	-

Taula 3. Principals propietats dels PCM utilitzats en construcció [21].

Aplicacions en construcció

La tendència a disminuir el pes dels tancaments per tal d'abaratir tan els costos de transport com els de construcció, ha suposat que s'incrementi l'ús dels PCM [24]. Els edificis tradicionals tenien uns murs amb un espessor considerable que aportaven una gran inèrcia tèrmica (emmagatzematge de calor sensible), però a l'actualitat els tancaments són més lleugers i aquesta inèrcia s'ha perdut en gran part. És per això que els PCM s'han incorporat per tal de suplir l'emmagatzematge de calor sensible per l'emmagatzematge de calor latent.

Estudis recents han demostrat que una de les maneres més senzilles i econòmiques d'utilitzar els PCM és mitjançant l'addició de microcàpsules en materials de construcció convencionals [25]. L'ús de materials de canvi de fase dins de microcontenidors polimèrics ajuda, entre d'altres coses, a poder col·locar-los en els processos de pastada de ciments, formigons, guixos,... evitant d'aquesta manera haver-los de col·locar posteriorment un cop els materials ja han estat endurits amb tècniques més complexes i cares com podria ser la impregnació mitjançant autoclau. Les microcàpsules eviten a l'hora la possible migració dels PCM dins de materials porosos, quan aquests es troben a una temperatura superior al seu punt de fusió i permeten petits canvis de volum sense que la resta de la xarxa del material es vegi afectada [24].

En l'actualitat, podem trobar certa varietat de productes que contenen PCM microencapsulats al seu interior. L'empresa BASF mostra al seu butlletí [26] diferents sistemes que ajuden a mantenir el confort tèrmic mitjançant la incorporació de materials de canvi de fase. A continuació es mostren dos tipus de panells de guix amb PCM al seu interior.



Figura 5. Panells de guix que incorporen PCM de la companyia BASF [26].

A la figura 5 a l'esquerra tenim el producte anomenat *Knauf Gips KG PCM SmartBoard®*, utilitzat com a revestiment per a parets i que permet la integració dels PCM en sec. La construcció d'una paret dues vegades equipada amb 15 mm d'aquest panell és comparable a 14 cm d'un mur de formigó o 36,5 cm de paret de totxana.

A la figura 5 a la dreta es mostra el producte anomenat *Maxit clima*[®], que esta disponible totalment formulat com a morter sec per a la seva transformació directa a l'obra. També existeix un bloc de formigó cel·lular anomenat *CelBloc Plus*[®] (Figura 6a) amb gran capacitat d'emmagatzematge de calor latent i propietats aïllants tan tèrmiques com acústiques. Per últim destaca un panell per al sostre derivat de la tecnologia sandvitx anomenat *CelBloc Plus*[®] (Figura 6b), que permet la refrigeració de sostres i l'amortiment de pics de temperatura gràcies als PCM que hi ha al seu interior.



Figura 6. (a) Bloc de formigó CelBloc Plus[®] (b) Panell tipus sandvitx que incorporen PCM de la companyia BASF [26].

A Espanya, podem trobar un revestiment ceràmic (en fase de prova) que mitjançant la tecnologia de microencapsulació, aconsegueix disminuir el consum energètic de l'habitatge en un 16%, així com les emissions de CO₂ a l'atmosfera [27].

3. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

En aquest apartat s'identifiquen les matèries primes utilitzades en el present projecte per a la formulació dels CBPC i la incorporació de PCM. També es descriu pas a pas el protocol que s'ha seguit per a l'obtenció i conservació de les provetes abans de ser assajades. I per últim es menciona la metodologia emprada per a la realització dels assajos, així com els equips i instrumentació necessaris per a dur-los a terme.

3.1 CARACTERITZACIÓ DELS MATERIALS

A continuació es descriuen els materials utilitzats en la realització de les provetes de ciment de fosfat amb materials de canvi de fase.

Subproducte d'òxid de Magnesi (LG-MgO)

El subproducte d'òxid de Magnesi emprat a les formulacions dels CBPC's ha estat proporcionat per l'empresa Magnesitas Navarras S.A. Es tracta d'un material amb una aparença de pols fina, de color marró clar. Aquest òxid serà nomenat d'ara en endavant en el projecte com a PC7.

El PC7 és un subproducte generat en el procés d'obtenció de la magnèsia comercial (MgO). Aquest es forma durant la calcinació de la magnesita natural ($MgCO_3$) en un forn rotatori a $1100^{\circ}C$. Durant la calcinació es produeixen unes cendres volants que són arrossegades fins a un sistema de purificació de gasos i filtres, que separa els gasos de les partícules sòlides per a obtenir el que es coneix com a *Low Grade MgO* (LG MgO).

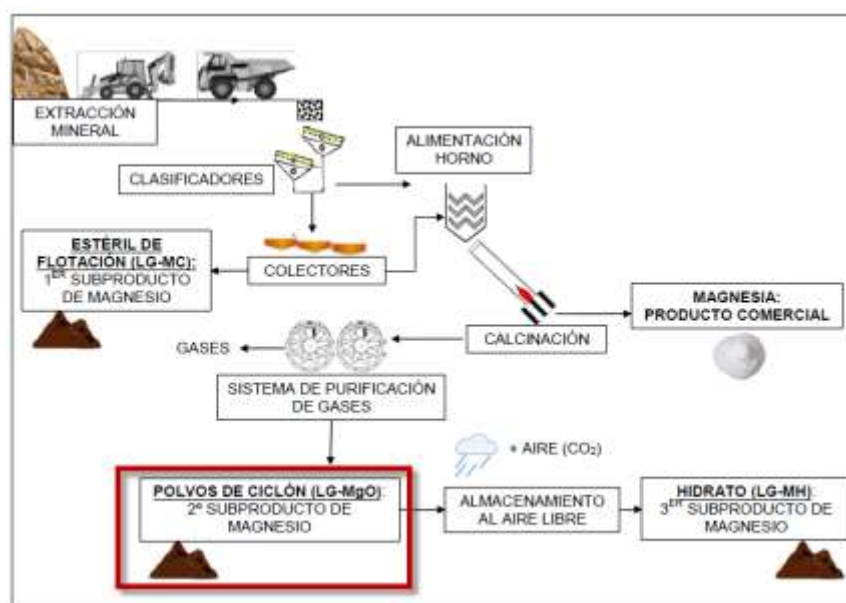


Figura 7. Diagrama de flux d'obtenció de la Magnèsia.

A la Figura 7 es mostra el diagrama de flux d'obtenció de la magnèsia [28]. S'identifiquen 3 subproductes diferents, a banda del producte final que és el MgO. El fet d'utilitzar LG-MgO, es deu bàsicament al propòsit d'abaratir el costos d'obtenció de CBPC's, tot i que això suposa que les propietats finals del ciment siguin diferents, ja que la reactivitat del MgO és molt més elevada.

A la taula 4 es mostren les característiques del subproducte de magnesi analitzat per l'empresa Magnesitas Navarras, S.A. Els valors presentats s'han obtingut del promig de 108 fabricacions realitzades per l'empresa durant 2013.

Compost	Percentatge (%)
MgO	70.2
CaO	7.6
SO ₃	6.6
Fe ₂ O ₃	2.5
Al ₂ O ₃	0.4
Altres	10.1

Taula 4. Composició química del LG-MgO [28].

Hidrogen fosfat de potassi

L'altre material bàsic necessari per a la formulació dels CBPC's és l'hidrogen fosfat de potassi (KH₂PO₄), provinent de l'empresa Rotem (Israel). Es tracta d'un producte àmpliament utilitzat en el sector agropecuari com a fertilitzant. És una sal soluble en aigua i té l'aparença d'una pols blanca cristal·lina. La mida del gra respecte al PC7 és més gran i es pot detectar a simple vista. D'ara en endavant en el projecte se l'anomenarà MKP (Mono Potassium Phosphate). Les característiques tècniques del producte apareixen detallades en la fitxa tècnica adjunta als annexos del projecte.

Additiu

L'additiu escollit per a la formulació dels CBPC's és de la companyia alemanya MC Bauchemie, i el seu nom comercial és Centrament Air 207. Té l'aparença d'un líquid molt fluid, de color marró groguenc, que presenta un abundant bombolleig al agitar-lo.

Es tracta d'un agent airejant per a ciments y/o morters, que provoca què a l'interior d'aquests es generi una gran quantitat de porus. Les característiques tècniques del producte es troben a la fitxa tècnica inclosa als annexos del projecte.

PCM

El PCM escollit per a l'addició en els ciments de fosfat ha estat el Micronal® 5008, proporcionat per l'empresa alemanya BASF. Es presenta en forma de microcàpsules que al seu interior contenen materials de canvi de fase (parafines). Es tracta d'una pols fina (mida de gra semblant a la del PC7) de color blanc. Aquest tipus de PCM microencapsulat s'incorpora fàcilment als materials de construcció considerats com a mescles seques (guix, ciment, etc...). A la següent taula (Taula 5) es detallen les característiques tècniques més rellevants d'aquest producte, i la seva principal aplicació:

Micronal® 5008	
Punt de fusió	23°C
Capacitat d'emmagatzematge	135 KJ/Kg
Capacitat de calor latent	100 KJ/Kg
Densitat aparent aproximada	250-300 Kg/m ³
Rang d'operació	10-30°C
Tipus de Producte	Pols
Aplicació	Estabilització interior de la temperatura en la zona de confort (Aplicació activa i passiva).

Taula 5. Característiques tècniques del Micronal® 5008 de l'empresa BASF.

3.2 PROTOCOL DE PREPARACIÓ DE LES PROVETES

A continuació es mostren les etapes per a la realització del pastat i la colada dels CBPC per a l'obtenció de les provetes. És important seguir sempre la mateixa metodologia quan es duu a terme la pastada, ja que el canvi d'alguna de les variables (ordre pesada, temps d'agitació, temps de vibrat, etc...) podria suposar un canvi en les propietats finals del material.

Pesada dels components

En primer lloc es pesen dins el recipient de la pastadora els sòlids que formen els CBPC's (Figura 8a) juntament amb els PCM's i s'homogeneïtza manualment la mescla amb l'ajut d'una espàtula durant un temps aproximat d'1 minut (Figura 8b). El pes total dels productes sòlids haurà de ser sempre de 3 Kg.

És important tenir clar que a mesura que afegim més contingut de PCM, la quantitat de PC7 i MKP serà menor si es vol tenir sempre la quantitat fixa de 3 kg. Per a l'elecció de la dosificació del PC7 i el MKP s'han tingut en compte estudis anteriors fets en la tesi doctoral de J. Formosa [28]. A continuació es mostren els percentatges de sòlid de cada un dels materials i l'ordre de pesada:

1. 60 % de PC7 (LG-MgO)
2. 40 % de MKP (KH_2PO_4)
3. 0 % - 5 % - 10% - 15 % de PCM (Micronal 5008) respecte suma de PC7 + MKP



Figura 8. (a) Procés de pesada (b) Homogeneïtzació dels components sòlids.

En un altre recipient s'afegiran la resta de components necessaris per a la formulació dels ciments de fosfat. Els percentatges i l'ordre de pesada són els següents:

1. 34 % d' H_2O respecte suma de PC7 + MKP
2. 0 % - 2 % - 5 % d'additiu (Centrament Air 207) respecte suma de PC7 + MKP

Els percentatges que s'han escollit tant per a l'aigua com per l'additiu es deuen a diverses proves preliminars fetes durant aquest treball, i que es detallen en el apartat 3.3.

Pastat i emmotllament de la mescla

Un cop es tenen els diferents components pesats es col·loca el recipient que conté els sòlids dins de la pastadora amb la pala ja col·locada al seu interior. Es deixa lliure i no s'ancora fins que s'aboquin l'aigua i l'additiu (Figura 9a). Posteriorment s'incorporen l'aigua i l'additiu en el recipient dels sòlids, i es col·loca en posició fixa. En el moment en que cau la primera gota d'aigua a la mescla es posa el cronòmetre en marxa i es considera que és el temps 0.

Des de el temps 0 fins a l'inici de la pastada hauran de passar 20 segons. S'inicia la pastada a velocitat lenta (segons norma UNE-EN 196-1) durant 120 segons, i un cop passat aquest temps s'atura durant 60 segons. Mentre la màquina estigui aturada s'aprofita per a comprovar que no s'han format aglomeracions al fons, i per introduir les restes de sòlid adherit a les parets (Figura 9b).



Figura 9. Recipient (a) abans de l'inici de la pastada (b) durant l'aturada als 2 min i 20 s.

Abans de colar la mescla es torna a iniciar la pastadora a velocitat ràpida (segons norma UNE-EN 196-1) durant 60 segons, i s'atura la màquina novament. Es procedeix a l'extracció del recipient de la màquina pastadora, i s'aboca la mescla dins els 3 motllos. Aquests motllos seran de fusta, amb unes mides de 150x150x40 mm, i prèviament hauran d'estar untats amb desencofrant. Un cop s'ha afegit el desencofrant es col·loquen boca avall per eliminar l'excés i posteriorment es fixen a la taula vibratòria (Figura 10a).



Figura 10. Motllos (a) Col·locats a la taula vibratòria (b) Després del darrer vibrat.

S'omple el motllo fins a una marca feta a 3,5 cm aproximadament, ja que es pretén que les provetes tinguin aquest gruix, i es realitza un primer vibrat de 10 segons. Aquest vibrat s'estima que ha de començar 1 minut després d'haver aturat la pastadora.

Es procedeix a fer un segon vibrat de 10 segons, tot just 1 minut després de l'anterior vibrat. Per últim, es realitza un últim vibrat de 5 segons (Figura 10b). Al finalitzar aquest vibrat el temps del cronòmetre hauria de ser d'uns 7 minuts i 20 segons. Per acabar, es deixen els motllos en condicions de laboratori fins que s'arriba als 20 minuts des de que es va agregar l'aigua. Una vegada s'ha complert el temps s'introdueixen a la cambra d'humitat per al curat, sense tapar. Les condicions de la cambra són de 20°C i 95% HR. A continuació es mostra una taula (Taula 6) on es recull de manera esquemàtica els passos a seguir des de l'abocament de la primera gota d'aigua, considerat el temps 0.

Temps	Acció
0 s	Addició de l'aigua a recipient
20 s	Inici de la pastada (velocitat lenta)
2 min i 20 s	Aturada de la pastadora
3 min i 20 s	Reinici de la pastada (velocitat ràpida)
4 min i 20 s	Aturada de la pastadora i abocat a motllo
5 min i 20 s	Vibrat de 10 s
6 min i 20 s	Vibrat de 10 s
7 min i 20 s	Vibrat de 5 s
20 min	Col·locació a cambra humida

Taula 6. Temps i accions a realitzar en el procés de pastada i emmotllament.

Desemmotllament i conservació

Passades 24 hores es procedeix a treure els motllos de la cambra humida i al desemmotllament de les provetes (Figura 11a). S'obtidran 3 mostres en forma de placa.



Figura 11. (a) Desemmotllament de provetes (b) Metodologia de retolació.

Cada proveta es retolarà segons la seva formulació per a evitar possibles confusions amb d'altres provetes. La metodologia emprada per a la seva nomenclatura ha estat la inscripció a la superfície de la mostra el percentatge d'aigua, additiu i PCM que conté cada una, així com també el número del motllo amb que s'ha fet cada proveta (Figura 11b).

Per últim es col·loquen dins l'estufa a 40°C, i un cop la seva massa es mantingui constant, es conservaran a la cambra de sílice a la espera de ser assajades.

3.3 PROVES PRELIMINARS

Abans de dur a terme els assajos per a caracteritzar les propietats tèrmiques del material, es van haver de realitzar una sèrie de pastades que ajudessin a determinar la formulació òptima d'aquests ciments de fosfat que han d'incorporar materials de canvi de fase.

Es considerarà una formulació òptima aquella que contribueixi a aconseguir una mescla amb bona treballabilitat i conformabilitat en el procés de pastada dels ciments i presenti una porositat considerable. Es prenen com a referència estudis anteriors sobre ciments de fosfat formulats amb subproducte de magnesi [28,29].

En aquests estudis, les quantitats emprades de PC7 es troben en un rang entre el 55 i 65 % del pes total del sòlid, entenent com a sòlid el sumatori de la massa de PC7 i MKP. Pel que fa a la relació aigua-sòlid, els estudis utilitzen un rang de percentatge que va del 0,22 al 0,29 A/S. També utilitzen àcid bòric en percentatges del 0 al 3% respecte el pes total del sòlid, però en el present projecte s'utilitzarà un additiu airejant, que com ja s'ha esmentat anteriorment té la finalitat d'incrementar la porositat del material i a l'hora de conferir una major treballabilitat a la massa durant la pastada.

Es decideix partir d'una dosificació que tingui un 60% de PC7, un 40% de MKP, el 0,29 de relació A/S i un percentatge d'additiu encara a escollir. Per arribar a aquesta determinació es van tenir en compte els resultats del DoE (disseny d'experiments) presentat al Euromat 2013 i realitzat per el Dr. Joan Formosa. A continuació es mostren les restriccions (Taula 7) que es van definir per acabar decidint que la dosificació anterior era la més adient:

Restriccions						
Nom	Meta	Límit Inferior	Límit Superior	Pes	Pes	Importància
H ₂ O	En el rang	0.25	0.29	1	1	3
Porositat (%)	Maximitzar	24	34.1	1	1	5

Taula 7. Restriccions per a trobar la dosificació de partida.

Es realitzen unes primeres proves preliminars per tal d'analitzar si l'additiu contribueix al increment de porositat dels CBPC, partint de la dosificació esmentada anteriorment. Si el resultat és positiu s'escollirà un rang de percentatges tenint en compte aquelles formulacions que presentin una porositat més elevada i una bona treballabilitat.

A la següent taula (Taula 8) es mostren les formulacions de les pastades prèvies realitzades per a determinar els percentatges d'additiu a afegir.

Nomenclatura	PC7(%)	MKP(%)	A/S	Additiu (%)
MPC29-0AD	60	40	0.29	0
MPC29-2AD	60	40	0.29	2
MPC28-0AD	60	40	0.29	0
MPC28-2AD	60	40	0.29	2
MPC27-0AD	60	40	0.29	0
MPC27-2AD	60	40	0.29	2
MPC26-0AD	60	40	0.29	0
MPC26-2AD	60	40	0.29	2
MPC25-0AD	60	40	0.29	0
MPC25-2AD	60	40	0.29	2
MPC25-5AD	60	40	0.29	5

Taula 8. Pastades prèvies per a determinar els percentatges d'additiu.

D'altra banda, es defineixen els percentatges de PCM a afegir als CBPC i es decideix que el contingut de PCM respecte a la quantitat de PC7 i MKP serà de 0, 5, 10 i 15%. Es necessari realitzar noves proves preliminars per analitzar si l'addició d'aquests percentatges de PCM permet obtenir els CBPC amb les característiques desitjades que s'han esmentat anteriorment.

Aquest és un punt clau, ja que el PCM té un efecte significatiu en les propietats de treballabilitat i conformabilitat de la mescla durant la pastada, i podria suposar un canvi en la relació A/S a la dosificació definitiva. A continuació (Taula 9) es mostren les pastades realitzades per a determinar quina relació aigua-sòlid és la més adient per a obtenir uns ciments de fosfat amb una bona treballabilitat.

Nomenclatura	PC7(%)	MKP(%)	A/S	Additiu (%)
MPC27-0AD-15PCM	60	40	0.27	0
MPC30-0AD-15PCM	60	40	0.30	0
MPC32-0AD-15PCM	60	40	0.32	0
MPC34-0AD-15PCM	60	40	0.34	0

Taula 9. Pastades prèvies per a determinar la relació A/S.

Cal esmentar que en les pastades realitzades per a determinar la relació aigua-sòlid, només s'han formulat ciments sense additiu i amb el màxim percentatge de PCM, ja que serà el cas més desfavorable per a obtenir una bona treballabilitat del material.

Un cop decidida la dosificació òptima definitiva dels ciments de fosfat que incorporen materials de canvi de fase, es procedirà a la producció de cada una de les formulacions escollides i a la realització dels assaigs que es descriuen en el següent apartat.

3.4 ASSAIGS REALITZATS

Es pretén fer una avaluació de les propietats físiques i tèrmiques del material. S'estudien totes les formulacions fent les proves en les mateixes condicions ambientals, i seguint sempre la mateixa metodologia que s'exposa en aquest apartat. A continuació es descriuen els assajos realitzats per a l'obtenció de paràmetres que ens ajudin a determinar diferents característiques i propietats del material.

3.4.1 Determinació de la temperatura de reacció

Aquest assaig té la finalitat de comprovar quina temperatura assoleix la mescla durant la pastada, i veure si aquesta es prou elevada com per tenir un efecte perjudicial en les microcàpsules que contenen els PCM. És necessària aquesta prova ja que com s'ha esmentat a l'apartat 2.1, la reacció dels CBPC és fortament exotèrmica i desprèn una gran quantitat de calor que podria arribar a degradar les microcàpsules.

Per dur a terme l'experiment és necessiten 2 termoparells, un data logger (Lutron TM-947 SD), la màquina pastadora i el recipient per a pastar. Per tal de determinar la temperatura que s'assoleix caldrà fer una pastada seguint les indicacions de l'apartat 3.2. S'escull la formulació amb 0% d'additiu i 15% PCM, ja que al no contenir additiu serà la més desfavorable per al PCM. S'ha de tenir en compte que l'additiu a banda de complir la funció d'airejant, també ajuda a fluidificar i retardar l'enduriment, cosa que ajuda a disminuir la temperatura de la reacció.

S'enganxaran dos termoparells, un a les parets del recipient de la pastadora i l'altre a les parets del motllo com s'indica a la Figura 12. La finalitat és enregistrar la temperatura de la mescla durant tot el procés de pastada i forjat del ciment de fosfat. Es connectaran els termoparells al data logger i es programarà per a que s'enregistri la temperatura cada segon.



Figura 12. Termoparells (a) Dins recipient de pastadora (b) Dins del motllo.

Un cop passats els 20 minuts de l'inici de la pastada (Figura 13), procedirem a la col·locació del motllo a l'interior de la cambra humida per tal de seguir exactament la mateixa metodologia que s'ha descrit en l'apartat 3.2. És pretén enregistrar la temperatura de la mescla fins, com a mínim, una hora després del que coneixem com a temps 0. En el cas que passat aquest temps la temperatura de la mescla segueixi augmentant, es deixaria més temps fins que es produís una disminució progressiva de la temperatura.

