



**Grau d'Enginyeria
de Materials**

Treball Final de Grau

Thermal and mechanical study of chemically bonded phosphate cements formulated with magnesium by-product incorporating phase changing materials.

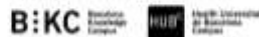
Estudi tèrmic i mecànic de la incorporació de materials de canvi de fase en ciments químics de fosfat formulats amb subproducte de magnesi.

Alex Maldonado Alameda

June 2015



Des campus d'excel·lència internacional



Aquesta obra està subjecta a la llicència de:
Reconeixement–NoComercial–SenseObraDerivada



<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es/>

Diguem i ho oblidem, ensenyem i ho recordem, involucra'm i ho aprenem.

Benjamin Franklin

En primer lloc el meu agraïment a totes aquelles entitats que m'han facilitat les matèries primeres 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 i als Laboratoris del Foc i de Materials de l'EPSEB.

El meu agraïment a en Josep Maria Chimenos i en especial a en Joan Formosa, el meu tutor i "guru" dels ciments de fosfat. Gràcies pel vostre suport i els consells que m'heu donat, ha estat un veritable plaer treballar al vostre costat.

Agraeixo a l'Ana Maria Lacasta i la Laia Haurie, tutores del Projecte Final de Carrera que vaig realitzar a l'EPSEB, i que va ser el punt de partida del present treball. A tota la gent que treballa en el Laboratori de Materials de l'EPSEB, en especial a l'Antonia Navarro i en Marc Tous, amb el vostre ajut m'heu fet sentir com a casa. Per últim a tota aquella gent que d'alguna manera o altre ha estat partícip del present projecte (becaris, doctorands, etc...).

A la meua família, que m'ha ensenyat a enfrontar-me als reptes amb esforç. Un agraïment especial a la meua 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.

REPORT

CONTENTS

1. SUMMARY	3
2. RESUM	5
3. PREFACI	7
3.1. Origen del projecte	7
3.2. Motivació	8
4. INTRODUCTION	9
4.1. Chemically Bonded Phosphate Cements	10
4.2. Phase Changing Materials	15
4.3. Objectives	20
5. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL	21
5.1. Caracterització dels materials	21
5.2. Preparació de les mostres	23
5.3. Assaigs realitzats	27
5.3.1. Reactivitat del MgO	27
5.3.2. Caracterització Estructural i Composicional	28
5.3.3. Caracterització Física	31
5.3.4. Caracterització Mecànica	32
5.3.5. Caracterització Tèrmica	35
5.3.6. Durabilitat Tèrmica	36
6. RESULTATS I DISCUSSIÓ	37
6.1 Reactivitat del Òxid de Magnesi	37

6.1.1.	Mida de Partícula	37
6.1.2.	Superfície Específica BET	37
6.1.3.	Test de Cític	37
6.2	Caracterització estructural i composicional	38
6.2.1.	Fluorescència de Raigs X (FRX)	38
6.2.2.	Difracció de Raigs X (DRX)	38
6.2.3.	Anàlisi Termogravimètric (ATG)	39
6.2.4.	Espectroscòpia Infraroja (FTIR-ATR)	43
6.2.5.	Microscopi Electrònic d'Escombratge (SEM)	47
6.3.	Caracterització Física	48
6.3.1.	Porositat i Densitat aparent	48
6.4.	Caracterització Mecànica	50
6.4.1.	Mòdul Elàstic (MOE)	50
6.4.2.	Resistència a Flexió	51
6.4.3.	Resistència a Compresió	52
6.5.	Caracterització Tèrmica	53
6.5.1.	Conductivitat i Difusivitat Tèrmica	53
6.5.2.	Calorimetria d'Escombrat Diferencial (DSC)	55
6.5.3.	Durabilitat Tèrmica	56
7.	CONCLUSIONS	57
8.	REFERENCES AND NOTES	59
	ANNEX 1: ACRÒNIMS	63
	ANNEX 2: AVALUACIÓ ECONÒMICA	65
	ANNEX 3: ESPECTRES FT-IR	71
	ANNEX 4: TGA'S, DSC'S I CÀLCUL FASES PRESENTS EN ELS MPC	75
	ANNEX 5: MOE, RESISTÈNCIA A FLEXIÓ I COMPRESSIÓ	79
	ANNEX 6: CONDUCTIVITAT I DIFUSIVITAT TÈRMICA	85

1. SUMMARY

Magnesium Phosphate Cements ($\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; k-struvite), that are known as MPC, part of the family of Chemically Bonded Phosphate Ceramics (CBPC), widely used in the field of biomaterials. These cements are obtained from the acid-base reaction on an aqueous medium between pure MgO and mono-potassium phosphate. It is a spontaneous and highly exothermic reaction that leads to a very fast setting of the material.

The main disadvantage of these cements compared with others such as Portland is the high cost of raw materials that are necessary to elaborate the MPC. In the present study we use a by-product called LG-MgO (low magnesium oxide), supplied by the company Magnesitas Navarras, S.A., with the aim to reduce the final cost of MPC and promote aspects such as sustainability and green environment as a consequence of the reduction of the pure MgO mining activity.

The research presented here consists in the exhaustive characterization of different dosages of MPC elaborated with magnesium by-product that incorporate air entraining additive and Phase Changing Materials (PCM) to improve the thermal behavior of material when there are thermal oscillations, and thus reduce the use of cooling and heating systems helping to the decrease of CO_2 emissions and increasing energy efficiency on the buildings. Moreover, mechanical properties such as elastic modulus, compressive strength and flexural strength are analyzed to test the feasibility of the use of these cements as a passive cooling and heating system. Finally, the degradation of MPC when subjected to thermal cycles is analyzed (thermal durability).

Results show that k-struvite is the major product formed in the MPC, although there are also inert phases of magnesium by-product that act as reinforcement. It is verified that the increase of PCM and additive in the content reduces the mechanical properties due to their contribution to increase the porosity and decrease the density. Moreover, we demonstrated that MPC and PCM do not suffer degradation after 750 thermal cycles equivalent to a year.

2. RESUM

Els ciments de fosfat de magnesi ($\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; k-estruvita), coneguts com a Magnesium Phosphate Cements (MPC), formen part de la família dels Chemically Bonded Phosphate Ceramics (CBPC), utilitzats àmpliament en el camp dels biomaterials. S'obtenen a partir de la reacció àcid-base en medi aquós, entre òxid de magnesi i dihidrogenfosfat de potassi. Es tracta d'una reacció espontània altament exotèrmica que dóna lloc a un adormiment molt ràpid del material.

El principal inconvenient que presenten, comparat amb d'altres ciments com el Portland, és l'elevat cost de les matèries primeres que el componen. En el present projecte s'utilitza un subproducte anomenat LG-MgO (òxid de magnesi de baixa llei), subministrat per l'empresa Magnesitas Navarras S.A., amb la finalitat d'abaratir el preu final dels MPC formulats i potenciar criteris de sostenibilitat i mediambientals reduint l'activitat extractiva del MgO pur.

La investigació que es presenta a continuació consisteix en la caracterització exhaustiva de diferents formulacions de MPC formulades amb subproducte de magnesi i que incorporen un additiu airejant i materials de canvi de fase, coneguts com a Phase Changing Materials (PCM), per tal de millorar el comportament tèrmic del material enfront a les oscil·lacions tèrmiques, i d'aquesta manera reduir l'ús d'aparells de climatització contribuint a la reducció d'emissions de CO_2 i augmentant l'eficiència energètica dels edificis. També s'avaluen les propietats mecàniques per tal de comprovar si es possible utilitzar el material com a revestiment i/o paviment que actui com a sistema passiu de climatització en l'habitatge. Posteriorment s'analitza la possible degradació que presenten els ciments i els PCM enfront als cicles tèrmics (durabilitat tèrmica).

Els resultats finals mostren que el producte majoritari format en l'elaboració dels MPC és la k-estruvita, tot i que resten diferents fases mineralògiques inerts provinents del subproducte que actuen com a reforç del ciment. Es verifica que l'augment en el contingut de PCM i additiu disminueix les propietats mecàniques del MPC degut a la contribució que tenen aquests materials a l'augment de la porositat i la disminució de la densitat. Es demostra que tan els MPC com els PCM no pateixen cap degradació després de 750 cicles tèrmics equivalents a un any.

3. PREFACI

El ràpid adormiment dels ciments químics de fosfat, així com la seva biocompatibilitat, va ser l'origen de l'estudi i l'aplicació d'aquest material en el camp dels biomaterials com a ciment dental. En els darrers 40 anys el seu ús s'ha enfocat als sectors de l'energia nuclear i la construcció, com a material estabilitzador de residus radioactius i com a material reparador del formigó, respectivament. L'ús d'aquests ciments en la construcció és una realitat, i països emergents com Xina o la Índia tenen un gran interès en seguir desenvolupant aquest material i ampliar el seu rang d'aplicacions.

3.1. ORIGEN DEL PROJECTE

El present treball és una continuació i ampliació de la investigació realitzada en el meu Projecte Final de Carrera d'Arquitectura Tècnica titulat "*Desenvolupament de ciments químics de fosfat formulats amb subproducte de magnesi que incorporen materials de canvi de fase*" [1]. En el citat projecte, s'elaboren i estudien diferents formulacions de ciments de fosfat de magnesi que incorporen diversos percentatges de PCM i un additiu airejant. El nombre de formulacions a estudiar i la seva dosificació es van escollir en funció de la treballabilitat dels ciments durant el procés de pastada i la porositat final que s'obtenia en aquests.

Un cop seleccionades les formulacions es va estudiar la viabilitat d'incorporar PCM i un additiu airejant en els ciments de fosfat i es va avaluar el comportament que presenten enfront a la temperatura, a partir de paràmetres com la conductivitat i la difusivitat tèrmica, la porositat i la densitat. La finalitat que perseguia el treball era la d'ampliar el rang d'aplicació dels ciments de fosfat de magnesi, i comprovar si és possible la seva utilització com a sistema de climatització passiu en l'habitatge.

3.2. MOTIVACIÓ

La principal motivació per a la realització d'aquest projecte és, a banda de poder aplicar els coneixements desenvolupats a la carrera d'Arquitectura Tècnica en el camp de l'Enginyeria de Materials i viceversa, poder continuar amb la investigació iniciada al treball citat anteriorment i contribuir en l'estudi i el desenvolupament d'un nou material de construcció que potenciï aspectes tan importants actualment com la sostenibilitat, la reciclabilitat i l'eficiència energètica.

4. INTRODUCTION

Currently, there is a growing political, social and economic interest to solve the problem of increasing energy demand. A large part of the population is affected by this issue whose main consequences are the increase of CO₂ emissions and the impoverishment of the regions with fewer resources. During the last decades, governments and industries have put a brake to the problem of contamination and waste generation caused by obtaining, fabrication and production of materials.

Today, we need a more sustainable economic and social model based on avoiding excessive and uncontrolled consumption of energy resources that are at our disposal, as well as too potentiating aspects such as recyclability and revalorization of waste generated by population and industry. In the framework of building, waste generation and energy demand are very high; therefore it is necessary to try to minimize these problems. One of the solutions available to engineering is the study, design and use of more sustainable materials.

This project aims to contribute to the development of more sustainable materials with new data on chemically bonded phosphate cements (CBPC) and analyzing the incorporation of phase changing materials (PCM). With the challenge of improving energy efficiency, PCM have been successfully incorporated in several materials such as plaster, ceramics, etc., and these experiments suggest that if we do in the CBPC could expand their range of applications.

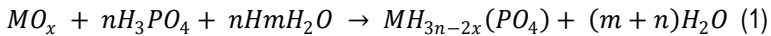
In the present work, we have used a by-product of magnesium obtained on calcined process of Magnesia (MgO) for the elaboration of CBPC. With its use, we pursue promoting environmental sustainability criteria, revaluing an industrial by-product and reducing natural resource extraction activities of MgO. These goals will also allow reducing CO₂ emissions.

As for PCM, due to its physical properties, it is an ideal material to stabilize the temperature and improve the thermal comfort of the house. This approach will reduce energy consumption, global warming of the Earth and the CO₂ emissions generated by the use of air-conditioning and heating systems.

4.1. CHEMICALLY BONDED PHOSPHATE CEMENTS

The chemical phosphate cements are also known by the acronym CBPC (Chemically Bonded Phosphate Ceramics). Their fast setting at room temperature and high initial strength are the main attractions to study.

Unlike hydraulic cements that harden when reacting to hydration with water (i.e. Portland cement), the CBPC are framed within the group of acid-base cements [2]. Such cements harden chemically by acid-base reaction (Eq. 1) between a metal cation and a source of phosphate acid in an aqueous medium [3].



Where x corresponds to the valence of the metal M , $n \geq 1/3x$ and m is an arbitrary value that determines the amount of water added to the reaction.

Most of the bonds present in CBPC are covalent and ionic, but we can also find Van der Waals forces. This means that the structure of phosphate cements is crystalline, unlike traditional cements that have a predominantly amorphous structure. Is used the term ceramicrete [4] to talk about CBPC since they have demonstrated to be an intermediate product between a hydraulic cement and ceramic material, because they are prepared with water at room temperature but present some own structural properties of ceramics. Several authors have studied and proposed the formation mechanism of phosphate cements [3, 5, 6]. As mentioned previously, it is necessary a reaction between a metal cation source (base) and a phosphate acid source (acid) in an aqueous medium [3].

In this project we use MgO as a source of metal cation, with suitable properties for the formation of CBPC. The cements that have been developed with this source of magnesium oxide have reached such importance that has been defined as *Magnesia Phosphate Cements* (MPC). The following sub-section describes the process of formation of the MPC in order to understand how these cements are developed and what structure presented.

Formation of MPC

Wagh et al. [2] suggest that the formation process of the MPC begins when metallic oxides are agitated and dissolved in an acid solution causing the release of metal cations and anions containing oxygen (Fig. 1a). Cations react with water to form “aquosols” by hydrolysis (Fig. 1b). Then, “aquosols” react with aqueous phosphate anions to form hydro phosphate salts (Fig. 1c) while protons react with oxygen to form water. The new salts eventually form a network of molecules in the aqueous solution that leads to the formation of a gel (Fig. 1d). As the reaction proceeds, more gel is formed until it crystallizes around the metallic oxide grains generating a crystal lattice, typical of a ceramic (Fig. 1e).

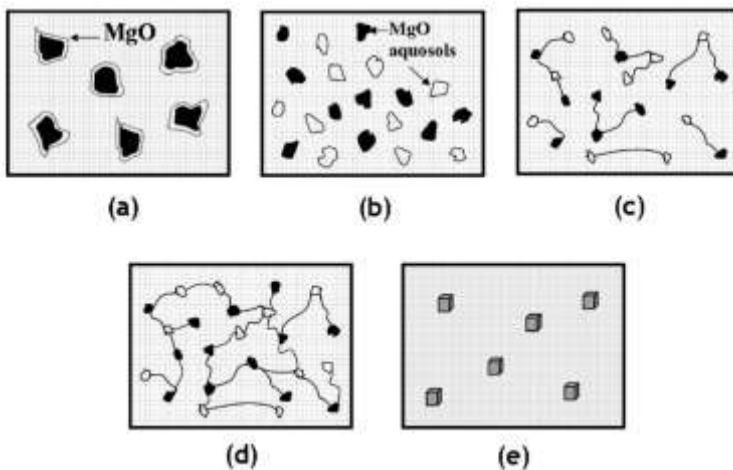


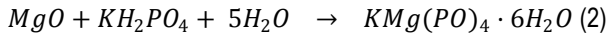
Figure1. (a) Dissolution of oxides (b) Formation of aquosols (c) Acid-base reaction (d) Formation of gel (e) Crystallization and saturation of gel into a ceramic [2].

During the dissolution stage of oxides it is determined how much crystalline is the material depending of the velocity with which they are dissolved. To control this velocity we consider two factors such as solubility of the MgO on the solution and the exothermic heat generated in the reaction. As regards the first factor, solubility must be sufficiently high to allow formation gel and low enough for its crystallization. The second factor must be low enough such that the phosphate gel can crystallize in a well-ordered crystal and thus form the ceramic [3].

The pure magnesium oxide has a high solubility which causes spontaneous reaction with acid phosphates forming precipitates instead of the typical crystalline structure of ceramics. Several authors have studied and demonstrated that the use of dead burned magnesia, calcined at temperatures of 1300°C, allows reducing the velocity of dissolution of oxides and facilitates crystal growth [2, 3, 6, 7, 8, 9]. The present work uses a by-product obtained in the calcination process of natural magnesite (MgCO_3), which does not require a subsequent calcination for its use such as a reactive in producing MPC as demonstrated in [10]. The formation reaction of MPC will continue to be quick and will generate a lot of heat, so it will be necessary to add another component to help to slow down the reaction. Previous studies have determined that the use of boric acid (H_3BO_3) as a retardant contributes to decrease the reaction rate and consequently to generate less amount of heat [3]. In this project we have used an air entraining additive instead boric acid. Its main objective is not to fulfill the role of boric but it leads to slow down and cool the produced reaction.

Furthermore, it should be noted that MKP is used as a source of phosphate acid. This phosphate is less economical than others but it has certain advantages over other sources [11]. MKP has a low dissociation constant and less solubility than other phosphates, facilitating the delay on the hardening of cements. Its use makes it possible to employ several kinds of loads for the formation of aggregates contributing to reduce the production costs. There is a wide investigation about the use of MKP for the formulation of MPC highlighting the studies conducted by *Argonne National Laboratory* that develop the product called ceramicrete [4].

Below in (Eq. 2) is shown the reaction that takes place for the development of MPC when we use the magnesium and phosphate sources previously described:



The main obtained product is a salt of magnesium phosphate and potassium known as k-struvite ($\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). This product is mainly responsible of the crystalline structure that presents MPC and which are also considered a ceramic material. The k-struvite structure is equivalent to the orthorhombic pyramidal structure of the struvite ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), but is replaced ammonium ions (NH_4^+) by potassium ions (K^+). The structure of k-struvite is shown in Figure 2.

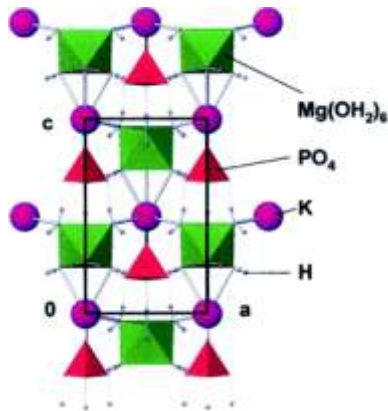


Figure2. K-struvite structure [12].

