



Universidad de Navarra

Facultad de Ciencias

*ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN QUITOSANO-METALES
PESADOS Y SU INMOVILIZACIÓN EN MATRICES
CEMENTICIAS*

MARÍA LASHERAS ZUBIATE

Servicio de Publicaciones de la Universidad de Navarra

ISBN 84-8081-103-X



Universidad de Navarra

Facultad de Ciencias

ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN QUITOSANO METALES PESADOS Y
SU INMOVILIZACIÓN EN MATRICES CEMENTICIAS

Memoria presentada por D^a María Lasheras Zubiate para aspirar al
grado de Doctor por la Universidad de Navarra

El presente trabajo ha sido realizado bajo nuestra dirección en el
Departamento de Química y Edafología y autorizamos su presentación
ante el Tribunal que lo ha de juzgar.

Pamplona, 17 de Marzo de 2011

Dr. Iñigo Navarro Blasco
Álvarez

Dr. José María Fernández

A mis padres y hermanos

*"Ponerse en movimiento es importante,
pero lo más importante es mantener el entusiasmo inicial,
persistir y no rendirse a pesar de las dificultades.*

Porque vamos a tener tropiezos.

*La clave no está en no caerse
sino en saber levantarse y continuar"*

Paulo Coelho

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que me han apoyado y han confiado en mí durante este tiempo.

En primer lugar, a los Dres. Íñigo Navarro Blasco y José María Fernández Álvarez, directores de esta tesis, por animarme a entrar en el mundo de la investigación y por permitirme trabajar con ellos estos años.

Al Dr. José Ignacio Álvarez Galindo, investigador principal del proyecto, por brindarme la oportunidad de formar parte del mismo y por su dedicación y esfuerzo para que saliera adelante.

A la Universidad de Navarra, donde he completado la Licenciatura en Química y la tesis doctoral, por los recursos personales y profesionales ofrecidos.

A la Fundación Universitaria de Navarra (FUNA), la Asociación de Amigos de la Universidad de Navarra (ADA) y el Ministerio de Educación y Ciencia por el soporte económico aportado para el desarrollo de este proyecto.

A todos los miembros del Departamento de Química y Edafología, por su entera y constante disponibilidad. Principalmente a aquellas personas con las que he compartido laboratorio, por animarme siempre a seguir adelante y por ofrecerme su ayuda y experiencia en todo momento. A Janire y Delia por acompañarme a lo largo de esta tesis.

A los compañeros del Laboratorio de Edificación por sus explicaciones y su generosidad con los recursos y materiales. En especial a Mikel y Cristina por su ayuda en la realización de los ensayos.

A los componentes del Instituto de Estudios Biofuncionales de la Universidad Complutense de Madrid por su acogida y su inestimable ayuda en la caracterización de los polímeros. Especialmente a la Dra. Ángeles Heras por darme la oportunidad de realizar una estancia en su Departamento.

A todos aquellos amigos que, ajenos o no al mundo de la Química, me han demostrado su confianza en este reto y me han ayudado a ver las cosas desde otros puntos de vista.

A Iván, por ser mi pilar a lo largo de estos años, por creer siempre en mis posibilidades y por su apoyo incondicional.

A mi familia, especialmente a mis padres, hermanos, Ainhoa y Mhairi, por su cariño y por demostrarme siempre su confianza en mis proyectos profesionales y personales. A mi sobrino, por hacerme ver las cosas desde la perspectiva de un niño.

A todos ellos, muchas gracias.

GLOSARIO

AAS	Atomic Absorption Spectrometry (Espectroscopía de absorción atómica)
DDA	Deacetylation Degree (Grado de desacetilación)
DPASV	Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (Voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial)
DPV	Catodic Differential Pulse Voltammetry (Voltamperometría catódica de pulso diferencial)
DS	Degree of Substitution (Grado de sustitución)
DTA	Differential Thermal Analysis (Análisis térmico diferencial)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrometry (Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier)
HR	Humedad Relativa
MIP	Mercury Intrusion Porosimetry (Porosimetría de intrusión de mercurio)
MW	Molecular Weight (Peso molecular)
PSD	Particle Size Distribution (Distribución del tamaño de partícula)
S/S	Solidification / Stabilisation (Solidificación / estabilización)
TG	Thermogravimetric Analysis (Análisis termogravimétrico)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopía electrónica de transmisión)

Nomenclatura de Bogue para las fases de cemento:

AFC₄	Aluminoferrito tetracálcico
C₃A	Aluminato tricálcico
C₃S	Silicato tricálcico
C₂S	Silicato dicálcico
CSH	Silicatos de calcio hidratados
CH	Hidróxido de calcio
H	Agua

ÍNDICE

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
1. QUITOSANO.....	3
1.1. Introducción.....	3
1.2. Obtención	4
1.3. Estructura	5
1.4. Propiedades	7
1.5. Caracterización	8
1.5.1. <i>Grado de desacetilación</i>	9
1.5.2. <i>Peso molecular</i>	10
1.5.3. <i>Otros parámetros</i>	10
1.6. Modificaciones químicas y derivados.....	10
1.6.1. <i>Carboximetilación</i>	11
1.6.2. <i>Hidroalquilación</i>	11
1.6.3. <i>Tosilación</i>	12
1.6.4. <i>Fosforilación</i>	12
1.6.5. <i>Formación de sales cuaternarias</i>	12
1.7. Aplicaciones	13
1.7.1. <i>Tratamiento de aguas residuales</i>	13
1.7.2. <i>Biomedicina</i>	13
1.7.3. <i>Farmacéutica</i>	14
1.7.4. <i>Alimentación</i>	14
1.7.5. <i>Agricultura</i>	14
1.7.6. <i>Cosmética</i>	14
2. CEMENTO.....	15
2.1. Definición.....	15
2.2. Obtención	15
2.2.1. <i>Extracción y preparación de materias primas</i>	15
2.2.2. <i>Homogeneización</i>	15
2.2.3. <i>Cocción</i>	16
2.2.4. <i>Molienda</i>	16

2.3. Tipos de cemento	17
2.3.1. <i>Según su composición química</i>	17
2.3.2. <i>Según las exigencias mecánicas y físicas</i>	19
2.3.3. <i>Según las características especiales más importantes</i>	19
2.4. Composición química	20
2.5. Hidratación	20
2.5.1. <i>Silicato tricálcico</i>	21
2.5.2. <i>Silicato dicálcico</i>	21
2.5.3. <i>Aluminato tricálcico</i>	22
2.5.4. <i>Ferroaluminato tetracálcico</i>	22
2.5.5. <i>Yeso</i>	22
2.6. Fraguado y endurecimiento	23
3. MORTEROS DE CEMENTO	24
3.1. Definición.....	24
3.2. Clasificación	24
3.2.1. <i>Clasificación por concepto</i>	24
3.2.2. <i>Clasificación por sistema de fabricación</i>	24
3.2.3. <i>Clasificación por la función</i>	25
3.2.4. <i>Clasificación por la naturaleza del aglomerante</i>	25
3.2.5. <i>Clasificación por propiedades y/o campo de aplicación</i>	25
3.3. Componentes	26
3.3.1. <i>Ligante</i>	26
3.3.2. <i>Árido</i>	27
3.3.3. <i>Agua</i>	29
3.3.4. <i>Aditivos</i>	30
3.4. Proporciones de mezcla.....	32
3.4.1. <i>Proporción conglomerante/árido</i>	32
3.4.2. <i>Proporción agua/conglomerante</i>	33
3.4.3. <i>Proporción del aditivo</i>	33
3.5. Propiedades	33
3.5.1. <i>Estado fresco</i>	34
3.5.2. <i>Estado endurecido</i>	35

3.6.1 <i>Ensayos de lixiviación</i>	38
BIBLIOGRAFÍA.....	41
OBJETIVOS.....	49
MATERIAL Y MÉTODOS.....	53
1. CARACTERIZACIÓN DEL QUITOSANO Y SUS DERIVADOS Y ESTUDIOS DE COMPLEJACIÓN	55
1.1. Síntesis de derivados	55
1.1.1. <i>Hidroxiopropilquitosano</i>	55
1.1.2. <i>Hidroxiethylquitosano</i>	55
1.1.3. <i>Carboximetilquitosano</i>	55
1.2. Caracterización	56
1.2.1. <i>Espectroscopía IR</i>	56
1.2.2. <i>Porcentaje de humedad</i>	56
1.2.3. <i>Cantidad de cenizas</i>	56
1.2.4. <i>Determinación del grado de desacetilación</i>	57
1.2.5. <i>Determinación del peso molecular</i>	59
1.3. Evaluación del grado de complejación con metales (voltamperometría) .	61
2. PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE LAS MEZCLAS CON CEMENTO	63
2.1. Materiales	63
2.1.1. <i>Cemento</i>	63
2.1.2. <i>Árido</i>	63
2.1.3. <i>Agua</i>	63
2.1.4. <i>Aditivos</i>	63
2.1.5. <i>Metales pesados</i>	64
2.2. Dosificación.....	65
2.3. Mezla y amasado	65
2.4. Ensayos del mortero fresco.....	66
2.4.1. <i>Determinación de la consistencia (mesa de sacudidas)</i>	66
2.4.2. <i>Determinación de la capacidad de retención de agua</i>	67
2.4.3. <i>Determinación del periodo de trabajabilidad</i>	68

2.4.4. Evolución del extendido sobre ladrillo.....	68
2.5. Estudio de las pastas de cemento en disolución.....	68
2.5.1. Estudio de la hidratación del cemento mediante conductividad.....	68
2.5.2. Estudio de la hidratación del cemento mediante análisis termogravimétrico.....	69
2.5.3. Determinación del tamaño de partícula	69
2.5.4. Determinación del potencial zeta (carga superficial)	70
2.5.5. Microscopía óptica.....	70
2.5.6. Microscopía de transmisión electrónica (TEM).....	70
2.6. Ensayos del mortero endurecido	71
2.6.1. Determinación de las resistencias mecánicas (flexión y compresión).....	71
2.6.2. Determinación de la densidad y la retracción.....	73
2.6.3. Estudio de la estructura porosa	73
2.7. Evaluación de la lixiviación.....	74
2.7.1. Análisis de la concentración de Cr, Pb y Zn en las fracciones lixiviadas	75
2.7.2. Tratamientos de datos.....	76
BIBLIOGRAFÍA	79
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	81
1. CAPÍTULO 1: Studies on Chitosan as an admixture for cement-based materials: assessment of its viscosity enhancing effect and complexing ability for heavy metals	83
2. CAPÍTULO 2: Effect of the addition of chitosan ethers on the fresh state properties of cement mortars.....	97
3. CAPÍTULO 3: Interaction of carboxymethylchitosan and heavy metals in cement media	127
4. CAPÍTULO 4: Effect of the addition of chitosan polymers on heavy metal-bearing mortars.....	151
DISCUSIÓN GENERAL.....	175
1. CARACTERIZACIÓN DEL QUITOSANO Y SUS DERIVADOS. ESTUDIOS DE COMPLEJACIÓN	177

1.1. Selección de los polímeros.....	177
1.2. Caracterización de los polímeros	178
1.3. Estudios de complejación del quitosano	179
1.3.1. <i>Estudio electroquímico de Pb, Cd y Zn</i>	180
1.3.2. <i>Estudio electroquímico del Cu</i>	182
1.3.3. <i>Estudio electroquímico de Cr y Mo</i>	183
1.3.4. <i>Consideraciones finales</i>	184
1.4. Estudio voltamperométrico de carboximetilquitosano	185
2. MORTEROS DE CEMENTO CON POLÍMERO	188
2.1. Estado fresco y mecanismos propuestos.....	188
2.2. Estado endurecido	192
3. MORTEROS CON INCORPORACIÓN DE METALES	194
3.1. Estado fresco	194
3.2. Estado endurecido	196
4. ESTUDIOS DE LIXIVIACIÓN METÁLICA EN MORTEROS DE CEMENTO ...	200
BIBLIOGRAFÍA	206
CONCLUSIONES	209

INTRODUCCIÓN

1. QUITOSANO

1.1. INTRODUCCIÓN

En el año 1811, Braconnot, en su trabajo con hongos superiores, identificó y aisló una sustancia que denominó *fungina*. Años más tarde, Odier nombró a este polímero como se le conoce actualmente, *quitina*, cuyo término original en griego adopta el significado de cubierta o envoltura (Lárez, 2003).

Este polisacárido es el segundo más abundante en la naturaleza después de la celulosa. Se encuentra formando parte del exoesqueleto de insectos y crustáceos, las cutículas de artrópodos, la pared celular y extracelular de hongos, levaduras y algas y en diversos microorganismos (Domard y Domard, 2001). Su estructura es muy similar a la de la celulosa, con la excepción del carbono 2, que en el caso de la quitina contiene un grupo acetamida en vez del grupo hidroxilo que contiene la celulosa (Figura 1). Es un polímero completamente insoluble en agua, medio ácido o disolventes orgánicos, por lo que su uso y aplicaciones son muy restringidos.

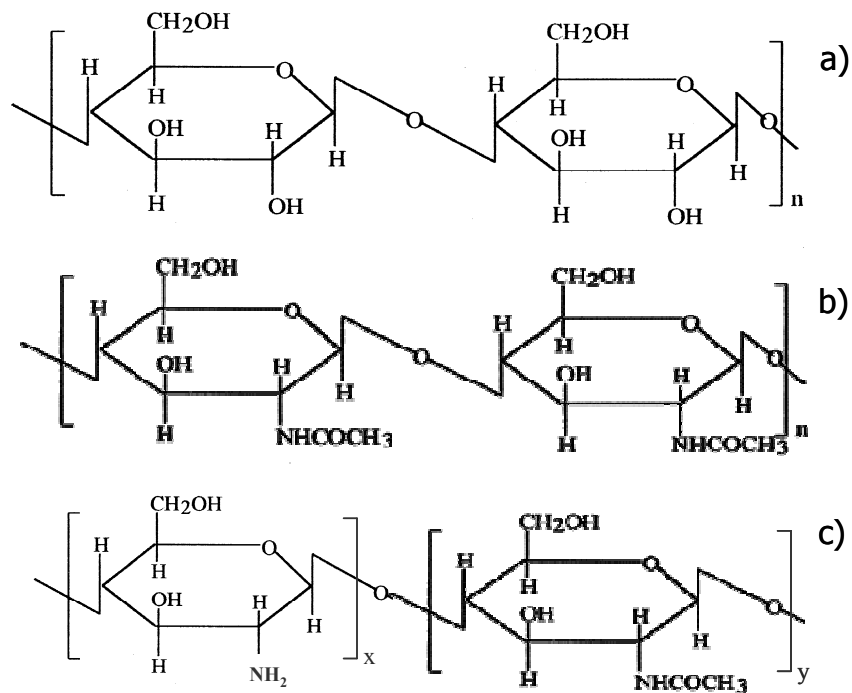


Figura 1: Estructura de a) celulosa, b) quitina y c) quitosano (adaptada de Ravi Kumar, 2000).

En 1859, Rouget descubrió que el tratamiento de la quitina con hidróxido potásico caliente proporciona un producto soluble en disolventes orgánicos al que denominó *quitina modificada*. Posteriormente, Hoppe-Seyler calificaría este producto con el apelativo de *quitosano*. Bajo este término se engloban todos los copolímeros formados por distintas proporciones de $\beta(1-4)2$ -acetamido-2-desoxi-D-glucosa (acetilglucosamina) y $\beta(1-4)2$ -amino-2-desoxi-D-glucosa (glucosamina). La presencia de grupos amino en la cadena de este polímero convierte al quitosano en un producto altamente versátil y con gran variedad de propiedades, por lo que en las últimas décadas las investigaciones y patentes en torno a este producto han sido numerosas y están en constante desarrollo.

1.2. OBTENCIÓN

Se estima que la producción mundial de desechos que contienen quitina es de 1.440.000 toneladas por año, de los que se obtienen aproximadamente 25.000 toneladas del polímero, según un estudio realizado por la Sociedad Asiática de la Quitina. Esta cifra excede la demanda de quitosano, que resulta de unas 10.000 toneladas al año. Por tanto, la abundancia de este polímero incrementa notablemente su interés. El mercado mundial de quitina y quitosano está liderado por Estados Unidos y Japón, como puede observarse en la Figura 2.

Asimismo, dada su escasez en estado natural, el principal método de obtención del quitosano es la desacetilación de la quitina. Para ello, la quitina se somete a un medio alcalino concentrado a temperaturas superiores a 90°C, produciéndose la reacción de desacetilación. Esta reacción consiste en la pérdida del grupo acetilo del carbono 2, quedando en su lugar el grupo amino libre (Figura 3) (Domard y Domard, 2001; Ravi Kumar, 2000).

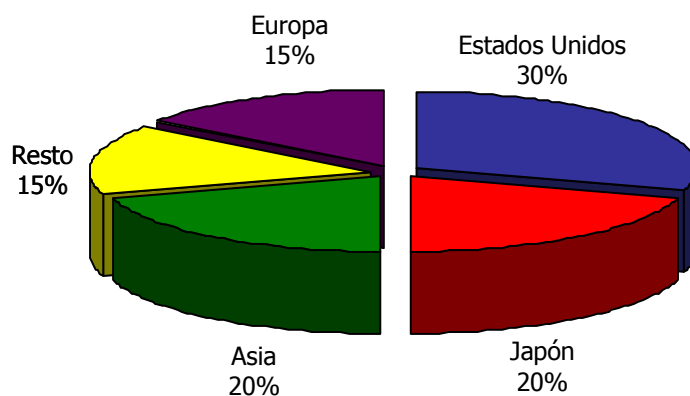


Figura 2: Distribución del mercado mundial de quitina y quitosano.

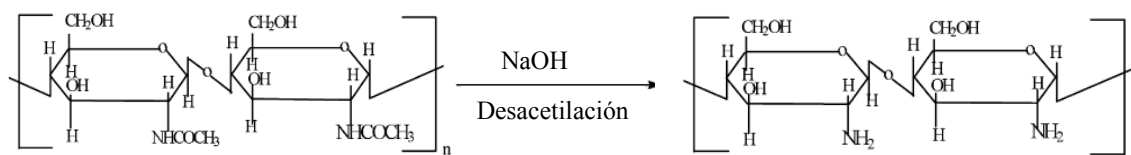


Figura 3: Esquema de síntesis del quitosano (adaptada de Ravi Kumar, 2000).

Las condiciones bajo las que se lleva a cabo la reacción determinan tanto el grado de desacetilación como la longitud de las cadenas del polímero. Así, la desacetilación puede ser de dos tipos:

- *Heterogénea:* presenta secuencias de N-acetilglucosamina en bloques de más de tres residuos. La reacción ocurre únicamente en las regiones amorfas del polímero (Aiba, 1993).
- *Homogénea:* la distribución de los monómeros acetilados y desacetilados ocurre de forma aleatoria (estadística de Bernouilli) pero uniforme a lo largo de la cadena del polímero. Normalmente se emplean temperaturas más bajas y tiempos de reacción más largos que en la desacetilación heterogénea, de modo que la modificación a lo largo de la cadena se produce de forma uniforme (Varum y col., 1996).

La proporción de glucosamina respecto al total de monómeros establece el grado de desacetilación del quitosano obtenido (*Degree of Deacetylation, DDA*).

1.3. ESTRUCTURA

En estado sólido, el quitosano es un polímero semicristalino del que se han identificado cuatro polimorfos. De ellos, tres formas son hidratadas y una anhidra (Uragami y Tokura, 2006; Ogawa y col., 2004). Aunque su conformación molecular es esencialmente la misma, se diferencian en el modo en que las cadenas de quitosano se empaquetan en la celda unidad, así como en el número de moléculas de agua insertadas en dichas celdas.

En la forma hidratada más común, identificada como forma tendón, cuatro cadenas de quitosano y ocho moléculas de agua forman una celda unitaria ortorrómbica. Cada cadena de quitosano forma una capa de doble hélice, es decir, una estructura en forma de zigzag estabilizada por puentes de hidrógeno (Figura 4).

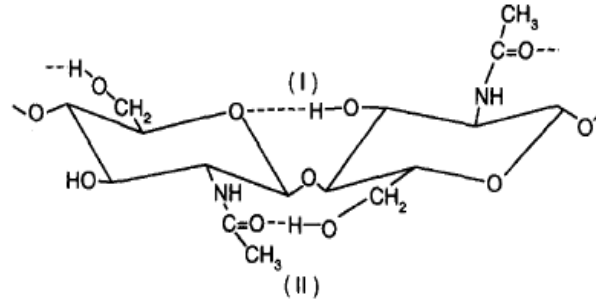


Figura 4: Puentes de hidrógeno presentes en el quitosano (Taghizadeh y Davari, 2006).

Las distintas cadenas de quitosano se colocan de forma antiparalela en forma de capas unidas por enlaces de hidrógeno entre un nitrógeno de una cadena y un oxígeno de la siguiente. Las moléculas de agua se sitúan entre las distintas hojas de quitosano estabilizando así la estructura (Figura 5) (Uragami y Tokura, 2006). Los puentes de hidrógeno formados proporcionan rigidez a las moléculas. En disolución, esta rigidez disminuye al aumentar el grado de desacetilación debido a que los átomos de nitrógeno protonados son incapaces de formar dichos puentes.

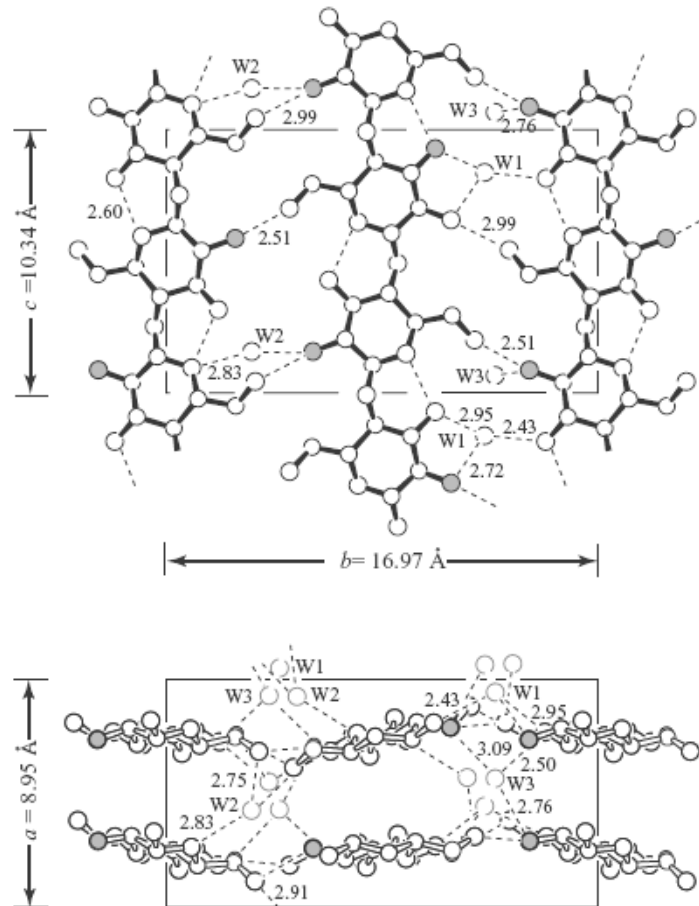


Figura 5: Estructura tipo tendón del quitosano desde dos perspectivas (Uragami y Tokura, 2006).

1.4. PROPIEDADES

El quitosano es un polímero con gran interés debido a sus características: es inocuo, biocompatible, biodegradable, resistente al fuego, capaz de formar películas, etc. Las principales propiedades varían en función de su grado de desacetilación y el tamaño de su cadena (Pastor de Abram, 2004).

Su solubilidad es clave para las potenciales aplicaciones del polímero. Los parámetros más influyentes son el grado de desacetilación y el peso molecular (Hamdine y col., 2005). Con grados de desacetilación superiores al 40%, el polímero es soluble en disoluciones ácidas débiles, ya que se produce la protonación de los grupos amino de los monómeros de glucosamina, contribuyendo a la ruptura de los puentes de hidrógeno. De este modo, la solubilización tiene lugar cuando el balance entre las interacciones solvente/polímero y polímero/polímero es favorable. El quitosano es soluble en disolución acuosa neutra en el caso de que su DDA sea cercano al 50% (Domard y Domard, 2001). Sin embargo, cuando el DDA adquiere valores inferiores al 40% el polímero se asemeja más a la quitina y se vuelve completamente insoluble en agua. Esto se debe a los numerosos puentes de hidrógeno que se forman así como a las interacciones hidrofóbicas causadas por los metilos del grupo acetamida y los grupos $-CH$ y $-CH_2$ de los anillos glucosídicos.

El peso molecular también juega un papel importante en la solubilidad del quitosano, dado que una mayor longitud de la cadena de polímero incrementa la posibilidad de formación de puentes de hidrógeno entre distintas cadenas disminuyendo su solubilidad. Por otro lado, cabe destacar que el quitosano es soluble en múltiples disolventes orgánicos como los ácidos acético, fórmico, láctico y oxálico (Pillai y col., 2009).

La capacidad del quitosano para formar complejos con iones metálicos es una de las propiedades más destacables de este polímero (Roberts, 1992; Trimukhe y Varma, 2008 a y b; Wan Ngah y col., 2011). Los grupos amino, mediante enlaces dativos, son los principales sitios de interacción con los metales, si bien los grupos hidroxilo también pueden participar en este vínculo (Verbych y col., 2005). La capacidad de interacción entre quitosano y los metales varía con el grado de desacetilación, el número de grupos amino y el peso molecular del polímero. Por otro lado, las características de la disolución en la que se realiza la complejación (pH, proporción entre ligando y metal, temperatura) también influyen determinadamente en la complejación (Guibal, 2004).

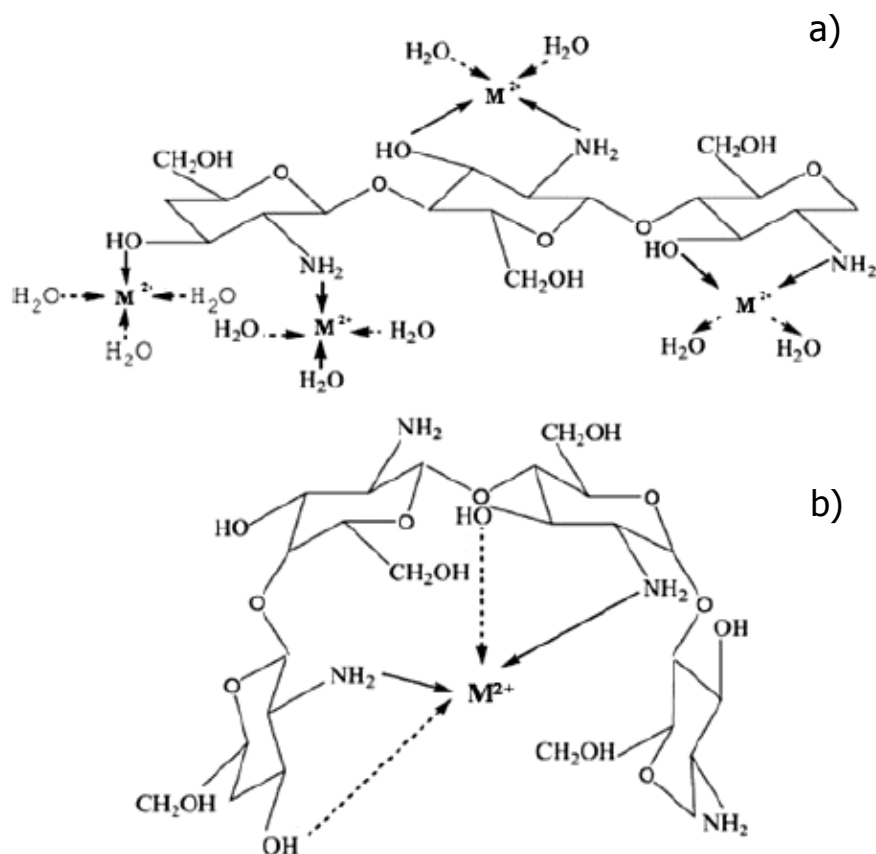


Figura 6: Modelos de complejación de metales tipo a) colgante y b) puente (adaptado de Wang y col., 2004).

No se ha llegado a elucidar completamente el mecanismo mediante el cual el ión metálico se une al polímero. La bibliografía propone distintos mecanismos como pueden ser la quelación, la adsorción o el intercambio iónico (Vold y col., 2003).

Existen dos modelos principales para describir la unión entre el quitosano y los metales. El primero es el denominado *modelo colgante*, en el que el metal están unido a un único grupo amino de la cadena de polímero (Ogawa y Oka, 1993). En el otro modelo se hace referencia a una unión tipo *puente* en la que el metal se coordina con varios átomos de nitrógeno ya sea de una o de varias cadenas de polímero (Schlick, 1985). Representaciones de ambos modelos se observan en la Figura 6.

1.5. CARACTERIZACIÓN

Dependiendo de diversos factores como la procedencia de la quitina de partida o el método de síntesis, la obtención de los polímeros es muy diferente, por lo que su caracterización es esencial. Los principales parámetros y técnicas de caracterización

utilizadas se resumen a continuación, siendo el grado de desacetilación y el peso molecular las propiedades más significativas.

1.5.1. Grado de desacetilación

1.5.1.1. Potenciometría

Consiste en la disolución del quitosano en una cantidad exactamente conocida de HCl y su posterior valoración con NaOH. Se obtiene una curva potenciométrica del pH frente al volumen de NaOH añadido con dos puntos de inflexión. El grado de desacetilación se calcula a partir de la diferencia de volumen entre ambos puntos, ya que corresponde a la cantidad de HCl utilizado para la protonación de grupos amino (Jiang y col., 2003).

1.5.1.2. Espectrofotometría ultravioleta

Se basa en el hecho de que la primera derivada de los espectros de disoluciones de distinta concentración de ácido acético se cruzan en un punto común a unos 200 nm. Se realiza una curva de calibrado con la 1ª derivada en ese punto de patrones de N-acetilglucosamina. El grado de desacetilación se obtiene al sustituir el valor de la 1ª derivada de las muestras en dicha recta (Muzzarelli y Rocchetti, 1985).

1.5.1.3. Análisis elemental

El grado de desacetilación se obtiene a partir de la relación C/N del polímero. Esta relación varía entre 5,145 para quitosanos totalmente desacetilados y 6,861 en el caso de su completa acetilación (Kasaai y col., 2003).

1.5.1.4. Resonancia Magnética Nuclear

El grado de desacetilación se puede calcular mediante RMN de ^1H y de ^{13}C . En el caso ^{13}C -RMN se comparan las señales del grupo metilo y de los carbonos glicosídicos. Para ^1H -RMN, el cálculo se realiza a partir de la integral de pico del hidrógeno 1 del monómero acetilado y la integral del hidrógeno 1 del monómero desacetilado (Lavertu y col., 2003).

1.5.1.5. Espectroscopía infrarroja

Este método consiste en la realización de un barrido y la posterior relación de las absorbancias de dos bandas concretas, 1320 cm^{-1} y 1420 cm^{-1} (Brugnerotto y col., 2001).

1.5.2. Peso molecular

1.5.2.1. Viscosimetría

Se basa en relacionar la viscosidad intrínseca con el peso molecular a través de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada. No se trata de una técnica absoluta, de modo que requiere la determinación experimental de constantes correlacionando valores de viscosidad con valores de peso molecular medidos por una técnica absoluta (Roberts y Domszy, 1982).

1.5.2.2. Dispersión de luz

Permite la determinación directa del peso molecular a partir de disoluciones con concentraciones crecientes de quitosano. Además, también se emplea para el cálculo de las constantes de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada (Kasaai y col., 2000; Tsaih y Chen, 1999).

1.5.3. Otros parámetros

1.5.3.1. Cristalinidad

La determinación de la cristalinidad del quitosano se realiza mediante difracción de rayos X (Ogawa y col., 2004; Lertworasirikul y col., 2004).

1.5.3.2. Humedad

El porcentaje de humedad se calcula mediante gravimetría. Su determinación resulta necesaria ya que la mayoría de muestras de quitosano exhiben humedad (Pastor de Abram, 2004).

1.5.3.3. Porcentaje de cenizas

Evalúa la cantidad de componentes inorgánicos que contiene el quitosano y es un parámetro importante para determinadas aplicaciones. Al igual que la cantidad de humedad se calcula por gravimetría (Pastor de Abram, 2004).

1.6. MODIFICACIONES QUÍMICAS Y DERIVADOS

La obtención de derivados de quitosano conlleva reacciones que implican sustituciones en el grupo $-NH_2$ y/o sustituciones en los grupos $-OH$. Algunas de las más interesantes se detallan a continuación (Rinaudo, 2006).

1.6.1. Carboximetilación

Se obtiene uno de los derivados de quitosano más estudiado ya que se trata de un polímero anfótero. Variando el grado de sustitución se obtienen polímeros solubles a diferentes valores de pH. La carboximetilación selectiva en el O-3, O-6 o en el N-2 se consigue mediante el control de las condiciones de reacción (Figura 7).

1.6.2. Hidroxialquilación

La obtención de hidroxialquilquitosanos se lleva a cabo haciendo reaccionar al quitosano con epóxidos, obteniéndose O-hidroxialquil, N-hidroxialquil derivados o una mezcla de ambos (Figura 8).

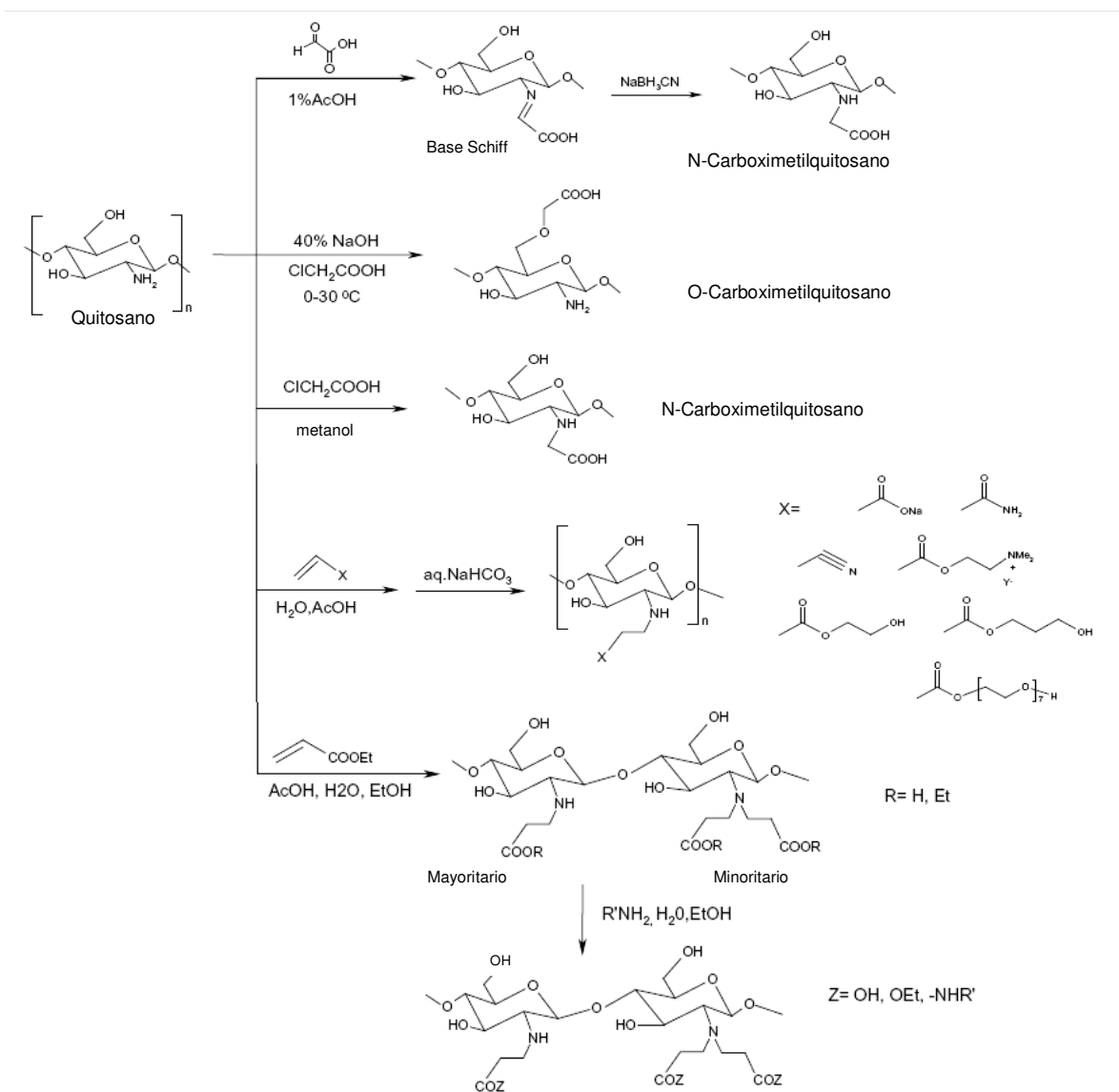


Figura 7: Rutas de carboxilación del quitosano (adaptada de Mourya e Inamdar, 2008).

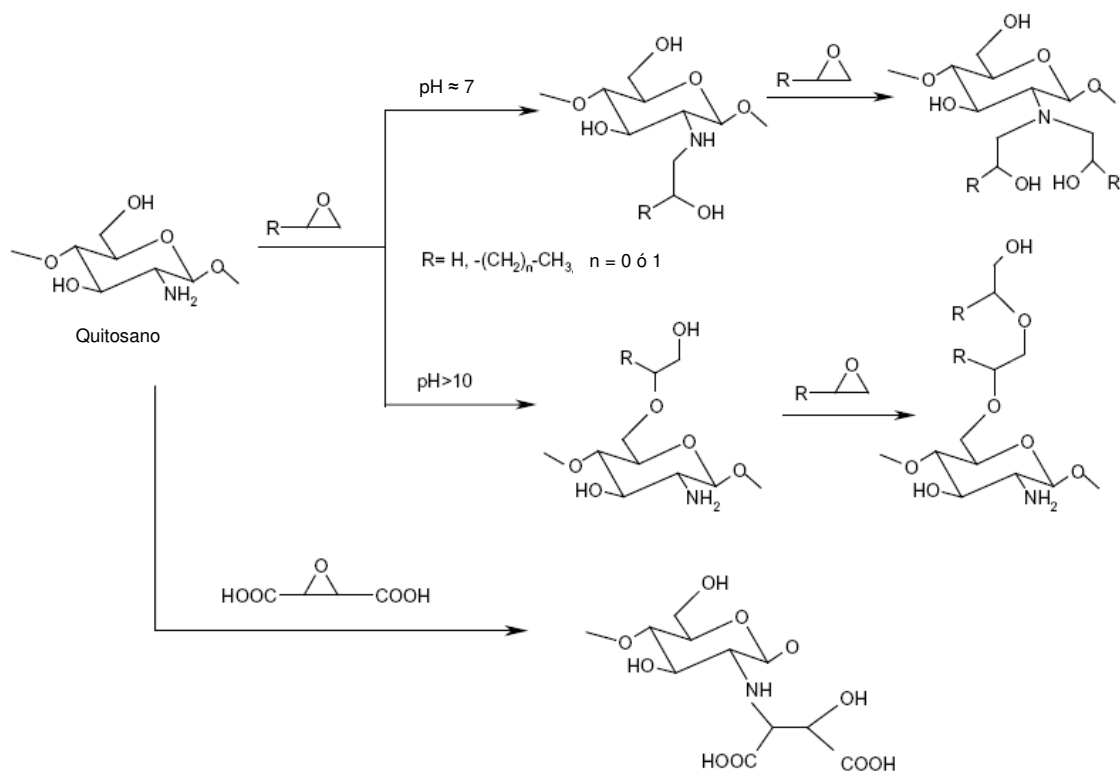


Figura 8: Alquilación del quitosano (adaptada de Mourya e Inamdar, 2008).

1.6.3. Tosilación

La introducción en la cadena de quitosano de grupos tosilato (toluenosulfonilo) consigue un derivado altamente soluble. Si dicha sustitución es inferior al 30% el derivado es parcialmente soluble en agua, mientras que si es mayor del 40% se vuelve hidrofóbico.

1.6.4. Fosforilación

Al hacer reaccionar al quitosano con pentóxido de fósforo en ácido metilsulfónico a 0°C se obtiene un producto fosfatado que precipita en éter y es soluble en agua.

1.6.5. Formación de sales cuaternarias

Los grupos amino del quitosano se pueden cuaternizar haciendo reaccionar al polímero con yoduro de metilo en medio alcalino. Sin embargo, una metilación exhaustiva llegaría a producir O-metilación de modo que la solubilidad del polímero quedaría reducida (Figura 9).

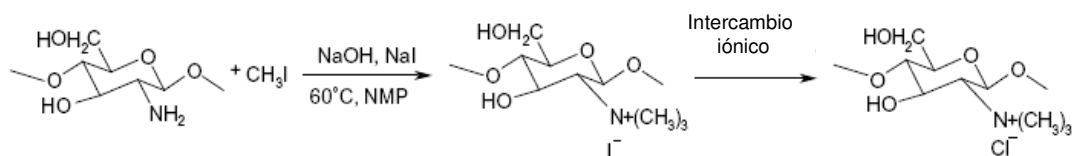


Figura 9: Formación de sales cuaternarias (adaptada de Mourya e Inamdar, 2008).

1.7. APLICACIONES

Las aplicaciones del quitosano y sus derivados son enormemente diversas, engloban gran variedad de campos y están en constante evolución, debido tanto a sus propiedades funcionales como químico-físicas.

1.7.1. Tratamiento de aguas residuales

La presencia de metales pesados en aguas residuales representa un riesgo potencial para el medio ambiente y los seres vivos debido a su toxicidad a partir de determinadas concentraciones. Por ello, en los últimos años se han dedicado numerosos esfuerzos a la búsqueda de nuevos sorbentes para la eliminación de todo tipo de contaminantes (Babel y col., 2003; Bailey y col., 1999; Farag y col., 2009). La capacidad para complejar iones del quitosano así como su bajo coste como sorbente hace que sea de gran utilidad en el tratamiento de aguas residuales (Paulino y col., 2008; Zeng y col., 2008). Del mismo modo, su carácter catiónico y quelante, sus propiedades de elevada estabilidad, resistencia a la humedad y su capacidad para disolverse en ácidos diluidos son favorables para esta aplicación.

1.7.2. Biomedicina

El interés del quitosano en el campo biomédico se centra principalmente en su biocompatibilidad y su ausencia de toxicidad, además de su biodegradabilidad. Por ello, entre sus aplicaciones destacan el uso para la regeneración y reparación de tejidos (por ejemplo, en cementos para la reparación y soldado de huesos o en incorporación de prótesis) así como en la preparación de apósitos (Pan y col., 2006; Chang y col., 2001; Liu y col., 2006). Esta última aplicación es consecuencia de las propiedades hemostáticas, antifúngicas, bacteriostáticas y permeabilidad al oxígeno así como a su contribución en la aceleración de la curación de las heridas (Cho y col., 1999; Mizuno y col., 2003).

1.7.3. Farmacéutica

Una de las aplicaciones más interesantes en el ámbito farmacéutico es su uso como excipiente en la liberación controlada de fármacos (Hou y col., 1985; Miyakazi y col., 1981). Este uso se ve favorecido debido a su nula toxicidad y a su carácter reabsorbible y antiulcerante, además de su capacidad para formar geles a pH ácido.

1.7.4. Alimentación

El quitosano se emplea para la preservación de alimentos (Dong y col. 2004; Zhang y Quantick, 1997). También se utiliza para recuperar sólidos suspendidos en residuos de industrias alimentarias o para eliminar sustancias ácidas o colorantes en zumos. Por último, resulta también útil como emulsionante (Schulz y col., 1998). En definitiva, el quitosano adquiere gran interés en este campo debido principalmente a su utilidad como conservante y antioxidante, ya que retarda las reacciones de pardeamiento enzimático y autoxidación, aunque también puede promover el pardeamiento no enzimático.

1.7.5. Agricultura

Su uso se focaliza en la mejora del rendimiento agrario. Su aplicación para el recubrimiento de semillas conlleva una mejora en la germinación (Bhaskara y col., 1999). Asimismo, debido a su actividad antimicrobiana, se emplea para proteger los productos agrícolas (Devlieghere y col., 2004; El-Ghaouth y col., 1991). Su carácter biocida permite un uso adicional en la inhibición del oscurecimiento de tubérculos y frutos (Waliszewski y col., 2002).

1.7.6. Cosmética

Este polímero es compatible con cremas, lociones y champús debido a su alta capacidad de disolución en ácidos orgánicos. En cremas, tiene gran compatibilidad con la piel y actúa como barrera física preservándola de los efectos de la deshidratación y la radiación ultravioleta (Yenilmez y col., 2010; Harris y col., 2010). En acondicionadores y champús, forma una película con las proteínas estable en presencia de elevada humedad y, además, produce menor electricidad estática durante el cepillado que otros fijadores usados para el cabello.

2. CEMENTO

2.1. DEFINICIÓN

Se definen como cementos los conglomerantes hidráulicos que, convenientemente amasados con agua, forman pastas que fraguan y endurecen a causa de las reacciones de hidrólisis e hidratación de sus constituyentes, dando lugar a productos hidratados mecánicamente resistentes y estables tanto al aire como al agua. Las materias primas utilizadas son, básicamente, caliza, arcilla y yeso. Habitualmente están compuestos principalmente por silicatos y aluminatos (Arandigoyen, 2006).

2.2. OBTENCIÓN

La fabricación del cemento (Figura 10) consiste en un procesado de minerales que se divide en tres etapas detalladas a continuación (Lea, 1970).

2.2.1. Extracción y preparación de materias primas

Las materias primas, ya sean caliza, marga, pizarra o grava, se extraen de canteras y son fragmentadas hasta la obtención de un tamaño de partícula aproximado de 50 mm. Además de las materias primas básicas mencionadas, se pueden utilizar de forma minoritaria otros productos que proporcionan aluminio, calcio, hierro o silicio. Estos materiales pueden ser arena, cenizas, cascarilla o escoria, entre otros, utilizándose para un ajuste preciso de la composición química del llamado *crudo*. La proporción seleccionada de estos elementos se introduce de forma conjunta en molinos de molienda. El material saliente de estos molinos se denomina *harina de crudo* y se almacena en silos sellados.

2.2.2. Homogeneización

La etapa de homogeneización se realiza por vía húmeda o seca, dependiendo del uso de corrientes de agua o aire para mezclar los materiales, respectivamente. En el proceso húmedo la mezcla de materia prima se bombea a balsas de homogeneización. En el proceso seco, la materia prima se homogeneiza introduciendo aire a presión a través del fondo del silo. Este último proceso permite un control químico más eficaz y menor consumo energético al no tener que eliminar el agua añadida. Sin embargo, la homogeneización por vía húmeda resulta más eficiente.

2.2.3. Cocción

El material homogeneizado sufre un calentamiento progresivo hasta 1000°C en un intercambiador de calor. Durante este periodo el crudo sufre varios procesos: en primer lugar ocurre el secado, después la deshidratación y por último la descarbonatación. La etapa de calentamiento consiste en un intercambio de calor entre los gases ascendentes procedentes de la combustión del horno y la materia cruda que recorre el intercambiador en sentido descendente.

A continuación la materia entra en el horno donde se alcanzan temperaturas de hasta 2.000°C. Este horno consiste en un tubo de entre 45 a 60 metros de longitud y 3 a 5 metros de diámetro que gira a menos de 3 rpm. Dentro de este dispositivo el crudo alcanza temperaturas de hasta 1.450°C para la correcta formación de los componentes responsables de las propiedades mecánicas de los cementos. El material granulado que se produce en este horno recibe el nombre de *clinker* y su composición típica se adjunta en la Tabla 1. Para conseguir la estabilización de los componentes formados y la congelación de su estructura cristalina, el clinker se enfría por debajo de los 120°C.

2.2.4. Molienda

Los componentes del cemento fabricado se almacenan en zonas separadas, se dosifican según el tipo de cemento deseado y posteriormente se añaden de manera conjunta y continuada al molino del cemento. Los componentes individuales del cemento son: clinker, componentes mayoritarios (caliza, cenizas volantes, escorias de altos hornos, humo de sílice y puzolana), componentes minoritarios y reguladores de fraguado. En el proceso de molienda los componentes se muelen y mezclan, haciendo pasar el material por separadores. Cuando el cemento posee las características físico-químicas requeridas se almacena en silos estancos.

Tabla 1: Composición del clinker.

Compuesto	Cantidad (%)
CaO	64
SiO ₂	20
Al ₂ O ₃	6
Fe ₂ O ₃	3
Otros elementos	7

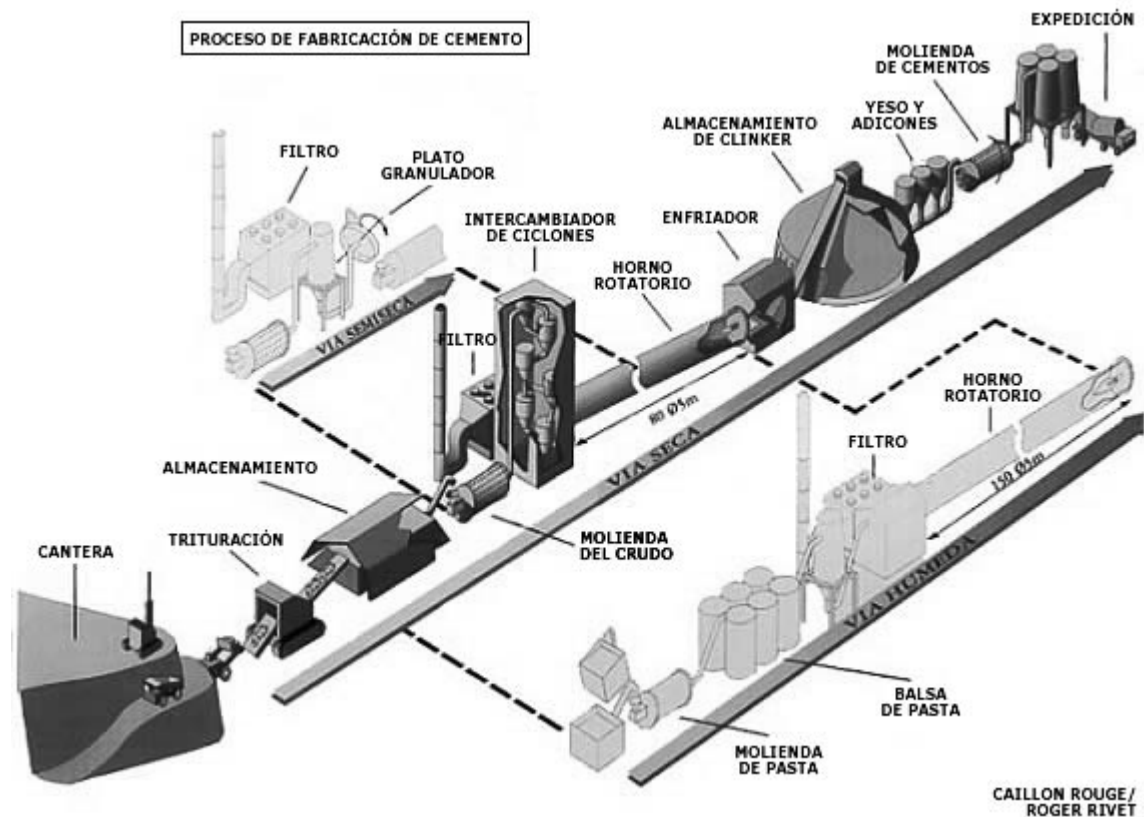


Figura 10: Esquema de la obtención del cemento (imagen obtenida de recurso electrónico www.cementosdeandalucia.org).

2.3. TIPOS DE CEMENTO

Existen varias clasificaciones de los cementos atendiendo a distintos factores como la composición química, las exigencias mecánicas y físicas o las características especiales más importantes. La normativa UNE 197-1:2000 clasifica los cementos y asegura la calidad de sus especificaciones.

2.3.1. Según su composición química

- *Cemento Portland:* producto hidráulico obtenido mediante la pulverización de una mezcla de clinker y sulfato de calcio con agua (yeso hidratado).
- *Cemento siderúrgico:* producto que se obtiene de la mezcla de clinker, escoria básica granulada de altos horno y yeso. Si contiene menos de 30% de escoria básica se denomina cemento portland siderúrgico.
- *Cemento puzolánico:* producto obtenido de la molienda de clinker, puzolana (material sílico-aluminoso) y yeso.

Tabla 2: Tipos de cemento y composiciones según la norma UNE 197-1:2000

Tipos	Designación de los productos		Composición (proporción en masa ¹⁾)										
			Componentes principales										Componentes Minoritarios
			Clinker	Escoria alto horno	Humo de Sílice	Puzolanas		Cenizas volantes		Esquistos	Caliza		
K	S	D ²⁾	Naturales	Calcínadas	Silíceas	Calcáreas	Calcínados	L	LL	ADIC			
CEM I	Cemento Portland	CEM I	95 - 100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5
	Cemento Portland con escoria	CEM II / A-S CEM II / B-S	80 - 94 65 - 79	6 - 20 21 - 35	-	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5 0 - 5
	Cemento Portland con humo de sílice	CEM II / A-D	90 - 94	-	6 - 10	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5
		CEM II / A-P	80 - 94	-	-	6 - 20	-	-	-	-	-	-	0 - 5
	Cemento Portland con puzolana	CEM II / B-P CEM II / A-Q CEM II / B-Q	65 - 79 80 - 94 65 - 79	-	-	21 - 35	-	6 - 20 21 - 35	-	-	-	-	0 - 5 0 - 5 0 - 5
		CEM II / A-V	80 - 94	-	-	-	-	6 - 20	-	-	-	-	0 - 5
	CEM II	Cemento Portland con ceniza volante	CEM II / B-V CEM II / A-W CEM II / B-W	65 - 79 80 - 94 65 - 79	-	-	-	-	21 - 35	6 - 20 21 - 35	-	-	-
	Cemento Portland con esquivo calcinado	CEM II / A-T CEM II / B-T	80 - 94 65 - 79	-	-	-	-	-	6 - 20 21 - 35	-	-	-	0 - 5 0 - 5
	Cemento Portland con caliza	CEM II / A-L CEM II / B-L CEM II / A-LL CEM II / B-L	80 - 94 65 - 79 80 - 94 65 - 79	-	-	-	-	-	-	6 - 20 21 - 35	-	6 - 20 21 - 35	0 - 5 0 - 5 0 - 5 0 - 5
	Cemento Portland mixto ³⁾	CEM II / A-M CEM II / B-M	80 - 94 65 - 79	-	-	-	-	6 - 20 21 - 35	-	-	-	-	0 - 5
CEM III	Cemento con escorias de horno alto	CEM III / A CEM III / B CEM III / C	35 - 64 20 - 34 5 - 19	36 - 65 66 - 80 81 - 95	-	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5 0 - 5 0 - 5
	CEM IV	Cemento puzolánico ³⁾	CEM IV / A CEM IV / B	65 - 89 45 - 64	-	-	11 - 35 36 - 55	-	-	-	-	-	0 - 5 0 - 5
		CEM V	Cemento compuesto ³⁾	CEM V / A CEM V / B	40 - 64 40 - 64	18 - 30 31 - 50	-	-	18 - 30 31 - 50	-	-	-	-

¹⁾ Los valores de la tabla se refieren a la suma de los componentes principales y minoritarios²⁾ El porcentaje de humo de sílice está limitado al 10%³⁾ En cementos Portland mixtos CEM II / A-M y CEM II / B-M, en cementos puzolánicos CEM IV / A y CEM IV / B y en cementos compuestos CEM V/A y CEM V/B los componentes principales además del clinker deben ser declarados en la asignación del cemento.

- *Cemento aluminico*: producto que se obtiene por molienda de un clinker obtenido por calcinación de la bauxita (óxido de aluminio) con calcita.

En el caso de que los componentes característicos de estos cementos estén presentes en cantidades pequeñas, no determinan el tipo de cemento sino que se consideran aditivos. La clasificación de los cementos según la norma indicada se detalla en la Tabla 2.

2.3.2. Según las exigencias mecánicas y físicas

La clasificación de los cementos en función de las exigencias mecánicas y físicas se adjunta en la Tabla 3 (UNE 80301:1996 y UNE 80303:1996).

2.3.3. Según las características especiales más importantes

Las normas relacionadas proporcionan los requisitos y características principales en relación a los cementos especiales:

- Cementos resistentes a los sulfatos (UNE 80303-1:2001).
- Cementos resistentes al agua de mar (UNE 80303-2:2001).
- Cementos de bajo calor de hidratación (UNE 80303-3:2001).
- Cementos blancos (UNE 80305: 2001).
- Cementos para usos especiales (UNE 80307:2001).
- Cementos de aluminato de calcio (UNE 80310:1996).

Tabla 3: Clasificación de los cementos según las exigencias mecánicas y físicas.

Resistencia	Clase resistente	Resistencia a compresión (N·mm ⁻²)			Tiempo de principio de fraguado (min)	Expansión (mm)
		Inicial		Final		
		2 Días	7 Días	28 Días		
Media	32,5	-	≤ 16,0	≤ 32,5	≤ 60	≤ 10
	32,5 R	≤ 13,5	-	≤ 52,5		
Alta	42,5	≤ 13,5	-	≤ 42,5	≤ 45	≤ 10
	42,5 R	≤ 20,0	-	≤ 6,5		
Muy alta	52,5	≤ 20,0	-	≤ 52,5	≤ 45	
	52,5 R	≤ 30,0	-	-		

2.4. COMPOSICIÓN QUÍMICA

Los productos presentes en el clinker de cemento son principalmente cuatro y su proporción determina el tipo de cemento (Ramachandran, 1984):

- *Silicato tricálcico* (C_3S): compuesto responsable principalmente de la resistencia mecánica del cemento a corto y medio plazo (desarrolla sus resistencias principalmente en la primera semana). Es una solución sólida denominada *alita* que contiene Mg y Al.
- *Silicato dicálcico* (C_2S): compuesto que aporta resistencia mecánica a medio y largo plazo. Este compuesto existe en forma de cuatro polimorfos (α , α' , β , γ). En el caso del cemento Portland, la forma principal es la β , *belita*, que contiene además de Mg y Al, pequeñas cantidades de K_2O . En ocasiones también pueden encontrarse las formas α' o γ .
- *Aluminato tricálcico* (C_3A): compuesto que propicia mayor velocidad de fraguado, ya que se hidrata de forma muy rápida. Su presencia debe ser controlada ya que hace al cemento más susceptible al ataque de sulfatos. Para retrasar su actividad se emplea como regulador de fraguado el yeso.
- *Aluminoferrito tetracálcico* (AFC_4): compuesto que actúa como fundente en la calcinación del clinker y que favorece la hidratación de otros compuestos. Esta fase es la que confiere un color grisáceo y no se encuentra presente en todos los cementos. No tiene una composición determinada, va desde CF_2 hasta C_6A_2F .

Además de estos compuestos aparecen otros productos secundarios en menor proporción cuyas cantidades deben ser controladas con el fin de evitar expansiones o ataques de los componentes principales. De entre estos compuestos cabe destacar la cal libre, el óxido de magnesio o periclasa, y los álcalis (compuestos de sodio y magnesio).

2.5. HIDRATACIÓN

La hidratación del cemento es el conjunto de reacciones químicas que se provocan mediante la unión del cemento y agua para formar la pasta cementante. Inicialmente, estas reacciones se manifiestan mediante la aparición de una rigidez gradual de la mezcla que termina con el fraguado. Posteriormente tiene lugar el endurecimiento y la adquisición de resistencia mecánica.

Cada uno de los componentes que forman el cemento reacciona con el agua generando diversos productos hidratados cuya composición es función de las condiciones de fraguado (Lea, 1970).

Al contacto con el agua la mayoría de estos componentes forman disoluciones incongruentes, es decir, el compuesto no se disuelve estequiométricamente, sino que se disuelve una parte de éste (Arandigoyen, 2006).

2.5.1. Silicato tricálcico

Al entrar en contacto con el agua el silicato tricálcico produce la siguiente reacción:

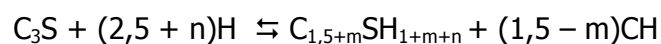


No obstante, normalmente la hidratación completa no se logra y es el óxido de calcio el que se va disolviendo en lugar de disolverse todo el compuesto. De este modo, el agua se enriquece en hidróxido de calcio y el compuesto se empobrece en este compuesto dando lugar a la reacción:



El producto resultante es un gel que se representa como C-S-H. El hidróxido de calcio precipita en forma de cristales de portlandita, de modo que con el tiempo se produce la carbonatación de este hidróxido para dar lugar a carbonato cálcico.

Por tanto, la ecuación general para cualquier edad y cantidad de agua sería (siendo H el agua y CH el $\text{Ca}(\text{OH})_2$):

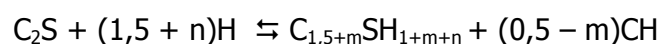


2.5.2. Silicato dicálcico

Si se considera una hidratación completa del silicato dicálcico:



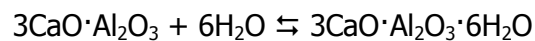
En este caso, la ecuación general aplicable para la hidratación sería:



La hidratación del silicato dicálcico es mucho más lenta que la del silicato tricálcico, aportando menos hidróxido de calcio al medio. Sin embargo, los geles producidos en esta reacción son muy similares a los obtenidos con el silicato tricálcico.