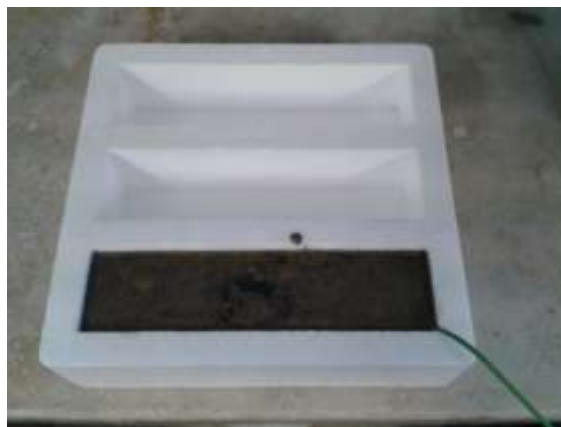


Figura 13. Enregistrament de temperatura de reacció durant l'enduriment.

3.4.2 Determinació de les propietats tèrmiques

A continuació es descriuen una sèrie de 3 assajos que serviran per a poder analitzar posteriorment el comportament tèrmic del material:

Conductivitat Tèrmica

Per a la determinació de la conductivitat tèrmica s'utilitza un conductímetre Quickline™-30 de la marca Anter Corporation (Figura 14a). L'equip segueix un mètode dinàmic de mesura, basat en la norma ASTM D5930, que permet obtenir tant la conductivitat com la difusivitat tèrmiques. S'ha utilitzat una sonda de superfície en el rang 0.30 - 2.0 W/m·K.

És important que la sonda estigui col·locada sobre una zona completament plana i que abasti la totalitat de la placa, ja que en el cas que no fos així les dades obtingudes podrien ser errònies (Figura 14b). Amb aquest assaig podem obtenir els següents paràmetres característics del material:

- ✓ Conductivitat tèrmica: λ (W/m·K)
- ✓ Calor específic per densitat: $C\rho$ (10^6 J/m³)
- ✓ Difusivitat tèrmica: α (10^{-6} m²/s)



Figura 14. (a) Aparell de registre de dades (b) Sonda col·locada sobre la placa.

S'obtenen les propietats de cada placa a diferents temperatures (12°C, 20°C i 29°C), sempre seguint la mateixa metodologia de pressa de dades. Les tres plaques de cada formulació són extretes de l'estufa a 40°C quan la seva massa és constant, i es col·loquen a una cambra que conté dessecant de gel de sílice a una temperatura de 20°C durant un dia per a que s'estabilitzin al nou ambient.

A dins de la mateixa cambra per a intentar mantenir unes condicions constants (Figura 15a), es fa l'assaig de les 3 plaques i a continuació es col·loquen a la nevera a 12°C. A les 24 hores d'estar a la nevera, és realitza novament l'assaig (Figura 15b) i es procedeix a col·locar les mostres a l'estufa a 29°C durant un dia. Un cop realitzat l'assaig a la nova temperatura (Figura 15c) es tornen les provetes a la cambra de sílice fins el proper assaig.



Figura 15. Pressa de dades a diferents temperatures: (a) 20°C (b) 12°C (c) 29°C

És important quan es realitza la pressa de dades mantenir la porta de l'habitacle (cambra, nevera, estufa) tancada, per evitar canvis sobtats de les condicions ambientals.

Flux de calor

Amb aquesta prova es pretén analitzar les diferències en el flux de calor que travessa les diferents provetes quan estan sotmeses a un mateix gradient de temperatura. Un cop assolit el regim estacionari (es a dir, quan no es donen variacions de temperatura amb el temps), es possible determinar la conductivitat tèrmica efectiva del material si coneixem els paràmetres de gruix de la placa, les temperatures superficials (interior i exterior) i el flux de calor que la travessa (Eq. 3).

$$\lambda = \frac{H \cdot e}{(T_{ext} - T_{int})} \quad (3)$$

On:

H: Flux de calor

e: Gruix de la placa

Text: Temperatura de la superfície situada a l'exterior del forn

Tint: Temperatura de la superfície situada a l'interior del forn

Per a dur a terme l'assaig és necessari un forn tipus mufla, un controlador de temperatura per al forn, un fluxòmetre (Heat flux plate HFP01 de Hukseflux), 4 termoparells i un data logger (Lutron TM-947 SD). El fluxòmetre consisteix en un disc pla, de resistència tèrmica coneguda, que es col·loca en sèrie amb l'element a analitzar. Un sensor mesura la diferència de temperatures a les dues cares del disc i genera un petit voltatge proporcional al flux de calor. La idea és col·locar la proveta ocupant completament la obertura de la mufla i mantenir a la mufla una temperatura constant, superior a la temperatura ambient, el temps suficient per arribar a un estat estacionari.

La superfície de la proveta que dona a l'exterior es mantindrà a 17°C, mentre que la superfície que es troba a l'interior del forn a 35°C. La següent figura mostra de manera esquemàtica les condicions de l'assaig que es pretén realitzar (Figura 16).

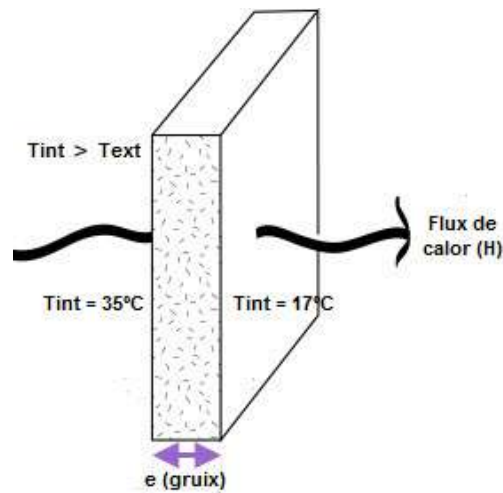


Figura 16. Esquema de l'assaig a realitzar.

Per a que la proveta obstrueixi completament l'entrada del forn, s'haurà de tallar amb unes dimensions de 148 x 100 mm (Figura 17a). També es foradarà per poder col·locar un termoparell al seu interior (Figura 17b). S'utilitzarà una broca de 3 mm, ja que el forat ha de tenir el diàmetre mínim per a evitar el possible bescanvi energètic per aquesta zona.



Figura 17. (a) Màquina de tall (b) Màquina per a foradar

S'aprofitaran els 4 canals del data logger (Figura 18a) per a enregistrar 4 temperatures diferents, on 2 d'elles serviran més tard per a determinar la conductivitat tèrmica i les altres només tindran la funció de controlar que l'assaig es realitza correctament. Es col·locaran els termoparells de la següent manera (Figura 18b):

- ✓ Canal 1: Temperatura a la superfície de la cara exterior de la proveta.
- ✓ Canal 2: Temperatura a l'interior de la proveta.

- ✓ Canal 3: Temperatura a la superfície de la cara interior de la proveta.
- ✓ Canal 4 Temperatura ambient de la sala on es fa l'assaig (Controla que T_{ext} sigui de 17°C).

Caldrà també enregistrar el flux de calor que travessa la placa. Es farà mitjançant el fluxòmetre descrit anteriorment (Figura 18a) que anirà enregistraent el flux de calor cada cert temps segons s'hagi programat. La sonda d'aquest aparell anirà enganxada a la paret de l'exterior de la placa (Figura 18b).

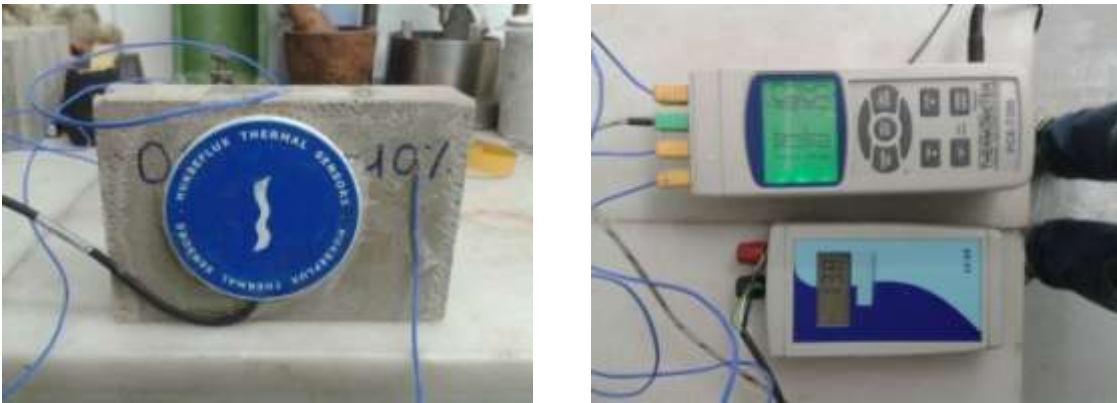


Figura 18. (a) Col·locació de termoparells i sonda de fluxòmetre (b) Aparells d'enregistrament

Tant el data logger com el fluxòmetre es programaran per a que es prengui el registre de flux i temperatures cada 5 minuts, durant 24 hores, temps suficient per a que s'arribi a l'estat estacionari. Un cop tenim la sonda del fluxòmetre i els termoparells programats i al seu lloc corresponent, cal situar la placa a l'entrada de la mufla. A la imatge que es mostra a continuació (Figura 19a) es pot comprovar les dimensions de l'entrada del forn i també s'observen dos termoparells, un d'ells és el que s'utilitza per a l'enregistrament de dades al canal 3 i l'altre és un termoparell de control de temperatura interior del forn que utilitza el controlador de temperatura de la mufla.



Figura 19. (a) Entrada de la mufla (b) Muntatge final de l'assaig

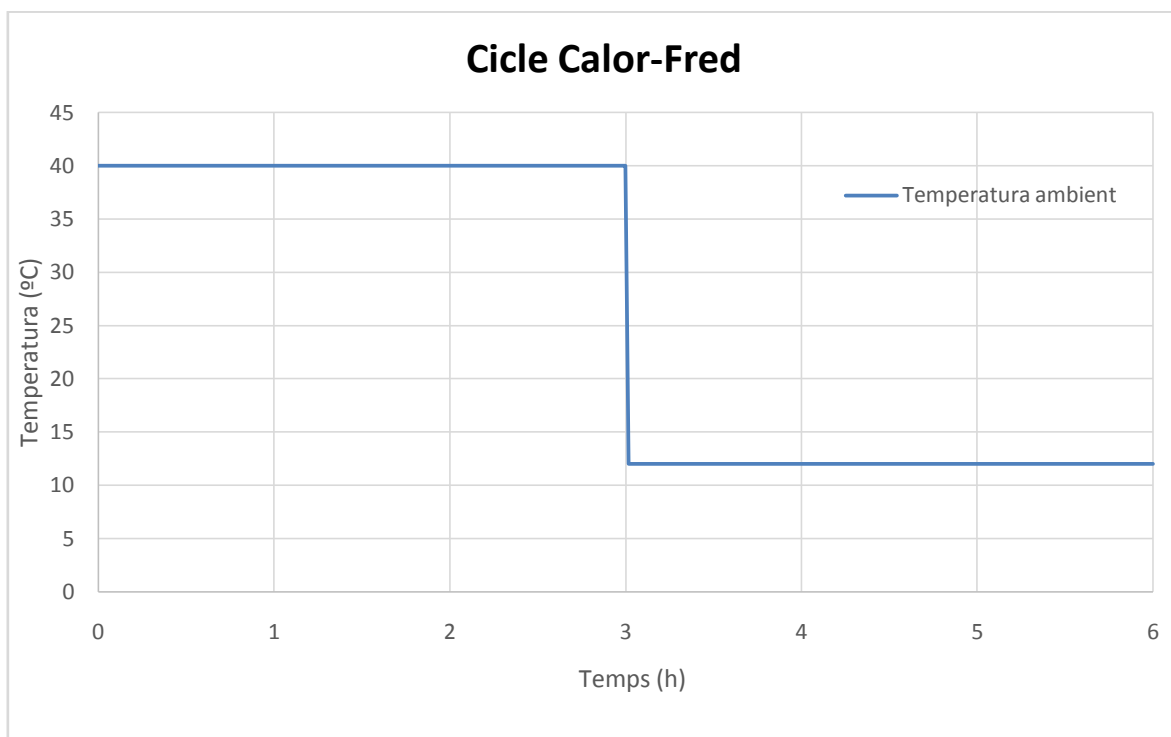
Com que el tall de les provetes ha estat manual, és probable que algunes d'elles tinguin unes dimensions que no acabin de coincidir amb les de l'entrada de la mufla. Es per això que serà necessari tapar els petits orificis que puguin quedar entre les parets del forn i la placa amb llana de roca i poliestirè (Figura 19b).

Es tracta d'un assaig complex tenint en compte el procediment de muntatge i el temps de duració del mateix. Degut a això es decideix realitzar un assaig per a una de les 3 mostres de cada dosificació, seguint com a criteri d'elecció que el gruix de la placa sigui igual o el més pròxim possible a 3,5 cm.

Cicles de calor-fred

Aquest assaig es realitza per a estudiar el comportament del material als canvis sobtats de temperatura, simulant per exemple, el canvi tèrmic que es produeix entre dia i nit a un habitatge. Les provetes s'assajaran en un cicle de calor-fred amb una duració total de 6 hores, on les primeres 3 hores es col·locaran a l'estufa a 40°C i les següents 3 hores es posaran a la nevera a 12°C (Gràfica 1).

Aquest procediment es repetirà per a cada una de les provetes de cada dosificació escollides per a l'assaig del flux de calor. És important que per a cada una de les mostres hi hagi les mateixes condicions de treball. És necessitaran 3 termoparells, un data logger, una nevera i una estufa per a dur a terme l'assaig.



Gràfica 1. Cicle d'escalfament i refredament de la proveta.

És important que les provetes es conservin a la cambra amb dessecant de sílice fins al moment de començar l'assaig, ja que d'aquesta manera aconseguirem que la placa estigui seca o amb un mínim d'humitat. El primer pas consistirà en posar la proveta a la nevera 12°C durant un dia (Figura 20), temps suficient per a establir i homogeneïtzar la temperatura de la placa.



Figura 20. Establiment de la placa a 12°C.

Abans de posar la proveta a la nevera i amb l'ajut de cinta adhesiva s'enganxen 3 termoparells. El primer a una de les cares superficials de la proveta, el segon al forat que ja s'havia realitzat anteriorment a la placa per a l'assaig del flux de calor, i l'últim s'haurà d'enganxar de tal manera que permeti controlar la temperatura de la cambra (nevera i/o estufa) en cada moment (Figura 21). D'aquesta manera al dia següent només haurem de connectar els termoparells a cada un dels canals del data logger, i evitarem que amb la manipulació de la placa fora de la nevera aquesta incrementi la seva temperatura.

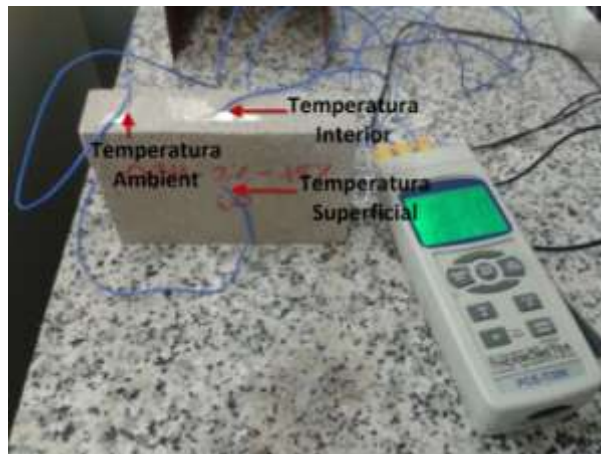


Figura 21. Col·locació dels termoparells.

Al dia següent, un cop s'ha assegurat que la placa estigui a 12°C, connectarem 3 termoparells al data logger que enregistrarà a cada un dels canals el que s'enumera a continuació:

- ✓ Canal 1: Temperatura a la superfície de la proveta.
- ✓ Canal 2: Temperatura a l'interior de la proveta.
- ✓ Canal 3: Temperatura ambient.

S'inicia l'enregistrament de dades, que haurà de ser cada minut, i es manté la placa a la nevera durant un temps no superior a 15 minuts. Posteriorment i de manera ràpida es procedeix a introduir la proveta a l'estufa a 29°C on estarà durant 3 hores. Un cop passades col·loquem de nou la placa a la nevera a 12°C, on la deixarem com a mínim 3 hores més per a completar el cicle (Figura 22).



Figura 22. Assaig de cicle escalfament-refredament

3.4.3 Determinació de les propietats físiques

En aquest apartat es descriurà un assaig que permetrà conèixer algunes de les propietats físiques del material. Aquests paràmetres ens ajudaran a comprendre millor el comportament tèrmic del material i a l'hora contribuiran a l'anàlisi d'aplicacions potencials d'aquests ciments de fosfat.

Porositat

Es realitza aquest experiment per a comprovar l'efecte de l'additiu airejant utilitzat en la formulació dels CBPC. A les proves preliminars, ja es va demostrar que una major quantitat d'additiu conferia una major porositat a la proveta com es detallarà al apartat 4.1. Però no es van quantificar aquests valors, cosa que és el que es pretén fer amb aquest assaig. La determinació del percentatge de porositat no tan sols ens permetrà saber si l'additiu té un efecte positiu, sinó que també ens ajudarà a comprendre alguns dels valors obtinguts en els assajos de les propietats tèrmiques com la conductivitat tèrmica i la difusivitat.

Per a dur a terme l'assaig s'aprofitaran les parts sobrants de les provetes tallades anteriorment per a l'assaig del flux de calor i cicle calor-fred (Figura 23a). De cada part sobrant, amb una mida d'aproximadament 150 x 45 x 35 mm, se'n faran dues provetes de 75 x 40 x 35 mm. Amb això s'aconsegueix obtenir 6 mostres per a cada una de les formulacions pastades.



Figura 23.(a) Parts sobrants de la placa. (b) Provetes de mida 75 x 40 x 35 mm

Per a evitar confusions a l'hora de la realització de les proves, i degut a la gran quantitat de mostres que hi ha (72 mostres), cada una d'elles es retolarà amb un número o una lletra segons la seva dosificació. Les mostres es dividiran en dos, col·locant 36 en un recipient i 36 més en un altre. A la Taula 10 es mostra la nomenclatura utilitzada per tal d'identificar cada una de les mostres.

FORMULACIONS	IDENTIFICACIÓ
MPC34-0AD-0PCM	A, B, C
MPC34-2AD-0PCM	D, E, F
MPC34-5AD-0PCM	G, H, I
MPC34-0AD-5PCM	1, 2, 3
MPC34-2AD-5PCM	4, 5, 6
MPC34-5AD-5PCM	7, 8, 9
MPC34-0AD-10PCM	10, 11, 12
MPC34-2AD-10PCM	13, 14, 15
MPC34-5AD-10PCM	16, 17, 18
MPC34-0AD-15PCM	J, K, L
MPC34-2AD-15PCM	M, N, O
MPC34-5AD-15PCM	P, Q, R

Taula 10. Identificació de les submostres per a les proves d'estudi de la xarxa porosa

Per a la determinació de l'índex de porositat de cada una de les formulacions es seguiran les indicacions de la norma UNE-EN-1015-10. És necessari conèixer la massa de les provetes en sec, la massa hidrostàtica, i la massa saturada per a obtenir el percentatge de porositat.

El primer pas a seguir, és l'assecatge de les provetes a l'estufa a 50°C fins que aquestes assoleixin una massa constant. S'anota el valor de la massa en sec de cada una de les provetes i es procedeix a preparar la prova. L'assaig es realitza emprant una bomba de buit (TELSTAR TORRICELLI CD-6), una cambra de buit i un sistema de degoteig d'aigua connectat a la cambra (Figura 24).



Figura 24. Equip per dur a terme l'assaig de l'índex de porositat

S'introdueixen les mostres a la cambra de buit (Figura 25), tenint cura de que les mostres no es toquin entre elles ni tampoc amb les parets del recipient. En el cas de necessitar col·locar unes provetes damunt les altres utilitzarem reixes de polipropilè per a separar-les i permetre el pas de l'aire i l'aigua entre elles. Degut a la gran quantitat de mostres no serà possible realitzar l'assaig per a totes elles d'un sol cop, caldrà fer-ne 4 per a obtenir tots els valors de les masses.



Figura 25. Col·locació de les mostres a la cambra de buit.

El següent pas consisteix en tancar la cambra de buit i activar la bomba durant dues hores aproximadament. Passat aquest temps, s'obre el sistema d'alimentació d'aigua de manera que mitjançant un degoteig constant s'arribi a omplir el recipient fins a cobrir d'aigua la totalitat de les mostres (aquest pas hauria de tenir una duració aproximada d'una hora). Un cop cobertes les provetes es tanca la vàlvula de l'alimentador i es deixa dues hores i mitja més fent el buit.

Passat aquest temps s'atura la bomba de buit i es procedeix a pesar les mostres. Extraurem una a una les provetes de la cambra i abans de posar-les a la bàscula els hi passarem un drap humit. D'aquesta manera obtindrem la massa saturada (Figura 26a). Per a l'obtenció de la massa hidrostàtica posarem un recipient que conté aigua destil·lada sobre la bàscula. Aquest recipient contindrà a l'hora una gàbia penjada, on posteriorment s'aniran col·locant una a una totes les mostres i submergint-les en aigua per a determinar la seva massa hidrostàtica (Figura 26b).



Figura 26. (a) Pesada de la massa saturada (b) Pesada de la massa hidrostàtica

Densitat aparent i Densitat relativa

Conèixer la densitat d'un material o element constructiu és molt important a l'hora de definir les possibles aplicacions que poden tenir. Amb l'assaig descrit anteriorment és possible obtenir tan la densitat aparent com la densitat relativa dels ciments que s'han formulat.

S'anomena densitat aparent a la relació entre la massa d'un material y el volum de la seva envoltant, és a dir, es té en compte la porositat que té el material. En canvi, la densitat relativa es defineix com la relació entre la massa del material però ometent la porositat interna del material.

A l'Eq. 4 i l'Eq.5 es mostra com es determina cada una de les densitats a partir de les dades obtingudes en les pesades de les mostres assajades:

$$\rho(\text{Aparent}) = \frac{\text{Massa seca}}{\text{Massa hidro stàtica}} \quad (4)$$

$$\rho(\text{Relativa}) = \frac{\text{Massa seca}}{(\text{Massa hidrost àtica} - (\text{Massa saturada} - \text{Massa hidrost àtica}))} \quad (5)$$

3.4.4 Microscòpia Òptica

Amb l'ajut del microscopi òptic observarem l'interior d'una proveta de cada una de les dosificacions per tal de comprovar visualment algunes de les propietats que es coneixeran a través dels assaigs realitzats, com per exemple la porositat. A banda de d'ajudar-nos a verificar els resultats obtinguts a l'assaig de porositat, aportarà informació addicional com la mida o la forma dels porus, aspectes importants a tenir en compte per analitzar les prestacions mecàniques del material.

Es pretén també veure si la distribució dels PCM en les plaques és homogènia i uniforme, o si al contrari, hi ha una concentració excessiva a la part inferior per efecte del vibrat. Una de les hipòtesis que es plantejaven a l'inici del projecte és que el vibrat de la mescla podia causar que les microcàpsules de Micronal® 5008 s'enfonsessin, concentrant tot el material de canvi de fase en una part de la proveta.