It is remarkable that k-struvite, formed on producing of magnesium phosphate cements, does not only present a crystalline structure. Ding et al. [9] study and propose the reaction mechanism of MPC, and also suggest that k-struvite have both crystalline phase and non crystalline phase. Also, they stand out that MPC contains an excess of MgO which acts like a fine aggregated in the phosphate matrix contributing to the high mechanical properties of these cements. This means that magnesium phosphate cements can be considered mortars because they act like filler, unlike cements that does not contain reinforcing agents [10, 11].

Properties and applications

Once the reaction mechanism of MPC elaboration and its main structure have been described, it should be noted the main characteristics and properties of magnesium phosphate cements as well as current and potential applications that they could have.

As mentioned above, MPC are characterized by their hardening speed and their high initial strength, largely due to the reactivity of MgO and their main type of bond (ionic and covalent). We also explain other properties that are unusual in other types of cements such as good adhesion strength and the ability to setting at very low temperatures down to -20°C [7].

MPC have a good performance at high temperatures and chemical attacks, are highly resistant to acidic environments and have a good durability. MPC present a high degree of compatibility with the human body [13] due to its chemical composition based on phosphate since they are nontoxic inorganic cement.

As regarding to the applications of MPC, we should underline that the investigations of these types of cements have been intensified. The first application is framed into the biomaterials sector because they were used like dental cements [4, 5]. But the fast setting and the large amount of heat produced during the reaction of CBPC did not allow producing large pieces.

As they have increased the interest and investigation of CBPC have arisen new applications in civil engineering sector as a structural material for repair bridges, roads and airports floorings [14, 15], as well as fire protective and corrosion coatings for the industry [16]. Also in the field of nuclear industry is used the CBPC for the stabilization of toxic and radioactive waste [17, 18, 19].

Environmental benefits of MPC

One of the reasons of the great interest generated by the magnesium phosphate cements, apart from their properties, are the ecological and environmental benefits that it provides when compared with other cements such as Portland.

The main product for preparing MPC is pure MgO which had, on 2013, an annual production above 16 millions of tones [20]. A lower figure than the production of Portland, that was over 4180 million of tons on 2014 [21]. The process of obtaining this cement involves the generation of 12% of CO₂ emissions on the Earth due to high energy demand that is required to calcining limestone, clay and gypsum at temperatures around 1500°C.

The energy consumed to produce 1000 kg of Portland cement is approximately 5 billion Joules and the amount of CO₂ generated reaches 900 kg [8]. Instead, in [16] is showed that CO₂ emissions generated by the production of MPC are reduced up to 40% compared with Portland cement. This study also highlights that the process of obtaining the MgO requires four times less amount of heat than the production of Portland.

The exposed analysis of data shows that the use of MPC contributes to improve and reach ecological and environmental benefits, allowing the promotion of aspects such as sustainability and reducing problems such as high energy demands and pollution.

4.2. PHASE CHANGING MATERIALS

The development of phase change materials is based on the research into new methods of thermal storage. In the last 30 years, it has aroused great interest in these materials that take advantage of its high latent heat to store energy. It can be found that it have been widely used for maintaining and transporting temperature-sensitive materials, for cooling food and electric systems, in the field of solar energy [22, 23], in building as active and passive system of thermal storage [24, 25, 26] and even in the textile sector [27].

If we focus on the world of building, the main reason for being a suitable material is due to the storage of latent heat in the temperature range of human comfort. It is therefore necessary to understand the concept of latent heat and how they work these materials to analyze the advantages of using PCM.

Mechanism of action

Any substance can change the nature of its state, and to do so they need a certain amount of heat that must be generally added or eliminated. The heat involved in the process of change state of a substance is known as latent heat. The difference between sensible and latent heat is that the latter does not contribute to increase or decrease the temperature of the substance.

If we supplied heat to a solid its temperature will increase up to the melting point, where will remain at constant temperature for a certain period of time. All the heat will be supplied by the stored substance until the change state is completed and the substance is completely liquid. If we reverse the process, it is possible to find a range at the solidification point where the temperature would remain constant due to the release of heat that the substance had previously stored.

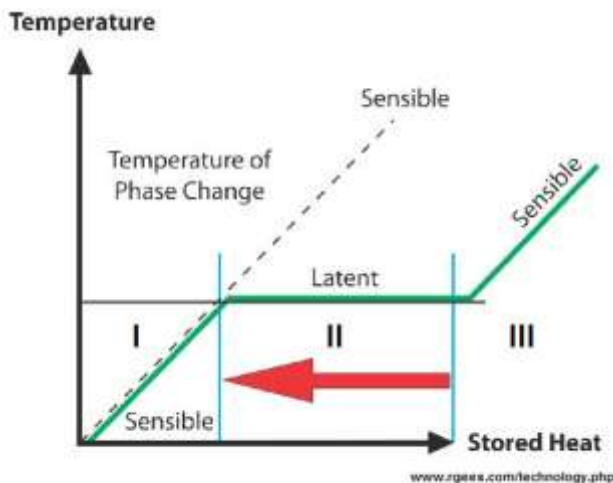


Figure 3. Representation of stored heat vs Temperature.

The figure above (Fig. 3) represents the temperature supplied with respect the stored heat. It is observed that there is an interval (II) where the temperature keeps constant and the phase change occurs while the heat supplied increases (decreases). Instead, there are two intervals (I and III) where the temperature increases (decreases) proportionally to the increase (decrease) of heat (sensible).

In buildings, short thermal cycles (temperature changes between day and night) and long cycles (seasonal changes) could affect the behavior of PCM. The changes that are produced on phase change materials when temperature is increased or decreased are visually represented in Figure 4.

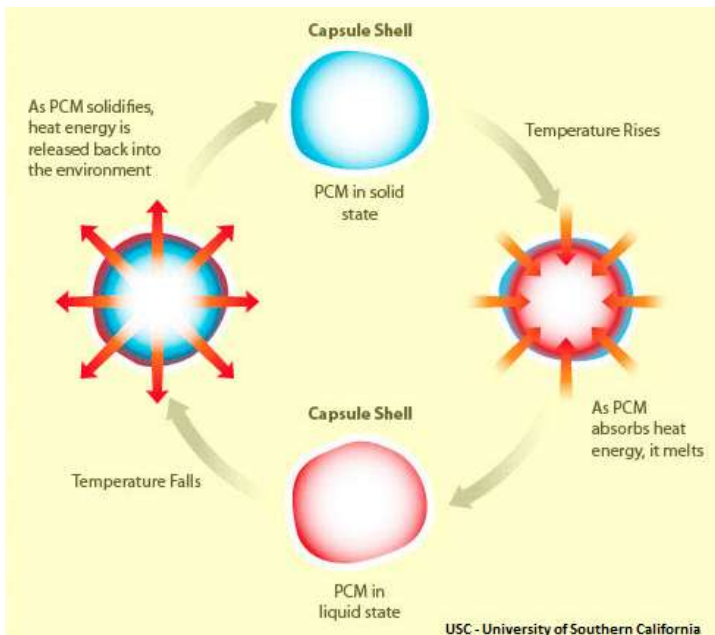


Figure 4. Operation scheme of PCM.

Classification

The PCM are divided into three groups based on the state of phase change: (I) solid-solid, (II) solid-liquid and (III) gas-liquid [26]. The solid-liquid group is the most suitable for the thermal storage since it comprises three subgroups, shown in Figure 5.

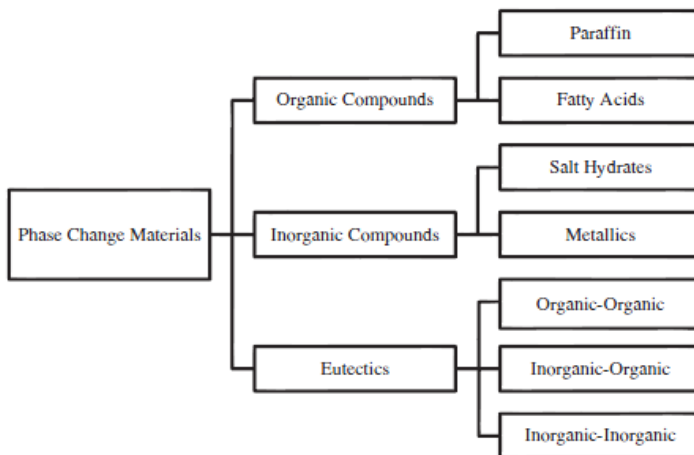


Figure 5. Classification of solid-liquid PCM.

Paraffins and fatty acids (organic compounds) are the most used PCM due to the high capacity of thermal storage around 200 KJ/Kg. In Table 1 is shown the main advantages and disadvantages of using these materials.

Organic PCM	
Advantages	Disadvantages
Availability in a wide temperature range	Low thermal conductivity
High heat of fusion	Large volume change
No super cooling	Flammability
Chemically stable and recyclable	
Good compatibility with other materials	

Table 1. Advantages and disadvantages of organic PCM.

To choose the suitable PCM it is also important to know the characteristics and conditions that will be subjected to. In the following sections we list a number of factors that help to determine which type of PCM should be applied.

Selection criteria

Choosing the ideal candidate PCM will depend on the characteristics and where they will have to act. Therefore, it is desirable to define criteria for choosing the PCM taking into account physical, chemical kinetics and economic factors [26, 28]. Table 2 shows the most important factors:

Selection criteria of PCM	
Thermodynamic properties	Melting point in the desired range
	High latent Heat of fusion per unit volume
	High thermal conductivity
	High density and high specific heat
	Small volume changes in the transformation phase
Kinetic properties	High speed to avoid nucleation cooling
	High speed crystal growth to meet demand for Heat
Chemical properties	Full cycle reversible melting/freezing
	No degradation after a number of cycles melting/freezing
	Non corrosive
Economic properties	Non toxic, flammable or explosive
	Cost effective
	Availability at large scale

Table 2. Selection criteria of PCM according several factors [26].

If we look at the PCM used in the building sector, we can conclude that the main criterion to select the ideal candidate is that the melting point is in the range of human comfort. Zhou et al. [26] shows the potential phase change materials they can be used in buildings. The main characteristic that they all have is that its phase change occurs in the range of 20 to 30°C. This project uses paraffin whose melting temperature is around 23°C, comfort temperature for the climate in Barcelona.

4.3. OBJECTIVES

The main goal of the present study is to evaluate the potential use of a PCM as admixture on Magnesium Phosphate Cements formulated with LG-MgO to improve their thermal behavior and to use them as a passive heating and cooling system. Different dosages of magnesium phosphate cements are evaluated from a physical, thermal and mechanical point of view. Hence, the specific objectives are summarized as follows:

- ✓ Performing several techniques as granulometry, BET and reaction test with citric acid to know the reactivity of magnesium oxide contained in magnesium by-product.
- ✓ Carrying out an exhaustive characterization of magnesium by-product, as well as of each MPC formulation through techniques such as IR, TGA, and SEM, to know their structure and composition and verify the present phases on the cement matrix.
- ✓ Determining and evaluating different mechanical properties of the material under study (i.e. compressive and flexural strength and modulus of elasticity). Moreover, the porosity of the final products will also be taken into account as well as its relationship with the mechanical properties commented above.
- ✓ Analyzing properties such as thermal conductivity and thermal diffusivity, to evaluate the possibility of using these cements as passive heating and cooling system, considering also the mechanical properties.
- ✓ Verifying the durability that the magnesium phosphate cements and phase change materials could have when are subjected to thermal cycles and analyze if the latter are degraded on the process of cements setting due to exothermic reaction of MPC.

5. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

En aquest apartat es presenten les matèries primeres utilitzades en el present projecte per a la formulació dels MPC i la incorporació de PCM i additiu airejant. També es descriu la metodologia emprada per a la realització dels assajos, així com els equips i instruments necessaris per a realitzar-los.

5.1. CARACTERITZACIÓ DELS MATERIALS

Subproducte d'òxid de magnesi (LG-MgO)

El subproducte d'òxid de magnesi utilitzat en aquest projecte, conegut amb el nom comercial de PC7, ha estat proporcionat per l'empresa Magnesitas Navarras S.A. La seva aparença és de pols fina de color marró clar.

El PC7 s'obté en el procés de calcinació de la magnesita natural (MgCO_3) per a obtenir magnèsia. En aquesta etapa, on la magnesita es troba dins un forn rotatori a una temperatura de 1400°C , es produeixen unes cendres volants que són recollides al filtre de mànegues del forn que separa les partícules sòlides per a obtenir una pols de cicló anomenada Low Grade MgO (PC7). A la Figura 6 es mostra el diagrama de flux per a l'obtenció de MgO pur, on es pot identificar d'entre 3 subproductes el LG-MgO.

La revalorització d'un subproducte com el PC7 per utilitzar-lo com a matèria prima per formular ciments de fosfat, permet reduir el cost final dels MPC i ajuda a disminuir l'activitat extractiva del MgO pur. Per tant, estem parlant de que amb el seu ús, no només s'obtenen beneficis econòmics, sinó que també s'obtenen beneficis mediambientals.



Figura 6. Diagrama de flux de l'obtenció de la Magnèsia [11].

Dihidrogenfosfat de Potassi (MKP)

L'altre producte bàsic per a l'elaboració de MPC és el dihidrogenfosfat de potassi (KH_2PO_4). Es tracta d'una sal soluble en aigua que té una aparença de pols blanca cristal·lina. Aquest producte subministrat per l'empresa Rotem (Israel), és àmpliament utilitzat en el sector agropecuari com a fertilitzant. Al llarg del present projecte se l'anomenarà *MKP* (Mono Potassium Phosphate), el seu nom comercial. El fet que sigui considerat com a producte de grau alimentari enlloc de producte químic de grau reactiu, contribueix a abaratir el cost final dels MPC formulats en el present treball.

PCM

Els PCM seleccionats per a incorporar en els ciments de fosfat provenen de l'empresa alemanya BASF i es coneixen amb el nom de *Micronal*[®] 5008. Es tracta de parafines amb una temperatura de fusió pròxima als 23°C, que es troben contingudes en microcàpsules plàstiques esfèriques. Tenen un aspecte de pols fina granulada de color blanquinós. A la Taula 3 es detallen les característiques i propietats indicades per el fabricant.

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 de confort en l'habitatge

Taula 3. Característiques tècniques del Micronal® 5008.

La raó principal per utilitzar parafines microencapsulades es deu a que s'incorporen fàcilment en l'etapa prèvia a l'addició d'aigua, és a dir durant la mescla en sec de PC7 i MKP. A més, un cop endurit el ciment, les microcàpsules eviten que es produeixin pèrdues de parafina per els porus creats en el material.

Additiu

L'additiu airejant que s'ha utilitzat en el present projecte es coneix amb el nom comercial de *Centrament Air 207*, i ha estat proporcionat per la companyia alemanya MC Bauchemie. És un líquid molt fluid de color marró, que s'afegeix als ciments i/o morters per augmentar la porositat d'aquests. El principal objectiu de l'ús d'aquest additiu és el de contribuir a la disminució de la conductivitat tèrmica dels ciments formulats mitjançant un increment de la porositat.

5.2. PREPARACIÓ DE LES MOSTRES

A continuació es detallen les etapes necessàries que s'han seguit per a la preparació de les mostres de MPC. Cal tenir present que les condicions i mètodes utilitzats per a l'elaboració de les provetes han estat sempre iguals, per evitar possibles canvis en alguna de les variables (ordre pesada, temps d'agitació, temps de vibrat, ...) que provoquessin una variació en les propietats finals del material.

Pesada dels components

El primer pas a realitzar és la pesada, en el recipient de la pastadora, dels reactius en forma de pols: PC7, MKP i PCM en aquest respectiu ordre (Figura 7a). El pes total d'aquests productes haurà de ser sempre igual a 3 Kg. La selecció de la dosificació s'ha fet tenint en compte els estudis fets per J. Formosa [11], on utilitza un 60% de PC7 i un 40% de MKP.



Figura 7. (a) Pesada dels components (b) Homogeneïtzació de la mescla.

Pel que fa a les mostres amb PCM s'afegeixen 5, 10 i 15% respecte la suma de les fonts de fosfat i magnesi. S'homogeneïtza manualment la mescla seca amb l'ajut d'una espàtula durant un temps aproximat d'un minut (Figura 7b). A continuació es pesa en un altre recipient l'aigua i l'additiu, en aquest ordre. D'una banda, s'afegirà una quantitat fixa del 34% d'aigua, i de l'altre un percentatge variable de 0-2-5% d'additiu, sempre respecte la suma de PC7 i MKP. La selecció dels percentatges per a la dosificació de les formulacions es va determinar a partir d'una sèrie de pastades prèvies descrites a la primera part del projecte [1].

Pastat i emmotllament

Una vegada s'han pesat tots els components es procedeix a realitzar la pastada dels MPC. En primer lloc es col·loca el recipient amb la mescla seca, sense ancorar, dins la pastadora amb la pala col·locada al seu interior (Figura 8a). Posteriorment s'afegeix l'aigua i l'additiu en el recipient dels sòlids i s'ancora deixant-lo en una posició fixa.

El moment en que la primera gota d'aigua contacta amb la mescla seca es considerarà com a temps 0. Des de el temps 0 fins a engegar la màquina per iniciar la pastada han de passar 20 s. S'encén la màquina i s'inicia la pastada a velocitat lenta durant 120 segons (segons norma UNE-EN 196-1), per posteriorment aturar-la durant 60 segons (Figura 8b). Mentre la pastadora esta aturada, amb l'ajut d'una espàtula, es procedeix a comprovar que no s'han format aglomeracions al fons del recipient i que no s'han adherit restes de sòlid a les parets.



Figura 8. Recipient (a) Abans de l'inici de la pastada (b) Durant l'aturada de 60 s.

Posteriorment s'inicia la pastada a velocitat ràpida (segons norma UNE-EN 196-1) durant 60 segons, i un cop passats, s'atura la màquina novament. Seguidament s'extreu el recipient de la pastadora i s'aboca la mescla dins els motllos (Figura 9a i 9b). Per als assajos de caracterització estructural i tèrmica s'utilitzen motllos de fusta que permeten obtenir unes provetes en forma de placa amb mides de 150x150x35 mm, i per als assajos de caracterització mecànica s'han utilitzat motllos de EPS dels qual s'obtenen provetes de mides de 160x40x40 mm.



Figura 9. Motllos a la taula vibradora (a) De fusta (b) De EPS.

Un cop abocada la mescla en els respectius motllos es procedeix a fer 3 vibrats, cadascun d'ells amb un interval de diferència d'un minut. El primer i el segon durant 10 segons i el últim de 5 segons. En acabar el procés de vibrat ha d'haver passat un temps aproximat de 7 minuts i 20 segons des de que es va iniciar la pastada. Finalment es deixen els motllos en condicions de laboratori fins arribar al temps de 20 minuts des de que es va afegir l'aigua, per introduir-los a la cambra d'humitat (on les condicions són de 20°C i 95% HR) durant 1 dia.

