

# UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA

Departamento de Ingeniería de la Construcción y de Proyectos de  
Ingeniería Civil



*Nuevas aportaciones en el desarrollo de materiales  
cementantes con residuo de Catalizador de Craqueo  
Catalítico Usado (FCC).*

Tesis Doctoral presentada por:

**Dña. Lourdes Soriano Martínez.**

Dirigida por:

**Pr.Dr.D. Jorge Juan Payá Bernabeu**

**Pr.Dra.Dña. María Victoria Borrachero Rosado**

Valencia (España), 2007

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA**

**Departamento de Ingeniería de la Construcción y de Proyectos de Ingeniería  
Civil**

**Tesis Doctoral**

**Nuevas aportaciones en el desarrollo de materiales  
cementantes con residuo de Catalizador de Craqueo  
Catalítico Usado (FCC)**

Presentada por: Dña. Lourdes Soriano Martínez  
Para la obtención del  
**Grado de Doctor por la Universidad Politécnica de Valencia**

Dirigida por: Pr.Dr.D. Jorge Juan Payá Bernabeu  
Pr.Dra.Dña. María Victoria Borrachero Rosado

Tribunal Calificador:

Presidente	Dr.
Secretario	Dr.
Vocales	Dr.
	Dr.
	Dr.

Calificación

Valencia (España), 2007

## RESUMEN DE LA TESIS

La industria de la Construcción es un campo muy dinámico, donde continuamente se consiguen avances y mejoras en los materiales utilizados con el fin de ofrecer mejores prestaciones y mayor seguridad. Dentro de dichos avances se encuentra la utilización de materiales puzolánicos que mejoran el comportamiento de los conglomerantes que los incorporan.

En el presente trabajo se estudia los posibles beneficios obtenidos al incorporar el catalizador de craqueo catalítico del petróleo (FCC) en pastas, morteros y hormigones.

El trabajo se divide en dos bloques principales, en el primero de ellos se realiza un estudio completo sobre la caracterización fisicoquímica del catalizador, y el segundo trata de su utilización e interacciones producidas al incorporarlo junto al cemento o la cal en pastas, morteros y hormigones.

Se ha establecido que el FCC es un material de naturaleza silicoaluminosa con una estructura principalmente amorfa, aunque presenta cierto carácter cristalino. Su reactividad se ha comprobado que mejora al someterse a un proceso de molienda, que le hace reducir su tamaño de partícula hasta un diámetro medio de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ . Una de las principales características físicas que posee es su elevado índice de blancura lo que le hace ser una adición idónea para utilizarla junto al cemento blanco.

El estudio de muestras de FCC de diversa procedencia, ha permitido comprobar la similitud entre los residuos y permite afirmar que es posible su utilización en cualquiera de los casos.

Se ha estudiado la incorporación del FCC tanto como sustitución de parte de cemento como de la fracción árido; en ambos casos, se ha comprobado que el FCC actúa como una puzolana muy activa desde las primeras edades de curado. Este comportamiento se ha corroborado con estudios de fijación de cal, por medio de técnicas termogravimétricas.

Se plantea la utilización de acelerantes para conseguir mejoras en las resistencias mecánicas de morteros con FCC, y se comprueba la existencia de un efecto sinérgico entre el acelerante y el FCC.

---

## RESUMEN

---

También se ha establecido la existencia de un efecto sinérgico entre la CV y el FCC cuando se utilizan en la fabricación de morteros con baja relación agua/cemento. La CV aporta mejoras en la trabajabilidad y en las resistencias mecánicas de morteros a edades de curado avanzadas, mientras que el FCC aporta mejoras en las resistencias a tiempos cortos de curado.

Se ha estudiado el efecto del curado a temperaturas bajas en morteros y pastas con FCC y con la puzolana comercial metacaolin (MK). Se ha comprobado que el FCC se ve afectado en menor medida por estas bajas temperaturas, concluyendo que en estas condiciones es preferible la utilización del FCC frente al MK.

Como novedad en el campo de la termogravimetría, se ha llevado a cabo un estudio de termogravimetría de alta resolución (MaxRes). Se ha conseguido resolver la identificación de los distintos productos de hidratación y la evolución de los mismos en función de la edad de curado.

El estudio del calor de hidratación muestra como el FCC acelera los procesos de hidratación sin aumentar el calor total liberado por la muestra. Este comportamiento es relevante dado que la incorporación de FCC no producirá efectos adversos sobre la matriz.

Por último, se ha comprobado que el FCC es una excelente puzolana para utilizar en hormigones autocompactables, tradicionales y de alta resistencia, tanto para hormigones con cemento Pórtland ordinario como hormigones blancos.

---

## RESUM DE LA TESI

La indústria de la construcció és un camp molt dinàmic, on contínuament s'aconsegueixen avanços i millores en els materials utilitzats amb la finalitat d'oferir prestacions millors i més seguretat. Dins d'aquests avanços hi ha la utilització de materials putzolànics que milloren el comportament dels conglomerants que els incorporen.

En aquest treball s'estudien els possibles beneficis obtinguts en incorporar el catalitzador de craqueig catalític del petroli (FCC) en pastes, morters i formigons.

El treball es divideix en dos blocs principals. En el primer es duu a terme un estudi complet sobre la caracterització fisicoquímica del catalitzador, i el segon tracta de la seua utilització i les interaccions produïdes en incorporar-lo amb ciment o calç en pastes, morters i formigons.

S'ha establert que el FCC és un material de naturalesa silicoaluminosa amb una estructura principalment amorfa, encara que presenta un cert caràcter cristal·lí. S'ha comprovat que la seua reactivitat millora en sotmetre's a un procés de mòlta, que fa reduir la grandària de partícula fins a un diàmetre mitjà aproximadament de 20 µm. Una de les principals característiques físiques que té és l'elevat índex de blancor, i això el fa ser una addició idònia per a utilitzar-la amb el ciment blanc.

L'estudi de mostres de FCC de diversa procedència ha permès comprovar la similitud entre els residus, i permet afirmar que n'és possible la utilització en qualsevol dels casos.

S'ha estudiat la incorporació del FCC tant com a substitució de part de ciment com de la fracció d'àrid; en els dos casos, s'ha comprovat que el FCC actua com una putzolana molt activa des de les primeres edats de curació. Aquest comportament s'ha corroborat amb estudis de fixació de calç per mitjà de tècniques termogravimètriques.

S'hi planteja la utilització d'acceleradors per a aconseguir millores en les resistències mecàniques de morters amb FCC, i es comprova l'existència d'un efecte sinèrgic entre l'accelerador i el FCC.

---

## RESUM

---

També s'ha establert l'existència d'un efecte sinèrgic entre la CV i el FCC quan s'utilitzen en la fabricació de morters amb baixa relació aigua/ciment. La CV aporta millores en la treballabilitat i en les resistències mecàniques de morters a edats de curació avançades, mentre que el FCC aporta millores en les resistències amb temps de curació breus.

S'ha estudiat l'efecte de la curació a temperatures baixes en morters i pastes amb FCC i amb la putzolana comercial metacaolí (MK). S'ha comprovat que el FCC es veu afectat en menor mesura per aquestes baixes temperatures, i es conclou que en aquestes condicions és preferible la utilització del FCC enfront del MK.

Com a novetat en el camp de la termogravimetria, s'ha portat a terme un estudi de termogravimetria d'alta resolució (MaxRes). S'ha aconseguit resoldre la identificació dels diferents productes d'hidratació i l'evolució d'aquests en funció de l'edat de curació.

L'estudi de la calor d'hidratació mostra com el FCC accelera els processos d'hidratació sense augmentar la calor total alliberada per la mostra. Aquest comportament és rellevant, atès que la incorporació de FCC no produirà efectes adversos sobre la matriu.

Finalment, s'ha comprovat que el FCC és una excel·lent putzolana per a utilitzar-la en formigons autocompactables, tradicionals i d'alta resistència, tant per a formigons amb ciment portland ordinari com formigons blancs

---

## SUMMARY OF THE THESIS

The industry of the Construction is a very dynamic field, where continually advances and improvements are gotten in the materials used with the purpose of offering better benefits and bigger security. Inside this advances, the use of pozzolanic materials improves the behaviour of the conglomerates incorporate them .

At the present work, it is studied the possible benefits obtained when incorporating the spent catalyst cracking catalytic of the petroleum (FCC) in pastes, mortars and concretes

The study is has been focused in two aspects, in the first of them it is carried out a complete study about the physicochemical characterization of the catalyst, and the second it is about its use and interactions taken place when incorporating it next to the cement or the lime in pastes, mortars and concretes.