Per últim serà possible, juntament amb l'assaig de temperatura de reacció, concloure si les microcàpsules presenten degradació en el procés de pastat i forjat del material o si no els afecta el fort caràcter exotèrmic que presenta la reacció àcid-base dels CBPC.

Per a la preparació de les provetes simplement és necessari una escarpa per trencar la mostra. No s'utilitza la màquina talladora en aquest cas, perquè al tallar la placa, la pols que es desprèn de la proveta tapa els porus i no permet la seva visualització en el microscopi.

4. ANÀLISI DE RESULTATS

En aquest apartat s'analitzen els resultats obtinguts en les proves preliminars per a determinar la dosificació òptima de les provetes. També s'estudien els valors dels paràmetres resultants dels diferents assajos realitzats per a conèixer el comportament tèrmic i les característiques físiques del material.

4.1 Selecció de la dosificació

Com ja s'ha esmentat en l'apartat 3.3, es van dur a terme varies pastades amb diferents formulacions (Taula 8) per a decidir la dosificació més òptima tenint en compte propietats com la treballabilitat, conformabilitat i la porositat.

En totes les pastades fetes, s'observa que l'ús de l'additiu ajuda a incrementar la porositat del material. Tot i això, aquest increment no és igual en totes les formulacions i depèn en gran mesura de la relació aigua-sòlid escollida en cada dosificació. A la Figura 27 es mostren 4 provetes, on dues d'elles tenen una relació d'aigua-sòlid de 0,29 (Figura 27a) i les altres tenen una relació A/S de 0,27 (Figura 27b). Se'ls hi ha afegit un 2% d'additiu a cada una de les mostres amb diferent relació A/S per comparar-les amb les altres dues que no en contenen.



Figura 27. (a) Provetes amb 0,29 A/S i 0-2% d'additiu (b) Provetes amb 0,27 A/S i 0-2% d'additiu

S'observa clarament que l'addició d'additiu incrementa la porositat, i en el cas de la que té la relació A/S més gran, aquesta porositat està menys distribuïda i presenta una forma irregular. Cal destacar que a més quantitat d'aigua la porositat es concentra més a la part superior de la proveta, cosa que indica que durant l'enduriment, l'aire que hi ha dins la proveta va pujant per la mescla fins a escapar-se. Es descarten les formulacions de 0,28 i 0,29 de percentatge d'aigua per presentar una porositat irregular i no uniforme que podrien afectar a les propietats mecàniques del material.

Es comprova que a mesura que la relació aigua-sòlid va disminuint, s'origina una porositat més ben distribuïda i homogènia. A la Figura 28, es mostren dues provetes pastades amb una relació A/S de 0,27 i que contenen 2% i 5% d'additiu respectivament.



Figura 28. Provetes amb relació A/S=0,27 (a) 2% d'additiu (b) 5% d'additiu

Queda palès que l'augment del percentatge d'additiu incrementa la porositat, i que la disminució de la relació A/S resulta positiva en quan a la distribució i la forma dels porus. Es comprova també que els percentatges de 2% i 5% d'additiu produeixen canvis suficientment significatius com per a estudiar la seva incidència en la porositat i comparar-los amb una formulació que no contingui airejant.

Un cop definit el percentatge d'additiu a utilitzar, va ser necessari l'obtenció d'una relació A/S que contribuís a que la mescla tingués una bona treballabilitat i conformabilitat quan se li afegien els materials de canvi de fase. Es realitzen una nova sèrie de pastades definides a l'apartat de proves preliminars (Taula 9) on es demostra que el PCM té un efecte negatiu en aquestes propietats. En [30] parla d'aquest efecte dels PCM en ciments Portland, i verifica que és necessària una major relació A/S per a l'obtenció d'unes característiques de ciments similars a les que tindrien sense l'addició de materials de canvi de fase.

Es descarten per tant totes aquelles dosificacions amb un percentatge d'aigua que no permetin obtenir una mescla treballable. La dosificació òptima de les pastades realitzades és la que presenta la relació d'aigua-sòlid més elevada, per tant s'escull la relació A/S=0,34 com el percentatge fix de cada una de les formulacions definitives.

A continuació es mostren totes les pastades fetes (Taula 11) per a realitzar els assajos que ja s'han descrit en l'apartat 3.4 i que permetran conèixer les propietats tèrmiques del material.

La metodologia que s'ha seguit a l'hora de nomenar cada una de les dosificacions és afegint les sigles MPC (Magnesia Phosphate Cement), seguit del percentatge d'aigua de la formulació i els percentatges d'additiu i materials de canvi de fase acompanyat de les sigles AD (additiu) i PCM respectivament.

Nomenclatura	PC7(%)	MKP(%)	A/S	Additiu (%)	PCM (%)
MPC34-0AD-0PCM	60	40	0.34	0	0
MPC34-0AD-5PCM	60	40	0.34	0	5
MPC34-0AD-10PCM	60	40	0.34	0	10
MPC34-0AD-15PCM	60	40	0.34	0	15
MPC34-2AD-0PCM	60	40	0.34	2	0
MPC34-2AD-5PCM	60	40	0.34	2	5
MPC34-2AD-10PCM	60	40	0.34	2	10
MPC34-2AD-15PCM	60	40	0.34	2	15
MPC34-5AD-0PCM	60	40	0.34	5	0
MPC34-5AD-5PCM	60	40	0.34	5	5
MPC34-5AD-10PCM	60	40	0.34	5	10
MPC34-5AD-15PCM	60	40	0.34	5	15

Taula 11. Pastades definitives per a l'obtenció de provetes a assajar.

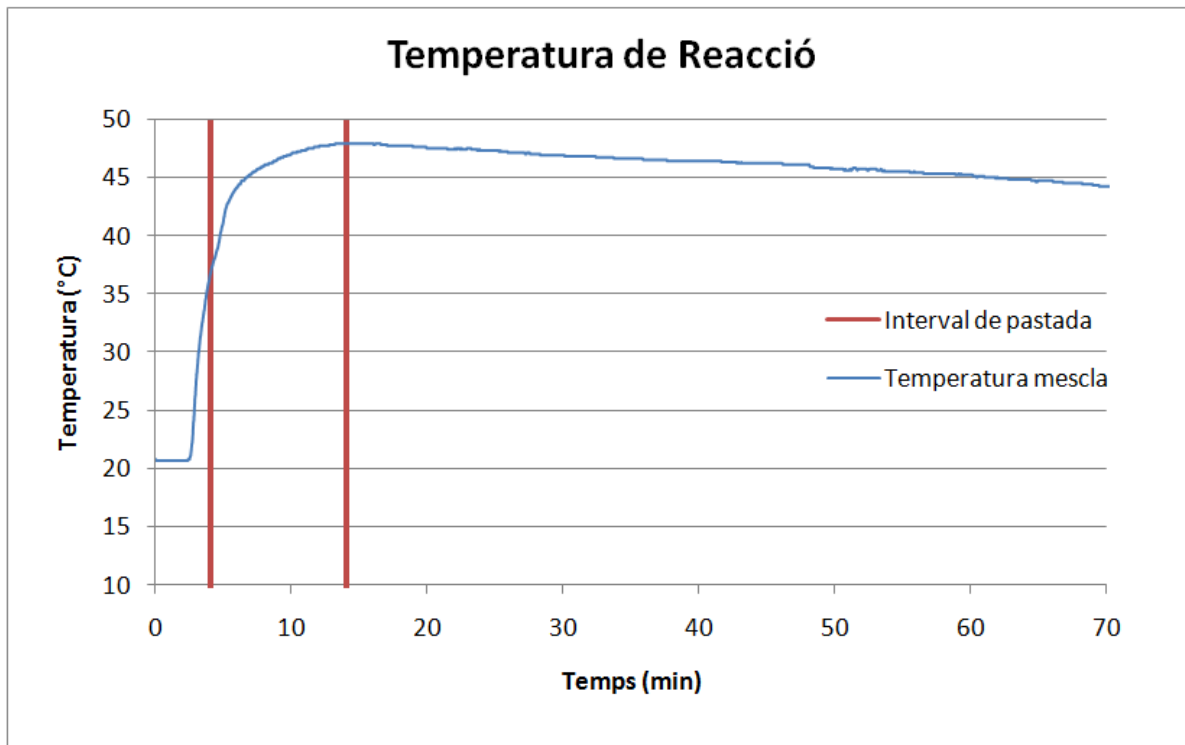
4.2 Determinació de la temperatura de reacció

Aquesta prova ens permet conèixer la temperatura que arriba a assolir la mescla durant el seu procés de pastat i forjat. Com ja s'ha esmentat a l'apartat 2.1, la reacció de formació dels CBPC és molt exotèrmica i genera una gran quantitat de calor, cosa que feia pensar en la possible degradació de les microcàpsules que contenen el PCM degut a la temperatura.

Es coneix que el rang de temperatura per a la degradació de les microcàpsules de PCM es troba al voltant dels 70-80°C, és a dir, si durant el procés de pastat i forjat s'arriba a aquesta temperatura durant un llarg interval de temps, el contenidor plàstic dels PCM es podria fer malbé i com a conseqüència permetria que la parafina que conté al seu interior escapés.

Les temperatures enregistrades durant l'assaig mostren que en cap moment s'arriba a superar la barrera dels 70°C (Gràfica 2). Inclús es pot comprovar que la màxima temperatura enregistrada no supera els 50°C, i es dona lloc als 13 minuts i 20 segons d'haver començat el procés de pastada, és a dir, quan la mescla ja ha estat colada i porta 9 minuts dins el motllo.

El gràfic mostra també que un cop assoleix aquesta temperatura màxima, la temperatura disminueix progressivament d'una manera lenta, ja que una hora després la mescla es troba encara a 45°C. Les barres verticals vermelles indiquen l'inici del pastat i el final, quan la proveta es col·loca a la cambra humida.



Gràfica 2. Temperatura de la mescla durant el procés de pastat i forjat.

4.3 Determinació de les propietats tèrmiques

Aquest apartat és clau per a comprendre com es comporta el material en front als canvis de temperatura. Es presenten una sèrie de resultats en forma de gràfics que s'analitzaran per tal de treure conclusions del comportament tèrmic que presenten els CBPC que incorporen materials de canvi de fase.

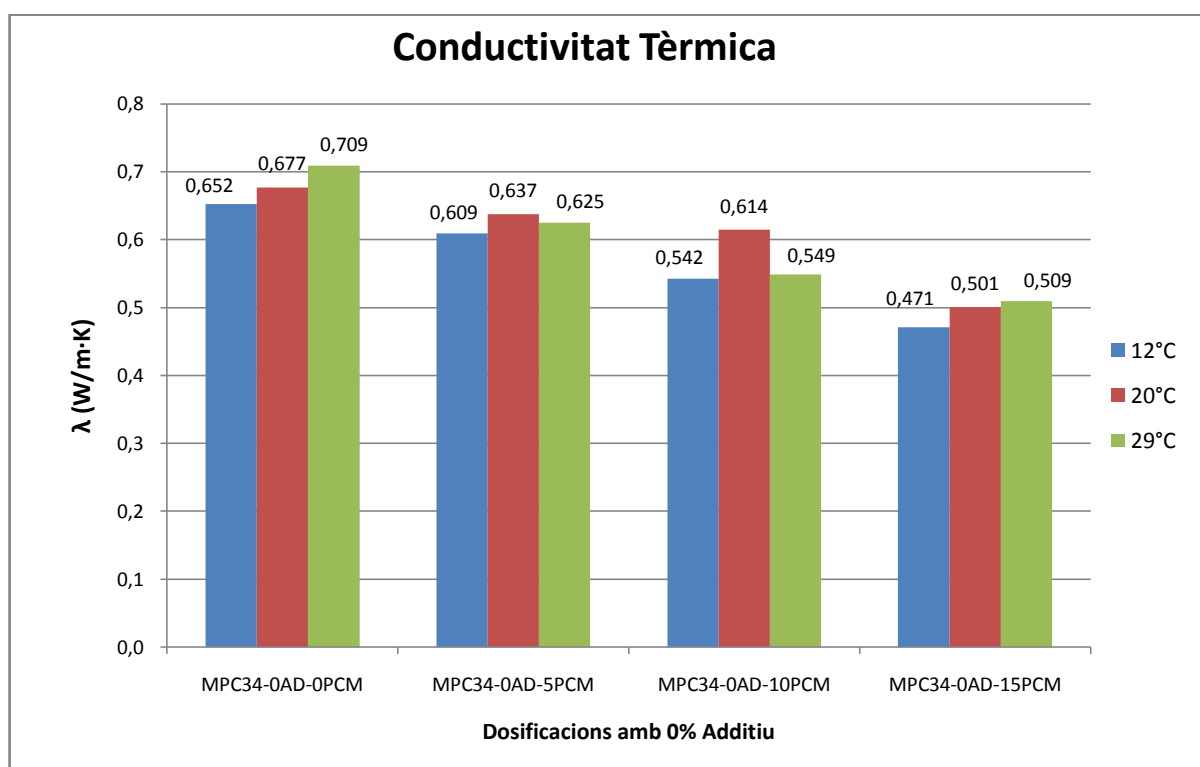
Conductivitat Tèrmica

A continuació es mostren els resultats obtinguts gràcies a les mesures fetes amb el conductímetre. A la Gràfica 3 es poden veure els valors de conductivitat tèrmica de totes les formulacions que no contenen additiu, i amb els diferents percentatges de PCM. S'observa una clara tendència a la disminució de la conductivitat tèrmica quan augmenta el percentatge de PCM afegit. Això es deu bàsicament a l'efecte de la parafina que contenen les microcàpsules, que té una conductivitat tèrmica més baixa que els CBPC i contribueix a la reducció de la conductivitat del material a mesura que hi ha més quantitat de PCM.

Si es compara la dosificació que no conte materials de canvi de fase amb la que té un 15% de PCM, hi ha una reducció important de la conductivitat tèrmica del 26%, passant de 0,677 W/m·K a 0,501 W/m·K a 20°C. La reducció si comparem les mesures fetes a 12°C és del 27%. També és destacable la pròpia tendència que es produeix en la formulació que no conté PCM, i entre les que si en contenen. En el cas de la primera es produeix un augment de la conductivitat tèrmica a mesura que s'incrementa la temperatura d'assaig de la proveta. Això es degut a que un material que es troba en la mateixa fase, a mesura que augmenta la seva temperatura també ho fa la conductivitat tèrmica.

Pel que fa a les provetes amb PCM, succeeix que la conductivitat mesurada a 12°C és sempre lleugerament inferior a la mesurada a 29°C. I a la vegada aquestes dues conductivitats són més baixes que la mesurada a 20°C. Que la mesura a 29°C sigui més baixa que la de 20°C, era d'esperar, ja que sabem que la conductivitat tèrmica d'un líquid és menor que la d'un sòlid i a 29°C tot el PCM es troba fos mentre que a 20°C hi haurà fases sòlides i fases líquides.

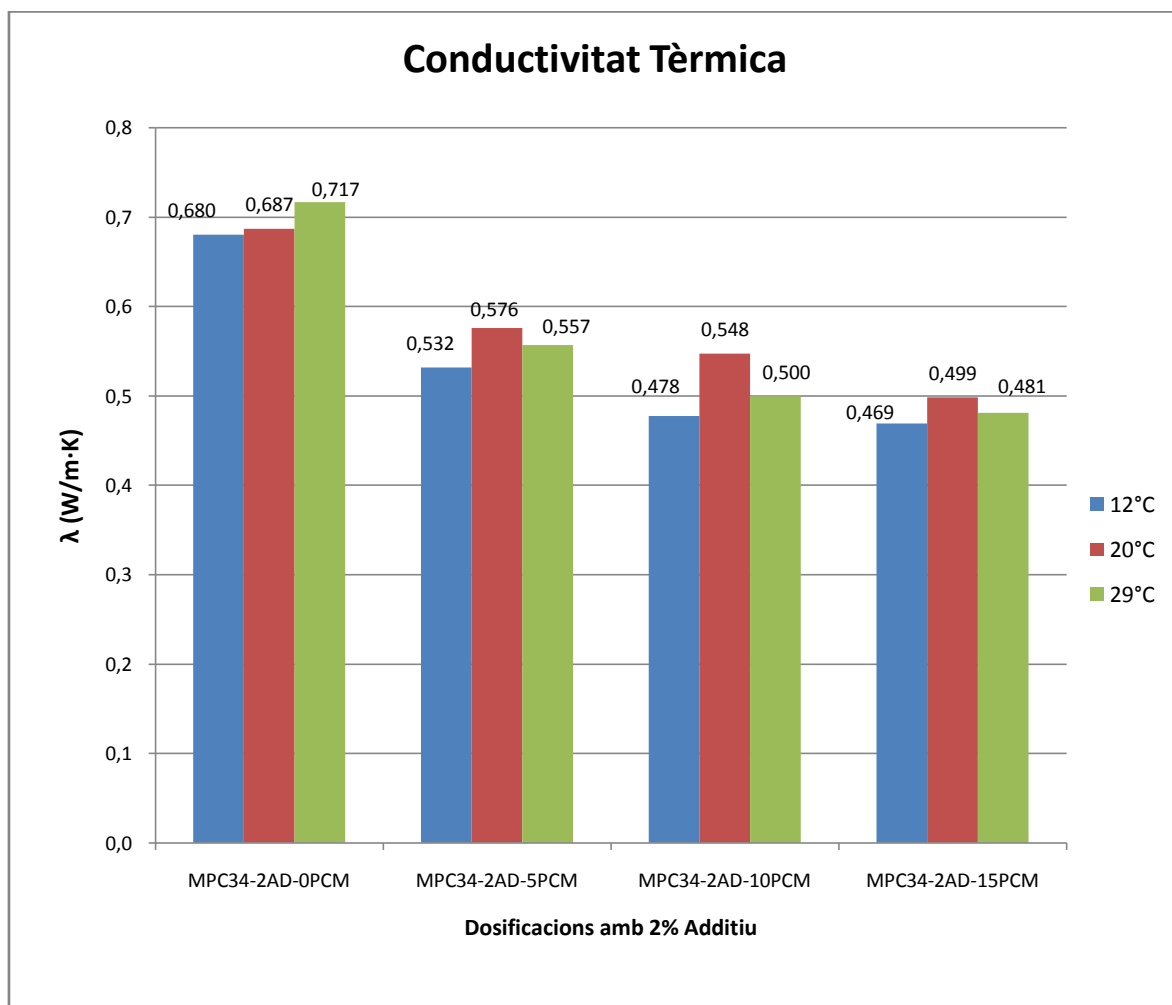
D'altra banda, el fet de que la conductivitat tèrmica a 12°C sigui molt baixa, s'explica per la baixa conductivitat tèrmica que presenten en estat sòlid els PCM orgànics. A [21] es presenta com un desavantatge, però en el nostre cas té un efecte positiu ja que en el present treball es pretén disminuir la conductivitat del material.



Gràfica 3. Conductivitat tèrmica de les dosificacions amb un 0% d'additiu.

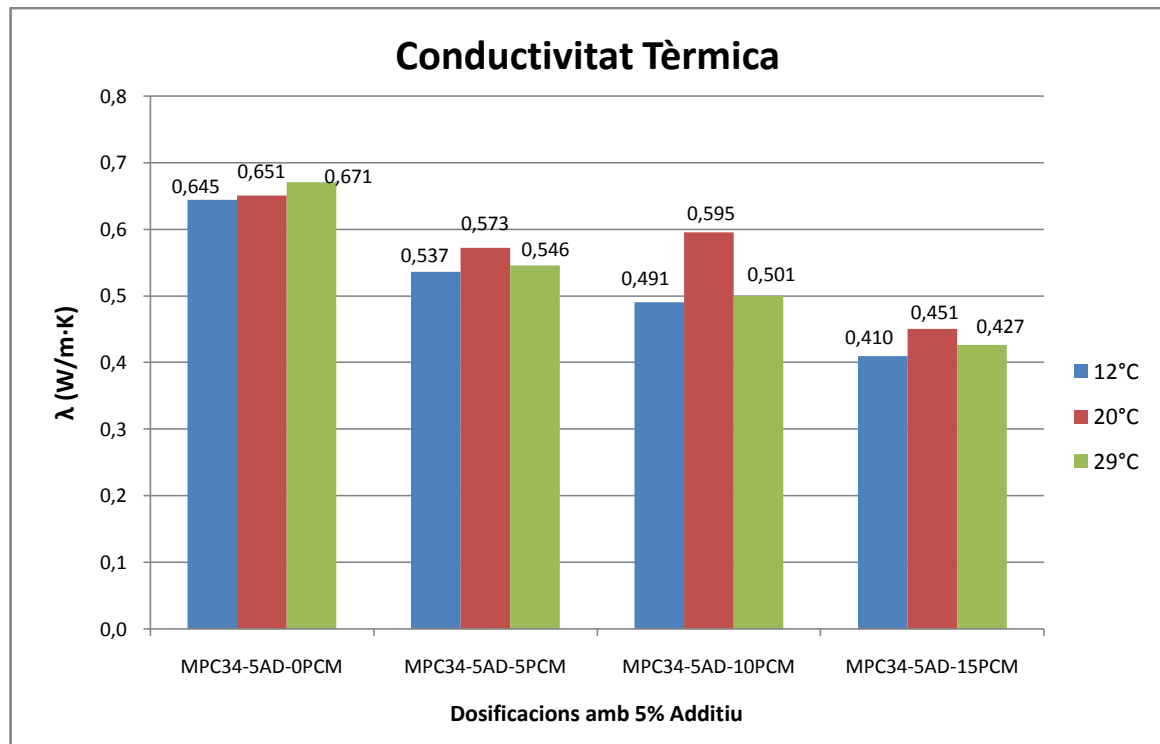
A la Gràfica 4 es presenten els resultats de les dosificacions amb un contingut del 2% d'additiu. Tots els valors segueixen la mateixa tendència que ja s'ha comentat en l'anterior cas amb les dosificacions de 0% d'additiu.

En el cas d'aquestes formulacions, l'addició del 15% de PCM també suposa una disminució de la conductivitat tèrmica d'aproximadament el 27% (fent la mesura a 20°C), si la comparem amb la dosificació que no conté materials de canvi de fase. Si comparem els resultats de les mesures de temperatura fetes a 12°C aquesta reducció de la conductivitat tèrmica augmenta notablement fins al 31%.



Gràfica 4. Conductivitat tèrmica de les dosificacions amb un 2% d'additiu.