2.5.3. Aluminato tricálcico

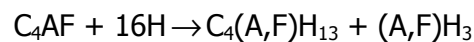
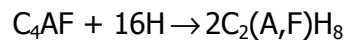
Este compuesto suele encontrarse en proporciones bajas en el cemento. La hidratación se produce rápidamente y no precipita ni hidróxido de calcio ni alúmina. La reacción es la siguiente:



El producto resultante se dispone en plano hexagonales y puede cristalizar en gran variedad de formas del sistema cúbico.

2.5.4. Ferroaluminato tetracálcico

En presencia de agua, las reacciones del ferroaluminato tetracálcico son las siguientes:



La velocidad de hidratación depende de la composición de esta fase, ya que al aumentar el contenido en Fe disminuye la velocidad de hidratación.

2.5.5. Yeso

No es una fase del clinker pero debido a sus propiedades suele estar presente como regulador del fraguado, reaccionando con los aluminatos cálcicos y evitando así el llamado fraguado relámpago del clinker con agua.

Por tanto, los productos finales de la hidratación del cemento son:

- Hidróxido de calcio
- Silicatos de calcio hidratados
- Aluminato cálcico hidratado

2.6. FRAGUADO Y ENDURECIMIENTO

Se entiende como fraguado el proceso de endurecimiento inicial que sufre un aglomerante (en este caso cemento) debido a procesos físicos y químicos de sus componentes. El fraguado comienza cuando el cemento se mezcla con agua y finaliza cuando se presenta rigidez en la pasta impidiendo que sea considerado como líquido (Pellicer, 1989).

Terminado en proceso de fraguado, los procesos físicos y químicos siguen teniendo lugar de modo que el material adquiere resistencia mecánica frente a esfuerzos físicos. Esta etapa se denomina endurecimiento y puede durar años e incluso siglos.

3. MORTEROS DE CEMENTO

3.1. DEFINICIÓN

El mortero es una masa constituida por un material con capacidad ligante, un árido inerte y agua. Además, frecuentemente se incorporan aditivos a la mezcla, es decir, sustancias que se encuentran presentes en una dosificación inferior al 5%, con el objetivo de modificar ciertas propiedades del material. Variando tanto los componentes del mortero como sus proporciones se obtienen morteros con diversidad de propiedades y características (Lanas, 2004). Por este motivo el mortero es uno de los principales elementos constructivos.

3.2. CLASIFICACIÓN

La calidad de un mortero es función de las características de sus componentes individuales, de la proporción en la que estos se encuentran y del uso final que se dará al material.

A continuación se detallan diversas clasificaciones en las que englobar a los morteros atendiendo a diferentes criterios (Cazalla, 2002; UNE 998-1:2010 y UNE 998-2:2004).

3.2.1. Clasificación por concepto

- *Morteros diseñados:* la composición y el sistema de fabricación son elegidos por el fabricante para obtener unas determinadas prestaciones exigidas por el cliente.
- *Morteros prescritos o de receta:* los componentes se mezclan siguiendo indicaciones generales. Sus propiedades dependen de las proporciones de los componentes.

3.2.2. Clasificación por sistema de fabricación

- *Mortero in situ:* los componentes se dosifican, mezclan y amasan en la obra.
- *Mortero industrial semiterminado:* los componentes se dosifican en fábrica, realizándose el mezclado íntegramente en obra (morteros predosificados) o parcialmente en fábrica y parcialmente en obra (morteros premezclados).

- *Mortero industrial:* dosificados y mezclados en fábrica. El agua de amasado puede ser incorporada en obra (morteros secos) o añadirse en fábrica (morteros húmedos).

3.2.3. Clasificación por la función

- *Mortero de fábrica:* une los diferentes elementos de la fábrica (ladrillo, piedra, etc).
- *Mortero de revestimiento:* proporciona acabado y protección a la fábrica (enlucidos, revocos, estucos, pavimentos, etc).
- *Mortero de decoración:* se utiliza para el acabado del paramento con fines ornamentales.
- *Morteros especiales:* morteros cola, morteros impermeabilizantes, morteros de reparación, morteros empleados para sellado de juntas, morteros para apuntalamiento, etc.

3.2.4. Clasificación por la naturaleza del aglomerante

- *Mortero de barro:* contiene tierras arcillosas y agua, endureciendo por evaporación de agua.
- *Mortero de cemento:* mezcla de cemento, arena y agua.
- *Mortero de cal:* mezcla de cal, arena y agua.
- *Mortero de yeso:* mezcla de yeso cocido a alta temperatura y agua a la que se añade arena.
- *Mortero bastardo:* ligante a base de una mezcla de cal y yeso o cal y cemento, arena y agua.

3.2.5. Clasificación por propiedades y/o campo de aplicación

- *Mortero de albañilería:* uso en juntas, capa fina o ligeros.
- *Mortero de revoco o enlucido:* uso general, ligeros, coloreados, monocapa, de renovación, aislamiento térmico o acústico, resistentes al fuego, etc.

3.3. COMPONENTES

3.3.1. Ligante

Es aquel material con capacidad de endurecer atrapando en su interior los fragmentos que conforman el mortero, obteniéndose como resultado una masa compacta. En función del tipo de endurecimiento se pueden dividir en dos tipos (Lanas, 2004):

- ***Aglomerantes***: endurecen por mecanismos físicos, principalmente por pérdida de agua, de modo que no hay variación química de su composición durante el proceso.
- ***Conglomerantes***: endurecen mediante mecanismos tanto físicos como químicos, como pueden ser la hidratación y la carbonatación. Por ello, la composición química de la mezcla varía a lo largo del fraguado y endurecimiento.

Los ligantes más comunes son conglomerantes, de modo que las clasificaciones detalladas a continuación corresponden únicamente a este tipo. De cualquier modo, también son comunes las formulaciones con mezclas de dos conglomerantes, como por ejemplo cemento y cal, según las necesidades del mortero.

* Por su necesidad de aire para fraguar

- ***Conglomerantes hidráulicos***: fraguan tanto en presencia como en ausencia de aire e incluso debajo del agua. En este grupo se encuentran la cal hidráulica y el cemento.
- ***Conglomerantes aéreos***: Precisan de aire para el fraguado. En este grupo se encuentran la cal aérea y el yeso.

* Por su resistencia mecánica

Los conglomerantes más importantes se clasifican en el siguiente orden según sus resistencias mecánicas (Laffarga y Olivares, 1995):

Cemento > Cal hidráulica > Cal aérea > Yeso

* Por su velocidad de fraguado

El orden según su rapidez de endurecimiento es (Laffarga y Olivares, 1995):

Yeso > Cemento > Cal hidráulica > Cal aérea

* Por su trabajabilidad

La trabajabilidad es aquella propiedad del mortero fresco que facilita su extendido sobre mampuestos y permite que resista el peso de los mismos durante la colocación, así como su alineamiento (vertical y horizontal) y su adherencia vertical. Esta característica está generalmente relacionada con la capacidad de retención de agua, dado que esta propiedad aporta docilidad y plasticidad al mortero fresco (Lanas, 2004).

La clasificación de los principales conglomerantes según esta propiedad es la siguiente:

Cal aérea > Yeso > Cal hidráulica > Cemento

* Por su adherencia

El orden de estos conglomerantes en función de su adherencia es (Arredondo y Cales, 1995):

Cal aérea > Yeso > Cal hidráulica > Cemento

3.3.2. Árido

Se trata de materiales granulares inorgánicos cuyo tamaño es variable y que influyen determinadamente en las propiedades físicas del mortero debido a su unión con el conglomerante. Son de naturaleza inerte ya que no deben actuar químicamente en la mezcla por sí solos (UNE 998-2:2004). Para el caso de hormigones, otra característica fundamental de los áridos es la resistencia, ya que ayuda al cemento a conseguir la resistencia final requerida (Pellicer, 1989).

La selección del tipo y calidad de árido según las necesidades es determinante, ya que es el componente que conlleva la mayor parte del volumen del mortero y aporta consistencia al mismo. Es esencial por tanto conocer tanto la composición química como las características físicas del árido.

A continuación se detallan diversas clasificaciones de áridos según sus propiedades (UNE 13139: 2003/AC 2004; Pellicer, 1989).

* Por su naturaleza

- *Silíceos*: arenas de cuarzo, graníticas, marinas, puzolanas y tobas volcánicas entre otras. Proporcionan elevado coeficiente de dilatación lineal.

- *Calcáreos o carbonatados:* están formados por calizas, dolomías y material fosilífero. Proporcionan menor coeficiente de dilatación.
- *Otros:* el tejo, las arcillas, fragmentos de cerámicas, piezas de morteros reutilizados o escorias siderúrgicas son algunos ejemplos.
- *Mixtos:* mezclas de agregados de distinta naturaleza. La más utilizada es la formada por arena de cuarzo y caliza.

* Por su procedencia

- *Naturales:* obtenidos de yacimientos minerales mediante procedimientos mecánicos.
- *Artificiales:* subproductos o residuos de procesos industriales.
- *Reciclados:* procedentes del tratamiento de material inorgánico previamente utilizado en construcción.

* Por su tamaño

- *Arena:* es la fracción del árido que atraviesa un tamiz de 5 mm de luz de malla. La calificada como arena normal traspasa los tamices entre 5 mm y 0,8 mm. Aquellas fracciones de menor diámetro se les designa como finos.
- *Grava o árido grueso:* fracción retenida en el tamiz de 5 mm.

* Por su forma

- *De canto rodado:* se obtienen de canteras, minas, yacimientos naturales, lechos de ríos o playas. No suelen sufrir manipulaciones aunque a veces se trituran y/o lavan. En general son redondeados, sin aristas o cavidades y con ellos se obtienen morteros trabajables con menos agua de amasado.
- *De machaqueo:* se obtienen de la molienda artificial de rocas. Por ello, tienen formas irregulares y anfractuosas. Aportan aspereza al mortero dificultando su trabajabilidad pero mejoran las resistencias tanto mecánicas como químicas.

* Por su resistencia mecánica

- *Calizas blandas y áridos ligeros:* resistencia entre 100-500 kg cm⁻².
- *Calizas duras y areniscas:* resistencia entre 500-1.500 kg cm⁻².

- *Gneis, gabros y pórfidos:* resistencia entre 1.000-2.500 kg cm⁻².
- *Cuarzitas y basaltos:* resistencia superior a 2.500 kg cm⁻².

* Por su densidad

- *Pesados:* densidad real entre 2.400-2.700 kg m⁻³. Se emplean principalmente para hormigones pesados.
- *Normales:* densidad real entre 2.300-2.450 kg m⁻³ y densidad aparente entre 1.900-2.100 kg m⁻³. Se emplean para la mayoría de hormigones.
- *Ligeros:* densidad aparente entre 1.200-1.300 kg m⁻³. Se emplean para hormigones ligeros.

* Por su resistencia al fuego

- *Normales:* resisten hasta 300 °C.
- *Ladrillos machacados y escorias de altos hornos:* resisten entre 300-800°C.
- *Áridos con alto contenido el aluminio:* resisten entre 800-1.300°C.
- *Corindón, cromita, silimanita y otros:* resisten entre 1.300-1.600°C.

3.3.3. Agua

El efecto del agua en el mortero depende del tipo de ligante. Con el empleo de aglomerantes se denomina agua de amasado y aporta únicamente la trabajabilidad necesaria para la puesta en obra. Con cales hidráulicas, yeso y cemento se denomina agua de curado y es necesaria para que tengan lugar las reacciones de hidratación durante el endurecimiento. En el caso de las cales aéreas se da una actuación intermedia, ya que el agua no participa directamente en las reacciones químicas de la mezcla pero es necesaria como medio de reacción para la carbonatación (Izaguirre, 2010).

En cuanto a su dosificación, la cantidad de agua debe ser la necesaria para aportar al mortero la plasticidad y homogeneidad necesarias (Appa Rao, 2001). Sin embargo, la adición excesiva de agua resulta perjudicial para el mortero, ya que al evaporarse da lugar a poros y capilares que influyen negativamente en la resistencia mecánica del material (Sahu y col., 2004; Koliás y Georgiou, 2005).

Tabla 4: Especificaciones requeridas para el agua de los morteros.

Norma UNE	Parámetro	Especificación
UNE 7130	Contenido en sustancias disueltas	No superior a 15 g L ⁻¹
UNE 7131	Contenido en sulfatos ^{a)}	No superior a 1 g L ⁻¹
UNE 7132	Contenido en hidratos de carbono	No apreciable
UNE 7178	Contenido en cloruros ^{b)}	No superior a 6 g L ⁻¹
UNE 7234	Acidez	pH entre 5 y 8
UNE 7235	Contenido en aceites y grasas	No superior a 15 g L ⁻¹

^{a)} Expresado como SO₄²⁻
^{b)} Expresado en Cl⁻

Cualquier agua carente de sales y suciedad es apta para su utilización en la preparación de los morteros. La Instrucción del Hormigón Estructural (EHE) dicta que el agua empleada tanto para el amasado como para el curado del hormigón de obra no debe contener ningún ingrediente perjudicial en una cantidad que afecte a las propiedades del hormigón o a la protección de las armaduras durante la corrosión. En la Tabla 4 se presentan las especificaciones requeridas para el agua de los morteros.

Las aguas que contienen un contenido en sales naturales del 5% provocan pérdidas en la resistencia de hasta el 30%. Además, un alto contenido en sales puede provocar la aparición de cristales blancos de sales en la superficie del hormigón llamados eflorescencias. Por otro lado, aquellas aguas minerales carbonatadas que contengan pequeñas cantidades de sulfatos y cloruros pueden generar pérdidas de resistencia de hasta el 80%.

3.3.4. Aditivos

Los aditivos son sustancias añadidas en una proporción no superior al 5% en masa del contenido total del ligante con la finalidad de aportar a las propiedades del mortero fresco o endurecido unas determinadas modificaciones con carácter permanente (UNE 934-2:2010). Estos productos se añaden antes o durante el mezclado del hormigón, mortero o pasta y, en ocasiones -además de su función principal-, pueden desempeñar otras adicionales llamadas secundarias (Rodríguez-Mora, 2003).

3.3.4.1. Clasificación de los aditivos

Existen diversas clasificaciones de los aditivos en función del papel que desempeñan en el mortero, entre las que destaca la proporcionada por la norma UNE-EN 934-2:2010 que los clasifica en:

- Reductor de agua/plastificante
- Reductor de agua de alta actividad/superplastificante
- Retenedor de agua
- Inclusor de aire
- Acelerador de fraguado
- Acelerador de endurecimiento
- Retardador de fraguado
- Hidrófugo de masa
- Multifuncional

3.3.4.2. Requisitos generales de los aditivos

Los requisitos que un aditivo debe cumplir para su uso en construcción, independientemente de su función, se encuentran fijados en la norma UNE 934-2:2010. También se indican los métodos necesarios para medir las propiedades modificadas. Destaca la importancia de un reparto uniforme del aditivo en la masa del hormigón o mortero, especialmente si se trata de un producto retardador. Además, los aditivos no deben modificar significativamente la retracción o expansión del mortero endurecido.

Complementando estos requisitos existen otros adicionales que cada grupo de aditivos deben cumplir según la función que estos desempeñan en la mezcla. En la Tabla 5 se desglosan las propiedades y métodos de ensayos necesarios para el cumplimiento de los requisitos generales de los aditivos.

Tabla 5: Requisitos generales de los aditivos.

Propiedades	Método de ensayo	Requisitos
Homogeneidad	Examen visual	Homogéneo en el momento de su utilización. La segregación eventual no debe sobrepasar los límites fijados por el fabricante
Color	Examen visual	Uniforme y similar a la descripción proporcionada por el fabricante
Componente activo	EN 480-6	Espectro IR no debe presentar variaciones en el componente activo respecto al espectro de referencia dado por el fabricante
Densidad relativa	ISO 758	$D \pm 0,03$ si $D > 1,10$ $D \pm 0,02$ si $D \leq 1,10$ donde D es el valor del fabricante
Extracto seco convencional	EN 480-8*	$0,95 T \leq X \leq 1,05 T$ para $T \geq 20\%$ $0,90 T \leq X \leq 1,10 T$ para $T < 20\%$ T es el valor dado por el fabricante en %masa X es el resultado del ensayo
Valor del pH	ISO 4316	Fijado por el fabricante ± 1 o dentro de los límites fijados
Efecto sobre el tiempo de fraguado con la dosificación máxima recomendada	EN 480-2 con la dosificación máxima recomendada en el mortero de referencia con 4 cementos	Anotar resultados en el informe
Contenido en cloruros totales **	ISO 1158	$\leq 0,1\%$ masa, o \leq al valor fijado por el fabricante
Contenido en cloruros solubles en agua	EN 480-10	$\leq 0,1\%$ masa, o \leq al valor de agua fijado por el fabricante
Contenido en alcalinos	EN 480-12	\leq al límite superior fijado por el fabricante
Comportamiento frente a la corrosión	Normas europeas no disponibles***	No debe favorecer la corrosión del acero embebido en el hormigón

* Si el método no es conveniente, el fabricante debe recomendar un método alternativo

** Si no ha diferencia significativa entre los cloruros totales y los solubles en agua se permite determinar sólo este último en ensayos posteriores con el aditivo

*** Utilizar cemento CEM I con un contenido en $C_3A \leq 5\%$ para los ensayos

3.4. PROPORCIONES DE MEZCLA

3.4.1. Proporción conglomerante/árido

Esta proporción determina en gran medida las propiedades finales del mortero y varía según el uso y las características requeridas. No obstante, existen unos límites que no resulta recomendable traspasar. Si la proporción de conglomerante es insuficiente los morteros pueden llegar a disgregarse en la masa fresca y tanto las resistencias finales como la adherencia del mortero pueden resultar demasiado bajas. Por otro lado, si la proporción de conglomerante es excesiva la masa resultante puede ser difícil de trabajar

en estado fresco y es posible que aparezcan microfracturas y fisuras en estado endurecido debido a la contracción durante el fraguado.

La relación conglomerante/árido debe estar expresada en volumen o en peso, según indican las normativas existentes (UNE 998-2:2004; NBE FL-90, 1991). Los fabricantes del mortero deben indicar tanto esta relación como las resistencias mecánicas obtenidas en el mortero endurecido.

3.4.2. Proporción agua/conglomerante

En este caso, la cantidad de agua debe ser la requerida por la mezcla para aportar al mortero la docilidad necesaria para su uso. Si no se emplea la cantidad suficiente, la homogeneidad de la mezcla queda comprometida y con ella su puesta en obra. Si se utiliza un exceso de agua, el mortero fresco resulta excesivamente líquido y difícil de aplicar. En este último caso se aumenta también la porosidad final del mortero debido a las vacantes que surgen a raíz de la evaporación del agua. Como consecuencia, aumentan la capilaridad y la permeabilidad y disminuyen las resistencias mecánicas. Se produce también un aumento del riesgo de retracción y figuración, viéndose afectada la durabilidad del material (Lanas, 2004).

3.4.3. Proporción del aditivo

La máxima proporción de aditivo que puede emplearse según la norma UNE-EN 934-2 es del 5% respecto de la masa de conglomerante. La dosificación óptima depende de varios factores como el tipo de aditivo, el efecto buscado y la relación conglomerante/árido. En general, pequeñas dosis de aditivos producen grandes cambios.

3.5. PROPIEDADES

Las propiedades más importantes de los morteros pueden dividirse en dos grandes grupos, las propias del estado fresco (trabajable y deformable bajo pequeños esfuerzos) y las correspondientes al endurecido (tiene la edad necesaria para adquirir resistencia mecánica).

3.5.1. Estado fresco

3.5.1.1. Adherencia

Es la capacidad del mortero para absorber tensiones normales o tangenciales a la superficie de la interfase mortero-base, es decir, su resistencia a separarse del soporte. Esta propiedad se incrementa al aumentar la proporción de finos y/o conglomerante en la mezcla.

3.5.1.2. Densidad

Esta propiedad está relacionada con la densidad de cada componente individual y con el contenido en aire. Los morteros ligeros son generalmente más trabajables mientras que una mayor densidad favorece las propiedades mecánicas y la durabilidad.

3.5.1.3. Consistencia

Es la propiedad que define la trabajabilidad o manejabilidad del mortero.

3.5.1.4. Periodo de trabajabilidad

Se define como el tiempo durante el cual el mortero posee la fluidez adecuada para ser utilizado sin la adición posterior de agua y manteniendo las propiedades del estado fresco.

3.5.1.5. Capacidad de retención de agua

Esta propiedad está relacionada con la superficie específica de las partículas de conglomerante y fino y, en general, con la viscosidad de la pasta. El mortero tiende a conservar el agua necesaria para hidratar la superficie de las partículas del conglomerante y del árido, así como las burbujas de aire ocluido. Por tanto, el exceso de agua será cedido fácilmente al soporte. La retención de agua influye en el grado de hidratación del conglomerante, determinando así el ritmo de endurecimiento del mortero. Una retención de agua adecuada permite que el material sea trabajable. Sin embargo, si el agua se retiene en exceso puede provocar la aparición de fisuras y grietas debido su evaporación.

3.5.1.6. Contenido en aire

El aire ocluido de forma natural se introduce por efectos mecánicos. Si el contenido en aire es elevado se favorece la trabajabilidad de mortero pero las resistencias mecánicas, adherencia e impermeabilidad se ven comprometidas.

3.5.1.7. Contenido en iones cloruro

La presencia de estos iones suele deberse a contaminaciones del agua de amasado o del árido. Estos iones pueden ser perjudiciales para el mortero ya que favorecen la aparición de eflorescencias e influyen en la corrosión de las armaduras (en caso de que las haya).

3.5.2. Estado endurecido

3.5.2.1. Adherencia

Se basa en la resistencia a la tracción de la unión del mortero y un soporte. El soporte hace posible el anclaje mediante poros que permiten que el mortero penetre. Conforme el mortero fragua y endurece, las agujas formadas también se anclan al soporte.

3.5.2.2. Densidad

Al igual que en estado fresco, depende de la densidad de sus componentes individuales. Conforme aumenta el agua de amasado la densidad en endurecido disminuye ya que ésta se evapora dejando huecos.

3.5.2.3. Retracción

Es la contracción que experimenta el mortero al disminuir su volumen durante el fraguado. Es provocada por la pérdida de agua o por cambios de temperatura.

3.5.2.4. Porosidad

Es una medida del volumen de huecos existentes en el mortero. La estructura porosa depende de la relación agua/cemento, del contenido de cemento y de su grado de hidratación. Para determinar esta estructura porosa es necesario conocer el porcentaje de poros y su distribución de tamaños. Según la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), los poros se clasifican según su tamaño en: microporos (diámetro menor de 2 nm), capilares o mesoporos (diámetro entre 2 y 50 nm) y macroporos (diámetro mayor de 50 nm). Los microporos afectan a la estabilidad volumétrica, la contracción, la fluencia y la durabilidad del mortero, mientras que los poros con diámetros mayores (mesoporos y macroporos) influyen en el comportamiento mecánico y la permeabilidad del material.

Tabla 6: Principales clasificaciones de los tipos de poros (Aligizaki, 2006).

Clasificación						
IUPAC		P. Metha (1986)		S. Mindess (2002)		
Nombre	Tamaño	Nombre	Tamaño	Nombre	Tamaño	Efecto
Microporos	< 2 nm	Espacio interparticular entre las laminas de CSH	1 nm < x < 3 nm	Microporos "intercapa"	< 0,5 nm	Retracción y Fluencia
				Microporos	0,5 nm < x < 2,5 nm	Retracción y Fluencia
Mesoporos	2 < x < 50 nm	Poros capilares (a/c baja)	10 nm < x < 50 nm	Capilares pequeños	2,5 nm < x < 10 nm	Retracción
				Capilares medianos	10 nm < x < 50 nm	Retracción permeabilidad y contracción
Mesoporos	> 50 nm	Capilares (a/c alta)	3 μm < x < 5 μm	Capilares grandes	50 nm < x < 10 μm	Resistencia permeabilidad
		Aire atrapado	50 μm < x < 1 mm	Capilares grandes	0,1 mm < x < 1 mm	Resistencia

3.5.2.5. Permeabilidad al vapor de agua

Esta propiedad está relacionada con la densidad y porosidad del material ya que al aumentar la densidad y disminuir la porosidad, disminuye la permeabilidad del mortero. La permeabilidad al vapor de agua favorece la transpiración del material e impide la aparición de condensaciones en el interior.

3.5.2.6. Permeabilidad al agua

Es una medida de la capacidad de la presión hidrostática para originar un flujo de agua a través del mortero. Esta relacionada con el número y tamaño de los poros, así como con la interconexión entre ellos.

3.5.2.7. Absorción de agua por capilaridad

El número y diámetro de los poros, así como la interconexión entre ellos son factores determinantes en esta propiedad. Los poros cuyo diámetro no excede los 0,5 mm son aquellos por los que el agua asciende debido al efecto de la tensión superficial. La capacidad del material para absorber agua se dificulta al disminuir el número de poros y aumentar la interconexiones entre ellos.

3.5.2.8. Resistencia mecánica

Dado que los morteros son materiales fundamentalmente estructurales y en la mayor parte de sus aplicaciones actúa como elemento de unión resistente, esta propiedad es especialmente importante.

3.5.2.9. Comportamiento térmico

Es función de la densidad, porosidad y humedad del mortero. En elementos compactos la conducción por parte del aire está dificultada.

3.6. SOLIDIFICACIÓN/ESTABILIZACIÓN DE METALES PESADOS

Las aplicaciones de los morteros de cemento son numerosas y están en constante desarrollo. De todas ellas, aquella de mayor interés para este trabajo es la utilización de estos materiales como agentes para la solidificación/estabilización de residuos con metales pesados. A lo largo de los últimos años son numerosos los estudios en este campo, ya que el cemento ha demostrado ser un material capaz de garantizar el bloqueo de materiales peligrosos como pueden ser metales pesados, residuos orgánicos o incluso materiales radiactivos (Qiao y col., 2006; Malviya y Chaudhary, 2006; Zhou y col., 2006; Perlot y col., 2006) pues admite la incorporación de residuos de diverso origen. El proceso de solidificación/estabilización (S/E) resulta un método eficaz para atrapar contaminantes limitando su movilidad o solubilidad y disminuyendo así la afectación que estos elementos potencialmente tóxicos tendrían en el medio ambiente. Además, mediante esta técnica se facilita el manejo del contaminante, ya que al formarse un material sólido se reduce marcadamente el riesgo de dispersión. Con esta incorporación, el cemento obtenido puede utilizarse en tareas de reciclaje (siempre que se mejoren o al menos se mantengan las propiedades físicas y mecánicas del cemento original) o de inmovilización, funcionando como material depósito de residuos peligrosos.

El término solidificación se refiere al cambio de las propiedades físicas (pudiendo involucrar también reacciones químicas) de un residuo para producir una forma sólida (Yousuf y col., 1995) mientras que el proceso de estabilización conlleva la conversión de un residuo contaminante a una forma menos tóxica o de menor movilidad (Chen y col., 2009). La reacción entre el cemento y el residuo puede llevarse a cabo mediante diferentes mecanismos como adsorción, inclusión, precipitación, pasivación, complejación superficial o intercambio iónico en la matriz de cemento (Li y col., 2001). En este sentido, uno de los materiales más utilizados para este propósito es el cemento portland debido a su amplia disponibilidad, adecuada resistencia mecánica, estabilidad estructural a largo plazo y resistencia a la biodegradación (Conner y Hoeffner, 1998; Malviya y Chaudhary, 2006; Lara-Díaz, 2009).

3.6.1. Ensayos de lixiviación

Los contaminantes incluidos en el cemento pueden contener componentes tóxicos solubles que son disueltos y liberados de una fase sólida a una fase acuosa en un proceso denominado lixiviación. La solubilidad de la mayor parte de los elementos químicos está influenciada por el pH, la formación de complejos inorgánicos y la materia orgánica disuelta presente, entre otros. El estudio de este fenómeno es indispensable para la obtención de información sobre la movilidad de los contaminantes en el proceso de solidificación/estabilización y los riesgos potenciales asociados a este fenómeno (Li y col., 2001; Zampori y col., 2006). Por medio de estos estudios es posible determinar la cantidad máxima de residuo que puede añadirse al cemento sin que suponga un riesgo para la salud del ser humano o para el medio ambiente. Los ensayos para la predicción de la lixiviación a largo plazo están basados en dos tipos de procesos:

- *Procesos de reacción:* son la base para los ensayos de lixiviación de equilibrio. Se realizan en muestras con tamaño de partícula reducido y su objetivo es determinar la liberación de un contaminante en relación con unas condiciones específicas, así como calcular la especiación del lixiviado (NEN 7371:2004).
- *Procesos de transporte y reacción:* son la base para los ensayos de lixiviación basados en la transferencia de masa y se realizan en materiales monolíticos o granulares. El objetivo es determinar la velocidad de liberación de los componentes tóxicos en relación a las propiedades físicas y químicas del material utilizado para la solidificación/estabilización (NEN 7343:1995 y NEN 7375:2004).

3.6.1.1. Tipos de ensayos de lixiviación

Existen varios tipos de lixivitaciones según la matriz y los fenómenos a estudiar. Los principales métodos de lixiviación en laboratorio se describen brevemente a continuación.

* *pH Dependence Leaching Test*

Este test consiste en extracciones paralelas del material durante 48 horas a unos valores de pH determinados. Es aplicable a cualquier material y la información obtenida puede utilizarse para modelizaciones geoquímicas, para evaluación de la eficacia de la lixiviación bajo la influencia de cambios en el pH y para la medida de la capacidad de neutralización ácido/base. Es el método más eficaz para la evaluación del comportamiento en el medioambiente del mortero de cemento.

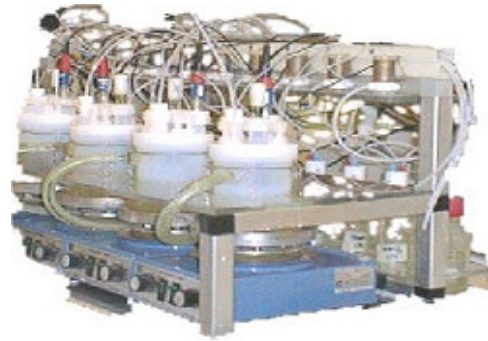


Figura 11: pH Dependence Leaching Test.

* Percolation Test

En este método el fluido pasa a través del material (de tamaño de partícula menor de 4 mm) por una columna vertical, recogiéndose 7 extractos a lo largo de 21 días. No es aplicable a materiales de baja permeabilidad. Los datos se emplean para modelizaciones geoquímicas y posibilitan la previsión del comportamiento a largo plazo del material.

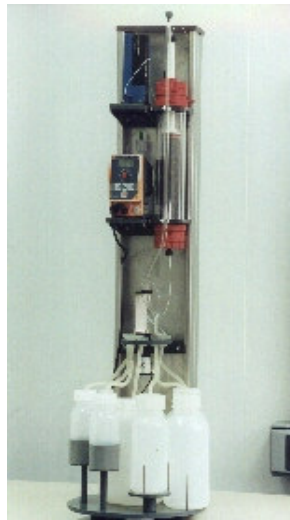


Figura 12: Percolation Test.

* Tank Test

En este método una muestra monolítica se introduce en un envase sellado en contacto con una disolución (generalmente agua). Dicha disolución se renueva 8 veces a distintos tiempos durante 64 días. Es aplicable a gran variedad de materiales de construcción monolíticos como, por ejemplo, cemento. Los datos obtenidos permiten determinar el tipo de transporte, identificar fenómenos de lavado de superficie y estimar el comportamiento a largo plazo.

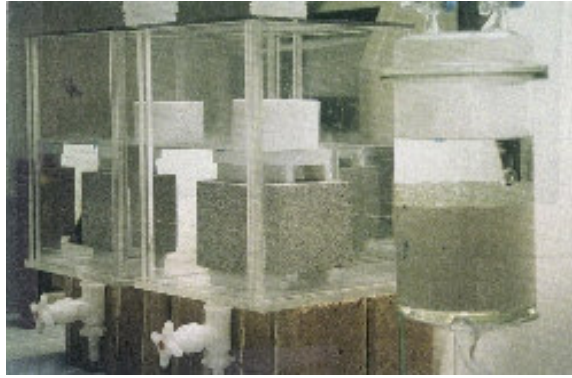


Figura 13: Tank Test.

* *Compacted Granular Leach Test*

Es similar al test anterior y se aplica en materiales granulados que se comportan como los monolíticos en el lugar de estudio. Se aplica a materiales de baja permeabilidad como sedimentos y suelos arcillosos.

BIBLIOGRAFÍA

- Aiba S. Studies on chitosan: 6. Relationship between N-acetyl group distribution pattern and chitinase digestibility of partially N-acetylated chitosans. *International Journal of Biological Macromolecules* 15 (1993) 241-245.
- Aligizaki K. K. Pore structure on cement based materials. Taylor & Francis, Oxford (2006).
- Appa Rao G. Generalization of Abrams' law for cement mortars. *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 495-502.
- Arandigoyen M. Pastas y morteros de cal y cemento: carbonatación y propiedades fisicoquímicas y mecánicas. Aplicación al patrimonio edificado. Tesis Doctoral, Universidad de Navarra (2006).
- Arredondo F., Cales E. Instituto técnico de la construcción. Editan S.A., Sevilla (1995).
- Babel S., Kurniawan T. A. Low-cost sorbents for heavy metal uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials B97* (2003) 219-243.
- Bailey S. E., Trudy J. O., Marck Bricka R., Dean Adrian D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research* 33 (1999) 2469-2479.
- Bhaskara M. V., Arul J., Angers P., Couture L. Chitosan treatment of wheat seeds induces resistance to fusarium graminearum and improves seed quality. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 47 (1999) 1208-1216.
- Brugnerotto J., Lizardi J., Goycoolea F. M., Argüelles-Monal W., Desbrières J., Rinaudo M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer* 42 (2001) 3569-3580.
- Cazalla O., Morteros de cal. Aplicación en patrimonio histórico. Tesis Doctoral, Universidad de Granada (2002).
- Chang X., Ma J., Wang T., He B. Structural characterization of phosphorilated chitosan and their applications as effective additives of calcium phosphated cements. *Biomaterials* 22 (2001) 2247-2255.

- Chen Q. Y., Tyrer M., Hills C. D., Yang X. M., Carey P. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management* 29 (2009) 390-403.
- Cho Y. W., Cho Y. N., Cheng S. H., Yoo G., Ko S. W. Water soluble chitin as a wound healing accelerator. *Biomaterials* 20 (1999) 2139-2145.
- Conner J. R., Hoeffner S. L. A critical review of stabilization/solidification technology. *Environmental Science and Technology* 28 (1998) 397-462.
- Devlieghere F., Vermeulen A., Debevere J. Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables. *Food Microbiology* 21 (2004) 703-714.
- Domard A., Domard M., Chitosan: Structure-properties relationship and biomedical applications. *Polymeric Biomaterials (2ª Edición)* (2001) 187-192.
- Dong H., Cheng L., Tan J., Zheng K., Ji Y. Effects of chitosan coating on quality and shelf life of peeled litchi fruit. *Journal of Food Engineering* 64 (2004) 355-358.
- El Ghaouth, A., Arul, J., Ponnampalam, R., Boulet M. Chitosan coating effect on storability and quality of fresh strawberries. *Journal of Food Science* 56 (1991) 1618-1631.
- Farag S., Kareem S. S. A. A. Different natural biomasses for lead cation removal. *Carbohydrate Polymers* 78 (2009) 263-267.
- Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology* 38 (2004) 43-74.
- Hamdine M., Heuzey M-C., Bégin A. Effect of organic and inorganic acids on concentrated chitosan solutions and gels. *International Journal of Biological Macromolecules* 37 (2005) 134-142.
- Harris R., Lecumberri E., Mateos-Aparicio I., Mengíbar M., Heras A. Chitosan nanoparticles and microspheres for the encapsulation of natural antioxidants extracted from *Ilex paraguariensis*. *Carbohydrate Polymers*, in press (2010).
- Hou W. M., Miyakazi S., Takada M., Komai T. Sustained Release of indomethacin from chitosan granules. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* 33 (1985) 3986-3992.

- Izaguirre A. Comportamiento de morteros de cal aérea con aditivos. Tesis doctoral, Universidad de Navarra (2010).
- Jiang X., Chen L., Zhong W., A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. *Carbohydrate Polymers* 54 (2003) 457-463.
- Kasaai M. R., Arul J., Charlet G. Intrinsic viscosity-molecular weight relationship for chitosan. *Journal of Polymer Science* 38 (2000) 2591-2598.
- Kasaai M. R., Charlet G., Paquin P., Arul J. Fragmentation of chitosan by microfluidization process. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 4 (2003) 403-413.
- Kolias S., Georgiou C. The effect of paste volume and of water content on the strength and water absorption of concrete. *Cement and Concrete Composites* 27 (2005) 211-216.
- Laffarga J., Olivares M. *Materiales de construcción*. Editan S.A., Sevilla (1995).
- Lanas J. Morteros de cal. Preparación y estudio físico-químico, mecánico y de durabilidad para su empleo en restauración. Tesis Doctoral, Universidad de Navarra (2004).
- Lara-Díaz R. A., Melgoza-Alemán R. M. Solidificación-Estabilización de Cromo, Níquel y Plomo en una Matriz Sólida de Hormigón Fabricada con Cemento Portland. *Información Tecnológica* 20 (2009) 29-38.
- Lárez Velásquez C. Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 4 (2003) 91-109.
- Lavertu M., Xia Z., Serreqi A. N., Berrada M., Rodrigues A., Wang D., Buschmann M. D., Gupta A. A validated $^1\text{H-NMR}$ method for the determination of the degree of deacetylation of chitosan. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 32 (2003) 1149-1158.
- Lea F. M. *The chemistry of cement and concrete*. Edward Arnold Ltd. (3ª Edición) Glasgow (1970).
- Lertworasirikul A., Noguchi K., Ogawa K., Okuyama K. Plausible molecular and crystal structures of chitosan/HI type II salts. *Carbohydrate Research* 339 (2004) 935-843.

Li X. D., Poon C. S., Sun H., Lo M. C., Kirk D. W. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. *Journal of Hazardous Materials* 82 (2001) 215-230.

Liu H., Li H., Cheng W. Yang Y., Zhu M., Chou C. Novel injectable calcium phosphate/chitosan composites for bone substitute materials. *Acta Biomaterialia* 2 (5) (2006) 577-565.

Malviya R., Chaudhary R. Factors affecting hazardous waste solidification stabilization: A review. *Journal of Hazardous Materials* B137 (2006) 267-276.

Miyakazi S., Ishii, K., Nadai, T. The use of chitin and chitosan as drug carriers. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* 29 (1981) 3067-3069.

Mizuno K., Yamamura K., Yano K., Osada T., Saeki S. , Takimoto N. Effect of chitosan film containing basic fibroblast growth factor on wound healing in genetically diabetic mice. *Journal of Biomedical Research* 64 (2003) 177-181.

Mourya V. K., Inamdar N. N. Chitosan modifications and applications: opportunities galore. *Reactive & Functional Polymers* 68 (2008) 1013-1051.

Muzzarelli R. A. A., Rocchetti R. Determination of the degree of acetylation of chitosan by first derivative ultraviolet spectrophotometry. *Carbohydrate Polymers* 5 (1985) 261-472.

NBE FL-90 Norma básica de la edificación. "Muros resistentes de fábrica de ladrillo" (1991).

NEN 7343 Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with the column test (1995).

NEN 7371 Leaching characteristics of granular building and waste materials. The determination of the availability of inorganic components for leaching. 'The maximum availability leaching test' (2004).

NEN 7375 Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials. Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test. 'The tank test' (2004).

- Ogawa K., Oka K. X-ray study of chitosan-transition metal complexes. *Chemistry of Materials* 5 (1993) 726-728.
- Ogawa K., Yui T., Okuyama K. Three D structures of chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules* 34 (2004) 1-8.
- Pan Z. H., Cai H. P., Jiang P. P., Fan Q. Y. Properties of a calcium phosphate cement synergistically reinforced by chitosan fiber and gelatine. *Journal of Polymer Research* 13 (4) (2006) 323-327.
- Pastor de Abram, A. Quitina y Quitosano: Obtención, caracterización y aplicaciones. Pontificia Universidad Católica del Perú/Fondo Editorial (1ª Edición) Perú (2004).
- Paulino A. T., Santos L. B., Nozaki J. Removal of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Fe^{2+} from battery manufacture wastewater by chitosan produced from silkworm chrysalides as a low-cost adsorbent. *Reactive & Functional Polymers* 68 (2008) 634-642.
- Pellicer D. El hormigón armado en la construcción arquitectónica. Tipologías estructurales. Bellisco (1ª Edición) Madrid (1989).
- Perlot C., Verdier J., Carcasses M. Influence of cement type on transport properties and chemical degradation: Application to nuclear waste storage. *Materials and Structures* 39 (2006) 511-523.
- Pillai C. K. S., Paul W., Sharma C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 641-678.
- Qiao X. C., Poon C. S., Cheeseman C. R. Transfer mechanisms of contaminants in cement-based stabilized/solidified wastes. *Journal of Hazardous materials* B129 (2006) 290-296.
- Ramachandran V. S. Concrete admixtures handbook. Properties, science and technology. Noyes Publications (2ª Edición) Nueva Jersey (1984).
- Ravi Kumar M. N. V. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers* 46 (2000) 1-27.
- Rinaudo M., Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science* 31 (2006) 603-632.

Roberts G. A. F. Chitin chemistry. Macmillan, Londres (1992).

Roberts G. A. F., Domszy J. G. Determination of the viscometric constants for chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules* 4 (1982) 374-377.

Rodríguez-Mora O. Morteros. Guía general. Asociación Nacional de Fabricantes de Mortero, Madrid (2003).

Sahu S., Badger S., Thaulow N., Lee R. J. Determination of water-cement ratio of hardened concrete by scanning electron microscopy. *Cement and Concrete Composites* 26 (2004) 987-992.

Schlick S. Binding Sites of Cu^{2+} in Chitin and Chitosan. An electron spin resonant study. *Macromolecules* 19 (1985) 192-195.

Schulz P., Rodríguez M. S., Del Blanco L., Pistonesi M., Agulló E. Emulsification properties of chitosan. *Colloid & Polymer Science* 276 (1998) 1159-1165.

Taghizadeh S. M., Davari G. Preparation, characterization, and swelling behavior of N-acetylated and deacetylated chitosans. *Carbohydrate Polymers* 64 (2006) 9-15.

Tsaih M. L., Chen R. H. Effects of ionic strength and pH on the diffusion coefficients and conformation of chitosans molecule in solution. *Journal of Applied Polymer Science* 73 (1999) 2041-2050.

Trimukhe K. D., Varma A. J. Complexation of heavy metals by crosslinked chitin and its deacetylated derivatives. *Carbohydrate Polymers* 71 (2008a) 66-73.

Trimukhe K. D., Varma A. J. A morphological study of heavy metal complexes of chitosan and crosslinked chitosans by SEM and WAXRD. *Carbohydrate Polymers* 71 (2008b) 698-702.

UNE 197-1 Cemento. Parte 1: composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes (2000).

UNE 934-2 Aditivos para hormigones, morteros y pastas. Parte 2: Aditivos para hormigones. Definiciones, requisitos, conformidad, marcado y etiquetado (2010).

UNE 998-1 Especificaciones de los morteros para albañilería. Parte 1: Morteros para revoco y enlucido (2010).

- UNE 998-2 Especificaciones de los morteros para albañilería. Parte 2: Morteros para albañilería (2004).
- UNE 7130 Determinación del contenido total de sustancias solubles en aguas para amasado de hormigones (1958).
- UNE 7131 Determinación del contenido total de sulfatos de aguas de amasado para morteros y hormigones (1958).
- UNE 7132 Determinación cualitativa de hidratos de carbono en aguas de amasado para morteros y hormigones (1958).
- UNE 7178 Determinación de los cloruros contenidos en el agua utilizada para la fabricación de morteros y hormigones (1960).
- UNE 7234 Determinación de la acidez de aguas destinadas al amasado de morteros y hormigones, expresada por su pH (1971).
- UNE 7235 Determinación de los aceites y grasas contenidos en el agua de amasado de morteros y hormigones (1971).
- UNE 13139: 2003/AC 2004. Áridos para morteros (2004).
- UNE 80303-1 Cementos resistentes a los sulfatos (2001).
- UNE 80303-2 Cementos resistentes al agua de mar (2001).
- UNE 80303-3 Cementos de bajo calor de hidratación (2001).
- UNE 80305 Cementos blancos (2001).
- UNE 80307 Cementos para usos especiales (2001).
- UNE 80310 Cementos de aluminato de calcio (1996).
- Uragami T., Tokura S., Material science of chitin and chitosan. Kodansha (Tokio) y Springer (Nueva York) (2006).
- Vårum K. M., Holme H. K., Izume M., Stokke B. T., Smidsrød O. Determination of enzymatic hydrolysis specificity of partially N-acetylated chitosans. *Biochimica et Biophysica Acta* 1291 (1996) 5-15.

- Vold I. M. N., Vårum K. M., Guibal E., Smidsrød O. Binding of ions to chitosan-selectivity studies. *Carbohydrate Polymers* 54 (2003) 471-477.
- Verbych S., Bryk M., Chornokur G. Removal of copper(II) from aqueous solutions by chitosan adsorption. *Separation Science and Technology* 40 (2005) 1749-1759.
- Waliszewski K. N., Pardio V. T., Ramirez M. Effect of chitin on color during osmotic dehydration of banana slices. *Drying Technology* 20 (2002) 719-726.
- Wang X., Du Y., Liu H. Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitosan-Zn complex. *Carbohydrate Polymers* 56 (2004) 21-26.
- Wang Ngah W. S., Teong L. C., Hanafiah M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers* 83 (2011) 1446-1456.
- Yenilmez E., Basaran E., Yazan Y. Release characteristics of vitamin E incorporated chitosan microspheres and in vitro-in vivo evaluation for topical application. *Carbohydrated Polymers*, in press (2010).
- Yousuf M., Mollah A., Vempati R. K., Lin T. C., Cocke D. L. The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems. *Waste Management* 15 (1995) 137-148.
- Zampori L., Natali Sora I., Pelosato R., Dotelli G., Gallo Stampino P.G. Chemistry of cement hydration in polymer-modified pastes containing lead compounds. *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 809-816.
- Zeng D., Wu J., Kennedy J. F. Application of a chitosan flocculant to water treatment. *Carbohydrate Polymers* 71 (2008) 135-139.
- Zhang D., Quantick C. Effect of chitosan coating on enzymatic browning and decay during post-harvest storage in litchi (*litchi chinensis sonn.*) fruit. *Postharvest Biology and Technology* 12 (1997) 195-202.
- Zhou Q., Milestone N. B., Hayes M. An alternative to Portland cement for waste encapsulation. The calcium sulfoaluminate cement system. *Journal of Hazardous Materials* 136 (2006) 120-129.

OBJETIVOS

En los últimos años, el desarrollo de nuevos materiales con propiedades específicas ha adquirido una notable trascendencia en el ámbito de la construcción. En el campo concreto de los morteros de cemento, los avances en innovación pasan principalmente por la utilización de aditivos, donde se han focalizado los más recientes estudios. En esta línea destaca el uso de polímeros para la obtención de los denominados composites, materiales híbridos compuestos por cemento y polímero, debido a la gran variedad de propiedades y características proporcionadas.

Una aplicación destacada de los cementos se enmarca en su utilización para la eliminación de residuos tóxicos mediante mecanismos de solidificación/estabilización garantizando el bloqueo eficaz de materiales potencialmente peligrosos. En este sentido, adquieren especial relevancia las interacciones de la matriz cementicia con los metales pesados. Sin embargo, los procesos de hidratación del cemento se ven alterados por la presencia de dichos elementos pesados, lo que supone *a priori* una dificultad añadida para su posterior utilidad y aplicabilidad. Así surge la necesidad del desarrollo de aditivos que, añadidos a las pastas de cemento, eliminen o al menos atenúen el efecto negativo de los metales pesados en la matriz cementicia, sin alterar sustancialmente la retención del metal en la matriz.

El objetivo principal del presente trabajo de investigación es el desarrollo de nuevos composites de cemento/polímero y la evaluación de la capacidad de retención de metales pesados tóxicos. En particular, los materiales poliméricos sometidos a estudio son el quitosano y sus derivados. Por tanto, el objetivo del trabajo se concreta en los siguientes objetivos específicos:

1. Caracterizar diferentes quitosanos comerciales (grado de desacetilación, peso molecular, contenido en humedad y contenido en cenizas) y sintetizar diversos derivados eterificados (hidroxipropilquitosano, hidroxietilquitosano y carboximetilquitosano) con el fin de modificar algunas propiedades del quitosano nativo, principalmente aumentar su solubilidad.
2. Poner a punto una metodología electroquímica para realizar los estudios preliminares de complejación del quitosano. Con los metales a estudio Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Mo(VI), Pb(II) y Zn(II) verificar la existencia de complejación, calcular la capacidad complejante (cantidad de metal estabilizada por cada

unidad de ligando) y determinar la influencia de la concentración del polímero en la complejación.

3. Evaluar el comportamiento de morteros de cemento aditivados individualmente con los quitosanos comerciales y los derivados eterificados. Ensayar distintas dosificaciones de aditivo y comparar su comportamiento con el de dos modificadores reológicos comerciales (hidroxipropilmetilcelulosa e hidroxipropilguar).
4. Analizar las principales propiedades reológicas en estado fresco (consistencia, periodo de trabajabilidad, capacidad de retención de agua y evolución sobre ladrillo) y del material endurecido (densidad, retracción, resistencias mecánicas a flexión y a compresión y distribución de tamaño de poro). Estudiar el efecto producido por la presencia de los aditivos y proponer los posibles mecanismos de acción.
5. Incorporar en los morteros de cemento los elementos pesados representativos (Cr(VI), Pb(II) y Zn(II)) y evaluar su influencia en las propiedades reológicas y mecánicas. Estudiar las modificaciones en el comportamiento de los morteros con incorporación metálica al ser aditivados con los quitosanos y sus derivados.
6. Determinar el efecto de la adición de quitosano y sus derivados en el proceso de solidificación/estabilización de metales pesados en matrices de cemento portland mediante un test de lixiviación semi-dinámico. Elucidar los principales mecanismos de lixiviación, valorar la movilidad de los iones y comprobar la efectividad de la retención de los metales en la matriz de cemento.

MATERIAL Y MÉTODOS

1. CARACTERIZACIÓN DEL QUITOSANO Y SUS DERIVADOS Y ESTUDIOS DE COMPLEJACIÓN

1.1 SÍNTESIS DE DERIVADOS

1.1.1 Hidroxipropilquitosano

La síntesis del hidroxipropil derivado se realizó según la metodología propuesta por Peng y col. (2005). Para ello, 5 g de quitosano se añadieron a 50 mL de disolución acuosa de NaOH al 33% y la mezcla se mantuvo durante 2 horas en agitación magnética. Transcurrido ese tiempo, la disolución se conservó durante 10 días a -18°C . Posteriormente la mezcla se filtró y transfirió a un vaso con 150 mL de isopropil alcohol, tras lo que se añadieron 100 mL de óxido de propileno gota a gota durante 1 hora con agitación. Esta suspensión se mantuvo bajo agitación a una temperatura de 45°C durante 8-16 horas. El precipitado resultante se neutralizó con HCl y la mezcla se liofilizó para la obtención final del producto.

1.1.2 Hidroxietilquitosano

Para la síntesis de este derivado se mezclaron 50 g de quitosano con 150 mL de hidróxido sódico al 50% y la mezcla se mantuvo por debajo de 0°C durante 48 horas. Posteriormente, se añadieron 400 mL de una mezcla de 2-propanol y 2-cloroetanol y la suspensión obtenida se calentó a 70°C durante 24 horas. A continuación se procedió a la filtración de la suspensión, añadiéndose agua desionizada al precipitado. El producto final se obtuvo tras la diálisis de esta última mezcla (Xie y col., 2007).

1.1.3 Carboximetilquitosano

Para la síntesis del N,O-carboximetilquitosano se suspendieron 15 g de quitosano en 2-propanol, manteniéndose durante 20 minutos bajo agitación magnética. Después se añadieron hidróxido sódico al 40% y una disolución de ácido monocloroacético/2-propanol. Finalizada la reacción, la mezcla se filtró y el sólido se suspendió en metanol. A continuación se neutralizó con ácido acético glacial y se procedió a su lavado con etanol. El proceso se finalizó secando el producto a temperatura ambiente (de Abreu y Campana-Filho, 2009).

1.2 CARACTERIZACIÓN

1.2.1 Espectroscopia IR

Esta técnica se utilizó para la caracterización cualitativa de los polímeros mediante la identificación de las bandas características de cada polímero. Las medidas se realizaron con la muestra sólida en polvo mediante espectroscopia FTIR-ATR (reflexión total atenuada) usando un espectrofotómetro FTIR Avatar 360 (Nicolet). La resolución seleccionada fue de 2 cm^{-1} y el espectro se obtuvo mediante el promedio de 100 barridos. Todas las medidas se llevaron a cabo a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ con 40% de humedad relativa.

1.2.2 Porcentaje de humedad

La medida del contenido en materia seca, o lo que es lo mismo, el porcentaje de agua en la muestra, se estableció mediante una medida gravimétrica de la muestra tras eliminar el agua presente. Para ello, una cantidad exactamente conocida de muestra se secó en un horno a vacío a una temperatura de 105°C durante 2,5 horas. Se pesó de nuevo la muestra, repitiéndose hasta obtener una pesada constante. Las condiciones aparecen descritas en las normas ASTM (The American Society for Testing and Materials, 2001). El porcentaje de humedad se calculó con la expresión:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{P_{H_2O} \times 100}{P_{final}} \quad \text{donde} \quad P_{H_2O} = P_{inicial} - P_{final}$$

siendo:

$P_{inicial}$ el peso inicial de muestra

P_{final} el peso final de muestra

1.2.3 Cantidad de cenizas

A través de este parámetro se obtuvo el valor de la cantidad total de materia inorgánica expresado en porcentaje (%). Para ello, se pesó una cantidad exactamente conocida de muestra en un crisol previamente tarado y se introdujo durante 7 horas en un horno Vulcana-130 de la marca NEY a 800°C . Una vez transcurrido este tiempo, se dejó enfriar la muestra y se pesó de nuevo el crisol. Estas condiciones aparecen descritas en las normas ASTM (2001). El porcentaje de cenizas se calculó según:

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{P_{\text{inicial}} \times 100}{P_{\text{final}}}$$

donde:

P_{inicial} es el peso inicial de muestra

P_{final} es el peso final de muestra

1.2.4 Determinación del grado de desacetilación

1.2.4.1 Espectroscopia UV-Visible

El desarrollo de esta metodología siguió el método propuesto por Muzzarelli y Rocchetti (1985). Se prepararon disoluciones 0,1M, 0,2M y 0,3M de ácido acético (Merck, Alemania). Se realizó un barrido de longitudes de onda desde 190 a 245 nm mediante un equipo Luminiscence Spectrophotometer LS50B de la casa comercial Perkin-Elmer (Figura 1) y se calculó la primera derivada de dichos barridos. De este modo se obtuvo el denominado *Zero Crossing Point* (ZCP), es decir, el punto en el que la derivada corta con el cero.

Se realizó una curva de calibrado con estándares de N-acetilglucosamina (Sigma-Aldrich) de concentraciones entre 0,005 y 0,05 mg/L en ácido acético 0,01M. Se procedió de mismo modo que en las disoluciones de ácido acético y se midió la primera derivada de la absorbancia en el ZCP.



Figura 1: Equipo de espectroscopia UV-Visible.

Las muestras de quitosano y sus derivados se prepararon a una concentración de 0,1 mg mL⁻¹ en ácido acético 0,01M. Se realizaron idénticas medidas previa filtración de

las disoluciones a través de filtros de membrana de tamaño de poro de 5 μ m (Millipore, Irlanda).

La representación la primera derivada frente a la concentración de los estándares obtuvo una recta de tipo:

$$y = kx + B$$

donde:

- y es el valor de la primera derivada
- k es la pendiente de la recta
- x es la concentración de N-acetilglucosamina expresada en mg mL⁻¹
- B es la ordenada en el origen

Al sustituir en la ecuación anterior el valor de primera derivada medido para cada muestra, el resultado obtenido fue la concentración de N-acetilglucosamina en mg mL⁻¹. Al dividir este valor por la cantidad de muestra preparada en mg mL⁻¹ se obtuvo el porcentaje de N-acetilglucosamina, es decir, el grado de acetilación.

Por tanto, el grado de desacetilación se calcula desde la expresión:

$$DDA = 1 - (x/W)$$

siendo:

- DDA el grado de desacetilación de la muestra en porcentaje (%)
- x la concentración de N-acetilglucosamina en mg mL⁻¹
- W la concentración de quitosano preparado en mg mL⁻¹

1.2.4.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Para las medidas de RMN se disolvieron 2,5 mg de polímero en una disolución deuterada compuesta por 1 mL de D₂O y 12,5 μ L de DCl. La medida instrumental se realizó a 70°C con presaturación, anchura de pulso de 11 μ s, tiempo de relajación de 6 s y tiempo de adquisición de 2 s en un equipo 400 Ultrashield (Bruker).

Posteriormente, los picos obtenidos se procesaron mediante el programa MestRe-C, obteniéndose la integración de sus áreas.

El cálculo del grado de desacetilación se realizó mediante la ecuación (Lavertu y col., 2003):

$$DD = \left(\frac{H1D}{H1D + H1A} \right) \times 100$$

donde:

H1D es el valor de la integral del primer pico correspondiente al hidrógeno 1 del monómero desacetilado

H1A es el valor de la integral del pico del hidrógeno 1 del monómero acetilado

1.2.4.3 Análisis elemental

En este método el grado de acetilación se calcula por la relación C/N del quitosano (Kasaai y col. 2003). Esta relación varía desde 5,145 para quitosanos completamente N-desacetilados hasta 6,861 para la quitina totalmente N-acetilada. De este modo, el grado de acetilación se calcula con la ecuación siguiente:

$$Ga = \frac{(C/N - 5,145)}{(6,861 - 5,145)} \times 100$$

siendo:

Ga el grado de acetilación en porcentaje (%)

C/N la relación de carbono y nitrógeno para calculada en la muestra

5,145 la relación *C/N* para el quitosano totalmente desacetilado

6,861 la relación *C/N* para la quitina totalmente acetilada

1.2.5 Determinación del peso molecular

La determinación del peso molecular se realizó a partir de la viscosidad de las muestras de polímero. Para ello, se preparó una disolución de 5 mg mL⁻¹ del polímero en disolvente Roberts (compuesto por 0,1M de ácido acético y 0,2M de cloruro sódico) y se filtró a través de una membrana de 5 μm (Millipore, Irlanda).

Mediante el empleo de un viscosímetro capilar Ubbelohde Viscoclock de la casa comercial Schott-Gerade se midió el tiempo de caída (tiempo que la disolución tarda en pasar entre dos puntos) del disolvente y de la disolución de polímero (Figura 2). Las

medidas con polímero se repitieron añadiendo 1, 2, 3, 4 y 5 mL de solvente a la disolución (Roberts y col., 1982).

En el caso del carboximetilquitosano, el disolvente de Roberts se sustituyó por cloruro sódico, cambiando por tanto las constantes utilizadas (Ge y Luo, 2006).

El peso molecular se despejó de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = k \times M^\alpha$$

donde:

$[\eta]$ es la viscosidad intrínseca de polímero

k es una constante hallada experimentalmente, que en este caso adquiere el valor de $1,81 \text{ mL g}^{-1}$ ($0,792 \text{ mL g}^{-1}$ para carboximetilquitosano)

α es una constante cuyo valor para las condiciones utilizadas es 0,93 (1,00 para carboximetilquitosano)

M es el peso molecular promedio del polímero en g mol^{-1}

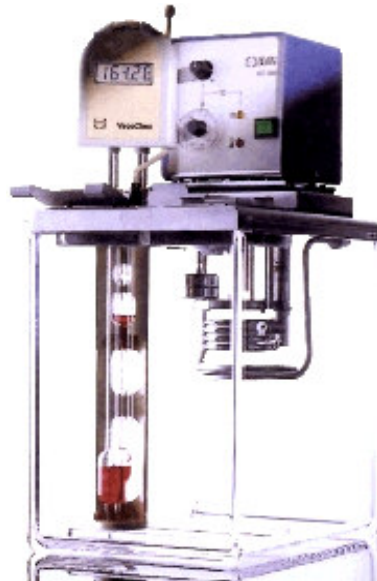


Figura 2: Viscosímetro capilar Ubbelohde.

1.3 EVALUACIÓN DEL GRADO DE COMPLEJACIÓN CON METALES (VOLTAMPEROMETRÍA)

Con el fin de elucidar la complejación de metales por parte de los polímeros en disolución se realizaron estudios voltamperométricos con un equipo VA 746 Trace Analyzer acoplado a un 747 VA Stand (Metrohm) (Figura 3). Se usó un sistema de tres electrodos consistente en un electrodo de referencia de Ag/AgCl 3M, un electrodo auxiliar de carbono y un electrodo de medida de mercurio.

Para los estudios de complejación de quitosanos, se prepararon disoluciones 1 μM de los polímeros a estudio en un tampón de ácido acético/acetato de sodio (Merck, Alemania). Las disoluciones de 20 ppm de Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Mo(VI), Pb(II), Zn(II) y se prepararon a partir de patrones Certipur de 1000 ppm de la casa comercial Merck en el tampón anteriormente mencionado. Las soluciones estándar de partida fueron $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ en HNO_3 al 2–3%, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en HNO_3 al 2–3%, K_2CrO_4 en H_2O , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ en H_2O , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en HNO_3 al 2–3% y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ en HNO_3 2–3%.