The FCC is a silicoaluminate material with a mainly amorphous structure, although it presents certain crystalline content. Their reactivity has been proven that improves when undergoing a mill process that makes him reduce its particle size until a half diameter of approximately 20  $\mu\text{m}$ . One of the main physical characteristics that possesses is their high index of whiteness what makes him be a suitable addition to use it next to the white cement.

The study of samples of FCC of diverse origin, it has allowed to check the similarity among the residuals and allows to affirm that it is possible their use in anyone of the cases.

The incorporation of the FCC has been studied as much as replacement of Portland cement as of the arid fraction; in both cases, it has been proven that the FCC acts like a very active pozzolan from the first ages of cured. This behaviour has been corroborated with studies of fixation of lime, by means of thermogravimetry technical.

The accelerants use to get improvements in the mechanical resistances of mortars with FCC has been studied, and it is proven the existence of an synergic between the accelerant and the FCC.

---

## SUMMARY

---

The existence of a synergic effect has also settled down between the CV and the FCC when they are used in the production of mortars with low relationship water/cement. The CV contributes improvements in the workability and in the mechanical resistances of mortars to ages of advanced cured, while the FCC contributes improvements in the resistances at short times of cured.

The effect of low temperatures in mortars and pastes with FCC and with the commercial pozzolan metakaolin (MK) has been studied. It has been demonstrated that the FCC is affected in smaller measure by these low temperatures, concluding that under these conditions it is preferable the use of the FCC in front of the MK.

As innovation in the field of the thermogravimetry, it has been carried out a study of thermogravimetry of high resolution (MaxRes). It has been possible to explain the identification of the different hydrate products and the evolution of the same ones in function of the age of cured.

The study of the hydrate heat shows as the FCC it accelerates the hydrate processes without the total heat liberated by the sample increasing. This behaviour is outstanding since the incorporation of FCC won't produce adverse effects on the womb

Lastly, it has been established that the FCC is an excellent pozzolan to use in self-compacting concretes, traditional and of high resistance, with cement ordinary Portland as white cement.

---

**AGRADECIMIENTOS**

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todo el mundo que desde el principio de mi andadura en la realización de la tesis me han animado y apoyado.

A mis tutores y directores de tesis, Jorge Juan Payá Bernabeú y María Victoria Borrachero por su incalculable dedicación y ayuda en la realización de este trabajo. Este agradecimiento es extensible a José Monzó Balbuena que también ha sido parte de esta experiencia llamada “tesis”.

A Mercedes Bonilla Salvador y Ana Mellado Romero, por ser tan adorables. Gracias también al profesor Eduardo Peris.

A todos mis profesores de los cursos de doctorado por los conocimientos adquiridos en sus clases que me han sido de gran utilidad.

A mis compañer@s Cari, Vero, Emilio, Diego, Luis Felipe, Andrés, Juan Carlos, Mauro, Daniel y Jonhson, sin los cuales no hubiera podido pasar momentos tan inolvidables y tener unos amigos para toda la vida.

A los técnicos de laboratorio Pascual, Juan M., Juan F, Javier y en especial a Amparo por brindarme su ayuda cuando me ha sido necesario.

Al servicio de Microscopía de la universidad, especialmente a Manolo y José Luis.

A mis amig@s y compañeras de piso Reyes, Ana B., Ana I., Ana M<sup>a</sup>, Teresa, Anna, Esther, Ester, Meluca, Mapi, Montse, Alma, Lucía, Blanca, Cisco, Nuria, Manueles, Vicente, David, Roberto, Toño, por todo lo que significan para mi.

A Nacho por tantas cosas que necesitaría una tesis para contarlo.

A mis herman@s, cuñad@s y especialmente a mis sobrin@s, por aguantarme y ser la mejor familia que podría tener.

Al Ministerio de Ciencia y Tecnología por la concesión de la beca gracias a la cual he desarrollado parte de mi investigación.

---

---

**A la memoria de mi padre y a mi madre, por ser los mejores padres del mundo y porque todo lo que soy es gracias a ellos.**

---

---

---

## ÍNDICE

### I. INTRODUCCIÓN

1. Aspectos históricos del hormigón
2. Puzolanas y materiales residuales
3. Catalizador de craqueo catalítico
4. Investigaciones del catalizador de craqueo catalítico en Ingeniería Civil.
5. Bibliografía.

### II. OBJETIVOS.

### III. EXPERIMENTAL

1. Materiales.  
Cemento  
Hidróxido cálcico  
Catalizadores de craqueo catalítico  
Humo de sílice, metacaolín y ceniza volante.  
Árido.  
Aditivos superplastificantes y acelerantes.  
Agua.  
Otros reactivos.
  2. Equipos y procedimientos experimentales.  
Molienda.  
Granulometría por difracción láser.  
Difracción de Rayos X (DRX).  
Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).  
Análisis termogravimétrico.  
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).  
Calorimetría de conducción.  
Blancura  
Calcinación  
Amasadora, moldes de probetas, compactadora, procedimientos de amasado y cámara húmeda para preparación de pastas y morteros.  
Amasadora, moldes de probetas, compactadora, procedimientos de amasado y cámara húmeda para preparación de hormigones.  
Trabajabilidad ,ensayo de asentamiento, método de la extensión de flujo y método del Embudo-V.
-

Resistencias mecánicas.  
Módulo de elasticidad en compresión.  
Bibliografía.

#### **IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

1. Caracterización fisicoquímica  
Difracción de Rayos X (DRX).  
Granulometría por Difracción Láser  
Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).  
Análisis térmico.  
Microscopia electrónica.  
Blancura.  
Conclusiones de la caracterización fisicoquímica.  
Bibliografía.
  2. Actividad puzolánica de los catalizadores.
    - 2.1. Análisis de la fijación de cal por termogravimetría.
      - 2.1.1. Pastas de cal
      - 2.1.2. Pastas de cemento.
    - 2.2. Estudio de resistencias mecánicas
      - 2.2.1. Pastas
      - 2.2.2. Morteros
        - 2.2.2.1. Morteros con sustitución de cemento.
        - 2.2.2.2. Morteros con sustitución de árido.
    - 2.3. Estudio de microscopía electrónica.
    - 2.4. Conclusiones de los estudios de actividad puzolánica de los catalizadores.
    - 2.5. Bibliografía.
  3. Efectos de los acelerantes sobre morteros de cemento con FCC.
    - 3.1. Efecto del NaOH sobre la actividad del FCC en morteros de cemento.
    - 3.2. Efecto de diversas sustancias acelerantes sobre la reacción puzolánica a edades cortas de curado.
      - 3.2.1. Estudios de termogravimetría en pastas de cemento con la incorporación de acelerantes.
      - 3.2.2. Estudios de termogravimetría en morteros de cemento con la incorporación de acelerantes.
      - 3.2.3. Estudios de resistencias mecánicas en morteros con sustitución de cemento por FCC, activados con acelerantes.
-

- 3.2.4 Estudio de resistencias mecánicas en morteros con sustitución de árido por FCC, activados con acelerantes.
  - 3.3. Conclusiones del estudio de los acelerantes.
  - 3.4. Bibliografía.
  
  - 4. Estudio del efecto de la temperatura sobre pastas y morteros.
    - 4.1. Análisis de fijación de cal por termogravimetría.
      - 4.1.1. Pastas de cal.
      - 4.1.2. Pastas de cemento.
    - 4.2. Estudio de resistencias mecánicas.
      - 4.2.1. Pastas de cemento
      - 4.2.2. Morteros
        - 4.2.2.1. Morteros de cal.
        - 4.2.2.2. Morteros de cemento.
          - 4.2.2.2.1. Morteros con sustitución de cemento.
          - 4.2.2.2.2. Morteros con sustitución de árido.
    - 4.3. Estudio de la microestructura por microscopía electrónica
      - 4.3.1 Estudio por microscopía electrónica en pastas de cal.
      - 4.3.2 Estudio por microscopía electrónica en pastas de cemento.
    - 4.4. Conclusiones sobre el efecto de la temperatura.
    - 4.5. Bibliografía.
  
  - 5 Estudio del uso conjunto de puzolanas en pastas y morteros de cemento.
    - Análisis de fijación de cal por termogravimetría.
    - Estudio de resistencias mecánicas.
    - Estudio por microscopía electrónica.
    - Conclusiones sobre el uso conjunto de puzolanas.
    - Bibliografía.
  