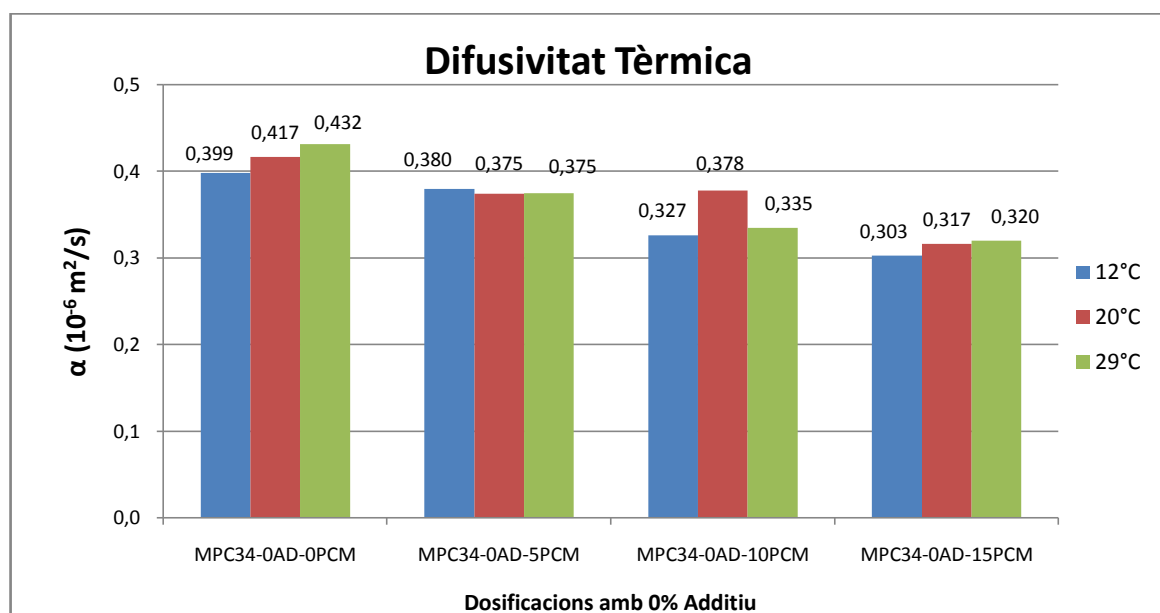
En quan a les formulacions que contenen un 5% d'additiu, també segueixen la tendència de la resta de les formulacions comentades anteriorment. El més destacable en aquest cas seria que la reducció de la conductivitat tèrmica a 20°C entre el que no conté PCM i el que conté la màxima quantitat és del 31%, passant de 0,651 W/m·K a 0,451 W/m·K. A 12°C s'arriba a reduir un 37%.



Gràfica 5. Conductivitat tèrmica de les dosificacions amb un 5% d'additiu.

Difusivitat tèrmica

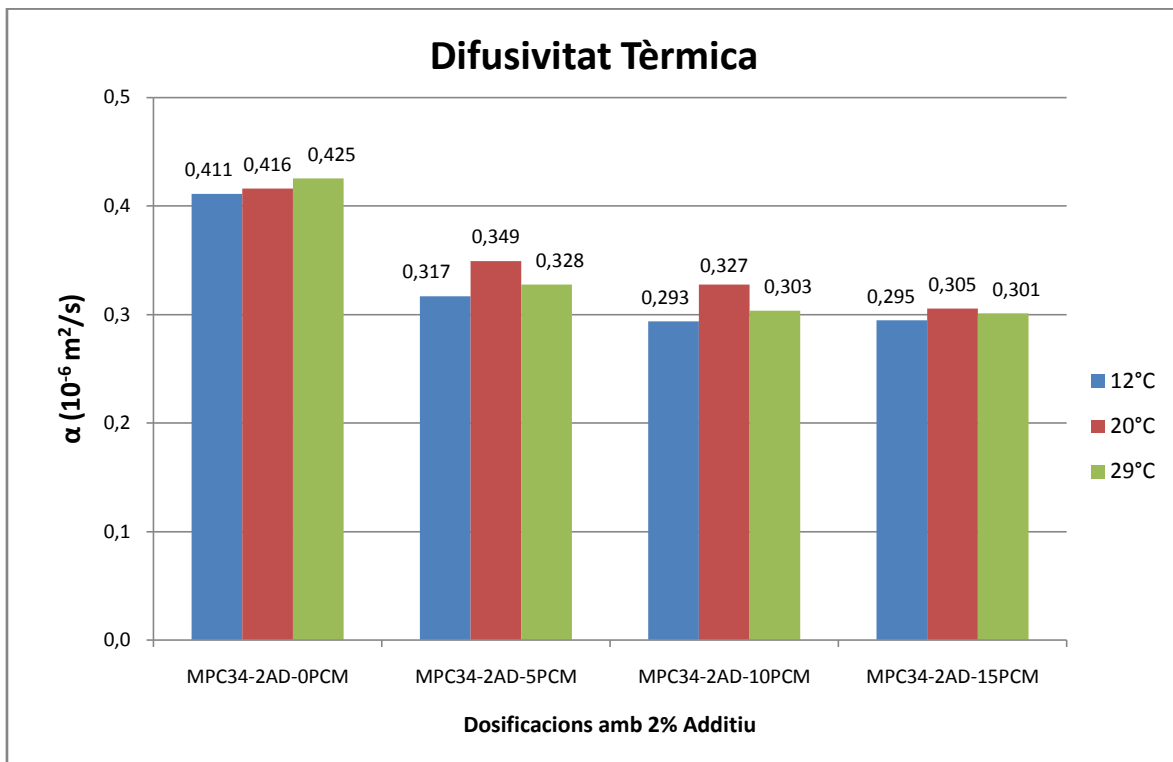
Un altre paràmetre important per a conèixer el comportament tèrmic del material és la difusivitat tèrmica. Aquesta propietat ajudarà a comprendre millor posteriors assajos, ja que expressa la velocitat del canvi de temperatures en un material fins que arriba a l'estat estacionari. Això significa que a major difusivitat, la proveta arribarà abans a l'equilibri si es sotmet a un canvi de temperatura sobtat.



Gràfica 6. Difusivitat tèrmica de les dosificacions amb un 0% d'additiu.

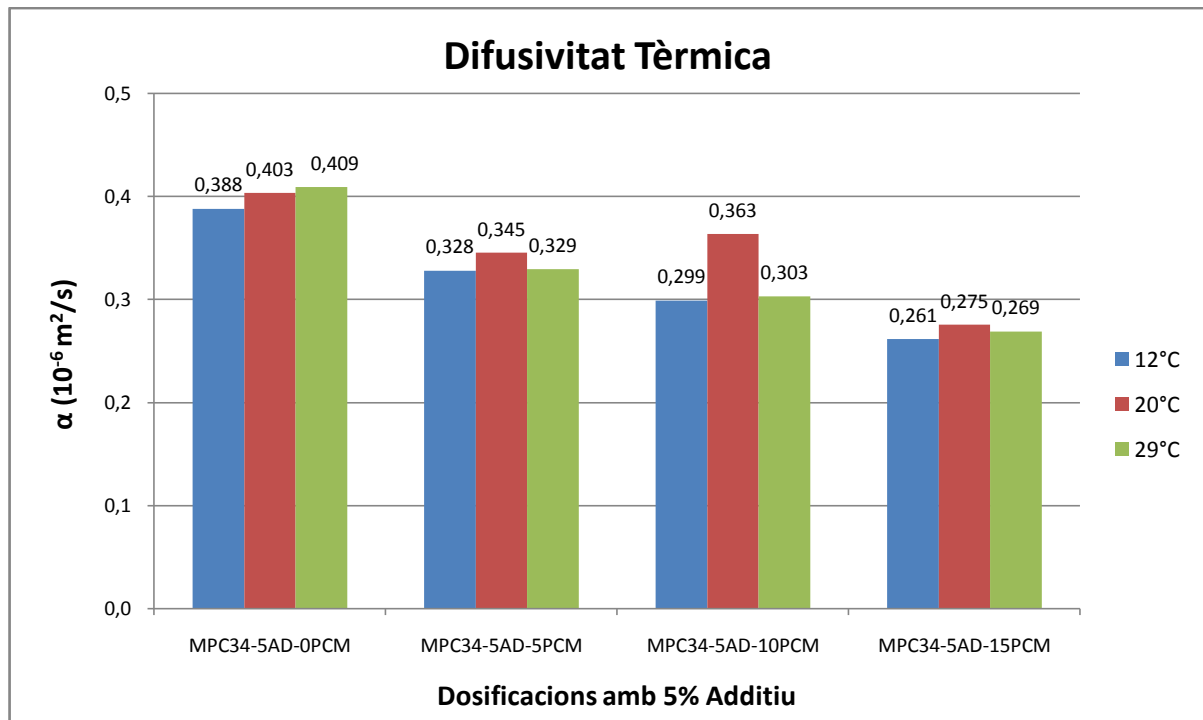
A la gràfica anterior (Gràfica 6) es mostren les difusivitats de les dosificacions amb 0% d'additiu, i es comprova que hi ha una relació entre els resultats obtinguts en la conductivitat i aquests valors. La tendència que segueixen és anàloga completament. El valor de la difusivitat mesurada a 20°C de les provetes formulades amb 0% PCM és de 0,417 W/m·K, mentre que la que conté 15% de PCM és de 0,317 W/m·K. Hi ha una reducció del 24% que s'incrementa si fem la mesura a 29°C fins al 26%. Això significa que l'augment del percentatge de PCM provoca una disminució progressiva de la difusivitat tèrmica del material.

En quan a les provetes que contenen el 2% d'additiu també succeeix el mateix. La tendència segueix sent igual que per a la conductivitat, i també es produeixen reduccions considerables si es compara la proveta en blanc (que no conté PCM) i la proveta amb 15% de PCM. En aquest cas la reducció a 20°C és del 26%, arribant al 29% si es té en compte la mesura feta a 29°C.



Gràfica 7. Difusivitat tèrmica de les dosificacions amb un 2% d'additiu.

Per últim, a la Gràfica 8 es mostren els valors de la difusivitat de les dosificacions amb un 5% d'additiu. Com en els anteriors casos segueix la tendència de reducció del valor a mesura que s'incrementa el percentatge de PCM. Si es comparen els valors de les mesures fetes a 20°C, es comprova que la difusivitat tèrmica es redueix un 31%. Aquest percentatge també augmenta si la mesura la fem a 29°C, ja que s'arriba a una reducció del 34%.



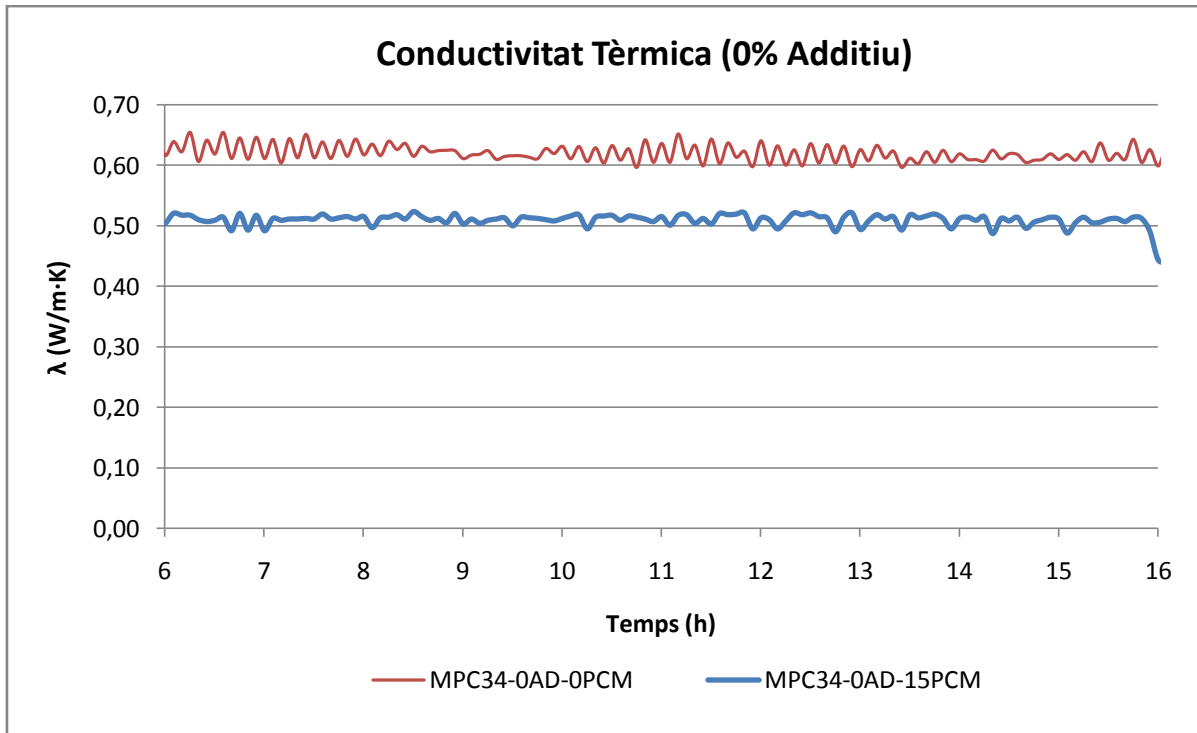
Gràfica 8. Difusivitat tèrmica de les dosificacions amb un 5% d'additiu.

Flux de calor

Es presenten els valors de les conductivitats tèrmiques obtingudes a partir de les mesures del flux de calor que travessa cada una de les plaques assajades. Al tractar-se d'un assaig on es produeix un gradient de temperatura a l'interior de la placa, i els PCM romandran en estat sòlid i en estat líquid, es consideraran aquestes conductivitats com a efectives.

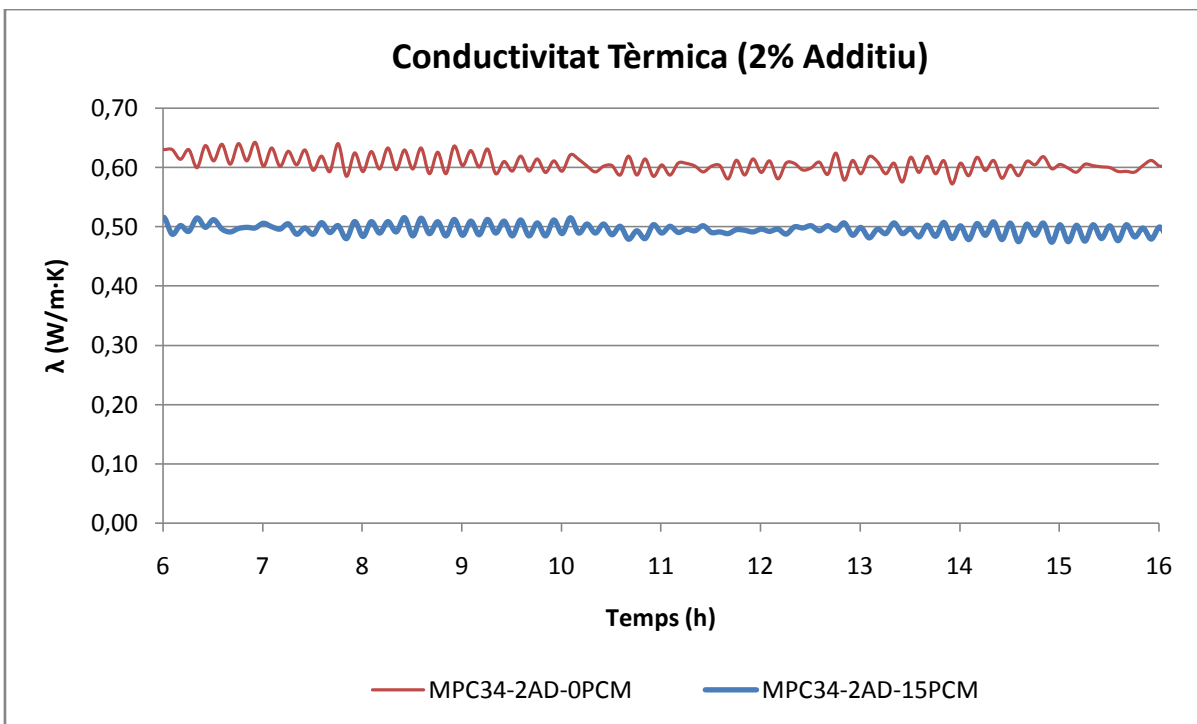
S'avaluarà el comportament del material quan es troba en estat estacionari, considerant que aquest estat comença a les 6 hores de començar l'assaig i acaba a les 16 hores. Es realitzen comparacions de les provetes que contenen 0% i 15% de PCM agrupades segons el contingut d'additiu, per analitzar els resultats de la conductivitat tèrmica en els casos més extrems.

A la Gràfica 9 s'observa clarament que la conductivitat tèrmica de la proveta sense PCM és més alta que la que conté un 15%. Això significa que es segueix la mateixa tendència que l'assaig exposat anteriorment. Es confirma per tant, que l'addició de materials de canvi de fase contribueix a la disminució de la conductivitat tèrmica, ja que s'està afegint a la matriu de CBPC un material amb una conductivitat tèrmica més baixa que el propi ciment. Es pot comprovar que durant tot el temps que la placa es troba en estat estacionari, el valor de la conductivitat fluctua entorn a un valor promig que en el cas de la proveta sense PCM és de 0,62 W/m·K, mentre que per a la mostra amb 15% de PCM és de 0,51 W/m·K. Comparant aquests valors amb els resultats obtinguts en l'assaig del conductímetre es pot observar que pràcticament són iguals.



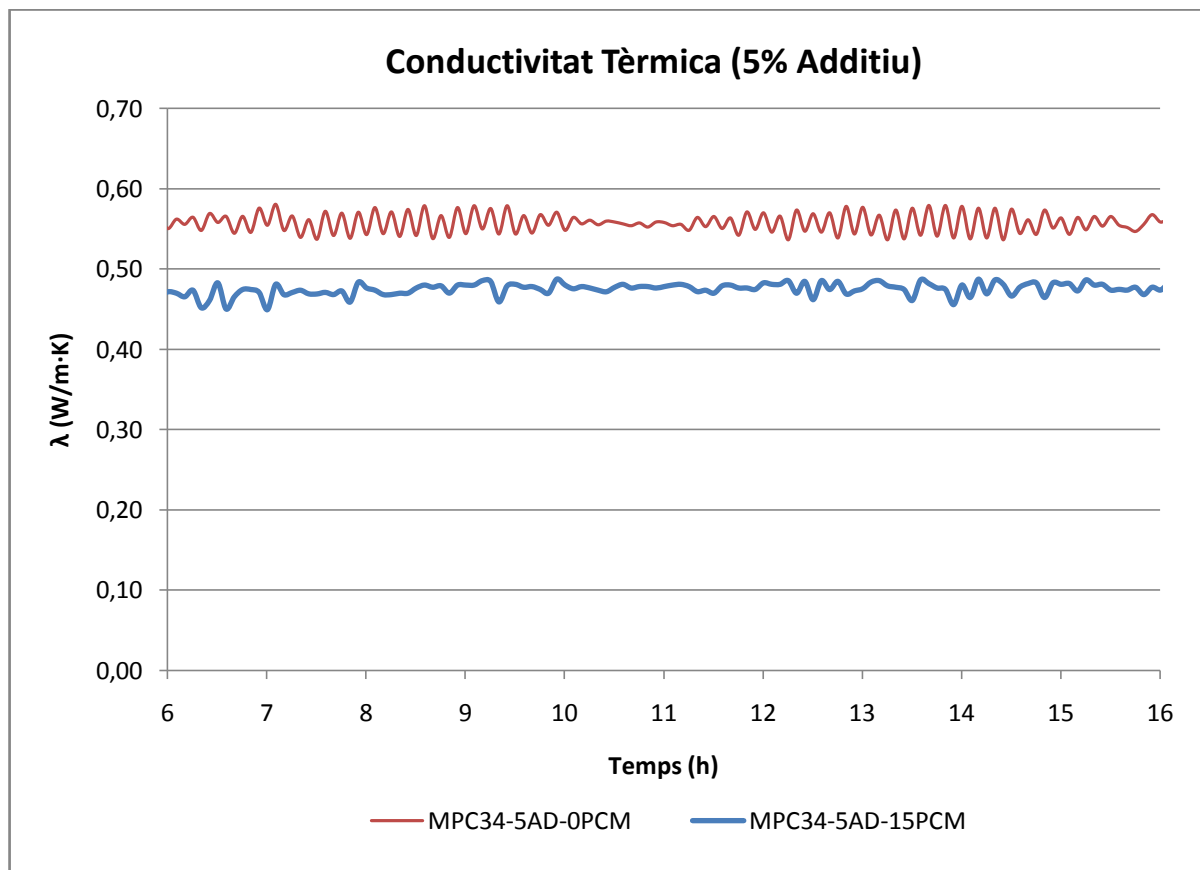
Gràfica 9. Conductivitat Tèrmica de les formulacions amb 0% i 15% de PCM.

Avaluant les provetes que contenen un 2% d'additiu (Gràfica 10), s'observa que segueix la mateixa tendència que en el cas anterior. El més destacable en front la gràfica anterior és la baixada del valor promig de la conductivitat, aproximadament de 0,60 W/m·K en el cas de la formulació sense PCM i de 0,50 W/m·K en la proveta amb un percentatge del 15% de PCM.



Gràfica 10. Conductivitat Tèrmica de les formulacions amb 0% i 15% de PCM.