Para aquellos metales que se amalgamaron en el electrodo (Cd, Cu, Pb, Zn) la técnica seleccionada fue la voltamperometría de redisolución anódica con barrido de pulso diferencial (DPASV) sobre gota de mercurio colgante (HMDE). Para ello se introdujeron 10 mL de la disolución de quitosano en la celda de medida y se realizaron adiciones de 20 μL de las disoluciones de los metales.

Por otro lado, cuando los metales no demostraron formar amalgama con el mercurio del electrodo (en el caso de Cr y Mo), la técnica usada fue voltamperometría catódica de pulso diferencial (DPV). Para ello, se añadieron concentraciones crecientes de ligando a una disolución de concentración fijada de metal. La optimización de los parámetros de ambas técnicas se detalla en la Tabla 1.



Figura 3: Voltamperómetro.

Una vez obtenidos los datos, se representaron los valores de intensidad de pico frente a concentración del metal y se identificó el punto en el que se modifica la pendiente, correspondiente al momento de saturación de la capacidad complejante del ligando. Ésta se manifiesta como variación de la intensidad de la señal de redisolución del metal. El punto en el que se cortan las dos rectas (la del ión complejado y la del ión libre) corresponde a la concentración máxima de metal que se une al ligando.

Los estudios de complejación del carboximetilquitosano se realizaron a 4 valores de pH diferentes (13, 11, 8,25 y 7). Para la obtención de pH 7 se emplearon tampones 0,1M HAc/NaAc o 0,1M Na₂HPO₄/H₃PO₄ mientras que para la preparación de pH 8,25 se utilizó una solución tampón de NH₄Cl/NH₃. La técnica empleada fue de nuevo DPASV sobre gota de mercurio colgante.

Tabla 1: Condiciones electroquímicas optimizadas para cada metal.

Parámetros	Pb	Cd	Mo	Cu	Zn	Cr
Tipo de técnica	DPASV	DPASV	DPV	DPASV	DPASV	DPV
Tamaño gota de mercurio	9	9	9	9	9	9
Tiempo de purga (s)	300	300	300	300	300	300
Tiempo de acondicionamiento (s)	120	120	120	120	120	120
Velocidad de rotación (rpm)	2000	2000	2000	2000	2000	2000
Potencial de acumulación (mV)	-600	-900	-	-300	-1200	-
Tiempo de acumulación (s)	60	60	-	60	60	-
Tiempo de equilibrio (s)	20	20	-	20	20	-
Potencial inicial (mV)	-600	-900	150	-300	-1200	-200
Potencial final (mV)	0	-200	-1200	150	-700	-1200
Amplitud de pulso (mV)	100	100	25	100	100	25
Velocidad de barrido (mV s ⁻¹)	20	12	40	12	12	40

2 PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE LAS MEZCLAS CON CEMENTO

2.1 MATERIALES

2.1.1 Cemento

Se empleó cemento ordinario Portland (OPC), suministrado por la empresa Cementos Portland S.A. (Olazagutía, Navarra) y clasificado como CEM II/B-M 32,5 N.

2.1.2 Árido

El árido utilizado fue de naturaleza silíceo CEN según DIN EN 196-7 de Normsand (Alemania).

2.1.3 Agua

Todos los morteros fueron preparados utilizando agua de la red de la Mancomunidad de la Comarca de Pamplona.

2.1.4 Aditivos

Los aditivos utilizados en este estudio fueron productos comerciales (los quitosanos de distinto peso molecular y grado de desacetilación, el carboximetilquitosano, la hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxipropilguar y el superplastificante) o sintetizados en el laboratorio (hidroxipropil e hidroxietilquitosano). En la medida de lo posible, se intentó usar productos disponibles comercialmente de los polímeros a estudio para evitar una interferencia de otras sustancias que podrían estar presentes en el producto final (por ejemplo quitosano sin reaccionar) debido a contaminaciones inespecíficas durante la síntesis.

2.1.4.1 Quitosanos comerciales

Se utilizaron tres quitosanos comerciales seleccionados atendiendo a su distinto grado de desacetilación (%) y peso molecular (kDa) de la casa comercial Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemania):

- Chitosan (Coarse ground flakes and powder): 76% DDA; 310–375 kDa.
- Chitosan, Medium molecular weight: 80% DDA; 190–310 kDa.
- Chitosan, Low molecular weight: 92% DDA; 50–190 kDa.

2.1.4.2 Derivados de quitosano

- Carboximetilquitosano: producto comercial suministrado por Heppe Medical Chitosan GMBH (Saale, Alemania). Se trata de un derivado con 90% de sustitución.
- Hidroxipropilquitosano: El hidroxipropil derivado fue sintetizado en el laboratorio según el método especificado en la sección 1.1.1.
- Hidroxietilquitosano: La obtención de este derivado se realizó mediante la síntesis propuesta en la sección 1.1.2.

2.1.4.3 Hidroxipropilmetilcelulosa e hidroxipropilguar

Se trata de aditivos clasificados como retenedores de agua, es decir, aditivos que reducen la pérdida de agua, disminuyendo la exudación (UNE 934-2:2010), y como modificadores de la viscosidad. La hidroxipropilmetilcelulosa se comercializa bajo la denominación COMBICELL HPMC HK 15 M[®] de la empresa Hercules Ashland Aqualon y el hidroxipropilguar fue suministrado por Lamberti Química S.A. como ESACOL HS-30[®].

2.1.4.4 Superplastificante

El superplastificante utilizado fue tipo éter de policarboxilato suministrado por BASF con el nombre Melflux 2651 F.

2.1.5 Metales pesados

Los metales fueron añadidos en los morteros en forma de sales disueltas en agua desionizada. Las sales utilizadas fueron Zn(NO₃)₂ y Pb(NO₃)₂ de Merck (Darmstadt, Alemania) y K₂Cr₂O₇ de Panreac (Barcelona, España).

2.2 DOSIFICACIÓN

El cemento y el árido se mezclaron en una proporción de 1:3 en peso. El mortero de referencia se preparó sin aditivo ni carga de metal. Los estudios se realizaron a tres cantidades de agua respecto del cemento (0,45:1, 0,5:1 y 0,55:1) para evaluar la influencia de ésta en la consistencia del mortero. Para la presentación de los datos en fresco y endurecido de este estudio, se seleccionó la cantidad intermedia de agua (0,5) siendo la más comúnmente aceptada para morteros de cemento. Sin embargo, en los morteros utilizados para los estudios de lixiviación, con objeto de lograr una consistencia aceptable con la adición de carboximetilquitosano la cantidad de agua usada fue 0,55. De igual manera, todos los morteros preparados para los ensayos de lixiviación se elaboraron con la citada cantidad de agua para que los resultados obtenidos fueran comparativos.

Cada aditivo fue incorporado de forma individual con el propósito de evaluar inequívocamente en efecto de cada uno en las propiedades del mortero. Asimismo, para sopesar el efecto de los polímeros en las propiedades del mortero, se añadieron en 6 dosificaciones: 0,05%, 0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,4% y 0,5% respecto al peso del cemento.

2.3 MEZCLA Y AMASADO

El cemento, el árido y la cantidad de aditivo correspondiente en cada dosificación se pesaron por separado. En el caso del cemento, árido y agua, las pesadas se realizaron usando un granatario METTLER PC 4000, mientras que para los aditivos se utilizó una balanza METTLER PC 420. La mezcla de estos sólidos se realizó en una mezcladora de sólidos BL-8-CA (Lleal S.A.) durante 5 minutos (Figura 4).



Figura 4: Mezcladora de sólidos.



Figura 5: Amasadora.

A continuación, se pesó el agua necesaria y el amasado de todos los componentes se llevó a cabo con una amasadora planetaria IBERTEST IB32-040E ajustada a norma según UNE-EN 196-1:2005 (Figura 5).

2.4 ENSAYOS DEL MORTERO FRESCO

2.4.1 Determinación de la consistencia (mesa de sacudidas)

Siguiendo las indicaciones de la norma UNE 1015-3:2000 se procedió a rellenar un molde troncocónico con el mortero fresco en dos capas compactadas con 10 golpes de pistón. A continuación se realizó el enrasado y desmoldado del mortero. Posteriormente, se efectuaron 15 sacudidas a una frecuencia de un golpe por segundo y se valoró el diámetro de la masa en dos direcciones perpendiculares entre sí utilizando un calibre de la marca Mitutoyo (Figura 6).



Figura 6: Mesa de sacudidas.

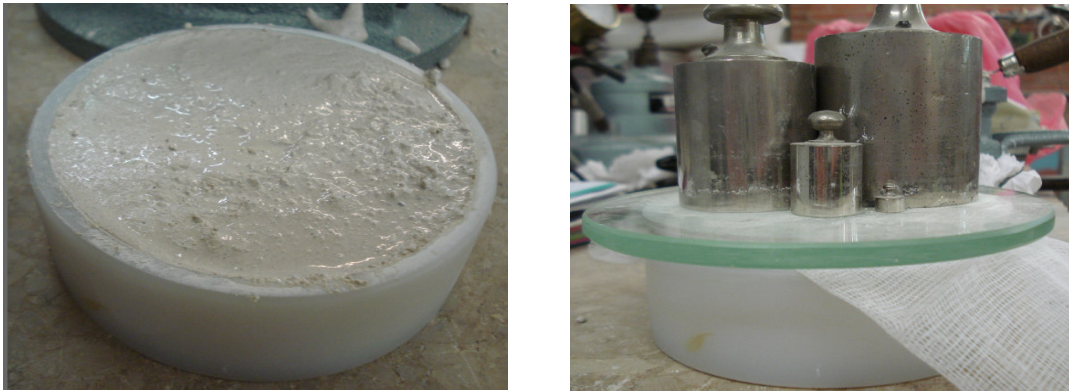


Figura 7: Prueba de retención de agua.

2.4.2 Determinación de la capacidad de retención de agua

Este ensayo se realizó siguiendo la norma UNE 83816:1993. Se pesó un molde cilíndrico vacío y se completó con mortero, pesando de nuevo el conjunto tras ser enrasado. A continuación, se colocaron sobre el molde dos capas de gasa de algodón y 8 discos de papel de filtro Whatman tipo 3 previamente pesados. Sobre el sistema se dispuso una placa de vidrio que soportaba un peso de 2 kg. Pasados 5 minutos, se retiró la placa de vidrio y se pesaron las gasas y los discos de papel (Figura 7). De este modo, se calculó la cantidad de agua del mortero fresco absorbida por ambos elementos y, por tanto, la capacidad del mortero para retener agua.

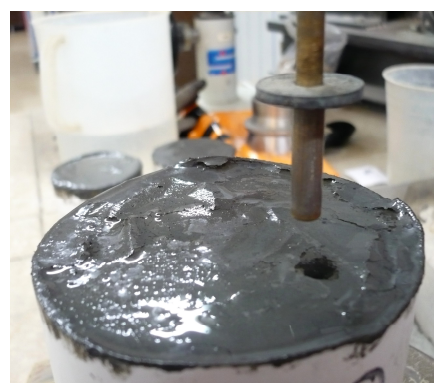


Figura 8: Determinación del periodo de trabajabilidad.



Figura 9: Ensayo de extendido sobre ladrillo.

2.4.3 Determinación del periodo de trabajabilidad

Según las directrices indicadas en la norma UNE 1015-9:2000 se determinó el periodo de trabajabilidad de las muestras. Para ello, se rellenó un molde cilíndrico con el mortero fresco en 10 capas, golpeando el recipiente 4 veces en cada capa. Tras enrasarlo, se situó el recipiente en una balanza y se taró. Cada 15 minutos fue introducida en el molde una sonda de penetración, considerándose terminado el ensayo cuando el valor obtenido en la balanza fue superior a 1.500 g (Figura 8).

2.4.4 Evolución del extendido sobre ladrillo

Se extendió una capa de mortero de 15 mm de espesor sobre la superficie de un ladrillo previamente lavado y humedecido con agua (Figura 9). Se evaluó la evolución del material durante las primeras 24 horas de fraguado para detectar la aparición de fisuras, faltas de adherencia, etc.

2.5 ESTUDIO DE LAS PASTAS DE CEMENTO EN DISOLUCIÓN

2.5.1 Estudio de hidratación del cemento mediante conductividad

Se estudió la cinética de hidratación del cemento y la influencia que ejercen en ella los polímeros mediante estudios de conductividad. Para ello se prepararon suspensiones de 5 g de cemento con 0,05 g de aditivo (excepto en la suspensión de referencia) en 100 mL de agua desionizada previamente atemperada a 25°C. El estudio se llevó a cabo en un

baño termostatzado a 25°C y con agitación magnética continua. La conductividad se determinó a intervalos de 10 minutos durante 24 horas mediante un conductímetro Thermo-Orion 4-Star benchtop equipado con una celda de conductividad Dura-Probe (Orion 013605MD). La constante de celda fue 0,22 cm⁻¹ para un rango de medidas desde 101 S cm⁻¹ hasta 200 mS cm⁻¹.

La representación de la conductividad obtenida frente al tiempo dio lugar a las curvas de conductividad. La capacidad retardadora de un aditivo está relacionada con el perfil de la curva, de modo que cuanto más tiempo tarda en darse el valor máximo de conductividad, mayor capacidad retardadora proporciona dicho aditivo (Peschard y col., 2006).

2.5.2 Estudio de hidratación del cemento mediante análisis termogravimétrico

El análisis térmico se realizó en un analizador térmico simultáneo TGA-DTA 851 con muestreador automático TSO 801 RO y controlador de gases TSO 800 GC1, todo ello de la casa comercial Mettler Toledo. Este equipo estaba conectado a un refrigerador JULABO FP 50. Se realizó una etapa isoterma para el secado de la muestra (2 horas a 28°C) para evitar la interferencia del agua residual que no había reaccionado. Para el secado de la muestra se utilizó nitrógeno gas a un flujo de 100 mL min⁻¹. El calentamiento se realizó desde temperatura ambiente hasta 1000°C, a una velocidad de 10°C min⁻¹. Se trabajó con nitrógeno como gas de purga (flujo 20 mL min⁻¹) y crisoles de alúmina. Las pastas de cemento se prepararon en una proporción 0.5:1 de agua:cemento y se añadió, cuando fue necesario, 0,4% de aditivo (respecto del peso de cemento). Estas pastas se almacenaron en bolsas de plástico selladas y las medidas se realizaron a 1, 5, 10, 28 y 48 horas y a 7 días de hidratación.

Se evaluó la hidratación del cemento a partir de los contenidos en yeso, agua unida a la fase CSH y Ca(OH)₂. Estos contenidos se hallaron a través de las pérdidas de peso medidas mediante las curvas de termogravimetría (TG) entre las temperaturas iniciales y finales correspondientes a los picos de DTG (termogravimetría derivada) de acuerdo con el método publicado por Dweck y col. (2000).

2.5.3 Determinación del tamaño de partícula

Se añadieron 20 g de cemento a disoluciones con cantidades crecientes del polímero, de modo que se obtuvieron proporciones de polímero/cemento entre 0 y 1%. El estudio

de la influencia de los metales en el tamaño de partícula se realizó sobre disoluciones con una carga del 1% (respecto del cemento) de los metales Cr, Pb o Zn. Las medidas se realizaron en un equipo Malvern Mastersizer (Malvern Instruments, Ltd., UK).

2.5.4 Determinación del potencial zeta (carga superficial)

La obtención del potencial zeta se realizó siguiendo la metodología propuesta por Zhang y col. (2007 a y b). Este método consiste en la preparación de disoluciones con distintas concentraciones de polímero (porcentajes en peso desde 0,025 a 0,6), añadiéndose el cemento en una relación soluto/disolvente de 0,0025. La adición de elementos metálicos se realizó en una proporción de 1% respecto del peso de cemento. Estas disoluciones se mantuvieron con agitación magnética durante 20 minutos. Transcurrido este periodo, el sólido se separó por centrifugación y el sobrenadante se analizó con un equipo Zeta Potencial Analyzer ZETA PLUS de la casa comercial Brookhaven Instruments Corporation (Estados Unidos). El dato de potencial zeta de las partículas de cemento se estableció en cada disolución realizando la media de 20 medidas individuales.

2.5.5 Microscopía óptica

Se prepararon suspensiones de cemento y polímero para la observación bajo el microscopio de la influencia de la presencia de aditivos en las partículas de cemento. Para ello, se prepararon suspensiones en las que la proporción de polímero respecto del cemento fue del 1%. Una vez agitadas, se capturaron imágenes mediante un microscopio óptico Olympus CH40 con cámara fotográfica Color View Soft Imaging Systems.

2.5.6 Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

Para la realización de esta técnica se prepararon disoluciones de 5 g L⁻¹ de cemento con un 1% del polímero (respecto de la cantidad total de cemento). A continuación, una gota de esta suspensión se colocó en una rejilla de cobre cubierta por un soporte de polímero. Las medidas de TEM se llevaron a cabo en presencia y ausencia de contraste. En el caso de las medidas con contraste se adicionó ácido fosfotúngstico. El equipo utilizado fue un LIBRA 120 energy-filtering de la casa comercial Zeiss (Alemania) y las imágenes se tomaron a 80 kV.

2.6 ENSAYOS DEL MORTERO ENDURECIDO

Para la realización de los ensayos en mortero endurecido se prepararon probetas normalizadas de 4 x 4 x 16 cm en moldes triples de acero PROETI C0090 lubricados con aceite mineral. Siguiendo la norma UNE-EN 196-1:2005, el llenado se realizó en dos capas, compactando cada una de ellas con una compactadora automática IBERTEST iB32-045E-1, la cual realizó 60 golpes por capa a una frecuencia de un golpe por segundo (Figura 10). De este modo se eliminaron las burbujas de aire presentes en la mezcla. Finalmente, las probetas se enrasaron.

Según la norma anteriormente indicada el desmoldado se realizó a los 3 días y las probetas se conservaron durante 28 días a una temperatura de $20\pm 2^{\circ}\text{C}$. Los primeros días las probetas se conservaron en un ambiente con elevada humedad ($95\pm 5\%\text{HR}$) y posteriormente se almacenaron en un ambiente con $65\pm 5\%\text{HR}$ (Figura 11).

2.6.1 Determinación de las resistencias mecánicas (flexión y compresión)

El ensayo se llevó a cabo por triplicado para garantizar la representatividad del resultado obtenido. Los ensayos de flexión y compresión se realizaron a 28 días siguiendo la norma UNE-EN 1015-11:2000.

La resistencia a la flexión se determinó utilizando una prensa Frank/Controls 81565 con un dispositivo de rotura a flexión Ibertest IB 32-112V01 a una velocidad de rotura fijada en 49 N s^{-1} .



Figura 10: Moldes de acero para las probetas y compactadora automática.



Figura 11: Curado de las probetas.

Tras este ensayo, las probetas quedaron seccionadas en dos partes y se utilizaron para la determinación de la resistencia a compresión (Figura 12). De este modo, para cada tipo de probeta se obtuvieron 3 datos de flexión y 6 de compresión.

Para la determinación de la resistencia a compresión se empleó idéntica prensa con un dispositivo de rotura a compresión Proeti 26.0052 a una velocidad de 490 N s^{-1} .

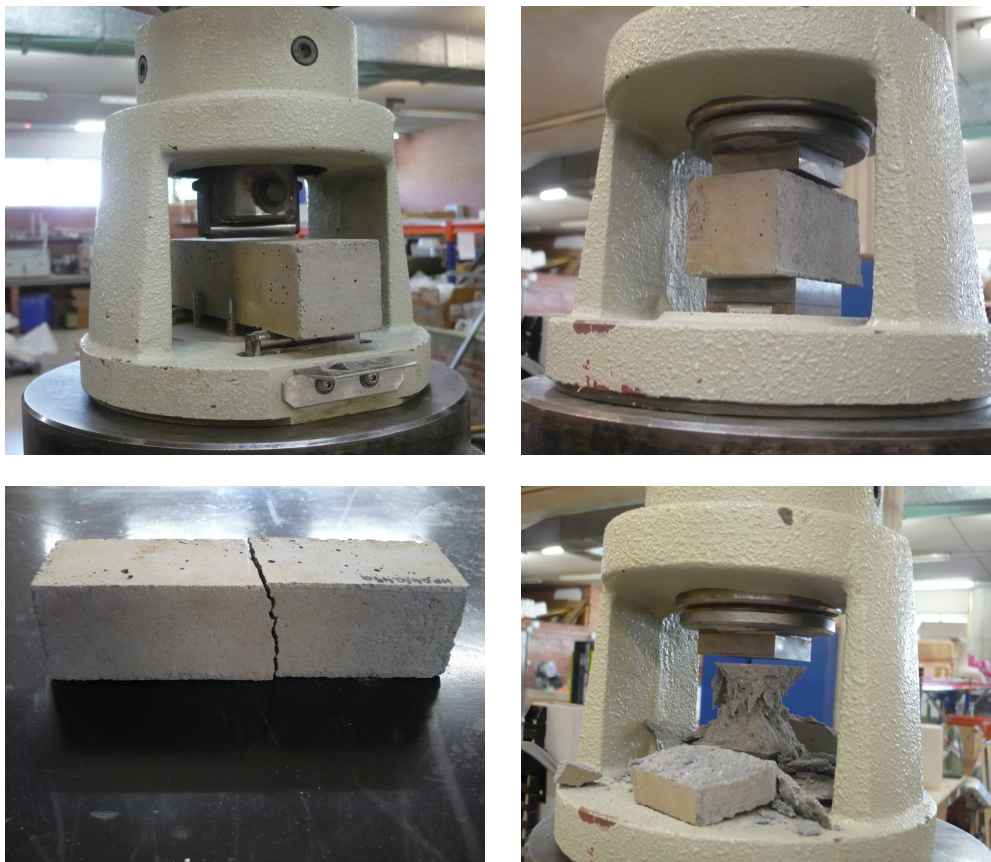


Figura 12: Determinación la resistencia a flexión y compresión y estado de las probetas tras la realización de las pruebas.

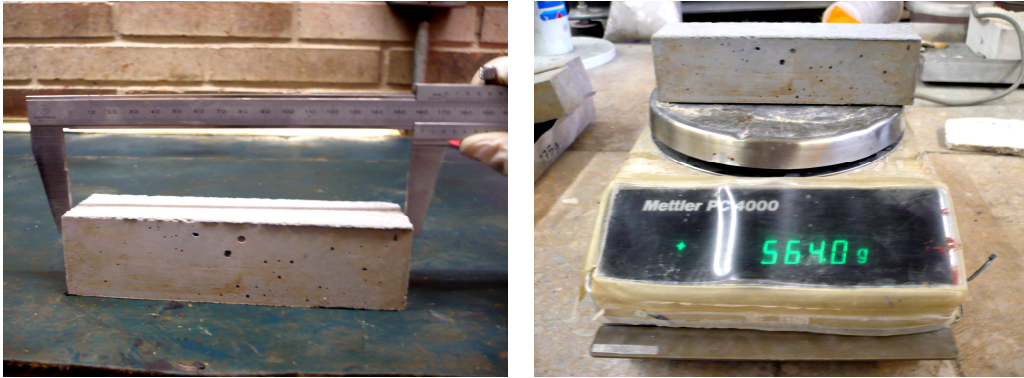


Figura 13: Medidas para la determinación del volumen, densidad y retracción lineal.

2.6.2 Determinación de la densidad y de la retracción

La determinación de la densidad y de la retracción se efectuó en las probetas preparadas anteriormente. Antes de llevarse a cabo la medida de las resistencias mecánicas, se determinó la masa de las probetas con un granatario METTLER PC 4000 y se midieron sus dimensiones con un calibre (Figura 13). Con estos datos se calculó su volumen, densidad y retracción lineal.

2.6.3 Estudio de la estructura porosa

La técnica seleccionada para la determinación de la estructura porosa de las muestras fue la porosimetría de intrusión de mercurio (MIP) (Figura 14). Un fragmento de la muestra se introdujo en un equipo Micromeritics AutoPore IV 9500 y se analizó con un intervalo de presiones de 0,0015 a 207 MPa, registrándose automáticamente la presión, el diámetro de poro y el volumen de intrusión de mercurio. Esta técnica está limitada a los poros interconectados y permite medir un rango entre 0,006 y 175 μm (mesoporos y macroporos).

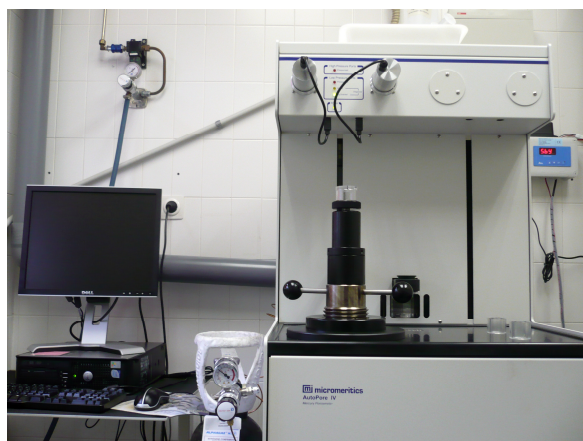


Figura 14: Porosímetro de intrusión de mercurio.

La MIP proporciona información sobre la interconexión y distribución de poros, permitiendo asimismo el cálculo de dos parámetros básicos: el diámetro crítico de poros (d_{cr}) y el diámetro umbral de poro (d_u). El primer parámetro se relaciona con el tamaño de poro interconectado que más se repite de forma continuada y se obtiene a partir de la pendiente máxima de la curva de porosidad acumulada. El segundo parámetro es el tamaño de poro más grande donde un volumen significativo de intrusión puede ser detectado y corresponde al primer aumento de intrusión apreciable en la curva de logaritmo de intrusión diferencial.

2.7 EVALUACIÓN DE LA LIXIVIACIÓN

La lixiviación de metales pesados en las probetas de cemento se llevó a cabo siguiendo la norma EA NEN 7375:2004 mediante el método denominado "Tank Test". El propósito de este método es simular la lixiviación de componentes inorgánicos de una probeta en condiciones aeróbicas en función del tiempo durante un periodo de 64 días. Para ello utilizaron muestras cilíndricas de dimensiones 40 mm x 37 mm preparadas y curadas de la misma manera que en apartados anteriores (Figura 15).

Las muestras se introdujeron en envases de metacrilato sellados de dimensiones 110 mm x 110 mm x 110 mm, de modo que la pieza estuviera rodeada por al menos 2 cm de agua por cada lado. Estos recipientes se llenaron con la disolución de lixiviación (1 L), que en este caso fue agua desionizada a pH neutro (Figura 16). El medio de inmersión fue reemplazado por un volumen equivalente a los tiempos indicados en el método (0,25, 1, 2,25, 4, 9, 16, 36 y 64 días), de modo que finalmente se obtuvieron un total de 8 fracciones.

Al finalizar cada periodo el envase se vació completamente, filtrándose el eluyente mediante una membrana de nylon de tamaño de poro de 0,45 μm (CHMLAB Group). A continuación, se determinaron el pH y la conductividad del filtrado mediante un medidor de pH y conductividad 4-Star Benchtop equipado con una celda de conductividad de cuatro electrodos Dura Probe y un electrodo ROSS Ultra glass combination electrode, proporcionados por la casa comercial Thermo Orion. Por otro lado, 10 mL de este filtrado se acidificaron con HNO_3 subboiling y se almacenaron para medir posteriormente su contenido en metales.

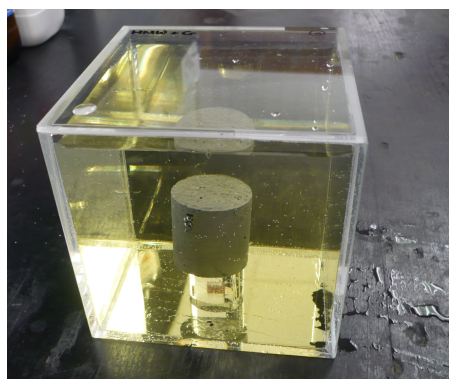
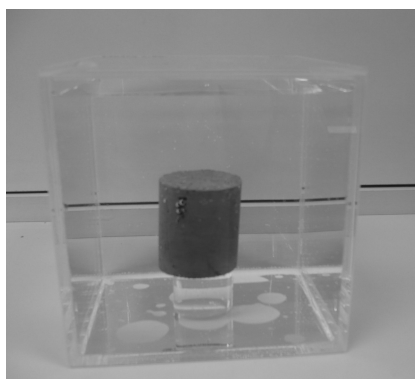
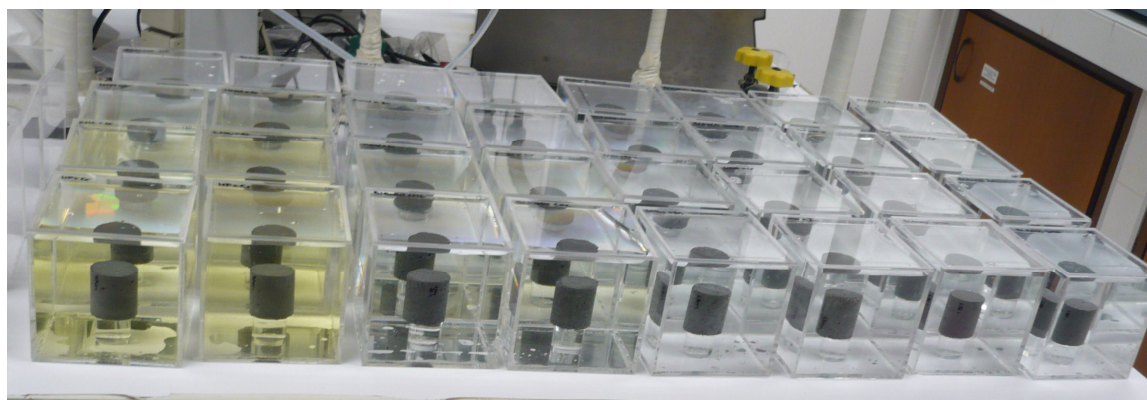


Figura 15: Sistema experimental para las lixiviaciones.

2.7.1 Análisis de la concentración de Cr, Pb y Zn en las fracciones lixiviadas

La concentración de los metales en disolución se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS), con un equipo Perkin-Elmer AAnalyst 800 con atomizadores de llama y cámara de grafito y corrección del fondo tipo Zeeman.

Tabla 2: Parámetros instrumentales de AAS optimizados.

Parámetros instrumentales									
	<i>Zn</i>						<i>Pb</i>		
Longitud de onda (nm)	213,9						283,3		
Anchura de rendija (nm)	0,7						0,7		
Corriente de lámpara (mA)	4						10		
Volumen muestra-modificador (μL)	15 - 5						15 - 5		
Modo de medida	Área de pico						Área de pico		
Tipo de lámpara	Cátodo hueco						Cátodo hueco		
Corrección de fondo	Zeeman						Zeeman		
Programas de temperatura									
Etapa	Temperatura (°C)		Rampa (s)		Mantenimiento (s)		Argón (mL min ⁻¹)		Lectura
	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	
Secado	130	130	15	20	40	50	250	250	-
Calcinación	600	850	15	20	35	35	250	250	-
Atomización	1.700	1.600	0	0	5	5	250	0	x
Limpieza	2.400	2.500	1	2	3	5	250	250	-

Las medidas de Cr se realizaron a una longitud de onda de 357,9 nm, usando una lámpara de cátodo hueco operada a 25 mA y ancho de rendija de 0,7 nm. Se seleccionó una llama de aire/acetileno con un flujo de 10,0 y 2,0 mL min⁻¹ respectivamente, así como un nebulizador de alta sensibilidad. Para la determinación de Pb y Zn se utilizaron tubos de grafito con calentamiento transversal de la casa comercial Perkin-Elmer. Las medidas de absorbancia se obtuvieron a partir de la integración del área bajo el pico. El gas inerte utilizado durante todas las etapas de medida fue argón a un flujo de 250 mL min⁻¹. En el caso del Pb, el flujo se detuvo durante la etapa de atomización. Los parámetros instrumentales y los programas de tiempo-temperatura optimizados se especifican en la Tabla 2.

2.7.2 Tratamiento de datos

El tratamiento de los datos de pH, conductividad y concentración de metales se realizó conforme a la norma EA NEN-7375:2004 con el fin elucidar la naturaleza y propiedades de las matrices investigadas.

Los cálculos realizados en este apartado fueron los siguientes:

- Determinación de la lixiviación por fracción
- Determinación de la lixiviación medida y acumulada
- Establecimiento del mecanismo de lixiviación
- Cálculo de la movilidad de los iones
- Determinación de la lixiviación relativa

Lixiviación por fracción

Esta medida se calcula para cada componente por separado según la expresión:

$$E_i^* = \frac{c_i \times V}{f \times A}$$

siendo:

- E_i^* el dato de lixiviación obtenido para el componente en la fracción i en mg m⁻²
 c_i la concentración del componente en la fracción i en µg L⁻¹

- V el volumen de líquido usado en L
 A la superficie de la muestra en m^2
 f un factor de conversión ($1000 \mu g \text{ mg}^{-1}$)

Lixiviación acumulada

Para las fracciones desde $n=1$ hasta N :

$$\varepsilon_n^* = \sum_{i=1}^n E_i^*$$

donde:

- ε_n^* es la lixiviación acumulada para un componente en el periodo n , que comprende desde la fracción $i=1$ hasta n en mg m^{-2}
 E_i^* es el dato de lixiviación para el componente en la fracción i en mg m^{-2}
 N es el número de periodos equivalente al número de reemplazos ($N=8$)

Lixiviación acumulada derivada

La ecuación utilizada para este cálculo es la siguiente:

$$\varepsilon_n = (E_i^* \times \sqrt{t_i}) / (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}}) \quad \text{para } n=1 \text{ hasta } N \text{ (donde } i=n)$$

donde:

- ε_n es la derivada de la lixiviación acumulada de un componente en la fracción i (en mg m^{-2})
 E_i^* el dato de lixiviación hallado para el componente en la fracción i en mg m^{-2}
 t_i es el tiempo de reemplazo de la fracción i (comienzo de la fracción) en s
 t_{i-1} es el tiempo de reemplazo de la fracción $i-1$ (fin de la fracción) en s

Mecanismo de lixiviación

Para ello, las fracciones se agrupan en 6 incrementos (incremento 2-7 (incluidos), 5-8, 4-7, 3-6, 2-5 y 1-5). A continuación, se representa el logaritmo de ε frente al logaritmo del tiempo para cada incremento. Si la pendiente de esta representación es menor de 0,35, el principal mecanismo de lixiviación corresponderá con el lavado de la superficie o depleción. Para gradientes entre 0,35 y 0,65 el mecanismo principal es difusión.

Finalmente, valores de la pendiente mayores que 0,65 son indicativos de fenómenos de disolución en la matriz.

Lixiviación relativa

Se calcula según la fórmula:

$$UP_{dif,t} = \frac{U_{dif,t}}{U_{avail}} \times 100$$

donde:

$UP_{dif,t}$ es el porcentaje de componente lixiviado en el tiempo t de test de difusión en relación con el contenido disponible en la pieza

$U_{dif,t}$ es la cantidad de componente lixiviado en el tiempo t de test de difusión en mg por kg de materia seca

U_{avail} es la cantidad de componente disponible para la lixiviación en mg por kg de materia seca

Movilidad de los iones

La movilidad de los iones se calcula a partir del logaritmo negativo del coeficiente de difusión efectiva. Para el cálculo de este parámetro requiere una lixiviación controlada por difusión. En tal caso, el coeficiente de difusión efectiva se calcula con la expresión:

$$De = \left(\frac{\epsilon_{64}}{2653 \times \rho \times U_{avail}} \right)^2 \times f$$

donde:

De es el coeficiente de difusión efectiva en $m^2 s^{-1}$

ϵ_{64} es la lixiviación derivada acumulada durante 64 días en $mg m^{-2}$

ρ es la densidad de la pieza en kg de materia seca por m^3

U_{avail} es la cantidad de lixiviado disponible calculada según la norma NEN 7371 en mg de materia seca

f es un factor igual a $1 s^{-1}$

De este modo, si el logaritmo negativo de este factor (denominado pDe) es menor que 11,0, el componente presenta una baja movilidad. Si este parámetro se encuentra en el intervalo entre 11,0 y 12,5, el componente se califica de movilidad intermedia. Por último, si pDe es mayor de 12,5, se considera al componente de alta movilidad.

BIBLIOGRAFÍA

- ASTM, Standard guide for characterization and testing of chitosan salts as starting materials intended for use in biomedical and tissue-engineered medical product applications (2001).
- De Abreu F. R., Campana-Filho S. P. Characteristics and properties of carboxymethylchitosan. *Carbohydrate Polymers* 75 (2009) 214-221.
- Dweck J., Buchler P. M., Vieira-Coelho A. C., Cartledge F. K. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. *Thermochimica Acta* 346 (2000) 105-113.
- Ge H-C., Luo D-K. Preparation of carboxymethyl chitosan in aqueous solution under microwave irradiation. *Carbohydrate Research* 340 (2005) 1351-1356.
- Kasaai M. R., Charlet G., Paquin P., Arul J. Fragmentation of chitosan by microfluidization process. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 4 (2003) 403-413.
- Lavertu M., Xia Z., Serreji A. N., Berrada M., Rodrigues A., Wang D., Buschmann M. D., Gupta A. A validated ¹H-NMR method for the determination of the degree of deacetylation of chitosan. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 32 (2003) 1149-1158.
- Muzzarelli R. A. A., Rocchetti R. Determination of the degree of acetylation of chitosans by first derivative ultraviolet spectrophotometry. *Carbohydrate Polymers* 5 (1985) 461-472.
- NEN 7371. Leaching characteristics of granular building and waste materials. The determination of the availability of inorganic components for leaching. 'The maximum availability leaching test' (2004).
- NEN 7375. Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials. Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test. 'The Tank Test' (2004).
- Peng Y., Han B., Liu W., Xu X. Preparation and antimicrobial activity of hydroxypropyl chitosan. *Carbohydrate Research* 340 (2005) 1846-1851.

- Peschard A., Govin A., Pourchez J., Fredon E., Bertrand L., Maximilien S., Guilhot B. Effect of polysaccharides on the hydration of cement suspension. *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 1439-1445.
- Roberts G. A. F., Domszy J. G. Determination of the viscometric constants for chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules* 4 (1982) 374-377.
- UNE 196-1 Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de las resistencias mecánicas (2005).
- UNE 934-2 Aditivos para hormigones, morteros y pastas. Parte 2: Aditivos para hormigones. Definiciones y requisitos (2010).
- UNE 1015-3 Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 3: Determinación de la consistencia del mortero fresco (por la mesa de sacudidas) (2000).
- UNE 1015-9 Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 9: Determinación del periodo de trabajabilidad y del tiempo abierto del mortero fresco (2000).
- UNE 1015-11 Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 11: Determinación de la resistencia a flexión y a compresión del mortero endurecido (2000).
- UNE 83816 Métodos de ensayo. Morteros frescos. Determinación de la capacidad de retención de agua (1993).
- Xie Y., Liu X., Chen Q. Synthesis and characterization of water-soluble chitosan derivate and its antibacterial activity. *Carbohydrate Polymers* 69 (2007) 142-147.
- Zhang D. F., Ju B. Z., Zhang S. F., He L., Yang J. Z. The study on the dispersing mechanism of starch sulfonate as a water-reducing agent for cement. *Carbohydrate Polymers* 70 (2007a) 363-368.
- Zhang D. F., Ju B. Z., Zhang S. F., Yang J. Z. The study on the synthesis and action mechanism of starch succinate half ester as water-reducing agent with super retarding performance. *Carbohydrate Polymers* 71 (2007b) 80-84.

RESULTADOS

Capítulo I

Studies on Chitosan as an Admixture for Cement-Based Materials: Assessment of Its Viscosity Enhancing Effect and Complexing Ability for Heavy Metals

M. Lasheras-Zubiate, I. Navarro-Blasco, J. M. Fernández, J. I. Alvarez

Department of Chemistry and Soil Sciences, School of Sciences, University of Navarra, Pamplona 31080, Spain

Received 19 January 2010; accepted 1 July 2010

DOI 10.1002/app.33048

Published online 13 October 2010 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

ABSTRACT: Chitosans of different molecular weights were assessed as cement admixtures to modify the rheological properties of a fresh cement paste. Their sequestering capability with respect to several heavy and toxic metals was checked and the complexation processes were investigated by different approaches based on electrochemical measurements. The aim was to conduct research on a potentially useful polymer to be added to cementitious materials acting as a viscosity modifier as well as a heavy metal immobilizing agent. Pb, Cu, Zn, Cd, Mo, and Cr were used as target metals. The highest complexation affinity was found toward Zn, with stoichiometries up to

1 : 40 having been calculated. Chitosan was proved to act as a thickener in cement mixtures. The highest molecular weight chitosan showed the greatest effectiveness taking into account its combined role as heavy metal retainer and thickener. In addition, a clear interaction between this high molecular weight chitosan and cement particles was also demonstrated by means of zeta potential measurements. © 2010 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 120: 242–252, 2011

Key words: metal-polymer complexes; viscosity; additives; composites; electrochemistry

INTRODUCTION

The use of viscosity-enhancing admixtures (VEAs) has been shown to be efficient in improving the stability and cohesion of cement-based materials. VEAs usually increase the viscosity of the fresh cement paste, thus reducing the risk of the separation of the heterogeneous constituents of a cement-based mortar or concrete.¹ Especially when used for rendering, VEAs also prevent cement mortars from sagging. They have also been reported as antiwashout admixtures for underwater concrete placement. At the same time that they show a viscosity-enhancing behavior, these additives might act as set-retarders, water-reducers, and water-retainers.² Regarding the chemical composition of these admixtures, polysaccharides can be quoted as some of the most widely used products.^{3–5} Sugars, starches, and cellulose ethers have been studied and their effect when added to cement-based materials reported.⁶

Cement materials have also shown the ability to act as effective agents toward the solidification/stabilization of hazardous waste substances, especially heavy metals (studies on Cr(VI) and divalent Pb, Cd, Ni, and Hg have been published).⁷ Cement functions as a non or less hazardous deposit for unwanted by-products and rejects. Besides low cost, availability and versatility are additional advantages for cement-based systems.⁸

Certain polymers, present in cement as typical additives (such as CMC and HEC), show a good adsorption of heavy metals and may act as effective removing agents from polluted waters and untreated sludges.^{9,10} Understanding of metal retention in polymer-cement composites requires a previous knowledge of the mechanisms involved in adsorption and fixation of those metals by the components of the material. Apart from some interaction with certain components of cement, complexation processes may be expected to occur between metallic species and the added polymer.¹¹ Voltammetric studies have shown usefulness to elucidate complexation behavior in aqueous solutions, providing relatively simple approaches to the estimation of polymer-metal stability constant, stoichiometry of formed complex and complexing capacity of the ligand (i.e., the amount of metal that the polymer may uptake and stabilize in the matrix).¹² This set of data is very useful when determining what amount of metal can

Correspondence to: J. I. Alvarez (jalvarez@unav.es)

Contract grant sponsor: Ministry of Education and Science of Spain; contract grant number: MAT2007-65478.

Contract grant sponsor: Fundación Universitaria de Navarra (FUNA).

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 120, 242–252 (2011)
© 2010 Wiley Periodicals, Inc.

be added to the cement matrix and, at the same time, will serve in the modeling of the leaching patterns that may follow these metals when solidified/stabilized on the polymer cement.¹³

Chitosan, the deacetylated derivative of chitin, is the second most abundant natural polysaccharide. This polymer and its derivatives have been used as biomaterials because of their biocompatibility, biodegradability, and biological activities.^{14,15} Purified qualities of chitosans have been used as additive for many biocements, dental biocements, and cements for reparation of bones.¹⁶ In these composites, chitosan has been reported (i) to enhance injectability of these composites; (ii) to increase setting time in a similar way to cellulose derivatives in cement-polymer systems,¹⁷ and (iii) to act as a thickener—i.e., a cohesion-improving agent—in calcium phosphate cement for the repair of bones.¹⁸

Furthermore, chitosan has shown its successful role as heavy metal retainer. Some recent studies have pointed to its excellent capacity to act as an effective complexing and removing agent for heavy metals.^{19–21} The binding mechanism of metal ions onto chitosan is not yet fully understood; mechanisms such as adsorption, ion exchange, and ion chelation have so far been proposed.^{22,23} The hydroxyl groups and amine sites in the polymeric chain are the more active binding sites for metal ions, establishing dative bonds with transition metals.²⁴

Literature is rather lacking on the behavior of chitosan and its derivatives as cement admixtures for building purposes. The strong resemblance that chitosan bears to other polysaccharides like cellulose endorses the interest of these studies. In addition, as mentioned above, chitosan and its derivatives have shown a clear capacity for chelating heavy metals. The rationale for this work is that chitosans or derivatives would be potential admixtures (rheological modifiers) to obtain polymer-modified cements with heavy metals retaining and/or immobilizing properties.

As a preliminary study devoted to assessing the aforementioned potential use of chitosan, the present article intends (i) to test whether most toxic metals—Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, and Mo—undergo complexation with chitosan, and (ii) to evaluate the behavior in fresh state of cement mortars modified by chitosan addition.

EXPERIMENTAL

Voltammetric studies on chitosan complexing ability of heavy metals

Chitosans with different molecular weights [low molecular weight (LMW), 50–190 kDa, Ref. 448869-50G; medium molecular weight (MMW), 190–310 kDa,

Ref. 448877-50G; and high molecular weight (HMW), 310–375 kDa, Ref. 419419-50G] and different deacetylation degrees (92%, 80%, and 76%, respectively) used in this study are commercial products from Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). The MW and DDA data were supplied by the manufacturer, and their validity was subsequently checked according to previously published procedures.^{25,26} Acetic acid and sodium acetate were purchased from Merck (Darmstadt, Germany). The Certipure standard solutions containing 1000 ppm of the heavy metals, copper ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in HNO_3 2–3%), zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ in HNO_3 2–3%), cadmium ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ in HNO_3 2–3%), lead ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in HNO_3 2–3%), chromium (K_2CrO_4 in H_2O), and molybdenum ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ in H_2O) were supplied by Merck. Chitosan and metal solutions were dissolved in 0.44M acetic-0.04M acetate buffer solution (pH = 4.0). The optimum concentration of ligand for the determinations was found to be 0.5 μM . Lower concentrations than 0.1 μM showed a very weak signal and values higher than 1 μM caused the saturation of the electrode.

Voltammetric measurements, both differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) and cathodic differential pulse voltammetry (DPV), were performed with a Metrohm 746 VA Trace Analyzer coupled with a 747 VA Stand equipped with a static mercury drop electrode (SMDE). A conventional three-electrode arrangement consisting of a glassy carbon counter electrode, an Ag/AgCl 3M reference electrode and Metrohm multimode mercury electrode were used. Before each titration, the procedure involved the transfer of the solution to the cell and purging with nitrogen for 10 min. The conditions used for each metal are specified in Table I. All the complexes were proved to be formed quasi-instantaneously, so that a minimum conditioning time (4 min) was allowed after every spike of metal.

When the assayed metals amalgamated onto the mercury electrode, a known amount of ligand was placed in the electrochemical cell and then increasing amounts of Cu, Zn, Cd, and Pb, were spiked on the solution. On the other hand, when metals did not amalgamate onto the electrode, as in the case of Cr and Mo, increasing amounts of ligand were added to a solution containing a fixed metal concentration.

Assessment of the fresh state behavior of cement mortars modified by chitosan addition

Materials

An ordinary Portland cement (OPC) (CEM II 32,5N, supplied by Portland S.A. Olazagutía, Spain) and a standardized siliceous aggregate (mineralogical composition as well as grain size distribution can be

TABLE I
Electrochemical Conditions Used for the Different Metals

Parameters	Pb	Cd	Mo	Cu	Zn	Cr
Type	DPASV	DPASV	DPV	DPASV	DPASV	DPV
Drop size	9	9	9	9	9	9
Prurge time (s)	300	300	300	300	300	300
Conditioning time (s)	120	120	120	120	120	120
Rotation speed (rpm)	2000	2000	2000	2000	2000	2000
Accumulation potential (E, mV)	-600	-900	-	-300	-1200	-
Accumulation time (s)	60	60	-	60	60	-
Equilibration time (s)	20	20	-	20	20	-
Initial potential (mV)	-600	-900	150	-300	-1200	-200
Final potential (mV)	0	-200	-1200	150	-700	-1200
Pulse amplitude (mV)	100	100	25	100	100	25
Scan speed (mV s ⁻¹)	20	12	40	12	12	40

found in Izaguirre et al.²⁷) were used to prepare the mortars. The selected binder: aggregate ratio (B:Ag) was 1 : 3, by weight. Instead of volume proportions, weight proportions were selected to avoid any imprecise measurement. The three different commercial chitosans previously reported were used as admixtures. One only additive was incorporated in each one of the remaining mortars, to check clearly its possible efficiency, avoiding other variables. For each chitosan, a dosage of 0.1% of the total dried mortar's weight was incorporated.

Mortars preparation

The mixer was a Proeti ETI 26.0072. Four hundred fifty grams of cement, 1350 g of aggregate and additive (when necessary) were blended for 90 s at low speed. The water was added in accordance with a 0.5 water/cement ratio, which makes it possible to achieve suitable workability, avoiding any excess of water.

Water was then added and mixed for 90 more seconds at low speed. Mortars settled for 10 min before being tested, to let the additive take effect. Straight afterward, fresh state properties were determined as described below.

Fresh state properties

The consistency and water-retention capacity of the fresh state of cement mortars were determined.^{28,29} The first one was carried out by means of the flow table test. This method is based on the measurement of the spread of slurry placed into a cone-shaped mold. When the mold, filled with fresh mortar, is vertically lifted, 15 knocks of the table take place for 15 s, and the slump is determined.

Water-retention capacity was determined by weighing absorbent materials placed on the fresh sample before and after 5 min of contact under pressure, as reported elsewhere.²⁷

Viscosity measurements

To assess any rheological change, viscosities of cement pastes modified by chitosan addition were determined. To this end, a HAAKE Viscotester VT 550, with a program of rotation speeds varying from 1.5 to 510 s⁻¹ during 5.5 min was used.

Particle size distribution

As reported by Chiou et al.,³⁰ Khayat,³¹ and Saric-Coric et al.,³² fixation of water, interaction between cement particles and polymer molecules, and intertwining process between polymer chains are expected to produce agglomerates, hence particle size distribution of cement-polymer mixtures should change.

Twenty grams of cement were added to 100 g of solutions with different amounts of chitosan in water, the resulting chitosan/cement ratios ranging from 0 to 1%. The particle size distribution of these samples was determined using a Malvern Mastersizer (Malvern Instruments, UK).

Conductivity

Set retarding ability of different polysaccharides used in cement pastes has been reported to be determined by means of conductivity measurement.² A Thermo Orion 4-Star benchtop pH/conductivity meter equipped with a Dura Probe four-electrode conductivity cell (Orion 013605MD) with a nominal cell constant of 0.55 cm⁻¹ intended for a conductivity measurement range from 10 μS cm⁻¹ to 200 mS cm⁻¹, was used for conductivity assays.

Different cement pastes were prepared by mixing 5 g of cement and 0.05 g of each one of the tested chitosans with 100 mL of ultrapure water previously thermostated at 25°C. The experiments were carried out in a reaction vessel magnetically stirred inside a water bath thermostatically adjusted at 25°C. The conductivity measurements were recorded each 10

min for 24 h. These data were used to draw the conductivity curve.

Zeta potential measurements

Specific mixtures of cement, water and additive were prepared to assess the zeta potential. The determination of zeta potential of solid-liquid interface permitted us to study the adsorption of the admixture on the solid surface of binder, since it modifies this property, as stated by Papo and Piani,³³ and Zhang et al.^{34,35}

Following the method proposed by Zhang et al.^{34,35} and assayed previously³⁶ solutions with different concentrations of chitosans were prepared (percentages w/w of 0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, and 0.25), and cement was added with a solute/liquid ratio of 0.0025. After 5 min of stirring, the mixtures were separated by centrifuge, and the supernatants were analyzed using a Zeta Potential Analyzer ZETA PLUS (Brookhaven Instruments, New York, NY). The average of 10 measurements was regarded as the zeta potential of the cement particles.

RESULTS AND DISCUSSION

Voltammetric studies on chitosan complexing ability of heavy metals

Electrochemical study of Pb, Cd, and Zn

The electrochemical approach consisted of the titration of a given amount of chitosan (acting as complexing ligand) with increasing amounts of added standard metals. All three metals are able to amalgamate—upon reduction at suitable electrode potential—on the mercury working electrode. Subsequent scanning of the potential in the positive going sense forces the reoxidation of the metal, giving rise to a current that is monitored in the differential pulse mode. Depending on the previous situation of the metal in solution (either free or chitosan-bound), the amount of metal to be deposited on the mercury electrode and subsequently reoxidized will differ. Thus, if chitosan is in excess of the stoichiometry of the possible complex with a given metal, most of the metal added to the chitosan-containing solution will be stabilized by the ligand (chitosan) and it will amalgamate on the mercury electrode to a much lesser extent with respect to the amount of deposit that would be achieved when free. This results in diverse patterns when current versus metal concentration are plotted. In general, two linear portions are obtained: a first one with a lower slope, corresponding to the anodic stripping current measured for the respective metal when complexed by the chitosan in solution, and a second steeper branch indicative of free metal in solution, that is to say, when in

excess of the stoichiometric ratio of the chitosan-metal complex. The break in this type of graph allows the stoichiometry to be estimated and the population of chitosan acting as ligand to be calculated.

The background electrolyte has to be carefully selected to ensure that it does not play any competitive complexing role with respect to the main ligand under observation. An acetic acid/acetate buffer solution of pH 4 was used, guaranteeing, on one hand, the prevalence of ionic state of metals³⁷ and, on the other hand, the absence of any significant complexing activity toward the metals, as previously reported.³⁸ Besides, at this pH protonation of the amino groups (and the consequent reduction of the complexation capacity) is prevented, which could not be ensured with lower pH values. Finally, in this buffered solution, the precipitation of both chitosan and metal hydroxides is precluded.

Stripping voltammograms were recorded for Pb, Cd, and Zn when accumulated on the mercury electrode at the optimal potentials. Titration data were obtained for all of them by plotting their respective stripping peak currents versus increasing concentrations of the added metals as shown in Figure 1. In all instances, the voltammograms showed a constant potential peak at -379, -560, and -840 mV for Pb, Cd, and Zn, respectively, the height of which increased with increasing metal concentrations. A surprising feature observed was the fact that the Zn stripping peak in presence of chitosan showed, in the first place, a marked decrease in its intensity compared to that of the free metal and, in the second place, a displacement of its peak potential toward less negative values (from -960 mV to -840 mV in presence of chitosan).

Stoichiometries were calculated from titration data collected for the three assayed molecular weights of chitosan and three different concentrations (0.1, 0.5, and 1 μ M) of a fixed molecular weight chitosan (MMW), as presented in Table II.

As can be seen, the higher the molecular weight of chitosan, the larger the binding capacity observed for Pb and Zn. On the other hand, the highest complexation capacities were found for both Zn and Pb when more diluted chitosan solutions were assayed, irrespective of the MW of the chitosan studied. It is also noteworthy that whatever the MW of chitosan, the coordination of Zn is always larger than that of Pb.

These results can be explained bearing in mind the structure of chitosan. A higher molecular weight implies a larger number of available amino groups to bind the metals, which explains the first assertion. As for the second, dilution of chitosan implies a corresponding diminishing of the aggregation of the polymer and the steric hindrances, so that metals

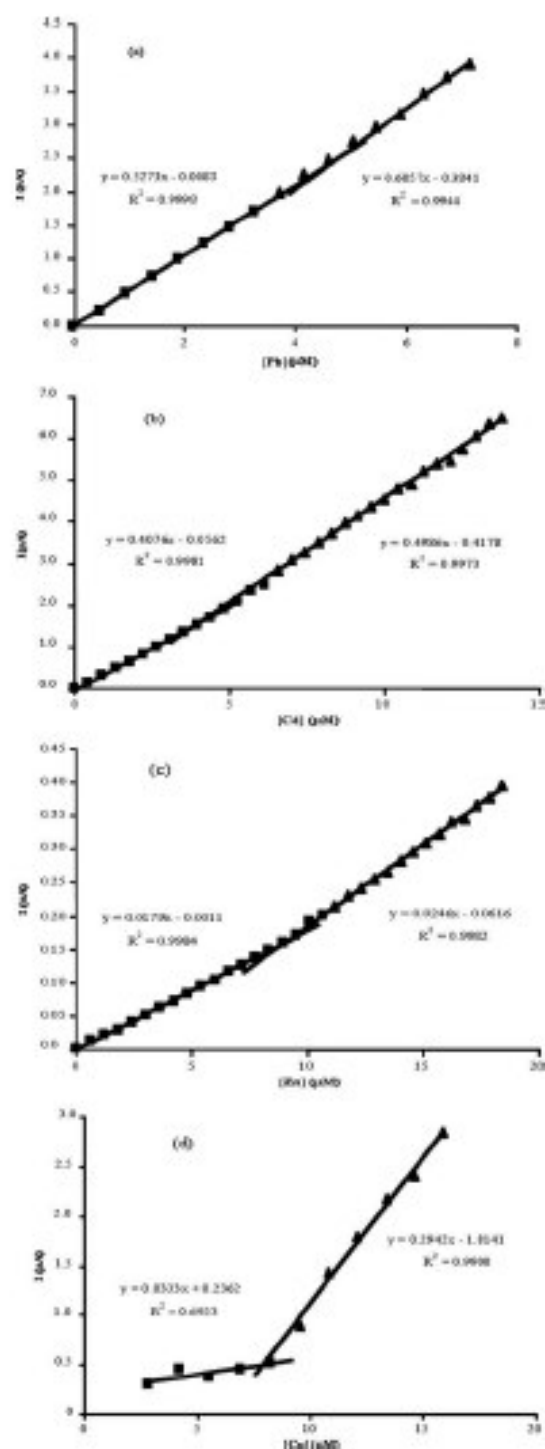


Figure 1. Titration curves for increasing concentrations of Pb (a), Cd (b), Zn (c) in 0.5 μM chitosan, and Cu (d) in 0.05 μM chitosan solution.

can be easily placed between sheets of the polymer. Furthermore, the breaking of stabilizing hydrogen bonds within the structure of the diluted chitosan

contributes to this trend. Finally, ionic radii of both Zn and Pb differ significantly (0.74 and 1.20 Å, respectively) so that inclusion of Zn into the polymer is sterically more favorable. Moreover, the complex of the polymer with this metal seems to have a different geometry to the binding with the other two metals.³⁹

Linearization algorithms of titration data are usually used to estimate affinity constants of complexes, such as those developed by Buffle⁴⁰ and Ruzic.⁴¹ For simple 1 : 1 stoichiometries, both Scatchard⁴² and Langmuir⁴³ algorithms are straightforward, allowing the disclosure of differently behaving ligands. Experimental data of Pb and Zn were processed according to Scatchard and Langmuir in spite of the fact that the stoichiometry of the complexes is far from 1 : 1.

Equations (1) and (2) are obtained from these mathematical treatments:

$$\frac{[\text{ML}]}{[\text{M}]} = K' L_T - K' [\text{ML}] \quad (1)$$

$$\frac{[\text{M}']}{[\text{ML}]} = \frac{[\text{M}']}{L_T} + \frac{1}{K' L_T} \quad (2)$$

where $[\text{M}']$ is the free metal concentration, $[\text{ML}]$ is the complexed metal concentration obtained by subtracting $[\text{M}']$ from the total metal concentration $[\text{M}_T]$; L_T is the total ligand concentration as calculated from these expressions and K' is the conditional stability constant derived from the slope and from the ordinate respective plots. Equation (1) is commonly known as the Scatchard equation. The Langmuir linearization [eq. (2)], also called Ruzic/van den Berg linearization method, usually gives rise to a linear relationship when the ratio $[\text{M}']/[\text{ML}]$ is plotted against $[\text{M}']$. The slope is equal to $1/L_T$ and the intercept yields $1/K' L_T$.

Surprisingly, both metals adjust well to these theoretical patterns. Although calculations of total available chitosan cannot properly resemble the real amount of ligand present in the electrochemical cell, the data obtained corroborate the above described trends. The calculated effective concentration of

TABLE II
Influence of Chitosan Molecular Weight and Chitosan Dilution on the Number of Metal Nuclei Complexed by Each Chitosan Molecule

Element	LMW		MMW		HMW
	0.5 μM	0.1 μM	0.5 μM	1.0 μM	0.5 μM
Zn	10	40	20	10	40
Pb	6	24	12	6	16
Cd	6	—	8	6	10

chitosan in every instance increases with its ability to link the metal (stoichiometry) and a linear tendency ($R^2 = 0.9905$ and 0.9175 for Pb and Zn, respectively) is observed. Even when using the Scatchard algorithm, a single straight line was always achieved, indicating the existence of a unique type of complex with these two metals.

As for Cd [Fig. 1(b)], its behavior differs from that of Pb and Zn; chitosan ability to complex Cd is lower (see Table II) and either chitosan concentration or MW influences the stoichiometry variations to a much lesser extent.

Electrochemical study of Cu

Copper is, among the heavy metals, the most troublesome to determine voltammetrically due to its low solubility in mercury, the coincidence of its stripping peak potential with the potential interval in which many organic species are adsorbed on the mercury electrode and the presence of a prewave.⁴⁴

The assayed concentrations of both ligand and metal were lower than those used for the previous metals to avoid the saturation of the electrode. Experiments were carried out in the presence of the fixed $0.05 \mu\text{M}$ chitosan and stripping voltammograms were recorded for increasing Cu concentrations.