  - 6 Estudio de la influencia de la calcinación del catalizador de craqueo catalítico.
    - Análisis de fijación de cal por termogravimetría.
    - Estudio de resistencias mecánicas.
    - Estudio por microscopía electrónica.
    - Conclusiones sobre el efecto de la calcinación del FCC.
    - Bibliografía.
  
  - 7 Estudio de termogravimetría de alta resolución (MAXRES).
    - Pastas de cemento y puzolana
    - Conclusiones al estudio de Maxres
    - Bibliografía.
-

## ÍNDICE

---

- 8 Estudio de la influencia de las puzolanas en el calor de hidratación.
  - 8.1 Cemento blanco y puzolanas
    - 8.1.1 Muestras “con mezcla previa”
    - 8.1.2 Muestras preparadas “in situ”
  - 8.2 Conclusiones de la influencia de las puzolanas en el calor de hidratación.
  - 8.3 Bibliografía.
  
- 9. Estudio de la utilización del FCC en la fabricación de hormigones.
  - 9.1. Hormigón blanco de alta resistencia
  - 9.2. Hormigón autocompactable
  - 9.3. Hormigón tradicional
  - 9.4. Conclusiones
  - 9.5. Bibliografía

## **V. CONCLUSIONES**

---

## ÍNDICE

---

---

## I. INTRODUCCIÓN

---

## ***I. INTRODUCCIÓN***

### **1. Aspectos históricos del hormigón.**

El hormigón, tal como se conoce hoy en día, es un material de construcción constituido básicamente por áridos, de tamaño máximo limitado, que cumplen con ciertas condiciones en cuanto a sus características mecánicas, químicas y granulométricas, unidos por una pasta formada por un conglomerante (cemento) y agua. A este material básico y en el momento de su amasado, pueden añadirse otros productos o materiales, para mejorar algunas características determinadas.

No hay que pensar que el hormigón ha tenido siempre la misma constitución. Así pues, se han encontrado en el norte de Chile las primeras muestras de un hormigón rudimentario (datado en el 3000 antes de JC), en el que se empleaba como conglomerante algas calcinadas mezcladas con agua de mar; hasta nuestros días, este material ha tenido que vencer muchas etapas, en las que siempre ha existido un elemento invariable en su composición (los áridos), pero el cemento que las unía entre sí ha ido cambiando, de acuerdo a las circunstancias, no sólo cronológicas y tecnológicas sino también locales. La cal, las puzolanas, los cementos naturales, etc., han ido perfeccionando poco a poco a aquel hormigón en el que se empleaban algas calcinadas y cuyos morteros alcanzaban una resistencia a compresión, nada despreciable para aquellos tiempos, de  $6 \text{ N/mm}^2$  [1].

Hoy en día, se considera al hormigón el rey universal de los materiales de construcción, debido a sus indiscutibles ventajas. En primer lugar, hay que decir a su favor, que es un material que permite conseguir piezas de cualquier forma, por complicada que ésta sea, con la única limitación de la menor o mayor complejidad del molde o sistema de encofrado, y esto es debido al carácter plástico que posee cuando se encuentra en estado fresco. En segundo lugar, el hormigón es un material con resistencias apreciables a compresión y que aunque posea resistencias débiles a tracción, permite aumentarlas apreciablemente, valiéndose del acero al que puede incorporar en su seno, y en los lugares adecuados, dando lugar al hormigón armado y pretensado. También es posible mejorar las prestaciones a flexión con la incorporación de fibras de diversa naturaleza. En tercer lugar, el hormigón presenta la ventaja sobre otros materiales resistentes, de proporcionar piezas con un gran monolitismo, incluso en los nudos, haciendo que pueda prescindirse de juntas o uniones que, a veces, son zonas débiles.

Cabría pensar otras muchas razones de peso que justifiquen el que este material haya alcanzado el lugar de privilegio que tiene, pero quizás de las más notables es que está formado por materiales abundantes y relativamente baratos, por lo que es difícil suponer que en un futuro cercano, puedan salir competidores

que le hagan perder su primer puesto. Si es cierto que la tecnología de fabricación del clinker de cemento Pórtland (el más extensamente utilizado), no está disponible a precios bajos o no es accesible para ciertas regiones o países.

En la actualidad, hay numerosos tipos de hormigones especiales con aplicaciones específicas para distintos propósitos. El volumen total de estos hormigones especiales está lejos de compararse con el del hormigón ordinario; sin embargo, algunos de estos hormigones especiales se están utilizando en un gran número de estructuras, aunque no todas ellas requieren el uso de este hormigón especial [2].

Uno de estos hormigones especiales es el hormigón reforzado con fibra. La idea de reforzar el hormigón no es nueva, existen ejemplos de construcciones antiguas reforzadas con pelos de animales. El concepto de incrementar la resistencia a flexotracción no ha cambiado, si bien la diversidad en tipo de fibras, formas, tamaños y el uso de adiciones minerales, ha hecho que este tipo de hormigones sea cada vez más utilizado, obteniendo grandes prestaciones.

Sí hay un tipo de hormigón especial que ha adquirido gran importancia, y del que existen numerosas referencias, este es el hormigón de alta resistencia, o también denominado de altas prestaciones, debido a sus numerosas ventajas entre las que se encuentra una elevada resistencia y una mayor durabilidad con respecto a los hormigones convencionales.

No hay ningún secreto, ni existe ningún material caro en este tipo de hormigones, si bien es necesario conocer a fondo la tecnología de este hormigón y tener especial cuidado en su ejecución y puesta en obra. En otro apartado de la tesis se hablará más a fondo de este tipo de hormigón.

Es de esperar, que en un futuro próximo, el hormigón continúe, perfeccionándose, mejorando sus características mecánicas y reduciendo, poco a poco, los defectos que como cualquier otro material de construcción posee.

El futuro del hormigón debería también encaminarse también hacia la producción del denominado “Green Concrete”, hormigón diseñado para reducir el impacto medioambiental comparado con el hormigón tradicional. La red “Concrete for the Environment” ha definido “Green Concrete” como: *“Una estructura medioambiental sostenible, es aquella que está constituida, de manera que el impacto ambiental durante la totalidad de su ciclo de vida, incluyendo el uso de la estructura, se ha reducido al mínimo”*. [3].

Esto significa que la estructura necesita ser diseñada y producida para una vida media específica, cargas, impacto ambiental, estrategias de mantenimiento, necesidades energéticas, etc. Esto se podrá conseguir, aprovechando las propiedades del hormigón que son beneficiosas desde el punto de vista ambiental, tales como la alta resistencia, buena durabilidad y la elevada capacidad térmica. Además, el hormigón y sus constituyentes deberán ser producidos por procesos medioambientales adecuados.

Este hormigón necesita de la utilización de adiciones minerales activas, incorporación de aditivos que mejoren la durabilidad y las propiedades del hormigón, como son los plastificantes, superplastificantes, agentes aireantes, etc. Incluso sería muy beneficioso la puesta a punto en la incorporación de áridos reciclados.

Se ha encontrado una referencia donde el profesor Metha apunta que, por simple comparación entre la producción mundial de hormigón y la población del planeta, se llega a la conclusión de que lo que más consume el hombre, después del agua, es el hormigón [1].

## **2. Puzolanas y materiales residuales.**

El término puzolana incluye *”todos los materiales inorgánicos, tanto naturales como artificiales, capaces de combinarse directamente con la cal o con la procedente de la hidratación de los cementos, a temperatura ambiente y en presencia de agua, para formar compuestos similares a los originados en la hidratación de los componentes principales del cemento Pórtland”*.

El uso de puzolanas y materiales cementantes en la industria del cemento y del hormigón ha ido cobrando una importancia cada vez mayor en las últimas décadas. Son varios los beneficios conseguidos con el uso de puzolanas, entre ellos se puede destacar la mejora de resistencias mecánicas, el aumento de durabilidad y en muchos casos beneficios económicos y ecológicos. Se considera que en el futuro, un hormigón sin adiciones puzolánicas o materiales cementantes será una excepción a la regla [4].

Además, el uso de estos materiales residuales puzolánicos supone un beneficio medioambiental doble, por un lado el sustituir parte de cemento, cuya fabricación produce emisiones de dióxido de carbono, y por otro lado el consumo de los materiales residuales de otros procesos industriales, que de no utilizarse, tendrían que almacenarse en vertederos controlados [5].