Desemmotllament i conservació

Una vegada han transcorregut 24 hores des de que els motllos s'han introduït a la cambra humida, es procedeix al desemmotllament de les provetes (Figura 10a i 10b). S'obtidran 3 provetes en forma de placa i 3 provetes en forma de prisma respectivament per a cada formulació.



Figura 10. Desemmotllament de les provetes (a) Plaques (b) Prismes.

Per tal d'evitar possibles confusions de a quina formulació pertanyen cada una de les provetes durant la realització dels assajos, es retolarà cada una d'elles. A la Taula 4 es mostra com s'han identificat les 3 mostres de cada una de les 12 formulacions elaborades. Finalment, es col·loquen dins l'estufa a 40°C fins que la seva massa es mantingui constant. Quan això succeeixi es conservaran les provetes a una cambra dessecadora amb gel de sílice fins al moment dels seu assaig.

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 4. Identificació de les mostres per a cada formulació.

5.3. ASSAIGS REALITZATS

En el següent apartat es pretén fer una descripció detallada dels assajos que s'han realitzat al llarg del present projecte. Les proves descrites a continuació tenen la finalitat de: (I) Avaluar la reactivitat del PC7 (II) Determinar l'estructura i composició del PC7 i els MPC (III) Determinar les propietats físiques, mecàniques i tèrmiques de cada una de les formulacions (IV) Avaluar la viabilitat de la incorporació dels PCM i comprovar si aquests es degraden durant l'enduriment dels MPC o en el seu cicle de vida.

5.3.1. Reactivitat del MgO

5.3.1.1. Mida de Partícula (Distribució granulomètrica)

La mesura de la distribució de la mida de les partícules es realitza mitjançant un equip de dispersió làser Beckman Coulter LS 13.320, a partir d'una suspensió de la mostra en acetona. Aquest paràmetre és important ja que pot variar la velocitat de reacció de formació dels CBPC com ho demostren Soudée i Péra [29], fent que a mides més grans la formació de MPC sigui més lenta.

5.3.1.2. Superfície Específica BET

L'anàlisi de la superfície específica (BET) es realitza mitjançant un equip Micromeritics Tristar 3000. L'utilització d'aquesta tècnica es deu a la informació que aporta respecte a la superfície activa de la mostra que s'estudia, i en conseqüència a la reactivitat que aquesta té. Soudée i Péra [29] determinen que una major superfície específica BET contribueix a una major reactivitat i per tant un enduriment més ràpid.

5.3.1.3. Test de Cítric

Es realitza el que s'anomena com assaig d'àcid cítric, que consisteix en la determinació de la reactivitat per neutralització del MgO emprant fenolftaleïna. L'activitat del MgO ve determinada per el temps necessari des de l'addició de l'àcid fins que s'assoleix la neutralització. Segons Strydom et al. [30], quan una mostra es neutralitza en un temps superior als 900 s es considera de baixa reactivitat (hard-burnt).

5.3.2. Caracterització Estructural i Composicional

5.3.2.1. Fluorescència de Raigs X (FRX)

S'analitza una mostra de PC7 amb la tècnica de fluorescència de raigs X (FRX), mitjançant un espectrofotòmetre seqüencial de raigs X per dispersió de longitud d'ona (WDXRF) Philips PW2400. La finalitat és determinar de manera semi-quantitativa els òxids que componen aquest subproducte, i comprovar quina quantitat de MgO conté el PC7.

5.3.2.2. Difracció de Raigs X (DRX)

Per complementar l'assaig de FRX, és necessari analitzar en quina forma es presenten els diferents òxids determinats amb la tècnica anterior. Es realitza la difracció de raigs X (DRX) mitjançant un difractòmetre Siemens D-500 amb geometria Bragg-Brentano d'una mostra del PC7. Amb aquest anàlisi es pretén poder justificar els resultats obtinguts en la FRX i analitzar de forma qualitativa els elements del PC7.

5.3.2.3. Anàlisi Termogravimètric (ATG)

S'utilitza aquesta tècnica per tal de determinar el percentatge de les diferents fases mineralògiques presents en el PC7 i els MPC, sempre i quan tinguin una temperatura de descomposició en el interval de temperatures a la que es realitza l'assaig. Així doncs, es podrà quantificar les fases dels carbonats presents a la mostra i calcular, per diferència, la quantitat de MgO que conté el PC7. També es pretén comprovar quina quantitat dels materials de partida ha reaccionat per a formar el producte principal dels MPC (k-estruvita), així com determinar la temperatura de descomposició dels PCM.

L'anàlisi s'ha realitzat mitjançant un equip SDT Q600 de TA Instruments, en atmosfera de N₂ i emprant un cabal de gas de 100 mL·min⁻¹. La quantitat de mostra utilitzada ha estat de 30.0±0.5 mg. Per a l'anàlisi del PC7, s'ha procedit inicialment a equilibrar la temperatura del equip a 50°C, i posteriorment a escalfar la mostra fins a 1100°C a una velocitat de 10°C·min⁻¹. Per a l'anàlisi de les formulacions que contenen 15% de PCM, s'ha procedit a equilibrar la temperatura de l'equip a 18°C, i així poder observar el canvi de fase que es produeix a 23°C (veure apartat 5.3.5.2).

5.3.2.4. Espectroscòpia Infraroja (FTIR-ATR)

Es realitza una caracterització de la composició i estructura de les formulacions de MPC mitjançant un equip FTIR-ATR Spectrum Two de la casa PerkinElmer. Es decideix utilitzar aquesta tècnica perquè en termes econòmics presenta avantatges comparat amb d'altres com el DRX, EDS, etc. A més, el grup d'investigació on s'ha realitzat el projecte disposa de l'equip FTIR-ATR esmentat anteriorment, cosa que permet tenir una alta disponibilitat de l'aparell enfront d'altres que es troben als serveis científics i que tenen tal demanda que el seu ús es veu limitat.

Aquesta tècnica, és un tipus d'espectrometria d'absorció que utilitza la regió del infraroig mitjà del espectre electromagnètic per a la identificació de components o la composició de les mostres, basant-se en les freqüències de vibració específiques que presenten els enllaços químics de la substància o material i que corresponen als nivells d'energia de la molècula.

L'anàlisi amb l'aparell FTIR-ATR requereix d'una senzilla preparació de la mostra que consisteix en molturar una petita quantitat de cada una de les provetes amb l'ajut d'un morter d'àgata (Figura 11a). Cal tenir cura a l'hora de molturar les mostres, per tal d'intentar no degradar les microcàpsules de PCM presents en els ciment. També s'ha de procurar obtenir una pols amb una mida de gra similar, així com col·locar sempre la mateixa quantitat en l'aparell de mesura (Figura 11b) per tal d'augmentar l'eficiència de l'assaig .



Figura 11. (a) Mostra molturada (b) Pols preparada per a l'anàlisi.

5.3.2.5. Microscopi Electrònic d'Escombratge (SEM)

Es realitza un estudi de la morfologia dels MPC mitjançant observacions en el microscopi electrònic d'escombratge (SEM) FEI Quanta 200. L'objectiu principal al realitzar l'observació és identificar les fases presents en el MPC, així com analitzar de manera visual si tan els PCM com les fases inerts del PC7 han quedat ben embegudes a la matriu de fosfat i magnesi.

Degut al caràcter no conductor del material estudiat va ser necessari recobrir les mostres en grafit i fer unes pistes de plata, i prèviament es van haver de condicionar de manera que fossin planes i amb una mida aproximada de 1 cm² (Figura 12a). Per aconseguir la planeïtat i mida reduïda de les mostres s'utilitza una talladora de disc de diamant 150 Low Speed Diamond Saw de MTI (Figura 12b), funcionant a una velocitat suficientment baixa (aproximadament 140 rpm), i refrigerant el disc amb propanol per tal de degradar el mínim possible les microcàpsules de PCM.



Figura 12. (a) Mostra preparada per a SEM (b) Talladora de disc de diamant.

5.3.3. Caracterització Física

5.3.3.1. Porositat i Densitat aparent

Per a la determinació de l'índex de porositat i la densitat aparent de les formulacions estudiades cal seguir les indicacions que apareixen detallades en la norma UNE-EN-1015-10. La realització de l'assaig es fa mitjançant una bomba de buit Telstar Torriceli CD-6, una cambra de buit i un sistema de degoteig d'aigua connectat a la cambra (Figura 13). Tot i que aquest assaig es va realitzar en la primera part del present projecte [1], s'ha cregut convenient tornar a exposar els resultats més rellevants per a una millor comprensió del comportament mecànic i tèrmic, que s'analitzaran posteriorment.



Figura 13. Equip per dur a terme l'assaig de l'índex de porositat.

L'objectiu principal de l'assaig és comprovar quin efecte té l'additiu airejant utilitzat en el projecte, i si com es d'esperar, contribueix a l'augment de la porositat i en conseqüència a una disminució de la densitat aparent.

5.3.4. Caracterització Mecànica

En el següent apartat es detallen els assajos que s'han dut a terme per a la determinació de les propietats mecàniques dels MPC estudiats. La finalitat és comprovar si el material presenta unes bones prestacions mecàniques per ser utilitzat com a paviment o revestiment en un edifici i relacionar els resultats amb les propietats físiques descrites anteriorment (veure apartat 5.3.3)

5.3.4.1. Mòdul d'Elasticitat (MOE)

Per a la mesura del mòdul de Young, altrament conegut com a mòdul d'elasticitat, s'utilitza un mètode d'assaig no destructiu dinàmic (AND). Aquest experiment, anomenat assaig de polsos ultrasònic, consisteix en l'aplicació d'ones acústiques en la direcció longitudinal de les provetes prismàtiques normalitzades de 40x40x160 mm.

L'assaig s'ha realitzat seguint la norma UNE-EN 12504-4, i es basa en la utilització d'ultrasons, que són ones acústiques d'alta freqüència. S'utilitza un equip C368 de Matest (Figura 14a) que consta d'un transductor emissor (T_x) i un transductor receptor (R_x) que funcionen a una freqüència de 55 Hz. Aquests transductors, que s'acoblen als extrems de les provetes prismàtiques, mesuren el temps de retard dels polsos ultrasònics al recórrer la distància de la longitud de les provetes (Figura 14b). Com es té el coneixement de la longitud que recorren els polsos, així com del temps que entren aquests, és possible determinar amb precisió la velocitat de propagació del pas dels impulsos ultrasònics en el mode longitudinal.

Tal i com es mostra a continuació (Eq.3), el MOE per vibració longitudinal s'obté del producte de la densitat (ρ [kg·m⁻³]) per la velocitat de pas longitudinal (V [m·s⁻¹):

$$MOE = \rho \cdot V^2 \quad (3)$$

Pel que fa a la velocitat de pas longitudinal, aquesta s'obté a partir del valor de la freqüència fonamental de ressonància corresponen a la longitud de ona del primer harmònic (Eq. 4):

$$V = 2 \cdot L \cdot f \quad (4)$$

On $L[m]$ es la longitud de la proveta i $f[Hz]$ la freqüència de vibració longitudinal.



Figura 14. Mesura del MOE (a) Calibratge de l'equip (b) Mesura dels Ultrasons.

5.3.4.2. Resistència a Flexió

La mesura de la resistència a flexió es realitza seguint la norma UNE-EN 196-1 i mitjançant l'equip MULTI-R1 de Incotecnic que es mostra a la Figura 15a. Es col·loquen cada una de les 36 provetes elaborades en el dispositiu de flexotracció que apareix a la Figura 15b. Les dades de les resistències obtingudes es recullen en el software que s'utilitza per a la manipulació de la premsa utilitzada. A banda d'obtenir el valor de la resistència a flexió és possible processar una gràfica amb la deformació que ha patit la proveta a cada segon de l'assaig. S'ha aplicat una càrrega de 20 kN a una velocitat de $5 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ fins a la ruptura de les provetes en dos meitats (Figura 16a). Es realitza el càlcul de la resistència a flexió a 3 punts a partir de la següent equació (Eq.5), menyspreant els resultats que tenen un error superior al 10% de la mitjana del valor de cada formulació, tal com marca la norma UNE-EN 196-1.

$$R_{flexió} = \frac{1.5 \cdot F \cdot L}{b \cdot d^2} \quad (5)$$

On $F[N]$ és la càrrega màxima aplicada, $L[mm]$ la distància entre els 2 eixos de recolzament, $b[mm]$ l'ample de la proveta i $d[mm]$ l'alçada d'aquesta.



Figura 15. Assaig de Resistència (a) Equip utilitzat (b) Dispositius D'assaig.

5.3.4.3. Resistència a Compressió

Per a la determinació de la resistència a compressió s'ha seguit la norma UNE-EN 196-1. S'utilitzen cada una de les meitats de les provetes resultants de l'assaig a flexió. Per tant, en aquest cas s'obtidran 6 valors per a cada una de les formulacions a estudiar enloc de 3. L'equip és el mateix que per l'assaig de flexió, però canviant el dispositiu per un de compressió (Figura 15b). Es col·loquen cada una de les meitats de les provetes a la base del dispositiu, amb unes dimensions de 40x40 mm, i que consta de 3 pivots per a la correcta alineació de la mostra. S'ha aplicat una càrrega de 20 kN a una velocitat de 240 kg·s⁻¹ fins a la fractura de la proveta (Figura 16b). Es realitza el càlcul de la resistència a compressió amb la següent equació (Eq.6), menyspreant els resultats que tenen un error superior al 10% de la mitjana del valor de cada formulació, tal com marca la norma UNE-EN 196-1.

$$R_{compressió} = \frac{F}{b \cdot d} (6)$$



Figura 16. (a) Assaig de Resistència a compressió (b) Assaig de Resistència a Flexió.

5.3.5. Caracterització Tèrmica

5.3.5.1. Conductivitat i Difusivitat Tèrmica

La mesura de la conductivitat i la difusivitat tèrmica s'ha realitzat mitjançant un conductímetre Quickline™-30 de la marca Anter Corporation. Aquest equip, basat en la norma ASTM D5930, segueix un mètode dinàmic de mesura enviant polsos tèrmics al llarg del material mitjançant una sonda, que cobreix un rang de 0.3-2.0 W/m·K. S'obtenen la conductivitat tèrmica (λ [W/m·K]) i la difusivitat tèrmica (α [10⁻⁶ m²/s]) a diferents temperatures de 12, 20 i 29°C (Figura 17) per comprovar si les propietats tèrmiques de cada una de les formulacions varien quan els PCM es troben en estat totalment sòlid, líquid-sòlid o totalment sòlid, respectivament.



Figura 17. Pressa de dades a diferents temperatures: (a) 20°C (b) 12°C (c) 29°C.

L'objectiu principal de la realització d'aquest assaig és analitzar la capacitat del material per a conduir calor, i la velocitat amb la que aquest canvia de temperatura quan es sotmet a una sol·licitació tèrmica. També ens permetrà relacionar els valors obtinguts, amb els resultats de l'assaig descrit anteriorment per a determinar les propietats físiques (veure apartat 5.3.3.1). Cal destacar que aquest assaig es va realitzar en la primera part del projecte [1], però per a una millor comprensió del present treball i degut a la importància dels resultats tenint en compte el principal objectiu que persegueix el projecte, s'ha decidit descriure els resultats més rellevants.

5.3.5.2. Calorimetria d'Escombrat Diferencial (DSC)

Mitjançant l'equip emprat per a l'anàlisi termogravimètric (veure apartat 5.3.2.3), s'ha pogut obtenir una lectura del flux de calor DSC-DTA. L'objectiu principal d'aquest assaig es comprovar si es possible visualitzar l'efecte del canvi de fase en les formulacions que contenen PCM. D'altra banda, degut a la alta quantitat de calor que es desprèn durant la formació dels MPC, es vol comprovar si els PCM han patit algun tipus de degradació en la reacció, cosa que no permetria visualitzar cap pic que evidenciés el canvi de fase a la temperatura de 23°C.

5.3.6. Durabilitat Tèrmica

Per a comprovar la viabilitat d'incorporar PCM en els ciments de fosfat i veure si aquests es degraden quan són sotmesos a oscil·lacions tèrmiques, es realitza una prova de durabilitat tèrmica mitjançant un termociclador Labnet MultiGene Mini PCR (Figura 18a). L'assaig consisteix en sotmetre a una mostra de cada formulació a 750 cicles tèrmics que oscil·len en un interval d'entre 13 i 33°C (equivalents a un any). Es prepara una petita mostra de cada formulació i es col·loca dins uns contenidors plàstics, anomenats ependorfs (Figura 18b), que posteriorment es disposen a l'aparell termociclador. Passats els 750 cicles s'analitzen les mostres mitjançant l'equip FTIR-ATR (veure apartat 5.3.2.4), per tal d'analitzar si tan els PCM com els MPC han patit algun tipus de degradació degut als canvis de temperatura aplicats.



Figura 18. (a) Equip de termociclatge (b) Mostres preparades per a ciclatge tèrmic.

6. RESULTATS I DISCUSSIÓ

A continuació s'analitzen els resultats obtinguts en els assajos que s'han descrit en el apartat anterior.

6.1 REACTIVITAT DEL ÒXID DE MAGNESI

6.1.1.Mida de Partícula

A la Taula 5 es mostra la distribució granulomètrica obtinguda per al PC7, en la que s'aprecia que la mida de la majoria de les partícules és inferior als 100 μm . Es pot afirmar per tant que es tracta d'un subproducte amb una mida de partícula petit, atribuïble al procés d'obtenció del PC7. Com ja s'ha esmentat anteriorment, quan més petita és la mida de les partícules més reactiu és el MgO.

Mida (mm)	1-0.8	0.8-0.5	0.5-0.3	0.3-0.2	0.2-0.1	<0.1
%	0.1	0.5	1.5	3.0	16.2	78.2

Taula 5. Distribució de percentatge en volum de partícula del PC7.

6.1.2.Superfície Específica BET

La superfície específica de la mostra de PC7 ha estat de $4.97 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, un valor molt baix degut principalment a la calcinació a la que s'ha sotmès aquest producte durant la seva obtenció. Si es compara amb d'altres magnèsies comercials, que presenten valors d'entre 70 i $170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, sembla evident que es tracta d'un MgO amb una reactivitat molt baixa.

6.1.3.Test de Cítric

La mostra analitzada s'ha neutralitzat en un temps de 1056 s, això vol dir segons Strydom et al. [30], que el PC7 pot ser considerat com un MgO de reactivitat baixa.