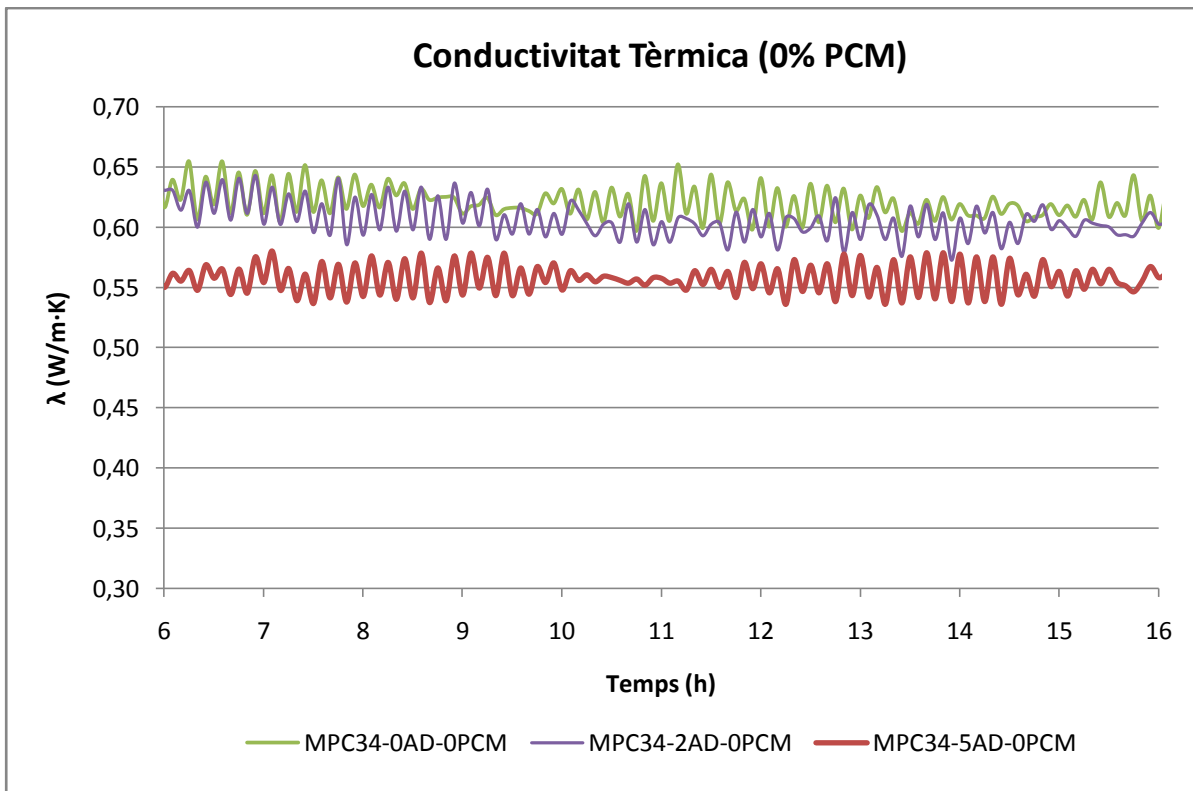
A la Gràfica 11 es mostren les plaques formulades amb un percentatge d'additiu del 5%. En la línia dels casos anteriors, al augmentar la quantitat de PCM disminueix el valor de la conductivitat tèrmica. En aquest cas els valors obtinguts són de 0,55 W/m·K per la proveta sense PCM i 0,47 W/m·K per la que conté un 15%. Queda demostrada per tant, la incidència que té l'addició de PCM en els CBPC, provocant una disminució de la conductivitat tèrmica.



Gràfica 11. Conductivitat Tèrmica de les formulacions amb 0% i 15% de PCM.

Per últim es mostra una gràfica (Gràfica 12) que compara les plaques sense materials de canvi de fase. L'objectiu és analitzar quin efecte té l'additiu en la conductivitat tèrmica dels CBPC, si aquests no contenen PCM.

Es pot comprovar que l'augment en el contingut d'additiu fa disminuir la conductivitat tèrmica. En aquest cas però, la disminució no es produeix pel mateix motiu que en els casos anteriors ja que les plaques no contenen cap material que redueixi la conductivitat. El motiu té a veure amb els valors de porositat que presenten cada una de les formulacions i que es mostraran posteriorment a l'apartat 4.4. L'índex de porositat de les provetes augmenta a mesura que el contingut d'additiu és més gran, afectant de manera directa a la disminució de la conductivitat del material.



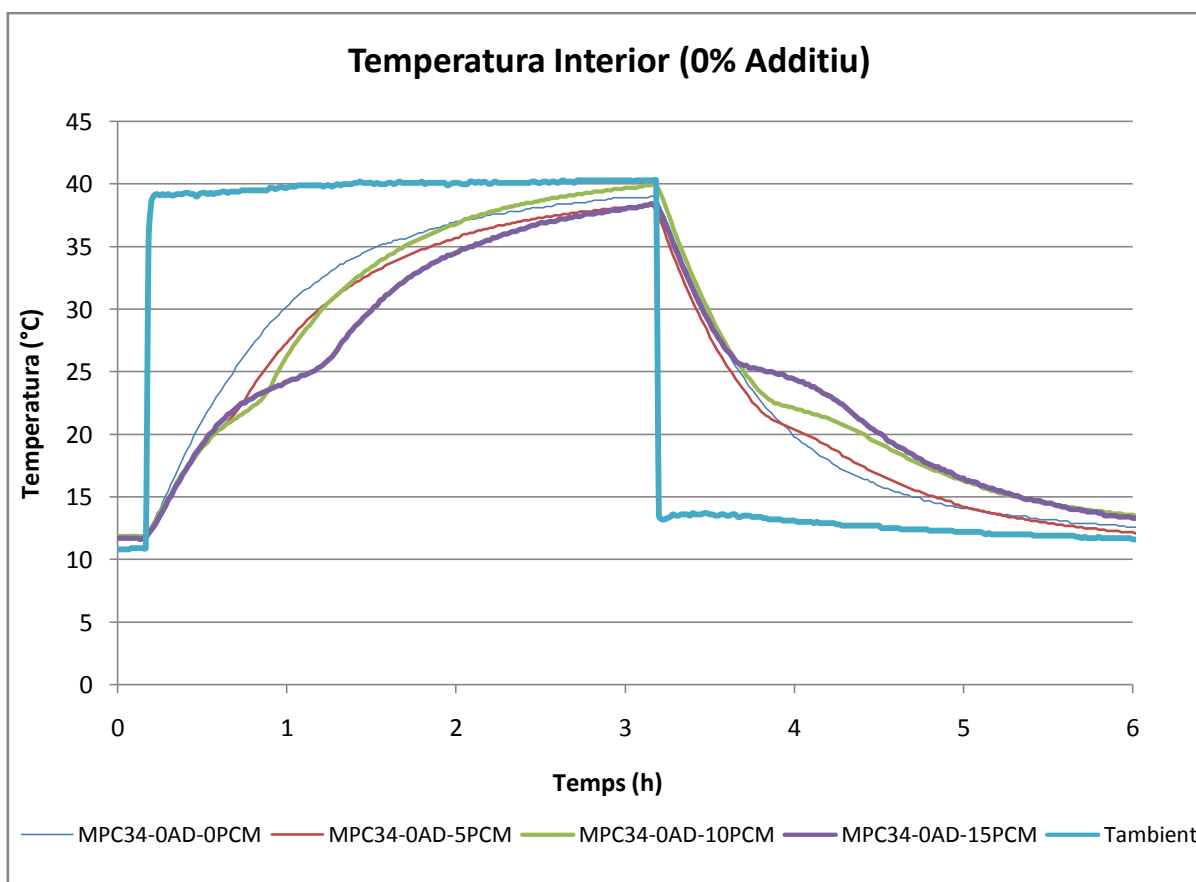
Gràfica 12. Conductivitat Tèrmica de les formulacions amb 0% de PCM.

Cicles calor-fred

Seguidament es mostren els resultats obtinguts en l'assaig on es sotmetia a les provetes a un cicle complet de 6 hores (3 hores d'escalfament i 3 hores de refredament) per a veure el seu comportament dinàmic als canvis sobtats de temperatura, simulant per exemple, el canvi tèrmic que es produeix entre el dia i la nit.

Amb l'ajut de gràfics que s'agrupen pel percentatge d'additiu que contenen les provetes, s'estudien les temperatures que s'han enregistrat en cada una de les formulacions. Tot i haver pres dos valors aptes per a la seva interpretació (la temperatura superficial de la proveta i la temperatura al seu interior), en el present projecte només es mostrarà la segona degut a que els resultats obtinguts són més representatius i ajuden a comprendre d'una manera més clara el comportament del material.

A la següent pàgina s'exposa la Gràfica 13, on es poden veure els valors de la temperatura interior de les provetes amb un 0% d'additiu enregistrats durant un cicle d'escalfament i refredament. El més destacable de la gràfica són les zones més aplanades en les corbes que presenten les formulacions que contenen materials de canvi de fase. Aquestes zones revelen un canvi de velocitat tant en l'escalfament com en el refredament del material i tenen a veure amb la temperatura de fusió del PCM utilitzat en el projecte.



Gràfica 13. Temperatura interior de les provetes amb un 0% d'additiu.

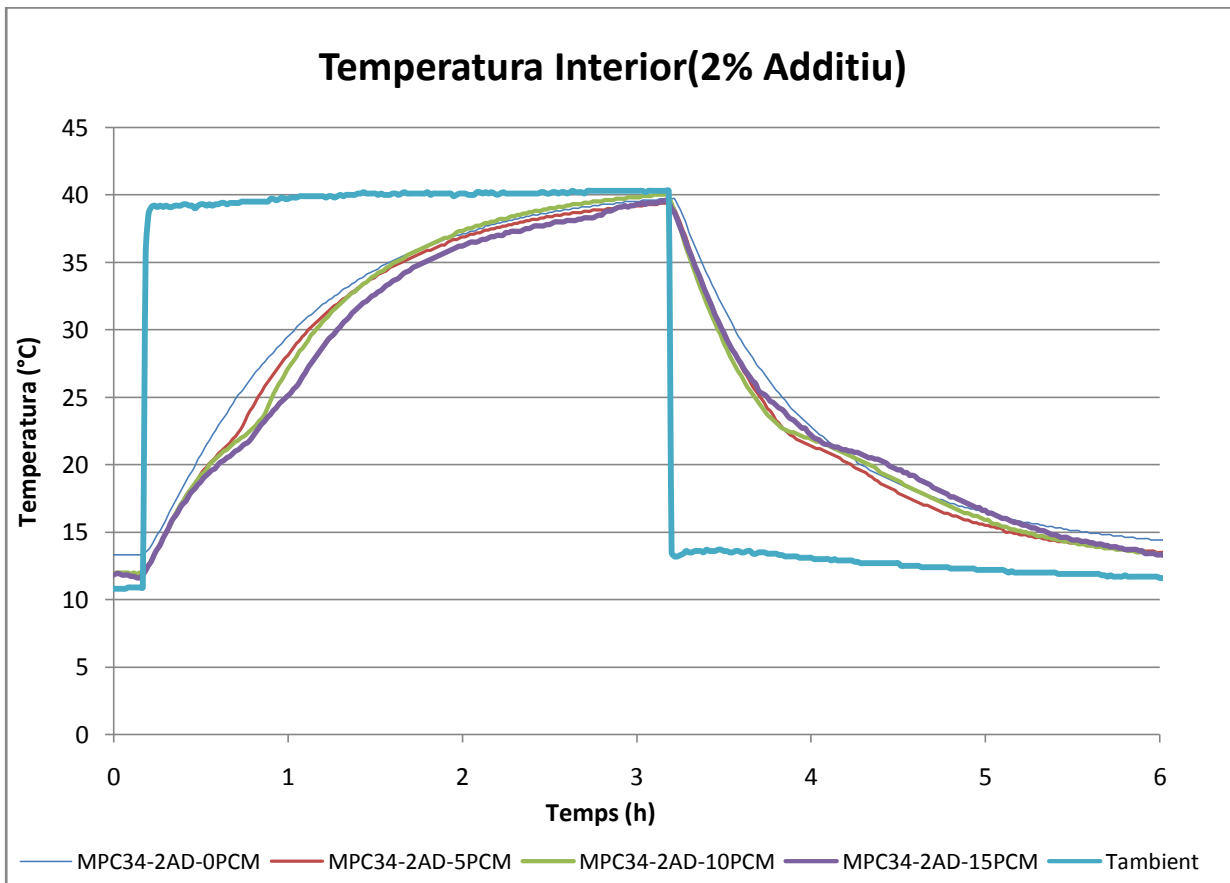
El Micronal® 5008, té un punt de fusió de 23°C, aproximadament on es produeixen aquestes desviacions en el gràfic, i que es mantenen fins que el material ha canviat totalment de fase. A mesura que el contingut de PCM de la formulació augmenta, més es retarda l'escalfament i el refredament del material, ajudant a la proveta a arribar més tard a l'equilibri tèrmic.

S'observa també en el gràfic anterior que quan ha passat una hora del cicle d'escalfament, i quan passa un altre del cicle de refredament, hi ha una diferència de temperatures interiors entre la proveta sense PCM i la que conté un 15%, de 7°C i 5,2°C respectivament. Això significa que la formulació amb PCM té més inèrcia tèrmica, és a dir que triga més a assolir la temperatura de l'ambient on es troba, afavorint doncs d'aquesta manera una reducció de l'impacte que suposa el canvi de temperatura sobtat.

Els resultats de difusivitat tèrmica exposats abans, també poden ajudar a entendre el comportament de cada una de les formulacions. Les temperatures interiors de les mostres assoliran abans la temperatura del ambient, si presenten una difusivitat més gran. El cas més significatiu i evident és la comparació entre la proveta amb 0% de PCM i la del 15%, on es veu clarament que la segona necessita més temps per arribar a l'equilibri tèrmic.

Pel que fa a les formulacions que contenen un 2% d'additiu i que es mostren a la Gràfica 14, s'observa un comportament similar al que s'ha esmentat anteriorment. Caldria destacar com a diferència principal, la poca pronunciació de la zona on el material canvia de fase de la formulació que conté un 15% de PCM, ja que no és tan prolongada com en el cas anterior. Tot i això es segueix la tendència comentada abans, de que la proveta triga més a assolir la temperatura si la seva difusivitat és més baixa. D'aquesta manera s'observa que és la proveta amb 0% d'additiu la que arriba abans als 40°C tot i que després a l'hora de refredar-se totes les formulacions presenten una corba bastant similar fins que arriben a la temperatura de la nevera.

Aquest fet no es pot argumentar amb els resultats exposats fins al moment, però si es tenen en compte els valors de porositat que es mostraran més endavant, es pot formular una hipòtesi del que succeeix. La porositat de les provetes augmenta a mesura que hi ha més percentatge de PCM a la proveta i d'aquesta manera es produeixen dos efectes contraris. D'una banda a més percentatge tenim menys difusivitat, cosa que retarda l'assoliment de l'equilibri. Però d'altra banda tenim més porositat que afavoreix que s'arribi abans. Per tant un efecte contraresta a l'altre i en aquest cas sembla que la porositat té una incidència més gran.

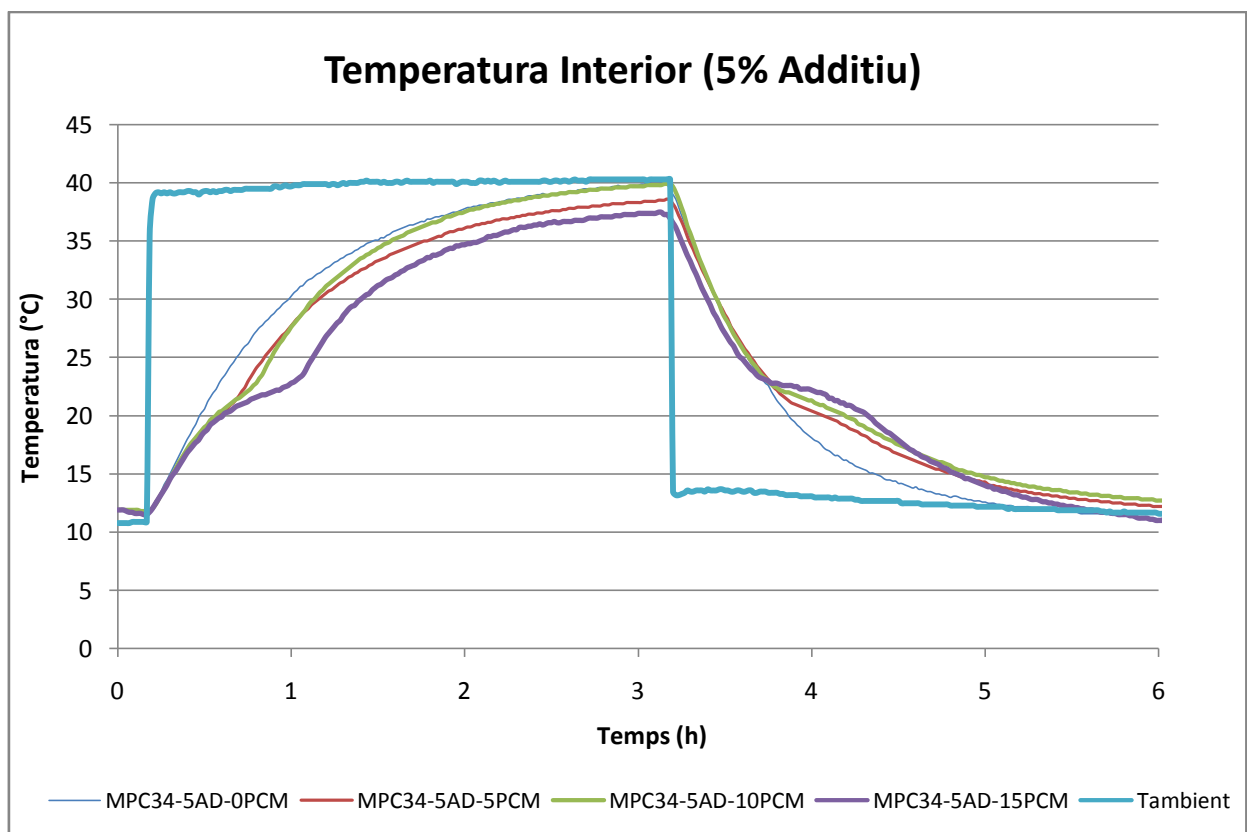


Gràfica 14. Temperatura interior de les provetes amb un 2% d'additiu.

Es pot determinar en el gràfic anterior que tan quan ha passat aproximadament una hora del cicle d'escalfament, com quan n'ha passat un altre del cicle de refredament, hi ha una diferència de temperatures interiors entre la proveta sense PCM i la que conté un 15%, encara que no tan gran que com en el cas anterior. En aquest cas la diferència és de 4,4°C i 1,1°C respectivament.

Per finalitzar es mostren a la Gràfica 15 els resultats enregistrats de les provetes amb un 5% d'additiu. En aquest cas, hi ha una similitud més gran amb els resultats de la Gràfica 9 que no amb els de la Gràfica 10. Es produeix també una zona gairebé plana, tot i que en aquest cas és encara més pronunciada i s'observa amb més claredat que el canvi de fase del material es produeix a 23°C, la temperatura de fusió del producte Micronal® 5008.

Es pot veure que la diferència de temperatures interiors entre la proveta sense PCM i la que té un percentatge d'un 15%, un cop ha passat una hora del cicle d'escalfament, és de 7,8°C. Pel que fa al cicle de refredament també hi ha una diferència considerable de 4,9°C després de la primera hora a la nevera. Com succeïa en la Gràfica 10, el cicle de refredament presenta unes corbes més similars. Segurament la major porositat de les formulacions que contenen PCM, fan que la calor es dissipï d'una manera més ràpida contrarestant l'efecte i la incidència dels PCM en la temperatura interior de la proveta.



Gràfica 15. Temperatura interior de les provetes amb un 5% d'additiu.

4.4 Determinació de les propietats físiques

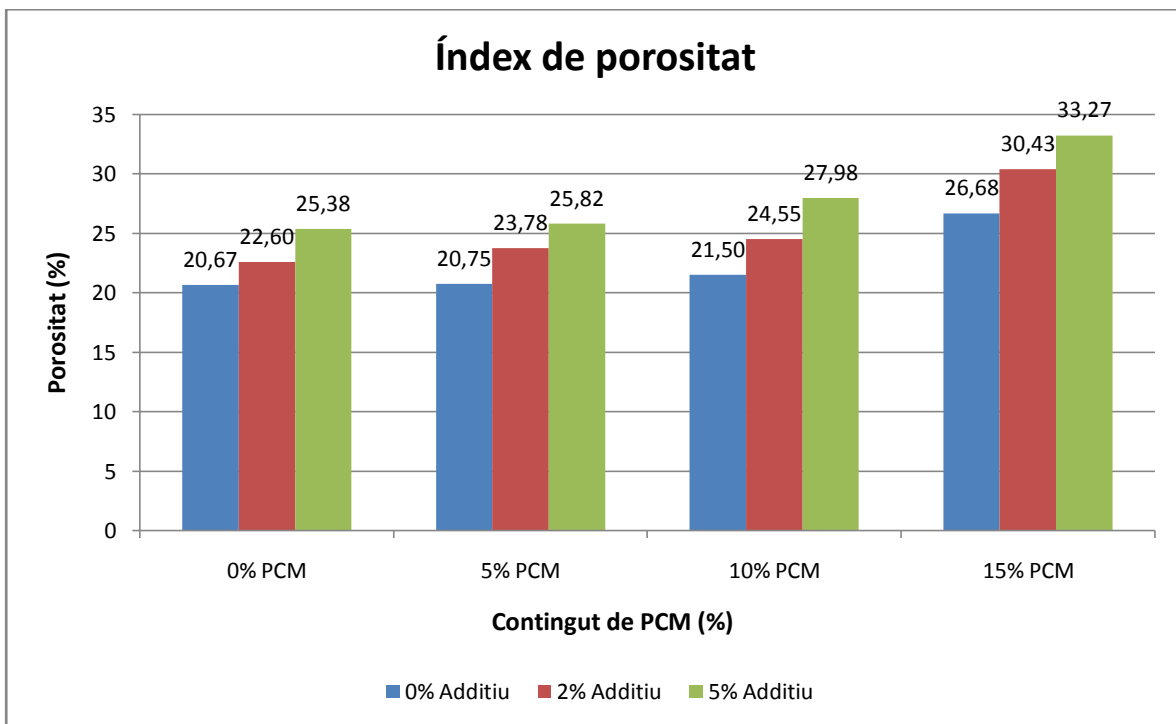
En aquest apartat es detallen els resultats de l'assaig de porositat. A banda d'obtenir l'índex de porositat, aquest experiment permet conèixer la densitat aparent i la densitat relativa del material.

Porositat

Moltes de les propietats físiques del material dependran en gran mesura de l'índex de porositat que aquest tingui. Les propietats mecàniques per exemple es veuran afectades tan per la mida dels porus, com per la seva distribució. El mateix succeirà amb les propietats tèrmiques que són les que ens interessa estudiar en el present projecte, ja que a mida que augmenti la porositat, més baixa serà la conductivitat tèrmica del material. També influirà en altres característiques com la densitat, i que s'analitzarà més endavant. Per a calcular l'índex de porositat del material hem utilitzat l'Eq. 6:

$$\% P = \frac{\text{massa saturada} - \text{massa seca}}{\text{massa hidrostàtica}} \quad (6)$$

La següent gràfica (Gràfica 16) mostra els valors de l'índex de porositat de totes les provetes formulades. S'analitzen els resultats tenint en compte que succeeix quan incrementem el contingut d'additiu i de PCM a la dosificació. Es comprova que hi ha una tendència a l'augment de la porositat a mida que augmenta tan el percentatge de PCM, com de l'additiu airejant.