The peaks obtained in this case were difficult to evaluate due to their broadening, showing a prewave that is not observed in free metal solutions. For this reason, the correction of the base line is critical to obtain reliable results. It is also worth mentioning that the peak potential of the metal in presence of chitosan suffers a displacement toward more positive potentials ($\sim 38 \text{ mV}$) in comparison with the peak potential of free Cu, confirming that the complexation occurs.

An interesting aspect inferred from the titration curve [Fig. 1(d)] is that this binding seems to be independent of the molecular weight of chitosan, as the concentration of metal that saturates the ligand is almost the same no matter what the chitosan characteristics are. It has been previously reported that Cu (as well as Zn) interacts differently with chitosan from other metals³⁹ and a square-planar or tetrahedral geometry has been previously proposed for the complex.⁴⁵ According to our results, an inter-layer binding mechanism is proposed as the main retention factor of Cu by chitosan, so that cavity between the sheets of the polymer would be more relevant than length of the chains.

Electrochemical study of Mo and Cr

Since both Mo and Cr do not amalgamate on Hg electrodes, their complexation by chitosan was fol-

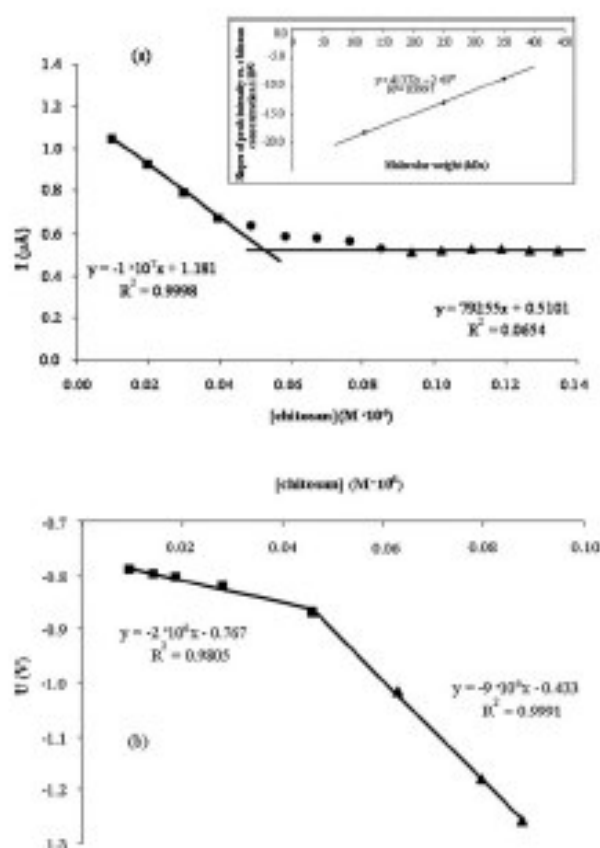


Figure 2 Effect of increasing concentrations of chitosan on the peak intensity of Mo 10^{-4} M (a) and on peak potential displacement for Cr $3.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (b).

lowed-up in a more traditional way, consisting of the monitoring of their reduction peak upon increasing concentrations of ligand (chitosan). Each metal showed a diverse pattern so that attention has been focused on either peak intensity or peak potential for Mo and Cr, respectively. It must be taken into account that, unlike the previous metals, Mo and Cr were added to the solutions as anionic forms, as reported in the experimental section.

Mo peak intensity decreased regularly as chitosan concentration in cell increased up to a point at which the peak intensity remained constant upon addition of chitosan [Fig. 2(a)]. Mo peak potential did not suffer any displacement in the presence of chitosan. As has been reported in the literature, different Mo chemical species coexist in solution at the selected pH.⁴⁶ Besides, we have, in this case, detected that complexation of Mo by the background electrolyte takes place to a certain extent, giving rise to nonlinear responses of Mo peak intensities versus Mo concentration in acetate buffer. Nevertheless, when chitosan is present in the solution, it turns out to be the most important complexing agent, displacing the acetate, as proved by the fact that Mo peak

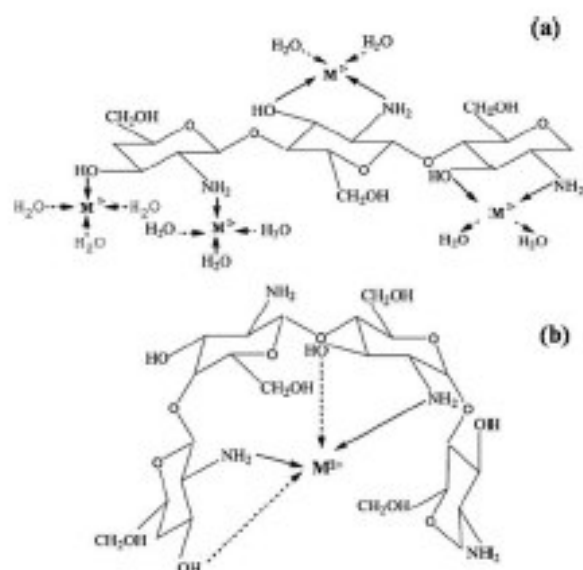


Figure 3 Pendant (a) and bridge (b) models according to Guibal⁴⁶ and Rhazi et al.⁴⁵

intensity signal decreases linearly in the presence of increasing concentrations of chitosan. Furthermore, this effect is more pronounced as the molecular weight of chitosan increases. The indent of Figure 2(a) shows the linear trend of this latter effect.

On the other hand, Cr reduction peak potential was more negative when in the presence of chitosan. This displacement was more acute once the added chitosan was enough to fully bind the initial Cr in solution. The degree of displacement is related to the strength of the retention of the metal.

Experiments carried out at different polymer MW showed that the higher the molecular weight, the larger the retention of Cr as measured in terms of peak potential displacement, as shown in Figure 2(b).

Since electrochemical approaches were different for these two metals with respect to the one used before—for Zn, Cd, Pb, and Cu—absolute numerical figures cannot be compared for the two groups of metals; however, from breaks in the linear portions of the respective titration curves obtained for both Mo and Cr (Fig. 2) it can be concluded that chitosan is able to retain sevenfold more Cr than Mo.

As has been emphasized before, as the polymer chain increases, there is a greater number of linking groups available for the retention of the metals within the three-dimensional structure of the acting ligand. This fact is consistent with a predominant intrachain linkage of both metal atoms rather than the binding between the sheets formed by the different chitosan chains.⁴⁷

Different models have been previously proposed to elucidate the chitosan-metal linkages. One of

TABLE III
Slump and Water Retention of Cement Pastes with Chitosan Additions

Cement pastes	Slump (mm)	Water retention (%)
Control group	190.0	81.1
CEM + LMW	171.5	85.2
CEM + MMW	157.0	84.6
CEM + HMW	151.5	83.5

them is the “bridge model” in which the metallic ion is coordinated with several nitrogen atoms from the same or different chains of chitosan.⁴⁵ The other model proposed is called the “pendant model,” which considers that the metal is bound to an amino group of the chain as a pendant (Fig. 3).⁴⁶ For this reason, depending on the characteristics of the metal, some metal ions could bind only a helical loop of polymer, while others might correlate with several helical loops.³⁹ In our case, all the metals under study seem to bind with several polymer chains as the stoichiometry is always superior to 1 : 1.

Assessment of the fresh state behavior of cement mortars modified by chitosan addition

Table III shows the slump determined through the flow table test. As can be seen, the chitosan addition increases the viscosity of the fresh cement mortars, giving rise to a drop in fluidity. Taking into account the slump value of the control mortar (OPC without admixture), LMW chitosan led to a reduction of 9.7% in terms of fluidity; MMW and HMW chitosans caused a decrease of 17.4 and 20.3%, respectively. It might be expected that the addition of a higher molecular weight polymer resulted in a greater thickening effect, owing to the higher possibility of

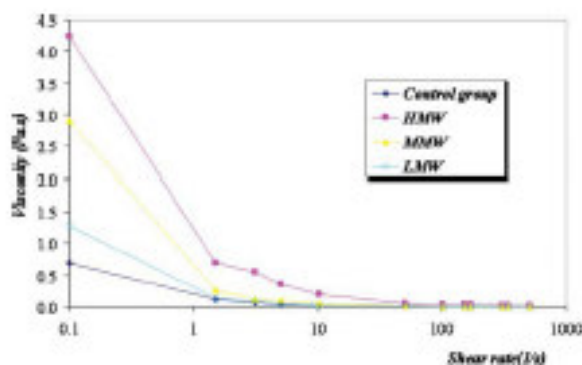


Figure 4 Apparent viscosity of cement pastes with chitosan additions versus increasing shear rate. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://www.interscience.wiley.com).]

entanglement between polymer chains.⁴⁹ The obtained results confirmed the expectations.

Apparent viscosity measurements performed on cement pastes (1 : 1 water/cement ratio) modified by the addition of the chitosan polymer fit in with the flow table test results (Fig. 4 shows the apparent viscosity values of cement pastes with chitosan additions as a function of an increasing shear rate). Cement pastes with HMW chitosan showed the highest apparent viscosity at low shear rates. All the tested polymers conferred a shear-thinning behavior on the cement pastes, which has been reported to be very useful for many practical functions (such as rendering, grouts, and shotcrete). A relatively large viscosity was determined at low shear rates but it showed a reduction when great stress was applied. Actually, materials of pseudoplastic nature are supposed to resist sedimentation and sagging at rest but can be easily mixed, pumped and sprayed (during a "wet-mix" or "dry-mix" process).⁵⁰ The fall in viscosity when the stress is applied can be explained because linkages between polymer and cement particles may break, and linear chains of the polymer could align with the flow direction. When the stress slows down, a re-coagulation process could take place.⁵¹

To understand the fluidity decrease, the insolubility of the chitosan in alkaline pH (a pH of 12.12 was obtained from a solution of 5% w/w of the binding material), as well as in calcium-rich systems, must also be taken into account.⁵² This high sensitivity toward alkaline pH and free Ca^{2+} ions of polysaccharide molecules has been previously reported by Goycoolea et al.⁵³ and Kraus and Bauer-Heim,⁵⁴ respectively. To a certain extent, chitosans might precipitate in such alkaline and calcium ion rich matrices, giving rise to an entanglement between different polymer chains, thus increasing the viscosity. A crosslinking phenomenon owing to the interaction with calcium ions could also be responsible for a viscosity rise.¹⁸ In addition, OH and NH_2 groups would undergo ionization under alkaline conditions, becoming the negatively charged O^- and NH^- groups. Given that LMW chitosan showed the largest degree of deacetylation, this polymer presented the highest number of negatively charged groups. As a consequence, its charge density should be larger and responsible for the appearance of electrostatic repulsions between chains of the polymer, which inhibited intermolecular association and hence reduced viscosity.³⁴

To sum up, both the lower molecular weight of the LMW chitosan and the appearance of electrostatic repulsions between chains in this polymer could be responsible for its lower fluidity reduction. Based on these considerations, a similar trend in terms of fluidity can be proved with respect to DDA

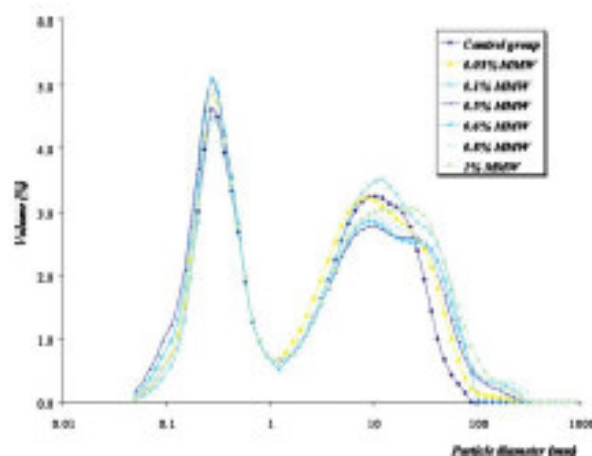


Figure 5 Particle size distribution of cement pastes with different medium molecular weight chitosan dosages (w/w percentages chitosan/cement). [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://www.interscience.wiley.com).]

for MMW and HMW chitosans. The lower the DDA and the higher the MW, the larger the viscosity of the cement solutions was.

Water retention ability of these samples (Table III) was also assessed. All the modified samples retained larger percentages of mixed water than the control mortar. These data can be related to the DDA. The higher the deacetylation degree in chitosan, the larger was the water retention value. A polymer molecule with a high DDA shows a greater number of hydrophilic substituents ($-\text{NH}_2$ groups), being capable of binding water molecules by hydrogen bonds.⁵⁵ Therefore, owing to its high DDA, samples with LMW showed a slightly high ability of water retention.

Particle size distribution measurements carried out in cement-polymer mixtures confirmed that chitosan addition shifted the distribution of the largest particles toward larger sizes (Fig. 5 depicts, as an example, the particle size distribution of cement pastes with different MMW chitosan dosages). The bimodal distribution of the plain cement mixture contrasted with the trimodal and sometimes even tetramodal distribution of the cement-polymer mixtures. All the samples showed a maximum around 0.27 μm , which did not present further modifications. The plain cement mixture showed other maximum at around 12 μm . Samples with chitosan presented other relevant population at around 26 μm (sometimes depicted as a shoulder). The ratio of particles with sizes bigger than 30 μm was larger for chitosan-added samples. Finally, a population above 100 μm can be also observed (with an average value $\sim 200 \mu\text{m}$). Polymer entanglement could be responsible for these displacements toward larger sizes and

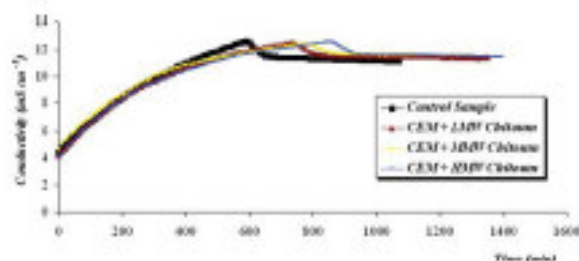


Figure 6 Effect of the different chitosans on cement hydration. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

for the appearance of the largest populations, thus suggesting that a certain kind of interaction with cement particles takes place. In general, a dosage-dependence could be proved: the larger the dosage, the greater the displacement of the particle population toward larger sizes, as it can be seen in Figure 5 that collects data from MMW chitosan samples.

Set-retarding ability has been reported to be one of the roles played by some of the polysaccharides used as cement admixtures.² The setting process evolution has been assessed by means of conductometric curves in cement suspensions, according to the works by Peschard et al.² and Pourchez et al.³ The conductometric curve of a cement suspension presents different steps, the portlandite precipitation time, shown by an electrical conductivity drop, being the most useful marker to assess the hydration delay. In Figure 6, the conductometric curves of cement suspensions can be seen (conductivity of the cement suspensions as a function of the time): one as control sample, without chitosan addition, and the others with the addition of the three different chitosans tested. There is no change either in the dissolution rate of the cement particles or in the nucleation rate of CSH (belonging to the first part of the curves). However, the conductivity drop (portlandite precipitation) shows outstanding differences, involving hydration delays as different chitosans were added to the cement suspensions. Results indicate that chitosans exert a set-retarding action in cement suspensions. As far as the interaction mechanisms are concerned, the reported insolubility of chitosans in alkaline pH suggests some kind of adsorption between precipitants and anhydrous cement particles, hydrates or crystal lattices rather than water unavailability, because the water retention differences do not fully justify such a long delay in the hydration time.² The particle size distribution further reinforces this assumption on the interaction mechanism (Fig. 5).

With the aim of assessing the interaction between chitosan molecules and cement particles, zeta potential measurements were obtained for increasing

quantities of admixture (Fig. 7). The net-surface charge for cement suspensions without chitosan was negative. This matches previous results, which stated that the zeta potential of early hydration of OPC suspensions is dominated by the negative zeta potential of the ettringite.⁵⁶

LMW chitosan does not modify the zeta potential of the cement particles at most dosages. This fact suggests that there is no adsorption of the polymer (owing to the alkaline pH, a negatively charged polyelectrolyte) on the cement particles. Only the highest dosage of polymer shifts the zeta potential toward more negative values, showing a certain degree of interaction. These experimental results agree with the poorer set-retarding capability of LMW chitosan (Fig. 6). They also point to the adsorption on cement particles as the mechanism for the set-retarding effect.

The surface charge of cement particles with MMW chitosan showed more negative values, proving that adsorption of this chitosan on cement particles took place. This interaction could be useful to explain the delay in the setting process when MMW chitosan was added. Further studies will be necessary to elucidate where the adsorption takes place: stern or diffuse double layer, and to decide the kind of phases that interact: silicates (C_3S , CSH), CH (calcium hydroxide), or aluminate phases (C_3A , ettringite, monosulfate).⁵⁶

Finally, HMW chitosan led to a charge inversion of the zeta potential (high positive values), suggesting a very diverse interaction between cement particles and this chitosan. The strong flocculation ability of this chitosan could give rise to the formation of agglomerates of cement particles and polymer molecules (as proved by particle size distribution measurements). As a hypothesis, these agglomerates should be negatively charged, taking into account both the net-surface charge of the cement particles and the ionized negatively charged groups of the chitosan chains, the agglomerates being sheltered by a layer of positive counterions (calcium ions). As a

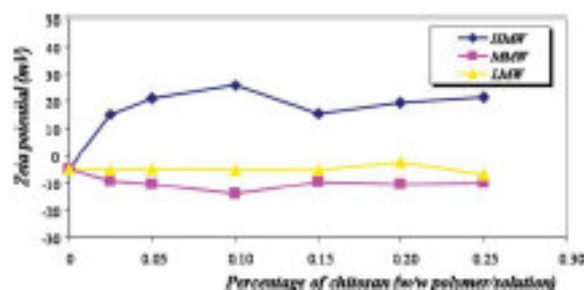


Figure 7 Zeta potential of the cement particles for different molecular weight chitosans versus polymer concentration. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

result, the zeta potential turned out to be positive and the hydration of cement particles inside such agglomerates was hindered. This approach confirms the most effective thickening behavior observed for HMW chitosan, together with both its set-retarding ability and its lower water retention.

CONCLUSIONS

In this study, a natural biodegradable polymer, chitosan, was tested as a heavy metal retainer and a VEA with the aim of investigating its usefulness as an addition to cement-based materials. With regard to chitosan's ability to retain heavy metals, voltammetric techniques have been shown to be suitable for this study. This polymer proves to be an effective ligand with all the six assayed metals. For all of them (Pb, Cd, Mo, Cu, Zn, and Cr), it can be said that not only adsorption but also complexation actually takes place in acetate buffer (pH = 4) with chitosans of different MW.

The length of the chains of the polymer, together with the assayed concentration, have been seen to play a key role in the chitosan binding activity with Zn and Pb as well as Cr and Mo. A predominant intrachain linkage is proposed in all instances except for Cd and Cu, which response seem more independent of the chitosan characteristics (molecular weight and concentration) for which an interlayer binding mechanism fits better.

Regarding the viscosity modifying role of the chitosan, it has been proved to increase viscosity in fresh mortars while retaining more water than plain cement. Owing to the greater probability of entanglement between chains of the polymer as well as a crosslinking phenomenon in a calcium-rich system and a low degree of deacetylation, the HMW polymer was responsible for the greatest thickening effect. The degree of deacetylation of the polymer could also be connected to the slight differences in water-retention ability.

The rise of these properties is enough to prove the capability of the chitosan as a modifier of the rheological behavior of cement-based materials. Furthermore, the hydration delay assessed by means of conductometric curves suggests a set-retarding role of the chitosan in cement mortars, the HMW chitosan being the polymer with the greatest retarding ability. The mechanism for this set-retarding action has been related to an interaction of the chitosan with cement particles according to the zeta potential measurements.

Among the assayed chitosans, both voltammetric studies and rheological tests have shown that the HMW chitosan has the best effectiveness as a complexing agent for Zn, Pb, and Cr, and also the best thickening behavior in cement-based materials.

These combined methodologies allow us to conclude that high molecular chitosan derivatives will be most appropriate for the final aim of this research.

M. Lasheras thanks the friends of the University of Navarra, Inc., for funding support.

References

- Phan, T. H.; Chaouche, M.; Moraville, M. *Cem Concr Res* 2006, 36, 1807.
- Peschard, A.; Govin, A.; Pourchez, J.; Fredon, E.; Bertrand, L.; Maximilien, S.; Guilhot, B. *J Eur Ceram Soc* 2006, 26, 1439.
- Pourchez, J.; Govin, A.; Grosseau, P.; Guyonnet, R.; Guilhot, B.; Raot, B. *Cem Concr Res* 2006, 36, 1252.
- Pourchez, J.; Peschard, A.; Grosseau, P.; Guyonnet, R.; Guilhot, B.; Vallee, F. *Cem Concr Res* 2006, 36, 288.
- Vieira, M. C.; Klemm, D.; Hirdfeldt, L.; Albrecht, G. *Cem Concr Res* 2005, 35, 883.
- Peschard, A.; Govin, A.; Grosseau, P.; Guilhot, B.; Guyonnet, R. *Cem Concr Res* 2004, 34, 2153.
- Poysson, S.; Pira, J.; Chabaret, M. *Cem Concr Res* 2005, 35, 2261.
- Qiao, X. C.; Poon, C. S.; Chesseman, C. R. *J Hazard Mater* 2006, 129, 290.
- Arica, M. Y.; Bayramolu, G. *Colloids Surf A* 2005, 253, 203.
- Çavuş, S.; Gürdag, G.; Yaşar, M.; Güllü, K.; Gürkaynak, M. A. *Polym Bull* 2006, 57, 445.
- Halim, C. E.; Short, S. A.; Scott, J. A.; Amal, R.; Low, G. *J Hazard Mater* 2005, 125, 45.
- Ferri, T.; Sangiorgio, P. *Anal Chim Acta* 1999, 385, 337.
- Marion, A. M.; de Larive, M.; de Grauw, A. *Cem Concr Res* 2005, 35, 951.
- Park, J. H.; Cho, Y. W.; Chung, H.; Kwon, I. Ch.; Jeong, S. Y. *Biomacromolecules* 2003, 4, 1087.
- Ogawa, K.; Yui, T.; Okuyama, K. *Int J Biol Macromol* 2004, 34, 1.
- Pan, Z. H.; Cai, H. P.; Jiang, P. P.; Fan, Q. Y. *J Polym Res* 2006, 13, 323.
- Muzzarelli, C.; Muzzarelli, R. A. A. *J Inorg Biochem* 2002, 92, 89.
- Alkhrasat, M. H.; Raoda, C.; Blanco, L.; Marifo, F. T.; Torres, J.; Gbureck, U.; Lopez, E. *Acta Biomater* 2010, 6, 257.
- Trimúkhe, K. D.; Varma, A. *J Carbohydr Polym* 2008, 71, 66.
- Trimúkhe, K. D.; Varma, A. *J Carbohydr Polym* 2008, 71, 698.
- Trimúkhe, K. D.; Varma, A. *J Carbohydr Polym* 2009, 75, 63.
- Mcafee, B. J.; Gould, W. D.; Nadeau, C. J.; da Costa, A. C. A. *Sep Sci Technol* 2001, 36, 3207.
- Vold, I. M. N.; Virum, K. M.; Guibal, E.; Smidsad, O. *Carbohydr Polym* 2003, 54, 471.
- Schmid, R.; Krieger, H. M.; Keizer, K. *Water SA* 2001, 1, 27.
- Muzzarelli, R. A. A. *Carbohydr Polym* 1985, 5, 461.
- Roberts, G. A. F.; Domszy, J. G. *Int J Biol Macromol* 1982, 4, 374.
- Inguarrie, A.; Lanas, J.; Alvarez, J. I. *Cem Concr Res* 2009, 39, 1095.
- UNE 1015-3. Methods of test for mortar for masonry, Part 3 Determination of consistence of fresh mortar (by flow table), 2000.
- UNE 83-816-93. Test methods. Mortars. Fresh mortars. Determination of water retentivity, 1993.
- Chiou, H.; Fellows, C. M.; Gilbert, R. G.; Fitzgerald, M. A. *Carbohydr Polym* 2005, 61, 61.
- Khayat, K. H. *Cem Concr Compos* 1998, 20, 171.
- Saino-Coric, M.; Khayat, K. H.; Taghri-Hamou, A. *Cem Concr Res* 2003, 33, 1999.

33. Papo, A.; Fiori, L. *Cem Concr Res* 2004, 34, 2097.
34. Zhang, D. F.; Ju, B. Z.; Zhang, S. F.; He, L.; Yang, J. Z. *Carbohydr Polym* 2007, 70, 363.
35. Zhang, D. F.; Ju, B. Z.; Zhang, S. F.; Yang, J. Z. *Carbohydr Polym* 2008, 71, 80.
36. Izaguirre, A.; Lanas, J.; Alvarez, J. I. *Carbohydr Polym* 2010, 80, 222.
37. Rangel-Mendez, J. R.; Moezoy-Zepeda, R.; Leyva-Ramos, E.; Díaz-Flores, P. E.; Shari, K. *J Hazard Mater* 2009, 162, 503.
38. Salinas, I.; Esparza, I.; Gómez, S.; Santamaría, C.; Fernández, J. M. *Electroanalysis* 2005, 17, 469.
39. Webster, A.; Halling, M. D.; Grant, D. N. *Carbohydr Res* 2007, 342, 1189.
40. Buffe, J. J. *Electroanal Chem* 1981, 125, 273.
41. Ruzic, I. *Anal Chim Acta* 1982, 140, 99.
42. Scatchard, G. *Ann NY Acad Sci* 1949, 51, 660.
43. Langmuir, D. In *Chemical Modeling in Aqueous Systems*; Jone, E. A., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1979.
44. Batley, G. E. *Anal Chim Acta* 1986, 189, 371.
45. Rhazi, M.; Desbrères, J.; Tokimata, A.; Rinaudo, M.; Votto, P.; Alalguá, A. *Polymer* 2002, 43, 1267.
46. Guibal, E.; Milot, C.; Hernandez, O.; Gauffier, C.; Domard, A. *Int J Biol Macromol* 1999, 24, 49.
47. Ravi Kumar, M. N. V. *React Funct Polym* 2003, 46, 1.
48. Guibal, E. *Sep Purif Technol* 2004, 38, 43.
49. Sorebi, M. *Cem Concr Res* 2006, 36, 1609.
50. Yahia, A.; Khayat, K. H. *Cem Concr Res* 2001, 31, 731.
51. Wallevik, J. E. *Cem Concr Res* 2009, 39, 14.
52. Gomes, P.; Gomes, C. A. R.; Batista, M. K. S.; Pinto, L. F.; Silva, P. A. P. *Carbohydr Polym* 2008, 71, 54.
53. Goycoolea, F. M.; Morris, E. R.; Gidley, M. J. *Carbohydr Polym* 1995, 27, 69.
54. Knäus, S.; Bauer-Heim, B. *Carbohydr Polym* 2003, 53, 383.
55. Chen, L.; Du, Y.; Zeng, X. *Carbohydr Res* 2003, 338, 333.
56. Zingg, A.; Winnefeld, F.; Holzer, L.; Pakusch, J.; Becker, S.; Gauckler, L. *J Colloids Interf Sci* 2008, 323, 301.

Capítulo II

EFFECT OF THE ADDITION OF CHITOSAN ETHERS ON THE FRESH STATE PROPERTIES OF CEMENT MORTARS

M. Lasheras-Zubiate, I. Navarro-Blasco, J.M. Fernández and J.I. Álvarez

*Department of Chemistry and Soil Sciences, University of Navarra, c/ Irunlarrea, 1,
31080, Pamplona, Spain*

Cement and Concrete Composites, submitted.

ABSTRACT

The effect of two non-ionic chitosan derivatives (hydroxypropyl (HPCH) and hydroxyethyl (HECH) chitosans) and one ionic derivative (carboxymethylchitosan, CMCH) on the fresh-state properties of cement mortars was studied. Zeta potential measurements and particle size distribution were carried out in order to elucidate the action mechanism of the admixtures. Results were seen to be strongly dependent on substituents of the chitosan. Non-ionic derivatives had a weak dosage-related influence on the fresh-state properties. The ionic CMCH showed the more marked effect: it was found to act as a powerful thickener and to reduce the workable life of the fresh mixtures, whereas it caused a delay in the hydration of the cement particles. CMCH reduced the slump by 50% while commercial viscosity enhancers exhibiting larger molecular weights (HPMC and hydroxypropyl guaran) only reduced it by ca. 25%. The negative values of zeta-potential and the strong flocculating effect point to an adsorption of CMCH onto the positively charged cement particles. Optical microscopy and TEM observations showed the polymer giving rise to interlinking between cement particles.

Keywords: etherified chitosans, admixtures, polymers, workability, particle size distribution, TEM.

1. INTRODUCTION

Development of new admixtures to be added to cement-based materials has been the object of extensive research, polysaccharides being one of the most widely investigated and used group of products [1]. The effects of adding sugars, starches, and cellulose ethers to cement-based materials have been reported [2,3].

Chitin, the raw material of chitosan, is the second most abundant natural polysaccharide after cellulose. This polymer and its derivatives have been used as biomaterials because of their biocompatibility, biodegradability, and biological activities [4]. Chitosan is mainly obtained from chitin and is made up of glucosamine and acetylglucosamine units, the proportion between these units being called the degree of deacetylation. This parameter, in addition to the molecular weight (M_w), is the main feature affecting the properties and conformation of chitosan.

The use of chitosan as an additive that improves the mechanical properties of many biocements, dental biocements, and cements for bone repair, has already appeared in the bibliography [5]. When present, chitosan i) enhances the injectability of these composites; ii) increases the setting time in a way similar to cellulose derivatives in cement-polymer systems and iii) acts as a cohesion-improving agent in calcium phosphate cement for the repair of bones [6].

The effect of the addition of native chitosan to a Portland cement mortar has been previously reported [7]. This polymer has been proved to increase viscosity and, consequently, to cause a decrease in the fluidity of the mixture, the effect being scarcely influenced by the dosage. The larger the molecular weight, the greater the thickening effect detected, as caused by increased entanglement and cross-linking between chains in a calcium-rich system. Setting time, at low dosages, was seen to be mainly influenced by the molecular weight of the polymer, whereas the degree of deacetylation turned out to be the main controlling factor at high dosages. A set-retarding role for chitosans in cement mortars, as a consequence of an interaction of the polymer with the cement particles, has also been claimed.

However, the insolubility of the chitosan in alkaline media limits its applications in cement mixtures [8,9]. Etherification arises as a simple but excellent way of improving its properties by making it more soluble. Among other etherified derivatives, non-ionic hydroxyalkyl chitosans are obtained on reacting chitosan with epoxides and glycidol [10].

It has also been reported that the introduction of ionic carboxylic groups onto the amino groups of chitosan gives rise to water soluble, amphoteric polyelectrolytes, carboxyalkyl chitosan derivatives. Depending on the synthetic route, N, O, both N and O, and even N,N carboxyalkyl derivatives can be obtained [11,12].

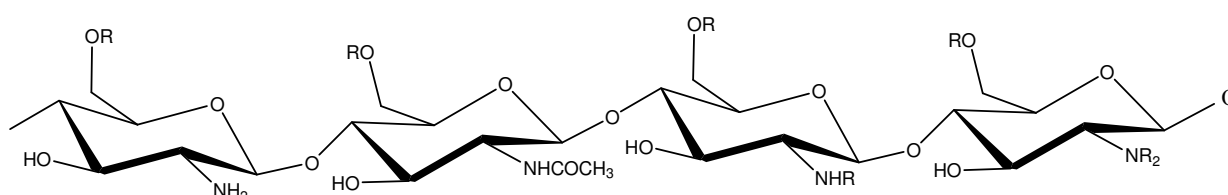
In the present paper, the behaviour of fresh cement mortars modified by etherified derivatives (non-ionic and ionic ones) of chitosan is assessed with the purpose of exploring a new application of such derivatives as cement admixtures. A comparison between the performance of these chitosan derivatives and that of the commercial rheological cement-mortar modifiers is also presented.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

An ordinary Portland cement (OPC) (CEM II 32,5 N, supplied by Portland S.A. Olazagutía, Spain) and a standardised siliceous aggregate were used to prepare the mortars. Mineralogical characterization and grain size distribution of the aggregate were previously reported [13]. The binder:aggregate ratio (B:Ag) selected was 1:3, by weight. In order to compare the effect of the addition of polymers to the mortar, all the samples were prepared with the same water:cement ratio, 0.50.

The assayed chitosan derivatives were hydroxypropylchitosan (HPCH), hydroxyethylchitosan (HECH) and carboxymethylchitosan (CMCH), whose chemical structures are shown in the following scheme:



For HPCH derivative: R = -H, $-(\text{CH}_2)_3\text{OH}$; for HECH derivative: R = -H, $-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$; for CMCH derivative: R = -H, $-\text{CH}_2\text{COOH}$

The first two derivatives were synthesized in the laboratory as reported by Peng et al. [14] and Xie et al. [15]. The latter was supplied by Hepe Medical Chitosan GmbH (Saale, Germany). Table 1 reports the characterization of the three chitosan derivatives as well as the initial chitosan. The FTIR spectra of the polymers (Fig. 1) exhibited absorption peaks around 1080, 1030 and 900 cm^{-1} that were assigned to the saccharide moiety. The

initial chitosan (a high molecular weight chitosan, from Sigma-Aldrich, Ref. 419419, with a deacetylation degree (DDA) of 75.6% according to the data from the supplier) showed its characteristic peaks at 3455 cm^{-1} (O–H stretch), 2867 cm^{-1} (C–H stretch), 1154 cm^{-1} (bridge-O-stretch), and 1094 cm^{-1} (C–O stretch) [16-18]. The peaks at 1654 and 1598 cm^{-1} in the initial chitosan were attributed to the carbonyl stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ of the secondary amide and primary amine bending $\delta(\text{N-H})$, respectively [19].

FTIR spectrum of the hydroxypropyl chitosan resembles the one previously reported in the reference used for the synthesis method [14]. It can be observed increased absorption peaks at 1380 and 2980 cm^{-1} corresponding to the C–H stretching and bending of the CH_3 group compared to the spectra of native chitosan, indicating hydroxypropylation of the initial chitosan [14,20]. In addition, the absorption peaks at 1030 and 1160 cm^{-1} , which were attributed to $\nu(\text{C-O})$ of 3-OH and 6-OH of chitosan, respectively, nearly disappeared, implying that the substitution occurred at both 3-OH and 6-OH groups. The absence of the peak related to the secondary amide (1654 cm^{-1}) evidenced that essentially complete deacetylation occurred during the basification and alkylation of the chitosan, in agreement with previously reported data on this derivative [19].

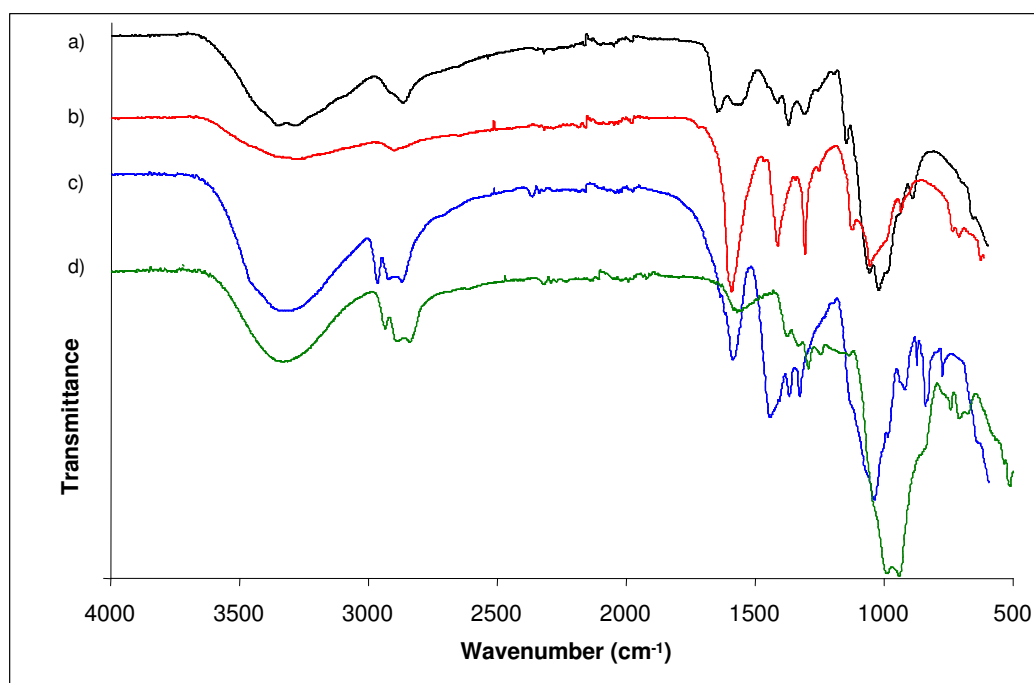


Fig. 1. FTIR spectra of chitosan and chitosan derivatives: a) native chitosan, b) carboxymethylchitosan (CMCH), c) hydroxypropylchitosan (HPCH) and d) hydroxyethylchitosan.

With regard to the hydroxyethyl derivative, differences from the native chitosan were evidenced by the enhancement of $\nu(\text{C-O-C})$ at 1090 cm^{-1} and $\nu(-\text{CH}_2)$ at 2950 cm^{-1} [21]. Given that the peaks attributed to the secondary amide and primary amine (1654 and 1598 cm^{-1}) were clearly reduced, it can be inferred that the alkylation process resulted in an almost full deacetylation of the polymer (as in the case of the HPCH) and that a significant substitution took place on the $-\text{NH}_2$ group. A peak at 1030 cm^{-1} (3-OH group) was observed, while the band at 1160 cm^{-1} (6-OH group) was absent, so the substitution on the alcohol groups occurred on the C-6.

Finally, Na salt of the CMCH gave rise to an infrared spectrum that showed an intense band at ca. 1600 cm^{-1} , related to the peak of $-\text{COONa}$ (1598 cm^{-1}) (instead of $-\text{COOH}$ which should appear at 1741 cm^{-1}) and overlapped with N-H bend [22]. The band at $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ (O-H stretch) decreased, thus indicating a OH molar ratio drop owing to the carboxymethylation of alcohol groups. The initial chitosan band at 1654 cm^{-1} disappeared, pointing to a reduction of the secondary amide band: as a consequence of the carboxymethylation process, the resulting chitosan derivative was fully deacetylated [19]. The occurrence of a moderate band at 1411 cm^{-1} (asymmetric axial deformations of $-\text{COO}$) confirmed the introduction of the carboxymethyl groups in the polymer chain [11,23]. Compared with the peaks of a native chitosan, the peaks of CMCH at 1599 cm^{-1} and 1324 cm^{-1} increase, thus indicating that carboxymethylation has occurred on both the amino and hydroxyl groups of chitosan [24].

The degree of substitution (DS, average number of substituents introduced on each sugar residue) was obtained by means of elemental analysis (C/N molar ratios in Table 1). Taking into account the number of carbon introduced after chitosan modification, the DS values (Table 1) were calculated by means of an equation published elsewhere [25]. These DS values were proved to be consistent with the ones obtained by additional ^1H NMR analysis (graphs not shown). This analysis also allowed us to calculate DDA values in accordance with a published procedure [26], showing almost fully deacetylated chitosan derivatives in good agreement with FTIR results (Table 1).

Molecular weight of each one of the polymers was obtained by means of viscosimetric measurements following a previously proposed method [27]. The results in Table 1 showed chitosan derivatives having similar low molecular weights owing to the degradation of the chitosan chain during the synthesis of the derivatives [14]. It was proved, by means of UV-Vis spectroscopy measurements [11], that all the derivatives

showed solubility in alkaline media. Since all the assayed derivatives were obtained in chloride-bearing solutions and chloride may interfere with the cement hydration, the amount of residual chloride was also determined by potentiometric titration. The data in Table 1 indicated that the contents of chloride were always very low. As will be reported later, the highest dosage of the admixtures (0.5% of the cement weight) would supply a maximum of ca. 4 ppm of chloride in the cement weight. Therefore, these negligible amounts of chloride allow us to conclude that the used admixtures were chloride-free [28].

In order to compare the results obtained, all the measurements were also carried out with two commercial viscosity enhancers and water retainers, that is, hydroxypropylmethylcellulose (HPMC, Hercules HPMC HK 15M®, $M_w = 770$ kDa) and hydroxypropyl guar gum (HPG, Lamberti Quimica S.A., ESACOL HS-30®, $M_w = 750$ kDa). The latter admixture is a hydroxypropyl derivative of the guaran, a polygalactomannan heteropolymer formed by units of mannose linearly linked, with lateral links of galactose, with a ratio of 2:1 mannose:galactose. According to the suppliers' data, the two commercial polymers were of high M_w and showed a large degree of polymerization. With a view to testing the relationship between the consistency of the mortars and the measurements of the particle size distribution of cement-admixture solutions, a commercial superplasticizer was also used (Melflux 2651 F, BASF). This admixture is of a polycarboxylate ether type (PCE), from the supplier's data.

The admixtures were added in six different dosages (0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, and 0.5% of the cement weight) with the purpose of evaluating the influence of the additive dosage in the properties of the mortars.

Table 1. Characteristics of the native chitosan and etherified derivatives.

Compound	C/N molar ratio ^a	Degree of substitution (DS)	Degree of deacetylation (DDA)	Molecular weight (kDa)	Residual chloride (ppm)
Native chitosan	6.50	-	75.6 ^b	835	n.d.
HPCH	11.24	1.74	97.2	119	320
HECH	6.74	0.37	95.8	190	< 40
CMCH	9.78	1.84	99.1	51	740

a) from the elemental analysis

b) according to the data from the supplier

n.d.: not determined

2.2. Mortar preparation

Cement, aggregate and additive (when necessary) were blended for 5 minutes with a solid mixer BL-8-CA (Lleal S.A.). Then, water was added and mixed for 90s at low speed, in a Proeti ETI 26.0072 mixer. In order to let the additive take effect, mortars settled for 10 minutes before the tests. The fresh properties were determined as described below.

2.3. Tests

2.3.1. Fresh state properties

The evaluation of the properties of the mortars in fresh state was carried out by various methods, namely the flow table test, the water retention capacity and the setting time, according to several standardised procedures. In order to measure consistency, the flow table test was used by measuring the slump of the mortar after 15 strokes on a specific compacting table (EN 1015-3, 2000) [29]. The water retention capacity is determined by weighing, before and after 5 minutes, absorbent materials placed on the fresh sample under pressure (UNE 83-818, 1993) [30]. The workable life progression was obtained from a specific device provided with a bradawl that pushes the fresh sample until the strength exerted exceeds 15 N (EN 1015-9, 2000) [31].

2.3.2. Study of the cement hydration by thermal analysis

The thermal analyses were performed in a simultaneous TG-DTA 851^e Mettler Toledo. An isothermal drying step (2 h at 28°C) was first used to avoid interference by the non-reacted residual water. Nitrogen (100 mL min⁻¹) was employed as purge gas to dry the sample. This procedure had been previously endorsed as a more effective and less time-consuming method than other conventional drying procedures [32]. All samples achieved constant weight after carrying out the drying process, proving the validity of the method. The measurement step was designed from room temperature to 1000°C, with a heating rate of 10°C min⁻¹, in alumina crucibles, with 20 mL min⁻¹ of N₂ as purge gas. Cement pastes, with 0.5 water/cement ratio and, when necessary, with admixture (0.4% of the cement weight), were prepared and kept in sealed plastic bags during storage. Measurements were carried out after 1, 5, 10, 24, 48 h and 1 week of hydration. The hydration of the cement pastes was assessed taking into account the contents of gypsum, water bound to calcium silicate hydrates (CSH) and calcium hydroxide. The reported amounts were calculated from the weight losses measured from the thermogravimetry

curves (TG) between the initial and final temperatures of the corresponding DTG peaks (derivative thermogravimetry). The weight losses were attributed to the dehydration of the gypsum (dihydrated calcium sulphate) (110°-145°C), loss of water bound to CSH (in the absence of gypsum, from ambient temperature to 370°C) and calcium hydroxide dehydroxylation (at ca. 450°C), according to a previous work [32].

2.3.3. Zeta potential measurements

Specific mixtures of cement, water and additive were prepared to assess the zeta potential. Following a previously proposed and assayed method [33-35], solutions with different concentrations of admixture (10 different percentages w/w from 0.025 to 0.60) were prepared. Cement was added with a solute/liquid ratio of 0.0025. The solutions, after 5 minutes of stirring, were separated by centrifuge and the supernatants were analysed with a Zeta Potential Analyzer ZETA PLUS (Brookhaven Instruments Corporation, New York, USA) following the method proposed. The average of twenty measurements was regarded as the zeta potential of the cement particles.

2.3.4. Particle size distribution

For particle size distribution measurements, 20 g of cement were added to 100 g of solutions with different quantities of admixture in water, the resulting admixture/cement ratios ranging from 0% to 1%. Manual stirring (1 minute) was carried out and then the particle size distribution of the solutions was determined using a Malvern Mastersizer (Malvern Instruments, Ltd., UK).

2.3.5. Microscopy observations

Optical microscopy observations were carried out in the solutions described for particle size distribution measurements with an optical microscope, Olympus CH40, with Color view- soft imaging systems camera.

In addition, solutions of 5 g L⁻¹ of cement with a 1% of admixture were analysed by Transmission Electron Microscopy (TEM). One drop of these suspensions was placed on a copper grid and subsequent examinations were carried out with and without contrast (phosphotungstic acid) in a LIBRA 120 energy-filtering TEM (Zeiss) operated at 80 KV.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Fresh state properties

Figure 2 shows the slump results of cement mortars modified by the incorporation of the different admixtures (0% polymer data correspond to reference cement mortar). As proved by the slump reduction, non-ionic HECH and HPCH derivatives had a slight thickening effect, these results being in line with those reported for native chitosan [7]. The consistency in both cases turned out to be dosage dependent. When HECH was incorporated, lower results of slump than the plain mortar were always obtained. These values showed a decreasing tendency up to a dosage of 0.3%, beyond which a slight change in the trend could be observed since the slump increased again, although it did not reach the slump obtained for the reference mortar at any dosage. The addition of HPCH at low dosages (less than 0.2%) increased the flowability of the mortar by 3.5%, while with dosages between 0.2 and 0.4% the polymer acted as a thickener. The highest addition gave as a result slump values similar to the reference mortar.

However, the ionic derivative, CMCH, showed a more marked effect on the properties, acting as a thickener to a greater extent. The slump reduction reached a maximum with such a low dosage as 0.3% of the polymer. As the slump obtained from this dosage is the minimum measurable by the flow table test, beyond 0.3% of added polymer the measured consistency remained constant.

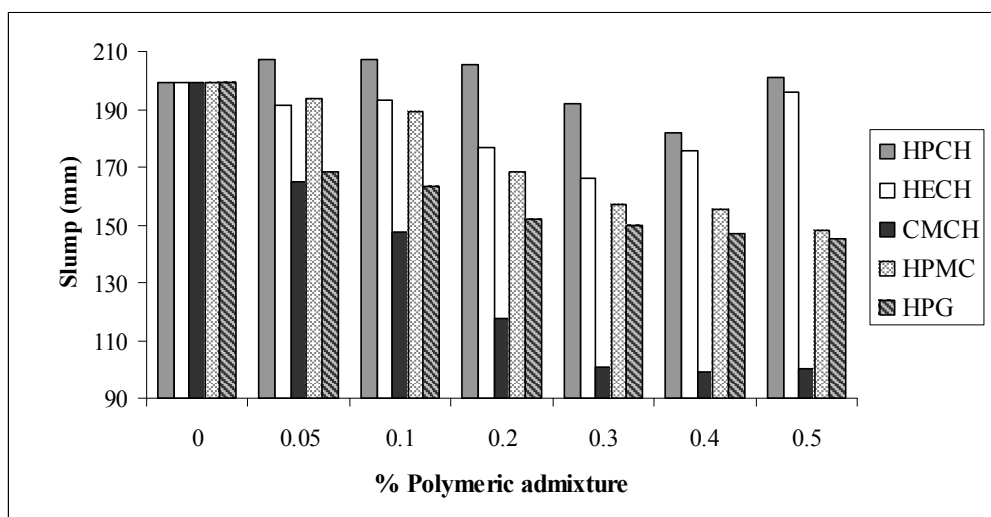


Fig. 2. Effect of the addition of different admixtures on the slump values of fresh cement mortars.

Comparing these results to the values obtained for commercial rheological modifiers of high M_w , HPMC and HPG, it can be said that the three additives reduced the flowability of the mortars. However, the carboxymethylchitosan (with the lowest M_w) had a much more marked effect: when considering a dosage of 0.1% of polymer, the addition of the commercial products in the fresh mortar caused around 5% of fluidity reduction for the cellulosic derivative and ca. 18% of reduction for HPG, while 26% was determined if CMCH was added. When a dosage of 0.3% of polymer was added, the ability of CMCH to reduce the slump of the mortar went as far as to double that of the commercial admixtures (50% slump decrease for CMCH compared with 25% decrease for HPG and 21% for HPMC). Very slight variations in the slump were measured for the commercial polymers beyond the dosage of 0.3%, keeping the same trend in terms of flowability.

Regarding the water retention ability in Figure 3, the HPCH derivative showed no significant influence on the water retention of the mortar (a variation of the retained water lower than 1.5%, which may fall within the experimental error), while the behaviour of HECH was once again influenced by the dosage. For low dosages, the HECH derivative showed augmented water retention (nearly 8% of increase in the retained water) but beyond this dosage, the water retention decreased to values close to the reference mortar data (i.e. a reduction of ca. 5% in the retained water from the 0.3% dosage to the 0.5% dosage). This dosage-dependent effect may be related to the action mechanism of this polymer, as explained below.

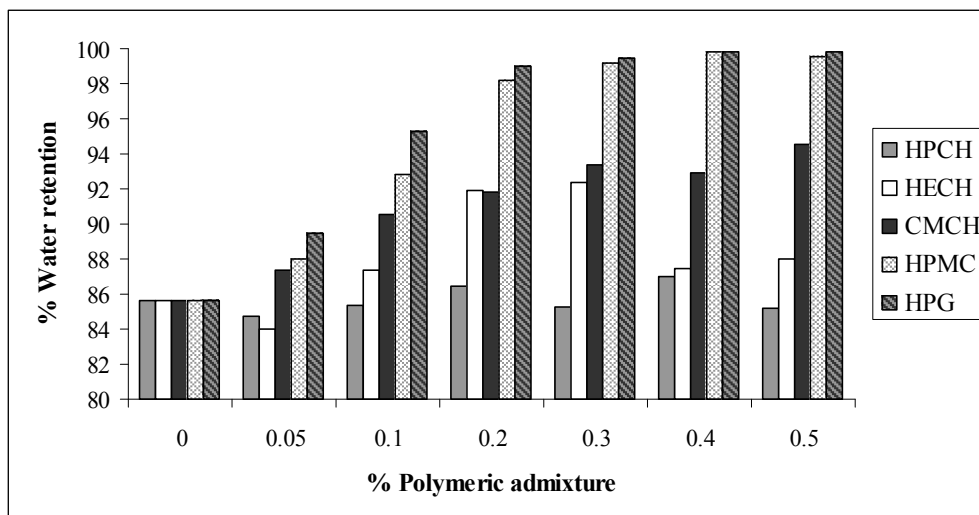


Fig. 3. Effect of the addition of different admixtures on the water retention ability of fresh cement mortars.

It is noteworthy that CMCH is, among the assayed chitosan derivatives, the more effective in retaining water, reaching values nearly 95% of retention in the higher dosage, which involves an increase of around 11% compared with the polymer-free mortar. Nevertheless, HPMC and HPG still play a leading role as water retainers, with water retention values near 100% (around 16% rise in the retained water). These additives retain water creating a gel through the hydrophilic groups fixing the mixing water by hydrogen bonds [36]. They also reduce the free water and expand their chains in the solution. Due to divergence in the influence in water retention, another mechanism of action is proposed below for the CMCH derivative.

Figure 4 shows the progression of the stiffening or workable life of the fresh mortars, expressed as setting time versus increasing dosages of the additives. These measurements were also carried out to contribute to elucidating the fresh state properties of the additives assayed. HPCH and HECH derivatives showed limited influence on the stiffening evolution, and only a small reduction of the setting time was observed at the largest dosage: the workable life was shortened by 60 minutes for HPCH samples, while only 18 minutes of reduction were measured for HECH samples. As can be seen in the Figure 4, the behaviour of HECH also showed a point of inflection at a 0.3% dosage, which was found to have the most noticeable drop (around 30 minutes of cutting, i.e. ~ 9% compared with the workable life of the polymer-free mortar).

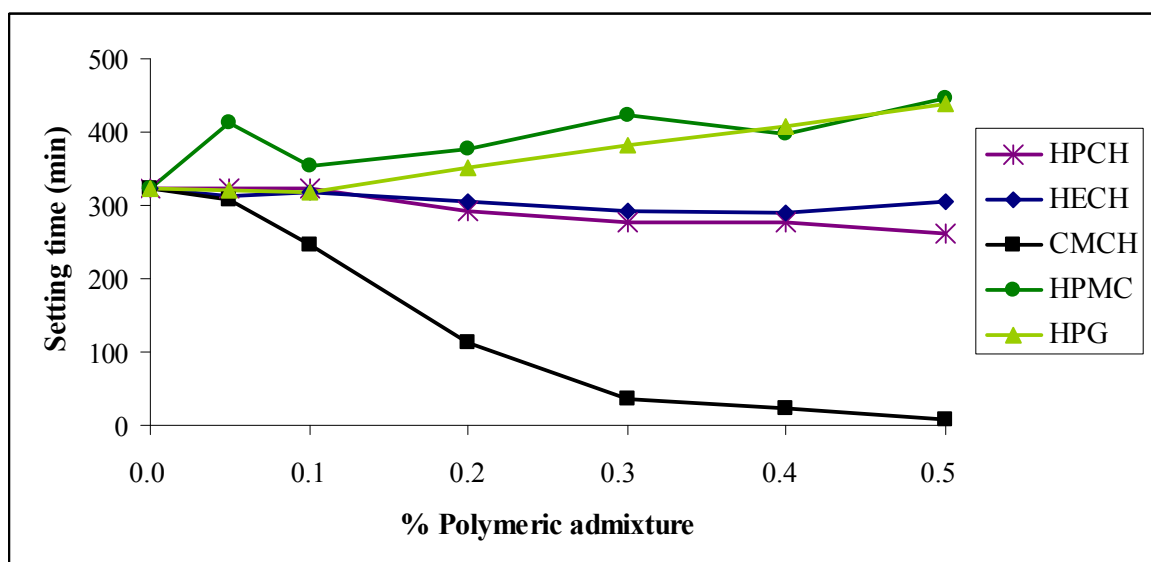


Fig. 4. Workable life evolution of different admixture-cement mortars vs. increasing amounts of admixture.

Once again, the effect of CMCH on the properties of the mortar was distinct, reducing the workable life to a larger extent than the other chitosan derivatives, this effect being more considerable as the dosage increased (the measured setting time was shortened by 75 minutes for a dosage of 0.1%, while 285 minutes of reduction were determined when the used dosage was 0.3%). Indeed, with 0.5% of carboxymethylchitosan, the stiffening process only took very few minutes (7 minutes, which involved a reduction in the time of almost 98% in comparison with the reference mortar). This reduction in the stiffening time may be related to the aforementioned thickening effect of the CMCH derivative: as it reduced the flowability of the fresh mortar by increasing the degree of compactness of the mortar, the progression of the stiffening of the mortar may have been accelerated as determined by the experimental procedure. According to the European Standard (EN 1015-9, 2000) [31], the experimental test carried out registered the resistance to the penetration of a bradawl and showed the gradual change from fresh or plastic mortar to setting or set mortar.

The workable life data obtained from the modified mortars agreed with the setting time evolution (EN 196-3, 2005) [37] monitored in cement pastes and CMCH: at low doses (0.05%), the addition of CMCH accelerated the initial setting time from 230 minutes for the polymer-free cement to 190 minutes in the CMCH-modified cement paste.

In order to elucidate if the increase in the rate of the stiffening was due to any kind of interaction with the cement hydration, TG-DTA studies on fresh cement pastes were carried out in the early and middle stage of the hydration. Figure 5 shows the evolution of the contents, calculated on the basis of the final ignited mass of each sample, of the main compounds that underwent changes during the cement hydration over 48 h. Results showed that the behaviour of the free-admixture cement paste matched the one previously reported by Dweck et al. [32]: a rapid cement hydration over the first 24 hours, proved by increasing percentages of water bound to cement hydrates (hydration of the cement phases yielding CSH gel, tobermorite, as the main compound) and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (secondary product also obtained as a result of the CSH formation). In addition, the weight loss (110°-145°C) attributed to the regenerated dihydrated calcium sulphate sharply reduced after 10 h of hydration, in agreement with the data by Dweck et al. [32], who indicated that this compound is continuously consumed to form ettringite in about 16 h. In contrast to these values, the addition of CMCH hindered the hydration of the cement phases, as can be observed in the lower percentages of water related to the formation of CSH and of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in comparison with the plain cement paste. The hydration of the

cement paste when CMCH was added turned out to be specially impeded over the first 24 hours after the water addition, as was also confirmed by the sustained amount of regenerated dihydrated calcium sulphate. The increasing values of water bound to cement hydrates and Ca(OH)_2 at 48 h as well as the drop of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ proved that, solely after 24 h, the hydration of cement proceeded in a significant way. Therefore, the addition of CMCH, while increasing the rate of the stiffening of a fresh cement paste, gave rise to a delay in the hydration of the cement particles. The data showing a workable life reduction must be related to the stiffening of the fresh cement paste as a consequence of the thickening action of the CMCH polymer. The mechanisms for these actions (thickening and also delay of cement hydration) deserve a detailed explanation, which is provided below.

This tendency to accelerate the stiffening rate shown by the CMCH derivative is opposite to that for the commercial HPMC and HPG, as they were expected and proved to enlarge the workable life (Figure 4): when dosages of 0.3% were added, HPMC caused a delay of 102 minutes in the setting time while HPG delayed it by 59 minutes. At the largest dosage of polymer (0.5%), both polysaccharide derivatives provoked a similar delay of two hours (i.e. a 37% increase in the workable life). The workable life changes in the two above-mentioned commercial polymers can be related to their reported water retention ability, which is in agreement with the above results and with some previously published works [38-43]. These additives are able to gelify an aqueous solution, so that both the viscosity and the water retention may be enhanced.

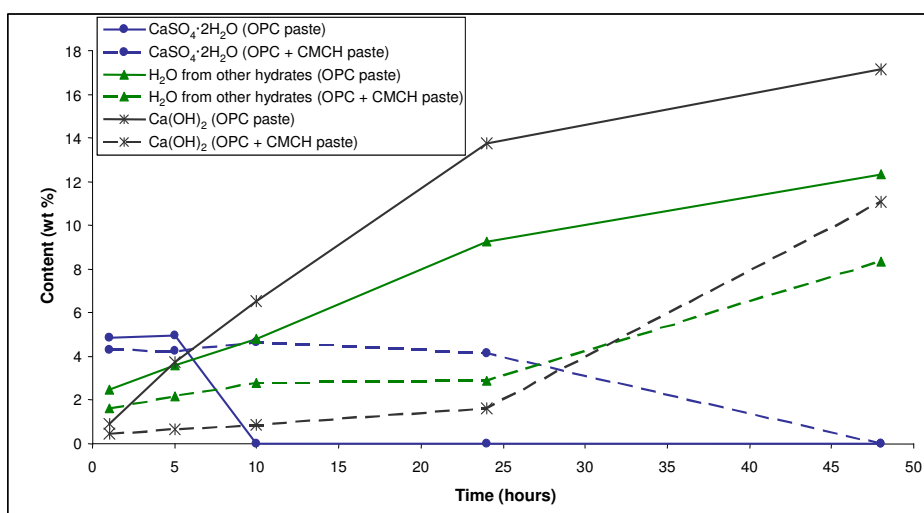


Fig. 5. Composition data for cement pastes as a function of hydration time over 48 h obtained by means of TG analysis. Solid lines: admixture-free cement pastes. Dotted lines: CMCH cement pastes.

Taking into account the different experimental collected data, the rationale is that CMCH might be acting through a different mechanism, as it did not create a gel in pure water to such an extent as the assayed commercial polymers, but nor did it act as an outstanding water retainer. It must be considered that the commercial polymers (HPMC and HPG) showed large M_w , whereas CMCH was proved to have a markedly lower M_w . As will be assessed later with measurements of particle size distribution and zeta-potential, CMCH showed a strong interaction with the cement particles, also reinforcing the idea of a different action mechanism. As far as the results obtained in this section are concerned, among the chitosan ethers, CMCH has been found to be a powerful modifier of the fresh-state properties of cement mortars.

3.2. Action mechanism proposal

Zeta-potential measurements of samples with different amounts of the polymers were carried out in order to elucidate possible interactions between the cement particles' surface and the admixtures. In spite of the fact that experimental conditions and techniques have been reported to have an influence on the zeta potential values, cement without additives tends to have weakly negative values of zeta-potential [44]. If any adsorption of the charged polymer (i.e. an anionic polyelectrolyte) onto the cement particle surfaces took place, these values would change towards more negative values. In Fig. 6 it can be observed that the addition of HPCH and HECH derivatives caused, if any, very little displacement of the zeta-potential: as a result of their non-ionic nature, these polymers are negligibly ionized at the alkaline pH of the cement media, thus showing scarce interaction with the cement particles. The addition of the commercial polysaccharide derivatives (cellulosic and guar gum products) also showed a little variation in the measurements. These slight departures from the polymer-free cement solution may also be related to their non-ionic composition, which agrees with some previously reported data [45].