6.2 CARACTERITZACIÓ ESTRUCTURAL I COMPOSICIONAL

6.2.1. Fluorescència de Raigs X (FRX)

A la Taula 6 es mostren els resultats de FRX. Com ja es preveia l'òxid predominant és el magnesi, ja que trobem gairebé un 70% de MgO, seguit d'altres òxids de calci, sofre, ferro i alumini amb percentatges més baixos. També es pot observar que hi ha una pèrdua per calcinació (LOI: Loss on ignition) del 10% atribuïble als possibles carbonats i a les fases hidratades presents en el PC7.

Components	MgO	CaO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	LOI
Percentatge (%)	68.4	15.2	4.3	1.5	0.3	10.1

Taula 6. Composició química del PC7.

Cal destacar que la disminució del percentatge en pes del reactiu principal (MgO) per a l'elaboració de MPC, suposa un canvi en l'estequiometria de la reacció de formació dels ciments de fosfat de magnesi (Eq. 2). Aquest fet implica un augment de la quantitat necessària de la font de catió metàl·lic, i una disminució de la quantitat de la font de fosfat àcid. Com que el preu del PC7 és gairebé nou vegades més baix que el de la font de fosfat àcid, això suposarà una reducció important en el cost final de les formulacions realitzades. A més, l'ús de PC7 enlloc de MgO presenta l'avantatge que no s'ha de calcinar prèviament per a la formulació de MPC degut a la seva condició de hard-burnt (reactivitat baixa), amb el corresponent estalvi econòmic que això suposa. A l'Annex 2 es mostra una avaluació econòmica on es pot comprovar la diferència de cost de les formulacions si aquestes es realitzen amb PC7 o amb MgO pur.

6.2.2. Difracció de Raigs X (DRX)

A continuació a la Figura 19 es mostra el difractograma obtingut a l'anàlisi DRX. S'observen la presència de periclasi (MgO) com a fase cristal·lina majoritària, així com calcita (CaCO₃), dolomita (CaMg(CO₃)₂) i quars (SiO₂), calç (CaO) i portlandita (Ca(OH)₂). Tan la presència de l'òxid de magnesi com de calç es deu a la descarbonatació que pateix la magnesita natural en el forn rotatori durant el procés de calcinació.

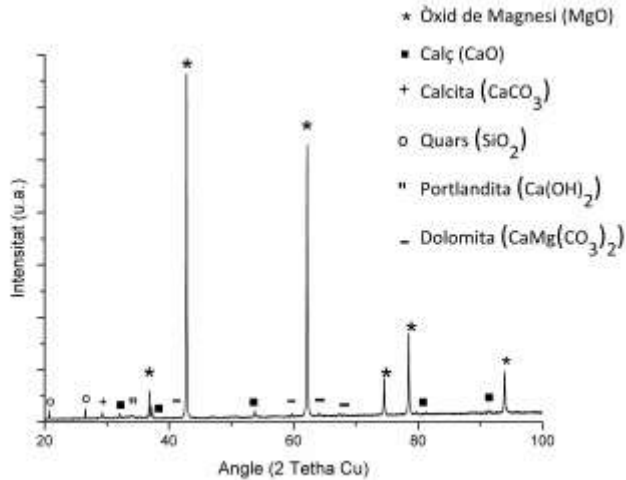


Figura 19. Diffractograma del PC7.

S'observa calcita i dolomita que també es troben en el mineral de partida per a l'obtenció de PC7, i que no han arribat a descompondre totalment actuant com a material inert. D'altra banda, la presència de portlandita s'atribueix a la possible hidratació que ha patit la calç continguda en la mostra causada per la humitat ambiental i la higroscopicitat d'aquesta. Són aquests components, hidratats i/o no combustionats, els responsables del valor de LOI obtingut en la FRX.

6.2.3. Anàlisi Termogravimètric (ATG)

Els resultats obtinguts mitjançant ATG en N_2 de la mostra de PC7 es mostren a la Figura 20, així com la derivada de la pèrdua de massa respecte la temperatura (DTG) que és utilitzada per a establir els rangs de temperatura als quals té lloc cada descomposició.

A continuació es mostren les diferents etapes de pèrdua de massa produïdes tot assignant cadascuna d'aquestes pèrdues a les diferents fases mineralògiques observades en l'assaig de DRX (Figura 19). En una primera etapa s'aprecia un lleu salt en el rang de temperatures comprés entre 50-200°C que es correspon amb la humitat que presenta la mostra.

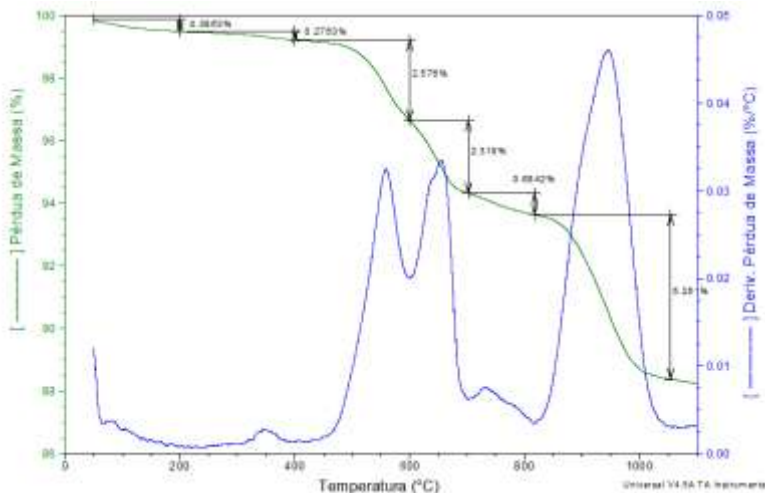
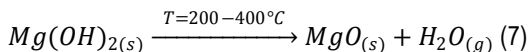
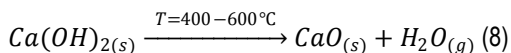


Figura 20. ATG (verd) i DTG (blau) del PC7 en N_2 a $10^\circ C \cdot min^{-1}$.

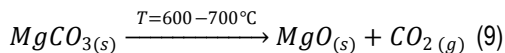
La següent etapa compresa entre els $200\text{-}400^\circ C$ es pot associar a la descomposició del $Mg(OH)_2$ tal com es mostra a continuació (Eq.7). Aquest $Mg(OH)_2$, que no apareix al DRX (Figura 19), es pot haver format per hidratació del MgO.



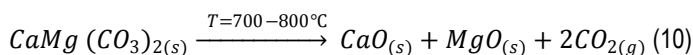
El següent salt té lloc en el rang de temperatures de $400\text{-}600^\circ C$, i es correspon a la descomposició de la portlandita ($Ca(OH)_2$) en CaO i aigua tal com es mostra a (Eq.8):



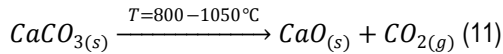
A la següent equació (Eq. 9) es descriu el procés de descarbonatació del $MgCO_3$ per donar lloc a MgO i CO_2 en el rang de temperatures de $600\text{-}700^\circ C$:



Seguidament té lloc la etapa de descarbonatació de la dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) en un interval de $700\text{-}800^\circ C$, tal com es mostra a continuació (Eq.6):



Finalment es produeix una pèrdua de massa entre 800-1050°C associada a la descarbonatació de la calcita (CaCO_3) per donar lloc a CaO i CO_2 tal com es mostra a continuació (Eq.11):



L'estequiometria de les reaccions (Eq.7 a Eq.11) i el percentatge de pèrdua de massa que es mostra a la taula 7, permet determinar el percentatge de les fases mineralògiques que formen part del PC7 analitzat (Taula 8). També és possible determinar la quantitat de MgO i CaO tenint en compte el percentatge que s'ha obtingut d'ells en l'anàlisi FRX (veure Taula 6), per diferència. Cal destacar que els resultats exposats a continuació demostren que el PC7 està compostat majoritàriament per MgO .

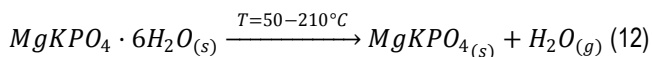
Rang de temperatura (°C)	Pèrdua de massa (%)
50-200	0.4
200-400	0.3
400-600	2.6
600-650	2.3
650-800	0.7
800-1050	5.3

Taula 7. ATG del PC7. Pèrdua de massa associada als compostos en N_2 .

Component	MgO	CaCO ₃	CaSO ₄	Ca(OH) ₂	CaMg(CO ₃) ₂	Mg(OH) ₂
LG-MgO (%)	57.6	11.9	7.3	10.6	1.4	2.1

Taula 8. Composició del PC7 obtinguda a partir del ATG en N_2 .

A la Figura 21 s'observen les diferents etapes de pèrdua de massa produïdes en la formulació MPC34-0AD-15PCM. En primer lloc a (Eq.12) s'aprecia un gran salt en el rang de temperatures d'entre 50-210°C, que es correspon amb la deshidratació de la k-estruvita ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), així com a la pròpia humitat que podia contenir la mostra.



La resta de pèrdues associades a cada rang de temperatures són les mateixes que es poden observar en l'anàlisi termogravimètric realitzat al PC7 (veure Eq.8, 9, 10 i 11).

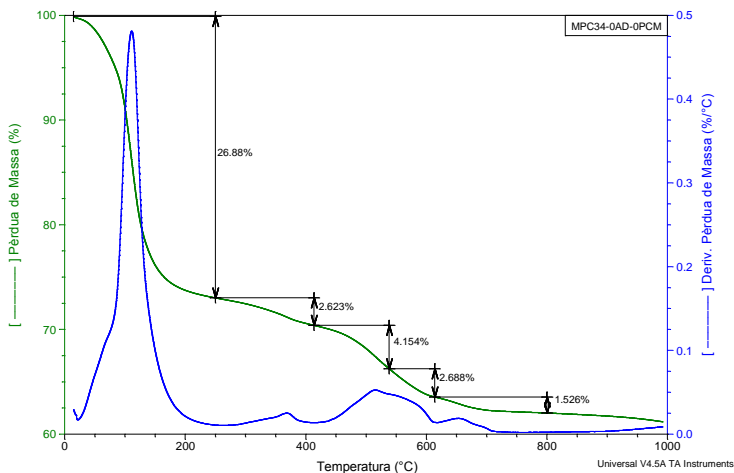


Figura 21. TGA i DTG de la formulació MPC34-0AD-0PCM.

També es realitza l'anàlisi termogravimètric de la formulació MPC34-0AD-15PCM, tal com es mostra a la Figura 22. S'observa un primer salt en el rang de temperatures d'entre 50-210°C que es deu, com en el cas anterior, a la deshidratació la k-estruvita. Però també es pot associar una part a la descomposició de la parafina de les microcàpsules que poguessin estar trencades o degradades. El següent salt té lloc entre 210-400°C i se li poden associar dues pèrdues, la del $Mg(OH)_2$ com succeïa en el PC7, i la del acrilat $(CH_2=CHCOO)_n$, com indiquen Giro et al. [32]. L'acrilat és el principal component polimèric del que estan formades les microcàpsules contenidores de les parafines del PCM. A partir dels 400°C, els rangs de temperatura on s'observen pèrdues mostren la mateixa analogia que les que presentava el PC7. Per tant, les següents etapes identificades són les mateixes que per al PC7 (Eq. 8, 9, 10 i 11).

A l'annex 4 es recullen els ATG realitzats a les altres formulacions amb 15% de PCM, i els percentatges en massa que s'han calculat de cada una de les fases i components presents de totes les 4 formulacions estudiades. En ells es demostra que el producte majoritari és la k-estruvita amb aproximadament 50 % en percentatge en massa, i la resta són les fases ja observades en el PC7 on destaca el MgO sense reaccionar que actua com a reforç per a millorar les propietats mecàniques dels MPC.

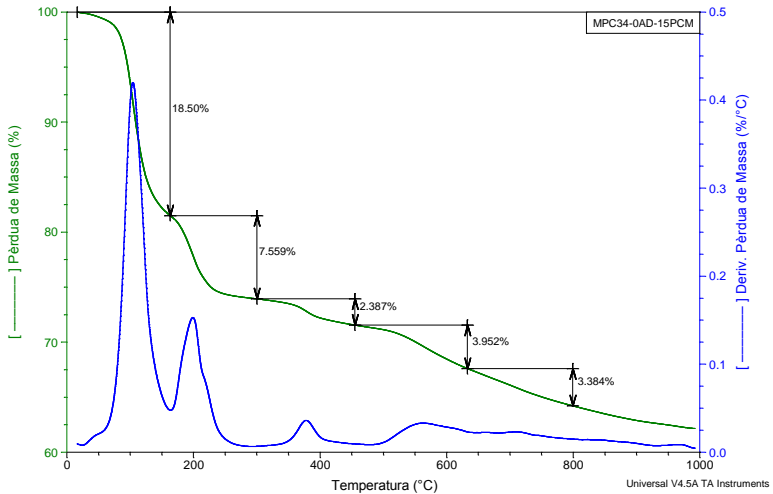


Figura 22. TGA i DTG de la formulació MPC34-0AD-15PCM.

6.2.4. Espectroscòpia Infraroja (FTIR-ATR)

Comparant els espectres de cada una de les formulacions, amb els del PCM, l'additiu i la formulació MPC34-0AD-0PCM, es pot analitzar si s'ha format alguna fase nova, si es conserven totes o per el contrari ha desaparegut alguna d'elles. A la Figura 23 es mostra l'espectre FTIR de la formulació sense contingut d'additiu i PCM.

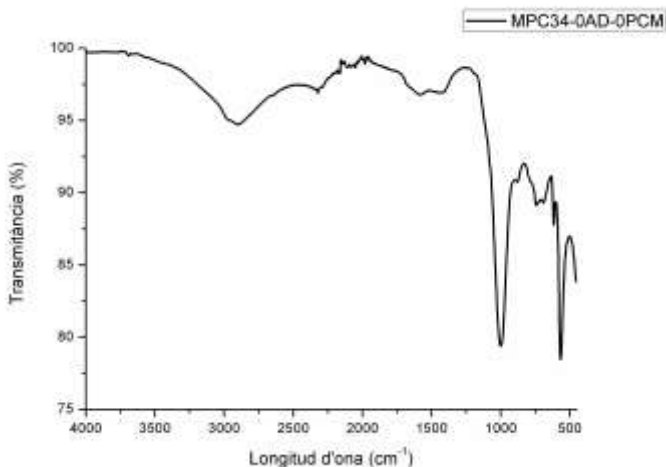


Figura 23. Espectre FT-IR de la formulació MPC34-0AD-0PCM.

Es pot observar una gran similitud d'aquest espectre amb el que presenta la k-struvita [31], ja que com es destaca a la introducció, el producte majoritari dels MPC és aquest mineral. La Taula 9 recull la informació de cada una de les 6 bandes que s'identifiquen a l'espectre i que aporten informació de la composició del material.

	Assignacions	Freqüències IR observades
H₂O de cristal·lització	Vibracions d'estirament H-O-H	3280 a 3550 cm ⁻¹ , 2358 cm ⁻¹
	Vibracions de balanceig H-O-H	1600 cm ⁻¹
Molècules de PO₄	Vibracions d'estirament asimètriques de PO ₄	1016 cm ⁻¹
	Vibracions de balanceig asimètriques de PO ₄	571 cm ⁻¹
Enllaç Metall-O	Enllaç Mg-O	740 cm ⁻¹

Taula 9. Bandes i pics observats al FT-IR de la formulació MPC34-0AD-0PCM [31].

A continuació a la Figura 24 es mostra l'espectre FTIR obtingut de les microcàpsules de PCM, que degut al caràcter orgànic del material, presenta una major quantitat de pics i bandes pronunciats.

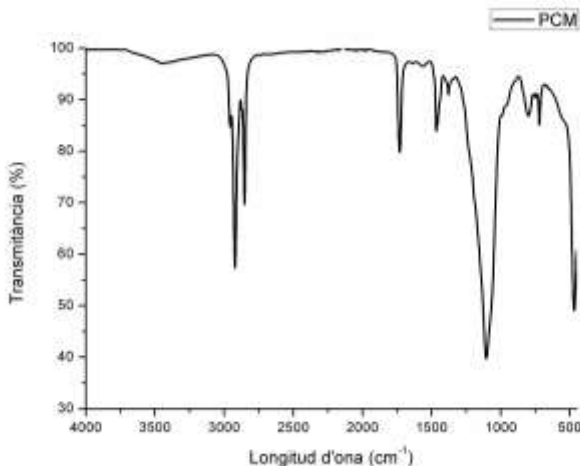


Figura 24. Espectre FT-IR del PCM (Microna® 5008).

Giro et al [32] identifiquen els mateixos pics característics dels PCM utilitzats en el present projecte, i aquests queden recollits a la Taula 10. Cal destacar que aquests pics corresponen a la composició de les càpsules contenidores de les parafines, que com s'indica a l'article citat anteriorment es tracten d'embolcalls formats per algun polímer format per acrilats.

	Assignacions	Freqüències IR observades
Enllaç C-H	Vibracions d'estirament C-H alifàtic	2954 a 2850 cm^{-1}
	Vibracions de balanceig C-H	1470 cm^{-1}
Grup carbonil	Vibracions d'estirament grup carbonil del acrilat	1700 cm^{-1}
	Vibracions d'estirament enllaç C-O	1100 cm^{-1}

Taula 10. Bandes i pics observats al FT-IR del PCM [32].

Seguidament a la Figura 25 es mostra l'espectre FTIR de l'agent airejant utilitzat per a proporcionar una major porositat en els MPC. Tal i com s'exposarà a la Taula 11, els pics característics que presenta, i el fet de que hi ha patents d'agents airejants formulats amb dietanolamines [33], fan pensar en la hipòtesi de que també es tracti en aquest cas d'una dietanolamina.

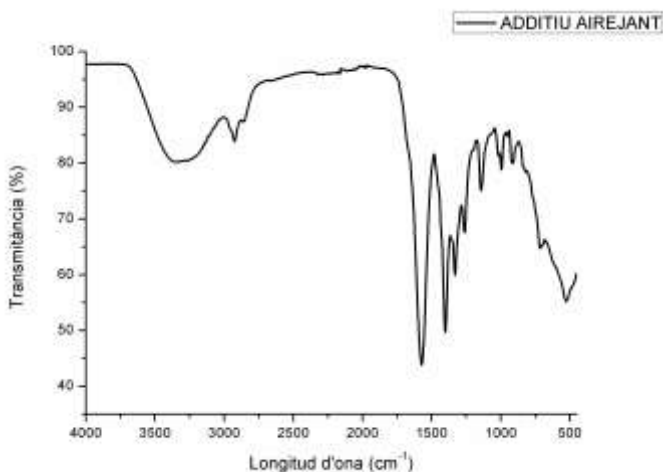


Figura 25. Espectre FT-IR de l'additiu airejant (Centrament Air 207).