## INTRODUCCIÓN

El CO<sub>2</sub> pertenece al denominado grupo GHG (greenhouse gas), que son en parte responsables del temido cambio climático, y que desde hace unos años se está intentando conseguir que disminuya su emisión, con restricciones impuestas a nivel internacional, recogidas entre otros tratados por el Protocolo de Kyoto [6]. La comunidad científica internacional estima que en los próximos cien años la temperatura media global del planeta subirá entre 1,4-5,8°C [7].

La producción de cemento ha crecido espectacularmente, así de los 594 millones de toneladas producidas en 1970 se ha pasado a superar los 1600 millones de toneladas en los últimos años. La industria del cemento es uno de los mayores emisores de los GHG, particularmente de CO<sub>2</sub>. La producción de cemento es un proceso que utiliza mucha energía y que por cada tonelada de cemento Portland producido libera aproximadamente una tonelada de CO<sub>2</sub>. La emisión de SO<sub>2</sub> es también elevada, dependiendo del tipo de fuel usado; además, se emiten a la atmósfera cantidades menores de NO<sub>x</sub> y CH<sub>4</sub> durante la producción de cemento. El consumo de energía es del orden de 100-1500 kWt/ton de cemento producido [7-11]. A continuación en la figura A1 se muestra la emisión global de CO<sub>2</sub> en el año 2000 y la contribución de la producción del cemento.

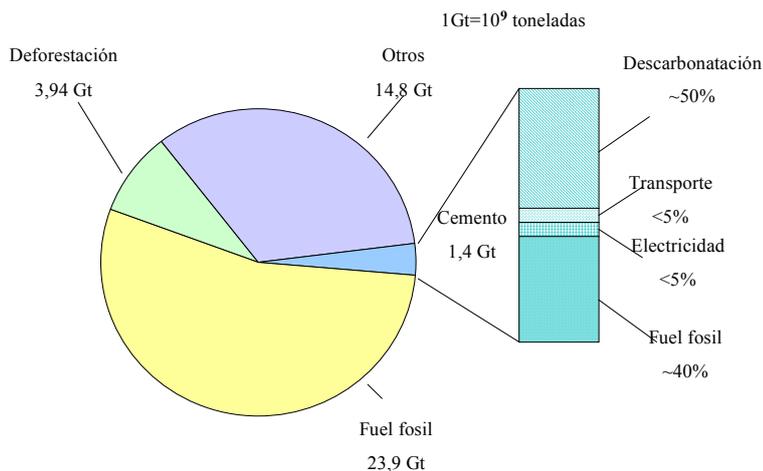


Figura A1. Emisión global de CO<sub>2</sub> (adaptada de “Toward a Sustainable Cement Industry: Climate Change, Substudy”. Ken Humprey and Maha Mahasenan. World Business Council for Sustainable Development. March 2002).

Por un largo periodo de tiempo, el uso de puzolanas se limitó a la zona de Italia y Grecia, donde existen considerables reservas de puzolanas naturales [12]. En otros países el interés por este tipo de materiales es relativamente reciente y ha aumentado, por la necesidad de reutilizar los materiales residuales como son la ceniza volante o el humo de sílice. En cualquier caso, los resultados de los innumerables estudios sobre las puzolanas en el campo de la construcción muestran que, dichos materiales mejoran tanto las propiedades mecánicas como la durabilidad frente a agentes agresivos.

La clasificación de puzolanas más aceptada comúnmente, concierne al origen de éstas, produciéndose una primera subdivisión entre naturales y artificiales. Así, la norma UNE-EN 197-1:2000 [13] especifica que las puzolanas deben estar compuestas principalmente por  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reactivos; así como pequeñas cantidades de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y otros óxidos. Las puzolanas naturales se encuentran, por otra parte, clasificadas como de clase N en la norma ASTM C618-05 [14].

La norma UNE-EN 197-1 clasifica a las puzolanas en “puzolana natural (P)” que son normalmente materiales de origen volcánico o rocas sedimentarias, con composición química y mineralógica adecuadas, y en “puzolana natural calcinada (Q)” que son materiales de origen volcánico, arcillas, pizarras o rocas sedimentarias, activadas por tratamiento térmico y que cumplan con las condiciones que se han indicado con carácter general.

El término actividad puzolánica incluirá dos parámetros, la cantidad de cal combinada con la puzolana y la velocidad a la cual se ha consumido dicha cal. Ambos factores dependerán de la naturaleza de las puzolanas y más concretamente de la calidad y cantidad de las fases activas.

En general se considera que la cantidad de cal fijada depende de:

- la naturaleza de las fases activas
- el contenido en puzolana
- el contenido de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vítreo
- la relación cal/puzolana de la mezcla
- edad de curado.

Mientras que la velocidad de combinación depende de:

- la superficie específica de la puzolana
- la relación agua/ sólido
- temperatura.

## INTRODUCCIÓN

Las puzolanas artificiales suelen ser residuos de ciertos procesos productivos o productos manufacturados a partir de ciertas materias primas. A continuación en la tabla A1 se muestra la clasificación, composición y características de las partículas de adiciones activas para hormigón [3].

<b>Clasificación y adiciones</b>	<b>Composición química y mineralógica</b>	<b>Características de las partículas</b>
<b>Adición hidráulica</b>		
<b>Escorias de alto horno</b>	Silicatos vítreos conteniendo Ca, Mg, y Al. Contenido cristalino bajo, con compuestos del grupo de la melilita.	El material debe acondicionarse por secado y molienda, hasta finura de Blaine de 500m <sup>2</sup> /kg. Partículas irregulares y de textura ligeramente rugosa.
<b>Cenizas volantes calcáreas</b>	Silicatos vítreos conteniendo Ca, Mg, Al y alcalinos. Contenido vítreo medio. También frecuente la cal libre y la periclasa. Puede mostrar carácter puzolánico.	Material en forma de polvo, con finura Blaine entre 300 y 400 m <sup>2</sup> /kg. Muchas partículas son esféricas y presentan textura lisa o rugosa. Es frecuente encontrar partículas irregulares.
<b>Adición puzolánica de alta reactividad</b>		
<b>Humo de sílice</b>	Óxido de silicio en elevadas proporciones, de tipo amorfo.	Polvo extremadamente fino, formado por partículas esféricas con diámetro medio de 0,1 µm. Superficie específica de 20m <sup>2</sup> /g
<b>Metacaolín</b>	Óxido de silicio y de aluminio, de tipo amorfo.	Polvo muy fino, con diámetro medio de 1-5 µm. Partículas irregulares y de textura rugosa.
<b>Ceniza de cáscara de arroz</b>	Óxido de silicio de elevada pureza, de tipo amorfo. En el caso de estar cristalizada, su reactividad disminuye de forma importante.	Partículas de diámetro menor de 45 µm, con elevada porosidad abierta, de textura rugosa y de forma irregular.
<b>Adición puzolánica de reactividad media</b>		
<b>Cenizas volantes silíceas</b>	Silicatos vítreos conteniendo Al, Fe y alcalinos. Contenido cristalino bajo.	Material en forma de polvo. La mayor parte de las partículas son esferas sólidas con textura lisa. En ocasiones presenta cenosferas y plerosferas.
<b>Puzolanas naturales</b>	Vidrios de aluminosilicato, con algunos componentes cristalinos: mica, cuarzo y feldspatos	El material debe ser molido por debajo de 45 µm. Las partículas son irregulares y de textura rugosa.
<b>Adición puzolánica de reactividad baja</b>		
<b>Escorias de alto horno enfriadas lentamente, cenizas de parrilla, otras escorias, esquistos calcinados</b>	Esencialmente, presentan gran proporción de materiales cristalinos, y bajos contenidos en material amorfo.	El material debe ser finamente pulverizado para que se active su puzolanidad. Las partículas son irregulares y de textura rugosa.

Tabla A1. Clasificación de las adiciones activas.

Los materiales puzolánicos artificiales de mayor uso en la industria de la construcción, en estos momentos, son la ceniza volante y el humo de sílice, siendo menos utilizadas la ceniza de cáscara de arroz y el metacaolín, entre otros.

La *ceniza volante* es un subproducto de la combustión del carbón en las centrales térmicas. Los sistemas colectores retienen la ceniza como una fina partícula antes de que se descargue a la atmósfera. Las características de la ceniza volante varían de acuerdo al proceso de combustión, así como a la composición del carbón. A continuación en la figura A2 se muestra una fotografía de una central térmica en Santurtzi (País Vasco) [15].