In the alkaline pH of the solution, it is supposed that CMCH would be negatively charged because of its functional carboxylic groups. This fact might shift the zeta potential data towards more negative figures. Experimental results, in Fig. 6, confirmed these assumptions, showing marked negative zeta potential values for CMCH-cement solutions in a polymer dosage-dependent behaviour.

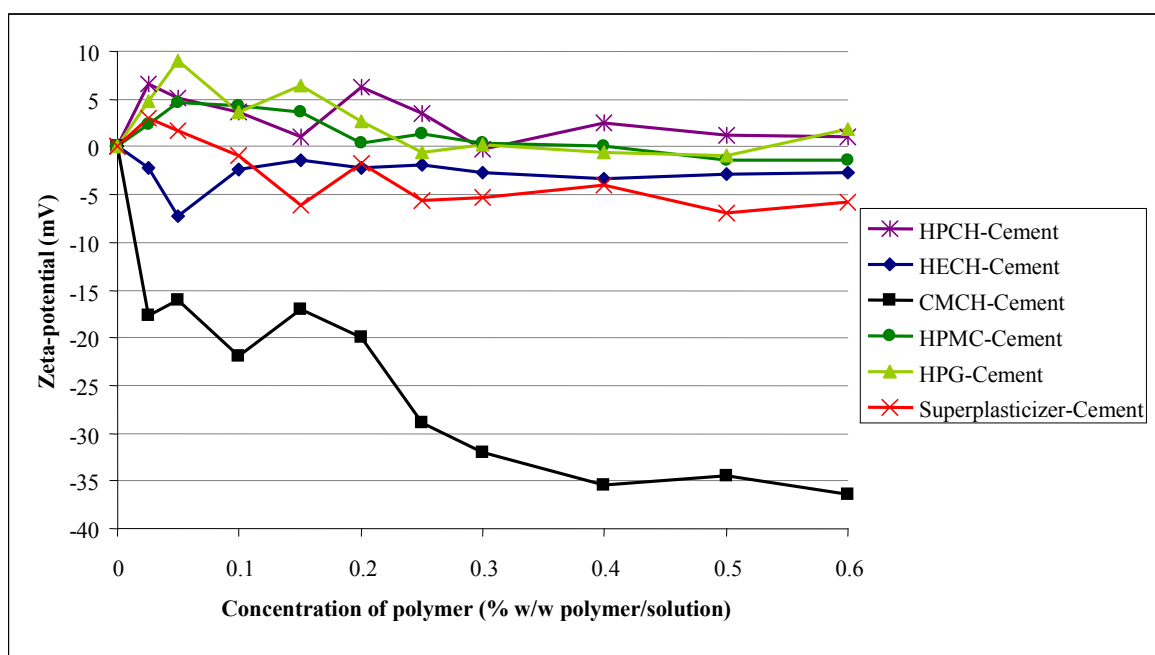
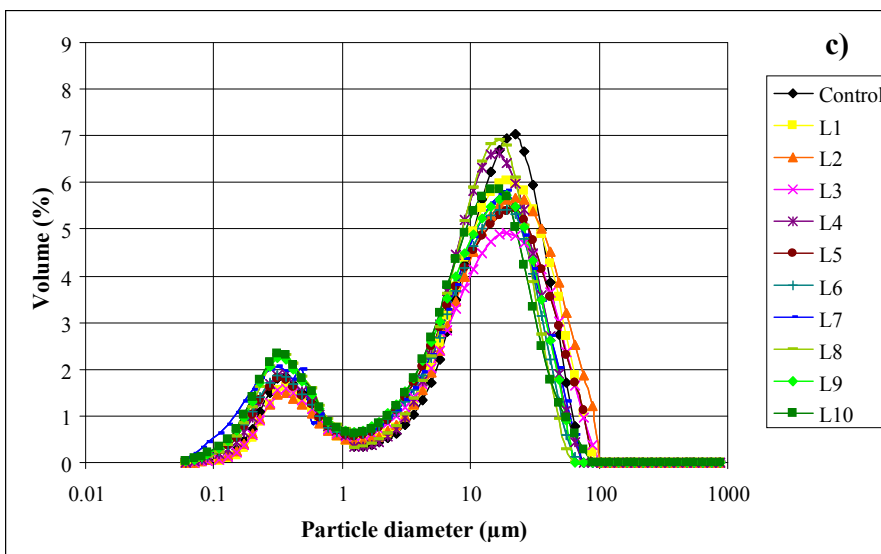
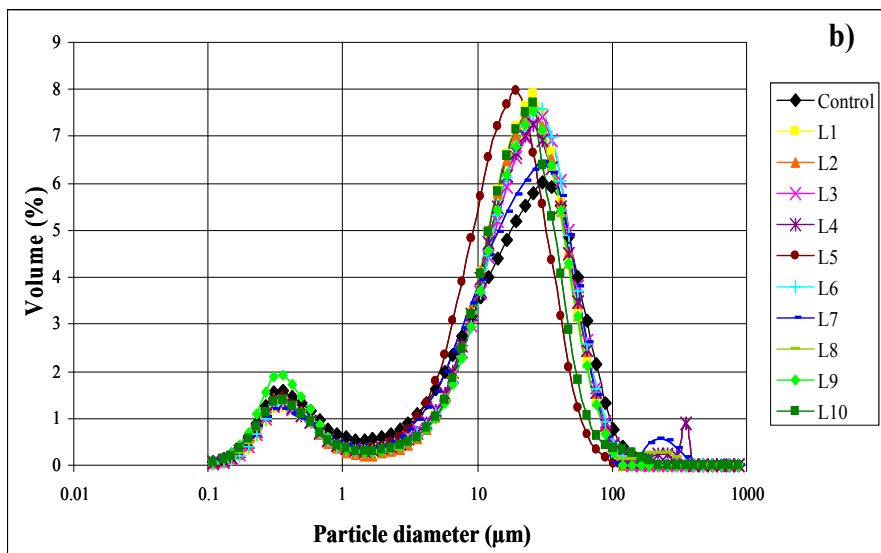
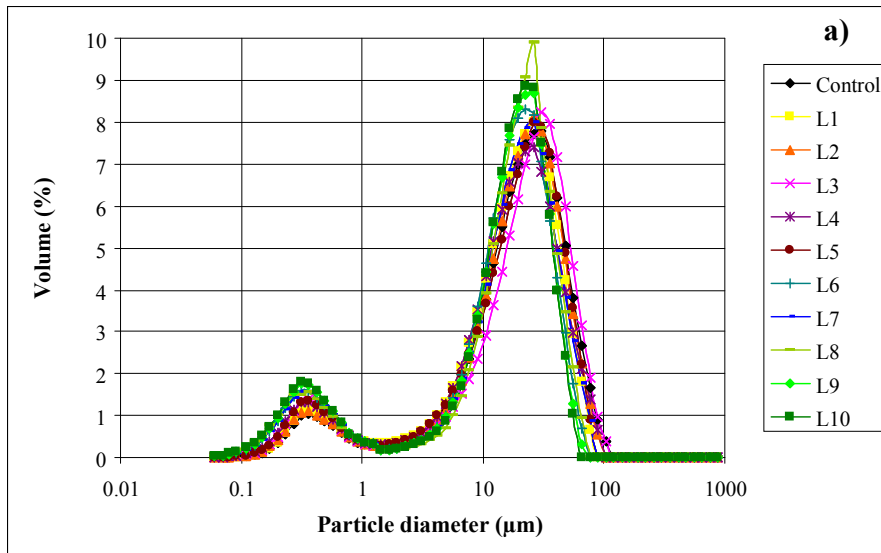
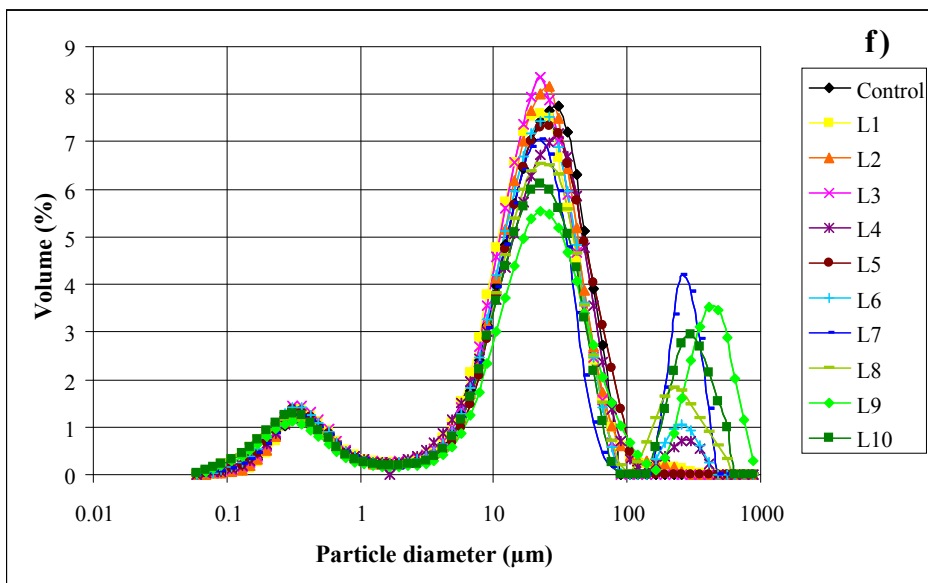
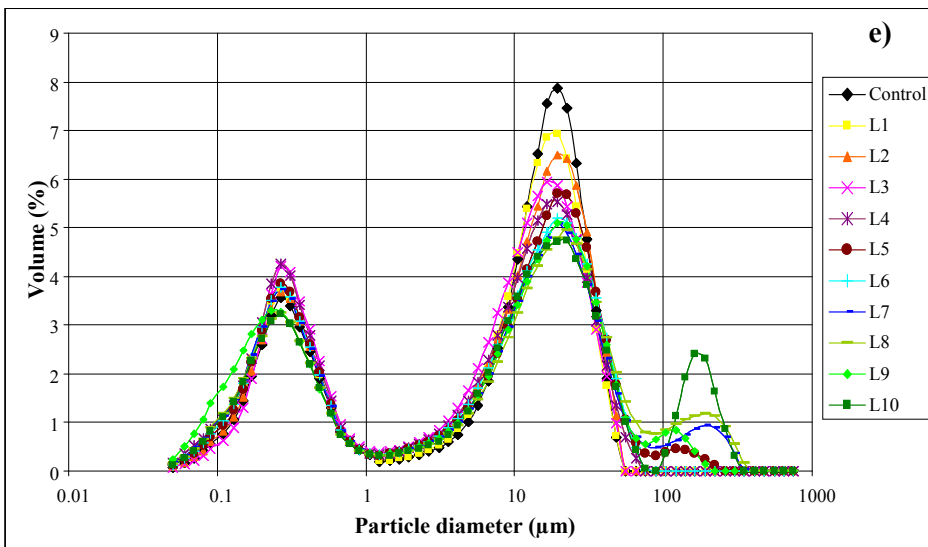
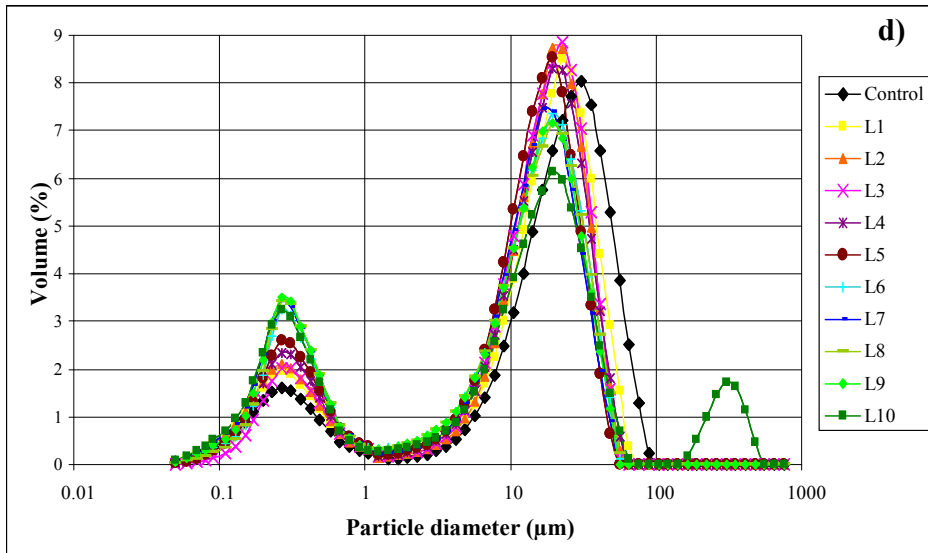


Fig. 6. Zeta potential evolution of cement solutions vs. increasing amounts of polymeric admixtures.

Combining the abovementioned strong consistency increase and workable life modification of CMCH (Fig. 4) with these significant changes in the zeta potential values, a hypothesis can be set up suggesting that molecules of the polymer could link the cement particles, interacting with cement particles with positively charged surfaces and consequently explaining the experimental results. Polymer molecules, when adsorbed onto the cement particles, might prevent them from hydration, thus explaining the delay in the formation of hydrated cement phases observed by thermal analysis.

Particle size distribution assessment was executed to clarify the mechanism of action of the polymers. In Fig. 7 (a), polymer-free cement mixture presented two main peaks: the smallest corresponds to particle between 0.1 and 1 μm (average value of 0.3 μm) and the larger one between 10 and 100 μm (average value around 20 μm). The chitosan derivatives, HPCH and HECH (Fig. 7 (b) and 7 (c), respectively), and the commercial admixtures HPMC and HPG (Fig. 7 (d) and 7 (e), respectively) also showed, in general, a bimodal distribution. However, HECH presented a dosage-dependent distribution behaviour, with the largest percentages of agglomerates of around 20 μm for the intermediate dosages, whereas the highest dosages (L9 and L10, specially) acted reducing the agglomerates of ca. 20 μm and increased the percentage of particles of diameter 0.3 μm .





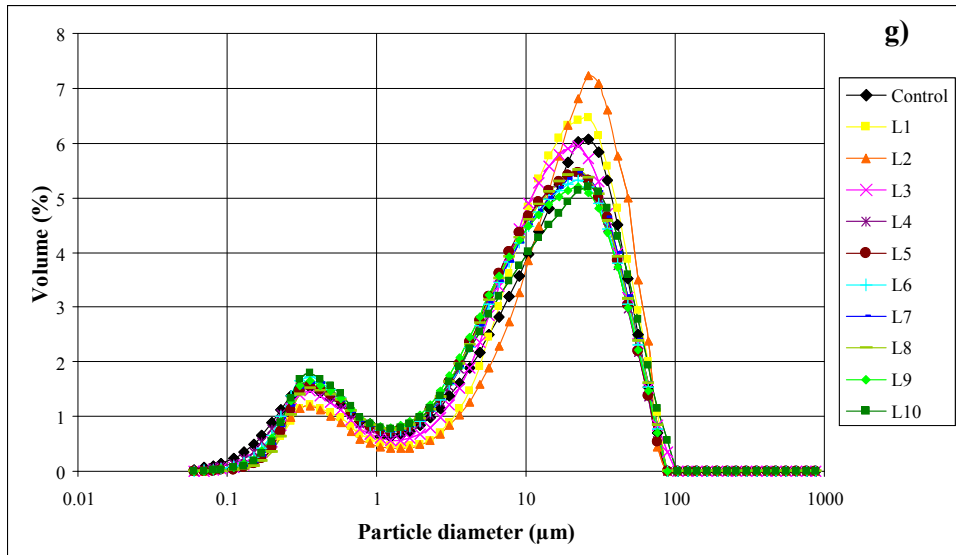


Fig. 7. Effect of the increasing polymer concentrations on the particle size distribution in cement solutions (Control: 0 % polymer; L1 to L10: 0.1% to 1.0% polymer). The graphs correspond to a) polymer-free, b) HPCH, c) HECH, d) HPMC, e) HPG, f) CMCH and g) superplasticizer.

These facts may be correlated with the dosage-dependent performance of this polymer: a thickening action, proved by the slump reduction, with raising dosages up to intermediate amounts of HECH (0.3%) (formation of big agglomerates in the particle size distribution) and a plasticizing action beyond this dosage, shown by the slump increase. In the presence of large amounts of polymer, steric repulsions between the chains of the HECH could take place, resulting in its plasticizing action and in the increase in the surrounding free water, which entailed a water retention ability reduction.

When HPMC and HPG admixtures were added to cement solutions, these showed a bimodal particle size distribution (around 0.3 and 20 μm) (Fig. 7(d) and 7(e)), but with a small percentage of large agglomerates that only appeared at the highest dosages (diameter of the agglomerates ranging from 190 to 300 μm). Optical microscopy (Fig. 8) allowed us to observe some agglomerates of cement particles at the largest dosage of these admixtures, in agreement with the PSD results (Fig. 8 (d) and 8 (e)). However, many single cement particles can also be seen, showing a very limited flocculating action. Although in-depth research on the water retention and viscosity enhancing mechanisms of these commercial admixtures is beyond the scope of this work, from these results and from the zeta potential evolution, it is tenable that their viscosity-enhancing and water-retaining actions cannot essentially be related to the interaction with cement particles, but rather to other factors. Patural et al. [46] have recently reported that the chain length of backbone (molecular weight) has a strong influence on the consistency of mortars

modified by cellulosic ethers: the entanglement of polymer chains has been said to be responsible for a mortar's viscosity increase. In the same study, related to the water retention mechanisms, it is reported that consistency variations are not always responsible for water retention evolutions. In the case of the present work, the molecular weights of the assayed chitosan ethers are approximately in the same order of magnitude and all of them were seen to be lower than the initial chitosan as a result of the polymer chain degradation during the alkylation process. As a matter of fact, the chitosan derivative showing the largest thickening effect (CMCH) exhibited the lowest molecular weight. Commercial polysaccharides (HPMC and HPG) showed the largest M_w , but their thickening or viscosity enhancing ability of the fresh cement mixtures did not yield values as large as those measured for the CMCH. Therefore, molecular weights of the assayed polymers did not account for differences in the experimental results of the chitosan derivatives.

The particle size distribution of all these non-ionic polymers contrasted with the trimodal distribution of cement-CMCH mixtures. With the addition of increasing dosages of the polymer, the peak intensity at ca. $0.3 \mu\text{m}$ increased while the peak at ca. $20 \mu\text{m}$ decreased, as depicted in Fig. 7 (f). However, more outstanding is the appearance of a new population with mean values ranging from 300 to $400 \mu\text{m}$, indicating a clear agglomeration of cement particles as a result of the polymer addition in a dosage-dependent way. This fact can help to confirm the previous hypothesis set up to explain the behaviour of the assayed polymer, which is expected to have a mechanism of action involving an interaction with the cement particles. As proved by the shift of the zeta potential values towards more negative figures, this polymer, acting as a negatively charged polyelectrolyte, interacted and adsorbed onto positively charged cement particles. Owing to the high number of carboxylate groups (DS value of 1.84, which entails more than one carboxylate group per monomeric unit of the polymer), different segments of the molecules of the polymer could in that case link different cement particles and the addition of the polymer would have a flocculating effect (proved by the strong slump reduction and the increase of the stiffening rate that resulted in a workable life reduction). The number of large agglomerates that arose with increasing dosages of polymer in the particle size distribution study upheld this theory (Fig. 7 (f)). In support of this action mechanism, it has also been reported that oppositely charged polyelectrolytes can give rise to attractive interactions between charged cement particles [47] and chitosan-based polyelectrolytes have been reported to give rise to bridging flocculation of similar charged

particles (kaolin) [48]. Furthermore, optical microscopy observations (Fig. 8 (f)) obtained from these solutions reinforced this assumption. As can be seen, when CMCH was added, the cement particles flocculated giving rise to large agglomerates by comparison with the smaller agglomerates observed in polymer-free cement solutions (Fig. 8 (a)).

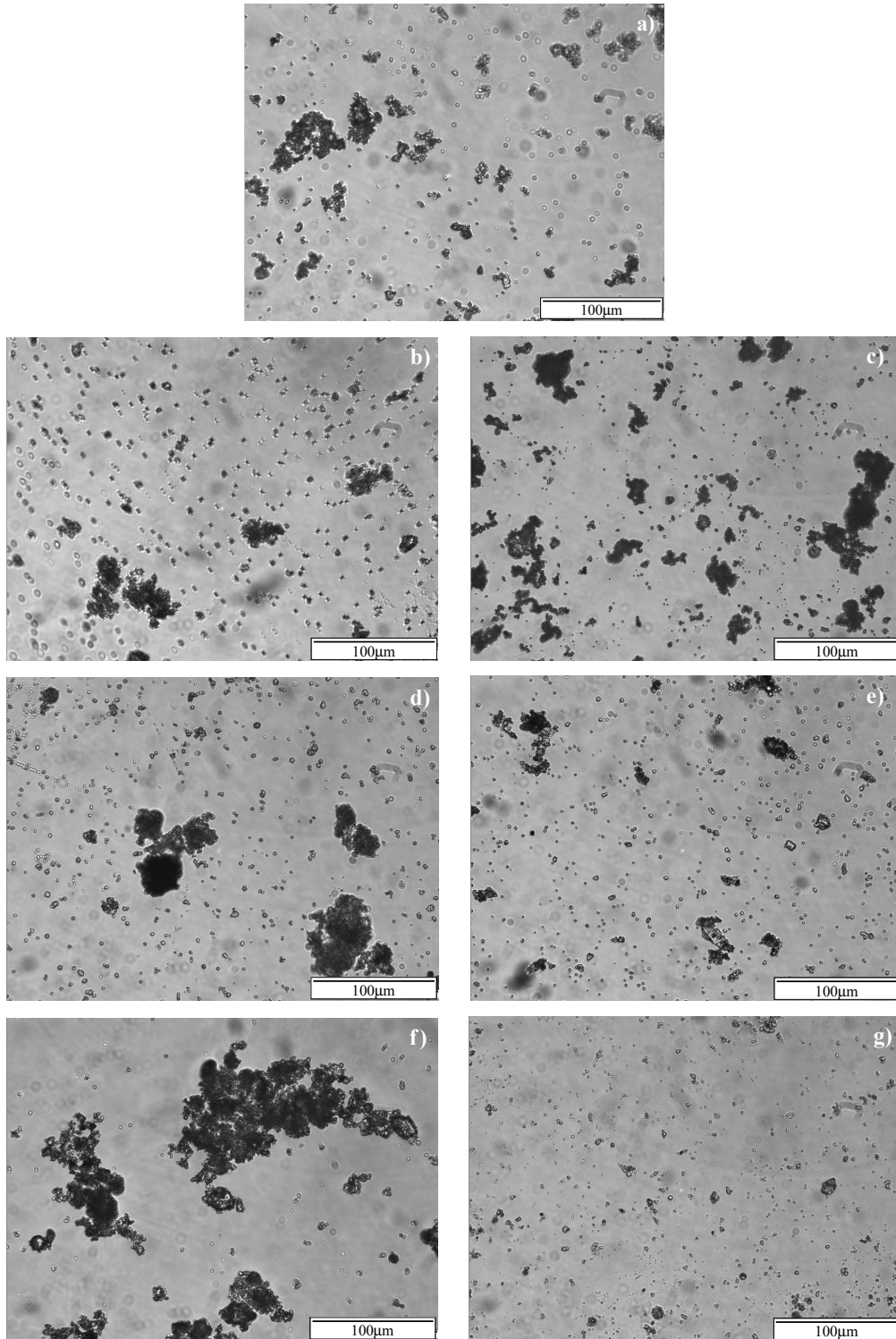


Fig. 8. Optical microscopy images of a) polymer-free b) HPCH, c) HECH, d) HPMC, e) HPG, f) CMCH and g) superplasticizer cement solutions.

These results were confirmed by TEM observations of large agglomerates of cement particles (Fig. 9 (a) and 9 (b)) depicts the bridging effect of both needle and round-shaped cement particles induced by the CMCH polymer as identified by the smaller darkened areas onto which the contrast agent has adhered. Furthermore, Figures 9 (c) and 9 (d) showed a semi-transparent thin and smooth film of CMCH located in some areas embedding the cement particles. Similar polymeric films have been previously reported for other polysaccharide ethers [49].

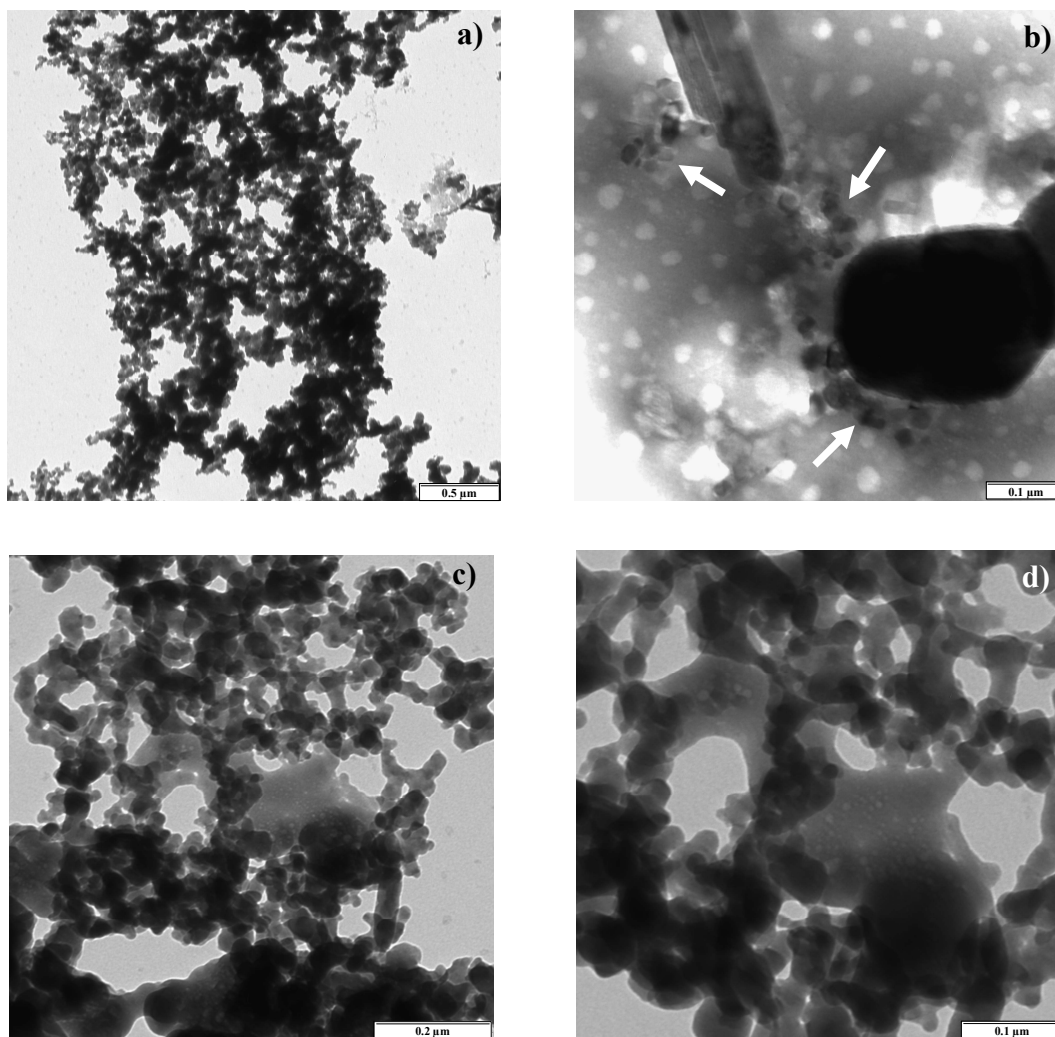


Fig. 9. TEM micrographs of the CMCH-cement solutions: a) agglomerate of the cement particles; b) micrograph in the presence of contrast agent showing the bridging effect between needle and round-shaped cement particles caused by the CMCH. The polymer is identified by the smaller darkened areas (denoted by arrows) onto which the contrast agent has adhered; c) semi-transparent thin and smooth film of CMCH located in some areas embedding the cement particles; d) detailed film of CMCH embedding cement particles.

Measurements of particle size distribution of the commercial superplasticizer admixture were provided for comparison purposes. The aim was to prove the relationship of the PSD and the consistency of the fresh mortar. It is reported that superplasticizers are polymers that improve the flow of the mortar by reducing the degree of flocculation of the system [50-52]. These polymers are adsorbed onto the surface of the cement particles, separating them and releasing the trapped water [53,54]. As depicted in Fig. 7 (g), no large agglomerates of cement particles can be observed in the measurements of particle size distribution. In addition, with higher dosages of the superplasticizer, the main peak (between 10 and 100 μm) decreased while the peak of lower particle size (between 0.1 and 1 μm) increased, corroborating thus the expected deflocculation action of these polymers. Besides, due to its poly-anionic nature, negative values of zeta-potential were expected for cement solutions modified by the superplasticizer addition [55]. The experimental results obtained (Fig. 6) confirmed the previous assumptions as well as the connection of both methods, particularly the particle size distribution, with the rheological performance of the cement mortar. Optical microscopy photographs demonstrated the deflocculating performance of this additive, avoiding the formation of agglomerates of cement particles and provoking the separation between the single cement particles (Fig. 8 (g)).

The noteworthy differences observed between CMCH and other low M_w , anionic polyelectrolytes that behave as superplasticizers (polycarboxylate ethers, PCE, such as the one tested in the current work or low M_w starch derivatives, as those reported by Vieira et al. [1]) require further investigation into their mechanism. While superplasticizers have been reported to give rise to negative values of zeta potential and deflocculating action [44,45,53], CMCH acted as an outstanding flocculant, while increasing the negative values of the zeta potential. Since it has been reported that the anionic charge density of a polycarboxylate macromolecule determines the electrostatic interaction with cement [56], a role would be expected to be played by the substitution degree (DS, which was calculated by the molar ratio of carboxymethyl acid groups to monosaccharide units [57]). In fact, Vieira et al. [1] reported that some PCE's have a polymer backbone with anionic substituents, but with substantially lower charge density than some carboxymethyl starch derivatives, due to the fact that the anionic groups are found exclusively on the main polymer chain. Besides, the steric accessibility of the $-\text{COO}^-$ functionalities has been related to differences in performance among PCE's [56]. As far as the CMCH used in the present paper is concerned, the facts that (i) it did not show anionic charge reduction, (ii)

its linear structure does not present any steric hindrance towards the carboxylate moieties and (iii) the DS is large (1.84), justify the ability of CMCH macromolecule to strongly and simultaneously interact with different cement particles in a different way from that seen for PCEs.

4. CONCLUSIONS

Non-ionic and ionic chitosan ethers were tested as admixtures for OPC mortars. The behaviour of the polymers, all of them of low M_w , was found to be strongly influenced by the main substitution group of the chitosan derivatives. HECH and HPCH have introduced weak changes in the fresh properties of the mortars. Both polymers showed a dosage-dependent behaviour, especially HECH. When up to 0.3% of HECH was added, a thickening action (proved by slump reduction) was observed as confirmed by the formation of large agglomerates, which were inferred from the particle size distribution and observed under optical microscopy examinations. Beyond this dosage, the polymer exhibited a plasticizing action, which was related to steric repulsions that might take place between the chains of the polymer. Consequently, an increase in the free surrounding water, evidenced by a reduction of water retention ability, occurred. For HECH and HPCH, slight interaction with cement particles was found due to their non-ionic nature that made them be negligibly ionized under the alkaline pH of the cement media.

The ionic derivative, CMCH, showed a strong effect on the properties of fresh mortars, acting as an effective thickener and reducing the workable life of the fresh paste. Clear interaction with cement particles was proved by the largely negative values of zeta-potential, the flocculating effect denoted in particle size distribution and the delay in the hydration of the cement phases assessed by TG. CMCH caused a bridging effect between cement particles, as was observed by microscopy examinations (optical and TEM). High M_w commercial hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) and hydroxypropyl guaran (HPG) showed very limited flocculating action (lower consistency increase) and weak interaction with cement particles in comparison with the much more marked effect of CMCH.

As the assayed carboxymethylchitosan has been found to be a powerful modifier of the fresh-state properties of cement mortars, further studies will be carried out focusing on practical applications of this admixture (thickener and workable life modifier), as well as on the development of new chitosan derivatives based on this polymeric structure, by

modifying and investigating the influence of the substitution degree, molecular weight and new functionalities that could be introduced.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been funded by the Spanish Ministry of Education and Science (MAT2007-65478) and FUNA (Fundación Universitaria de Navarra). M. Lasheras would like to thank the Friends of the University of Navarra, Inc. for funding support.

REFERENCES

1. Vieira, M.C., Klemm, D., Einfeldt, L. and Albrecht, G. Dispersing agents for cement based on modified polysaccharides. *Cem Concr Res*, 35 (2005): 883-890.
2. Peschard, A., Govin, A., Grosseau, P., Guilhot, B. and Guyonnet, R. Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages. *Cem Concr Res*, 34 (2004): 2153-2158.
3. Riley, V.R. and Razl, I. Polymer additives for cement composites: a review. *Composites*, 5 (1974): 27-33
4. Park, J.H., Cho, Y.W., Chung, H., Kwon, I.Ch. and Jeong, S.Y. Synthesis and Characterization of Sugar-Bearing Chitosan Derivatives: Aqueous Solubility and Biodegradability. *Biomacromolecules*, 4 (2003): 1087-1091.
5. Pan, Z.H., Cai, H.P., Jiang, P.P., and Fan, Q.Y. Properties of a calcium phosphate cement synergistically reinforced by chitosan fiber and gelatin. *J Polym Res*, 13 (2006): 323-327.
6. Alkhraisat, M.H., Rueda, C., Blanco Jerez, L., Mariño, F.T., Torres, J., Gbureck, U. and Lopez Cabarcos, E. Effect of silica gel on the cohesion, properties and biological performance of brushite cement. *Acta Biomater*, 6 (2010): 257-265.
7. Lasheras-Zubiate, M., Navarro-Blasco, I., Fernández, J.M., and Álvarez, J.I. Studies on chitosan as an admixture for cement-based materials: assessment of its viscosity enhancing effect and complexing ability for heavy metals. *J Appl Polym Sci*, 12 (2011): 242-252.
8. Pillai, C.K.S., Paul, W. and Sharma, C.P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Prog Polym Sci*, 34 (2009): 641-678.

9. Rinaudo, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog Polym Sci*, 31 (2006): 603-632.
10. Mourya, V.K. and Inamdar, N.N. Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore. *Reactive and Functional Polymers*, 68 (2008): 1013-1051.
11. De Abreu, F.R. and Campana-Filho, S.P. Characteristics and properties of carboxymethylchitosan. *Carbohydr Polym*, 7 (2009): 214-221.
12. Muzzarelli, R.A.A., Tanfani, F., Emanuelli, M. and Mariotti, S. N-(carboxymethylidene)chitosans and N-(carboxymethyl)chitosans: Novel chelating polyampholytes obtained from chitosan glyoxylate. *Carbohydr Res*, 107 (1982): 199-214.
13. Izaguirre, A., Lanas, J. and Álvarez, J.I. Effect of water-repellent admixtures on the behaviour of aerial lime-based mortars. *Cem Concr Res*, 39 (2009): 1095–1104.
14. Peng, Y., Han, B., Liu, W. and Xu, X. Preparation and antimicrobial activity of hydroxypropyl chitosan. *Carbohydr Res*, 340 (2005): 1846–1851.
15. Xie, Y. Liu, X. and Chen, Q. Synthesis and characterization of water-soluble chitosan derivate and its antibacterial activity. *Carbohydr Polym*, 69 (2007): 142-147.
16. Brugnerotto, J., Lizardi, J., Goycoolea, F.M., Arguelles-Monal, W., Desbrieres, J. and Rinaudo, M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*, 42 (2001): 3569-3580.
17. Chen, X.G. and Park, H.J. Chemical characteristics of O-carboxymethyl chitosans related to the preparation conditions. *Carbohydr Polym*, 53 (2003): 355-359.
18. Shigemasa, Y., Matsuura, H., Sashiwa, H. and Saimoto, H. Evaluation of different absorbance ratios from infrared spectroscopy for analyzing the degree of deacetylation in chitin. *Int J Biol Macromol*, 18 (1996): 237-242.
19. An, N.T., Thien, D.T., Dong, N.T. and Dung, P.L. Water-soluble N-carboxymethylchitosan derivatives: Preparation, characteristics and its application. *Carbohydr Polym*, 75 (2009): 489-497.
20. Dong, Y., Wu, Y., Wang, J. and Wang, M. Influence of degree of molar etherification on critical liquid crystal behaviour of hydroxypropyl chitosan. *Eur Polym J*, 37 (2001): 1713-1720.
21. Zhao, Y., Chen, J., Zeng, E., Hu, X., Liu, A. and Dong, Y. Synthesis and characterization of hydroxyethyl chitosan grafted by carboxyl ending DOVOB

- dendrimer: A novel liquid crystalline polymer. *Carbohydr Polym*, 74 (2008): 828-833.
22. Zhu, A., Chan-Park, M.B., Dai, S., and Li, L. The aggregation behavior of O-carboxymethylchitosan in dilute aqueous solution, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 43 (2005): 143-149.
 23. Zhao, Z., Wang, Z., Ye, N. and Wang, S. A novel N, O-carboxymethyl amphoteric chitosan/poly(ethersulfone) composite MF membrane and its charged characteristics. *Desalination*, 144 (2002): 35-39.
 24. Ge, H.C. and Luo, D.K. Preparation of carboxymethyl chitosan in aqueous solution under microwave irradiation. *Carbohydr Res*, 340 (2005): 1351-1356.
 25. Krishnapriya, K.R. and Kandaswamy, M. A new chitosan biopolymer derivative as metal-complexing agent: synthesis, characterization, and metal(II) ion adsorption studies. *Carbohydr Res*, 345 (2010): 2013-2022.
 26. Lavertu M., Xia Z., Serreqi A. N., Berrada M., Rodrigues A., Wang D., Buschmann M. D. and Gupta A. A validated ¹H-NMR method for the determination of the degree of deacetylation of chitosan. *J Pharmaceut Biomed*, 32 (2003): 1149-1158.
 27. Roberts, G. A. F. and Domszy J. G. Determination of the viscometric constants for chitosan. *Int J Biol Macromol*, 4 (1982): 374-377.
 28. Ramachandran, V.S. (1995). Accelerators. In: V.S. Ramachandran, *Concrete Admixtures Handbook* (pp. 185-285), New Jersey: Noyes Publications.
 29. EN 1015-3. (2000). Methods of test mortar for masonry. Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table).
 30. UNE 83-818-93. (1993). Test methods. Mortars. Fresh mortars. Determination of water retentivity.
 31. EN 1015-9. (2000). Methods of test mortar for masonry. Part 9: Determination of workable life and correction time of fresh mortar (2000).
 32. Dweck, J., Buchler, P.M., Vieira-Coelho, A.C. and Cartledge, F.K. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. *Thermochim Acta*, 346 (2000): 105-113.
 33. Zhang, D.F., Ju, B.Z., Zhang, S.F. and Yang, J.Z. The study on the synthesis and action mechanism of starch succinate half ester as water-reducing agent with super retarding performance. *Carbohydr Polym*, 71 (2007): 80-84.

34. Zhang, D.F., Ju, B.Z., Zhang, S.F., He, L. and Yang, J.Z. The study on the dispersing mechanism of starch sulfonate as a water-reducing agent for cement. *Carbohydr Polym*, 70 (2007): 363-368.
35. Izaguirre, A., Lanas, J. and Álvarez, J.I. Behaviour of a starch as a viscosity modifier for aerial lime-based mortars. *Carbohydr Polym*, 80 (2010): 222-228.
36. Khayat, K.H. Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials- An overview. *Cem Concr Compos*, 20 (1998): 171-188.
37. EN 196-3 (2005). Methods of testing cement. Determination of setting time and soundness.
38. Leeman, A. and Winnefeld, F. The effect of viscosity modifying agents on mortar and concrete. *Cem Concr Compos*, 29 (2007): 341-349.
39. Paiva, H., Esteves, L.P., Cachim, P.B. and Ferreira, V.M. Rheology and hardened properties of single-coat render mortars with different types of water retaining agents. *Constr Build Mater*, 23 (2009): 1141-1146.
40. Peschard, A., Govin, A., Pourchez, J., Fredon, E., Bertrand, L., Maximilien, S. and Guilhot, B. Effect of polysaccharides on the hydration of cement suspension. *J Eur Ceram Soc*, 26 (2006): 1439-1445.
41. Pourchez, J., Govin, A., Grosseau, P., Guyonnet, R., Guilhot, B., and Ruot, B. Alkaline stability of cellulose ethers and impact of their degradation products on cement hydration. *Cem Concr Res*, 36 (2006): 1252-1256.
42. Pourchez, J., Peschard, A., Grosseau, P., Guyonnet, R., Guilhot, B. and Vallee, F. HPMC and HEMC influence on cement hydration. *Cem Concr Res*, 36 (2006): 288-294.
43. Sonebi, M. Rheological properties of grouts with viscosity modifying agents as diutan gum and welan gum incorporating pulverised fly ash. *Cem Concr Res*, 36 (2006): 1609-1618.
44. Neubauer, C.M., Yang, M. and Jennings, H.M. Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions: effects of admixtures. *Adv Cement Base Mater*, 8 (1998): 17-27.
45. Kong, H.J., Bike, S.G. and Li, V.C. Electrosteric stabilization of concentrated cement suspensions imparted by a strong anionic polyelectrolyte and non-ionic polymer. *Cem Concr Res*, 36 (2006): 842-850.

46. Patural, P., Marchal, L., Govin, A., Grosseau, P., Ruot, B. and Devès, O. Cellulose ethers influence on water retention and consistency in cement-based mortars. *Cem Concr Res*, 41 (2011): 46-55.
47. Pochard, I., Labbez, C., Nonat, A., Vija, H. and Jönsson, B. The effect of polycations on early cement paste. *Cem Concr Res*, 40 (2010): 1488-1494.
48. Mihai, M. and Dragan, E.S. Chitosan based nonstoichiometric polyelectrolyte complexes as specialized flocculants. *Colloid Surface A*, 346 (2009): 39-46.
49. Jenni, A., Holzer, L., Zurbruggen, R. and Herwegh, M. Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars. *Cem Concr Res*, 35 (2005): 35-50.
50. Mikanovic, N. and Jolicoeur, C. Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes. *Cem Concr Res*, 38 (2008): 907-919.
51. Sakai, E., Kasuga, T., Sugiyama, T., Kiyoshi, A. and Daimon, M. Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened cement. *Cem Concr Res*, 36 (2006): 2049-2053.
52. Taylor, H.F.W. (1990). *Cement Chemistry*. (2nd ed.). London: Academic Press.
53. Chandra, S. and Bjönström, J. Influence of cement and superplasticizers type and dosage on the fluidity of cement mortars-Part I. *Cem Concr Res*, 32 (2002): 1605-1611.
54. Papo, A. and Piani, L. Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes. *Cem Concr Res*, 34 (2004): 2097-2101.
55. Plank, J. and Hirsch, C. Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. *Cem Concr Res*, 37 (2007): 537-542.
56. Plank, J. and Sachsenhauser, B. Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution. *Cem Concr Res*, 39 (2009): 1-5.
57. Silva, D.A., de Paula, R.C.M., Feitosa, J.P.A., de Brito, A.C.F., Maciel, J.S. and Paula, H.C.B. Carboxymethylation of cashew tree exudate polysaccharide. *Carbohydr Polym*, 58 (2004): 163-171.

Capítulo III

INTERACTION OF CARBOXYMETHYLCHITOSAN AND HEAVY METALS IN CEMENT MEDIA

M. Lasheras-Zubiate, I. Navarro-Blasco, J.I. Álvarez and J.M. Fernández

*Department of Chemistry and Soil Sciences, University of Navarra, c/ Irunlarrea, 1,
31080, Pamplona, Spain*

Journal of Hazardous Materials, submitted.

ABSTRACT

The performance of an etherified chitosan, carboxymethyl chitosan (CMCH), when added to cement mortars doped with heavy metals, was assessed. In the presence of heavy metals (Cr, Pb, Zn) strong modifications of the fresh-state properties were evaluated. The addition of the polymer was seen to be useful in minimising some of these modifications, as those related to the setting time. A competitive mechanism for adsorption between the oxoanionic form of the metals and the carboxylate groups of the chitosan derivative was established. Studies on the metal chelating ability of the polymer and leaching from the hardened specimens showed scarce complexation under alkaline conditions, pointing to physical entrapment based on metal adsorption. However, significant chelation of metals was proved at near-neutral pH, suggesting the potential usefulness of the polymer as a agent for removing heavy metals from polluted waters and subsequently immobilizing them in cement mortars. Leaching tests carried out on polymer-metal complex-bearing samples showed a significant reduction in the amount of released Pb and Zn.

Keywords: fresh-state properties, polymer-cement composites, complexation, heavy metals, adsorption, zeta potential, leaching.

1. INTRODUCTION

Cement mortars have usually been used to block the pernicious effects of hazardous wastes (e.g. heavy metals) by immobilizing them [1,2]. As a result of the chemical properties of the cement, the solidification/stabilization (S/S) processes may involve both physical entrapment (adsorption) and/or chemical binding (complexation) of the contaminant to the cement matrix. It has been reported that Pb, Cr and Zn compounds modify the hydration and rheological properties of the cement owing to their interaction with different cement phases [3,4]. The reported changes in fresh-state properties of the cement mortars can be detrimental to their usefulness and applicability. In addition, their long-term stability can be jeopardized, thus increasing the leaching of heavy metals.

Some polymeric additives can be added to cement mortars in order to modify their properties, improving their heavy metal retention ability and minimizing, or even overcoming, the negative effect of those metals in fresh-state properties [4]. Other admixtures such as sugar derivatives have been shown to add flexibility to the handling of cement-treated metal waste, by modifying the fresh-state properties of the cement mortar [5]. In a previous study, chitosan molecules have been reported to complex several heavy metals efficiently [6]. However, as a consequence of the insolubility of the chitosan at the alkaline pH of the cement matrices, its incorporation in the cement mortars led to slight changes in the fresh-state mixtures. In this paper, the role of a water-soluble carboxymethylchitosan chitosan derivative (CMCH) is addressed. The introduction of some functional hydrophilic groups (carboxylic) in the polymer chain leads to a solubility increase at alkaline pH, justifying of the potential of this derivative with a view to its use in cement systems.

The aim of the current research is to investigate the effects of the addition of CMCH on fresh-state properties and leachability for heavy metal doped-cement mortars. The selected metals were Pb(II), Cr(VI) and Zn(II), as they have been identified as priority metallic pollutants and they have been shown to have an influence on the fresh-state properties of cement-based mortars [5, 7-9]. The polymer's ability to chelate heavy metals as a way of removing them from waste waters and subsequently retaining them in cement mortars was also studied.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

An ordinary Portland cement (OPC) (CEM II 32,5 N, supplied by Portland S.A. Olazagutía, Spain) and a siliceous aggregate were used to prepare the mortars. Material characterization and grain size distribution of the aggregate are reported elsewhere [10].

The tested polymer was a carboxymethylchitosan derivative, which was purchased from Heppe Medical (Ref. 40002). The characterization of the CMCH polymer showed a molecular weight of 51 KDa and a deacetylation degree of 99%. These data were obtained according to methods based on viscosity measurements and first derivative ultraviolet spectrophotometry, respectively [11,12]. The derivative is a N,O-carboxymethylchitosan, with a degree of substitution (DS) of 0.9 according to the data from the supplier. DS can be determined by the molar ratio of carboxymethyl acid groups to monosaccharide units, as follows: $DS_{abs} = \text{mol of } -\text{CH}_2\text{COOH groups/mol of monosaccharide unit}$ [13]. In Fig. 1, FTIR results of the polymer show the occurrence of an intense band at 1588 cm^{-1} and a moderate band at 1411 cm^{-1} , which, in accordance with previously published results, were attributed to the symmetric and asymmetric axial deformations of COO, respectively [14,15]. These facts confirmed the introduction of the carboxymethyl groups to the polymer chain.

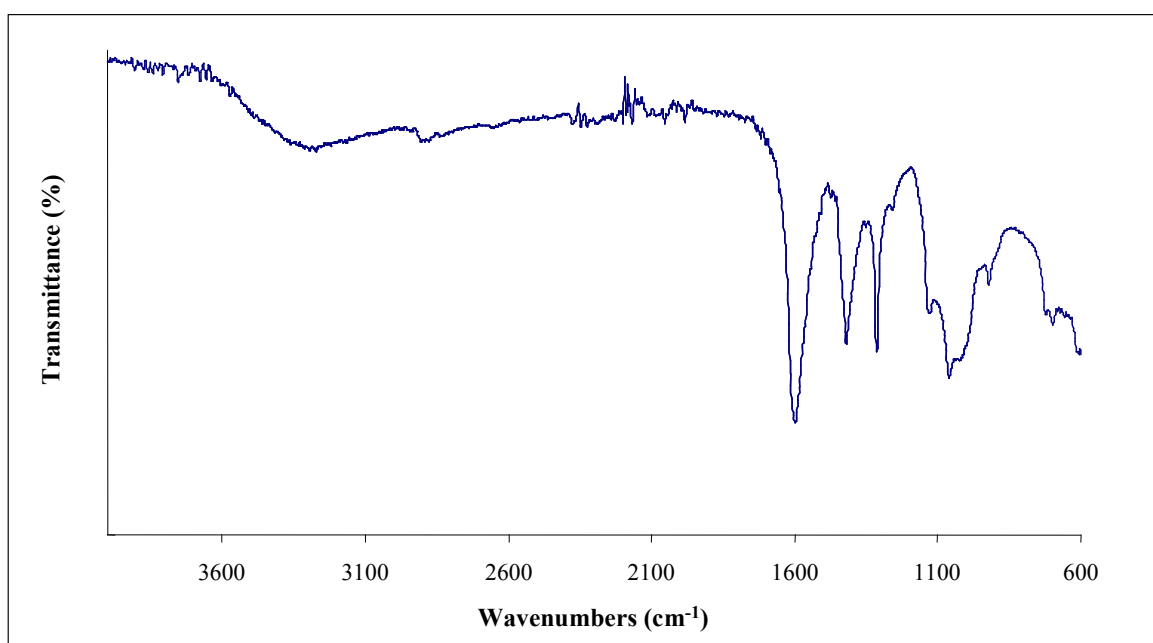


Figure 1. FTIR spectrum of the assayed carboxymethylchitosan (CMCH).

When necessary, the heavy metal load was made from $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merck, Darmstadt, Germany) and $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Panreac, Barcelona, Spain).

2.2. Mortar preparation

Cement, aggregate, additive and heavy metal (these last compounds only when necessary) were blended for 5 minutes with a solid mixer (Lleal S.A.). Then, water was added and mixed for 90s at low speed, in a Proeti mixer. Mortars settled for 10 minutes before the tests. The binder:aggregate ratio was 1:3 by weight. In order to compare the effect of the addition of the polymer to the mortar, all the samples were prepared with the same water:cement ratio, 0.55. The additive was added at 0.4% of the cement weight while the heavy metal was incorporated in 1% with respect to cement.

2.3. Tests

2.3.1. Fresh state properties of the mortars

The following standardised tests were used: flow table test, water retention capacity and setting time. In order to measure consistency, flow table test was performed by measuring the slump of the mortar after 15 strokes on a specific compacting table [16]. The water retention capacity was determined by weighing, before and after 5 minutes, absorbent materials placed on the fresh sample under pressure [17]. The workable life progression was obtained from a specific device provided with a bradawl that pushes the fresh sample until the strength exerted exceeds 15 N [18].

2.3.2. Cement Solutions

Specific mixtures of cement, heavy metal, water and additive were prepared to assess the zeta potential. Following the method proposed by Zhang et al. [19, 20] and assayed previously [21], solutions with different concentrations of CMCH (from 0.025 to 0.60 wt.%) were prepared. Cement was added with a solute/liquid ratio of 0.0025 and heavy metal (Zn, Pb or Cr) was added at a 1% metal/cement ratio. After 20 minutes of stirring, the mixtures were separated by centrifuging, and the supernatants were analyzed using a Zeta Potential Analyzer ZETA PLUS (Brookhaven Instruments Corporation, New York, U.S.A.). Reported values are the average of twenty measurements.

For particle size distribution (PSD) measurements, 20 g of cement were added to 100 g of solutions with different amounts of CMCH in water, the resulting CMCH/cement ratios ranging from 0% to 1%. A 1% (metal/cement) load of Zn, Pb or Cr was, in each case, added to the solutions. PSD of these samples was determined using a Mastersizer (Malvern Instruments, U.K.).

Optical microscopy and TEM examinations were carried out in order to assess the above-mentioned measurements. For optical microscopy, the solutions prepared were similar to those of PSD (20 g of cement in 100 g of solution) with CMCH/cement ratio of 1%. The images were taken with an optical Olympus CH40 microscope, with Color view-soft imaging systems camera. TEM images were obtained from a solution of 5 g L⁻¹ of cement with a 1% of CMCH. One drop of this suspension was disposed on a copper grid and subsequent measurements were carried out with and without contrast (phosphotungstic acid) in a LIBRA 120 energy-filtering TEM (Zeiss) operated at 80 KV.

2.3.3. Chelating behaviour in solutions

The carboxymethylchitosan derivative and metal solutions were dissolved at different pHs (13, 11, 8.25 and 7). Either 0.1 M HAc/NaAc or 0.1 M Na₂HPO₄/ H₃PO₄ were used for pH = 7.00 whereas 0.1 M NH₄Cl/NH₃ buffer solutions were prepared for pH 8.25. Certipur standard solutions containing 1000 ppm of the heavy metals Zn(II) (Zn(NO₃)₂ in HNO₃ 2-3%) and Pb(II) (Pb(NO₃)₂ in HNO₃ 2-3%) and Cr(VI) (K₂CrO₄ in H₂O) were purchased from Merck (Darmstadt, Germany).

Voltammetric measurements were performed with a Metrohm 746 VA Trace Analyzer coupled with a 747 VA Stand. A three-electrode arrangement consisting of a glassy carbon counter electrode, an Ag/AgCl/KCl 3M reference electrode and mercury electrode were used. All the complexes were proved to be formed quasi-instantaneously, so that a minimum conditioning time (60 s) was allowed after every spike of metal. A known amount of ligand was placed in the electrochemical cell and then increasing amounts of Zn and Pb, respectively, were spiked on the different solutions.

Metals were accumulated onto the mercury electrode by applying a sufficiently negative potential (ca. 300 mV with respect to the respective anodic stripping peaks) for 60 s, followed by a resting time of 30 s. Measurements were made on the differential pulse mode (DPV) with a pulse amplitude of 50 mV throughout and a scan rate of 20 mV s⁻¹.

Dynamic Light Scattering measurements were done by means of a Dynapro (model MS/X) photonic correlation spectrometer equipped with a 248 multi-tau correlation channel and a Peltier thermostat unit. Laser source wavelength was 825.2 nm. Detector was orthogonal to the source and autocorrelation intensity software was included in the Dynamics™ package. Cells of 1 cm pathway were employed and hydrodynamic radii were calculated from diffusion coefficients according to the Stokes-Einstein equation.

2.3.4. Leaching tests of heavy metals in CMCH-modified cement mortars

Fresh mixtures prepared according to section 2.2. were afterwards moulded and cured for 28 days [22]. Cylindrical test pieces of 40 mm x 37 mm were placed in sealable 110 mm x 110 mm x 110 mm methacrylate tanks.

The determination of the leaching of inorganic components of mortars was carried out following the Tank Test [23]. This test involves placing a complete sample in a leaching fluid (demineralized neutral pH water) and replenishing the leachate at specified times.

After the period indicated, all the eluate was drained off and filtered with a nylon membrane of 0.45 μm of pore size (CHMLAB Group, Barcelona). A fixed volume of 10 mL of each sample was stored with nitric acid sub-boiling for further analysis of the concentration of the leached components. Afterwards, the tank was filled again with the same quantity of water (1 L) and the procedure was repeated. The eluates were collected at eight different times (0.25, 1, 2.25, 4, 9, 16, 36 and 64 days).

The concentration of the leached Cr, Zn and Pb was measured by atomic absorption spectrometry (Perkin-Elmer AAnalyst 800).

Chromium measurements were performed at 357.9 nm, using a hollow cathode lamp operated at 25 mA and bandwidths of 0.7 nm. An air/acetylene flame with a 10.0/2.0 mL min⁻¹ flow ratio was used. Transversely-heated graphite tubes with end caps supplied by Perkin-Elmer were used for zinc and lead determinations. Integrated absorbance peak areas were measured by using single element hollow lamps. Argon was used as the inert gas, the flow rate being 250 mL min⁻¹ during all stages except atomisation, when the flow was stopped exclusively for lead. The instrumental settings and temperature programme of the spectrometer were optimised as summarized in Table 1.

Table 1. Experimental parameters for Zn and Pb quantification by electrothermal atomic absorption spectrometry.

Instrumental parameters									
	Zn					Pb			
Wavelength (nm)	213.9					283.3			
Slit width (nm)	0.7					0.7			
Lamp current (mA)	4					10			
Sample - modif. vol. (□)	15 - 5					15 - 5			
Measurement mode	Peak area					Peak area			
Source lamp	Hollow cathode					Hollow cathode			
Background correction	Zeeman					Zeeman			
Temperature programs									
Step	Temperature (°C)		Ramp (s)		Hold (s)		Argon (mL min⁻¹)		Read on
	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	
Drying	130	130	15	20	40	50	250	250	-
Charring	600	850	15	20	35	35	250	250	-
Atomization	1700	1600	0	0	5	5	250	0	Yes
Cleaning	2400	2500	1	2	3	5	250	250	-

Pore structure of the hardened specimens was assessed by mercury intrusion porosimetry (MIP). A Micromeritics AutoPore IV 9500 with a range of pressure between 0.0015 and 207 MPa was used.

Additionally, in order to assess the effectiveness of a previous complexation, the leachability of a series of mortars prepared with a previous reaction of the metal and polymer in solution was studied. These mortars were obtained as follows: solutions of 1% (metal/cement ratio) of each metal (Zn and Pb, in this case) were prepared and the pH was adjusted to 7.00 or 8.25 with a solution of $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$. Then, the CMCH was added to the solutions. This mixture was kept under magnetic agitation for 24 hours to guarantee the dissolution and the complexation of the components. The resulting gel was added to the solid components of the mortar and mixed as indicated in section 2.2. Leaching tests were also carried out as described above.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Fresh-state behaviour of CMCH-modified mortars

Figure 2 shows the slump results of cement mortars modified by loading the target heavy metals with and without the addition of CMCH. The addition of either Pb or Cr

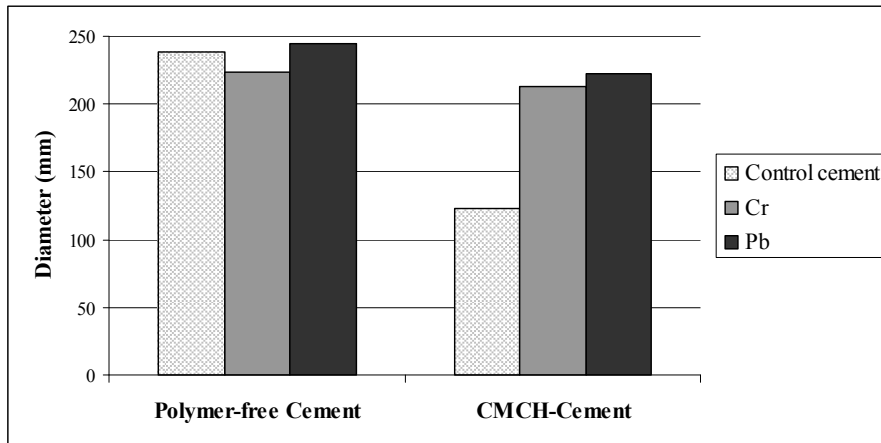


Figure 2. Effect of the addition of different heavy metals on the consistency - slump values - of polymer-free and CMCH-modified fresh cement mortars.

caused, if any, very little changes in the slump (a fluidity reduction of around 6% for Cr and around 3% of flowability increase when Pb was added by comparison with the plain cement mortar).

Nonetheless, the addition of Zn was highly detrimental for the consistency behaviour of the mortars, because it gave rise to a notably heterogeneous mixture, which in fact was disaggregated, hindering the right measurement of the slump.

The addition of CMCH involved a strong fluidity reduction for the plain cement mortar (48% reduction in fluidity). The heavy metal bearing mortars also showed a slump reduction, but to a lesser extent than the plain mortar (4.5% for Cr-loaded mortar and for Pb-loaded mortar). It is thus evident that the presence of the heavy metals thwarted the effect of the polymer addition on the consistency of the fresh mixture.

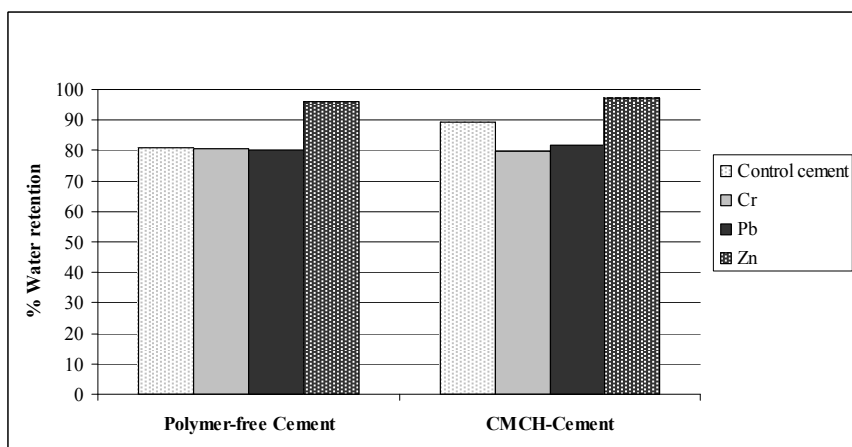


Figure 3. Effect of the addition of different heavy metals on the water retention ability of polymer-free and CMCH-modified fresh cement mortars.