	Assignacions	Freqüències IR observades
Enllaços N-H i O-H	Vibracions d'estirament O-H	3345 cm^{-1}
	Vibracions de balanceig N-H	1574 cm^{-1}
	Aleteig de l'enllaç N-H	994 cm^{-1} , 908 cm^{-1}
Enllaços C-H o C-O	Vibracions d'estirament C-H	2924 cm^{-1}
	Vibracions d'estirament enllaç C-O	1400 cm^{-1} , 1100 cm^{-1}
Enllaç C-N	Vibracions d'estirament C-N	1330, 1261 i 1142 cm^{-1}

Taula 11. Bandes i pics observats al FT-IR de l'agent airejant.

Un cop identificada la composició dels MPC sense contingut d'additiu i PCM i els materials de partida incorporats, cal analitzar si les formulacions a les quals s'addiciona PCM i l'agent airejant pateixen alguna modificació o conserven la mateixa estructura que tenia la formulació MPC34-0AD-0PCM. A continuació es mostra l'espectre de les formulacions que no contenen PCM (Figura 26) i l'espectre de les formulacions que no contenen additiu (Figura 27), per analitzar que succeeix en cada un dels casos.

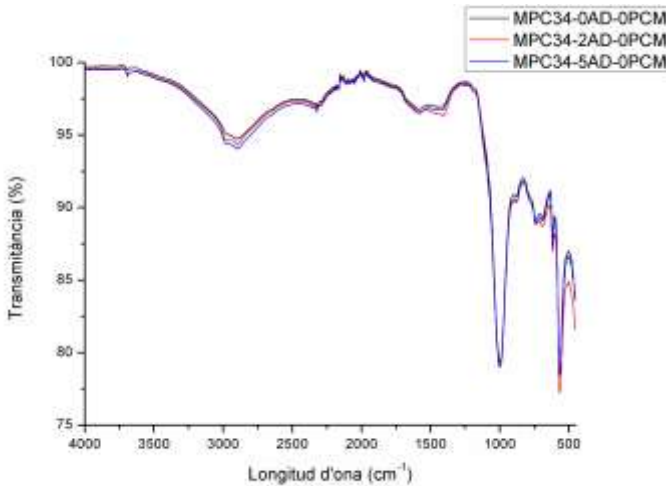


Figura 26. Espectre FT-IR de les formulacions amb 0% PCM.

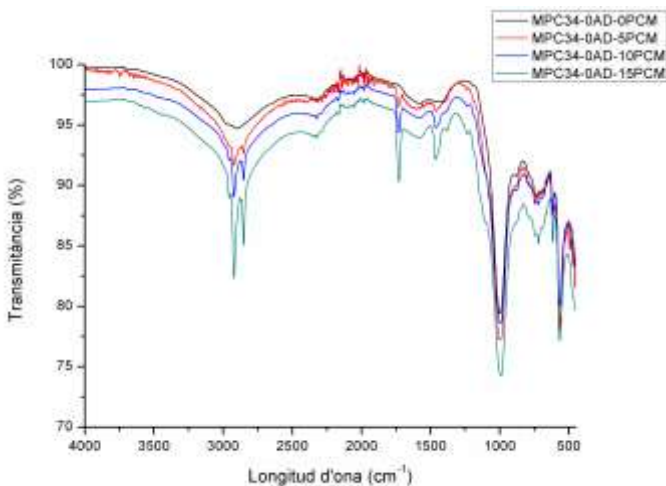


Figura 27. Espectre FT-IR de les formulacions amb 0% d'additiu.

Es comprova en l'espectre de la Figura 26 que no es produeixen canvis significatius en la senyal. Això significa que la quantitat d'additiu és baixa comparada amb la resta de components, i no es pot identificar en els MPC. Pel que fa a l'espectre mostrat a la Figura 27, s'aprecien canvis significatius en la senyal, deguts a la diferència en la proporció de PCM que tenen unes formulacions respecte de les altres. A la Taula 12 s'analitzen els pics i bandes més característics, i a quin dels materials de partida està associat. Cal destacar que s'han realitzat anàlisis i comparatius de totes les formulacions, que segueixen una tendència anàloga a la explicada en aquest apartat, motiu pel qual es recullen en l'annex 3.

	Assignacions	Freqüències IR observades
Pics i bandes associats al MPC	Vibracions d'estirament H-O-H	3280 a 3550 cm^{-1} , 2358 cm^{-1}
	Vibracions d'estirament asimètriques de PO_4	1000 cm^{-1}
	Vibracions de balanceig asimètriques de PO_4	571 cm^{-1}
	Enllaç Mg-O	740 cm^{-1}
Pics i bandes associats al PCM	Vibracions d'estirament C-H alifàtic	2954 a 2850 cm^{-1}
	Vibracions de balanceig C-H	1470 cm^{-1}
	Vibracions d'estirament grup carbonil del acrilat	1700 cm^{-1}

Taula 12. Assignacions de bandes i pics al FT-IR de la formulació MPC34-5AD-15PCM.

6.2.5. Microscopi Electrònic d'Escombratge (SEM)

A les Figures 28a i 28b que es mostren a continuació, s'aprecia la morfologia de la formulació amb un major contingut de PCM i additiu (MPC34-5AD-15PCM).

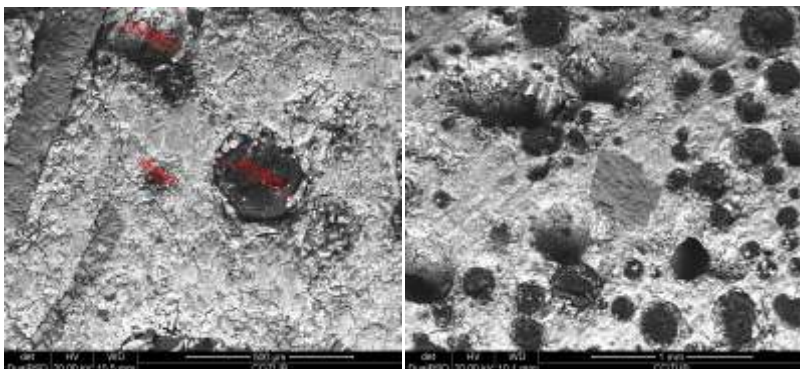


Figura 28a i 28b. Micrografia de la formulació MPC34-5AD-15PCM.

A la figura de l'esquerra (Figura 28a) s'observa com la microcàpsula de PCM (petites esferes negres) ha quedat perfectament embeguda dins de la matriu ceràmica, que es tracta en aquest cas de k-estruvita. S'aprecia també, a la part esquerra de la imatge, la presència de dues franges verticals en diagonal que corresponen a diferents fases mineralògiques presents en el PC7 (carbonats¹¹ i/o òxid de magnesi¹¹) que no han reaccionat. Aquestes fases actuaran com a reforç i doten als MPC d'unes millors propietats mecàniques que si s'haguessin formulat amb MgO pur. El fet que es puguin considerar morters es deu precisament a la presència d'aquestes fases inerts.

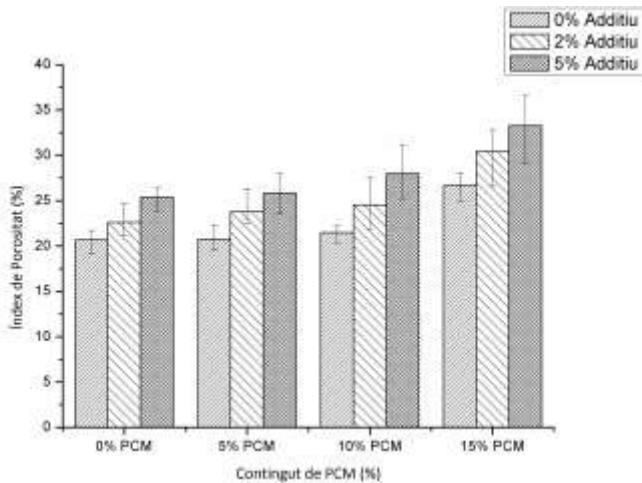
Pel que fa a la figura de la dreta (Figura 28b) es poden identificar també, a banda de les microcàpsules embegudes en la matriu ceràmica, una gran quantitat de porus originats per l'efecte de l'additiu airejant i el PCM. També s'observa a la part central de la imatge una zona més fosca que la matriu, la qual també correspon com en la imatge anterior, a fases mineralògiques del PC7 que no han reaccionat i resten a la matriu actuant com a reforç.

6.3. CARACTERITZACIÓ FÍSICA

6.3.1. Porositat i Densitat aparent

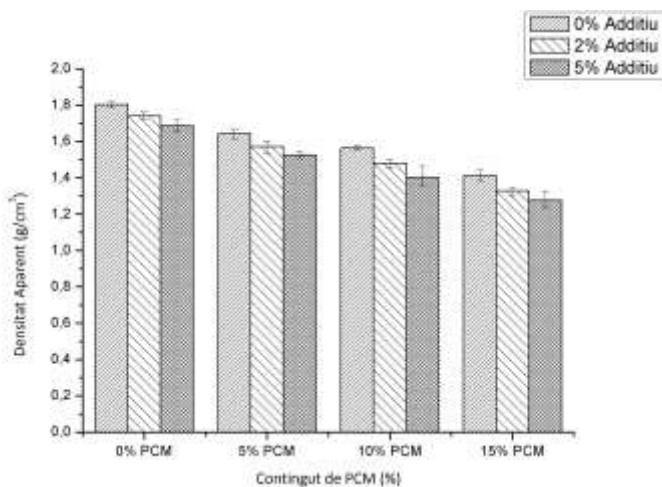
Com ja s'ha comentat anteriorment, aquests resultats es van obtenir a la primera part de la investigació, però la seva rellevància a l'hora d'entendre el comportament mecànic i tèrmic del material, així com la importància dels quals tenint en compte l'objectiu principal del projecte, ha fet necessària la seva inclusió en el present treball. Cal recordar que l'objectiu d'afegir additiu en els MPC era el d'incrementar la porositat dels ciments per tal d'aconseguir disminuir la conductivitat tèrmica.

A la Gràfica 1 es mostren els valors de l'índex de porositat de cada una de les formulacions estudiades. S'observa una clara tendència a incrementar la porositat a mesura que augmenta el contingut d'additiu i de PCM. Això significa que l'agent airejant satisfà l'objectiu pel qual s'utilitza i que el PCM a banda de complir amb la funció d'augmentar la inèrcia tèrmica del material, també ajuda a augmentar la porositat i en conseqüència a reduir la conductivitat tèrmica com es veurà més endavant.



Gràfica 1. Índex de porositat de les formulacions estudiades.

Pel que fa als valors de la densitat aparent dels MPC, a la Gràfica 2 es pot observar la tendència inversa que aquests presenten comparats amb els de porositat. Això és comprensible ja que al anar dotant d'una major quantitat de porus al material, aquest serà més lleuger. Aquest fet suposarà una desavantatge per a les propietats mecàniques com es veurà posteriorment, però en canvi serà un valor afegit tenint en compte l'ús com a panell o paviment que se li vol donar a aquest material, ja que en el món de la construcció un requisit bàsic per als revestiments és la lleugeresa.



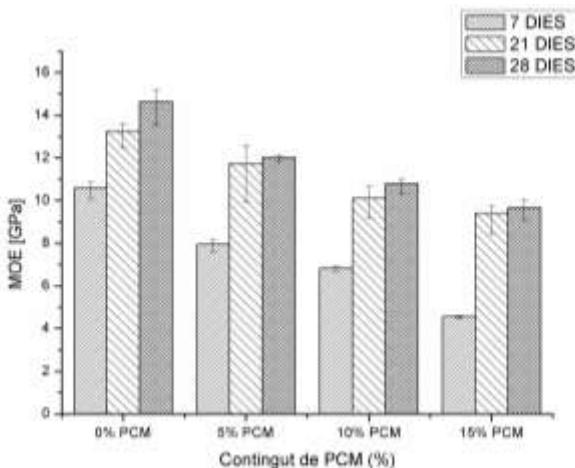
Gràfica 2. Densitat aparent de les formulacions estudiades.

6.4. CARACTERITZACIÓ MECÀNICA

6.4.1. Mòdul Elàstic (MOE)

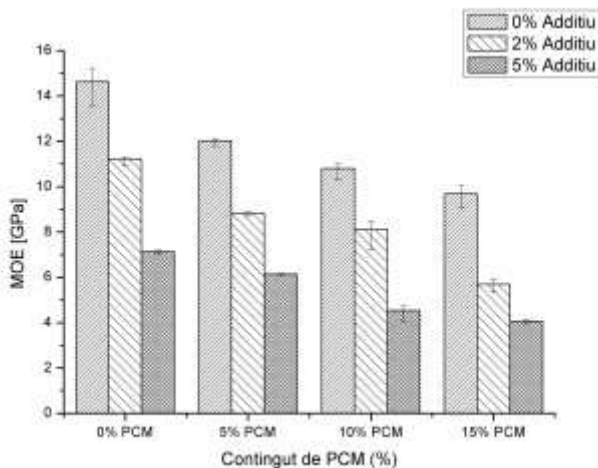
És necessari, per comprendre els valors del MOE obtinguts, analitzar els resultats exposats en l'apartat anterior. És evident que quan menys porós i més dens és el material, presenta una compacitat més elevada, i la propagació de les ones serà més ràpida. Per contra, quan més porós tingui el material, menys dens i compacte serà i la propagació de les ones es produirà més lentament. Això significa que l'increment de la porositat i la disminució de la densitat en els ciments suposarà una disminució del mòdul de Young d'aquests.

A la Gràfica 3 es mostren les mitjanes dels valors del MOE (edats de 7, 21 i 28 dies) de les formulacions elaborades sense additiu. Es verifica que a mesura que transcorren els dies, la rigidesa del material augmenta degut a la cristallització que té lloc en el material. Aquest fenomen ajuda a disminuir la porositat del material, fent-lo més compacte i dens. L'efecte de la cristallització és més marcat en les formulacions que no contenen additiu, ja que aquestes presenten una menor porositat i la densificació del material es produirà més ràpidament. Degut a que la tendència es manté quan s'afegeix l'additiu airejant, pel mateix motiu que el comentat anteriorment, les dues gràfiques de les formulacions que contenen 2 i 5% d'additiu es mostren a l'annex 5.



Gràfica 3. MOE obtingut de les formulacions amb 0% d'additiu a 7, 21 i 28 dies.

Per tal de comprovar quina tendència segueixen els valors del MOE quan s'incrementa el contingut de PCM es mostra la Gràfica 4, on apareixen els valors del MOE a l'edat de 58 dies de cada una de les formulacions elaborades. Es demostra que hi ha una tendència a la disminució de la rigidesa a mesura que augmenta el contingut de PCM. Això es deu bàsicament a que el MOE de les microcàpsules és més baix que el dels MPC, fent que al augmentar la proporció de PCM el mòdul de Young decreixi. A més, com es demostra en l'apartat anterior, els PCM contribueixen a l'augment de la porositat del material i repercuteixen per tant en la disminució del valor del MOE. Com que a les edats de 7 i 21 dies es segueix la mateixa tendència aquí mostrada, la resta de gràfics s'inclouen a l'annex 5.

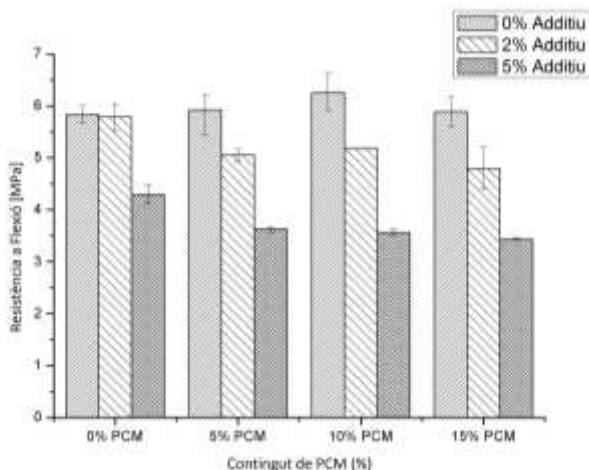


Gràfica 4. MOE de totes les formulacions als 28 dies d'edat.

6.4.2. Resistència a Flexió

A continuació, a la Gràfica 5, es mostren els valors mitjans obtinguts de la resistència a flexió dels MPC a l'edat de 58 dies. En primer lloc cal destacar l'efecte negatiu que té l'additiu en aquesta propietat, ja que s'observa una tendència a la disminució de la resistència a mesura que augmenta el contingut d'additiu. D'altra banda, exceptuant les formulacions que no contenen additiu, també hi ha una tendència a la disminució de la resistència a flexió a mesura que augmenta el contingut de PCM, degut de nou a la contribució que tenen per a augmentar la porositat.

Pel que fa a les formulacions que no contenen additiu es pot comprovar que la resistència a flexió pràcticament no disminueix al augmentar el contingut de PCM, sent inclús lleugerament superior en les formulacions amb un 5 i 10% de PCM. La principal hipòtesi que pot explicar aquest fet, és que els PCM en aquestes formulacions actuen com a reforç, millorant la resistència a flexió dels MPC, i reduint l'efecte negatiu de la porositat. En la resta de formulacions la porositat és tan destacada que no es produeix aquest efecte.



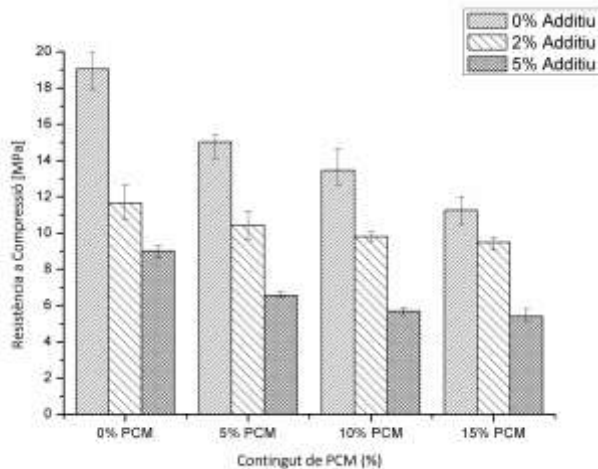
Gràfica 5. Resistència a flexió de totes les formulacions estudiades.

6.4.3. Resistència a Compresió

La resistència a compressió és segurament la propietat mecànica més destacada de qualsevol ciment, cosa que permet a la majoria d'ells treballar com a elements estructurals en construcció. Aquest treball no persegueix aquest objectiu, però sí que cal que els MPC presentin unes certes prestacions mecàniques si es vol utilitzar aquest material com a paviment i/o revestiment d'un edifici.