Figura A2. Central térmica de Santurtzi (País Vasco)

Son partículas típicamente esféricas, con un diámetro medio entre  $1\mu\text{m}$  y  $150\mu\text{m}$ . Su composición química dependerá de la composición mineral del carbón. Suelen estar compuestas de pocas fases minerales, normalmente están presentes el cuarzo, la mullita, hematites y la magnetita [4]. El tiempo de residencia en el horno causa variaciones en el contenido alcalino y el grado de vitrificación de la ceniza volante.

La densidad promedio está sobre  $2,3\text{ g/cm}^3$  y aumenta con el contenido en óxidos de hierro y disminuye con el carbón inquemado [4].

La Norma UNE-EN 197-1 [13] indica que las cenizas volantes pueden ser de naturaleza silíceas (V) o calcáreas (W). La pérdida por calcinación de las cenizas volantes determinada conforme a la Norma Europea UNE-EN 196-2:1996 [16], pero empleando un tiempo de calcinación de 1 hora, no excederá el 5,0% en masa.

Esta misma norma indica que las cenizas volantes con pérdida por calcinación entre el 5,0% y el 7,0% en masa también se pueden aceptar, con la condición de que se cumplan las exigencias particulares de durabilidad, principalmente en lo que concierne a la resistencia al hielo, y la compatibilidad con los aditivos, conforme a las normas o reglamentos en vigor, para hormigones o morteros en los lugares de utilización.

La misma norma [13] describe a las cenizas silíceas (V), como un polvo fino de partículas esféricas que tienen propiedades puzolánicas. Consta esencialmente de dióxido de silicio reactivo y óxido de aluminio. La proporción de óxido de calcio reactivo será menor del 10,0% en masa, y el contenido de óxido de calcio libre, determinado por el método descrito en la Norma Europea UNE EN 451-1:2006 [17], no excederá del 1,0% en masa. Las cenizas volantes que tienen un contenido de óxido de calcio libre superior al 1,0% en masa, pero inferior al 2,5% en masa son también aceptables, con la condición de que el requisito de la expansión (estabilidad) no sobrepase los 10 mm cuando se ensaye según la Norma Europea UNE EN 196-3:2005 [18], usando una mezcla de un 30% en masa de ceniza volante silícea y un 70% en masa de cemento tipo CEM I conforme a esta parte de la norma europea. Por último, el contenido de dióxido de silicio reactivo no será inferior al 25% en masa.

La norma UNE-EN 197-1 [13] considera a las “cenizas volantes calcáreas (W)” como un polvo fino que tiene propiedades hidráulicas y/o puzolánicas. Consta esencialmente de CaO reactiva, SiO<sub>2</sub> reactivo y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El resto es Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y otros componentes, siendo la proporción de CaO reactivo no menor del 10,0 % en masa. Las cenizas volantes calcáreas conteniendo entre el 10,0 % y el 15,0 % en masa de óxido de calcio reactivo tendrán un contenido no inferior al 25,0 % en masa de dióxido de silicio reactivo.

Mediante la norma ASTM C618-05 [14], las cenizas volantes se clasifican según su porcentaje en cal. Clasifica en clase C a las de alto contenido en cal, que suelen tener propiedades hidráulicas y proceden de la combustión, en las mismas centrales térmicas, de carbón de lignito o subbituminoso. Esta misma norma clasifica como clase F, a las cenizas de bajo contenido en cal y que suelen tener propiedades puzolánicas, y que proceden de centrales térmicas que consumen carbones de antracita, hulla o bituminosos.

La ceniza volante actúa tanto como filler entre los granos de cemento y el árido, así como una efectiva puzolana a períodos largos de curado. Una de las principales ventajas del uso de la ceniza volante es la mejora en la trabajabilidad del hormigón fresco.

Dado que la densidad de las cenizas suele ser del orden de  $2,3 \text{ g/cm}^3$  y la del cemento Pórtland de  $3,15 \text{ g/cm}^3$ , el volumen absoluto de cenizas que se sustituye a la parte de cemento eliminada suele ser del orden de un 20-25% con lo cual el contenido en finos aumenta de una forma notable.

En estructuras de edificios la cantidad máxima de cenizas volantes adicionadas no debe exceder del 35% del peso del cemento.

El uso de la ceniza volante, suele ser muy alto en países que producen relativamente poca cantidad de esta, como es el caso de Dinamarca, Suiza, Alemania y Holanda; así en estos países se reutiliza más del 95% de la ceniza producida. En cambio en países como China, Rusia, U.S donde su producción es mucho más alta, apenas se utiliza un 25% en la industria de la construcción [4, 19, 20].

Basado en las estadísticas de ECOBA (European Coal Combustión Products Association) en Europa se produjeron en el 2004 alrededor de 64 millones de toneladas de productos derivados de la combustión del carbón; comparado con los datos del 2003 eso supuso un descenso sobre 1,5 millones de toneladas. El uso de la ceniza volante en la industria de la construcción se incrementó un millón de toneladas, alcanzado un 50% de su utilización respecto a la producción total de ceniza volante.

A continuación se muestran en la figura A3 un gráfico sobre la producción de CCPs (coal combustion products) y otro sobre su utilización en la industria de la construcción en el año 2003 en la Unión Europea.

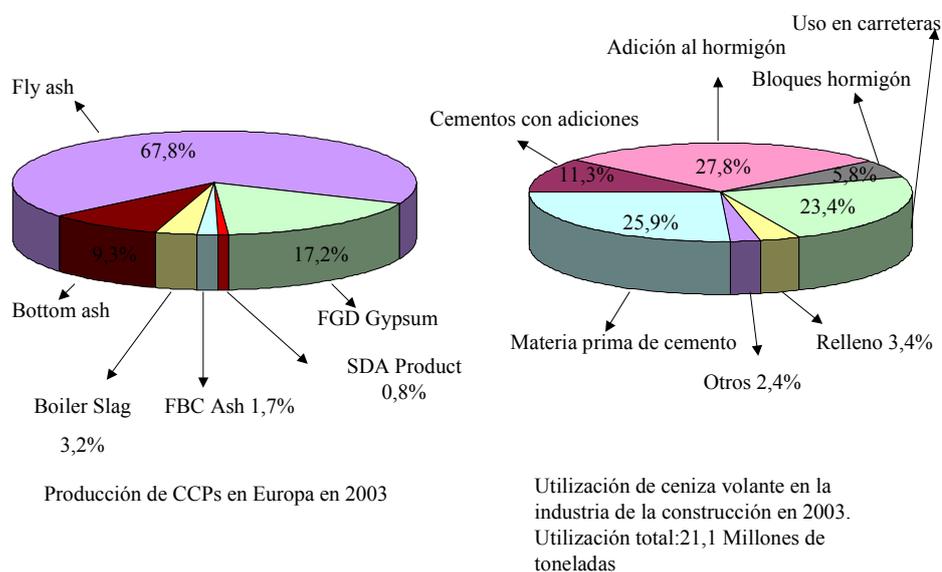


Figura A3. Datos sobre producción y consumo de ceniza volante en Europa en el 2003 (adaptado de los datos extraídos en la página web <http://www.ecoba.com>).

El **humo de sílice** proviene del proceso de manufactura del silicio metálico y del ferrosilicio. El interés en el uso del humo de sílice comenzó por un estricto esfuerzo por controlar la contaminación del aire en numerosos países, que implicaba detener la emisión del humo de sílice así como otros polvos y gases.

Esto implicaba colocar sistemas de colección de este tipo de materiales. Después de muchos esfuerzos e investigaciones se encontró que el humo de sílice podía ser utilizado como una puzolana muy reactiva en el hormigón.

Este proceso de producción del silicio tiene lugar a temperaturas superiores a 2000°C, generando un humo que contiene micropartículas esféricas de dióxido de silicio amorfo. Esta es la razón por la que el producto se denomina humo de sílice o, también debido a su forma y composición química, “microsilice”, y “sílice volatilizada”.

Las principales características del humo de sílice son un alto contenido en sílice, alta superficie específica y estructura amorfa. Sus partículas son esféricas y tienen un diámetro medio de 0,1 µm. Contiene más de un 78% SiO<sub>2</sub> en forma

amorfa. El color del humo de sílice varía en la escala de los grises, dependiendo de su contenido en carbón.