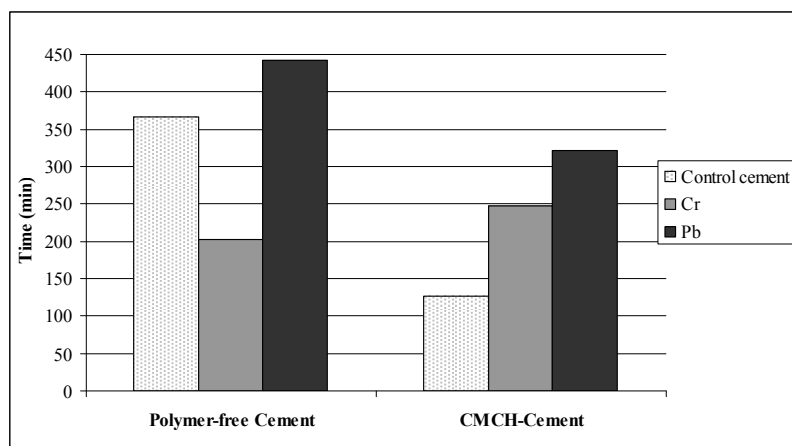


Figure 4. Influence of the heavy metal addition on the setting time of polymer-free and CMCH-modified fresh cement mortars.

From the results of the water retention ability (Fig. 3), it can be concluded that chromium and lead did not modify this property when added to a plain cement mortar. However, the zinc addition clearly increased the retained water (almost 20% increase compared to the plain mortar).

When CMCH was added to the plain mortar, the water retention capability of the fresh mixture was increased by 10%. No significant changes were found when CMCH was incorporated in heavy metal loaded mortars. Once again, the presence of the metals spoilt the polymer effect.

Measurements of the setting time showed the most important changes in fresh-state performance of the mortars (Fig. 4). Chromium gave rise to a setting time reduction of 45% in comparison with the plain mortar, whereas the addition of lead caused a delay in the setting time of 75 minutes. Owing to the aforementioned effect of the Zn on the mortar's consistency, setting time results could not be properly determined in the presence of this metal, so the results are not shown.

The effect of the CMCH polymer on these samples was noteworthy: it caused a strong decrease in the setting time in plain cement mortars (the setting process was accelerated by 65%). On the other hand, CMCH lessened the effect of heavy metal addition in the mortar setting time either by delaying the setting time for chromium-samples or by reducing it for lead-samples. In the latter case, the setting time was reduced by as much as 120 minutes. These experimental findings suggest the effectiveness of CMCH addition in overcoming the strong modifications in setting time

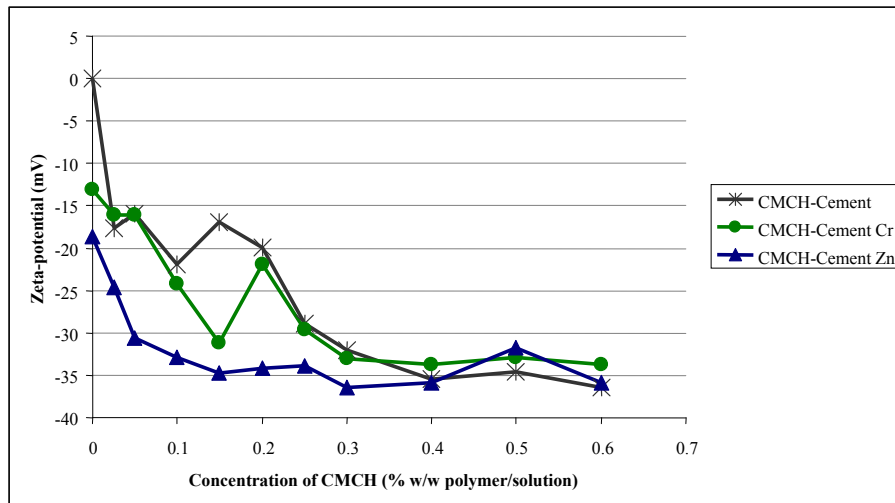


Figure 5. Influence of heavy metals on the zeta potential trend for the metal-free cement solution, 1% wt. Cr/cement solution and 1% wt. Zn/cement solution, under increasing CMCH concentrations.

produced by the incorporation of either Cr or Pb in cement-based mortars. Therefore, this experimental evidence takes on practical relevance for the handling of metal-bearing cement mortars.

3.2. Cement Solutions

The previous results prompted us to make zeta potential measurements that provide information on the net-surface charge for cement particles in the cement suspensions. Figure 5 shows that the presence of the polymer, which, at such an alkaline pH, would be a negatively charged polyelectrolyte owing to its functional carboxylate groups, shifts the zeta potential values of the cement particle surfaces towards more negative figures.

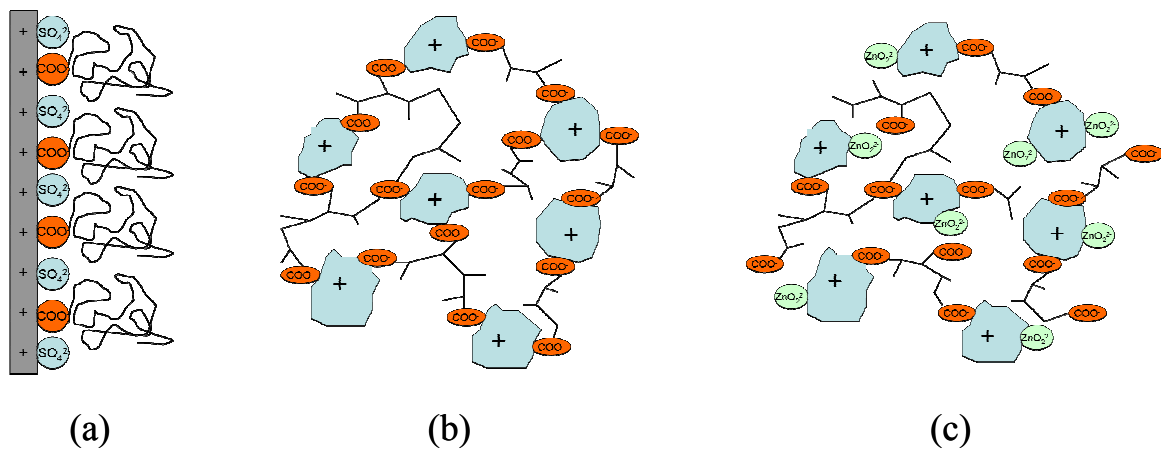


Figure 6. Schematic representation of (a) the adsorption of CMCH to the positively charged surface of the cement particles; (b) interlinking of cement particles with CMCH; and (c) example of a competitive adsorption of the negatively charged oxoanions (e.g. zincates in this case).

This implies an interaction between the polymer and the positively charged cement particles, giving rise to adsorption on the surface of the particles. Figure 6a depicts simulation of the adsorption of carboxylate groups of the CMCH onto the cement surface. This finding is supported by previous work reporting adsorption onto cement particle surfaces for carboxylate substituted polymers [24, 25]. The adsorbed polymer molecules could then link different cement particles (Fig. 6b) through the multiple carboxylate moieties, giving rise to large agglomerates of cement particles and, therefore, to a fluidity reduction as proved by the slump reduction.

However, when negative ions were added (chromate, CrO_4^{2-}), they might compete with polymer molecules for the binding sites on the surface of the positively charged cement particles, leading to an increase in “free” polymer molecules. Since CrO_4^{2-} ions might be adsorbed on the cement particles, zeta potential values were expected to remain negative, as Figure 5 confirms: when 0% of polymer was incorporated, zeta potential turned out to be negative as a result of the adsorption of chromate ions on the cement particles. In the presence of increasing polymer amounts, zeta potential values followed a similar trend to that of the metal-free samples.

It is noteworthy that zeta potential measurements for Zn and Cr follow the same pattern. This is a confirmation that most Zn is, under the alkaline conditions of the solution, present in the anionic form (i.e. ZnO_2^{2-}) and its competitive adsorption onto the cement particles yields a flaky consistency to the metal-loaded cement. This preference for adsorption onto the cement has previously been described elsewhere [26], although the authors claimed Zn to be in the cationic form linked in some way to the silicates of the cement phases. From the experiments carried out in this research and within the experimental limits of the present study, we conclude that Zn is rather acting in the anionic form and it competes with CMCH for the cement particles (Fig. 6c). This competition for the available binding sites on the cement particles justifies the attenuation of the effect of the CMCH in fresh-state properties observed in the presence of the assayed heavy metals.

Figure 7a shows PSD in cement solutions with different amounts of CMCH. The addition of CMCH gave rise to a flocculant effect that can be observed through the growing quantity of large agglomerates ranging between 250 and 450 μm as a function of the polymer dosage. As explained above, this effect arose as a result of the linking between polymer molecules and cement particles.

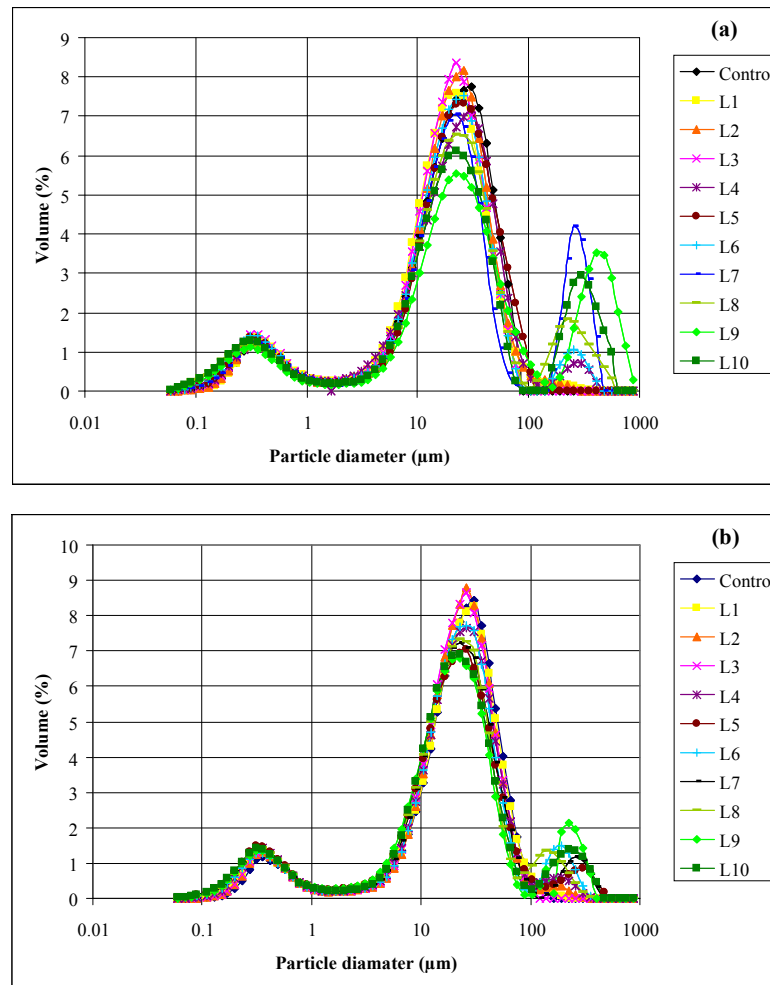


Figure 7. Effect of the heavy metal presence on the particle size distribution in cement solutions for increasing CMCH concentrations (Control: 0 % CMCH; L1 to L10: 0.1% to 1.0% CMCH). (a) metal-free cement solution; (b) 1 wt. % Pb-bearing cement solution.

The negatively charged functional groups of the polymer molecules, acting as anchoring groups, can be adsorbed onto positively charged cement particles (such as ettringite) causing a negative measurement of the surface potential in the compact Stern layer [27]. The formation of the agglomerates was evidenced by the optical microscopy and TEM observations of the cement solutions (Fig. 8a and Fig. 9, respectively). Large agglomerates of cement particles can be observed in these photographs, confirming the previous assumptions on the action mechanism of the polymer.

However, the addition of a 1 wt.% of lead, zinc and chromium exerted an influence on the performance of the polymer, decreasing the amount of large agglomerates of cement particles, as exemplified in Fig. 7b (in the case of Pb). This behaviour is in agreement with the previous zeta potential data. The addition of the heavy metals involved a competitive blockage of the binding sites on the cement particles, thus

preventing some polymer molecules from adsorbing on the surface of these particles. Accordingly, the size of the agglomerates was reduced. The competition between heavy metals and CMCH for binding on cement particles rendered the flocculation less marked. Optical microscopy photographs allowed us to see a lower degree of flocculation between cement particles when different heavy metals were added compared to the samples without heavy metals (Fig. 8b and Fig. 8c).

Further experiments were set up in order to see whether the adsorption pattern prevails over any other mechanism such as complexation. The distinct electrochemical responses of metals in the presence of several previously fixed concentrations of CMCH (0.05, 0.1, 0.5 and 1 μM) were monitored and served as indicators of the occurrence of a complexation pattern [6]. When the assayed pH was strongly alkaline (pH 11 to 13, resembling the cement media), results showed that complexation proceeded to a very limited extent owing to the proportional scarce ratio of metals in their original cationic form.

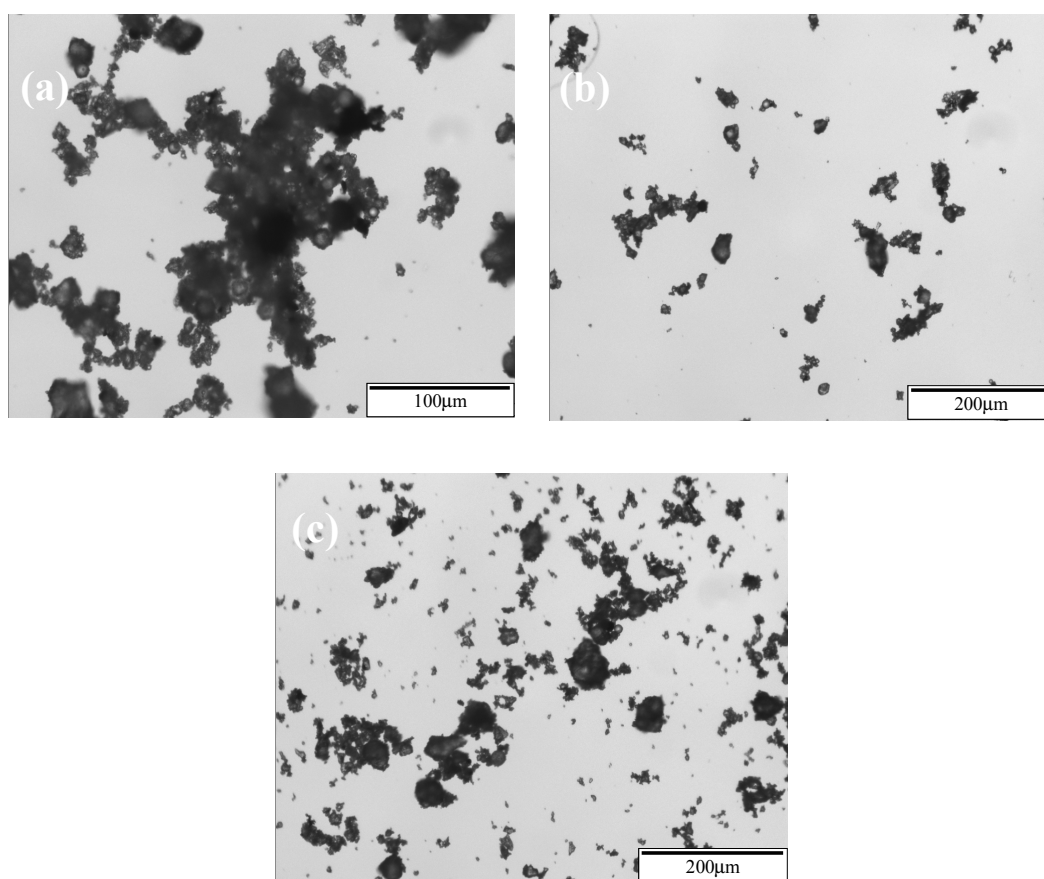


Figure 8. Images of a) metal-free b) Cr-bearing and c) Pb-bearing CMCH-cement solutions.

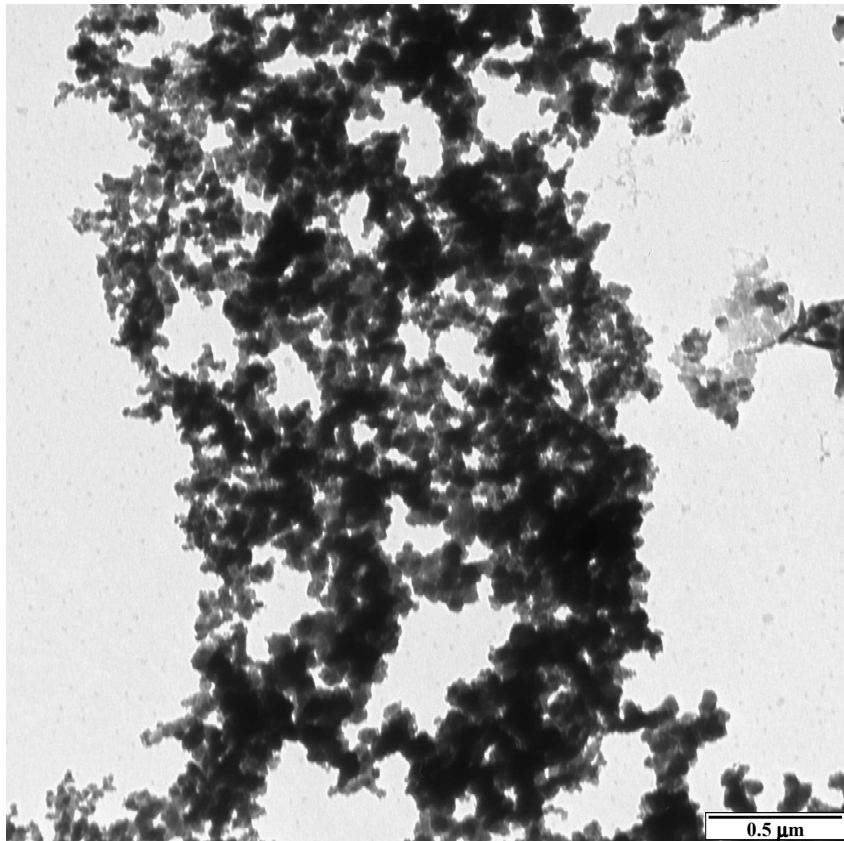


Figure 9. TEM micrograph of a cement particle agglomerate in the presence of CMCH.

These studies were also performed in less alkaline media or even in neutral solutions, in order to check if the assayed CMCH polymer would be of value in chelating heavy metals from slightly alkaline or neutral waste waters, so that they could afterwards be incorporated and immobilized into a cement mortar. Besides, this research would be interesting in order to explore a potential use of CMCH as admixture for cement with near-neutral pH, such as some phosphate-modified calcium aluminate cement [28].

The marked influence exerted by the different CMCH assayed concentrations on the electrochemical response of the metal matched a typical complexing behaviour at pH 7.00 and pH 8.25. Maximum chelating effect (up to 12 mol of metal per MW of the CMCH) was obtained for the minimum polymer assayed concentration (0.05 μM). This chelation ability decreased as the CMCH concentration was increased: complexation was reduced by half for a 1 μM CMCH concentration.

This behaviour can be ascribed to intertwining of polymer chains among themselves when in relatively high concentrations leaving less binding positions available for the metals. At lower CMCH concentrations, metals could be allocated in an interlayer arrangement so that an overall larger stoichiometry results.

Dynamic Light Scattering studies have been devised as to support this explanation. The aim of the experiments was to check whether any substantial difference in either particle size or diffusion coefficient could be found for solutions containing the metal-CMCH complex with respect to a blank solution. The solution containing just the CMCH polymer gave rise to a scatter pattern in which a polymer agglomerate was detected with a theoretically estimated hydrodynamic radius of 0.126 nm and a diffusion coefficient value of $1.94 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. The same solution with an excess of metal (Zn as a model) showed a different scattering profile in which a signal responsible for the 99.8% of the polymer agglomerate mass has a larger radius (1.107 nm) and a significantly decreased diffusion coefficient ($2.22 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). This finding supports the hypothesis of a folded-like structure being formed between the CMCH and Zn [29,30].

These results, showing complexation of the expected cationic form of either Zn(II) or Pb(II) by the polymer, allowed us to explore the leachability of these metals once they have been complexed by the polymer either at pH 7.00 or at pH 8.25 and incorporated into cement mortars, as described below. This study did not include Cr(VI), due to the fact that it remained as chromate.

3.3. Leaching Tests of Heavy Metals in CMCH-Modified Cement Mortars

Real specimens of cement mortars aged for 28 days were subjected to leaching tests, in order to assess the effectiveness of the CMCH as a metal retainer. However, it is necessary to state the experimental limits of the study, because it was addressed only in mortars with one water/cement ratio (0.55). Experimental results showed that the presence of heavy metals in the leachate increased when CMCH was added to the mortar. The accumulated values of the eluates up to testing day 64 showed that CMCH-free mortars leached 24, 229 and 49 ppm of Cr, Pb and Zn, respectively, whereas 36, 293 and 79 ppm of those metals were released in CMC-modified mortars. These results are in line with those showing the absence of complexation phenomena at high alkaline pH between CMCH and the metals. The mechanism of the metal retention into the mortar matrix turns out to be largely a physical entrapment (adsorption), as proved by the experimental measurements (section 3.2.). CMCH was seen strongly to reduce the fluidity of the mortar as well as its degree of compactness in the fresh-state. As a consequence, larger porosity values were measured for the hardened material allowing the release of heavy metals in a higher ratio.

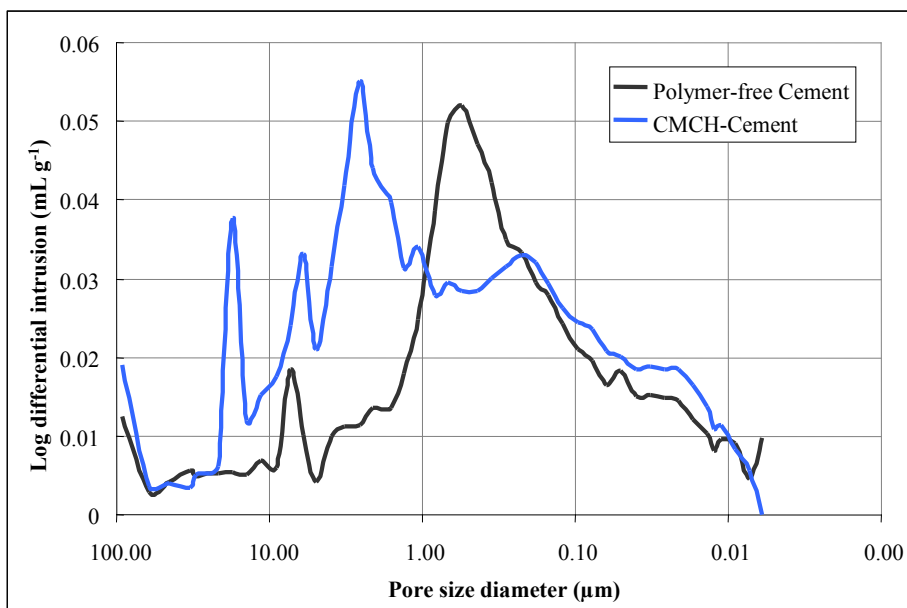


Figure 10. Distribution of pore size diameters of samples without polymer and with the addition of CMCH.

Mercury intrusion porosimetry measurements showed a net porosity increase of hardened mortars prepared with CMCH-modified cement, especially for the large-size pores (Figure 10). Further tests with a range of different water/cement ratios will be necessary in order to minimize the final porosity of the hardened mortar to assess the validity of the CMCH addition comprehensively in terms of leaching.

However, when Zn and Pb were previously sequestered by the polymer from solutions of pH values of 7 and 8.25 and subsequently incorporated in the cement mortars, the leachability of these metals was improved when compared with results obtained for the polymer-absent metal-bearing cement mortar. Figure 11 shows the accumulated leachability results for Pb and Zn, in: (a) polymer-absent cement mortars; (b) mortars modified by the addition of CMCH in powder (as reported above); and in mortars in which metals were incorporated in their polymer-complexed form both at pH 7.00 (c) and 8.25 (d).

The leachability of lead was clearly reduced when considering the accumulated results after 54 hours (2.25 days) if the metal was incorporated in the polymer-complex form. Compared to the immobilizing ability of the plain cement mortar, the addition of the CMCH-Pb complex reduced the Pb leachability in a 28.6% (pH 7.00) or in a 17% (pH 8.25). At long-term measurements, apparently the stability of the polymer-metal complex dropped, giving rise to an increase in lead in the leachates. Actually, after 9 days, the lead

leachability of the mortars prepared by addition of polymer-metal complex obtained at pH 8.25 exceeded that of the plain cement mortar. However, 36-day measurements of the lead released from the pH 7.00 polymer-complex cement showed a reduction of ca. 10% in the leachate compared to the plain cement mortar, thus showing the effectiveness of the complexation process with the CMCH polymer. Besides, in Figure 11 an increasing trend for lead leaching from plain cement can be observed, while a plateau has already been reached at day 16 for the lead leaching from the polymer-metal complex cement.

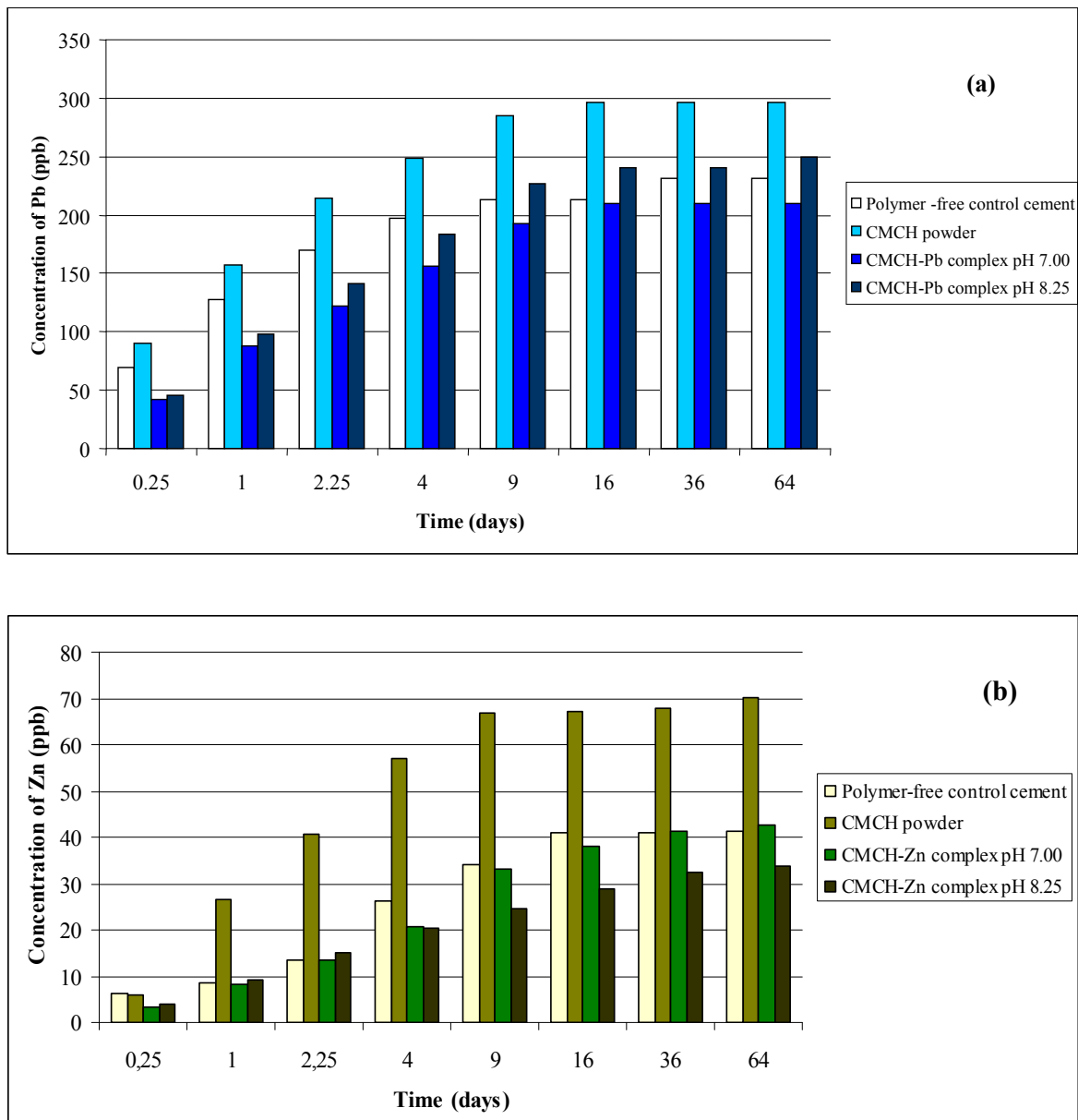


Figure 11. Accumulated leachability results for (a) Pb and (b) Zn, in: polymer-free cement mortars; mortars modified by the addition of powdered CMCH; and mortars with metals and CMCH incorporated as a previously formed complex at either pH 7.00 or pH 8.25.

As far as the leachability of Zn is concerned, encouraging leaching values were obtained for samples prepared from pH 8.25 CMCH-Zn solutions. Day-64 results showed an 18.5% reduction of the Zn released in comparison with the plain cement mortar, thus revealing the benefits of using CMCH for chelating heavy metals and their subsequent treatment by cement-based S/S.

Differences observed between Zn and Pb as a function of the pH in which the chelation took place may be related to (i) the degree of ionization of the carboxylic functionalities in the polymer chain and (ii) the relative concentration of the metal species. In fact, these two factors are dependent on the pH of the solution: a higher pH value results in a higher ratio of ionized carboxylic groups, i.e. carboxylates, which are able to chelate cationic forms of the metals. On the other hand, pH exerts - at the same time - a strong influence over the speciation of the metals. At pH 7, the majority of the Zn appears as Zn^{2+} , while at pH 8 small percentages of $Zn(OH)^+$ and $Zn(OH)_2$ have also been reported [31]. This last species of Zn cannot be complexed by the carboxylate groups of the polymer. In the case of lead, the higher precipitation of $Pb(OH)_2$ from pH 7 onwards hinders its complexation and removal from the solution. Therefore, the amount of lead released turned out to be larger from samples prepared with polymer-metal complex at pH 8.25, because, although the number of chelating groups of the polymer was higher, the concentration of the cationic form Pb^{2+} able to be chelated was as a matter of fact lower. This trend was inverted for Zn: the higher concentration of the cationic form Zn^{2+} in comparison with Pb^{2+} at pH 8.25, together with a large number of carboxylate groups of the polymer, resulted in a greater complexation of the Zn, improving its immobilization in cement mortars.

4. CONCLUSIONS

Addition of CMCH to the cement mortars caused significant changes in the fresh-state properties of the mortars: fluidity decrease and setting time reduction. Incorporation of target heavy metals (Zn, Cr or Pb) hindered the effect of the polymer. Strong modifications in setting time caused by the presence of either Cr or Pb may be overcome by the use of CMCH.

Both the polymer through its anchoring groups (carboxylate functionalities) and the oxoanionic form of the target metals have been proved to adsorb onto positively charged cement particles. In the case of the polymer, this adsorption was responsible for the

flocculation and setting time reduction. A competitive mechanism between the polymer and the heavy metals has been proposed in order to explain the reduced effect of the polymer when metals were included.

Studies on the chelating role of the polymer towards heavy metals showed that when the assayed pHs resembled cement media (alkaline pH from 11 to 13), complexation proceeded to a very limited extent owing to the proportional scarce ratio of metals in their original cationic form, pointing to the physical entrapment as the main mechanism of immobilizing heavy metals in CMCH polymer-cement mortars. Studies focusing on the ability of the CMCH in sequestering metals from polluted waste waters with slightly alkaline or near-neutral pHs showed real complexation (up to 12 mol of metal per MW of the CMCH which was obtained at low polymer concentrations).

Leachability of metals from powdered CMCH-containing cement mortars increased with respect to plain cement mortars, in accordance with the observed higher porosity of the hardened specimens. On the other hand, an improvement in the immobilization of Pb and Zn in the cementitious matrices was achieved by previously complexing the metals in near-neutral pH solutions by CMCH. After 64 days, the cumulative amount of Pb released decreased by 10% with respect to plain cement, whereas the total amount of Zn in the leachates dropped by 18.5%.

These results encourage us to undertake further studies in order to sequester toxic heavy metals from polluted waste waters and immobilize them in cements with different compositions.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been funded by the Spanish Ministry of Education and Science (MAT2007-65478) and FUNA (Fundación Universitaria de Navarra). M. Lasheras would like to thank the Friends of the University of Navarra, Inc. for funding support and Dr. Heras (Complutense University, Madrid) for valuable help in the characterisation of the polymer.

Authors are grateful to Benjamin Bessard of the IUTA de Lille (France) for his technical work.

REFERENCES

- [1] M.A. Janusa, C.A. Champagne, J.C. Fanguy, G.E. Heard, P.L. Laine, A.A. Landry, Solidification/stabilization of lead with the aid of bagasse as an additive to Portland cement, *Microchem J.* 65 (2000) 255-259.
- [2] C.Y. Yin, H.B. Mahmudb, M.G. Shaaban, Stabilization/Solidification of Lead-Contaminated Soil Using Cement and Rice Husk Ash, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 1758-1764.
- [3] Q.Y. Chen, C.D. Hills, M. Tyrer, I. Slipper, H.G. Shen, A. Brough, Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 817-825.
- [4] L. Zampori, I. Natali Sora, R. Pelosato, G. Dotelli, P.G. Gallo Stampino, Chemistry of cement hydration in polymer-modified pastes containing lead compounds, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 809-816.
- [5] L. Zhang, L.J.J. Catalan, A.C. Larsen, S.D. Kinrade, Effects of sucrose and sorbitol on cement-based stabilization/solidification of toxic metal waste, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 490-498.
- [6] M. Lasheras-Zubiarte, I. Navarro-Blasco, J.M. Fernández, J.I. Álvarez, Studies on chitosan as an admixture for cement-based materials: assessment of its viscosity enhancing effect and complexing ability for heavy metals, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press, (2010) (doi: 10.1002/app33048).
- [7] G. Laforest, J. Duchesne, Stabilization of electric arc furnace dust by the use of cementitious materials: Ionic competition and long-term stability, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 1628-1634.
- [8] S. Peysson, J. Péra, M. Chabannet, Immobilization of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 2261-2270.
- [9] O. Yamaguchi, M. Ida, Y. Uchiyama, S. Hanehara, A method for the determination of total Cr(VI) in cement, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 785-790.
- [10] A. Izaguirre, J. Lanás, J.I. Alvarez, Effect of water-repellent admixtures on the behaviour of aerial lime-based mortars, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 1095-1104.

- [11] G.A.F. Roberts, J.G. Domszy, Evaluation of the viscosimetric constants of chitosan, *Int. J. Biol. Macromol.* 4 (1982) 374-377.
- [12] R.A.A. Muzzarelli, Determination of the degree of acetylation of chitosans by first derivative ultraviolet spectrophotometry, *Carbohydr. Polym.* 5 (1985) 461-472.
- [13] D.A. Silva, R.C.M. de Paula, J.P.A. Feitosa, A.C.F. de Brito, J.S. Maciel, H.C.B. Paula, Carboxymethylation of cashew tree exudate polysaccharide, *Carbohydr. Polym.* 58 (2004) 163-171.
- [14] Z. Zhao, Z. Wang, N. Ye, S. Wang, A novel N,O-carboxymethyl amphoteric chitosan/poly(ethersulfone) composite MF membrane and its charged characteristics, *Desalination* 144 (2002) 35-39.
- [15] F.R. Abreu, S.P. Campana-Filho, Characteristics and properties of carboxymethylchitosan, *Carbohydr. Polym.* 75 (2009) 214-221.
- [16] EN-1015-3, Methods of test mortar for masonry. Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table), (2000).
- [17] UNE 83-816-93, Test methods. Mortars. Fresh mortars. Determination of water retentivity, (1993).
- [18] EN-1015-9, Methods of test mortar for masonry. Part 9: Determination of workable life and correction time of fresh mortar, (2000).
- [19] D.F. Zhang, B.Z. Ju, S.F. Zhang, L. He, J.Z. Yang, The study on the dispersing mechanism of starch sulfonate as a water-reducing agent for cement, *Carbohydr. Polym.* 70 (2007) 363-368.
- [20] D.F. Zhang, B.Z. Ju, S.F. Zhang, J.Z. Yang, The study on the synthesis and action mechanism of starch succinate half ester as water-reducing agent with super retarding performance, *Carbohydr. Polym.* 71 (2007) 80-84.
- [21] A. Izaguirre, J. Lanas, J.I. Alvarez, Behaviour of a starch as a viscosity modifier for aerial lime-based mortars, *Carbohydr. Polym.* 80 (2010) 222-228.
- [22] EN-1015-2, Methods of test for mortar for masonry - Bulk sampling of mortars and preparation of test mortars (1999).

- [23] EA NEN 7375, Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials. Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test (2004).
- [24] C. Geffroy, A. Foissy, J. Persello, B. Cabane, Surface complexation of calcite by carboxylates in water, *J. Colloid Interface Sci.* 211 (1999) 45–53.
- [25] Y.F. Houst, P. Bowen, F. Perche, A. Kauppi, P. Borget, L. Galmiche, J.F. Le Meins, F. Lafuma, R.J. Flatt, I. Schober, P.F.G. Banfill, D.S. Swift, B.O. Myrvold, B.G. Petersen, K. Reknes, Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project), *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 1197-1209.
- [26] D.L. Cocke, M.Y.A. Mollah, J.R. Parga, T.R. Hess, J.D. Ortego, An XPS and SEM/EDS characterization of leaching effects on lead- and zinc-doped portland cement *J. Hazard. Mater.* 30 (1992) 83-95.
- [27] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, L. Gauckler, Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases, *J. Colloid Interface Sci.* 323 (2008) 301-312.
- [28] P. Swift, H. Kinoshita, N. Collier, Phosphate-modified calcium aluminate cement for radioactive waste encapsulation, in: L.M. Grover, M.P. Hofmann, H. Rossetto, A.M. Smith (Eds.), 30th Cement and Concrete Science Conference, Birmingham, 2010, pp. 135-138.
- [29] E. Guibal, Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review, *Sep. Purif. Technol.* 38 (2004) 43-74.
- [30] M. Rhazi, J. Desbrières, A. Tolaimate, M. Rinaudo, P. Vottero, A. Alalgui, Contribution to the study of the complexation of copper by chitosans and oligomers, *Polymer* 43 (2002) 1267-1276.
- [31] M. Yousuf, A. Mollah, R. K. Vempati, T.C. Lin, D. L. Cocke, The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems, *Waste Manage.* 15 (1995) 137-148.

Capítulo IV

EFFECT OF THE ADDITION OF CHITOSAN POLYMERS ON HEAVY METAL-BEARING CEMENT MORTARS

M. Lasheras-Zubiate, I. Navarro-Blasco, J.M. Fernández and J.I. Álvarez

*Department of Chemistry and Soil Sciences, University of Navarra, c/ Irunlarrea, 1,
31080, Pamplona, Spain*

Construction and Building Materials, submitted.

ABSTRACT

Several chitosan-based polymeric admixtures (low (LMW), medium (MMW) and high molecular weight chitosan (HMW); and hydroxypropylchitosan (HPCH)) were added in order to assess their effectiveness to avert the well-known detrimental consequences of the metal's presence for both the fresh and hardened state properties of Cr, Pb and Zn-loaded cement mortars. The metal retention ability of the polymer-modified mortars was also tested by leaching tests. Chitosan admixtures were seen to lessen the effect of the addition of Cr and Pb on the setting time. In all instances, every one of the assayed chitosans improved the compressive strength of the Zn-bearing mortars and values as high as 15 N mm^{-2} were obtained when either MMW or HMW chitosans was used. Diverse leaching pathways were assigned to the respective heavy metals: in the case of Zn, data fitted a delayed diffusion controlled mechanism as a result of its major chemical immobilization. Retention of Zn with respect to the polymer-free mortars was improved by 24% when LMW chitosan was incorporated.

Keywords: chitosan, heavy metal, immobilization, polymer-modified mortar, leaching, setting time, compressive strength.

1. INTRODUCTION

The use of cement-based materials to block hazardous wastes has become widespread because of their availability, versatility and low cost [1]. In particular, the immobilization of heavy metals by solidification/stabilization (S/S) has been shown to be an effective method to reduce their amount in the environment [2-3]. The process of stabilization alters toxic waste to either a less toxic or a less mobile form [4], while solidification involves the conversion of a liquid or semi-solid waste into a solid form [5]. The reaction between the cement and wastes can involve several mechanisms leading to the incorporation of the waste into the hydrated cement system [6]. Portland cement is the most common binder for this purpose, owing to its availability, high strength and reported performance [7-8].

The contaminants included in the cement are usually transferred from this stabilized matrix to a liquid medium such as water or other solutions, this process being known as leaching. The study of leaching is especially important to obtain essential information about the chemical speciation and the mobility of contaminants in the solidification/stabilization process showing the potential risks associated [6,9].

Moreover, the hydration processes of cement mortars are influenced by the presence of heavy metals [10-11] and some of the rheological properties may be also jeopardized. Pb and Zn interactions with some cement phases have been reported to modify the cement characteristics [9]. Changes in the fresh state properties and long-term stability of the cement mortars can have a negative effect on the applicability and usefulness of cement mortars contaminated with heavy metals. In order to minimize these adverse effects, polymeric admixtures can be added to the cement mortars [9,12].

Cement additives such as carboxymethylcellulose and hydroxyethylcellulose also have the ability to adsorb heavy metals, acting as removing agents for sludges and polluted waters [13]. Chitosan, a natural biopolymer derived from chitin, has several structural similarities to cellulose and its usefulness as an effective complexing and removing agent for heavy metals has been widely proven [14-17].

The effect of the addition of chitosan and some derivatives on Portland cement mortars has been previously studied. These polymers have been shown to increase viscosity. Besides, native chitosans, as a function of their molecular weight (MW), have also been shown to have a role as modifiers of the workable life [17].

The present paper evaluates the effects of adding three different native chitosans and a hydroxypropylchitosan derivative (HPCH) with the aim of suppressing the foreseeable drawbacks of adding heavy metals to cement mortars. Therefore, the fresh and hardened state properties and the heavy metal retention of the polymer-modified mortars were assessed. The metals selected for this study were Pb(II), Cr(VI) and Zn(II), since they have been identified as priority metallic pollutants and they have been shown to have an influence on the fresh-state properties of cement-based mortars [12,18-20].

2. MATERIAL AND METHODS

2.1. Materials

Chitosans with different MW [low molecular weight (LMW), 210 kDa; medium molecular weight (MMW), 470 kDa; and high molecular weight (HMW), 835 kDa] and different deacetylation degrees (DDA) (92%, 80%, and 76%, respectively) used in this study were commercial products from Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). MW and DDA were obtained following previously published procedures [21-22].

The assayed chitosan derivative was hydroxypropylchitosan (HPCH; MW= 119 kDa), which was synthesized in the laboratory as reported by Peng et al. [23] by alkylation of the aforementioned HMW chitosan. Basic structures of the chitosan and the etherified derivative are shown in Fig. 1.

Fig. 2 shows the FTIR spectra of the HMW chitosan (as an example) and of the HPCH. The first exhibited absorption peaks around, 1080, 1030 and 900 cm^{-1} that were assigned to the saccharide moiety. The initial chitosan showed its characteristic peaks at 3455 cm^{-1} (O–H stretch), 2867 cm^{-1} (C–H stretch), 1154 cm^{-1} (bridge-O-stretch), and 1094 cm^{-1} (C–O stretch). The peaks at 1654 and 1598 cm^{-1} in the unmodified chitosan were attributed to the carbonyl stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ of the secondary amide and primary amine bending $\delta(\text{N-H})$, respectively [24-25].

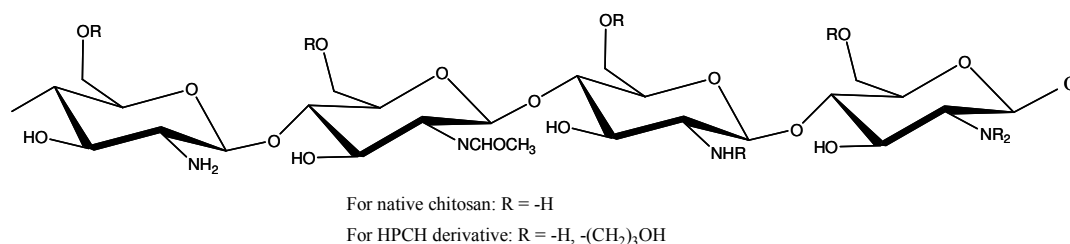


Figure 1. Basic structures of chitosan and the etherified derivative (HPCH).

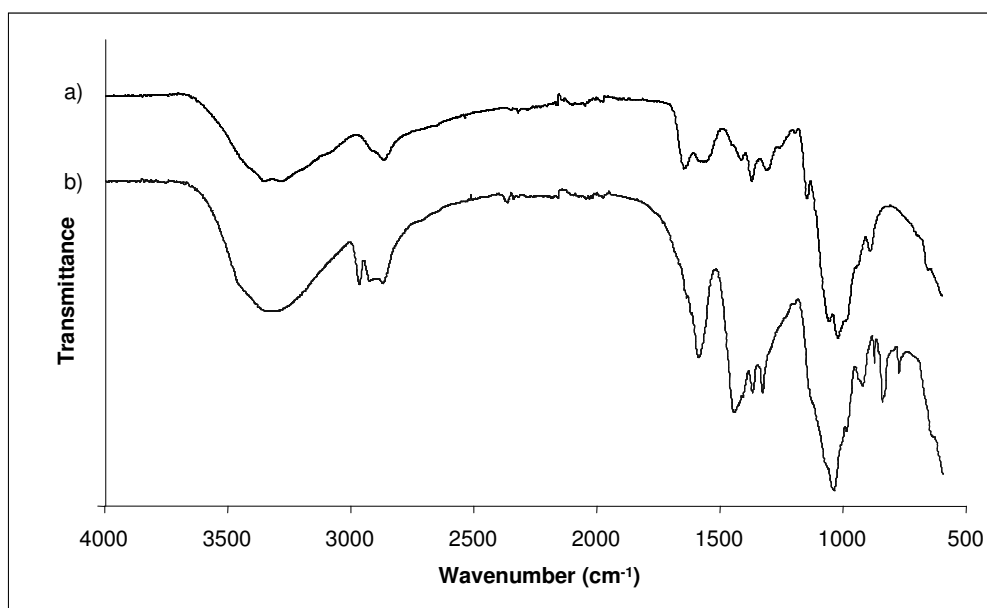


Figure 2. FTIR spectra of (a) native chitosan of high molecular weight (HMW) and (b) hydroxypropylchitosan (HPCH).

The FTIR spectrum of the hydroxypropyl chitosan resembles that previously reported in the reference used for the synthesis method [23]. Increased absorption peaks can be observed at 1380 and 2980 cm^{-1} corresponding to the C-H stretching and bending of the CH_3 group compared to the spectra of native chitosan, indicating hydroxypropylation of the initial chitosan [23,26]. In addition, the absorption peaks at 1030 and 1160 cm^{-1} , which were attributed to $\nu(\text{C-O})$ of 3-OH and 6-OH of chitosan, respectively, nearly disappeared, implying that the substitution occurred in both 3-OH and 6-OH groups. The absence of the peak related to the secondary amide (1654 cm^{-1}) showed that essentially complete deacetylation occurred during the basification and alkylation of the chitosan, in agreement with previously reported data on this derivative [25].

The degree of substitution (DS, average number of substituents introduced on each sugar residue) was obtained by means of elemental analysis: C/N molar ratio of the initial chitosan (HMW) showed a value of 6.50, while 11.24 was determined for the HPCH. Taking into account the number of carbon introduced after chitosan modification, the DS value was calculated by means of an equation published elsewhere [27], yielding a value of 1.74. This DS value was checked by additional ^1H NMR analysis (Fig. 3 shows as an example the spectrum of the HPCH). In accordance with a published procedure [28], ^1H NMR analysis also allowed us to calculate a DDA value of 97.2. This fact indicated an almost fully deacetylated chitosan derivative in good agreement with FTIR results.

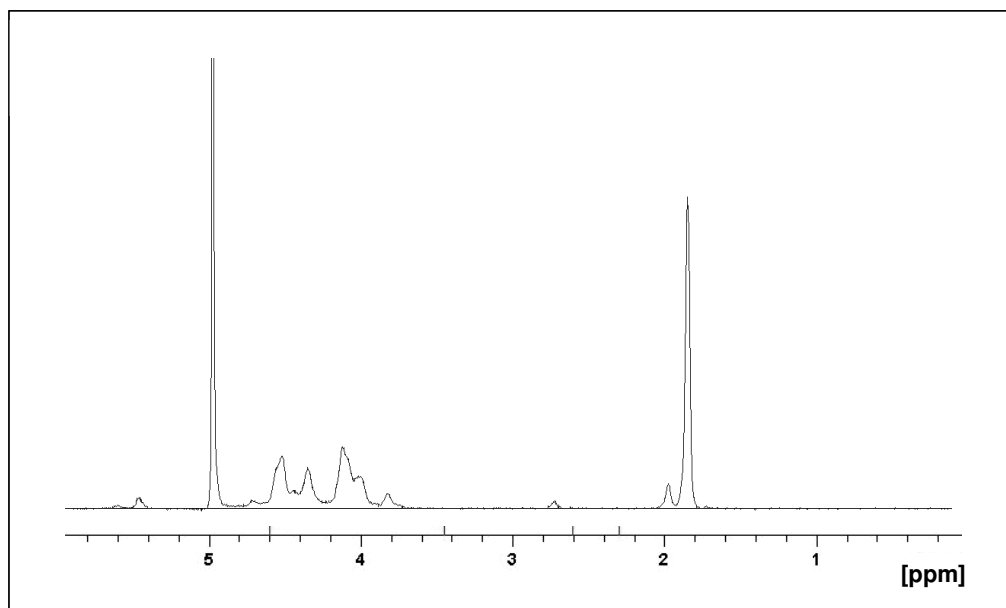


Figure 3. ^1H -NMR spectrum of HPCH.

Since HPCH was obtained in chloride-bearing solutions and chloride may interfere with the cement hydration, the amount of residual chloride was also determined by potentiometric titration, resulting in 320 ppm. Taking into account the admixture dosage of 0.4% by cement weight, a negligible amount of chloride (< 2 ppm) was calculated to be incorporated by the polymer.

An ordinary Portland cement (OPC) (CEM II 32.5 N, supplied by Portland S.A., Olazagutía, Spain) and a standardized siliceous aggregate were used to prepare the mortars. Characterization of materials and grain size distribution of the aggregate were reported [29].

The heavy metal load (1% of heavy metal/cement) consisted of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (both from Merck, Darmstadt, Germany) and $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Panreac, Barcelona, Spain), and was achieved by dissolving these salts in demineralized water. Nitrate salts were chosen because of their solubility and also because the nitrate anion has a slight effect on the hydration of cement [30].

2.2. Mortar preparation

Cement, aggregate and chitosan-based polymeric additive (when necessary) were blended for 5 minutes with a solid mixer BL-8-CA (Lleal S.A.). Then, water was added and mixed for 90 s at low speed, in a Proeti ETI 26.0072 mixer. When required, one of the selected heavy metal salts was dissolved in the mixing water in the aforementioned

percentage. The binder:aggregate ratio (B:Ag) was 1:3, by weight, and the water:cement ratio selected was 0.55:1. With the purpose of comparing the effect of adding the polymers to the mortar, all the samples were prepared with the same water:cement ratio. The polymers above characterized were added at a dosage of 0.4% of the cement weight and only one additive was added to each mortar to evaluate unequivocally their individual effect. To facilitate the additive uptake effect, mortars settled for 10 minutes before the fresh state tests. Fresh mixtures were moulded in 40 mm x 40 mm x 160 mm casts and cured according to the EN 1015-2 norm [31] for 28 days to evaluate the hardened state properties.

2.3. Tests

2.3.1. Fresh state mortar behaviour

Flow table test, water retention capacity and setting time were assessed using several standardized tests. In order to determine consistency, the flow table test was used by measuring the slump of the mortar after 15 strokes on a specific compacting table [32]. The water retention capacity was assessed by weighting absorbent materials placed on the fresh sample before and after 5 minutes of contact under pressure [33]. The setting time was obtained from a specific device provided with a bradawl that pushed the fresh sample until the strength exerted to introduce it into the sample was larger than 15 N [34].

2.3.2. Hardened state measurements

The three-point flexural tests were carried out in the mortar specimens using a Frank/Controls 81565 compression machine at low rates of loading (49 N s^{-1}). Flexural strength determination was done on the Ibertest IB 32-112V01. Compression strength tests were executed on the two fragments of each specimen resulting from the flexural tests on a Proeti ETI 26.0052 with a rate of loading of 490 N s^{-1} .

Pore structure was assessed by mercury intrusion porosimetry (MIP). Pore size distributions were obtained using a Micromeritics AutoPore IV 9500 with a pressure ranging between 0.0015 and 207 MPa. Pressure, pore diameter and intrusion volume were automatically registered.

2.3.3. Leaching tests

The leaching of heavy metals was carried out following the semi-dynamic Tank Test [35]. The test pieces used for this study (cylinders of 40 mm x 37 mm) were prepared, moulded and cured as explained in section 2.2.

In this test, the complete sample above mentioned above was placed in sealable tanks of methacrylate with dimensions 110 mm x 110 mm x 110 mm. These tanks were filled with the leaching fluid (1 L of demineralized neutral pH water) which was replenished at specified times. After the period indicated in the test, all the leachate was drained off and filtered with a nylon membrane of 0.45 μm of pore size (CHMLAB Group). The values of pH and conductivity of each fraction were measured with a 4-Star benchtop pH/conductivity-meter equipped with a Dura Probe four-electrode conductivity cell and a ROSS Ultra glass combination pH electrode (Thermo Orion). In addition, an aliquot of 10 mL of each sample was stored with sub-boiling nitric acid for further analysis of the concentration of the leached components (Cr, Zn and Pb). Afterwards, the tank was filled again with the same quantity of water (1 L) and the procedure was repeated. The eluates were collected at eight different times (0.25, 1, 2.25, 4, 9, 16, 36 and 64 days).

Table 1. Experimental parameters for Zn and Pb quantification by electrothermal atomic absorption spectrometry.

Instrumental parameters									
	Zn				Pb				
Wavelength (nm)	213.9				283.3				
Slit width (nm)	0.7				0.7				
Lamp current (mA)	4				10				
Sample - modif. vol. (\square)	15 - 5				15 - 5				
Measurement mode	Peak area				Peak area				
Source lamp	Hollow cathode				Hollow cathode				
Background correction	Zeeman				Zeeman				
Temperature programs									
Step	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)		Ramp (s)		Hold (s)		Argon (mL min^{-1})		Read on
	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	
Drying	130	130	15	20	40	50	250	250	-
Charring	600	850	15	20	35	35	250	250	-
Atomization	1700	1600	0	0	5	5	250	0	Yes
Cleaning	2400	2500	1	2	3	5	250	250	-

Atomic absorption spectrometry was used to measure the concentration of the leached components Cr, Zn and Pb with a Perkin-Elmer Model AAnalyst 800 atomic absorption spectrometer equipped with flame and graphite furnace atomizers and Zeeman background correction. Chromium measurements were performed at 357.9 nm, using hollow cathode lamp operated at 25 mA and bandwidths of 0.7 nm. An air/acetylene flame with an oxidant and fuel flow of 10.0 and 2.0 mL min⁻¹, and a high-sensitivity nebulizer were also used. Transversely-heated graphite tubes with end caps supplied by Perkin-Elmer were used for zinc and lead determinations. Measurements (integrated absorbance peak areas) were made by using single element hollow lamps. Argon was used as the inert gas, the flow rate being 250 mL min⁻¹ at all stages except atomization, when the flow was stopped exclusively for lead. The instrumental settings and temperature program of the spectrometer were optimized as summarized in Table 1.

From the data collected, the measured cumulative leaching for each component was calculated using the following equation [35]:

$$\mathcal{E}_n^* = \sum_{i=1}^n E_i^* \quad \text{for } n=1 \text{ to } N$$

where \mathcal{E}_n^* is the measured cumulative leaching of a component for a period N comprising fraction $i=1$ to n in mg m⁻², E_i^* is the measured leaching of the component in fraction i in mg m⁻² and N is the number of replenishing periods.

Derived cumulative leaching was also calculated according to the formula:

$$\mathcal{E}_n = (E_i^* \times \sqrt{t_i}) / (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}}) \quad \text{for } n=1 \text{ to } N \text{ (where } i=n)$$

where \mathcal{E}_n is the derived cumulative leaching of a component for a period N comprising fraction $i=1$ to n in mg m⁻², E_i^* is the measured leaching of the component in fraction i in mg m⁻², t_i is the replenishing time of fraction i in s and t_{i-1} is the replenishing time of fraction $i-1$ in s.

To determine the leaching mechanisms of the metals under study, log-log plots of cumulative leaching vs. time were represented. As detailed in the norm, gradients below 0.35 indicated surface wash-off or depletions. When the gradient was between 0.35 and 0.65 the mechanism was diffusion, whereas values higher than 0.65 indicated dissolution.

The value of the negative logarithm of the effective diffusivity (pDe) was calculated because it is an indicator of the leaching rate of each component. The higher the pDe value, the lower the speed of leaching. Values below 11.0 indicated high mobility, results between 11.0 and 12.5 indicated average mobility and values above 12.5 indicated low mobility of the component.

Finally, the relative leaching was calculated using the formula:

$$UP_{dif,t} = \frac{U_{dif,t}}{U_{avail}} \times 100$$

where $UP_{dif,t}$ is the percentage of leached component at time t of the diffusion test in relation to the available content in the test piece, $U_{dif,t}$ is the leached quantity of the component at time t of the diffusion test in mg per kg dry matter and U_{avail} is the quantity of the component available for leaching in mg per kg of dry matter.

3. RESULTS AND DSICUSSION

3.1. Fresh state properties

The addition of either Cr or Pb in polymer-free mortars caused slight changes in the consistency of the fresh mixtures, as proved by the slump measured (Fig. 4). Cr caused a fluidity reduction of around 6% while Pb provoked a flowability increase of around 3%. Results obtained for Zn were markedly different: the mixture was particularly heterogeneous and the disaggregation was as large as to prevent the slump measurements.

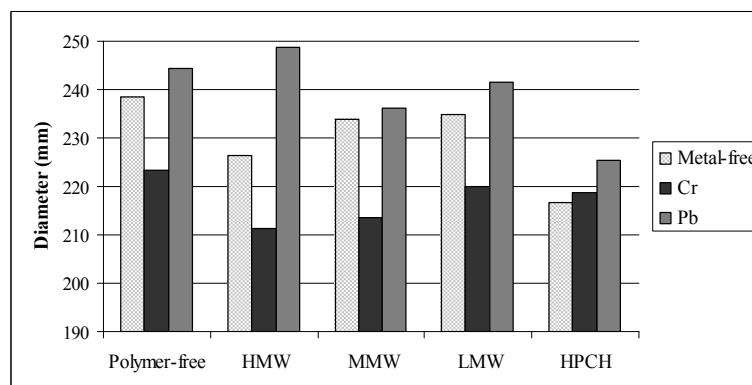


Figure 4. Effect of the addition of different chitosan-based polymers on the slump values of fresh cement mortars without metal and loaded with either Cr or Pb. Zn values could not be determined because of the disaggregation of the sample.

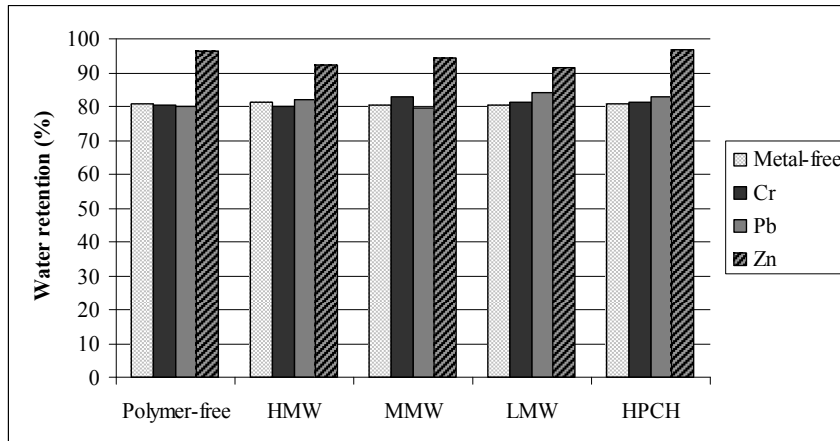


Figure 5. Effect of the addition of different chitosan-based polymers on the water retention ability of fresh cement mortars without metal and loaded with Cr, Pb and Zn.