A la Gràfica 6 es mostren els valors mitjans de la resistència a compressió obtinguts als 58 dies d'edat. Es demostra com era d'esperar que el comportament a compressió del material és millor que a flexió. Això es deu bàsicament a que es tracta d'un material porós, que al estar sotmès a esforços de compressió afavoreix el tancament de cavitats disminuint la velocitat de propagació de les esquerdes.

Tot i això, és evident si es comparen els següents resultats amb els de la porositat dels MPC, que aquesta té un efecte negatiu en la resistència a compressió del material.



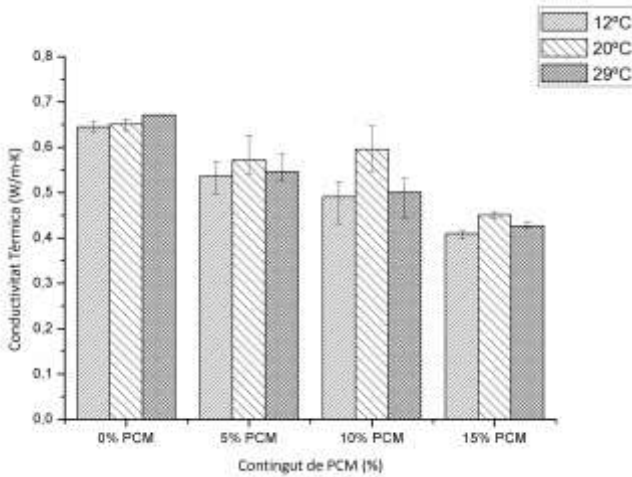
Gràfica 6. Resistència a compressió de totes les formulacions estudiades.

6.5. CARACTERITZACIÓ TÈRMICA

6.5.1. Conductivitat i Difusivitat Tèrmica

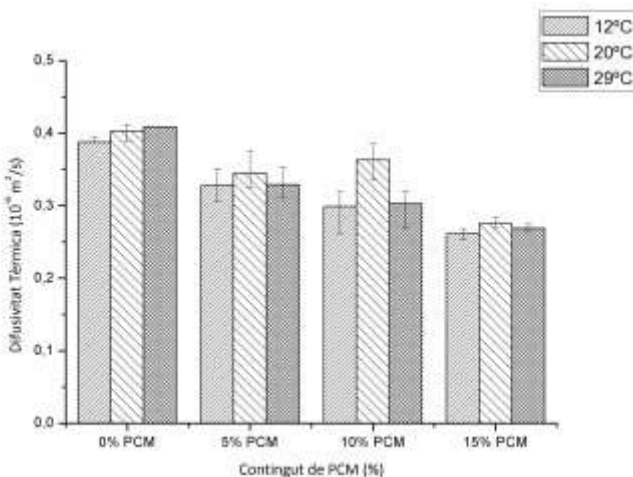
Els resultats que es mostren a continuació es van realitzar a la primera part de la investigació [1], però també s'exposen en el present treball degut a la seva rellevància a l'hora de poder formular les conclusions i comprovar si es possible el seu ús com a sistema passiu de climatització.

Els valors de la conductivitat tèrmica obtinguts en les formulacions que contenen un 5% d'additiu i que es mostren a la Gràfica 7, demostren que l'augment del contingut de PCM i additiu contribueix a la disminució de la conductivitat tèrmica dels MPC. Això es deu bàsicament a dos efectes, un d'ells és el fet de que les parafines tenen una conductivitat tèrmica més baixa que els MPC, cosa que fa que al augmentar la proporció de PCM disminueixi la conductivitat dels MPC. D'altra banda, el segon efecte té a veure amb la porositat, ja que l'augment del contingut d'additiu i PCM contribueix a l'increment de la porositat causant la disminució de la conductivitat tèrmica.



Gràfica 7. Conductivitat tèrmica de les formulacions amb 5% d'additiu.

Pel que fa a la difusivitat tèrmica de les mateixes formulacions, també presenten una tendència anàloga al cas anterior com es mostra a la Gràfica 8. Això es deu bàsicament a que la difusivitat és el quocient de la conductivitat tèrmica i el producte de la capacitat calorífica específica i la densitat, i per tant està estretament relacionada amb la conductivitat. Com que la tendència observada en totes les formulacions és la mateixa per a la conductivitat i la difusivitat, la resta de gràfiques es recullen a l'annex 6.



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

6.5.2. Calorimetria d'Escombrat Diferencial (DSC)

A la Figura 29 es mostra la lectura del flux de calor de la formulació MPC34-0AD-15PCM, mitjançant el mateix equip emprat per al ATG. D'aquesta manera podem avaluar la quantitat i la capacitat que té el PCM d'absorbir o desprendre calor a la temperatura de canvi de fase. A la senyal DSC obtinguda, s'observa un pic endotèrmic a la temperatura de canvi de fase del PCM utilitzat (23°C). A més, es mostra la integració del pic amb el corresponent valor de l'energia associada (expressada en J·g⁻¹). Aquest pic endotèrmic indica que el material es capaç d'absorbir energia quan es escalfat en el interval proper a 20-30°C. És d'esperar que si enlloc d'escalfar la mostra es refredés, el pic seria exotèrmic, cosa que significaria que el material alliberaria energia en el interval de 30 a 20°C. Això significa que aquesta formulació és capaç de reduir les oscil·lacions tèrmiques absorbint i alliberant calor, fet que suposaria reduir l'ús dels aparells de climatització als edificis i l'impacte negatiu en el medi ambient que aquests suposen. La resta d'anàlisis DSC realitzats es recullen a l'annex 4.

Com ja s'ha comentat anteriorment, aquest assaig també permet avaluar si el PCM s'ha degradat en el procés d'enduriment dels MPC degut a la calor que desprèn en la reacció de formació. Com que el pic del canvi de fase s'observa en el DSC, es verifica que les microcàpsules no s'han degradat.

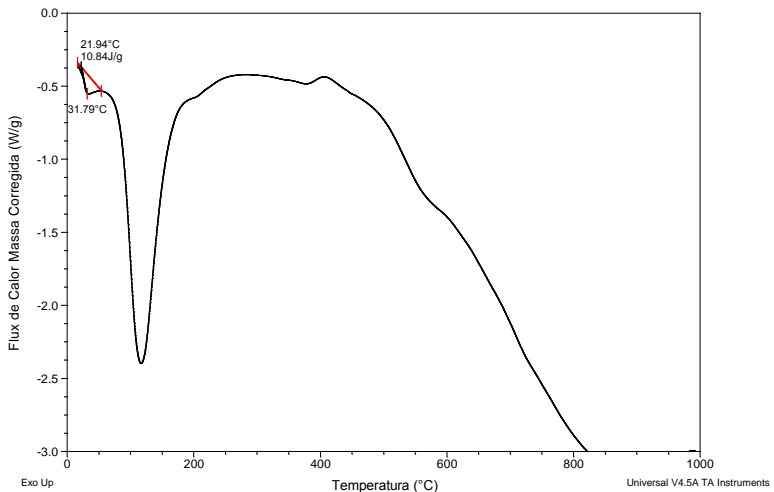


Figura 29. Flux de calor de massa corregida de la formulació MPC34-0AD-15PCM.

6.5.3. Durabilitat Tèrmica

A continuació es mostra la Figura 30, on es pot observar una comparativa dels espectres IR realitzats a la formulació MPC34-5AD-15PCM abans i després de ser sotmesa a 750 cicles. Es demostra que després dels 750 cicles, que són equivalents a un any, la mostra no ha patit cap tipus de degradació ja que pràcticament s'observa la mateixa senyal. El fet que no sigui totalment igual es deu bàsicament a la diferència en les variables a l'hora de realitzar l'assaig (mida de la pols de la mostra, condicions ambientals del laboratori, ...). Caldria comprovar, i és el que s'està duent a terme actualment, a quina quantitat de cicles aquests MPC comencen a perdre les seves propietats i es degraden.

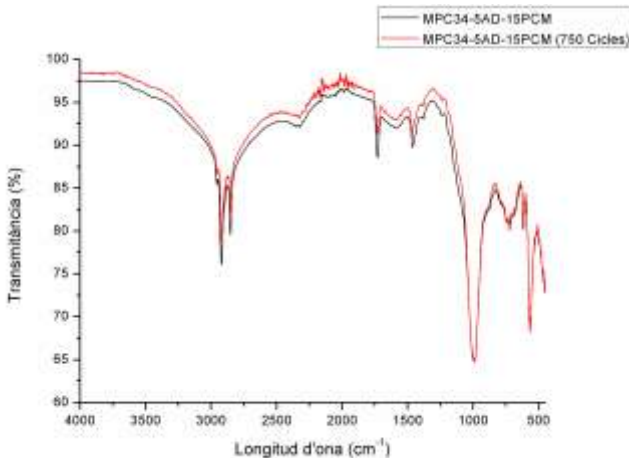


Figura 30. Espectre FT-IR comparant la formulació MPC34-5AD-15PCM abans i després dels 750 cicles tèrmics.

7. CONCLUSIONS

The main conclusions are as follows:

It is possible to formulate MPC incorporating an air entraining additive and PCM as admixture with magnesium by-product, which means the revalorization of this product and allows promoting aspects such as sustainability and reduction of CO₂ emissions due to the reduction of mining activity of pure MgO.

The compositional and structural analysis using FTIR, TGA and SEM shows that the main product that is formed in the MPC is k-struvite, but we can also find in the cement matrix, inert phases from PC7 that act as filler. It is also possible to identify components of the microcapsules of PCM such as acrylate. Moreover, the SEM images show that the PCM microcapsules have been well embedded in the magnesium and phosphate matrix of the MPC.

The evaluation of MOE of every formulation at different ages shows that the value is increases over time due to the densification and crystallization of k-struvite matrix.

The variation in the content of PCM and additive has a negative effect on the mechanical properties of MPC that show a declining tendency when the content of PCM and additive increases. This behavior is due to the contribution of PCM and air-entraining agent that increases the porosity and decreases density.

Results of conductivity and thermal diffusivity show that the increase in content of PCM and additive reduces those properties, due to their contribution to reduce the porosity of the MPC. This means that using these cements as a panel could contribute to reduce the thermal oscillations in building, and therefore improve the energy efficiency.

The infrared spectroscopy analysis of MPC after 750 thermal cycles, equivalent to one year, proves that they have a good thermal durability. Moreover, DSC analysis shows that PCM is not degraded since it is possible to see the peak of phase change temperature at 23°C.

The development of this material does not intend to replace neither the artificial cooling nor heating systems nor the currently used heat insulation. The main objective is to use it as a complement to both systems to reduce thermal oscillations inside the building and enhance aspects such as energy efficiency and reducing CO₂ emissions.

For future work, we considered that, even though the addition of PCM has a negative effect on the mechanical properties of MPC, it is needed to evaluate the feasibility of their use as pavement or panel. To address this study the mechanical properties of MPC should be compared with the mechanical properties of commercial products that are already used by this application.

Also, these cements incorporate products such as PCM and MKP, so the final cost of them could be higher than the products that are currently used. Therefore, it should be analyzed how these products contribute to energy savings to evaluate if their use will be economically viable.

8. REFERENCES AND NOTES

1. Maldonado Alameda, Alex. (2015). Desenvolupament de ciments de fosfat formulats amb subproducte de magnesi que incorporen materials de canvi de fase.
2. 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.
3. 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.
4. Wagh, A. (2004). Chemically bonded phosphate ceramics: twenty-first century materials with diverse applications. Elsevier.
5. Wilson, A. D., & Nicholson, J. W. (2005). Acid-base cements: their biomedical and industrial applications (Vol. 3). Cambridge University Press.
6. Soudée, E., & Péra, J. (2000). Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements. *Cement and Concrete Research*, 30(2), 315-321.
7. Li, Y., & Chen, B. (2013). Factors that affect the properties of magnesium phosphate cement. *Construction and Building Materials*, 47, 977-983.
8. Chau, C. K., Qiao, F., & Li, Z. (2011). Microstructure of magnesium potassium phosphate cement. *Construction and Building Materials*, 25(6), 2911-2917.
9. 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.
10. 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.
11. Formosa Mitjans, J. (2012). Formulaciones de nuevos morteros y cementos especiales basadas en subproductos de magnesio.
12. Graeser, S., Postl, W., Bojar, H. P., Berlepsch, P., Armbruster, T., Raber, T., & Walter, F. (2008). Struvite-(K), $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the potassium equivalent of struvite—a new mineral. *European Journal of Mineralogy*, 20(4), 629-633.
13. 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.
14. Qiao, F., Chau, C. K., & Li, Z. (2010). Property evaluation of magnesium phosphate cements mortars 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. (2013). Recent Progress in Chemically Bonded Phosphate Ceramics. *International Scholarly Research Notices*, 2013.
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. 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.
20. 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.
21. U.S.G.S. Mineral commodity summaries. United States Geological Survey, January 2015 <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs>>.
22. Zalba, B., Marin, J. M., Cabeza, L. F., & Mehling, H. (2003). Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied thermal engineering*, 23(3), 251-283.
23. Farid, M. M., Khudhair, A. M., Razack, S. A. K., & Al-Hallaj, S. (2004). A review on phase change energy storage: materials and applications. *Energy conversion and management*, 45(9), 1597-1615.
24. 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.
25. Tyagi, V. V., & Buddhi, D. (2007). PCM thermal storage in buildings: a state of art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(6), 1146-1166.
26. 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.
27. Mondal, S. (2008). Phase change materials for smart textiles—an overview. *Applied Thermal Engineering*, 28(11), 1536-1550.
28. Abhat, A. Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials. *Solar energy*, 1983, vol. 30, no 4, p. 313-332.
29. Soudée, E., & Péra, J. (2002). Influence of magnesia surface on the setting time of magnesia–phosphate cement. *Cement and Concrete Research*, 32(1), 153-157.
30. Strydom, C. A., Van der Merwe, E. M., & Aphane, M. E. (2005). The effect of calcining conditions on the rehydration of dead burnt magnesium oxide using magnesium acetate as a hydrating agent. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 80(3), 659-662.
31. Zhang, S., Shi, H. S., Huang, S. W., & Zhang, P. (2013). Dehydration characteristics of struvite-K pertaining to magnesium potassium phosphate cement system in non-isothermal condition. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 111(1), 35-40.
32. Giro-Paloma, J., Oncins, G., Barreneche, C., Martínez, M., Fernández, A. I., & Cabeza, L. F. (2013). Physico-chemical and mechanical properties of microencapsulated phase change material. *Applied Energy*, 109, 441-448.
33. Sychra, M., & Steindl, H. (1998). U.S. Patent No. 5,759,259. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

ANNEXES

ANNEX 1: ACRÒNIMS

BET	Brunauer, Emmet and Teller
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Dolomita
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Portlandita
CBPC	Chemically Bonded Phosphate Ceramics (Ceràmiques de fosfat enllaçades químicament)
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Diferencial d'Escombratge)
EPSEB	Escola Politècnica Superior d'Edificació de Barcelona
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscòpia Infraroja de la Transformada de Fourier)
H_3BO_3	Àcid bòric
KH_2PO_4	Hidrogen fosfat de potassi
$\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	K-estruvita
LG-MgO	Low Grade Magnesium oxide (Òxid de magnesi de baixa llei)
MgCO_3	Magnesita
MgO	Òxid de magnesi
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Hidròxid de magnesi
MKP	Mono Potassium Phosphate (Mono fosfat de potassi)
MOE	Modulus of Elasticity (Mòdul d'Elasticitat o Mòdul de Young)
MPC	Magnesium Phosphate Cements (Cements de magnèsia-fosfat)
$\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Estruvita
PCM	Phase Changing Materials (Materials de canvi de fase)
PC7	Subproducte d'òxid de magnesi

SEM	Scanning Electron Microscope (Microscopi Electrònic d'Escombratge)
SiO ₂	Quars
TGA	Thermal Gravimetric Analysis (Anàlisi Termogravimètric)

ANNEX 2: AVALUACIÓ ECONÒMICA

Matèries Primeres	Preu (€/Kg)
PC7 (LG-MgO)	0,19 €/kg
MgO	0,65 €/kg
MKP	1,69 €/kg
H ₂ O	0,000608 €/kg
Micronal 5008	6,00 €/kg
Centrament Air 207	0,90 €/kg

Taula A2.1. Preu de les matèries primeres utilitzades en el projecte i del MgO pur*.

Formulació	Matèria Primera	Proporció (respecte el total)	Cost 1Kg (€)
MPC34-0AD-0PCM	LG-MgO	0,45	0,09
	KH ₂ PO ₄	0,30	0,50
	TOTAL	1	0,59
MPC34-2AD-0PCM	LG-MgO	0,44	0,08
	KH ₂ PO ₄	0,29	0,50
	Additiu airejant	0,01	0,01
	TOTAL	1,00	0,59
MPC34-5AD-0PCM	LG-MgO	0,43	0,08
	KH ₂ PO ₄	0,29	0,49
	Additiu airejant	0,04	0,03
	TOTAL	1,00	0,60

Taula A2.2. Cost de les formulacions realitzades amb LG-MgO.

*En les taules s'obvia el preu de l'aigua ja que el seu baix cost no té cap rellevància en el cost final dels MPC.

Formulació	Matèria Primera	Proporció (respecte el total)	Cost 1Kg (€)
MPC34-0AD-5PCM	LG-MgO	0,43	0,08
	KH ₂ PO ₄	0,29	0,49
	Additiu airejant	0,00	0,00
	PCM	0,04	0,22
	TOTAL	1,00	0,78
MPC34-2AD-5PCM	LG-MgO	0,43	0,08
	KH ₂ PO ₄	0,28	0,48
	Additiu airejant	0,01	0,01
	PCM	0,04	0,21
	TOTAL	1,00	0,79
MPC34-5AD-5PCM	LG-MgO	0,42	0,08
	KH ₂ PO ₄	0,28	0,47
	Additiu airejant	0,03	0,03
	PCM	0,03	0,21
	TOTAL	1,00	0,79
MPC34-0AD-10PCM	LG-MgO	0,42	0,08
	KH ₂ PO ₄	0,28	0,47
	Additiu airejant	0,00	0,00
	PCM	0,07	0,42
	TOTAL	1,00	0,97
MPC34-2AD-10PCM	LG-MgO	0,41	0,08
	KH ₂ PO ₄	0,27	0,46
	Additiu airejant	0,01	0,01
	PCM	0,07	0,41
	TOTAL	1,00	0,96
MPC34-5AD-10PCM	LG-MgO	0,40	0,08
	KH ₂ PO ₄	0,27	0,45
	Additiu airejant	0,03	0,03
	PCM	0,07	0,40
	TOTAL	1,00	0,96

Taula A2.3. Cost de les formulacions realitzades amb LG-MgO.