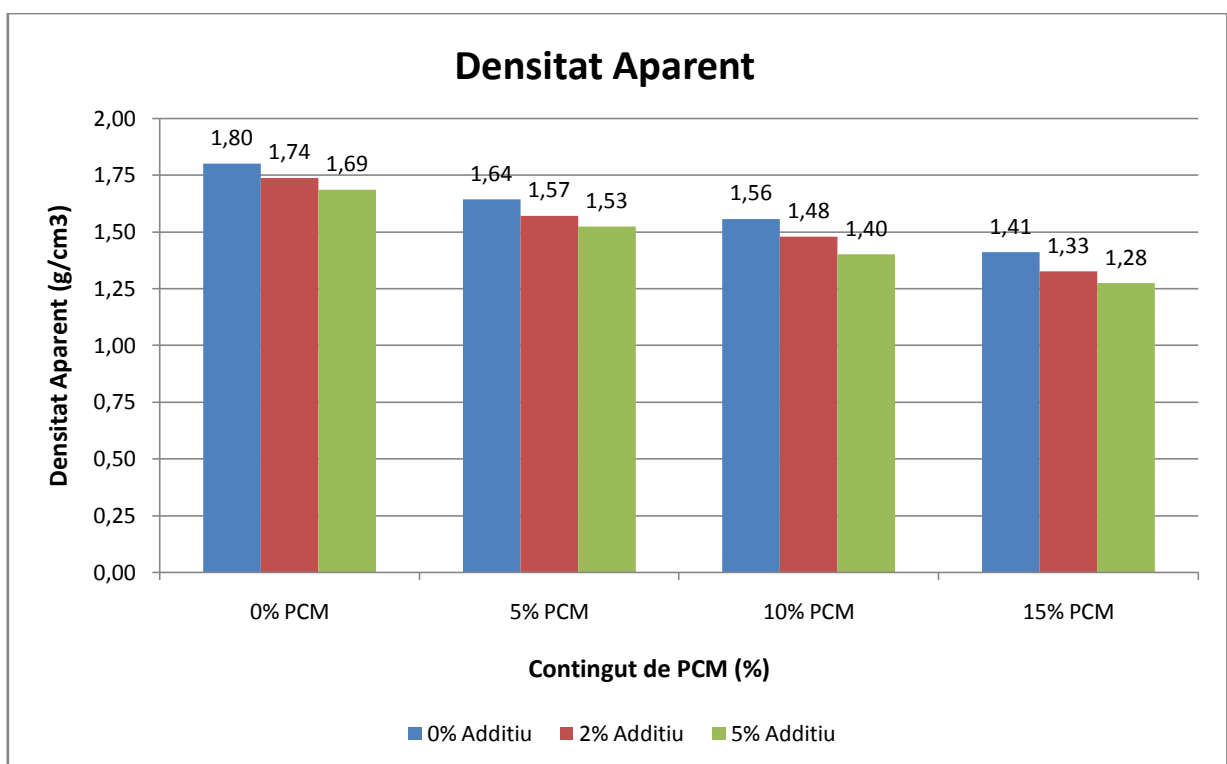


Gràfica 16. Temperatura interior de les provetes amb un 5% d'additiu.

Si examinem amb detall els resultats, es pot veure que l'augment del contingut d'additiu té una incidència similar a la del augment del contingut de PCM. Ambdós produeixen un augment de la porositat. Comparant els índexs obtinguts de les formulacions que tenen la mateixa quantitat de PCM i diferent contingut d'additiu, es comprova que la porositat incrementa al voltant del 21%. Mentre que si es compara els índexs entre formulacions amb mateix contingut d'additiu i diferent percentatge de PCM la porositat del material augmenta un 24%.

Densitat Aparent i Densitat Relativa

A la Gràfica 17 apareixen els valors promitjos de la densitat aparent de cada una de les formulacions.

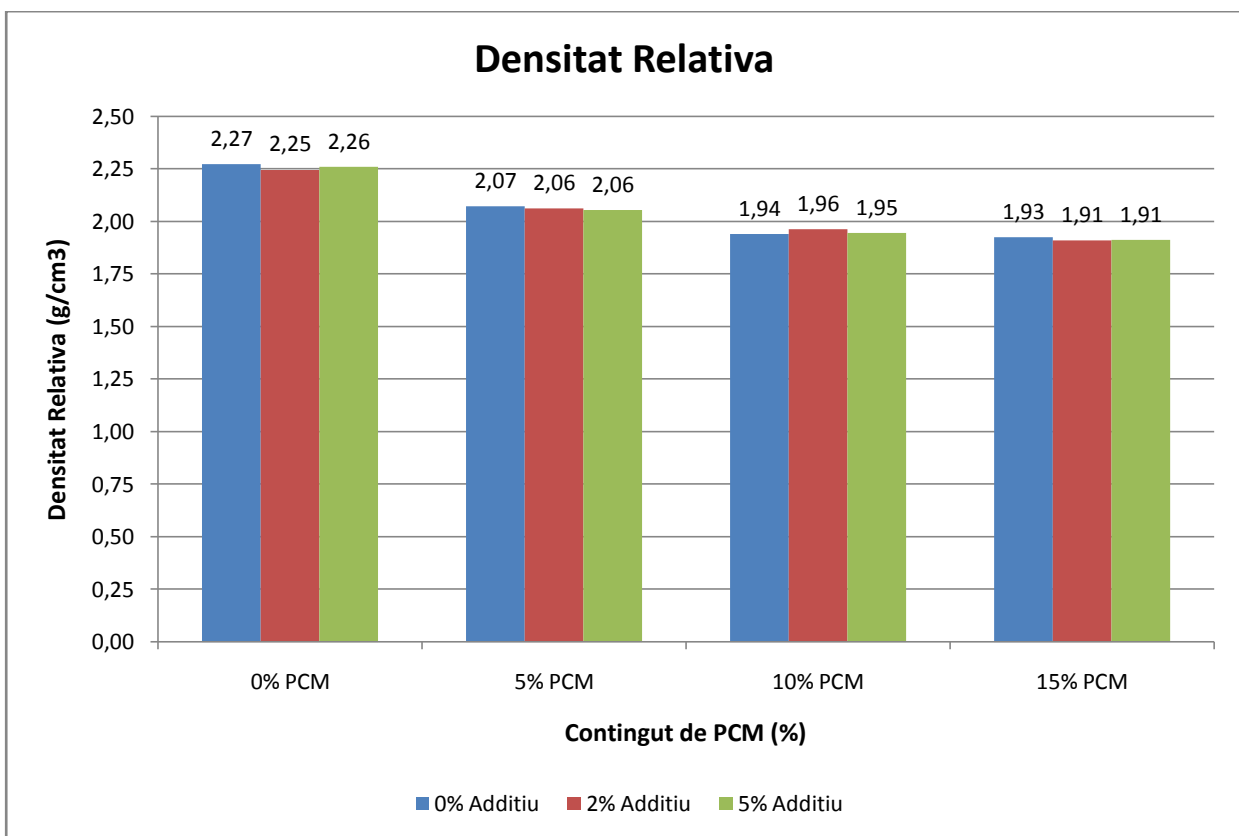


Gràfica 17. Temperatura interior de les provetes amb un 5% d'additiu.

Com es pot veure es produeix una tendència inversa a la que succeïa en la porositat. En aquest cas l'augment del contingut de PCM i d'additiu comporta la disminució de la densitat aparent del material. Això és totalment lògic tenint en compte que la densitat aparent del material disminueix quan aquest conté més porus al seu interior, cosa que succeeix en aquest cas. Una de les diferències destacables amb els resultats obtinguts de la porositat és la incidència que tenen els percentatges de PCM i d'additiu. En aquest cas l'augment del contingut de PCM afecta més que el de l'additiu, ja que al incrementar la quantitat de PCM reduïm la de PC7 i MKP i això implica un canvi substancial en la densitat aparent final dels CBPC.

L'increment del contingut de PCM suposa una reducció de fins el 24% en la densitat aparent del material si comparem entre formulacions amb mateix percentatge d'additiu. D'altra banda, al augmentar el contingut d'additiu en les formulacions amb mateixa quantitat de PCM, només es pateix un increment d'entre el 6-10%.

A continuació es presenta les densitats relatives de les diferents dosificacions (Gràfica 18). Si analitzem el gràfic podem concloure que l'augment del contingut d'additiu en les formulacions que tenen una mateixa quantitat de PCM no té cap incidència en aquesta propietat. Si que té certa influència si comparem les mostres amb un mateix contingut d'additiu i diferent quantitat de PCM. En aquest cas hi ha una reducció del 15% en el valor de la densitat relativa.



Gràfica 18. Temperatura interior de les provetes amb un 5% d'additiu.

4.5 Microscòpia Òptica

Es mostren a continuació diverses imatges de l'interior de les provetes capturades a diferents augments amb el microscopi òptic (MOTIC SMZ-168 Stereomicroscope). Com ja s'ha comentat en l'apartat 3.4, aquestes fotografies ens ajudaran a comprovar de manera visual la quantitat de porus que té el material, així com la seva mida i forma i si aquests es distribueixen de manera uniforme. També contribuiran a veure la distribució de les microcàpsules que contenen el PCM i si aquestes s'han degradat.

Microcàpsules

A les imatges que s'exposen a continuació, es pot comprovar d'una banda que la distribució dels PCM al llarg de la placa és homogènia (Figura 29) i de l'altre que les microcàpsules no s'han degradat (Figura 29). Si que s'observen càpsules trencades o deformades, però ha estat conseqüència d'haver trencat la proveta amb l'ajut d'una escarpa.

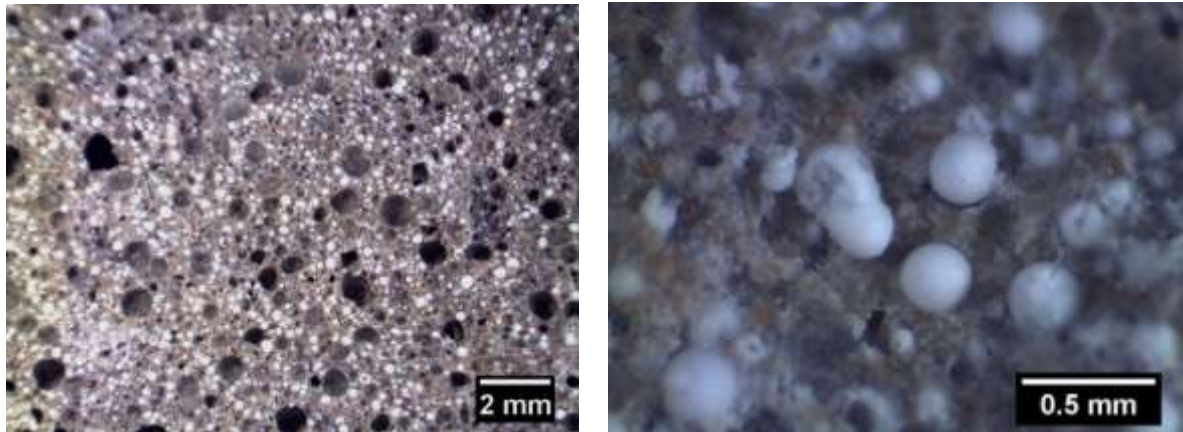


Figura 29. Comprovació de (a) Distribució de les microcàpsules (b) Degradació de les microcàpsules

Dosificacions amb 0% de PCM

De les dosificacions que no contenen material de canvi de fase s'aprecia una lleugera diferència entre les provetes que no contenen additiu amb les que si en porten. La que aparentment presenta més porus de manera visual és la proveta que conté un 5% d'additiu (Figura 30), mentre la més compacta és la que no en conté (Figura 30).

Tot i això la porositat de la proveta més porosa es molt reduïda i no esta ben distribuïda, el que pot afectar al material conferint unes propietats heterogènies al llarg de la mostra.

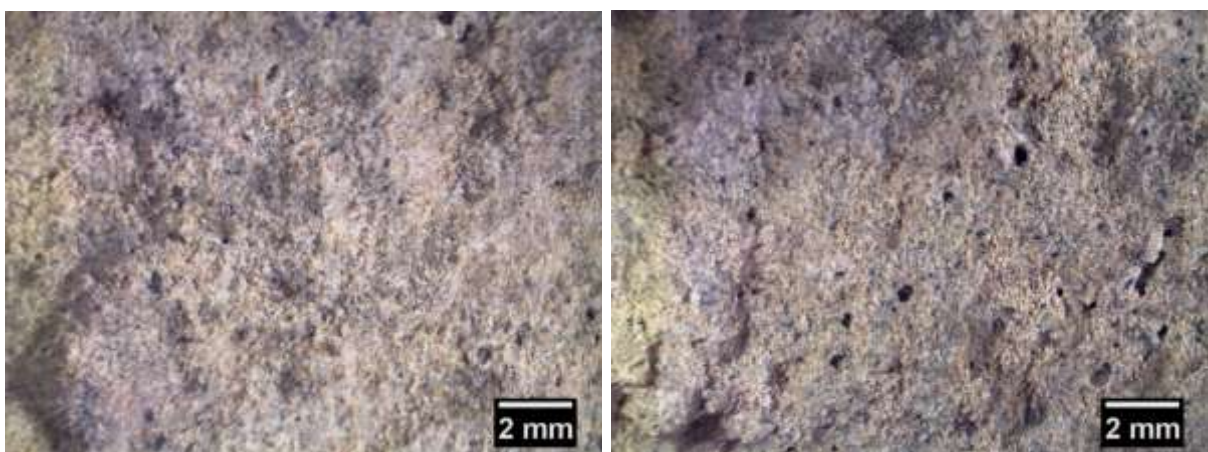


Figura 30. Morfologia de l'interior de la proveta amb 0% de PCM (a) 0% Additiu (b) 5% Additiu

Dosificacions amb 5% de PCM

En aquestes formulacions ja s'observa un lleuger increment de la porositat seguint la tendència esmentada anteriorment (Figures 31,32 i 33) on a més quantitat d'additiu la porositat augmenta. Inclús la proveta sense airejant presenta major nombre de porus que la formulació amb més additiu sense materials de canvi de fase. Cal destacar que l'airejant, a banda d'augmentar la quantitat de porus també fa créixer la mida d'aquests. També s'observa que la distribució dels porus és més homogènia en la proveta amb el 5% d'additiu, i que la mida d'aquests és més uniforme.

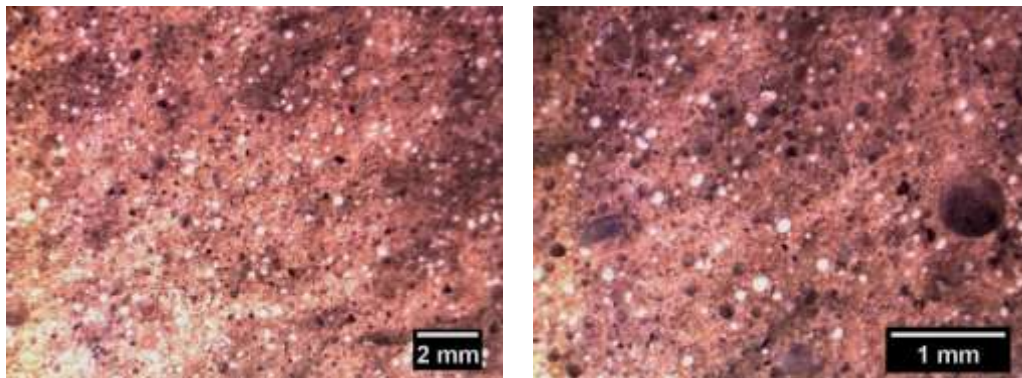


Figura 31. Morfologia de l'interior de la proveta amb 0% d'additiu i 5% de PCM

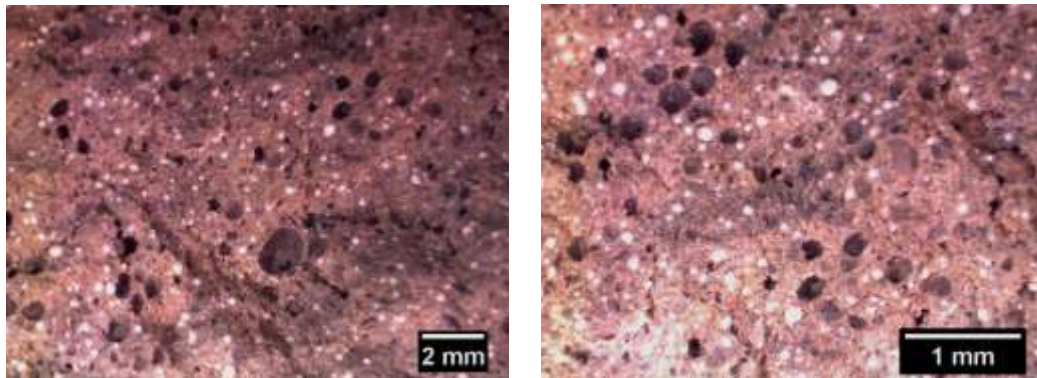


Figura 32. Morfologia de l'interior de la proveta amb 2% d'additiu i 5% de PCM

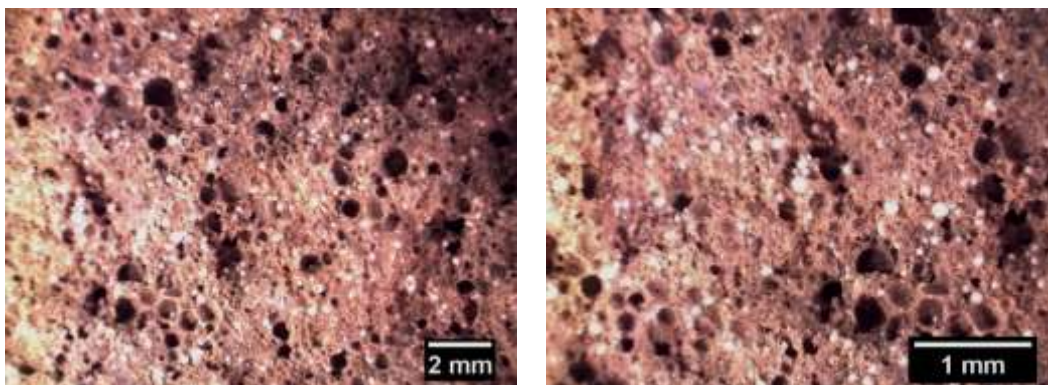


Figura 33. Morfologia de l'interior de la proveta amb 5% d'additiu i 5% de PCM

Dosificacions amb 10% de PCM

A les imatges que es mostren a continuació (Figures 34,35 i 36) es segueix observant la tendència de les anteriors dosificacions exposades. L'airejant té una forta influència en la quantitat, la mida i la distribució dels porus.

Destaca com succeïa amb les formulacions amb un 5% de PCM, que la proveta amb un 5% d'additiu presenta una uniformitat i distribució més homogènia en quan a mida i forma dels porus que la proveta amb un 2% d'additiu.

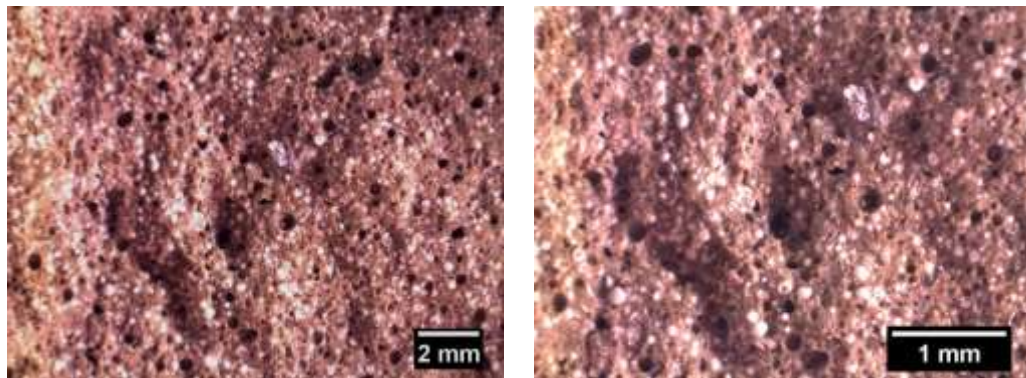


Figura 34. Morfologia de l'interior de la proveta amb 0% d'additiu i 10% de PCM

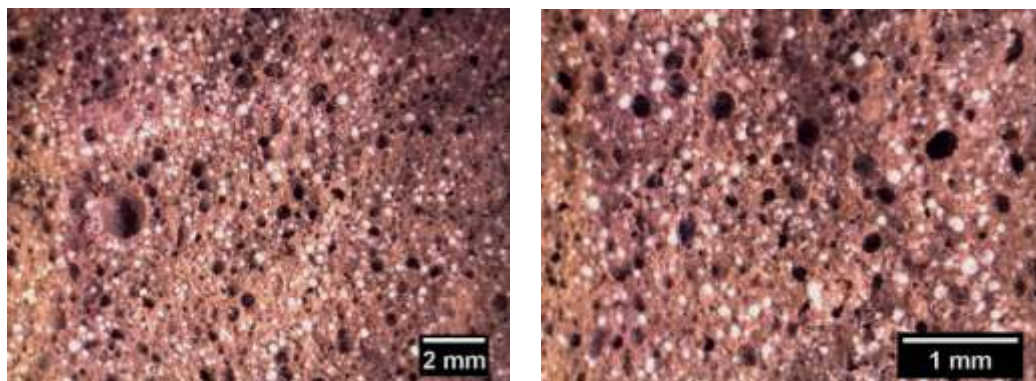


Figura 35. Morfologia de l'interior de la proveta amb 2% d'additiu i 10% de PCM

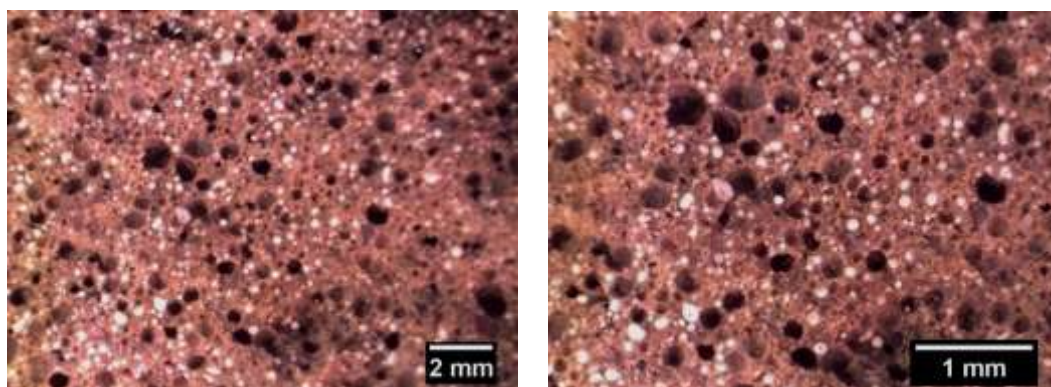


Figura 36. Morfologia de l'interior de la proveta amb 5% d'additiu i 10% de PCM

Dosificacions amb 15% de PCM

I per últim, les provetes amb una major quantitat de materials de canvi de fase, presenten la mateixa dinàmica que s'ha esmentat anteriorment (Figures 37, 38 i 39). La distribució dels PCM segueix sent homogènia i no s'aprecia degradació de les microcàpsules. Pel que fa a la porositat, aquesta augmenta a mesura que s'afegeix més additiu. En aquest cas i com succeïa amb totes les mostres que contenen PCM, la proveta amb 5% d'additiu (Figura 39) té uns porus amb una forma més equiaxial que la de 2% d'additiu (Figura 38).