El humo de sílice se presenta en el mercado de varias formas: seco densificado, en polvo y en suspensión con agua.

El humo de sílice se emplea como adición al cemento. Si la proporción de esta adición es mayor del 5% en masa, en la fabricación de hormigón, sólo podrá utilizarse si se cumplen los siguientes requisitos [1]:

Sílice amorfa (SiO <sub>2</sub> )	≥85% en masa
Pérdida por calcinación	≤4% en masa
Superficie específica (BET)	≥15 m <sup>2</sup> /g

El papel del humo de sílice en los hormigones es doble: uno físico al actuar como filler debido a su finura y, otro químico al reaccionar con el hidróxido cálcico procedente de los compuestos activos del cemento, dando lugar a silicatos cálcicos hidratados, de composición parecida a los procedentes de la hidratación del cemento y produciendo un aumento de resistencias mecánicas. No sólo son estos los efectos conseguidos, sino también un aumento de la adherencia de la pasta a los áridos, una disminución importante de la permeabilidad de los hormigones, al cerrar muchos de los conductos capilares que éste posee, y un aumento de la cohesión de la mezcla.

Como adición al hormigón las dosis empleadas suelen oscilar entre el 5-10% con respecto al peso de cemento. Un exceso del humo de sílice sólo sirve como filler, que actúa de forma física y que suele tener una demanda de agua elevada.

El *metacaolin* es un producto de síntesis, de uso reciente, que se obtiene mediante la calcinación del caolin, a temperaturas que oscilan en el intervalo de 700-850°C [4]. Se trata de un material de gran finura (1-2 µm) y alta puzolanidad.

Se ha demostrado en innumerables artículos de investigación las significativas mejoras del metacaolin en las resistencias mecánicas a edades tempranas [21-22], así como mejoras en la durabilidad [23-24].

Por último, la *ceniza de cáscara* de arroz proviene de la combustión de la cáscara de arroz que produce un 20% de ceniza rica en sílice. Una de las principales ventajas del uso de esta adición, es la gran reducción que se produce en la permeabilidad de los hormigones resultantes [4]. Esta última puzolana es la

única de las nombradas anteriormente, que no será utilizada en el presente trabajo de investigación.

### 3. Catalizador de craqueo catalítico.

El craqueo catalítico es un proceso industrial de la industria petroquímica, cuyo objetivo es la modificación de la estructura molecular de ciertos hidrocarburos, particularmente para obtener naftas con características antidetonantes deficientes y convertirlas en combustibles para automotores de calidad extra, o para producir compuestos aromáticos, en especial de ocho átomos de carbono, así como benceno y tolueno a partir de naftas seleccionadas [25].

En el lenguaje de la tecnología petroquímica, la palabra desintegración (cracking) implica reacciones en las que una molécula de hidrocarburo es fracturada o rota en dos o más fragmentos más pequeños. Otros términos empleados para describir estas reacciones son fragmentación, pirólisis, ruptura y escisión. Puesto que el principal objetivo de la ruptura es la reducción del tamaño de las moléculas de hidrocarburo, la principal reacción implica la rotura de enlaces carbono-carbono.

Hay tres tipos principales de desintegración: pirólisis, desintegración catalítica e hidrólisis.

**Pirólisis.** Desarrollada durante la primera parte del siglo XX, la pirólisis (o desintegración térmica) fue el primero de los procesos de desintegración importantes. Muchas veces sustituida por desintegración catalítica de fluidos, para incrementar la producción de gasolina y mejorar su calidad, la pirólisis se emplea principalmente en operaciones de coquificación y reducción de viscosidad. Ambos procesos se aplican para convertir residuos no destilables en productos más valiosos.

**Desintegración catalítica en lecho fluido (FCC).** Introducida durante la segunda guerra mundial, la desintegración catalítica en lecho fluido desplazó progresivamente, en gran medida, a los anteriores procesos de pirólisis. En los primeros procesos de desintegración catalítica se empleaba un sistema de lecho fijo.

Este sistema ha sido desplazado por unidades de desintegración catalítica en lecho fluido. La primera unidad comercial FCC se vendió en E.E.U.U en mayo de 1942, esta unidad fue mejorada tras la guerra [26].

La desintegración catalítica se emplea principalmente para fabricar gasolina, olefinas e isobutano, por lo general, mediante descomposición selectiva de destilados pesados. Debido a que las reacciones de desintegración son gobernadas por catalizadores preparados específicamente, la gasolina producida contiene proporciones sustanciales de hidrocarburos con alto índice de octano, como compuestos aromáticos, parafinas arborescentes y olefinas. Debido a que la reacción de desintegración ocurre de acuerdo con el mecanismo del ion carbonio, hay cantidades relativamente pequeñas de fragmentos más ligeros que el  $C_3$  en los productos. Este resultado contrasta con el de la descomposición de hidrocarburos en la pirólisis por el mecanismo de radicales libres, en el cual se producen cantidades relativamente grandes de fragmentos más ligeros que el  $C_3$ .

Las sustancias empleadas como catalizadores en las unidades de desintegración catalítica modernas, son generalmente de naturaleza cristalina y algunas veces se denominan catalizadores zeolíticos, debido a que son silicatos modificados de alúmina hidratados. Estos catalizadores, introducidos a principios de la década de 1960, tienen mayor estabilidad que los polvos, bolas, materia extruida y perlas, de compuestos amorfos de sílice y alúmina o de arcillas especialmente tratadas, que se usaban anteriormente.

En la actualidad, los catalizadores son diseñados de modo que se minimice la emisión de partículas a la atmósfera. Esta tendencia ha afectado al diseño de las unidades de craqueo, reduciendo la cantidad de catalizador que llega a los ciclones.

Los catalizadores empleados en unidades de fluido son microesferas secas en aerosol. El tamaño promedio de las partículas de catalizador en equilibrio en una unidad de fluido es de 60  $\mu\text{m}$  de diámetro, donde un 10% nominal en peso de las partículas tiene un tamaño menor de 40  $\mu\text{m}$  y otro 10% mayor de 105  $\mu\text{m}$ . La circulación dentro del sistema catalizador reduce gradualmente el tamaño de las microesferas, debido a la formación de finos que salen de la unidad en la corriente de gas de combustión del regenerador. Por ello, se agrega catalizador nuevo para reponer estas pérdidas. En muchas unidades, esta reposición es cercana a la económicamente óptima para mantener la actividad y selectividad del catalizador.

Como se muestra en la figura A4, una unidad de desintegración catalítica fluida comprende los siguientes dispositivos: reactor, regenerador, fraccionador principal, ventilador o compresor, separador de catalizador gastado, equipo de recuperación de catalizador, que incluye a su vez, centrífugas en el interior de reactor y regenerador, tanque de sedimentación de suspensiones, precipitador electrostático opcional, y unidad recuperadora de gas.

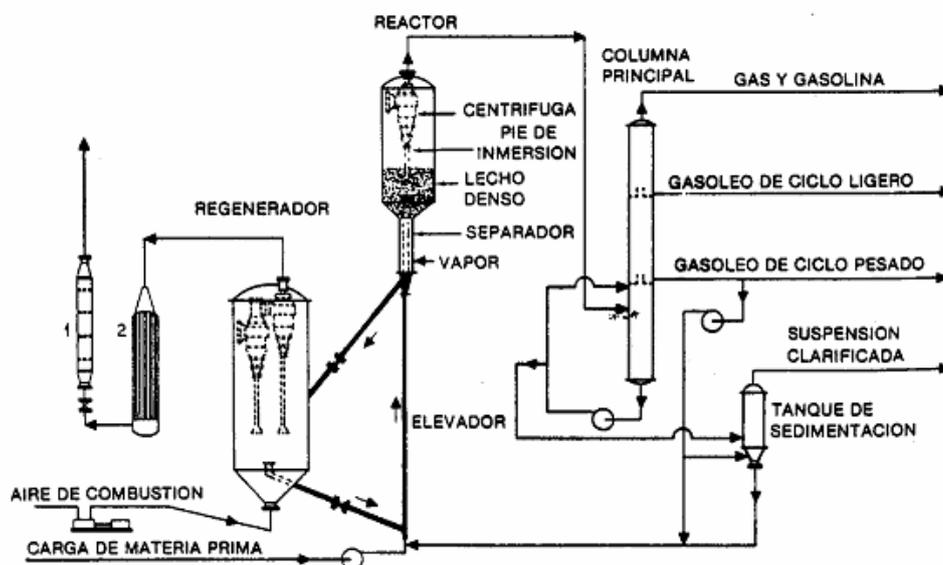


Figura A4. Proceso de desintegración catalítica fluida (adaptada del libro "Tecnología del Petróleo". Douglas M, Considine P.E. Public Marcombo, 1977).