Formulació	Matèria Primera	Proporció (respecte el total)	Cost 1Kg (€)
MPC34-0AD-15PCM	LG-MgO	0,40	0,08
	KH ₂ PO ₄	0,27	0,45
	Additiu airejant	0,00	0,00
	PCM	0,10	0,60
	TOTAL	1,00	1,13
MPC34-2AD-15PCM	LG-MgO	0,40	0,08
	KH ₂ PO ₄	0,26	0,45
	Additiu airejant	0,01	0,01
	PCM	0,10	0,60
	TOTAL	1,00	1,13
MPC34-5AD-15PCM	LG-MgO	0,39	0,07
	KH ₂ PO ₄	0,26	0,44
	Additiu airejant	0,03	0,03
	PCM	0,10	0,58
	TOTAL	1,00	1,13

Taula A2.4. Cost de les formulacions realitzades amb LG-MgO.

Formulació	Matèria Primera	Proporció (respecte el total)	Cost 1Kg (€)
MPC34-0AD-0PCM	MgO	0,17	0,11
	KH ₂ PO ₄	0,57	0,97
	TOTAL	1	1,08
MPC34-2AD-0PCM	MgO	0,17	0,11
	KH ₂ PO ₄	0,57	0,96
	Additiu airejant	0,01	0,01
	TOTAL	1,00	1,08
MPC34-5AD-0PCM	MgO	0,17	0,11
	KH ₂ PO ₄	0,55	0,94
	Additiu airejant	0,04	0,03
	TOTAL	1,00	1,08

Taula A2.5. Cost de les formulacions realitzades amb MgO pur.

Formulació	Matèria Primera	Proporció (respecte el total)	Cost 1Kg (€)
MPC34-0AD-5PCM	MgO	0,17	0,11
	KH ₂ PO ₄	0,55	0,94
	Additiu airejant	0	0,00
	PCM	0,04	0,22
	TOTAL	1,00	1,26
MPC34-2AD-5PCM	MgO	0,16	0,11
	KH ₂ PO ₄	0,55	0,92
	Additiu airejant	0,01	0,01
	PCM	0,04	0,21
	TOTAL	1,00	1,25
MPC34-5AD-5PCM	MgO	0,16	0,10
	KH ₂ PO ₄	0,53	0,90
	Additiu airejant	0,03	0,03
	PCM	0,04	0,21
	TOTAL	1,00	1,24
MPC34-0AD-10PCM	MgO	0,16	0,10
	KH ₂ PO ₄	0,53	0,90
	Additiu airejant	0,00	0,00
	PCM	0,07	0,42
	TOTAL	1,00	1,42
MPC34-2AD-10PCM	MgO	0,16	0,10
	KH ₂ PO ₄	0,53	0,89
	Additiu airejant	0,01	0,01
	PCM	0,07	0,42
	TOTAL	1,00	1,42
MPC34-5AD-10PCM	MgO	0,15	0,10
	KH ₂ PO ₄	0,52	0,87
	Additiu airejant	0,03	0,03
	PCM	0,07	0,42
	TOTAL	1,00	1,42

Taula A2.6. Cost de les formulacions realitzades amb MgO pur.

Formulació	Matèria Primera	Proporció (respecte el total)	Cost 1Kg (€)
MPC34-0AD-15PCM	MgO	0,15	0,10
	KH ₂ PO ₄	0,52	0,87
	Additiu airejant	0,00	0,00
	PCM	0,10	0,60
	TOTAL	1,00	1,58
MPC34-2AD-15PCM	MgO	0,15	0,10
	KH ₂ PO ₄	0,51	0,86
	Additiu airejant	0,01	0,01
	PCM	0,10	0,60
	TOTAL	1,00	1,57
MPC34-5AD-15PCM	MgO	0,15	0,10
	KH ₂ PO ₄	0,50	0,85
	Additiu airejant	0,03	0,03
	PCM	0,10	0,60
	TOTAL	1,00	1,58

Taula A2.7. Cost de les formulacions realitzades amb MgO pur.

ANNEX 3: ESPECTRES FT-IR

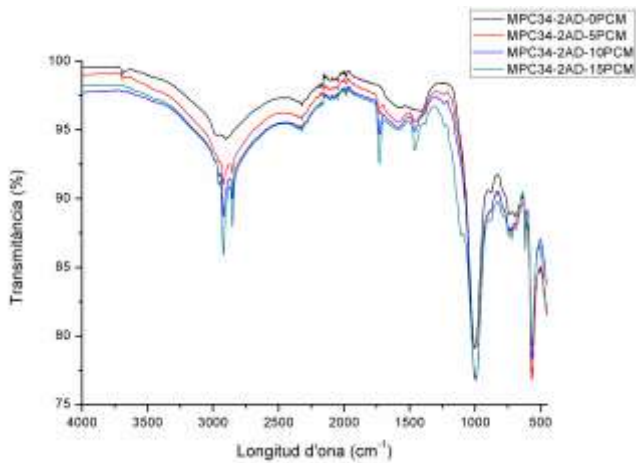


Figura A3.1. Espectre FT-IR de les formulacions amb 2% d'additiu.

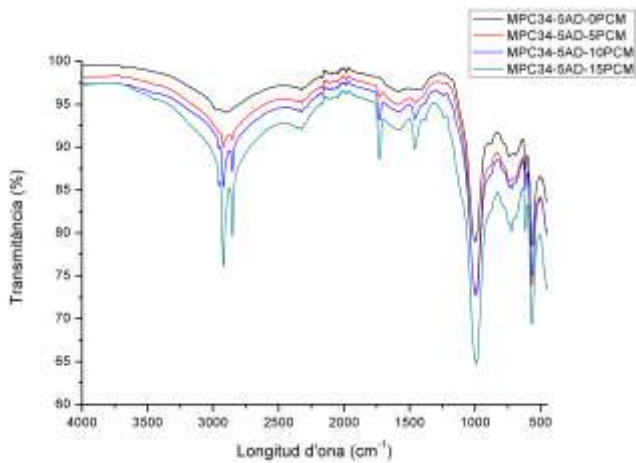


Figura A3.2. Espectre FT-IR de les formulacions amb 5% d'additiu.

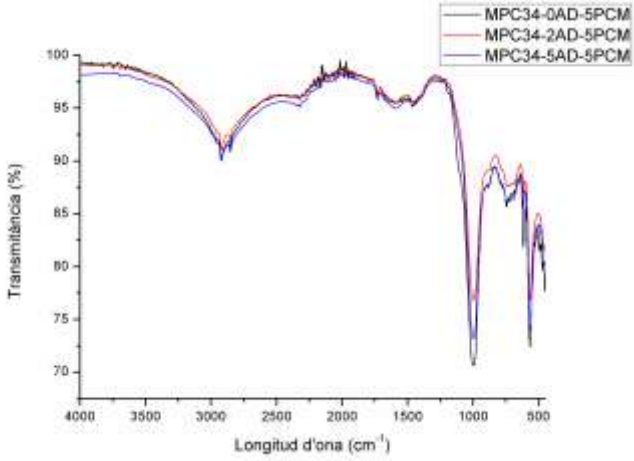


Figura A3.3. Espectre FT-IR de les formulacions amb 5% de PCM.

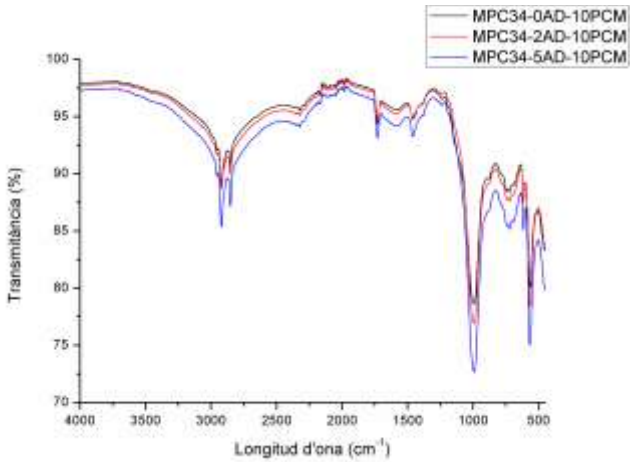


Figura A3.4. Espectre FT-IR de les formulacions amb 10% de PCM.

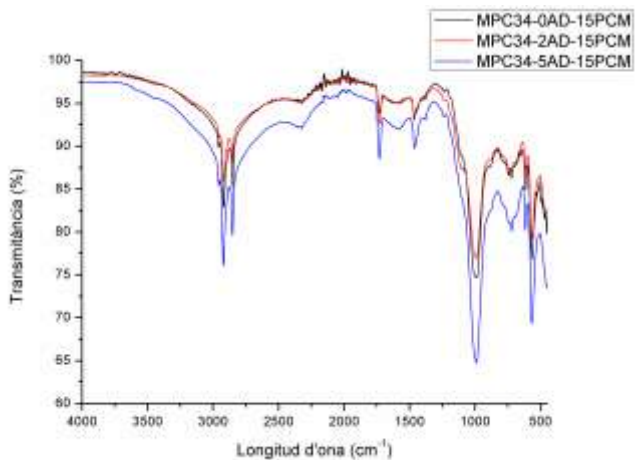


Figura A3.5. Espectre FT-IR de les formulacions amb 15% de PCM.

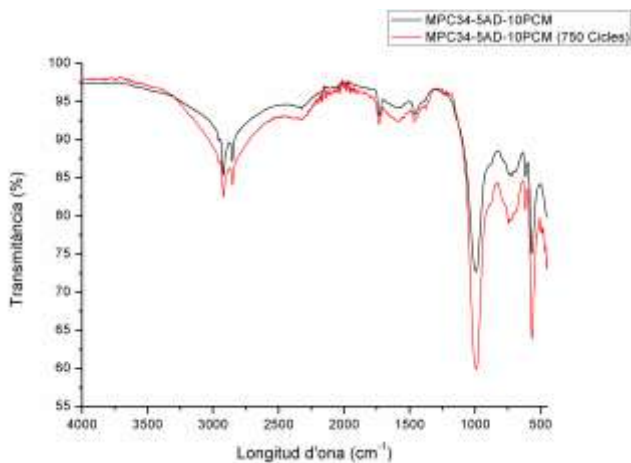


Figura A3.6. Espectres FT-IR de formulació MPC34-5AD-10PCM abans/després de 750 cicles tèrmics.

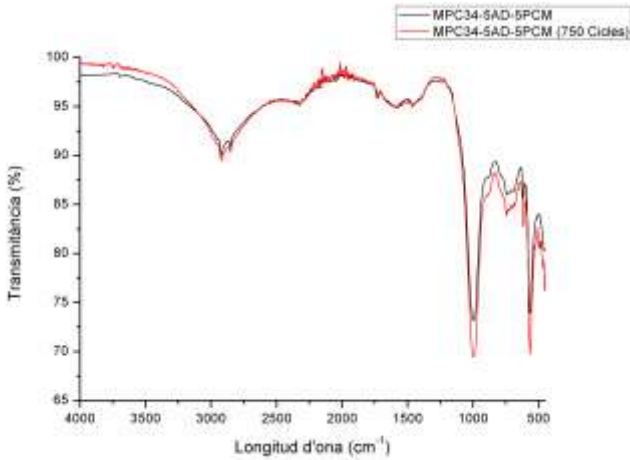


Figura A3.7. Espectres FT-IR de formulació MPC34-5AD-5PCM abans/després de 750 cicles tèrmics.

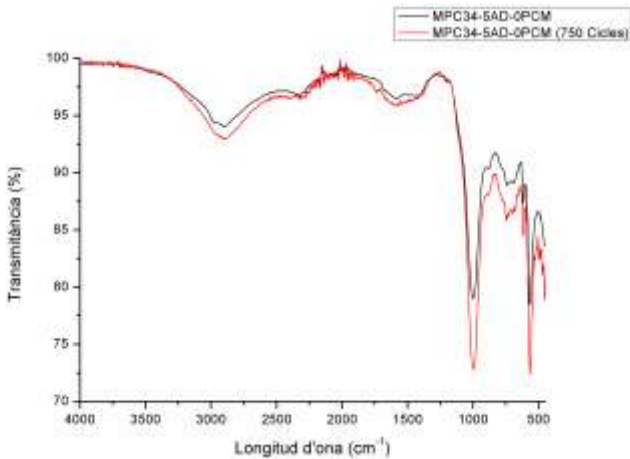


Figura A3.8. Espectres FT-IR de formulació MPC34-5AD-0PCM abans/després de 750 cicles tèrmics.

ANNEX 4: TGA'S, DSC'S I CÀLCUL FASES PRESENTS EN ELS MPC

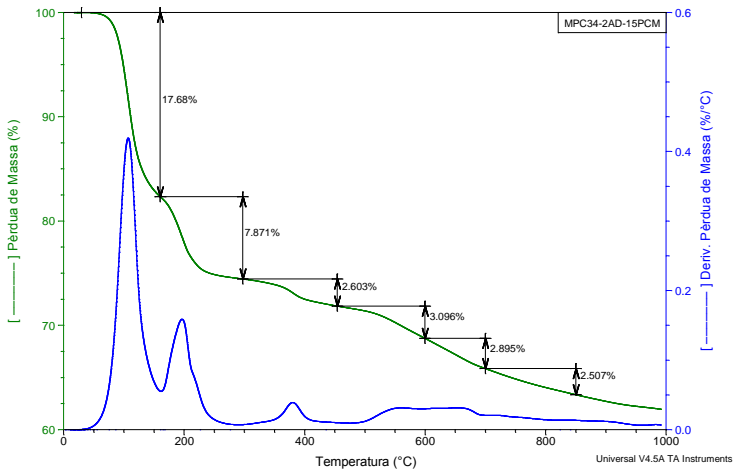


Figura A4.1. TGA i DTG de la formulació MPC34-2AD-15PCM.

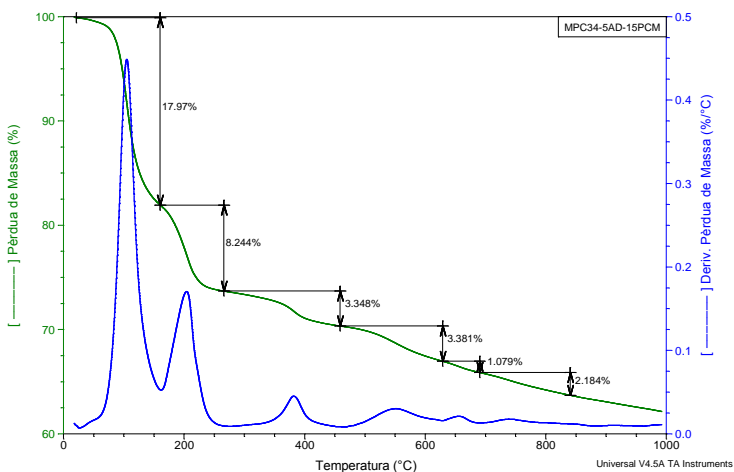


Figura A4.2. TGA i DTG de la formulació MPC34-5AD-15PCM.

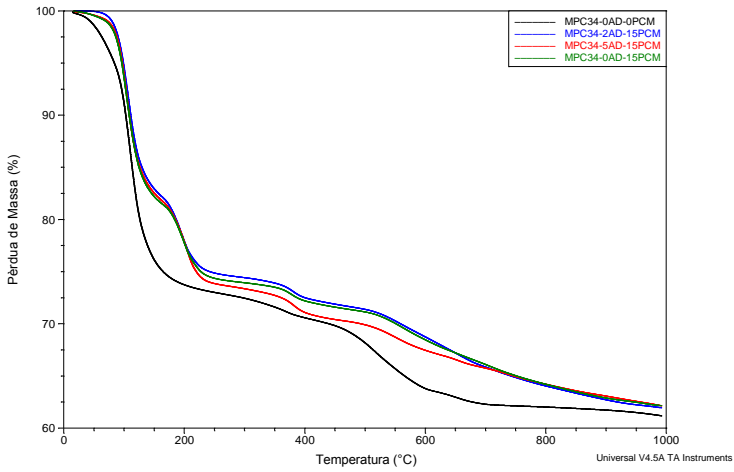


Figura A4.3. TGA de les formulacions MPC34-0AD-0PCM i les formulacions amb 15% de PCM.

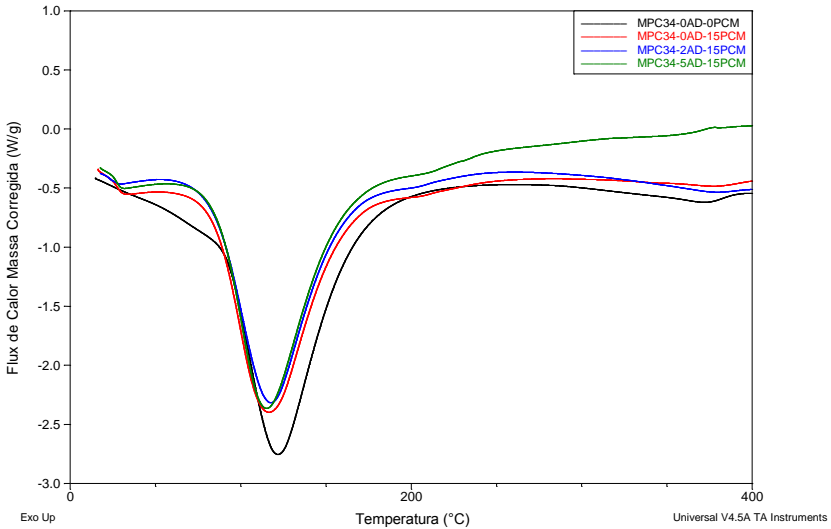
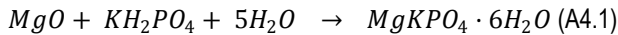


Figura A4.4. DSC de la formulació MPC34-0AD-0PCM i les formulacions amb 15% de PCM

Càlcul dels components i fases presents als MPC:

A partir de la següent reacció (Eq.A4.1), les masses de cada component recollides a la Taula A4.1,i les equacions que apareixen a l'apartat 6.2.3 (Eq.8 a 11) podem obtenir la quantitat de cada fase o component present a la formulació MPC34-0AD-0PCM:



Massa de cada component
Aigua =1020.9 g
PC7=1800.6 g
MKP=1200.1 g
PES TOTAL = 4021.6 g

Taula A4.1. Massa dels materials de partida de la formulació MPC34-0AD-0PCM.

Component/Fase	K-estruvita	MgO	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	MgCO ₃	CaMg(CO ₃) ₂	Altres
Percentatge (%)	58.6	18.0	3.1	6.1	1.9	0.9	11.4

Taula A4.2. Percentatge en massa de les fases i/o components presents a la formulació MPC34-0AD-0PCM.