Native chitosan-modified mortars showed the above mentioned general trend, that is, Cr increased the viscosity while Pb increased the fluidity of the mortars. However, as can be observed in Fig. 4, the addition of HPCH cancelled out the effect of the metal addition, giving rise to a slump diameter value very close to that of the metal-free mortar. In the case of Zn-bearing samples, the incorporation of HPCH yielded less disaggregated mixtures, but which were not consistent enough to be measured in the slump tests.

Neither the addition of Cr and Pb nor the addition of native chitosans or hydroxypropylchitosan modified the water retention ability of cement mortars (Fig. 5). Conversely, the presence of Zn increased the water retained in the mortars in ca. 15%. Zn seems to sequestrate water, thus diminishing the availability of water for the hydration of cement particles causing disaggregation of the mortars.

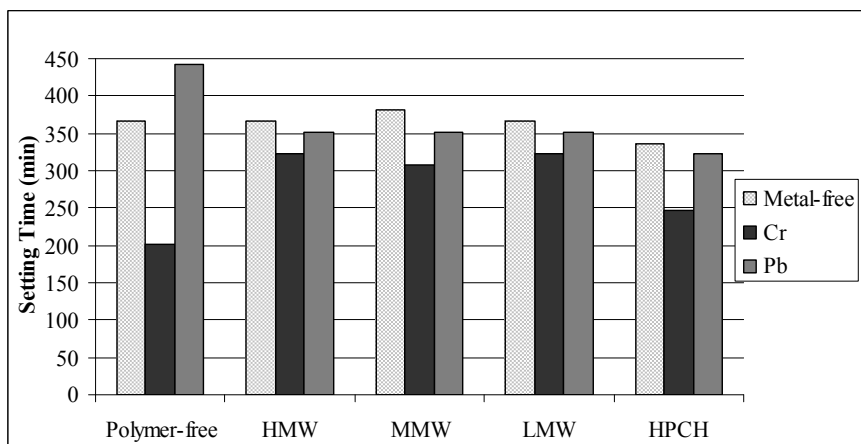


Figure 6. Influence of the chitosan-based polymer addition on the setting time fresh cement mortars without metals and loaded with either Cr or Pb. Zn values could not be determined because of the disaggregation of the sample.

In Fig. 6, experimental results showed that the addition of heavy metals gave rise to large changes in the setting time. Cr-bearing mortars reduced their setting time by 45%, while Pb-bearing mortars increased the workable life by 20%. It is noteworthy that Pb-bearing mortars prepared for hardened state measurements could not be de-moulded in the first week, thus confirming the retarding effect on the hydration of this metal. The heterogeneous consistency of the mortar in the presence of Zn hampered the measurements. The literature abounds with proposed mechanisms to explain the effect of the heavy metals addition on the setting time of OPC mortars [11,12,36-38].

Chitosan admixtures lessened the effect of Cr and Pb to a considerable degree, and as a matter of fact, the values of the setting time resembled those of the metal-free mortar (for example, for Cr-bearing samples, the addition of HMW increased the workable life from 202 min of the polymer-free sample to 322 min, while for Pb-bearing samples, the addition of HMW, MMW and LMW chitosans reduced the setting time from 442 min for the polymer-free Pb-bearing sample to ca. 350 min). The etherified derivative, HPCH, had a minor effect on the setting time along the same lines: for Cr-bearing samples, HPCH increased the workable life from 202 min to 247 min; for Pb-bearing samples, the setting time underwent a reduction from 442 min to 322 min. The results highlighted that the addition of chitosans as cement admixtures overcame the shortcomings in setting time caused by the presence of both Cr and Pb in loaded mortars. These findings point to the usefulness of these admixtures in improving the performance of heavy-metal loaded OPC mortars.

3.2. Hardened state properties

Compressive strength tests were carried out as a good assessment of the S/S processes of heavy metals in a cement-based matrix. A minimum value of compressive strength is desirable in order to guarantee the retention of the wastes in the solid phase [39]. Experimental results, in Fig. 7, displayed that the addition of Cr increased the compressive mechanical strength by 8%, while the addition of Pb resulted in a 30% increase. For Cr, the results were in line with those obtained by Fernandez Olmo et al. [40], who related the increase in compressive strength of Cr to the improvement of the crystal growth of ettringite. The increase in compressive strength when Pb was added can be related to the displacement of the pore size distributions towards lower diameters (0.1 μm). These last results reflected those previously reported by Malviya [39]. All these improvements in strength pointed to stabilization of the metals in a cement-like form [39].

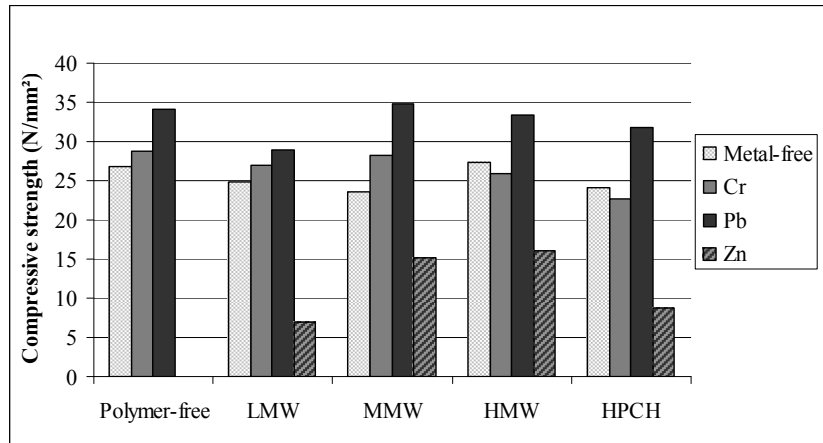


Figure 7. Effect of the addition of different chitosan-based polymers on the compressive strength of cement mortars without metal and loaded with Cr, Pb and Zn.

The addition of chitosans in Cr-loaded mortars provoked a slight reduction in the compressive strength giving values similar to those in the reference mortar: the loss of the mechanical resistance ranged between 1.8 and 3.4 N mm⁻² (i.e. from 6 to 12% of strength loss) for the native chitosan, while achieved 6.2 N mm⁻² was found in the HPCH addition (ca. 21% reduction in strength). These results were confirmed by MIP measurements, with very similar pore distributions between polymer-free mortars and chitosan-modified mortars, as can be seen in Figure 8. In HPCH samples, the increase in the 1 μm-diameter pore fraction was related to the greater decrease in compressive strength. On the other hand, the presence of chitosans in Pb-bearing samples did not modify the strength of the mortars to a great extent (all the variations from the polymer-free sample were within the limits of ± 5 N mm⁻², i.e. ± 15% of variation in the strength). The more marked reduction in LMW samples (strength loss of 6.2 N mm⁻², 18% reduction in strength) was in line with the larger quantity of pores observed for the corresponding sample, specially for 0.2 μm diameter pores.

Measurements of compressive strength in polymer-free Zn-bearing samples could not be obtained due to the aforementioned disaggregation of the matrix observed in the fresh state. Nevertheless, it is noteworthy that the addition of any of the employed chitosans rendered the compressive strength measurable, as seen in Fig. 7. By way of example, in the case of the addition of MMW and HMW chitosans, the compressive strength reached values beyond 15 N mm⁻². As an explanation for this fact, Fig. 8 shows a clear reduction in porosity in Zn-loaded mortars when any of the assayed polymers was present. This rise in strength is a remarkable feature when compared to the polymer-free

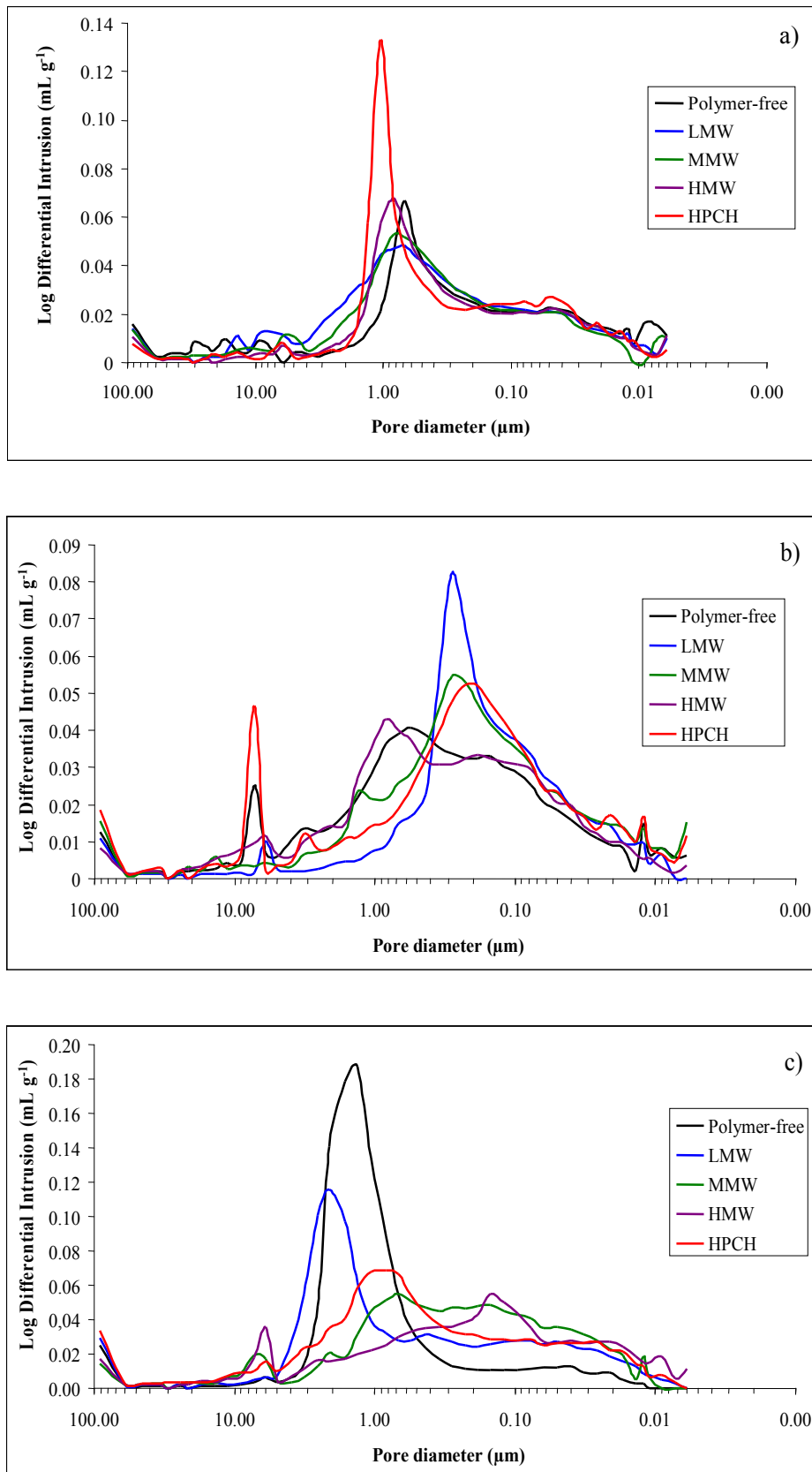


Figure 8. Pore size distribution of cement mortars modified by chitosan-based polymers in presence of: (a) Cr, (b) Pb, (c) Zn.

sample, and means that the handling and applicability of the cement-based mixtures loaded with Zn are greatly improved.

3.3. Leaching tests

It has been reported that the pH strongly influences the leaching, fixation and speciation of metals in the cement matrix [41]. In addition, an increase in the conductivity of the eluate would indicate the migration of ionic species from the mortar to the leachate [42]. The values of both pH and conductivity of the leachates were therefore taken into account.

All the evaluated samples showed the same pattern of pH and conductivity, regardless of the heavy metal loaded into the cement (Table 2). The initial pH of samples loaded with metals was around 10, due to the alkaline nature of the S/S matrix, reaching a maximum pH in the fourth fraction, that is, 4 days after the beginning of the leaching test. From this time on, a more or less progressive pH decrease was observed depending on the metal, with a minimum value of pH ca. 9 being reached at day 64. A parallel profile was seen for conductivity measurements (Table 2). In the test concerning Zn, the use of HPCH samples yielded the highest values of conductivity and pH. These data, as will be described below, were related to the largest quantity of Zn leached. On the other hand, the conductivity of the LMW sample exhibited the lowest conductivity and subsequently showed the lowest values of leached Zn.

Fig. 9 shows the log-log cumulative leaching of each one of the metals studied versus time. Heavy metals added as salts were effectively immobilized in the assayed cementitious matrices (99.6% retention for Pb, 99.9% for Zn after 64 days); Cr retention was lower (ca. 70-75% after 64 days). This distinctive leaching behavior of Cr vs. Pb and Zn could be ascribed to the fact that, while the first tend to be chromate (CrO_4^{2-}) [41,43], both the latter metals could easily be in the hydroxyl form (e.g. $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$) thus enabling the adsorption-immobilization onto the CSH phases [8].

The leaching profile of the three metals showed a similar appearance in the presence of all of the assayed polymers. Nearly 80% of the Cr leached was obtained in fractions 1 to 3, that is, within the period of time 0-2.25 days. Data evaluation showed that the governing leaching mechanism was diffusion at the early stages, a linear trend with a slope of approximately 0.5 being obtained. At later stages the leaching mechanism became depletion, in good agreement with the results reported by Bobirica et al. [44].

Table 2. Values of pH and electrical conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$) of the leachates over the eight steps of the leaching test.

		Cr															
		1		2		3		4		5		6		7		8	
		pH	EC	pH	EC	pH	EC	pH	EC	pH	EC	pH	EC	pH	EC	pH	EC
Metal-free		9.99	64.6	10.11	88.6	10.7	152.1	10.78	120.7	10.56	120.4	9.19	79.2	8.56	79.9	8.55	90
	OPC	9.87	132.8	10.52	171.7	11.04	225.9	11.15	150.2	10.7	146.5	9.41	88.6	8.78	80.4	8.54	83.8
	OPC-LMW	9.83	135.7	10.43	203	10.88	268.6	11.58	202.1	10.98	183.9	10.05	113.7	8.65	80.9	8.56	79.6
	OPC-MMW	9.52	170.2	10.13	196.1	10.82	195	10.95	213.3	10.81	228.5	10.1	146	8.77	83.5	8.74	96.5
	OPC-HMW	9.88	153.9	10.96	245.9	10.6	225.9	10.79	187	10.73	197.5	9.74	98.8	8.93	81.9	8.63	78.3
	OPC-HPCH	10.19	259.7	10.55	236.7	10.53	228.9	10.69	190	10.4	153.9	8.92	99.3	8.93	78.4	8.69	81.1

		Pb															
		1		2		3		4		5		6		7		8	
		pH	EC	pH	EC	pH	EC	pH	EC	pH	EC	pH	EC	pH	EC	pH	EC
Metal-free		9.99	64.6	10.11	88.6	10.7	152.1	10.78	120.7	10.56	120.4	9.19	79.2	8.56	79.9	8.55	90
	OPC	10.79	274.9	10.91	331	11.21	278.4	11.1	298	10.4	137.8	9.62	97.2	8.75	90.2	8.48	101.9
	OPC-LMW	11.06	450	11.11	531	11.45	418	11.1	291.3	10.21	161	9.63	81.7	8.87	87.8	8.49	104.6
	OPC-MMW	11.07	348	11.38	412	10.97	327	11.11	300	11	276.5	10.05	112.2	9.11	83.7	8.39	102.1
	OPC-HMW	11.07	443	11.11	534	11.28	366	11.11	289.4	10.72	220.7	9.17	93.6	9.17	83.3	8.7	95.6
	OPC-HPCH	11.02	400	11.04	445	11.23	445	11.17	292.3	10.42	127.4	9.56	87.5	8.79	89	8.59	94.4

		Zn															
		1		2		3		4		5		6		7		8	
		pH	EC	pH	EC	pH	EC	pH	EC	pH	EC	pH	EC	pH	EC	pH	EC
Metal-free		9.99	64.6	10.11	88.6	10.7	152.1	10.78	120.7	10.56	120.4	9.19	79.2	8.56	79.9	8.55	90
	OPC	9.89	197.8	8.67	162.2	10.56	252.3	11.42	186.5	11.26	356	10.46	210.4	9.3	107	8.85	115.8
	OPC-LMW	9.83	208.8	10.31	159.5	10.64	218.6	11.03	200.4	10.94	188.3	10.29	203	9.79	121.2	9.13	105.4
	OPC-MMW	10.12	212.3	10.47	231.5	10.52	193.9	10.92	251.9	10.94	311	10.52	255.6	9.17	100.8	9.04	117.5
	OPC-HMW	10.16	197.2	10.55	242	11.05	241.9	11.12	319	10.75	368	10.59	210.4	9.27	90.3	8.95	107.9
	OPC-HPCH	10.31	223.4	10.68	308	11.24	398	11.17	419	10.91	492	11.16	556	10.49	247.3	9.22	139.7

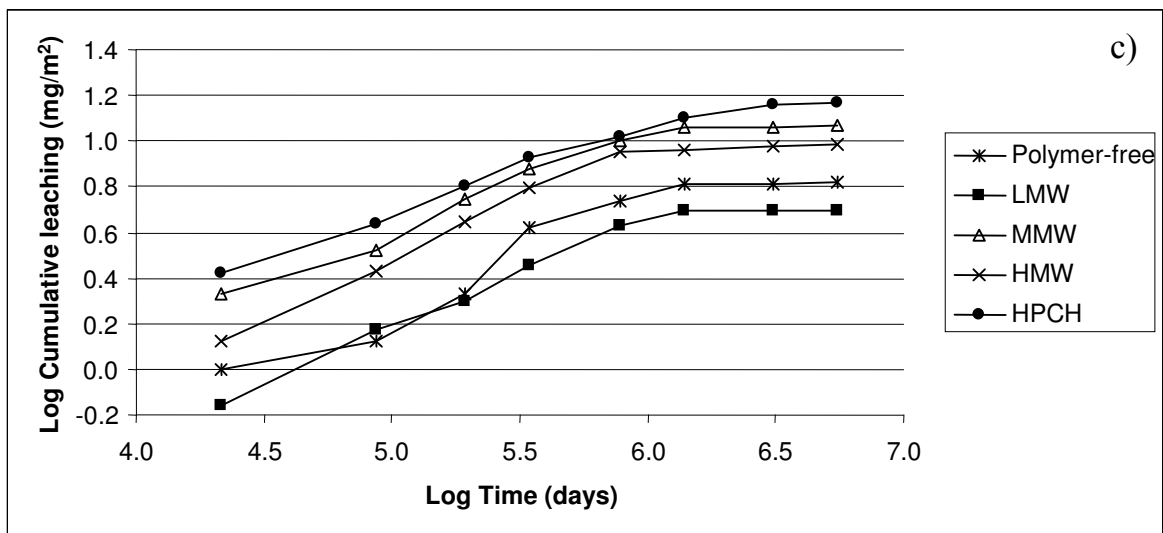
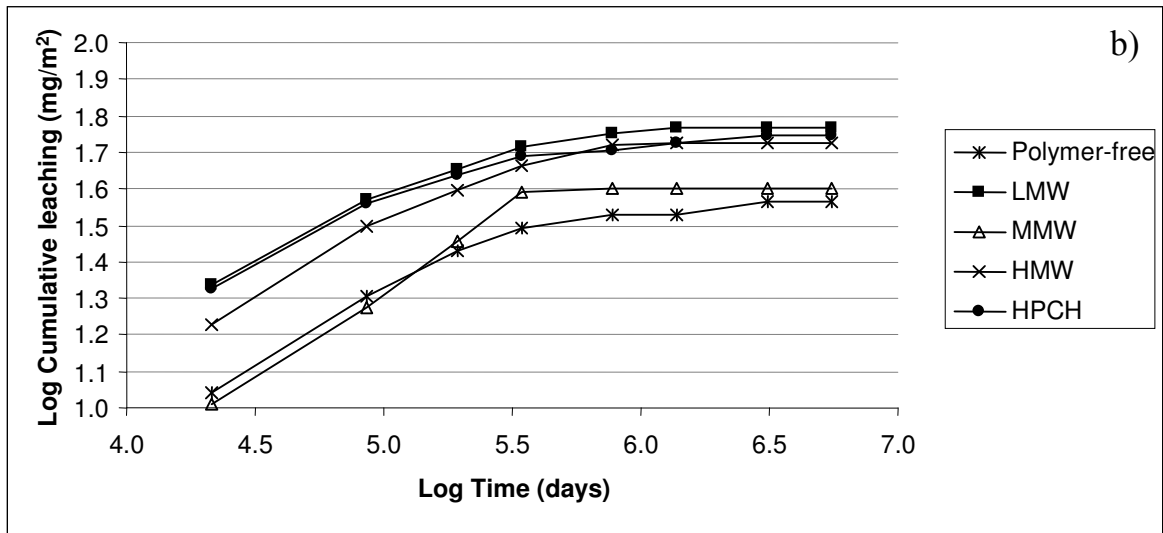
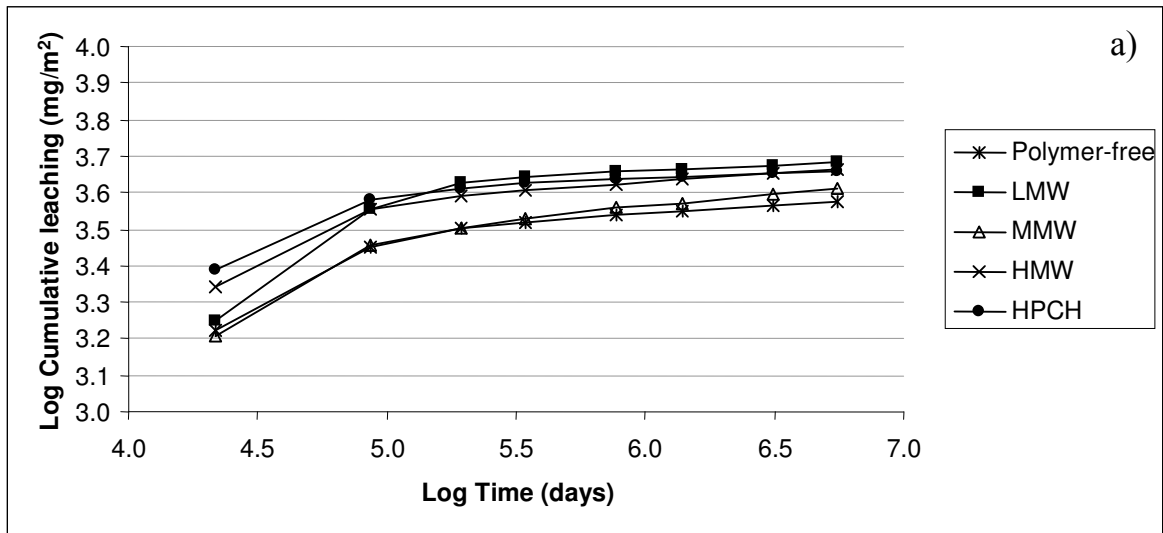


Figure 9. Log of cumulative leaching versus log of time for (a)Cr, (b) Pb and (c)Zn over 64 days.

The retention of Pb in the cementitious matrix was larger than the retention observed for Cr. The largest concentration of lead was measured in the first leaching fraction and the leaching continued up to day 9. The great porosity induced by the addition of LMW chitosan to the mortar is in good accordance with the higher values of lead found in the LMW-modified cement leachates. As can be deduced from Fig. 9(b) two mechanisms can be ascribed to the respective two linear portions of the graph, namely a controlled diffusion mechanism and depletion. In this case, the controlled diffusion mechanism spanned 9 days, which is coherent with the better retention of Pb compared with Cr.

The highest degree of fixation found for Zn could be ascribed to the tricalcium component of the OPC [39]. The graph (Fig. 9(c)) shows a delayed diffusion controlled mechanism as a consequence of the better chemical immobilization of Zn which results in a sluggish leaching (dissolution mechanism) up to fraction 5 (day 16) or even as high as fraction 6 (day 36). It is interesting to note that the LMW-cement admixtures improved the retention of Zn by 24% with respect to the polymer-free mortars. On the other hand, the presence of HPCH increased the release of the metal.

The rate of leaching of these metals was estimated by the value of the negative logarithm of the effective diffusion coefficient. Pb and Zn showed pDe values of 13.1, allowing us to classify them as low mobility metals. These experimental results suggest chemical interaction between the metals and the hydration products of cement [8]. The calculated pDe value for Cr was 12.5, on the border line between low and average mobility. These findings support the shorter period of the diffusion mechanism and the higher concentration of this latter metal found in the leachates.

4. CONCLUSIONS

The addition of native chitosans quenched the detrimental effects on the setting time caused by the incorporation of either Cr or Pb in the cement mortars.

All the assayed polymers, native chitosans and etherified HPCH, improved the characteristics of the hardened Zn-bearing mortars, notably enhancing the compressive strength as a consequence of the total reduction in porosity.

Both elution profiles and release mechanisms of heavy metals from polymer-modified mortars resembled those of the polymer-free mortars.

These chitosan polymers may be useful in order to improve the fresh and hardened properties of metal-loaded cement mortars, while not significantly jeopardising the solidification/stabilization of these heavy metals in the mortars.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was funded by the Ministry of Education and Science of Spain (MAT2007-65478) and FUNA (Fundación Universitaria de Navarra). M. Lasheras-Zubiate would like to thank the Friends of the University of Navarra, Inc., for funding support and Prof. Ángeles Heras and her team for their invaluable help with the characterization of the polymers.

REFERENCES

- [1] Qiao XC, Poon CS, Cheeseman CR. Transfer mechanisms of contaminants in cement-based stabilized/solidified wastes. *J Hazard Mater* 2006;B129:290-296.
- [2] Yin CY, Mahmudb HB, Shaaban M.G. Stabilization/solidification of lead-contaminated soil using cement and rice husk ash. *J Hazard Mater* 2006;137:1758-1764.
- [3] Gollmann MAC, da Silva MM, Masuero AB, dos Santos JHZ. Stabilization and solidification of Pb in cement matrices. *J Hazard Mater* 2010;179:507-514.
- [4] Chen QY, Tyrer M, Hills CD, Yang XM, Carey P. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Manage* 2009;29:390-403.
- [5] Yousuf M, Mollah A, Vempati RK, Lin TC, Cocke DL. The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems. *Waste Manage* 1995;15:137-148.
- [6] Li XD, Poon CS, Sun H, Lo MC, Kirk DW. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. *J Hazard Mater* 2001;82:215-230.
- [7] Conner JR, Hoeffner SL. A critical review of stabilization/solidification technology. *Environ Sci Technol* 1998;28:397-462.

- [8] Malviya R, Chaudhary R. Leaching behaviour and immobilization of heavy metals in solidified/stabilized products. *J Hazard Mater* 2006;B137:207-217.
- [9] Zampori L, Natali Sora I, Pelosato R, Dotelli G, Gallo Stampino PG. Chemistry of cement hydration in polymer-modified pastes containing lead compounds. *J Eur Ceram Soc* 2006;26:809-816.
- [10] Rossetti VA, Medici F. Inertization of toxic metals in cement matrices: Effects on hydration, setting and hardening. *Cem Concr Res* 1996;25:1147-1152.
- [11] Park CK. Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials. *Cem Concr Res* 2000;30:429-435.
- [12] Zhang L, Catalan LJJ, Larsen AC, Kinrade SD. Effects of sucrose and sorbitol on cement-based stabilization/solidification of toxic metal waste. *J Hazard Mater* 2008;151:490-498.
- [13] Arica MY, Bayramoglu G. Cr(VI) biosorption from aqueous solutions using free and immobilized biomass of *Lentinus sajor-caju*: preparation and kinetic characterization. *Colloids Surf* 2005;253:203-211.
- [14] Trimukhe KD, Varma AJ. Complexation of heavy metals by crosslinked chitin and its deacetylated derivatives. *Carbohydr Polym* 2008;5:66-73.
- [15] Trimukhe KD, Varma AJ. A morphological study of heavy metal complexes of chitosan and crosslinked chitosans by SEM and WAXRD. *Carbohydr Polym* 2008;71:698-702.
- [16] Trimukhe KD, Varma AJ. Metal complexes of crosslinked chitosans: Correlations between metal ion complexation values and thermal properties. *Carbohydr Polym* 2009;75:63-70.
- [17] Lasheras-Zubieta M, Navarro-Blasco I, Fernández JM, Álvarez JI. Studies on chitosan as an admixture for cement-based materials: assessment of its viscosity enhancing effect and complexing ability for heavy metals. *J Appl Polym Sci* 2011;120:242-252.
- [18] Laforest G, Duchesne J. Stabilization of electric arc furnace dust by the use of cementitious materials: Ionic competition and long-term stability. *Cem Concr Res* 2006;36:1628-1634.

- [19] Peysson S, Péra J, Chabannet M. Immobilization of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement. *Cem Concr Res* 2005;35:2261-2270.
- [20] Yamaguchi O, Ida M, Uchiyama Y, Hanehara S. A method for the determination of total Cr(VI) in cement. *J Eur Ceram Soc* 2006;26:785-790.
- [21] Muzzarelli RAA. Determination of the degree of acetylation of chitosans by first derivative ultraviolet spectrophotometry. *Carbohydr Polym* 1985;5:461-472.
- [22] Roberts GAF, Domszy JG. Determination of the viscosimetric constants for chitosan. *Int J Biol Macromol* 1982;4:374-377.
- [23] Peng Y, Han B, Liu W, Xu X. Preparation and antimicrobial activity of hydroxypropyl chitosan. *Carbohydr Res* 2005;340:1846-1851.
- [24] Brugnerotto J, Lizardi J, Goycoolea FM, Argüelles-Monal W, Desbrières J, Rinaudo M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer* 2001;42:3569-3580
- [25] An NT, Thien DT, Dong NT, Le Dung P. Water-soluble N-carboxymethylchitosan derivatives: Preparation, characteristics and its application. *Carbohydr Polym* 2009;75:489-49.
- [26] Dong Y, Wu Y, Wang J, Wang M. Influence of degree of molar etherification on critical liquid crystal behaviour of hydroxypropyl chitosan. *Eur Polym J* 2001;37:1713-1720.
- [27] Krishnapriya KR, Kandaswamy M. A new chitosan biopolymer derivative as metal-complexing agent: synthesis, characterization and metal(II) ion adsorption studies. *Carbohydr Res* 2010;345:2013-2022.
- [28] Lavertu M, Xia Z., Serreqi AN, Berrada M, Rodrigues A, Wang D, Buschmann MD, Gupta A. A validated ^1H NMR method for the determination of the degree of deacetylation of chitosan. *J Pharmaceut Biomed Anal* 2003;32:1149-1158.
- [29] Izaguirre A, Lanás J, Álvarez JI. Effect of water-repellent admixtures on the behaviour of aerial lime-based mortars. *Cem Concr Res* 2009;39:1095-1104.

- [30] Thomas NL, Jameson DA, Couble DD. The effect of lead nitrate on the early hydration of Portland cement. *Cem Concr Res* 1981;11:143-153.
- [31] EN 1015-2 Methods of test for mortar for masonry - Bulk sampling of mortars and preparation of test mortars. 1999.
- [32] EN 1015-3 Methods of test mortar for masonry. Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table). 2000.
- [33] EN 83-818 Test methods. Mortars. Fresh mortars. Determination of water retentivity. 1993.
- [34] EN 1015-9 Methods of test mortar for masonry. Part 9: Determination of workable life and correction time of fresh mortar. 2000.
- [35] NEN 7375 Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials. Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test. 2004.
- [36] Cocke DL. The binding chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems. *J Hazard Mater* 24;1990:231-253.
- [37] Tashiro C. Hardening property of cement mortar adding heavy metal compound and solubility of heavy metal from hardened mortar. *Cem Concr Res* 1977;7:283-290.
- [38] Omotoso OE, Ivey DG, Mikula R. Hexavalent chromium in tricalcium silicate. *J Mater Sci* 1998;33:507-513.
- [39] Malviya R, Chaudhary R. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. *J Hazard Mater* 2006;B137:267-276.
- [40] Fernández Olmo I, Chacón E, Irabien A. Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement. *Cem Concr Res* 2001;31:1213-1219.
- [41] Van der Sloot HA. Characterization of the leaching behaviour of concrete mortars and of cement-stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment. *Waste Manage* 2002;22:181-186.

- [42] Malviya R, Chaudhary R. Evaluation of leaching characteristics and environmental compatibility of solidified/stabilized industrial waste. *Mater Cycles Waste Manag* 2006;8:78-87.
- [43] Chan BKC, Bouzalakos S, Dudeney AWL. Cemented products containing waste from mineral processing and bioleaching. *Miner Eng* 2009;22:1326-1333.
- [44] Bobirica C, Bobirica L, Stanescu R, Constantinescu I. Leaching behavior of cement-based solidified wastes containing hexavalent chromium. *UPB Sci Bull* 2010;72: 122-128.

DISCUSIÓN GENERAL

El estudio de morteros aditivados con quitosano y sus derivados clarifica el comportamiento de estos polímeros como modificadores de las propiedades reológicas del cemento. Por otro lado, su comportamiento en presencia de metales pesados aporta información sobre la viabilidad de estos composites como agentes para la solidificación/estabilización de metales pesados.

En esta sección se analizan y discuten los principales resultados obtenidos en la presente investigación.

1. CARACTERIZACIÓN DEL QUITOSANO Y SUS DERIVADOS. ESTUDIOS DE COMPLEJACIÓN

1.1 SELECCIÓN DE LOS POLÍMEROS

Este trabajo planteó el análisis del efecto del quitosano al ser añadido en morteros de cemento. Este polímero se seleccionó por varios motivos. En primer lugar proviene de la quitina, segundo biopolímero más abundante después de la celulosa y con una tasa de reposición que, se estima, duplica a la de la celulosa (Pastor de Abram, 2004). Esto hace que el quitosano sea altamente disponible para su uso. En segundo lugar, si bien nunca antes había sido utilizado en cementos destinados a la construcción, sí se ha incorporado con éxito como aditivo en biocementos (Liu y col., 2006; Tonoli y col., 2006). En ellos, su presencia ha aportado una mejor resistencia a la flexión, destacada inyectabilidad y un incremento en el tiempo de fraguado (Muzzarelli y Muzzarelli, 2002; Pan y col., 2006). Por último, su capacidad como retenedor de metales pesados, de gran importancia en este trabajo, es de sobra conocida y está ampliamente descrita en la bibliografía (Guibal, 2004; Trimukhe y Varma, 2008).

La insolubilidad del quitosano en medio alcalino limita su aplicación en matrices de cemento. Para solventar este inconveniente, se sintetizaron derivados eterificados del polímero nativo. Se seleccionó esta modificación debido a la elevada similitud de su estructura con la de los éteres de celulosa, que son ampliamente utilizados como aditivos en morteros de cemento (Mishra y col., 2006; Pourchez y col., 2006). Dentro de las posibilidades existentes, se escogieron para su síntesis en el laboratorio dos derivados no-

iónicos, a saber, hidroxipropilquitosano (HPCH) e hidroxietilquitosano (HECH), así como un derivado iónico de carácter anfótero, el carboximetilquitosano (CMCH).

1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS

El cálculo del grado de desacetilación (DDA) de los quitosanos se llevó a cabo por varios métodos con el fin de seleccionar aquel más adecuado a las características de las muestras: análisis elemental, espectroscopia UV-Visible de primera derivada, resonancia magnética nuclear y potenciometría. De ellos, el método resultante más idóneo fue RMN ya que, además de ser un método de contrastada eficacia, es independiente de la concentración. Esto es especialmente importante en el quitosano debido a su restringida solubilidad, que hace que la filtración de las muestras antes de llevar a cabo las medidas sea esencial, provocando con ello un cambio en la concentración final de la disolución y, por tanto, en los resultados. Sin embargo, para grados de desacetilación (DDA) menores del 90%, se observó que el método de primera derivada UV-Visible resulta eficaz, siendo además un método rápido y más asequible que el RMN. Para los derivados de quitosano se calculó además el grado de sustitución (DS), es decir, el número de grupos que se introducen por cada unidad de monómero, mediante análisis elemental.

La obtención del peso molecular (Mw) se realizó mediante viscosimetría capilar. Los resultados obtenidos no son comparables con los intervalos proporcionados por el fabricante ya que factores como el disolvente o la técnica empleados son determinantes en el valor obtenido. Cabe destacar que se observó una disminución del peso molecular en los derivados sintetizados en el laboratorio que podría atribuirse a la ruptura de las cadenas de polímero durante la síntesis (Tabla 1).

Tabla 1: Caracterización de los quitosanos.

Muestra	Lote	Humedad (%)	Cenizas (%)	DDA (%)	DS	Mw (kDa)
Quitosano	04923JH	5,57	0,34	71,74	-	829,34
	10305DD	7,76	0,22	75,93	-	835,14
	07322TE	4,79	0,05	79,03	-	233,17
	05224JE	10,33	0,32	78,11	-	645,56
	07918TE	8,85	0,28	73,66	-	797,72
	04924LH	8,11	0,83	84,65	-	216,87
	MKBB4232	7,37	1,58	80,83	-	472,22
	06720AE	5,60	0,91	80,51	-	261,64
Carboximetilquitosano	302-190809-01	2,35	21,60	99,10	1,84	51,12
Hidroxipropilquitosano	-	19,13	46,08	97,20	1,74	118,67
Hidroxietilquitosano	-	15,98	34,74	95,80	0,37	190,54

1.3 ESTUDIOS DE COMPLEJACIÓN DEL QUITOSANO

La bibliografía describe que el quitosano es capaz de interactuar con los metales pesados. Sin embargo, el mecanismo por el que ocurre dicha interacción no ha sido completamente determinado y se proponen varias posibilidades como pueden ser la adsorción, la interacción electrostática o la complejación. La finalidad perseguida con los estudios preliminares electroquímicos fue determinar si la complejación era el principal mecanismo por el que el quitosano se une a los metales Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Mo(VI), Pb(II) y Zn(II). Estos metales se seleccionaron por varios motivos: en primer lugar, debido a su abundancia en materiales residuales dañinos para el medio ambiente, procedentes principalmente de la industria de la transformación y susceptibles de inmovilización en matrices de cemento. En segundo lugar, se espera que muestren distinto comportamiento químico frente al quitosano, de modo que se podría predecir la actuación del polímero frente a otros elementos químicos similares a los seleccionados. Para completar el estudio, se comprobó la influencia del peso molecular, grado de desacetilación y concentración del polímero en este proceso. Para ello se seleccionaron tres quitosanos comerciales con distinto grado de desacetilación y peso molecular (peso molecular bajo (LMW), 201 kDa; intermedio (MMW), 470 kDa y alto (HMW) 835 kDa).

La realización de los análisis electroquímicos exigió la puesta a punto de la técnica. Inicialmente, se seleccionó el tipo de medida en función de la capacidad del metal para amalgamarse en la gota de mercurio. Para aquellos metales que demostraron interactuar con el electrodo de Hg (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+}) la técnica utilizada fue voltamperometría de redisolución anódica (DPASV). Por el contrario, para los metales que no formaron amalgamas en el electrodo se recurrió a la voltamperometría de pulso catódica (DPV).

El disolvente empleado fue cuidadosamente seleccionado de modo que no mostrara una capacidad complejante que compitiera con la del ligando a evaluar. Si esto ocurriera, sería imposible determinar qué cantidad de metal está siendo complejada por el disolvente y cuál por el ligando. El tampón utilizado fue una mezcla de ácido acético y acetato a pH 4 ya que estudios previos habían demostrado que no interfería en la medida, garantizando además la permanencia de los metales en su forma iónica. Otra ventaja de este tampón es que a este pH se disminuye la protonación de los grupos amino observada a valores de pH inferiores. De este modo, los protones y los metales compiten en menor medida por los grupos amino libres y estos últimos están más disponibles para

la complejación del metal. Por último, al pH seleccionado se impide la precipitación tanto del quitosano como de los hidróxidos de los metales.

En general, se encontró que la concentración más adecuada para los estudios de voltamperometría era 0,5 μM de quitosano. A concentraciones menores la dilución era tan elevada que la complejación resultaba, en determinados casos, indetectable por la técnica. En disoluciones excesivamente concentradas se observó una saturación del electrodo y problemas de formación de adsorbatos que enmascaraban las medidas.

Antes de comenzar los estudios de complejación se comprobó si el complejo formado por el ligando y el metal seguía una cinética rápida o, por el contrario, era necesario esperar un tiempo determinado para que la complejación tuviera lugar. En todos los casos se comprobó que la formación del complejo era prácticamente instantánea. Una vez fijados todos los parámetros se procedió a la realización de los estudios voltamperométricos.

1.3.1 Estudio electroquímico de Pb, Cd y Zn

Los metales Pb, Cd y Zn presentaron un comportamiento electroquímico similar, formando amalgama en el electrodo de mercurio tras la aplicación del potencial adecuado. La realización de un barrido hacia potenciales más positivos permitió obtener el voltamperograma correspondiente para cada metal. Cabe destacar que el pico de redisolución del Zn en presencia de quitosano mostró, por un lado, una disminución notable en la intensidad comparada con el del ión libre y, por otro lado, un desplazamiento del pico a potenciales menos negativos. Este comportamiento puede atribuirse a una interacción fuerte entre el Zn y el ligando, de modo que la capacidad para interactuar con el electrodo disminuye respecto del estado libre.

La presencia de un cambio de pendiente en la representación de la corriente de pico frente a la concentración creciente añadida de metal confirmó la formación de complejo entre cada uno de los metales y el ligando. La primera porción lineal de la representación -de menor pendiente debido a que el metal está estabilizado por el ligando y por tanto se amalgama en menor medida al electrodo-, corresponde a las intensidades de pico del metal complejado y la segunda, de mayor pendiente, corresponde al metal libre. Los datos de estequiometría se obtuvieron a partir del punto en el que se cruzan las dos rectas. La experiencia se completó a tres concentraciones distintas de ligando para comprobar la influencia de la dilución en la complejación.

Para los metales Pb y Zn se observó que la capacidad complejante crecía al hacerlo el peso molecular del polímero, ya que hay un mayor número de grupos amino disponibles para interactuar con el metal. Por otro lado, se comprobó un aumento de la capacidad complejante en las disoluciones menos concentradas. Al aumentar la dilución disminuye la agregación del polímero en disolución y se rompen parte de los puentes de hidrógeno presentes en la estructura. Disminuyen, por tanto, los impedimentos estéricos, permitiendo al metal estabilizarse en las cavidades del polímero y favoreciendo la complejación. La inclusión del Zn demostró ser más favorable que la del Pb, probablemente debido a la diferencia de radio iónico entre ambos (0,74 Å para Zn y 1,20 Å para Pb) que hace que la complejación del Zn sea estéricamente más favorable. Estos resultados apuntan a un predominio de unión del metal dentro de la estructura tridimensional del polímero frente a una unión entre las distintas capas de polímero.

Aunque la estequiometría obtenida para los metales en ningún caso fue tipo 1:1, se decidió usar los algoritmos de Langmuir y Scatchard para intentar obtener alguna información adicional sobre la complejación. Al contrario de lo esperado, los complejos demostraron ajustarse bien a los algoritmos mencionados. Aunque no fue posible calcular las constantes de afinidad, se observó que la concentración efectiva de quitosano se incrementó al hacerlo la estequiometría del complejo, mostrando una tendencia lineal en ambos casos (Figura 1) y corroborando los resultados obtenidos. El algoritmo de Langmuir permite estimar la concentración efectiva del ligando en disolución si el complejo formado fuera tipo 1:1. Por ello, es lógico que si la estequiometría aumenta lo haga también la concentración efectiva. Por otro lado, los complejos cumplieron también el algoritmo de Scatchard de lo que se dedujo que existe un solo tipo de complejo entre el polímero y los metales.

Para el caso del Cd, los resultados obtenidos con los distintos quitosanos no ofrecen diferencias tan notables como en los casos anteriores, por lo que el peso molecular no tiene una influencia tan determinante en la complejación. En cuanto al efecto de la dilución, con concentraciones bajas de ligando las representaciones obtenidas para el metal en presencia de ligando y para el metal libre no ofrecen diferencias significativas, por lo que aparentemente el Cd²⁺ no estaría formando un complejo estable detectable en la escala de tiempos de la técnica.

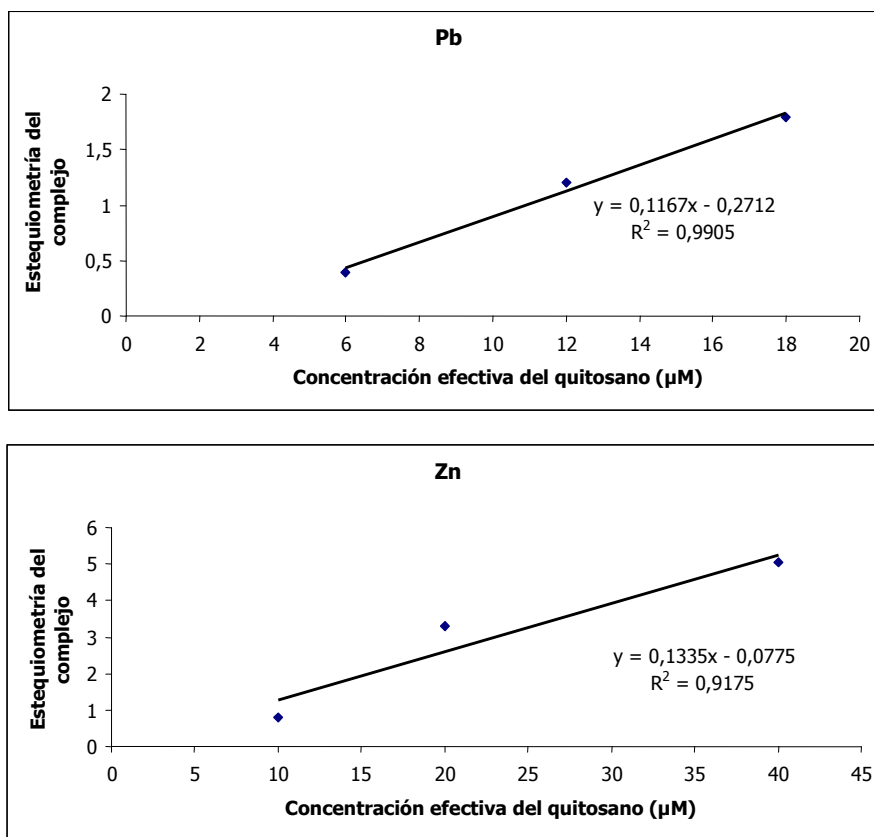


Figura 1: Relación entre la estequiometría del complejo y la concentración efectiva de ligando calculada mediante el algoritmo de Langmuir.

1.3.2 Estudio electroquímico de Cu

El estudio electroquímico del cobre conlleva varias dificultades añadidas como son su baja solubilidad en mercurio, la presencia de una pre-onda y la cercanía de este pico con el potencial de oxidación del Hg. En presencia de quitosano, el pico de Cu detectado se presentó más ancho y mostró un hombro, por lo que la corrección de la línea base fue esencial para realizar las correspondientes representaciones. Además, se tuvo que disminuir la concentración de quitosano en celda para evitar la saturación del electrodo.

El desplazamiento de pico del Cu en presencia de quitosano hacia potenciales más positivos (respecto al pico del metal libre) es un claro indicativo de que la complejación del metal tiene lugar. El comportamiento fue distinto al de los metales anteriores, ya que la complejación resultó independiente del peso molecular y del número de grupos acetilo de la cadena. Teniendo en cuenta la conformación del quitosano en disolución, se propuso que la retención del Cu tiene lugar principalmente en el espacio que existe entre las distintas capas de quitosano, de modo que tanto la longitud de las cadenas como el número de grupos amino apenas influyen en dicha retención.

1.3.3 Estudio electroquímico de Cr y Mo

El estudio de Cr se basó en las medidas de la intensidad de reducción directa del Cr en presencia de concentraciones crecientes de ligando. Se fijó la concentración de Cr ($3,5 \cdot 10^{-4}$ M) y se le realizaron adiciones de una disolución de quitosano $1 \mu\text{M}$.

Al ir adicionando quitosano, el potencial de pico se fue desplazando hacia potenciales más negativos y el fondo hacia valores más positivos, de modo que llegó un momento en que se solaparon y el pico emergió con el fondo. Este desplazamiento de pico es una manifestación de que existe complejación y la magnitud del desplazamiento está relacionada con la afinidad del metal por el quitosano.

Al representar la concentración de quitosano añadido frente al potencial del pico se obtuvieron dos pendientes diferenciadas, la primera propia del metal libre y la segunda, más pronunciada, correspondiente a la reducción del metal complejado con los distintos tipos de quitosano. El punto en el que la pendiente cambia fue distinto para los diferentes tipos de quitosanos, observándose que la fuerza con la que el quitosano retenía al metal era mayor cuanto mayor era el peso molecular del quitosano y, por ello, era necesaria menor cantidad de ligando para complejar efectivamente el metal.

El estudio del Mo conllevó algunas dificultades. En primer lugar, al pH de trabajo, el Mo puede encontrarse en varias formas químicas complicando la obtención de resultados. Además, al realizarse los barridos del Mo en estado libre, se detectó un valor basal de corriente elevado y las respuestas obtenidas de intensidad de pico frente a concentración del metal no fueron lineales. Esto puede adscribirse a la influencia la matriz, es decir, el acetato podría complejar parte del metal. Este efecto hace que no pueda calcularse la estequiometría del complejo polímero/metal, ya en la disolución hay dos ligandos (el acetato y el quitosano) que interaccionan efectivamente con el metal, siendo imposible concretar en qué medida la complejación observada se debe a cada uno.

Sin embargo, cuando el quitosano estuvo presente en la disolución, se observó que era el ligando más fuerte, desplazando al acetato. En este caso no se produjo desplazamiento del pico que hubiera sido un claro indicativo de complejación. No obstante, se observó que la intensidad del pico de Mo decrecía linealmente al aumentar la concentración de quitosano hasta llegar a un valor constante cuando todo el metal se encontraba complejado. Este decrecimiento resultó más pronunciado al aumentar el peso

molecular, es decir, a mayor longitud de cadena del polímero se observó mayor capacidad de complejación.

Dado que las aproximaciones electroquímicas empleadas para estos últimos metales fueron distintas a las de los metales anteriores, resulta imposible realizar una comparativa global entre los resultados de complejación obtenidos.

1.3.4 Consideraciones finales

Puede afirmarse que el quitosano compleja efectivamente a los metales Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Mo(VI), Pb(II) y Zn(II) (en la Figura 2 se muestran los voltamperogramas de los metales libres). En cuanto al tipo de unión, en todos los casos queda patente a través de las estequiometrías obtenidas que cada cadena de polímero es capaz de complejar varios átomos de metal. El modelo que más se asemeja a este tipo de unión es el *modelo puente* (Guibal, 2004) en el que el ión metálico se coordina con varios átomos de nitrógeno de una o varias cadenas de quitosano (*cf.* Figura 6 de la Introducción).

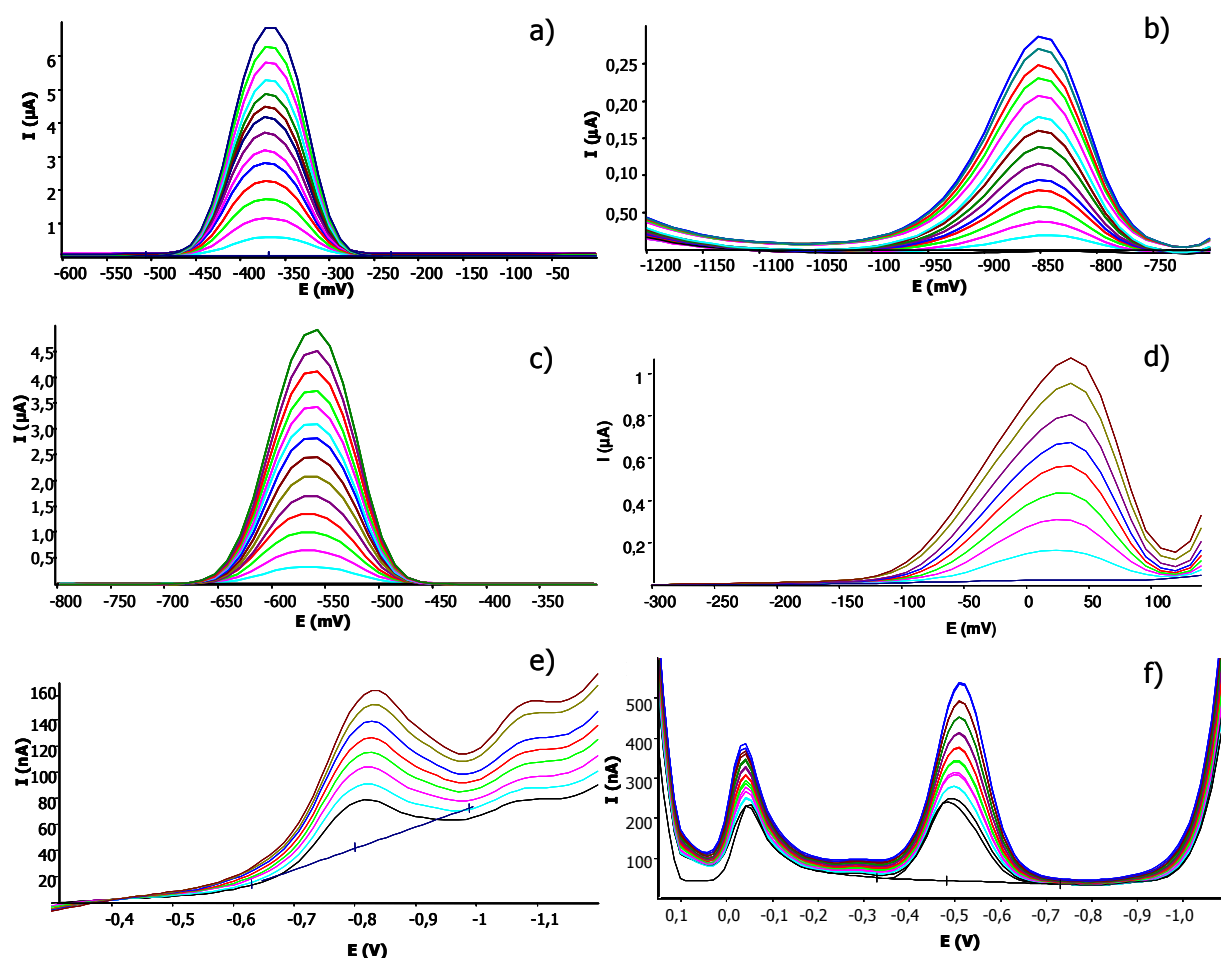


Figura 2: Voltamperogramas de los iones libres a) Pb, b) Zn, c) Cd, d) Cu, e) Cr y f) Mo.

1.4 ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO DE CARBOXIMETILQUITOSANO

Los estudios con metales se ampliaron al derivado carboximetilado del quitosano. Como se ha mencionado anteriormente, se seleccionó este polímero debido a su similitud con los derivados carboximetilados de las celulosas, muy empleados en morteros de cemento. Además, se escogió debido a su disponibilidad comercial, de modo que se aseguraba el control de la contaminación metálica ocurrida durante su síntesis. Este hecho es importante ya que las concentraciones de trabajo con las técnicas electroquímicas son muy bajas y cualquier contaminación tanto del material como de los reactivos puede influir determinantemente en los resultados. Finalmente, también se optó por este polímero debido a su solubilidad, ya que permitió el estudio de la complejación metálica en un rango de valores de pH alcalino inviable para el quitosano.

Los metales seleccionados para su estudio fueron los que mostraron los mejores resultados experimentales en presencia de quitosano, es decir, Pb y Zn. Debe tenerse en cuenta que en valores alcalinos de pH dichos metales no mantienen su forma catiónica sino que pueden estar presentes en la disolución varias especies, como hidróxidos y oxoaniones, modificando su comportamiento.

Se intentaron hacer estudios de complejación a pH 11 y 13, ya que es el rango de valores de pH que de las matrices de cemento. A estos valores, los picos obtenidos eran excesivamente anchos y estaban distorsionados. Además, el metal apenas se encontraba en su forma catiónica, de modo que la complejación se vio impedida por repulsiones electrostáticas entre los oxoaniones y el polímero cargado negativamente. Por este motivo, mediante el empleo de soluciones tampón, se realizaron los estudios a pH 7 y 8,25. Para obtener pH 7 se emplearon tampones de fosfato y acetato mientras que para pH 8,25 se empleó una solución de cloruro amónico/amoniaco. El tampón de fosfato no fue utilizado para Pb ya que precipita en este medio. Para el Zn, el fosfato mostró una complejación competitiva con el polímero. En el caso del tampón de cloruro amónico/amoniaco a pH 8,25 se observó que tan sólo una décima parte del metal estaba en su forma catiónica, de modo que se hicieron las correcciones necesarias para calcular la estequiometría del complejo teniendo en cuenta este factor.

Las curvas de valoración halladas para ambos metales en presencia del derivado a los distintos valores de pH mostraron un mismo perfil: una primera parte dominada por valores bajos de corriente seguida de un aumento considerable de la corriente de pico con valores similares a los obtenidos para el ión libre (Figura 3).

Tabla 2: Estequiometrías obtenidas para los complejos formados por CMCH y los metales Zn y Pb a diferentes valores de pH y disoluciones tampón (los datos corresponden a las unidades de metal retenidas por unidad de ligando).

Metal	pH	Tampón	CMCH (μM)			
			0,05	0,10	0,50	1,00
Zn	7,00	0,1 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$	-	7	3	3
	7,00	0,1 M HAc/NaAc	-	14	-	4
	8,25	0,1 M $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$	-	12	-	4
Pb	7,00	0,1 M HAc/NaAc	10	10	5	5
	8,25	0,1 M $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$	12	-	5	-

Se confirma que la complejación tiene lugar en los distintos tampones, ya que en un exceso de CMCH la formación del complejo con el metal dificulta que éste se amalgame en el electrodo obteniéndose valores bajos de corriente. Sin embargo, una vez que la capacidad complejante del CMCH se ha saturado, el metal en exceso se encuentra libre aumentando la corriente de pico.

La concentración del polímero parece tener un papel determinante en la complejación, tendencia similar a la hallada para el quitosano con estos mismos metales. Los estudios se hicieron a cuatro concentraciones del ligando y se observó que al aumentar la dilución del polímero lo hace su capacidad de complejación (Tabla 2).

Esto se debe a que las cadenas de CMCH tienen menor entrecruzamiento y permiten el acceso del metal a los grupos capaces de interactuar con él. El efecto de la concentración es muy interesante para la aplicación en morteros de cemento, ya que los polímeros se añaden como aditivos en dosis muy bajas (5% respecto del peso de cemento).

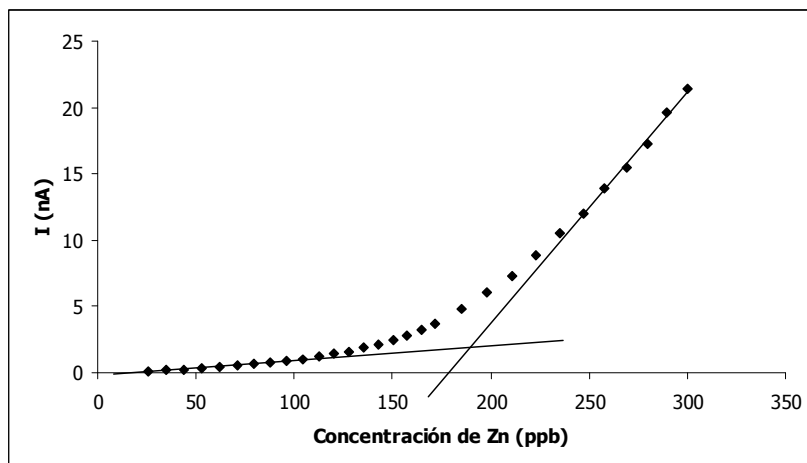


Figura 3: Curva de valoración de una disolución $1\mu\text{M}$ de CMCH con adiciones crecientes de Zn.

Para corroborar la existencia de la complejación se completaron estos resultados con estudios de dispersión de luz dinámica. La complejación implica un aumento del tamaño de partícula con el consiguiente descenso del coeficiente de difusión. En presencia de metal se detectó un aumento del radio de partícula medio de 0,126 a 1,107 nm y una disminución del coeficiente de difusión de $1,94 \cdot 10^{-5}$ a $2,22 \cdot 10^{-5}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, quedando confirmada la interacción (Figura 4).

La existencia de complejación a pH cercano a la neutralidad podría resultar útil para el tratamiento de aguas contaminadas con estos metales. Asimismo, estos resultados sugieren un potencial uso del CMCH como aditivo en cementos con valores de pH cercanos al neutro como, por ejemplo, los cementos de aluminato cálcico modificados con fosfatos.