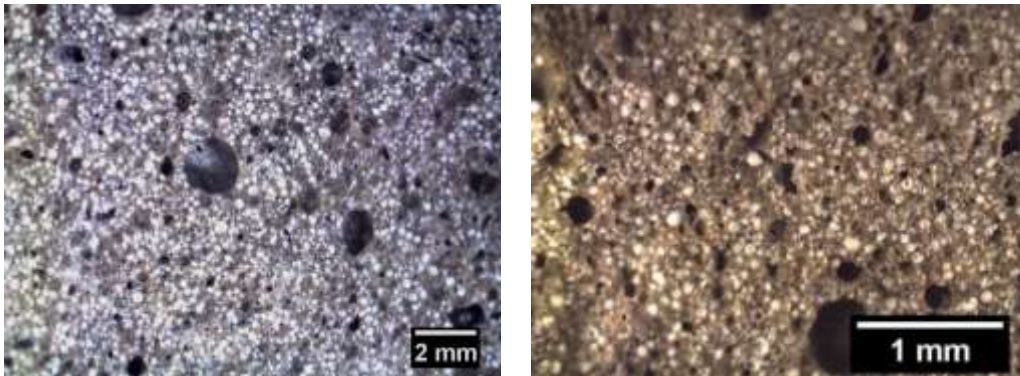


Figura 37. Morfologia de l'interior de la proveta amb 0% d'additiu i 15% de PCM

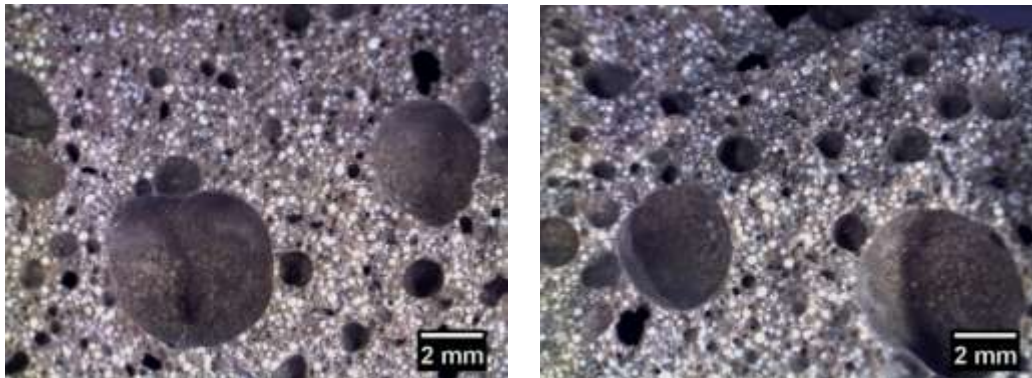


Figura 38. Morfologia de l'interior de la proveta amb 2% d'additiu i 15% de PCM

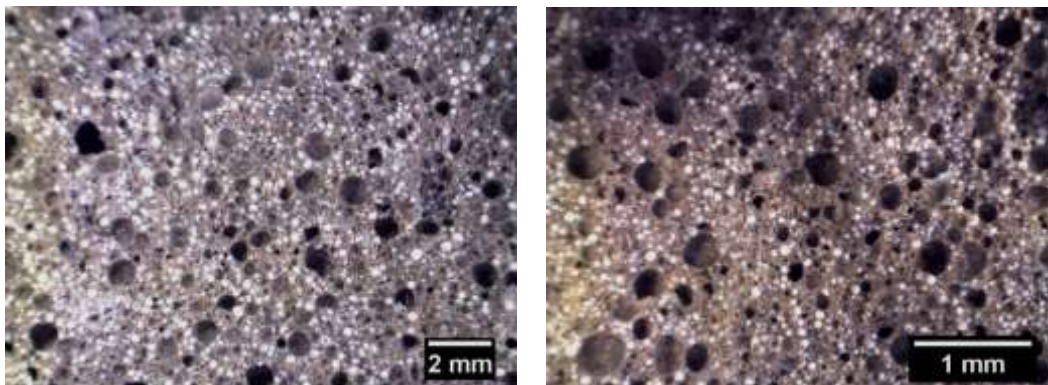


Figura 39. Morfologia de l'interior de la proveta amb 5% d'additiu i 15% de PCM

5. AVALUACIÓ ECONÒMICA

Un dels paràmetres més importants a l'hora de seleccionar un material és el preu que aquest té, a banda de si la seva utilització suposa una millora important en la funció que ha d'escometre. És per això que en aquest capítol es porta a terme una valoració econòmica de les formulacions de CBPC que s'han realitzat en el present projecte. La finalitat és fer una estimació del cost del material per kg, i també per cada 25 kg de cada una de les formulacions realitzades en el present treball. A continuació es presenten els preus de totes les matèries utilitzades per a la formulació dels CBPC amb materials de canvi de fase (Taula 12).

Matèries Primeres	Preu (€/Kg)
PC7 (LG-MgO)	0,19 €/kg
MKP	1,69 €/kg
H ₂ O	0,000608 €/kg
Micronal 5008	6 €/kg
Centrament Air 207	0,90 €/kg

Taula 12. Cost de les matèries primeres utilitzades

5.1 COST DE LES FORMULACIONS DE CBPC

Es mostren els preus de cada formulació (Taula 13) agrupats segons el contingut d'additiu i PCM, tenint el compte els preus de cost de l'anterior taula (Taula 12).

Formulació	Matèria Prima	Proporció (%)	Proporció (respecte el total)	Cost 1Kg (€)	Cost 25 Kg (€)
MPC34-0AD-0PCM	LG-MgO	60	0,45	0,09	2,13
	KH ₂ PO ₄	40	0,30	0,50	12,61
	H ₂ O	34	0,25	0,0002	0,0039
	TOTAL	134	1	0,59	14,74
MPC34-2AD-0PCM	LG-MgO	60	0,44	0,08	2,10
	KH ₂ PO ₄	40	0,29	0,50	12,43
	H ₂ O	34	0,25	0,0002	0,0038
	Additiu airejant	2	0,01	0,01	0,33
	TOTAL	136	1,00	0,59	14,86
MPC34-5AD-0PCM	LG-MgO	60	0,43	0,08	2,05
	KH ₂ PO ₄	40	0,29	0,49	12,16
	H ₂ O	34	0,24	0,00	0,0037
	Additiu airejant	5	0,04	0,03	0,81
	TOTAL	139	1,00	0,60	15,02

Taula 13. Cost de les formulacions realitzades.

Formulació	Matèria Prima	Proporció (%)	Proporció (respecte el total)	Cost 1Kg (€)	Cost 25 Kg (€)
MPC34-0AD-5PCM	LG-MgO	60	0,43	0,08	2,05
	KH ₂ PO ₄	40	0,29	0,49	12,16
	H ₂ O	34	0,24	0,0001	0,0037
	Additiu airejant	0	0,00	0,00	0,00
	PCM	5	0,04	0,22	5,40
	TOTAL	139	1,00	0,78	19,61
MPC34-2AD-5PCM	LG-MgO	60	0,43	0,08	2,02
	KH ₂ PO ₄	40	0,28	0,48	11,99
	H ₂ O	34	0,24	0,0001	0,0037
	Additiu airejant	2	0,01	0,01	0,32
	PCM	5	0,04	0,21	5,32
	TOTAL	141	1,00	0,79	19,65
MPC34-5AD-5PCM	LG-MgO	60	0,42	0,08	1,98
	KH ₂ PO ₄	40	0,28	0,47	11,74
	H ₂ O	34	0,24	0,0001	0,0036
	Additiu airejant	5	0,03	0,03	0,78
	PCM	5	0,03	0,21	5,21
	TOTAL	144	1,00	0,79	19,71
MPC34-0AD-10PCM	LG-MgO	60	0,42	0,08	1,98
	KH ₂ PO ₄	40	0,28	0,47	11,74
	H ₂ O	34	0,24	0,0001	0,0036
	Additiu airejant	0	0,00	0,00	0,00
	PCM	10	0,07	0,42	10,42
	TOTAL	144	1,00	0,97	24,14
MPC34-2AD-10PCM	LG-MgO	60	0,41	0,08	1,95
	KH ₂ PO ₄	40	0,27	0,46	11,58
	H ₂ O	34	0,23	0,0001	0,0035
	Additiu airejant	2	0,01	0,01	0,31
	PCM	10	0,07	0,41	10,27
	TOTAL	146	1,00	0,96	24,11
MPC34-5AD-10PCM	LG-MgO	60	0,40	0,08	1,91
	KH ₂ PO ₄	40	0,27	0,45	11,34
	H ₂ O	34	0,23	0,0001	0,0035
	Additiu airejant	5	0,03	0,03	0,76
	PCM	10	0,07	0,40	10,07
	TOTAL	149	1,00	0,96	24,08

Taula 13. Cost de les formulacions realitzades.

Formulació	Matèria Prima	Proporció (%)	Proporció (respecte el total)	Cost 1Kg (€)	Cost 25 Kg (€)
MPC34-0AD-15PCM	LG-MgO	60	0,40	0,08	1,91
	KH ₂ PO ₄	40	0,27	0,45	11,34
	H ₂ O	34	0,23	0,0001	0,0035
	Additiu airejant	0	0,00	0,00	0,00
	PCM	15	0,10	0,60	15,10
	TOTAL		149	1,00	1,13
MPC34-2AD-15PCM	LG-MgO	60	0,40	0,08	1,89
	KH ₂ PO ₄	40	0,26	0,45	11,19
	H ₂ O	34	0,23	0,0001	0,0034
	Additiu airejant	2	0,01	0,01	0,30
	PCM	15	0,10	0,60	14,90
	TOTAL		151	1,00	1,13
MPC34-5AD-15PCM	LG-MgO	60	0,39	0,07	1,85
	KH ₂ PO ₄	40	0,26	0,44	10,97
	H ₂ O	34	0,22	0,0001	0,0034
	Additiu airejant	5	0,03	0,03	0,73
	PCM	15	0,10	0,58	14,61
	TOTAL		154	1,00	1,13

Taula 13. Cost de les formulacions realitzades.

Comparant els costos obtinguts, queda demostrat que el que més encareix el preu del producte són els PCM. La formulació que millors prestacions presenta en quant a conductivitat tèrmica i porositat baixes (MPC34-5AD-15PCM), suposa un increment del 47% en el preu del CBPC, respecte la que pitjors prestacions té (MPC34-0AD-0PCM).

Tenint en compte que l'ús de la formulació més costosa s'utilitzaria per a reduir el consum energètic dels aparells calefactors i refrigerants de l'habitatge, seria interessant com a treball futur fer un estudi de l'estalvi que suposa el seu ús, per comprovar si la reducció del consum energètic produeix a la llarga una amortització de la inversió feta amb l'ús d'aquests CBPC.

5.1 COST DE CBPC SEGONS MGO EMPRAT

És necessari avaluar la diferència de cost que suposa la utilització de MgO pur enlloc del subproducte de magnesi per comprovar si és rentable i ajuda a disminuir el preu del material, fent-lo més competitiu. A continuació es mostra una taula comparativa entre el preu de la formulació MPC34-5AD-15PCM utilitzant LG-MgO i MgO pur (Taula 14).

Formulació	Matèria Prima	Proporció (%)	Proporció (respecte el total)	Cost 1Kg (€)	Cost 25 Kg (€)
MPC34-5AD-15PCM	LG-MgO	60	0,39	0,07	1,85
	KH ₂ PO ₄	40	0,26	0,44	10,97
	H ₂ O	34	0,22	0,0001	0,0034
	Additiu airejant	5	0,03	0,03	0,73
	PCM	15	0,10	0,58	14,61
	TOTAL	154	1,00	1,13	28,17
MPC34-5AD-15PCM	LG-MgO	60	0,39	0,25	6,33
	KH ₂ PO ₄	40	0,26	0,44	10,97
	H ₂ O	34	0,22	0,0001	0,00
	Additiu airejant	5	0,03	0,03	0,73
	PCM	15	0,10	0,58	14,61
	TOTAL	154	1,00	1,31	32,65

Es verifica que l'ús d'un subproducte d'òxid de magnesi ajuda a reduir el cost dels CBPC formulats. En el cas d'haver utilitzat MgO pur el preu dels CBPC formulats seria més alt. I això sense tenir en compte que aquest s'hauria de calcinar, fet que suposaria un increment de cost degut al consum energètic que requereix aquesta etapa. Comparant els preus d'un i l'altre es pot comprovar que l'ús de material secundari enlloc de MgO pur suposa un estalvi del 13% en el cost del producte.

6. CONCLUSIONS

Del present estudi realitzat es poden extreure les següents conclusions:

- ✓ L'ús d'un subproducte de Magnesi com a matèria prima per a la formulació de CBPC redueix l'impacte ambiental, amb el valor afegit de la revalorització d'un residu industrial. Tampoc requereix d'un procés d'extracció directa, estalviant d'aquesta forma recursos naturals. A més també suposa un estalvi energètic el fet de que no requereixi d'una calcinació prèvia per a disminuir la seva reactivitat.
- ✓ És possible formular ciments de fosfat amb un material secundari com és el subproducte d'òxid de magnesi de baixa llei (LG-MgO), i incorporar materials de canvi de fase, sense que aquests pateixin degradació a conseqüència de l'alta temperatura que assoleixen els CBPC.
- ✓ L'anàlisi dels resultats derivats de les proves realitzades amb el conductímetre, demostra que l'increment de la proporció de PCM respecte del sòlid (PC7+MKP) suposa una reducció de fins el 37% en la conductivitat i difusivitat tèrmica del material.
- ✓ Els valors de la conductivitat tèrmica obtinguts a partir del flux de calor mostren la mateixa tendència que les mesures fetes amb el conductímetre. La conductivitat disminueix a mesura que augmenta la quantitat de PCM. A més l'assaig revela que el contingut d'additiu també influeix en la reducció de la conductivitat, degut al increment de porositat que suposa en el material.
- ✓ Les formulacions que contenen PCM i han estat sotmeses a cicles d'escalfament i refredament necessiten més temps per arribar a assolir la temperatura ambient. Els resultats revelen que durant l'escalfament la diferència entre la temperatura interior d'una mostra sense PCM i una mostra amb el 15% arriba a ser de 8°C, mentre que en el refredament de 4°C. Per tant, el desenvolupament d'aquests CBPC podria contribuir a la minimització de l'ús d'aparells artificials per al confort tèrmic en l'habitatge.

- ✓ Avaluant la variació de la porositat s'observa que al augmentar el contingut d'additiu s'aconsegueix un índex de porositat més elevat, arribant a un increment aproximat del 19%. A més, comparant les formulacions sense additiu, es pot comprovar que el percentatge de PCM també té un efecte positiu en l'augment de la porositat, augmentant-la fins a un 23%.
- ✓ Els resultats de densitat aparent obtinguts, mostren una tendència clara a la reducció a mesura que augmenta el contingut de PCM i d'additiu. L'ús d'un CBPC més lleuger i amb una conductivitat tèrmica més baixa que els convencionals, el fan un material més atractiu i amplia el seu rang d'aplicacions en construcció.
- ✓ Les imatges capturades amb el microscopi òptic, mostren la morfologia interior de les diferents formulacions realitzades i verifiquen la tendència revelada en els resultats de l'assaig de porositat. La distribució i la forma dels porus és més homogènia a mida que augmenta el contingut d'additiu. A més es comprova que les microcàpsules que contenen PCM no s'han degradat i es distribueixen uniformement per tota la placa.
- ✓ El desenvolupament d'aquest material no pretén substituir els sistemes artificials de climatització o calefacció, sinó una millor combinació d'ambdós sistemes per tal de millorar el confort tèrmic i a l'hora reduir el consum energètic i les emissions de CO₂.
- ✓ L'addició de PCM té una incidència positiva en el comportament tèrmic dels CBPC, però cal comprovar si afecta negativament a la resta de propietats del material. Serà necessari la realització d'estudis posteriors per avaluar les propietats mecàniques i de durabilitat per tal de veure el potencial real d'aquest material en el sector de l'edificació.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Ribeiro, D. V., Agnelli, J. A. M., & Morelli, M. R. (2013). Study of Mechanical Properties and Durability of Magnesium Phosphate Cement Matrix Containing Grinding Dust. *Materials Research*, 16(5), 1113-1121.
- [2] Wagh, A. S., & Jeong, S. Y. (2003). Chemically bonded phosphate ceramics: I, A dissolution model of formation. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(11), 1838-1844.
- [3] Wagh, A. (2004). *Chemically bonded phosphate ceramics: twenty-first century materials with diverse applications*. Elsevier.
- [4] Wilson, A. D., & Nicholson, J. W. (2005). *Acid-base cements: their biomedical and industrial applications (Vol. 3)*. Cambridge University Press.
- [5] Soudée, E., & Péra, J. (2000). Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements. *Cement and Concrete Research*, 30(2), 315-321.
- [6] Formosa, J., Aranda, M. A., Chimenos, J. M., Rosell, J. R., Fernández, A. I., & Ginés, O. (2008). Cementos químicos formulados con subproductos de óxido de magnesio. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 47(5), 293-297.
- [7] Li, Y., & Chen, B. (2013). Factors that affect the properties of magnesium phosphate cement. *Construction and Building Materials*, 47, 977-983.
- [8] MESTRES, Gemma; GINEBRA, Maria-Pau. Novel magnesium phosphate cements with high early strength and antibacterial properties. *Acta biomaterialia*, 2011, vol. 7, no 4, p. 1853-1861.
- [9] U.S.G.S. Mineral commodity summaries. United States Geological Survey, January 2015 <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs>>.
- [10] Chau, C. K., Qiao, F., & Li, Z. (2011). Microstructure of magnesium potassium phosphate cement. *Construction and Building Materials*, 25(6), 2911-2917.
- [11] Ding, Z., Dong, B., Xing, F., Han, N., & Li, Z. (2012). Cementing mechanism of potassium phosphate based magnesium phosphate cement. *Ceramics International*, 38(8), 6281-6288.

[12] Kramer, D.A. (2013) Magnesium compounds in USGS Minerals Yearbook, vol. I. Metals and minerals. US Geological Survey, Washington DC, US Government Printing Office; p. 46.1–9.

[13] Wagh, A. S. (2013). Recent Progress in Chemically Bonded Phosphate Ceramics. International Scholarly Research Notices, 2013.

[14] Qiao, F., Chau, C. K., & Li, Z. (2010). Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material. Construction and Building Materials, 24(5), 695-700.

[15] Yang, Q., & Wu, X. (1999). Factors influencing properties of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete. Cement and concrete research, 29(3), 389-396.

[16] Wagh, A. S., Strain, R., Jeong, S. Y., Reed, D., Krause, T., & Singh, D. (1999). Stabilization of Rocky Flats Pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics. Journal of Nuclear Materials, 265(3), 295-307.

[17] Buj, I., Torras, J., Rovira, M., & de Pablo, J. (2010). Leaching behaviour of magnesium phosphate cements containing high quantities of heavy metals. Journal of hazardous materials, 175(1), 789-794.

[18] Randall, P., & Chattopadhyay, S. (2004). Advances in encapsulation technologies for the management of mercury-contaminated hazardous wastes. Journal of hazardous materials, 114(1), 211-223.

[19] Khudhair, A. M., & Farid, M. M. (2004). A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials. Energy conversion and management, 45(2), 263-275.

[20] Tyagi, V. V., & Buddhi, D. (2007). PCM thermal storage in buildings: a state of art. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11(6), 1146-1166.

[21] Zhou, D., Zhao, C. Y., & Tian, Y. (2012). Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. Applied energy, 92, 593-605.

[22] Juárez Varón, D., Ferrándiz Bou, S., Balart Gimeno, R. A., & García Sanoguera, D. (2012). Estudio de materiales con cambio de fase (PCM) y análisis SEM de micro PCM. In 3c Tecnología (No. 3, pp. 54-77). Area de Innovación y Desarrollo SL.

[23] Abhat, A. (1983). Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials. *Solar energy*, 30(4), 313-332.

[24] Tyagi, V. V., Kaushik, S. C., Tyagi, S. K., & Akiyama, T. (2011). Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(2), 1373-1391.

[25] Cabeza, L. F., Castellon, C., Nogues, M., Medrano, M., Leppers, R., & Zubillaga, O. (2007). Use of microencapsulated PCM in concrete walls for energy savings. *Energy and Buildings*, 39(2), 113-119.

[26] BASF. Micronal PCM Brochure (2009)

[27] http://www.ceracasa.com/71970_es/ECOM4TILE

[28] Formosa Mitjans, J. (2012). Formulaciones de nuevos morteros y cementos especiales basadas en suproductos de magnesio. Tesis Doctoral. <http://www.tdx.cat/handle/10803/97207>

[29] Porta Díaz, A. (2011). Formulaciones de cemento de fosfato con subproductos de magnesio y su aplicación como material reparador. Tesina de Master. <http://upcommons.upc.edu/pfc/handle/2099.1/12246>

[30] Zetola Vargas, V. A. (2013). Morteros acumuladores con parafinas microencapsuladas para el aprovechamiento de la energía solar en suelos radiantes (Doctoral dissertation, Arquitectura).

AGRAÏMENTS

En primer lloc el meu agraïment a totes aquelles entitats que m'han facilitat les matèries primes i els instruments necessaris per a la realització d'aquest treball. A l'empresa Magnesitas Navarras, S.A., al Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la Facultat de Química de la UB, al Laboratori del Foc i el Laboratori de Materials de l'EPSEB.

Agrair especialment a les meves tutores del projecte, Ana María Lacasta i Laia Haurie, pel recolzament que he rebut al llarg de tot el projecte.

Als meus tutors del projecte que esta en camí, Josep María Chimenos i en especial a en Joan Formosa, el meu guru dels ciments de fosfat. Gràcies per guiar-me en aquest procés i per totes les indicacions i consells que m'has donat.

A tota la gent que treballa en el laboratori de materials, en especial a l'Antonia Navarro i en Marc Tous, amb el vostre ajut m'heu fet sentir com a casa. Als becaris Àlex, Belén, Rubén...i tota aquella gent que m'ha fet companyia totes les tardes durant aquests mesos.

A la meva família, que m'ha ensenyat a enfrontar-me als reptes amb esforç. Un agraïment especial a la meva mare pel seu suport incondicional, perquè la seva lluita per sortir endavant és i serà un referent personal i professional per a mi.

A tu Xesca, per fer que cada dia sigui especial, per ajudar-me a aconseguir tot allò que em proposo, perquè tot és més fàcil al teu costat. Els teus ànims i el teu recolzament m'han ajudat a tancar aquesta etapa i estic segur que m'ajudarà a obrir-ne de noves.