La materia prima, junto con productos reutilizables de la sección de fraccionamiento, se mezcla con una corriente controlada de catalizador regenerado caliente. La mezcla que resulta de aceite vaporizado y catalizador sube por el tubo de elevación a una velocidad tal, que las partículas de catalizador se suspenden más o menos dispersas en una fase diluida. Gran parte de la desintegración ocurre en el tubo de elevación. Cuando los vapores de hidrocarburo llegan al reactor, su velocidad lineal se reduce a tal grado, que la mayor parte del catalizador se sedimenta hasta formar un lecho de fase densa, cuya cantidad o peso puede controlarse mediante la válvula de la línea de catalizador gastado que va al regenerador. El resto de la conversión deseada se efectúa conforme los vapores de hidrocarburo pasan por el lecho denso[25] .

Por encima del lecho denso en el reactor se encuentra otra fase diluida de partículas finas de catalizador suspendidas, la mayoría de las cuales está separada de los vapores desintegrados, por una o más etapas de centrifugación en la parte superior del recipiente del reactor. Las partículas separadas se regresan a la fase densa a través de un pie de inmersión. Los vapores desintegrados, que llevan una proporción mínima de finos de catalizador, pasan por el fraccionador principal, donde se destilan para formar varios productos.

Los residuos de la columna contienen finos de catalizador que escaparon a la recuperación de las centrifugas. Por lo general, un producto se reprocessa en un

lugar más alto de la columna para lavar los finos de catalizador de los vapores que entran y después, en la mayoría de los casos, para calentar por intercambio térmico un líquido más frío o para generar calor. Parte de los residuos de la columna se envía a un tanque de sedimentación, donde los finos de catalizador se separan. Posteriormente se introducen al reactor los residuos, sedimentados y concentrados.

El catalizador gastado, que es el lecho denso del reactor, desciende por gravedad en un separador, en el cual los vapores de hidrocarburo son retirados mediante flujo a contracorriente del gas. El catalizador separado desciende por una válvula de control al regenerador, en el cual se quema lo depositado en el catalizador. Un compresor centrífugo introduce aire. El carbono residual del catalizador regenerado es aproximadamente del 0,2% en peso del catalizador.

Parte del catalizador gastado como se ha indicado es regenerado y vuelve a introducirse en el proceso de craqueo, el catalizador residual no utilizado se almacena en vertederos por lo que su utilización en la industria de la construcción sería una buena solución para evitar problemas de almacenamiento.

**Hidrólisis.** Este proceso difiere de la desintegración catalítica en que emplea diferente catalizador y un ambiente de hidrógeno a presiones totales de entre 800 y 2500 psi. Debido a que la acumulación de un depósito carbonáceo sobre el catalizador es extremadamente lenta, los periodos de proceso en línea varían de algunas semanas a un año o más. En algunos casos, la necesidad de quemar la materia depositada en el catalizador no es la causa principal de la detención del proceso.

Generalmente, en los procesos de hidrólisis se puede utilizar una gama más amplia de materias primas que en la desintegración catalítica. Entre éstas se incluyen no sólo destilados pesados, sino también sustancias extraídas por medio de solventes de productos residuales, que contienen varias partes por millón de complejos organometálicos.

Según datos consultados se estarían consumiendo sobre 1.100 toneladas de catalizador por día en el mundo entero, a lo largo de las 200 unidades de craqueo repartidas por todo el mundo [27].

#### 4. Investigaciones del catalizador de craqueo catalítico en Ingeniería Civil.

La primera referencia de la que se tiene conocimiento sobre el catalizador usado de craqueo catalítico está relacionada con su utilización en el campo de la cerámica: Escardino y colaboradores utilizaron el catalizador como sustituto del caolin en la realización de fritas [28]. Las fritas deben poseer unas características estéticas y técnicas definidas como son una blanca, brillo, microdureza, resistencia a la abrasión, resistencia química, etc. En este estudio se demostró que el catalizador era un perfecto sustituto del caolin, dando similares resultados que este último, tanto a nivel de pruebas en el laboratorio como a nivel industrial.

Respecto al campo de la Ingeniería Civil varios son los grupos de investigación a nivel mundial que realizan estudios sobre el residuo de catalizador de craqueo catalítico, a partir de ahora se denominará a dicho residuo como catalizador o FCC. A continuación, se detalla a grandes rasgos las líneas de investigación principales que desarrollan dichos grupos.

##### ➤ GRUPO DE INVESTIGACIÓN DE B. PACEWSKA

El grupo de investigación de **B.Pacewska** y colaboradores pertenecientes al Instituto de Química, Plock Branch de la Universidad Politécnica de Warsaw-Polonia ha realizado estudios en morteros y en hormigones con sustitución de parte del cemento o árido por el catalizador. A continuación y por orden cronológico se indican los estudios que dicho grupo de investigación ha publicado sobre este producto.

##### **Año 1998.**

Título del artículo: *"Use of spent catalyst from catalytic cracking in fluidized bed as a new concrete additive"* [29].

Autores: **B. Pacewska, I. Wilinska and M. Bukowska.**

Revista: *Thermochimica Acta*

En este artículo se comparaba la fijación de cal de varias puzolanas en pastas de cemento. Las puzolanas utilizadas fueron el catalizador de craqueo catalítico, el humo de sílice y las cenizas volantes. También se estudió el tiempo de fraguado de estas pastas. Adicionalmente realizaron un estudio de resistencias mecánicas en pastas. En este estudio prepararon pastas con una relación  $a/c=0,5$  y el porcentaje de sustitución de cemento por puzolana fue de un 25%.

## INTRODUCCIÓN

Se comprobó que el tiempo de fraguado se veía acelerado por la presencia de las puzolanas; así la pasta con catalizador fraguaba a las 4,5 horas después de su mezcla. En las pastas con ceniza volante y humo de sílice esta edad de fraguado se fija en 7 horas.

Por termogravimetría estudiaron el porcentaje de cal fijada por cada una de las puzolanas, llegando a la conclusión que a los 28 días de curado, el porcentaje de fijación de cal para el humo de sílice y para el catalizador era muy similar y superior al conseguido por la ceniza volante.

En cuanto a las resistencias mecánicas de pastas, el catalizador (KFKK) mostraba mejoras de resistencias a partir de los 7 días de curado, exhibiendo las mejores resistencias de todas las pastas estudiadas. A los 28 días de curado la pasta que contenía al catalizador obtenía casi el doble de resistencia a compresión que la pasta control. Además, las pastas que contenían CV mejoraban a los 28 días de curado y las de HS no conseguían tan buenos resultados como se esperaba para este tipo de puzolana, tal vez por la mala compactación de las pastas que lo contenían. A continuación en la figura A5 se muestra el gráfico de resistencias mecánicas que obtuvieron.

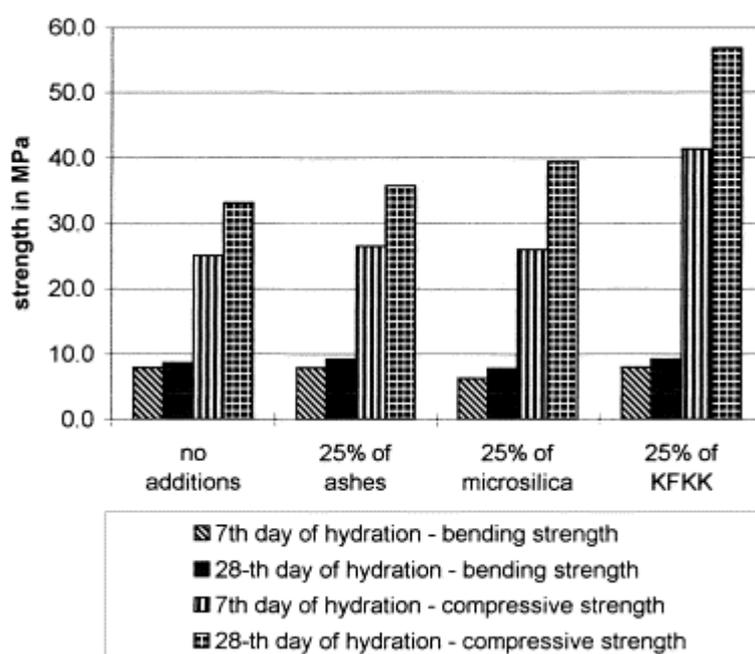


Figura A5. Resistencias de pastas de cemento (adaptada del artículo “Use of spent catalyst from catalytic cracking in fluidized bed as a new concrete additive”. B.Pacewska, I Wilinska, M. Bukowska. Thermochemica Acta, 1998).