A continuació es segueix el mateix procediment que en l'anterior cas, per a determinar la quantitat de cada fase o component present per a les formulacions que incorporen un 15% de PCM. A la Taula A4.3, A4.4 i A4.5 es mostren les masses dels materials de partida utilitzats en cada cas:

Massa de cada component
Aigua =887.2 g
PC7=1565.5 g
MKP=1043.8 g
PCM =392.4 g
PES TOTAL = 3888.9 g

Taula A4.3. Massa dels materials de partida de la formulació MPC34-0AD-15PCM.

Massa de cada component
Aigua = 887.1 g
PC7 = 1563.5 g
MKP = 1043.7 g
PCM = 391.4 g
Additiu = 52.2 g
PES TOTAL = 3937.9 g

Taula A4.4. Massa dels materials de partida de la formulació MPC34-2AD-15PCM.

Massa de cada component
Aigua = 887.1 g
PC7 = 1565.4 g
MKP = 1043.7 g
PCM = 391.4 g
Additiu = 130.5 g
PES TOTAL = 4018.1 g

Taula A4.5. Massa dels materials de partida de la formulació MPC34-5AD-15PCM.

Seguidament es mostren a les Taules A4.6, A4.7 i A4.8 els components o fases presents a les formulacions que incorporen un 15% de PCM.

Component /Fase	K-estruvita	MgO	Mg(OH)₂	Ca(OH)₂	MgCO₃	CaMg(CO₃)₂	PCM	Altres
Percentatge (%)	52.7	16.1	2.5	5.3	-	1.8	13.1	8.5

Taula A4.6. Percentatge en massa de les fases i/o components presents a la formulació MPC34-0AD-15PCM.

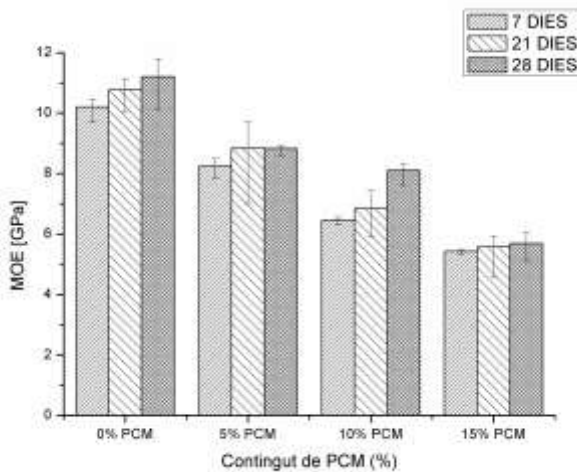
Component /Fase	K-estruvita	MgO	Mg(OH)₂	Ca(OH)₂	MgCO₃	CaMg(CO₃)₂	PCM	Altres
Percentatge (%)	52.1	15.9	2.7	4.1	1.8	1.3	12.8	9.3

Taula A4.7. Percentatge en massa de les fases i/o components presents a la formulació MPC34-2AD-15PCM.

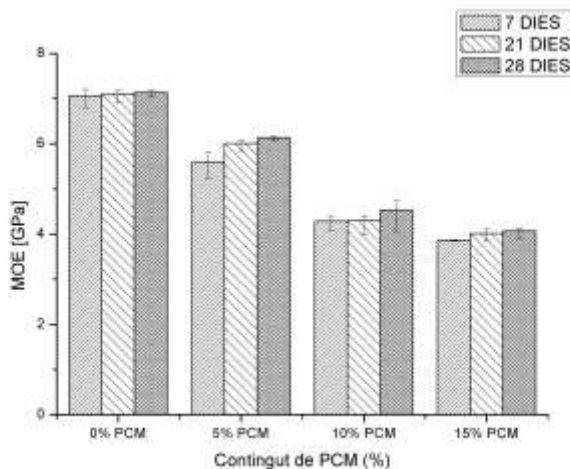
Component /Fase	K-estruvita	MgO	Mg(OH)₂	Ca(OH)₂	MgCO₃	CaMg(CO₃)₂	PCM	Altres
Percentatge (%)	51.0	15.6	3.4	4.4	0.7	1.1	12.5	11.3

Taula A4.8. Percentatge en massa de les fases i/o components presents a la formulació MPC34-5AD-15PCM.

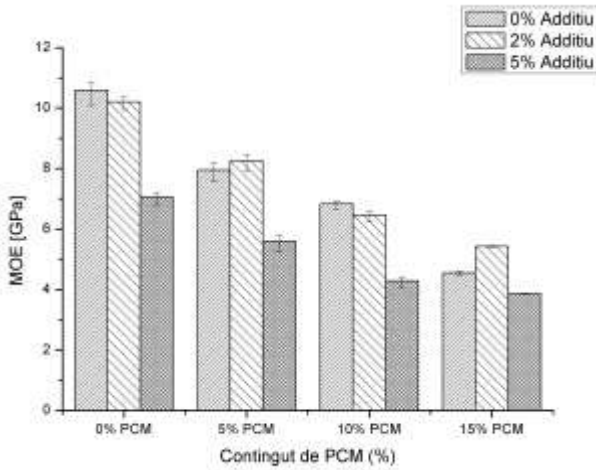
ANNEX 5: MOE, RESISTÈNCIA A FLEXIÓ I COMPRESSIÓ



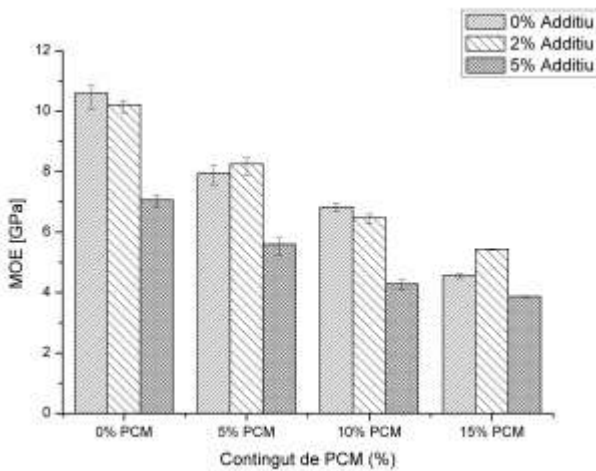
Gràfica A5.1. MOE obtingut de les formulacions amb 2% d'additiu.



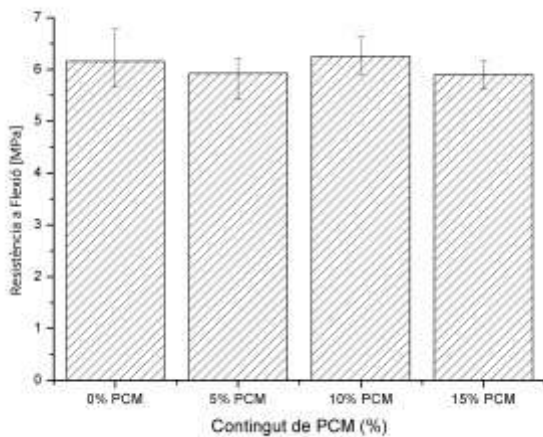
Gràfica A5.2. MOE obtingut de les formulacions amb 5% d'additiu.



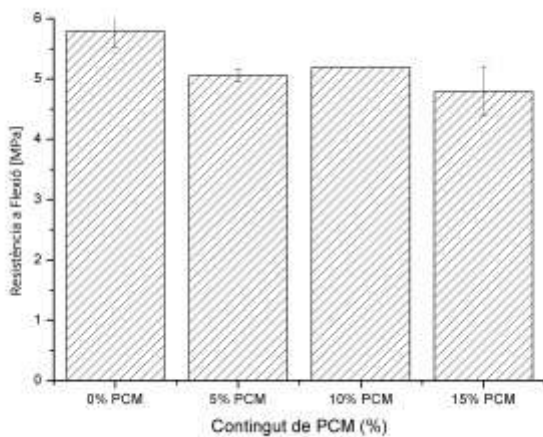
Gràfica A5.3. MOE de totes les formulacions als 7 dies d'edat.



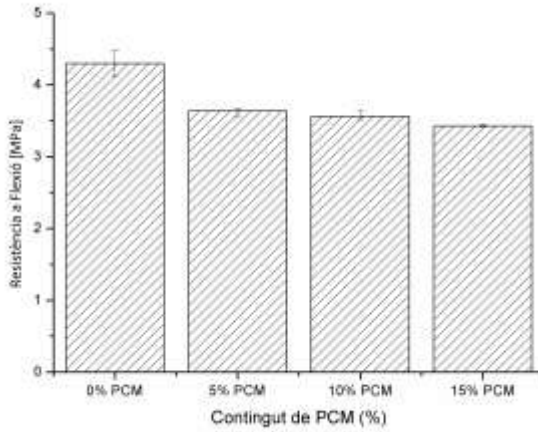
Gràfica A5.4. MOE de totes les formulacions als 21 dies d'edat



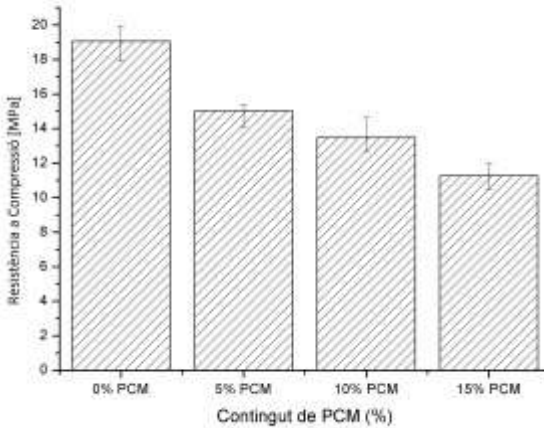
Gràfica A5.5. Resistència a Flexió de les formulacions amb 0% d'additiu als 58 dies d'edat.



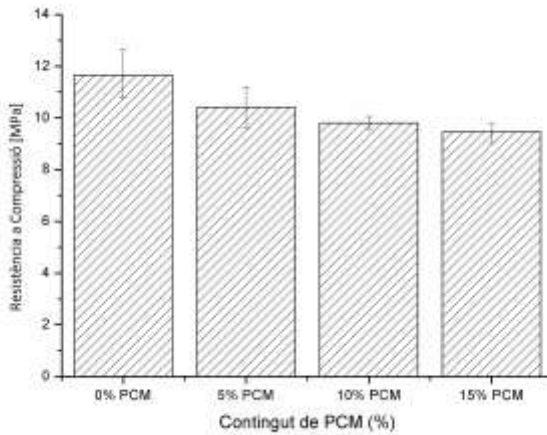
Gràfica A5.6. Resistència a Flexió de les formulacions amb 2% d'additiu als 58 dies d'edat.



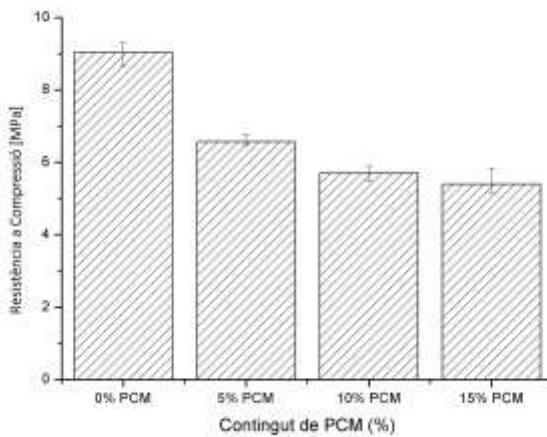
Gràfica A5.7. Resistència a Flexió de les formulacions amb 5% d'additiu als 58 dies d'edat.



Gràfica A5.8. Resistència a Compressió de les formulacions amb 0% d'additiu als 58 dies d'edat.

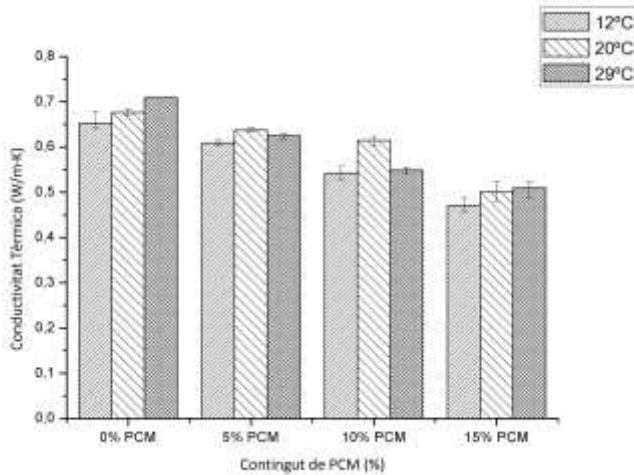


Gràfica A5.9. Resistència a Compensió de les formulacions amb 2% d'additiu als 58 dies d'edat.

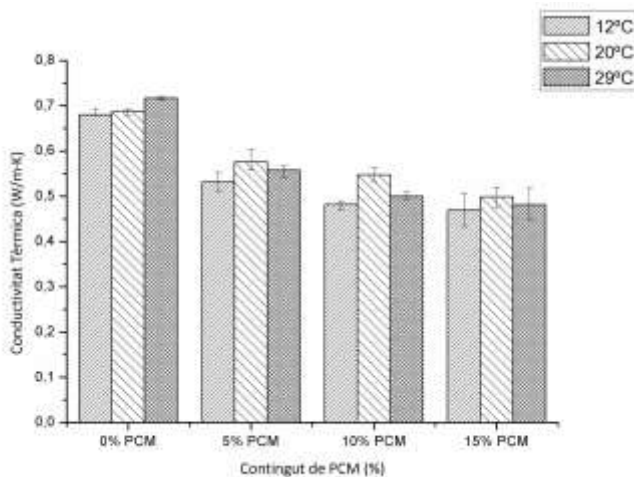


Gràfica A5.10. Resistència a Compensió de les formulacions amb 5% d'additiu als 58 dies d'edat.

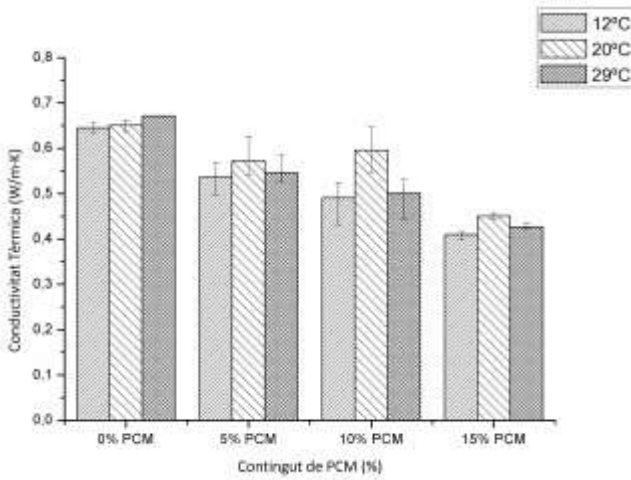
ANNEX 6: CONDUCTIVITAT I DIFUSIVITAT TÈRMICA



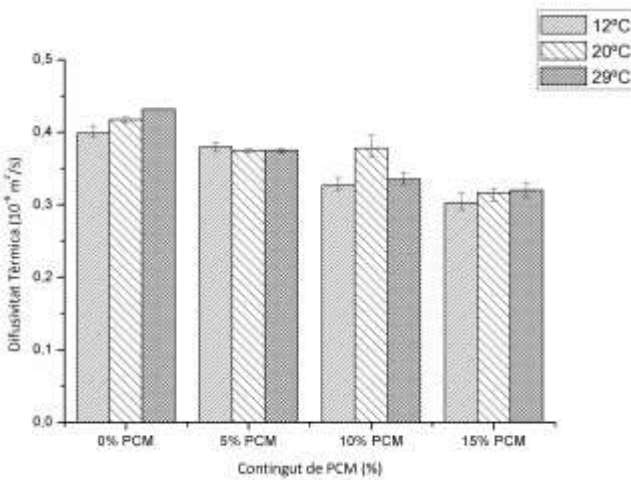
Gràfica A6.1. Conductivitat tèrmica de les formulacions amb 0% d'additiu.



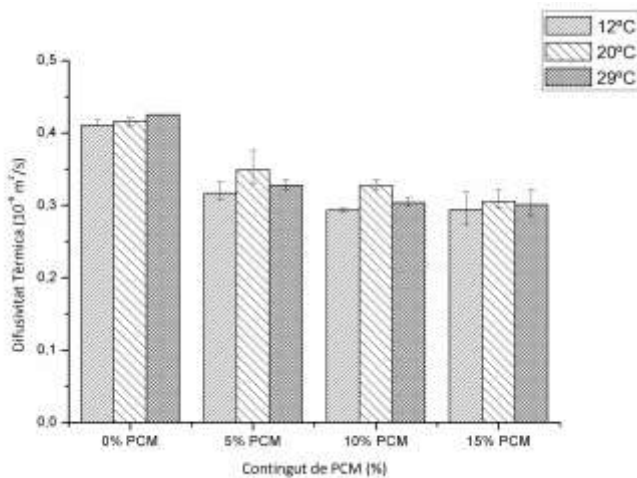
Gràfica A6.2. Conductivitat tèrmica de les formulacions amb 2% d'additiu.



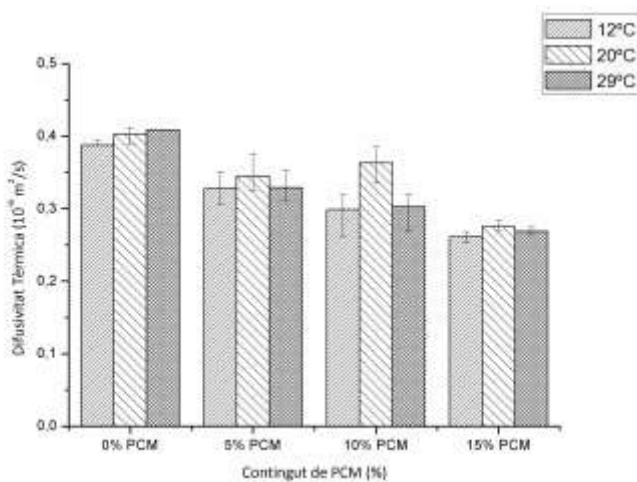
Gràfica A6.3. Conductivitat tèrmica de les formulacions amb 5% d'additiu.



Gràfica A6.4. Difusivitat tèrmica de les formulacions amb 0% d'additiu.



Gràfica A6.5. Difusivitat tèrmica de les formulacions amb 2% d'additiu.



Gràfica A6.6. Difusivitat tèrmica de les formulacions amb 5% d'additiu.