ANNEXES

- 1. FITXA TÈCNICA DEL HIDROGENFOSFAT DE POTASSI**
- 2. FITXA TÈCNICA DE L'ADDITIU AIREJANT (Centrament Air 207)**



Safety data sheet
according to 1907/2006/EC and 453/2010/EC

Printing date 08.09.2011

2-800-26-010-EU version 7

Revision: 08.09.2011

1 Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

1.1 Product identifier

· Trade name: **MKP**

· Synonyms

Phosphoric acid, monopotassium salt; Mono potassium phosphate; Potassium dihydrogen orthophosphate, multi-MKP, PeaK, Krista MKP, Krista

· Article number: 9744080200, 9744080100

· CAS Number:

7778-77-0

· EC number:

231-913-4

· Index number: None

· Registration number 01-2119490224-41-0015

1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

Relevant identified uses:

Fertilizer

Detergents

Water treatment

Food additives

Fire retarding agent

Processing aid/ Additive

No uses advised against.

1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

· Manufacturer/Supplier:

Rotem Amfert Negev Ltd.

ICL Specialty Fertilizers

Mishor Rotem, Mobile Post Arava 86800

ISRAEL

Phone: +972-8-6598877

Fax: +972-8-6598987

E-mail: novapeak@iclfertilizers.com

Only Representative/Supplier:

P.M. Chemicals S.r.l.

Via Monteverdi 11, 20131, Milano,

Italy

Phone: +39-02-20487221

Fax: +39-02-2049449

E-mail: info.pmchemicals@pmchemicals.it

1.4 Emergency telephone number:

In Europe call: +31-205-815100 (24 hours a day, 365 days a year)

In Israel call: +972-8-6504777 (24 hours a day, 365 days a year)

+972-8-6504915

2 Hazards identification

2.1 Classification of the substance or mixture

· Classification according to Regulation (EC) No 1272/2008

The substance is not classified according to the CLP regulation.

· Classification according to Directive 67/548/EEC or Directive 1999/45/EC Not applicable.

· Information concerning particular hazards for human and environment:

No hazards to be particularly mentioned.

(Cont'd. on page 2)



Safety data sheet
according to 1907/2006/EC and 453/2010/EC

Printing date 08.09.2011

2-800-26-010-EU version 7

Revision: 08.09.2011

Trade name: MKP

(Contd. of page 1)

- **2.2 Label elements**
- **Labelling according to Regulation (EC) No 1272/2008** Void
- **Hazard pictograms** Void
- **Signal word** Void
- **Hazard statements** Void
- **2.3 Other hazards**
- **Results of PBT and vPvB assessment**
- **PBT:** Not applicable.
- **vPvB:** Not applicable.

3 Composition/information on ingredients

- **3.1 Chemical characterization: Substances**
- **CAS No. Description**
7778-77-0 potassium dihydrogenorthophosphate
- **EC number:** 231-913-4
- **SVHC** None

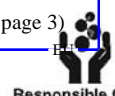
4 First aid measures

- **4.1 Description of first aid measures**
- **General information:** No special measures required.
- **After inhalation:** Supply fresh air; consult doctor in case of complaints.
- **After skin contact:**
Generally the product does not irritate the skin.
Rinse with warm water.
If skin irritation continues, consult a doctor.
- **After eye contact:**
Rinse opened eye for several minutes under running water. If symptoms persist, consult a doctor.
- **After swallowing:**
Rinse out mouth and then drink plenty of water.
If symptoms persist consult doctor.
NOTE: Never give an unconscious person anything to drink.
- **4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed** No further relevant information available.
- **4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed**
No further relevant information available.

5 Firefighting measures

- **5.1 Extinguishing media**
- **Suitable extinguishing agents:**
The product is not flammable.
Use fire extinguishing methods suitable to surrounding conditions.
- **For safety reasons unsuitable extinguishing agents:** None
- **5.2 Special hazards arising from the substance or mixture**
In case of fire, the following can be released:
Phosphorus oxides (e.g. P₂O₅)
- **5.3 Advice for firefighters**
- **Protective equipment:**
Wear fully protective suit.

(Contd. on page 3)





Safety data sheet
according to 1907/2006/EC and 453/2010/EC

Printing date 08.09.2011

2-800-26-010-EU version 7

Revision: 08.09.2011

Trade name: MKP

(Contd. of page 2)

Mouth respiratory protective device.

Additional information

Collect contaminated fire fighting water separately. It must not enter the sewage system.

6 Accidental release measures**6.1 Personal precautions, protective equipment and emergency procedures**

Avoid formation of dust.

Use respiratory protective device against the effects of fumes/dust/aerosol.

Wear protective clothing.

6.2 Environmental precautions: Do not allow to enter sewers/ surface or ground water.**6.3 Methods and material for containment and cleaning up: Pick up mechanically.****6.4 Reference to other sections See Section 13 for disposal information.****7 Handling and storage****7.1 Precautions for safe handling**

Ensure good ventilation/exhaustion at the workplace.

Prevent formation of dust.

Information about fire - and explosion protection:

The product is not flammable.

No special measures required.

7.2 Conditions for safe storage, including any incompatibilities**Requirements to be met by storerooms and receptacles:**

Store in dry conditions.

Protect from heat and direct sunlight.

Information about storage in one common storage facility:

Store away from oxidizing agents.

Do not store together with alkalis (caustic solutions).

Further information about storage conditions:

Protect from humidity and water.

Store in a cool place.

7.3 Specific end use(s) No further relevant information available.**8 Exposure controls/personal protection****8.1 Control parameters****Ingredients with limit values that require monitoring at the workplace: Not required.****DNELs**

For workers:

Long-term-systemic effects (inhalation) DNEL: 4.07 mg/m³

For general population:

Long-term-systemic effects (inhalation) DNEL: 3.04 mg/m³

PNECs

PNEC aqua (freshwater): 0.05 mg/L

PNEC aqua (marine water): 0.005 mg/L

PNEC aqua (intermittent releases): 0.5 mg/L

PNEC STP: 50 mg/L

(Contd. on page 4)

EU





Safety data sheet
according to 1907/2006/EC and 453/2010/EC

Printing date 08.09.2011

2-800-26-010-EU version 7

Revision: 08.09.2011

Trade name: MKP

(Contd. of page 3)

Additional information:

Ventilation must be sufficient to maintain TLV-TWA below 3 mg/m³, respirable particles, and 10 mg/m³, inhalable particles [ACGIH recommendation for Particles (Insoluble or poorly soluble). Not Otherwise Specified (PNOS)]

8.2 Exposure controls**Personal protective equipment:****General protective and hygienic measures:**

The usual precautionary measures are to be adhered to when handling chemicals.

Keep away from foodstuffs, beverages and feed.

Immediately remove all soiled and contaminated clothing

Wash hands before breaks and at the end of work.

Do not eat or drink while working.

Respiratory protection:

Use suitable respiratory protective device in case of insufficient ventilation.

Filter P2

Protection of hands:

Protective gloves

Material of gloves

The selection of the suitable gloves does not only depend on the material, but also on further marks of quality and varies from manufacturer to manufacturer.

Penetration time of glove material

The exact break through time has to be found out by the manufacturer of the protective gloves and has to be observed.

Eye protection: Safety glasses**Body protection:** Protective work clothing**Limitation and supervision of exposure into the environment**

Based on all data available this product is not considered to pose a risk to the environment.

Risk management measures

Do not allow undiluted product or large quantities of it to reach ground water, water course or sewage system.

9 Physical and chemical properties

9.1 Information on basic physical and chemical properties**General Information****Appearance:**

Form: Crystalline

Colour: White

Odour: Odourless

pH-value (208 g/l) at 20°C: 4,2-4,5

Change in condition

Melting point/Melting range: 252,6°C

Boiling point/Boiling range: >450°C

Flash point:

Not applicable.

This product is inorganic substance.

(Contd. on page 5)

EU



Safety data sheet
according to 1907/2006/EC and 453/2010/EC

Printing date 08.09.2011

2-800-26-010-EU version 7

Revision: 08.09.2011

Trade name: **MKP**

(Contd. of page 4)

- **Flammability (solid, gaseous):** Product is not flammable.
(based on molecular structure)
- **Ignition temperature:** Not applicable
- **Decomposition temperature:** >450°C
Thermal decomposition on losing water.
- **Self-igniting:** Product is not selfigniting.
(based on molecular structure)
- **Danger of explosion:** Product does not present an explosion hazard.
(based on molecular structure)
- **Explosion limits:** None
- **Oxidizing properties:** None
The substance does not contain any groups associated with oxidising properties.
- **Vapour pressure at 25°C:** 4,5x10⁻¹⁵ Pa
- **Density at 20°C:** 2,34 g/cm³
- **Bulk density at 20°C:** 1150-1200 kg/m³
- **Solubility in / Miscibility with water at 20°C:** 208 g/l
- **Segregation coefficient (n-octanol/water):** Not applicable
This substance is inorganic chemical.
- **Viscosity:** Not applicable
This product is solid. Viscosity is only relevant to liquids.
- **9.2 Other information** No further relevant information available.

10 Stability and reactivity

- **10.1 Reactivity** Reacts with alkali (lyes).
- **10.2 Chemical stability** No decomposition if used and stored according to specifications.
- **10.3 Possibility of hazardous reactions** Reacts with oxidizing agents.
- **10.4 Conditions to avoid**
Water
To avoid thermal decomposition do not overheat.
- **10.5 Incompatible materials:**
Alkalis
Oxidizing agents
- **10.6 Hazardous decomposition products:**
Formation of toxic gases is possible during heating or in case of fire.
Phosphorus oxides (e.g. P₂O₅)
- **Additional information:** This product is hygroscopic.

EU

(Contd. on page 6)





Safety data sheet
according to 1907/2006/EC and 453/2010/EC

Printing date 08.09.2011

2-800-26-010-EU version 7

Revision: 08.09.2011

Trade name: **MKP**

(Contd. of page 5)

11 Toxicological information

- **11.1 Information on toxicological effects**
- **Acute toxicity:**
- **LD/LC50 values relevant for classification:**
no classification is necessary

14887-42-4 Potassium pentahydrogen bis(phosphate)

Dermal	LD50	>2000 mg/kg (rabbit) (OECD 402)
--------	------	---------------------------------

7558-80-7 sodium dihydrogenorthophosphate

Inhalative	LC50/4 h	>0,83 mg/l (rat) (OECD 403) the maximum attainable concentration
------------	----------	---

7778-77-0 potassium dihydrogenorthophosphate

Oral	LD50	>2000 mg/kg (rat)
------	------	-------------------

- **Primary irritant effect:**

· **Effect Species Method****7558-80-7 sodium dihydrogenorthophosphate**

Sensitisation	OECD 429, EC B.42	none (mouse)
---------------	-------------------	--------------

7778-77-0 potassium dihydrogenorthophosphate

Irritation of skin	OECD 404	not irritating (rabbit)
--------------------	----------	-------------------------

Irritation of eyes	OECD 405, EC B.5	not irritating (rabbit)
--------------------	------------------	-------------------------

- **Additional toxicological information:**

When used and handled according to specifications, the product does not have any harmful effects to our experience and the information provided to us.

- **Toxicokinetics, metabolism and distribution**

This product dissociates into potassium and phosphate ions, which are normal body and nutritional components.

This substance is not considered to have bioaccumulative potential as it is highly soluble in water and phosphate levels in the body are regulated via homeostasis.

- **Repeated dose toxicity**

no classification is necessary

No reliable study with this product is present.

This study is conducted on an analogous substance. (read-across)

7785-88-8 Sodium aluminum phosphate

Oral	NOAEL	>323 mg/kg bw/day (dog) (90 days, subchronic)
------	-------	---

- **CMR effects (carcinogenicity, mutagenicity and toxicity for reproduction)**

- **Mutagenicity:**

None

Sodium and potassium phosphates are routinely used in the nutrient broths that support bacterial colonies in the laboratory and as such bacteria are constantly exposed to these inorganic phosphates. The constant exposure of bacteria to these materials suggests that they pose no inherent risk of genotoxicity.

- **Carcinogenicity:**

no data available

(no carcinogenicity study needs to be performed as this substance is not genotoxic)

- **Toxicity for reproduction:**

no classification is necessary

(Contd. on page 7)

EU





Safety data sheet
according to 1907/2006/EC and 453/2010/EC

Printing date 08.09.2011

2-800-26-010-EU version 7

Revision: 08.09.2011

Trade name: MKP

(Contd. of page 6)

7758-11-4 dipotassium hydrogenorthophosphate, OECD 422 :
developmental toxicity: NOAEL> 1000 mg/kg bw/day; rat, oral
7778-77-0 potassium dihydrogenorthophosphate:
developmental / maternal toxicity: NOAEL> 282 mg/kg bw/day; rat, oral
developmental / maternal toxicity: NOAEL> 320 mg/kg bw/day; mouse, oral

12 Ecological information

• **12.1 Toxicity**

• **Aquatic toxicity:**

Inorganic phosphates are not considered to be toxic to aquatic species.
No reliable study with this product is present.
This study is conducted on an analogous substance. (read-across)

6922-99-4 Tripotassium trihydrogen diphosphate dihydrate

EC50/48 h (static)	>100 mg/L (Daphnia magna) (OECD 202, freshwater)
EC50/72 h (static)	>100 mg/L (algae) (OECD 201, freshwater)
LC50/96 h	>100 mg/L (fish <i>Oncorhynchus mykiss</i>) (OECD 203, freshwater, semi-static)

• **12.2 Persistence and degradability**

The substance is inorganic; therefore no biodegradation tests are applicable.
This product dissociates into potassium and phosphate ions, which cannot be further degraded.

• **12.3 Bioaccumulative potential**

Does not accumulate in organisms
This substance is highly water soluble and dissociating.
This product dissociates into potassium and phosphate ions, which are ubiquitous in the environment.

• **12.4 Mobility in soil**

This substance is highly water soluble and dissociating.
Low potential for adsorption (based on substance properties).

• **Other information:**

Product should not get in higher quantities into waste water because it may act as a plant nutrient and cause eutrophication.

• **Behaviour in sewage processing plants:**

• **Type of test** **Effective concentration** **Method** **Assessment**

7758-11-4 dipotassium hydrogenorthophosphate

EC50/3 h	>1000 mg/L (activated sludge) (OECD 209)
	NOEC (3 h): 1000 mg/L

• **Remark:**

No reliable study with this product is present.
This study is conducted on an analogous substance. (read-across)
Inorganic phosphates are not considered to be toxic to sewage treatment plant microorganisms.

• **General notes:**

Generally not hazardous for water
Do not allow undiluted product or large quantities of it to reach ground water, water course or sewage system.

• **12.5 Results of PBT and vPvB assessment**

• **PBT:** No assessment is required for inorganic substances.

• **vPvB:** No assessment is required for inorganic substances.

• **12.6 Other adverse effects** No further relevant information available.

EU

(Contd. on page 8)





Safety data sheet
according to 1907/2006/EC and 453/2010/EC

Printing date 08.09.2011

2-800-26-010-EU version 7

Revision: 08.09.2011

Trade name: MKP

(Contd. of page 7)

13 Disposal considerations· **13.1 Waste treatment methods**· **Recommendation**

This product is used as fertiliser. However, large spills can kill vegetation. Prevent large quantities from entering waterways. If uncontaminated, sweep up or collect, and reuse as product. If contaminated with other materials, collect in suitable containers.

Can be reused without reprocessing.

Disposal must be made in accordance with Local Authority requirements.

· **Uncleaned packaging:**· **Recommendation:**

Packaging may be reused or recycled after cleaning.

Disposal must be made in accordance with Local Authority requirements.

· **Recommended cleansing agents:** Water, if necessary together with cleansing agents.**14 Transport information**· **14.1 UN-Number**

None

· **14.2 UN proper shipping name**

None

· **14.3 Transport hazard class(es)**· **DOT, ADR, IMDG, IATA**· **Class**

None

· **14.4 Packing group**

None

· **14.5 Environmental hazards:**· **Marine pollutant:**

No

· **14.6 Special precautions for user**

Not applicable.

· **14.7 Transport in bulk according to Annex II of MARPOL73/78 and the IBC Code**

None

· **Transport/Additional information:**

Not dangerous according to the above specifications.

· **UN "Model Regulation":**

None

15 Regulatory information· **15.1 Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture**

Directive 2000/60 EC (phosphates)

· **Labelling according to Regulation (EC) No 1272/2008** Void· **Hazard pictograms** Void· **Signal word** Void· **Hazard statements** Void· **National regulations:**· **Additional classification according to Decree on Hazardous Materials, Annex II:** None· **Other regulations, limitations and prohibitive regulations**· **Substances of very high concern (SVHC) according to REACH, Article 57** None· **Registration status (Chemical Inventories listing) :**

United States (TSCA) : listed

Australia (AICS) : listed

Japan (ENCS) : listed

Korea (KECI) : listed

Philippines (PICCS) : listed



(Contd. on page 9)



Safety data sheet
according to 1907/2006/EC and 453/2010/EC

Printing date 08.09.2011

2-800-26-010-EU version 7

Revision: 08.09.2011

Trade name: MKP

(Contd. of page 8)

China (IECSC) : listed
 NTP (National Toxicology Program) : Substance is not listed
 IARC (International Agency for Research on Cancer) : Substance is not listed
 · **15.2 Chemical safety assessment:** A Chemical Safety Assessment has been carried out.

16 Other information

· **Department issuing MSDS:** EHS UNIT in ISRAEL

· **Contact:**

Dr.J.Lati

Tel. : +972-8-6465-341

Fax. : +972-8-6465-342

E-mail : lati@dsw.co.il

· **Abbreviations and acronyms:**

ADR: Accord européen sur le transport des marchandises dangereuses par Route (European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road)

RID: Règlement international concernant le transport des marchandises dangereuses par chemin de fer (Regulations Concerning the International Transport of Dangerous Goods by Rail)

IMDG: International Maritime Code for Dangerous Goods

IATA: International Air Transport Association

ICAO: International Civil Aviation Organization

GHS: Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals

EINECS: European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances

CAS: Chemical Abstracts Service (division of the American Chemical Society)

DNEL: Derived No-Effect Level (REACH)

PNEC: Predicted No-Effect Concentration (REACH)

LC50: Lethal concentration, 50 percent

LD50: Lethal dose, 50 percent

NOAEL: No Observable Adverse Effect Level

NOEC: No-Observed Effect Concentration

OECD: Organisation for Economic Co-operation and Development

· **Sources**

REACH dossier, 2010

REACH CSR, 2010

· *** Data compared to the previous version altered.**

Reason for revision: Compliance with Reg. 453/2010 EC, amending Reg. 1907/2006 EC.

The sections where alterations took place are marked with an asterisk in the left border

· **Disclaimer**

Although the information and recommendations set forth herein (hereinafter ""information"") are presented in good faith and believed to be correct as of the date hereof, Rotem Amfert Negev Ltd. makes no representations as to the completeness or accuracy thereof. Information is supplied upon the condition that the persons receiving same will make their own determination as to its safety and suitability for their purposes prior to use. In no event will Rotem Amfert Negev Ltd. be responsible for damages of any nature whatsoever resulting from the use of or reliance upon information.

NO REPRESENTATIONS OR WARRANTIES, EITHER EXPRESSED OR IMPLIED, OF MERCHANTABILITY, FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE OR OF ANY OTHER NATURE, ARE MADE HEREUNDER WITH RESPECT TO INFORMATION OR THE PRODUCT TO WHICH THE INFORMATION REFERS.

EU





Centrament Air 207

Air-entraining Agent

Product Properties

- Novel combination of active ingredients
- Entraining of air micro-pores
- Renders concrete more elastic, easier to compact and improves workability
- Free of corrosion promoting components
- Effectuating a homogenous mixing of the concrete and reduces its tendency to de-mix and bleed

Areas of Application

- Ready mixed
- Precast elements
- Concrete with a high resistance against frost and de-icing salts

Application Notes

Centrament Air 207 is an air-entraining agent, based on a novel combination of active ingredients. It is suitable for use with conventional superplasticizer and plasticizer, but especially with new-generation superplasticizers (polycarboxylate-ether-based).

Centrament Air 207 entrains very finely distributed air micro-pores (< 0,3 mm) into the concrete. Typical areas of application are the construction of concrete road surfaces, bridge curbs, sluices, parking lots or runways. (Exposure categories XF 2 - XF 4)

Concrete made with Centrament Air 207 contains a multitude of micro-pores. These air-pores are finely distributed within the cement stone of the concrete and are interspersed with and interrupt the capillary pore system. This ensures that freezing water has enough space to expand.

Centrament Air 207 is added during mixing or to the concrete mixture together with the added water.

The pore content of the concrete depends on the concrete composition, the temperature of the fresh concrete and of the surroundings, the consistency (water content), the type of cement as well as the powder-grain content, type and duration of mixing as well as on transportation times.

Wet-mixing should last at least 45 seconds to ensure the air-entraining agent is fully activated.

For ready mixed concrete, the air-pore content of the fresh concrete should be calculated to ensure that the required pore-content is given at the time of on-site inspection (allow a safety margin). To this end, it is necessary to undertake a suitability test under the same conditions as are found at the construction site at the time of concreting. Relevant regulations must be observed.

If several admixtures are used simultaneously, adequate testing must be performed beforehand.

Please note the "General Information on the Use of Concrete Admixtures".



Technical Data for Centrament Air 207

Characteristic	Unit	Value	Comments
Density	kg/dm ³	approx. 1.01	-
Recommended Dosage	g	2 - 15	per kg of cement
Max. Chloride Content	%	< 0.10	per weight
Max. Alkali Content	%	< 1.5	per weight

Product Characteristics for Centrament Air 207

Type of Admixture	air-entraining agent EN 934-2: T5
Name of Admixture	Centrament Air 207
Colour	brown
Consistency	liquid
Certificate of Conformity	0754-CPD-02-1065.2 0754-CPD-02-1067.2
Notified Authority	MPA, Karlsruhe
Internal Production Supervision in accordance with DIN EN ISO 9001 / DIN EN 934-2/6	
Colour Code	blue
Form of Delivery	200 kg barrels 1,000 kg containers

Property specifications are based on laboratory tests and may vary in practical application. To determine the individual technical suitability, preliminary suitability tests should be carried out under the application conditions.

Note: The information on this data sheet is based on our experiences and correct to the best of our knowledge. It is, however, not binding. It has to be adjusted to the individual structure, application purpose and especially to local conditions. Our data refers to the accepted engineering rules, which have to be observed during application. This provided we are liable for the correctness of this data within the scope of our terms and conditions of sale-delivery-and-service. Recommendations of our employees which differ from the data contained in our information sheets are only binding if given in written form. The accepted engineering rules must be observed at all times.

Edition 12/10. Some technical changes have been made to this print medium. Older editions are invalid and may not be used anymore. If a technically revised new edition is issued, this edition becomes invalid.