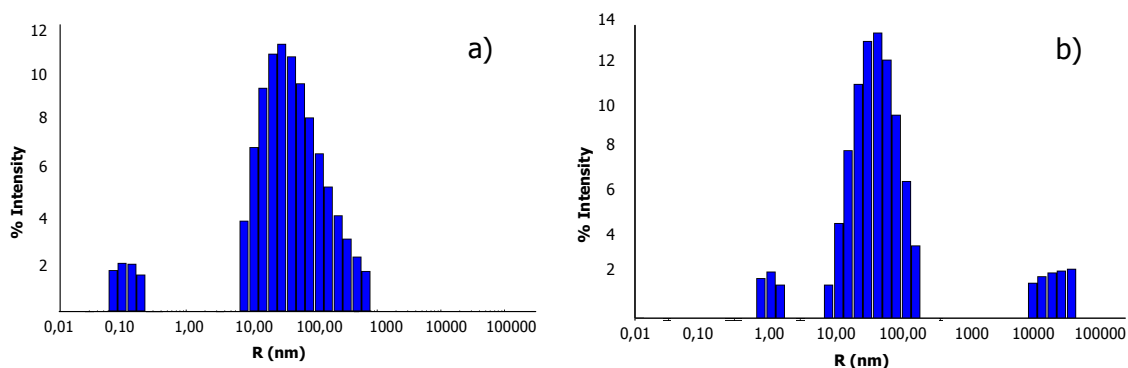


Figura 4: Medidas de dispersión de luz estática del carboximetilquitosano a) en ausencia y b) en presencia de Zn.

2 MORTEROS DE CEMENTO CON POLÍMERO

Una vez completados la caracterización y el comportamiento electroquímico con metales en disolución, se planteó el análisis del efecto provocado por los polímeros al ser incluidos como aditivos en morteros de cemento.

Cada polímero se añadió por separado para evaluar inequívocamente su efecto en el mortero. La adición se realizó en sólido y se ensayaron seis cantidades crecientes de polímero (entre 0,05 y 0,5% respecto al peso del cemento) para evaluar también la influencia de la dosis sobre las propiedades del mortero. Se decidió fijar el agua de amasado, de forma que todas las mezclas tuvieran la misma relación agua/cemento. De este modo se asegura que los cambios producidos en la reología o la trabajabilidad de mortero se deben únicamente al efecto del aditivo y no a la cantidad de agua añadida.

2.1 ESTADO FRESCO Y MECANISMOS PROPUESTOS

Se añadieron quitosanos de tres pesos moleculares crecientes y distintos DDA para evaluar la influencia de este parámetro en las propiedades del mortero y se determinaron las siguientes propiedades en estado fresco: la capacidad de retención de agua, la trabajabilidad y el escurrimiento medido en la mesa de sacudidas. Además, en cada caso se realizaron los estudios complementarios considerados necesarios en función de los datos obtenidos para elucidar los mecanismos de acción de los polímeros.

La adición de quitosano, según los datos de la mesa de sacudidas, produjo una disminución de la fluidez del mortero de cemento. Asimismo, se comprobó que este efecto se acentuaba al aumentar el peso molecular del aditivo. Cadenas de polímero más largas conllevan un aumento de la posibilidad de entrecruzamiento entre sí y, como consecuencia, de la viscosidad de la mezcla. Por otro lado, al pH fuertemente alcalino del mortero los grupos funcionales hidroxilo y amino del quitosano pasan a estar negativamente cargados en la forma O^- y NH^- . Un aumento en el grado de desacetilación incrementa también el número de grupos NH^- negativamente cargados y las repulsiones estéricas entre las cadenas del polímero, impidiendo el entrecruzamiento y, por tanto, disminuyendo la viscosidad.

Para confirmar estos resultados se realizaron estudios viscosimétricos, mostrando un comportamiento coincidente con el de los materiales pseudoplásticos. El quitosano de más alto peso molecular mostró una viscosidad aparente también mayor a bajas

velocidades de cizalla. Al aplicar mayor fuerza, la viscosidad aumentó debido a la ruptura de las uniones de las cadenas de polímero entre sí y con las partículas de cemento, permitiendo al polímero alinearse en la dirección del flujo (Yahia y Khayat, 2001).

De los quitosanos ensayados, el de mayor peso molecular presentó un menor DDA, por lo que su influencia en la viscosidad de la mezcla podría deberse a la suma de efectos que ambas propiedades producen. El grado de desacetilación se relacionó asimismo con los datos de retención de agua obtenidos. El polímero con mayor número de sustituyentes de carácter hidrofílico ($-\text{NH}_2$), fue capaz de vincular un mayor número de moléculas de agua dando lugar a valores mayores de retención de agua.

No se observaron cambios significativos en el periodo de trabajabilidad de los morteros aditivados con quitosano. Sin embargo, mediante la obtención de la curva conductimétrica de pastas de cemento se observó que la precipitación de la portlandita estaba influenciada por los quitosanos, retrasando la hidratación del cemento (*cf.* Figura 6 del Capítulo I).

Relacionando estos resultados con los obtenidos en estado fresco, se desechó la idea de que el quitosano captara las moléculas de agua y no las dejara accesibles para los fenómenos de hidratación del cemento, ya que los datos de retención de agua no fueron lo suficientemente elevados para justificar el retraso observado en la precipitación de la portlandita. Teniendo en cuenta la insolubilidad del quitosano en medio alcalino, el mecanismo de acción sugerido fue la adsorción del polímero en las partículas del cemento.

Para confirmar el mecanismo propuesto, se realizaron estudios de tamaño de partícula y potencial zeta. Para comprobar que estas dos técnicas podían relacionarse con la fluidez y consistencia del estado en fresco, se realizaron estos estudios comparativamente con un superplastificante. Es conocido que los superplastificantes aumentan la fluidez de los morteros reduciendo el grado de floculación del sistema (Mikanovic y Jolicoeur, 2008). Estos aditivos actúan adsorbiéndose en la superficie de las partículas de cemento, separándolas y liberando el agua atrapada. Se comprobó que, efectivamente, la fluidez de la mezcla aumentó en presencia del superplastificante y que un incremento de la dosis aumentaba la población de partículas de menor tamaño, disminuyendo las de mayor tamaño. Además, dado su carácter poli-aniónico, los valores de potencial zeta hallados fueron negativos (Plank y Hirsch, 2007). De este modo se comprobó que los resultados obtenidos mediante estas técnicas están íntimamente relacionados con el comportamiento reológico de los morteros.

La adición de quitosano al cemento mostró un desplazamiento de la distribución del tamaño de partícula hacia valores mayores e incluso la aparición de una nueva población (*cf.* Figura 5 del Capítulo I). Estos resultados confirman la existencia de interacción entre las cadenas de polímero y las partículas de cemento. El quitosano de menor peso molecular es el que menos influyó en la hidratación del cemento y la ausencia de modificación en el potencial zeta cuando este aditivo estaba presente sugiere que apenas existe adsorción en las partículas de cemento. Sin embargo, los datos de potencial zeta demostraron que esta adsorción sí tuvo lugar con la adición del quitosano de peso molecular intermedio. En el caso del quitosano con cadena más larga, el resultado fue distinto a los anteriores ya que el potencial pasó a tener signo positivo. Una posible explicación es que el polímero y las partículas de cemento fueran capaces de formar aglomerados con carga negativa, de modo que se rodean de una capa de contraiones (iones calcio) que dan lugar a una carga superficial resultante positiva, impidiendo que el agua penetre y retrasando así la hidratación de las partículas de cemento que forman el aglomerado. De este modo se explican la menor retención de agua, el aumento de la viscosidad y el papel como retardador del fraguado del quitosano con mayor peso molecular.

Los derivados no iónicos del quitosano (HECH y HPCH) provocaron pequeñas modificaciones en el estado fresco del mortero de cemento. La explicación a este comportamiento se buscó a partir de los datos de potencial zeta, cuyos valores apenas variaron en comparación con el mortero de referencia. Por ello se propuso que, debido a su naturaleza no iónica, los derivados HECH y HPCH no se encuentran cargados a pH alcalino y, como consecuencia, no interaccionan con el cemento. Al tratarse de polímeros de baja adsorción sobre el sustrato estos derivados apenas influyen en las propiedades del mortero.

El comportamiento de estos polímeros se vio influenciado por la dosis, especialmente en el caso del HECH, que mostró un punto de inflexión en sus propiedades a una dosis de 0,3% (*cf.* Figura 2 del Capítulo II). Por debajo de la cantidad indicada aumentó la viscosidad de la mezcla y la retención de agua, mientras que a valores superiores la viscosidad se redujo y la retención de agua disminuyó hasta valores próximos a los del mortero de referencia. Este comportamiento pudo relacionarse con la distribución del tamaño de partícula, ya que la formación de grandes aglomerados aumentó progresivamente hasta la adición de 0,3% del polímero, dosis a partir de la cual el porcentaje de aglomerados se redujo. Por tanto, puede decirse que la formación de

aglomerados entre el polímero y el cemento conlleva un aumento de la viscosidad de la mezcla y de la retención de agua (existe menor proporción moléculas de agua libres). Por otro lado, a dosis elevadas, aumenta la concentración del polímero y pueden aparecer repulsiones estéricas entre las cadenas, de modo que la formación de aglomerados está impedida y la plasticidad de la mezcla aumenta. Además, las moléculas de agua están más libres al no estar atrapadas dentro de los agregados y la retención de agua disminuye.

El último derivado analizado, CMCH, mostró un comportamiento muy diferente al resto, actuando como un potente modificador de las propiedades en estado fresco de morteros de cemento (Figura 5), aumentando la viscosidad de la mezcla y acortando el periodo de trabajabilidad. Estudios de TG-DTA mostraron además que la adición de CMCH en pastas de cemento inhibió marcadamente la hidratación de sus fases a lo largo de las primeras 24 horas.

La capacidad de este polímero para aumentar la viscosidad de los morteros incluso a bajas dosis llevó a realizar un estudio comparativo entre este aditivo y dos modificadores reológicos comerciales (hidroxipropilmetilcelulosa, HPMC, y un derivado de goma guar, HPG) cuyo mecanismo de acción está descrito en la bibliografía (Khayat, 1998). Estos aditivos actúan creando un gel a través de los grupos hidrofílicos, fijando el agua mediante enlaces de hidrógeno y permitiendo además que las cadenas se expandan. Esto hace que la viscosidad del mortero aumente, así como la retención de agua y el periodo de trabajabilidad. Los retenedores HPG y HPMC demostraron disminuir la fluidez del mortero en menor grado que el CMCH. Además, los resultados de retención de agua y, especialmente, de trabajabilidad, diferían mucho entre los modificadores reológicos comerciales y el derivado, quedando patente que el mecanismo de acción era completamente distinto (*cf.* Figura 4 del Capítulo II).

El carboximetil derivado del quitosano actuó como un eficaz acelerador del periodo de trabajabilidad, siendo el efecto mayor al aumentar la dosis. Estos resultados, junto a la retención de agua (incrementada respecto del mortero de referencia, pero sin llegar a los valores de los retenedores comerciales) llevaron a plantear un mecanismo de acción basado en la formación de aglomerados entre las partículas de cemento y el polímero.

Esta hipótesis se comprobó mediante los resultados de distribución de tamaño de partícula, donde apareció una nueva población a valores elevados de diámetro de partícula (correspondiente a los agregados) que además aumentó al hacerlo la dosis.

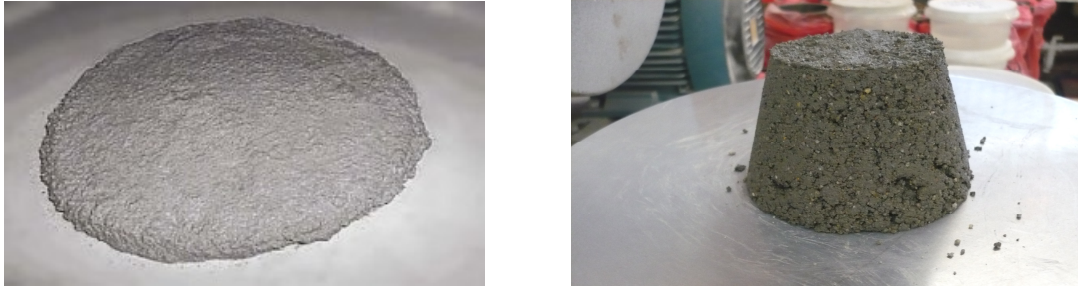


Figura 5: Comparación del mortero en fresco tras la prueba de la mesa de sacudidas para el mortero de referencia (izda.) y el mortero con CMCH (dcha.)

Las imágenes de TEM y microscopía óptica reforzaron esta teoría, ya que fue posible observar el efecto coagulante del polímero, llegando a formar, en determinadas zonas, una película que envolvía a las partículas (*cf.* Figura 8(d) del Capítulo II). Por otro lado, se obtuvieron datos de potencial zeta marcadamente negativos, cuyo valor absoluto aumentaba con la dosis (*cf.* Figura 5 del Capítulo II). Estos resultados pueden explicarse mediante el modelo de doble capa. Según este modelo, las partículas de cemento cuya carga es positiva (como la etringita) formarían una primera capa compacta de modo que el polímero cargado negativamente se uniría a la superficie de estas partículas a través de los grupos carboxilo, dando lugar a una segunda capa constituida principalmente por contraiones y obteniéndose una carga neta negativa.

El mecanismo de acción propuesto explica los resultados obtenidos, ya que la formación de aglomerados conlleva un incremento de la viscosidad, aumentando el grado de compactación del mortero y pudiendo acelerar el endurecido. Además, estos aglomerados reducen también la cantidad de agua libre, aumentando los valores en el ensayo de retención. Por último, esta interacción del polímero en las partículas de cemento explica el retraso la hidratación de las fases de cemento.

2.2 ESTADO ENDURECIDO

En las probetas de mortero endurecido se determinaron la resistencia mecánica a flexión y compresión y la porosidad de las muestras. Las probetas se realizaron con los tres quitosanos ensayados y con dos de los derivados: uno iónico, el carboximetilquitosano y otro no-iónico, el hidroxipropilquitosano. Las pruebas no se extendieron al hidroxietilquitosano ya que estudios previos no mostraron que este derivado presentara ninguna ventaja sobre el HPCH y, además, su método de obtención resultó menos eficaz.

La adición de quitosanos no produjo cambios significativos en las resistencias mecánicas respecto al mortero de referencia aunque las disminuyeron ligeramente (excepto el quitosano de mayor peso molecular, que las mantuvo). En los datos de distribución de tamaño de poro medidos (Figura 6) se observa que el perfil de porosimetría de los tres quitosanos y su diámetro crítico de poro (alrededor de $0,6 \mu\text{m}$) son también muy similares. Comparando con el perfil observado en el mortero de referencia, los morteros aditivados tienen una distribución de diámetros de poro más ancha pero de menor altura, es decir, surge mayor variedad de tamaño de poros en menor cantidad y por ello apenas influye en las propiedades del mortero endurecido. La aparición de una pequeña población de poros de diámetro de $6 \mu\text{m}$ es la causa de que el quitosano de peso molecular intermedio proporcione la menor de las resistencias a compresión determinadas. Puede concluirse que, aunque los quitosanos demostraron modificar la fluidez de los morteros, no influyen significativamente en la trabajabilidad y la resistencia mecánica. En cuanto al hidroxipropil derivado, éste mostró unas resistencias mecánicas y una distribución de diámetros de poro muy similares a las del quitosano de peso molecular intermedio.

La marcada reducción de la viscosidad y grado de compactación de los composites cemento/CMCH tuvo como resultado una disminución de las resistencias mecánicas del mortero endurecido que se acentuó al aumentar la dosis de polímero (llegando a ser una reducción del 60% en la dosificación más alta). Como consecuencia de las propiedades anteriormente indicadas del estado fresco, la cantidad de poros de gran tamaño (diámetros mayores de $2 \mu\text{m}$) en la probeta endurecida aumentó considerablemente. Lo mismo ocurrió para el d_{cr} , que se desplazó a valores de $1,6 \mu\text{m}$. Por tanto, las resistencias mecánicas se vieron notablemente perjudicadas.

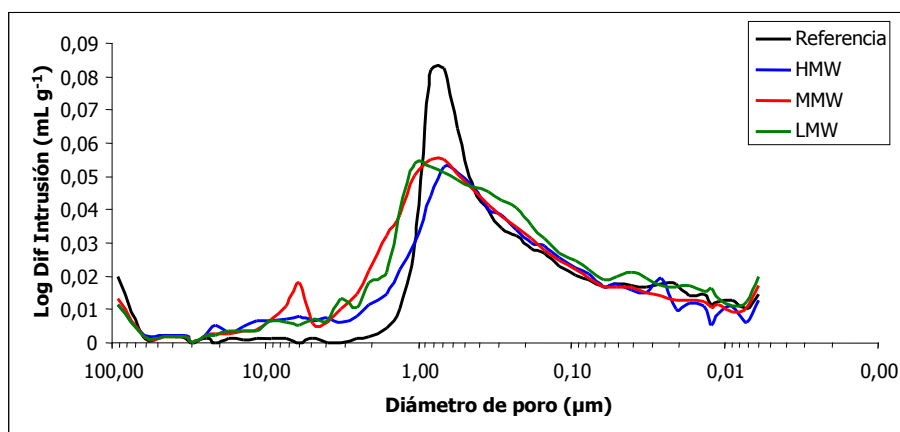


Figura 6: Distribución de diámetros de poro para el mortero de cemento (Referencia) y el mortero aditivado con quitosano de alto (HMW), intermedio (MMW) o bajo (LMW) peso molecular.

3 MORTEROS CON INCORPORACIÓN DE METALES

Se prepararon morteros cargados individualmente con los metales estudiados mediante técnicas electroquímicas (Cr, Pb y Zn) y se evaluó su influencia sobre las propiedades en estado fresco y endurecido de dichos morteros. También se valoró el efecto de los quitosanos y sus derivados en estos morteros con incorporación metálica.

Los elementos metálicos se seleccionaron por su descripción, junto a otros metales, como contaminantes metálicos prioritarios por la EPA (*Environmental Protection Agency*). Además, se utilizó como criterio de selección la particularmente elevada toxicidad del Cr(VI) y su forma química como oxoanión. Por su parte, se completó el listado de los elementos pesados elegidos para el estudio con Zn y Pb dado su carácter anfótero y la mayor complejación metálica exhibida en los estudios voltamperométricos.

3.1 ESTADO FRESCO

La incorporación de los metales disueltos en el agua de amasado tuvo diferente comportamiento. Se observó que la adición del Cr(VI) como cromato apenas cambió la consistencia de la mezcla, mientras que al añadir Pb el mortero tenía una apariencia más plástica. En el caso del Zn la influencia fue drástica, dando lugar a mezclas muy disgregadas y heterogéneas.

La fluidez del mortero se modificó ligeramente por la adición de Cr y Pb. En el caso del primero, se observó un aumento de la viscosidad del 9% respecto del mortero de referencia a diferencia del mortero contaminado con Pb que se mostró un 3% más fluido. Además, ninguno de estos metales influyó en la retención de agua del mortero. El cambio más significativo lo aportó el Zn, ya que la heterogeneidad de la mezcla resultante provocó su agrietamiento y disgregación durante los ensayos físicos, impidiendo obtener una medida fiable. Asimismo se incrementó la cantidad de agua retenida en el mortero y, como consecuencia de su escasa disponibilidad para la hidratación del cemento, los morteros obtenidos son muy heterogéneos.

La propiedad más influenciada por la adición de metales en estado fresco fue la trabajabilidad (*cfr.* Figura 4 del Capítulo III). La adición de Cr acortó el periodo de trabajabilidad en un 45% respecto del mortero de referencia. La bibliografía propone que el CrO_4^{2-} se adsorbe durante la hidratación en la matriz de C-S-H, acelerando la hidratación (Otomoso y col. 1998). El efecto mostrado por el Pb fue contrario y supuso un

retraso la hidratación del cemento del 20%. De hecho, las probetas con Pb preparadas para los ensayos en estado endurecido no pudieron desmoldarse durante la primera semana, confirmando estos resultados. Este comportamiento puede deberse a la precipitación de hidróxidos, sulfatos e hidroxisulfatos de Pb formando una membrana protectora alrededor de las partículas de cemento pasivando la superficie de los silicatos frente a la hidratación (Zhang y col., 2008). Por los mismos motivos anteriormente mencionados, no fue posible determinar el periodo de trabajabilidad en morteros con Zn, aunque la bibliografía propone que este metal retrasa la hidratación del cemento debido a la formación de un complejo hidratado de Zn (Todorovic y col., 2003).

Afortunadamente, los morteros preparados con los quitosanos amortiguaron el efecto producido por la adición de Cr y Pb, obteniéndose los parámetros característicos próximos al mortero de referencia, especialmente en la trabajabilidad. Por tanto, la adición de quitosano disminuye el periodo de trabajabilidad en morteros con Pb y la aumenta en morteros con Zn, siendo este efecto menor para el de peso molecular intermedio (*cfr.* Figura 6 Capítulo IV). El efecto igualador que estos aditivos causaron sobre estas propiedades en estado fresco resulta muy interesante para conseguir que los morteros puedan aplicarse a la eliminación de metales tóxicos sin que sus propiedades se vean comprometidas.

En el caso de los derivados de quitosano, la adición de HPCH y de CMCH alargó el periodo de trabajabilidad del Cr y disminuyó el del Pb respecto de los morteros sin polímero, aunque fue de menor impacto -comparativamente con los quitosanos- y sin alcanzar los valores aportados por el mortero de referencia. Cabe destacar que, en presencia de los metales, las características de aumento de viscosidad y disminución del periodo de trabajabilidad aportados por el CMCH al mortero son de menor envergadura (*cfr.* Figura 4 del Capítulo III). Esta atenuación puede deberse a que los iones cargados negativamente, como puede ser el Cr en forma de cromato o el Zn como zincato, compiten con el CMCH, también cargado negativamente, por la unión a la superficie de las partículas de cemento con carga positiva.

Esta teoría se confirmó mediante los datos de potencial zeta y tamaño de partícula. En presencia de Cr y Zn, los valores de potencial zeta fueron claramente más negativos que los del mortero de referencia, corroborando que los metales se encontraban en su forma aniónica. Al añadir cantidades crecientes de polímero, ambas disoluciones de metales y cemento siguieron la misma tendencia hacia valores negativos que la observada

para las pastas de cemento con CMCH exclusivamente. Además, en presencia de cualquiera de los metales, los resultados de tamaño de partícula mostraron una disminución de la cantidad de aglomerados de gran tamaño detectados en las soluciones de cemento con CMCH. Estos resultados concuerdan con los ya mencionados de potencial zeta, ya que los metales compiten con el polímero por grupos con carga positiva de la superficie de las partículas de cemento, impidiendo la interacción con el aditivo. Este bloqueo de los sitios de unión deriva en una disminución del grado de floculación producido por la unión de las partículas de cemento con el polímero.

3.2 ESTADO ENDURECIDO

La influencia de la presencia de metales pesados sobre las resistencias mecánicas de los morteros de cemento también fue estudiada. La adición de Cr, además de aportar una tonalidad amarillenta debido a la sal de partida (Figura 7), aumentó la resistencia a compresión en un 8%. Fernández Olmo y col. (2001) relacionaron este aumento en la resistencia con un crecimiento cristalino de la etringita facilitado por la presencia de Cr. En este estudio no pudo comprobarse esta afirmación, pero los datos de porosimetría (Figura 8(a)) apuntan a que este comportamiento podría deberse a la disminución en la población de poros de diámetro medio de 0,8 μm . El incremento en la resistencia a compresión fue mayor en el caso del Pb. Aunque los datos de porosimetría detectaron una pequeña población de poros de mayor tamaño, en general el perfil detectado muestra una distribución de poros más amplia con menor cantidad de poros y tendencia a tamaños más bajos. No se pudieron hallar datos de resistencia mecánica para los morteros preparados con Zn, ya que las probetas se desmenuzaron al intentar llevar a cabo los ensayos pertinentes debido a su bajo grado de compactación y su elevada porosidad.

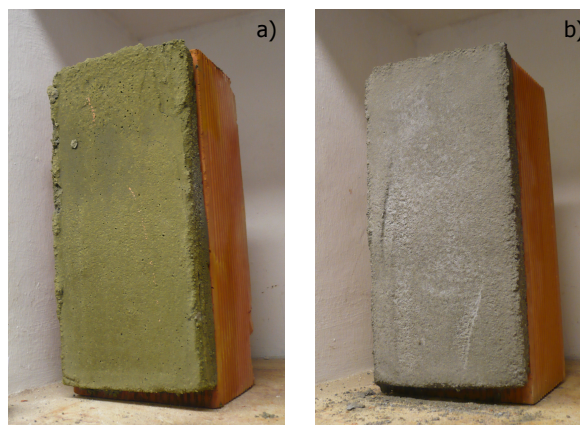


Figura 7: Comparativa de la tonalidad adquirida por el cemento en presencia de a) Cr y b) Pb.

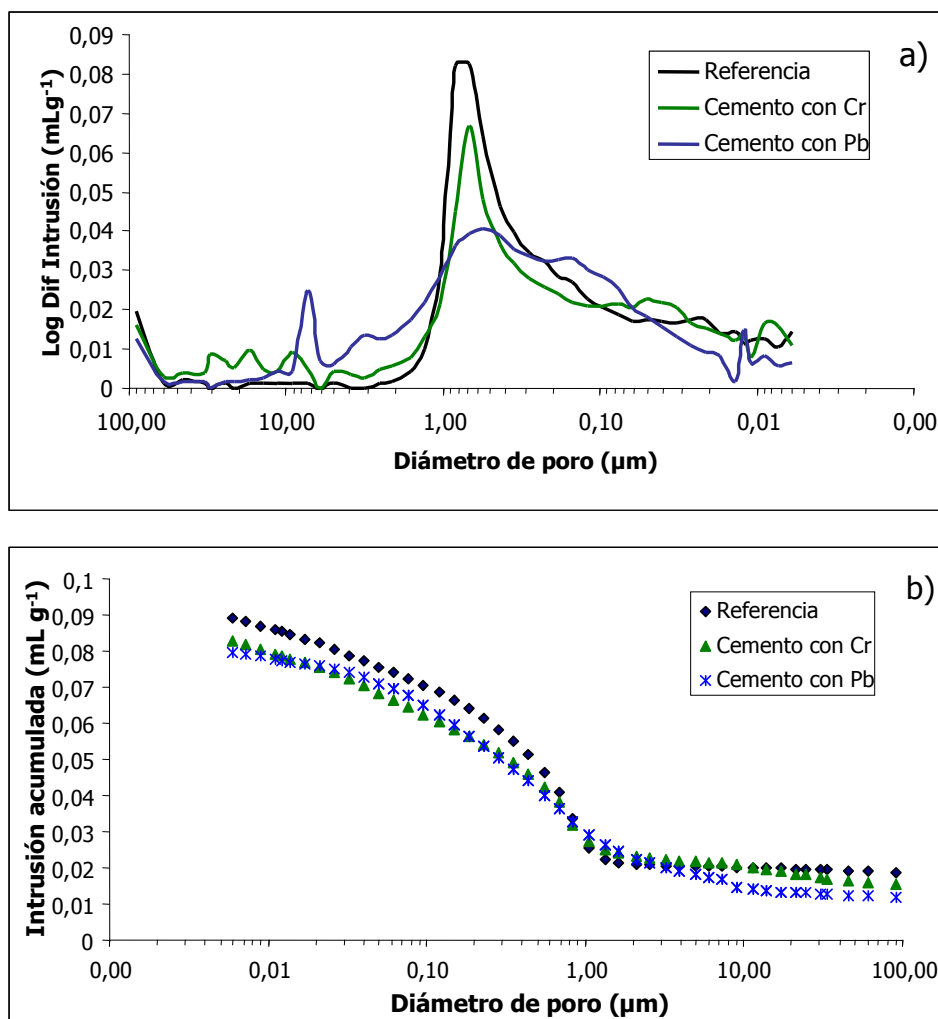


Figura 8: Representación de a) curva del logaritmo de la intrusión diferencial y b) curva de la intrusión acumulada para el mortero de referencia y morteros con incorporación de Cr y Pb.

La representación de la curva de porosidad acumulada confirmó estos resultados, obteniéndose el mayor valor de intrusión acumulada para el mortero de referencia (Figura 8(b)). Los diámetros críticos de poro obtenidos para este mortero y para el preparado con incorporación de Cr fueron muy similares (alrededor de 0,67 μm) mientras que tamaño de poro interconectado que más se repitió para el mortero que contenía Pb fue menor, con un valor cercano a 0,43 μm. En todos ellos, los diámetros entran dentro de los límites de los denominados poros capilares, por lo que su tamaño e interconexión influyen en la resistencia y permeabilidad del material. Así, el menor d_{cr} del mortero con Pb es determinante en la mayor resistencia a compresión medida.

Los morteros preparados con adición de quitosano redujeron la resistencia a compresión obtenida con la adición de Cr hasta valores cercanos a los del mortero de referencia, destacando el quitosano de mayor peso molecular. Estos valores de resistencia se vieron reflejados en la porosidad del material, ya que la distribución de poros obtenida

con este quitosano fue análoga a la del mortero de referencia (*cf.* Figura 8(a) del Capítulo IV). Para los otros dos polímeros ensayados la porosidad observada fue algo menor y, como consecuencia, las resistencias mecánicas se incrementaron.

Al igual que en el mortero sin aditivar, la presencia de Pb en las probetas de ensayo aditivadas con quitosano dio lugar a un aumento de la resistencia mecánica y un desplazamiento de la distribución de diámetro de poro y del diámetro crítico hacia tamaños menores. Los morteros con quitosano de bajo peso molecular presentaron mayor cantidad total de poros y, como consecuencia, la resistencia mecánica disminuyó respecto a la obtenida con los otros quitosanos.

Por otro lado, la adición de quitosano a los morteros preparados con Zn provocó una notable disminución de la cantidad de poros y del diámetro crítico de las muestras, mejorando considerablemente la resistencia a compresión de los morteros respecto aquellos preparados sin polímero. Además, la resistencia se incrementó al hacerlo el peso molecular del quitosano. En este sentido, la adición de estos polímeros tiene un efecto beneficioso en los morteros de cemento con Zn, mejorando considerablemente su resistencia mecánica.

En cuanto a los derivados, la adición de HPCH en morteros con Cr produjo una disminución de la resistencia a compresión, consecuencia del incremento del d_{cr} y del número de poros de 1 μm de diámetro. El carboximetil derivado dio lugar a valores similares al mortero de referencia. Esto quiere decir que el CMCH, por un lado, disminuye las resistencias del mortero respecto al preparado sin polímero pero, por otro lado, implica que la adición de Cr aumenta las relativamente bajas resistencias mecánicas obtenidas al aditivar el mortero con CMCH. Es decir, la adición de Cr no sólo no empeoraría las propiedades mecánicas de los morteros con CMCH como aditivo, sino que actúa en su beneficio. Esto mismo ocurre para la adición de Pb. Finalmente, al igual que en el caso de los quitosanos, respecto al mortero sin polímero, ambos derivados redujeron la resistencia mecánica de las muestras con Pb aunque aumentaron la de los morteros preparados con Zn.

En general, puede afirmarse que la adición de quitosanos y sus derivados influyó de una forma más acentuada en los morteros de cemento con Zn, mejorando las resistencias mecánicas y reduciendo la cantidad de poros en el estado endurecido (*cf.* Figuras 7 y 8(c) del Capítulo IV). En la Tabla 3 se presentan a modo de resumen las resistencias mecánicas obtenidas en este estudio.

Tabla 3: Datos experimentales de resistencias mecánicas de los morteros estudiados.

		Resistencia a flexión (N·mm²)	Resistencia a compresión (N·mm²)
	REFERENCIA	6,6	26,7
Cr	CEM	6,6	28,8
	LMW	6,1	27,0
	MMW	5,7	28,2
	HMW	5,4	25,9
	CMCH	5,4	26,0
	HPCH	5,4	22,6
Pb	CEM	7,3	34,1
	LMW	6,8	29,0
	MMW	8,0	34,8
	HMW	7,4	33,4
	CMCH	6,7	30,3
	HPCH	7,4	31,8
Zn	CEM	—	—
	LMW	2,4	6,9
	MMW	3,3	15,1
	HMW	4,1	16,1
	CMCH	2,4	7,1
	HPCH	2,4	8,7

4 ESTUDIOS DE LIXIVIACIÓN METÁLICA EN MORTEROS DE CEMENTO

Las probetas de mortero endurecido se sometieron a un test de lixiviación semi-dinámico para evaluar el grado de retención de los metales Cr, Pb y Zn en presencia de los quitosanos y sus derivados. A partir de la medida de la concentración de metal presente en la disolución de lixiviado puede determinarse la cantidad de metal que se ha retenido en el mortero y, por tanto, la eficacia de la inmovilización. Además, mediante este test, es posible determinar los principales mecanismos responsables de la lixiviación.

La medida del pH y de la conductividad de las fracciones obtenidas ofrece información sobre la solidificación/estabilización de los metales. Por un lado, el pH tiene una gran influencia en la fijación, especiación y lixiviación en la matriz de cemento (Van der Sloot, 2002). Por otro lado, el desplazamiento de la conductividad hacia valores más elevados es indicativo de la migración de las especies iónicas del mortero sólido a la fracción líquida recogida (Malviya y Chaudhary, 2006). Los valores de pH y conductividad obtenidos en las distintas fracciones mostraron el mismo perfil independientemente del metal y del polímero añadido al mortero (Figura 9).

En el caso del pH, los valores iniciales fueron de aproximadamente 10 debido al carácter fuertemente alcalino de la matriz cementicia. El valor máximo de pH se alcanzó en la cuarta fracción, esto es, cuatro días después del comienzo del test. A continuación, dicho valor fue decreciendo -más o menos progresivamente según el metal presente en el cemento- hasta alcanzar un valor constante de aproximadamente 9.

Teniendo en cuenta los valores obtenidos, puede obtenerse una idea general de la capacidad de lixiviación de los metales a estudio. Van der Sloot (2002) observó que a estos valores la especie aniónica CrO_4^{2-} muestra un máximo de lixiviación, de modo que se espera que dicha especie quede menos retenida en la matriz de cemento. Por otro lado, a este pH alcalino, Pb y Zn precipitan en forma de hidróxidos que se incorporan en el silicato cálcico formado durante la hidratación del cemento, reteniéndose de forma más eficaz en la matriz de cemento.

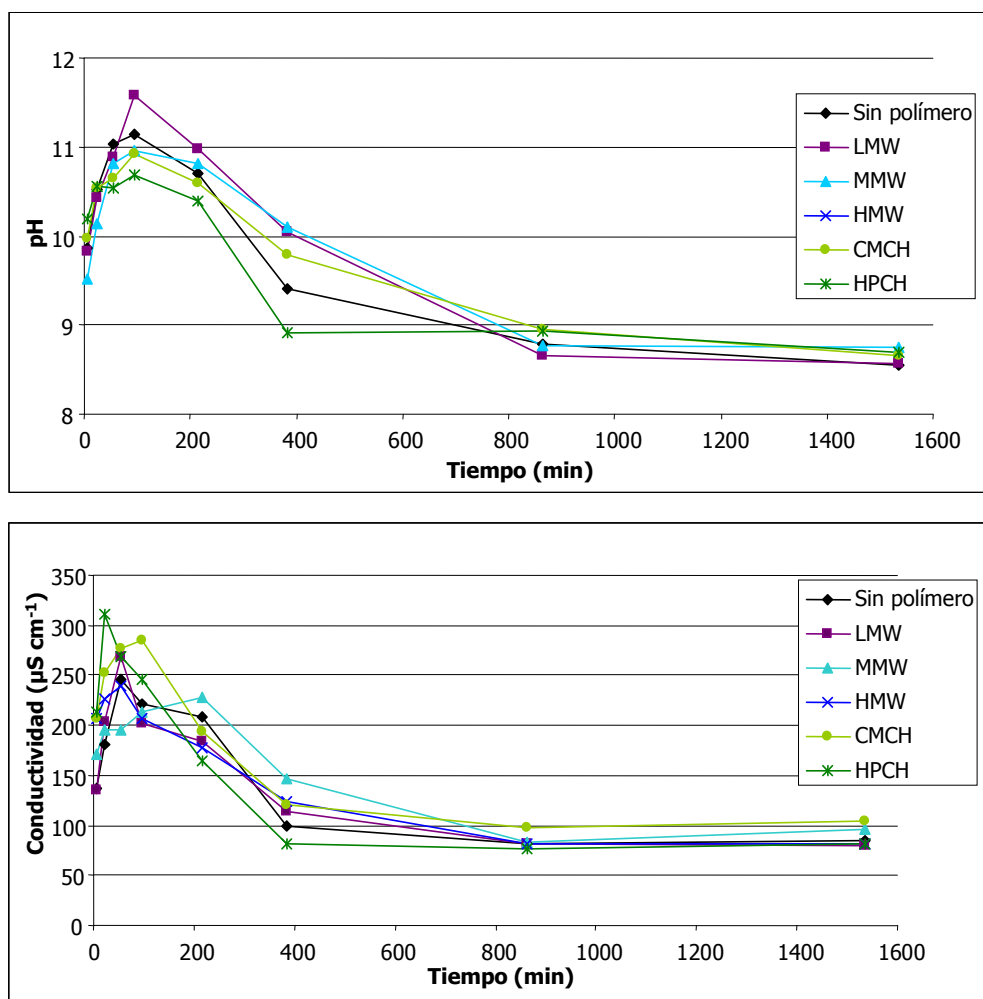


Figura 9: Perfiles de pH y conductividad obtenidos en las lixiviaciones (ejemplo del Cr).

Los valores de conductividad están estrechamente relacionados con la cantidad de iones en disolución y, por tanto, con la eficacia de la retención. Los perfiles de conductividad obtenidos siguieron la misma tendencia que los observados para el pH y fueron muy similares entre sí. Por ello, puede predecirse que la eficacia de la retención de los iones metálicos apenas varía con la adición de quitosanos, exceptuando la retención de Zn en morteros aditivados con HPCH y en aquellos con el quitosano de menor peso molecular. En el primer caso, se obtuvieron valores más elevados de conductividad, lo que implica mayor cantidad de iones disueltos y menor eficacia de la retención. En cambio, los valores de conductividad con el quitosano de menor peso molecular fueron inferiores a los obtenidos en el resto, especialmente en las primeras fracciones, lo que apunta a una mejora de la retención de Zn en presencia de este quitosano.

En todos los casos, la inmovilización de los metales en la matriz de cemento resultó eficaz, obteniéndose retenciones del 99,6% y 99,9% para Pb y Zn respectivamente,

siendo algo menor para Cr (aproximadamente 75%). La adición de Cr en forma de CrO_4^{2-} justifica este resultado, ya que las matrices cementicias muestran, en general, menor tolerancia por los oxoaniones. Por otro lado, a partir de las ecuaciones correspondientes se clasificaron los metales según su movilidad. Pb y Zn demostraron ser iones de baja movilidad; sin embargo, el resultado obtenido califica al Cr en el límite entre las denominadas baja y media movilidad, en consonancia con la menor retención total obtenida para este metal.

El 80% del Cr añadido al mortero se lixivió durante las 3 primeras fracciones, es decir, tras haber transcurrido 2,25 días, independientemente de la adición o no de polímero. En esta primera etapa, la difusión fue el principal mecanismo de lixiviación, mientras en las etapas posteriores predominaron los procesos de depleción (este último fenómeno se observa, en general, cuando la mayor parte del metal ya se ha lixiviado) (Tabla 4). La adición de quitosanos proporcionó niveles de metal lixiviado ligeramente superiores al mortero de referencia sin aditar. Esto se debe probablemente a que el polímero, como se ha mencionado anteriormente, interacciona con parte de las partículas de cemento compitiendo así con el metal por los sitios de unión de la matriz cementicia y provocando una menor disponibilidad para la retención metálica.

Tabla 4: Mecanismos que determinan la lixiviación en las diferentes etapas. DIF corresponde a difusión, DEPL a depleción, DIS a disolución y DIF RET a una difusión retardada.

Cr						
Etapas	Cemento	LMW	MMW	HMW	HPCH	CMCH
1-4	DIF	DIF	DIF	DIF	DIF	DIF
2-5	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL
3-6	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL
4-7	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL
5-8	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL

Pb						
Etapas	Cemento	LMW	MMW	HMW	HPCH	CMCH
1-4	DIF	DIF	DIF RET	DIF	DIF	DIF
2-5	DEPL	DIF	DIF	DIF	DEPL	DIF
3-6	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL
4-7	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL
5-8	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL

Zn						
Etapas	Cemento	LMW	MMW	HMW	HPCH	CMCH
1-4	DIF RET	DIF RET	DIF RET	DIF RET	DIF RET	DIF RET
2-5	DIS	DIS	DIS	DIS	DIS	DIF
3-6	DIF	DIF	DIF	DIF	DIF	DIF
4-7	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL
5-8	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL	DEPL

Asimismo, se confirma que los polímeros no forman complejos con los metales en la matriz cementicia, debido a que a este pH alcalino la mayoría de los quitosanos son insolubles y sólo un pequeño porcentaje de los metales está bajo su forma catiónica, dificultando por tanto la interacción entre ambos. En el caso del CMCH, la solubilidad no es un impedimento pero los grupos funcionales reactivos del polímero se encuentran principalmente unidos a las partículas de cemento cargadas positivamente de modo que la complejación metálica se ve claramente dificultada.

La retención del Pb en la matriz de cemento fue mayor que para el Cr y su lixiviación se prolongó hasta el día 9. En este caso, la adición del quitosano de menor peso molecular indujo un aumento de la cantidad de poros y como consecuencia, una mayor lixiviación del elemento pesado. La interacción entre el resto de los polímeros ensayados y las partículas de cemento se considera la principal causa de la obtención de valores de lixiviación más altos respecto al mortero de referencia. Se detectaron dos mecanismos de lixiviación: las primeras etapas estuvieron dominadas por difusión mientras que el resto estuvieron controladas por depleción. La adición de quitosanos hizo que el periodo de difusión se prolongara en el tiempo respecto del mortero de referencia, posiblemente porque la cantidad de metal lixiviado fue mayor y, por tanto, tardó más en eliminarse.

El Zn es el metal ensayado que mostró una retención más eficaz a pesar de la mayor cantidad de poros en las probetas. El motivo apunta al hecho de que la fijación del Zn es principalmente química y ocurre a través del componente tricálcico del cemento (Malviya y Chaudhary, 2006). La lixiviación en este metal se muestra más paulatina, prolongándose en el tiempo hasta el día 16 (5ª fracción). Como consecuencia, la primera etapa de lixiviación ocurre mediante difusión retardada, seguida por mecanismos de disolución y difusión. Finalmente, al igual que en el resto de metales, las últimas etapas, ya sin apenas metal en disolución, están definidas por mecanismos de depleción. Destaca la adición del quitosano de menor peso molecular que mejoró la retención de Zn reduciendo su concentración en un 24% al cabo de 64 días (*cf.* Figura 9 capítulo IV).

En cuanto a los derivados de quitosano, mostraron una influencia muy similar a la de los quitosanos nativos, aumentando la concentración final de metal en los lixiviados respecto al mortero sin aditivo. En el caso del Cr este efecto se incrementó, probablemente debido a la mayor porosidad de estas muestras que permitió que el agua las atravesara con más facilidad provocando que el Cr, retenido con menor eficacia por el cemento, pasara a la disolución más fácilmente.

A raíz de los resultados del test de lixiviación puede concluirse que la adición de quitosano y derivados, si bien modificó las propiedades reológicas y mecánicas de los morteros de cemento, no influyó positivamente en la lixiviación de los metales. Por ello, se probó la incorporación del polímero previamente disuelto en el agua de amasado en presencia de la carga metálica, favoreciéndose así la posible formación del complejo. De los quitosanos estudiados se seleccionó uno de ellos, el CMCH, por diversos motivos. En primer lugar, fue el polímero de mayor influencia en las propiedades reológicas del mortero, especialmente en la trabajabilidad. En segundo lugar, su solubilidad en medio alcalino permite que se mantenga en disolución al entrar en contacto con la matriz de cemento altamente básica. Finalmente, se realizaron los estudios voltamperométricos de este metal a pH 7 y 8,25 concluyendo que la complejación con Pb y Zn era efectiva. Por este mismo motivo, estos fueron los metales utilizados en este estudio. Las disoluciones de polímero y metal se llevaron a cabo a los valores de pH indicados, dejando en agitación durante 24 para favorecer la disolución de polímero y la formación del complejo.

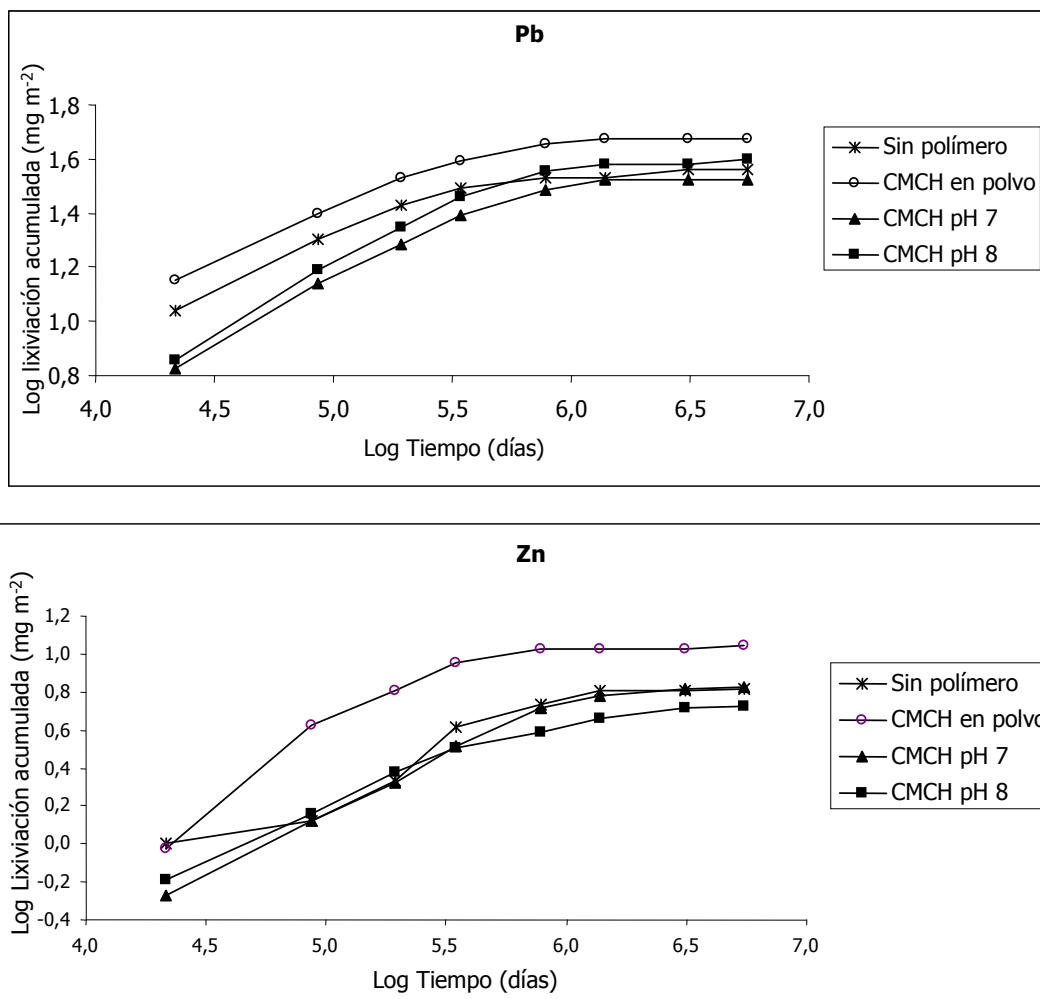


Figura 10: Representación logarítmica de la lixiviación acumulada de Pb y Zn frente al tiempo.

El estudio demostró que la cantidad de ambos metales en los lixiviados disminuyó respecto a las muestras preparadas sin complejación previa (Figura 10). Para el caso del Pb, los morteros preparados con el complejo a pH 7 proporcionaron una reducción del metal en el lixiviado del 10% aproximadamente (respecto al mortero de referencia), dejando patente la efectividad de la formación de complejo. En el caso de las muestras con la disolución a pH 8,25, aunque inicialmente el metal estuvo más retenido en la matriz, al cabo de 64 días la lixiviación fue superior a la del mortero sin polímero. Por otro lado, para el complejo de CMCH y Zn formado a pH 7, los resultados fueron muy similares al mortero de referencia. Sin embargo, a pH 8, la cesión del Zn a la disolución de lixiviación al cabo de 64 días disminuyó en un 18,5% (respecto del mortero de referencia), dejando patente la mejora en la solidificación/estabilización del Zn.

Las diferencias observadas para ambos metales en función del pH al que tuvo lugar la complejación pueden deberse a dos causas: el grado de ionización del grupo carboxilo del polímero y la concentración relativa de las especies. En primer lugar, a mayor pH los grupos funcionales del polímero están más ionizados y, por tanto, su capacidad de complejación es mayor. En segundo lugar, el pH determina las especies químicas presentes en disolución. En el caso del Zn, a pH 7 la mayoría de Zn está en su forma catiónica, mientras que a pH 8,25 una pequeña parte del Zn está en forma de $Zn(OH)^+$ y $Zn(OH)_2$ que no pueden ser complejados por el grupo carboxilo (Yousuf y col., 1995). Para este metal el factor determinante es el grado de ionización del grupo carboxilo, por lo que la retención es mejor a mayor pH. En cambio, la precipitación del Pb en forma de hidróxido a valores de pH superiores a 7 hace que la concentración efectiva de Pb^{2+} disminuya muy por debajo de la disponibilidad de Zn^{2+} a ese pH, siendo limitante para la complejación. Por ello, aunque a pH 8,25 haya más grupos funcionales disponibles, existe una menor población de Pb en forma catiónica por lo que la complejación es menor. Como consecuencia, disminuye también la retención de Pb en la matriz de cemento.

BIBLIOGRAFÍA

Fernández Olmo I., Chacón E., Irabien A. Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement. *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 1213-1219.

Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology* 38 (2004) 43-74.

Khayat K. H., Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials: an overview. *Cement and Concrete Composites* 20 (1998) 171-188.

Liu H., Li H., Cheng W., Yang Y., Zhu M., Chou C. Novel injectable calcium phosphate/chitosan composites for bone substitute materials. *Acta Biomaterialia* 2 (2006) 577-565.

Malviya R., Chaudhary R. Evaluation of leaching characteristics and environmental compatibility of solidified/stabilized industrial waste. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 8 (2006) 78-87.

Mikanovic N., Jolicoeur C. Influence of superplasticizers on the reology and stability of limestone and cement pastes. *Cement and Concrete Research* 28 (2008) 907-919.

Mishra P. C., Singh V. K., Narang K. K., Singh N. K. Effect of carboxymethyl-cellulose on the properties of cement. *Materials Science and Engineering* 357 (2006) 13-19.

Muzzarelli R., Muzzarelli R. A. A. Natural and artificial chitosan-inorganic composites. *Journal of Inorganic Biochemistry* 92 (2002) 89-94.

Otomoso O. E., Ivey D. G. Effect of hexavalent chromium in tricalcium silicate. *Journal of Material Science* 33 (1998) 507-513.

Pan Z. H., Cai H. P., Jiang P. P., Fan Q. Y. Properties of a calcium phosphate cement synergistically reinforced by chitosan fiber and gelatine. *Journal of Polymer Research* 13 (4) (2006) 323-327.

Pastor de Abram, A. Quitina y Quitosano: Obtención, caracterización y aplicaciones. Pontificia Universidad Católica del Perú/Fondo Editorial (1º Edición), Perú (2004).

- Plank J., Hirsch C. Impact of zeta potencial of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 537-542.
- Pourchez J., Govin A., Grosseau P., Guyonnet R., Guilhot B., Vallee F. HPMC and HEMC influence on cement hydration. *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 288-294.
- Todorovic J., Ecke H., Lagerkvist A. Solidification with water as a treatment method for air pollution control residue. *Waste Management* 23 (2003) 621-629.
- Tonoli M. S., Leal C. V., Zavaglia C. A., Beppu M. M. Development and characterization of β -tricalcium phosphate cements containing chitosan. *Key Engineering Materials* 309-311 (2006) 845-848.
- Trimukhe K. D., Varma A. J. Complexation of heavy metals by crosslinked chitin and its deacetylated derivatives. *Carbohydrate Polymers* 5 (2008) 66-73.
- Van der Sloot H. A. Characterization of the leaching behaviour of concrete mortars and of cement-stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment. *Waste Management* 22 (2002) 181-186.
- Yahia A., Khayat K. H. Analytical models for estimating yield stress of high-performance pseudoplastic grout. *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 731-738.
- Yousuf M., Mollah A., Vempati R. K., Lin T. C., Cocke D. L. The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems. *Waste Management* 15 (1995) 137-148.
- Zhang L., Catalan J. J., Larsen A. C., Kinrade S. D. Effects of sucrose and sorbitol on cement-based stabilization/solidification of toxic metal waste. *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 490-498.

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación se extraen las siguientes conclusiones:

1. El estudio electroquímico revela que el quitosano es un ligando efectivo para los metales Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Mo(VI), Pb(II) y Zn(II). Puede afirmarse que la complejación es el mecanismo principal de retención para todos los elementos metálicos estudiados en un medio tamponado de ácido acético/acetato a pH 4.
2. El peso molecular y la concentración del quitosano influyen determinantemente en la capacidad de complejación de Pb, Zn, Cr y Mo, incrementando su retención con la longitud de las cadenas y la dilución. Se propone un mecanismo de unión dentro de la estructura tridimensional de la cadena del polímero para estos metales pesados. Sin embargo, para explicar la interacción con Cd y Cu, se sugiere una unión en el espacio formado entre las capas de los polímeros, dado que su comportamiento es prácticamente independiente de la longitud de la cadena y la concentración del polímero.
3. Los estudios voltamperométricos y de dispersión de luz del derivado carboximetilquitosano a valores de pH 7 y 8,25 mostraron su capacidad para complejar los metales Pb y Zn en ambos medios. Por el contrario, la baja proporción de metal presente en su forma catiónica dificulta la complejación al pH alcalino de las matrices cementicias, de modo que el principal mecanismo de retención metálica es la interacción con las partículas de cemento.
4. El quitosano ha demostrado su capacidad como modificador del comportamiento reológico de los materiales con base cemento. Añadido como aditivo incrementa la viscosidad del mortero, observándose un mayor efecto con la longitud de sus cadenas y, consecuentemente, la probabilidad de entrecruzamiento. Asimismo, las medidas conductimétricas muestran una clara demora en la precipitación de la portlandita, sugiriendo un papel retardador con una prolongación en el tiempo de fraguado en presencia del polímero.
5. La naturaleza del grupo sustituido en los derivados de quitosano determina el comportamiento de dicho polímero en el mortero de cemento. Los derivados HECH y HPCH ejercen una leve influencia en las propiedades del estado fresco

debido a su carácter no-iónico que impide su interacción con las partículas cargadas de cemento. Los cambios introducidos por estos polímeros muestran un comportamiento dosis-dependiente, especialmente en el hidroxietil derivado. A dosis bajas, el HECH aumenta la viscosidad de la muestra debido a la formación de agregados entre el polímero y las partículas de cemento, mientras que a dosis elevadas desempeña un efecto plastificante relacionado con las repulsiones estéricas entre las cadenas de polímero que dificultan la formación de los agregados.

6. La adición de CMCH altera significativamente las propiedades del estado fresco del mortero, reduciendo marcadamente la fluidez de la mezcla -incluso a dosis bajas-, acortando el periodo de trabajabilidad y retrasando la hidratación de las partículas de cemento. Como consecuencia directa, surge un aumento del número de poros de gran tamaño en el mortero endurecido en detrimento de sus resistencias mecánicas. A raíz de los resultados de potencial zeta, tamaño de partícula y microscopía, se propone un mecanismo de acción basado en la formación de aglomerados entre los grupos carboxilo cargados negativamente del polímero, que funcionan como grupos de anclaje, y las partículas con carga superficial positiva del cemento.
7. La incorporación de los metales Cr, Pb y Zn en los morteros de cemento afecta drásticamente a sus propiedades en estado fresco y endurecido. El Cr eleva la viscosidad de la mezcla y abrevia el periodo de trabajabilidad, mientras que el Pb fluidifica la mezcla, dilata el periodo de trabajabilidad e incrementa las resistencias mecánicas. Los morteros preparados con Zn adquieren una consistencia disgregada y heterogénea, dificultando el manejo y estudio del mortero.
8. La adición de quitosanos amortigua el impacto ocasionado por los metales pesados, especialmente en el tiempo de fraguado. En estado endurecido, el papel desempeñado por los polímeros ha demostrado ser particularmente destacado en morteros con incorporación de Zn, mejorando visiblemente sus resistencias mecánicas y disminuyendo la cantidad de poros.
9. Los elementos metálicos estudiados dificultan la acción del CMCH como modificador de las propiedades en estado fresco de los morteros. A pesar de ello, este polímero atenúa (en menor medida que el quitosano nativo) los efectos

provocados por los metales. Los resultados experimentales conducen a proponer un mecanismo en el que los grupos funcionales del polímero compiten con las diferentes especies cargadas negativamente de los metales pesados en la unión a las superficies con carga positiva de las partículas de cemento.

10. Los perfiles de lixiviación metálica de morteros de cemento en presencia o ausencia de aditivos poliméricos son semejantes. Por ello, el quitosano y sus derivados han demostrado su utilidad para compensar los efectos de la adición de Cr, Pb y Zn en las propiedades reológicas y mecánicas de los morteros de cemento sin comprometer la eficacia en la solidificación/estabilización de los metales pesados objeto de estudio.
11. Los morteros aditivados con CMCH han reflejado una acentuada lixiviación de los metales en relación con la mayor porosidad observada para estas probetas. Sin embargo, la formación previa del complejo CMCH-metal intensifica la inmovilización de Pb y Zn. De hecho, la lixiviación de Pb y Zn se reduce en un 10% y un 18,5% respecto al mortero de referencia cuando el complejo se prepara a pH 7 y 8,25, respectivamente.

From the experimental work carried out and the ensuing discussions presented in this memory, the following conclusions may be drawn:

12. The electrochemical approaches prove that chitosan is an effective complexing ligand towards the metals Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Mo(VI), Pb(II) y Zn(II). It can be said that complexation is the main retention mechanism that takes place for all the assayed metals in an acetate buffer (pH 4).
13. The molecular weight, together with the concentration of the polymer, plays a key role in the complexation of Pb, Zn, Cr and Mo. The binding activity increases with the chain length and the dilution. A predominant intra-chain linkage is proposed as the main mechanism of complexation for these toxic metals, whereas an inter-layer mechanism fits better for Cd and Cu, since their behaviour is more independent of the molecular weight and concentration of the chitosan.
14. Voltammetric and light scattering measurements of carboxymethylchitosan in near-neutral pH values (7.00 and 8.25) have shown its binding capacity for Pb and Zn in both media. Nevertheless, when alkaline pH values have been assayed, complexation has occurred in a limited extent due to the low ratio of metals in their cationic form, pointing to the interaction between the metal and the cement particles as the main mechanism of immobilization.
15. Chitosan has evidenced its capability as a modifier of the rheological behaviour of cement-based materials. When added to cement, it increases the viscosity of the fresh mortar. This effect is more marked with longer polymer chains owing to the greater probability of entanglement. The hydration curves assessed by conductimetric measurements evidence a delay in the precipitation of portlandite, suggesting a set-retarding role of chitosan in cement mortars.
16. The influence of the polymers has been found to be strongly dependent of the main substitution group of the derivative. HECH and HPCH derivatives introduce weak modifications in the fresh-state properties of mortars as a result of their non-ionic nature, which prevent their interaction with cement particles. Both HECH and HPCH have a dosage-dependent behaviour, especially the

hydroxyethyl derivative. At low dosages, it has a thickening effect, as confirmed by the formation of agglomerates between the polymer and cement particles. At larger dosages, the polymer exhibits a plasticizing action related to the steric repulsions between the chains of the polymer that prevent the formation of large aggregates.

17. The addition of CMCH has a strong effect on the fresh properties of cement mortars, acting as an effective thickener -even at low dosages- and reducing the workable life. Consequently, there is a reduction in the compressive strength of hardened mortars due to the increase in both the number and the size of pores. Zeta potential, particle size and microscopy measurements point to a mechanism based on the formation of large agglomerates between the anchoring groups of the CMCH and the positively charged cement particles.
18. Fresh and hardened state properties of mortars loaded with either Cr, Pb or Zn undergo alterations. The addition of Cr causes an increase in the viscosity and a setting time reduction, whereas Pb has a fluidification effect, causes a delay in setting time and enhances the compressive strength. Zn-bearing mortars have a disaggregated and heterogenous consistency, hindering the handling and the correct study of the mortar.
19. The addition of chitosans quenches the detrimental effects caused by the incorporation of heavy metals, mainly in the setting time. Besides, the characteristics of hardened Zn-bearing mortars are notably improved by the presence of chitosan polymers, enhancing the compressive strength and reducing the quantity of pores.
20. The rheological modifications obtained with CMCH are thwarted by the presence of heavy metals. Despite this effect, the addition of this derivative lessens the influence of Cr, Pb and Zn. A competitive mechanism between the carboxylate functionalities of the polymer and the negatively charged species of the metals for the linking sites available on the surface of cement particles is proposed.
21. All the evaluated samples show similar leaching patterns, that is, results obtained in the presence of chitosan polymers show slight departures from those of chitosan-free mortars. As a result, the usefulness of chitosan and its derivatives for the improvement of the metal-loaded mortars performance

without risking the efficiency of the solidification/stabilization of the heavy metals studied has been proved.

22. Leachability of metals from CMCH-added mortars is increased with respect to polymer-free mortars as a consequence of the higher porosity observed in the hardened specimens. However, the retention of both Pb and Zn improves when these metals are loaded as a previously formed soluble complex with CMCH in near-neutral solutions. The amount of Pb and Zn released is reduced by as much as 10% and 18.5%, respectively, with respect to the leaching values obtained for the reference mortar.