**Año 2000.**

Título del artículo: “*Hydration of cement slurry in the presence of spent cracking catalyst*” [30].

Autores: *B. Pacewska, I. Wilinska and M. Bukowska.*

Revista: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*

El artículo estudiaba la influencia del porcentaje de sustitución del catalizador por cemento. Ensayaban como porcentajes de sustitución el 0, 5, 10, 15, 20 y 25%, y seguían la evolución de las pastas por medio de análisis termogravimétrico y de medidas por calorimetría.

En una primera parte del artículo estudiaban las propiedades del material original; así concluían que el catalizador utilizado se componía principalmente de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que la mayoría de sus partículas están en el intervalo 0-20 μm y con un tamaño máximo de 150 μm, su diámetro medio es de 21 μm.

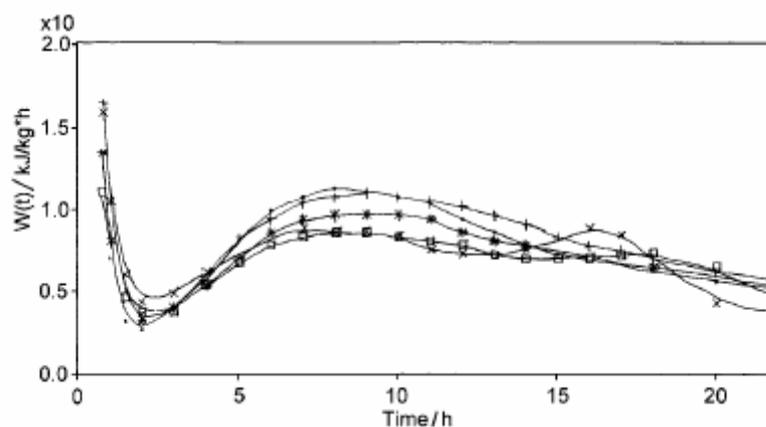
Los estudios termogravimétricos del material original mostraban que tiene una alta estabilidad térmica, y que presenta una pequeña pérdida de apenas un 3% de masa, debido principalmente a la pérdida de masa a temperaturas inferiores a los 300°C. También existe una pequeña pérdida por encima de 500°C, debida a la combustión de los compuestos orgánicos, que pueden quedar en las partículas del catalizador.

Por DRX encontraron que el catalizador es similar al patrón de una zeolita cuya fórmula más probable es Na<sub>9</sub>(AlO<sub>2</sub>)<sub>9</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>15</sub>·27H<sub>2</sub>O, con cierto carácter amorfo.

Por último, por estudios de IR, mostraron que el catalizador posee varias bandas. Una de gran intensidad en la región 1300-950 cm<sup>-1</sup> con un máximo sobre los 1055 cm<sup>-1</sup>, probablemente debida a las vibraciones de valencia de los enlaces O-Si(Al)-O. Bandas menos intensas se observan entre 850-700 cm<sup>-1</sup> (probablemente debido a las vibraciones simétricas de valencia Si-O), a 1700-1550 con un máximo sobre los 1610 cm<sup>-1</sup> (vibraciones de deformación de las moléculas de agua), y a 1500-1350 cm<sup>-1</sup> con un hombro sobre 1410 cm<sup>-1</sup>. Otra banda intensa dentro de los 3700-3100 cm<sup>-1</sup> con un máximo sobre los 3440 cm<sup>-1</sup> puede deberse a la presencia de agua. Una banda no muy definida se observa sobre la región de 700-400 cm<sup>-1</sup>, característica de estructuras zeolíticas.

Del estudio calorimétrico se muestra como la adición del catalizador, aumenta el calor de hidratación, dentro de las 2 horas iniciales del comienzo de la hidratación.

Concluyeron que la presencia del catalizador (FBCC) aceleraba la formación de etringita y el consumo de yeso en el sistema, y esto nos llevaría a una mayor hidratación de los aluminatos, si se incrementa la cantidad de catalizador en la mezcla. La adición de un 5% generaba una curva calorimétrica muy similar al control. Una pequeña adición de catalizador entre el 5-10% actuaba como sustituto del cemento y como acelerador del sistema. Para adiciones superiores de catalizador, de más de un 10%, se observa que el calor liberado después de 72 horas disminuía, probablemente porque se formaban menores cantidades de fase CSH. En la figura A6 se muestran las curvas de la evolución del calor liberado que obtuvieron.



Heat evolution rates of cement slurries (• – control slurry; + – 5% of FBCC; \* – 10% of FBCC; □ – 20% of FBCC; × – 25% of FBCC)

Figura A6. Curvas del calor de hidratación liberado (adaptada del artículo “Hydration of cement slurry in the presence of spent cracking catalyst”. B.Pacewska, I Wilinska, M. Bukowska. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2000).

Del estudio termogravimétrico concluyeron que a medida que aumentaba la cantidad de catalizador, la cantidad de portlandita disminuía, lo que demuestra la actuación como puzolana de este residuo.

Título del artículo: *“Thermal analysis in studies of technological waste materials to be subjected to thermal treatment”* [31].

Autores: *B. Pacewska, A. Klepanska, P. Stefaniak and D. Szychowski.*

Revista: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*

En este artículo estudiaron el tratamiento térmico al que se pueden someter cinco materiales residuales relacionados con la industria petroquímica. Conocer las propiedades del tratamiento térmico de las cenizas es importante para el proceso de destrucción de estos materiales. Escogieron como materiales a un residuo 1 que era el precipitado de una cubeta, el residuo 2 que era el depósito sólido de los tanques de fuel, el residuo 3 que era el catalizador de craqueo gastado, el residuo 4 que era el precipitado de las centrifugas de sedimentación, y por último, el residuo 5 que era un material residual polimérico. A todos ellos se les sometió a un programa de descomposición térmica que contemplaba el estudio de las curvas TG, DTG y DTA.

Como conclusión del estudio se resaltaba la importancia de conocer las transformaciones que le ocurren a los distintos materiales, para conocer los parámetros de temperatura, tiempo, composición de la atmósfera gaseosa, a fin de obtener las cenizas, con las condiciones requeridas para su destrucción o almacenamiento.

Título del artículo: *“Studies of thermal transformations of petrochemical wastes for obtaining mineral- carbon sorbents”*[32].

Autores: *B. Pacewska, D. Szychowski, A. Klepanska and P. Stefaniak.*

Revista: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*

En la misma línea de investigación que el artículo anterior, los autores estudiaron la posibilidad de utilizar el residuo de craqueo catalítico, para obtener sorbentes mineral-carbón. La cantidad y la homogeneidad de la distribución del carbón formado, en la descomposición de la materia orgánica en la superficie de la matriz mineral, así como la estructura porosa de los sorbentes obtenidos depende en gran medida, de las condiciones de calcinación del residuo. El objetivo de este estudio fue la obtención de dichas condiciones óptimas, y se concluía que sí es posible utilizar el catalizador como sorbente.

Título del artículo: *“Influence of some aggressive media on corrosion resistance of mortars with spent cracking catalyst” [33].*

Autores: *B. Pacewska, M. Bukowska and I. Wilinska*

Revista: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*

En este artículo realizaron morteros con sustitución de cemento por 10 y 20% de catalizador; guardaron las muestras 28 días en agua y posteriormente las sometieron a un ataque químico en un medio con sulfatos y otro con cloruros durante 2 meses. Después de este tiempo estudiaron sus resistencias a flexotracción y a compresión. También realizaron estudios de termogravimetría, IR, absorción capilar, capacidad de combinar con metales pesados, y cambios en masa y densidad aparente.

En medios sulfatados, se producen en los morteros toda una serie de reacciones químicas, que llevan a la formación de etringita y yeso en distintas proporciones, dependiendo de la concentración de iones sulfato. Además, en algunos casos se produce la descomposición de la fase CSH.

En el caso de hormigones reforzados el problema de mayor importancia es la susceptibilidad del hormigón a la acción de los cloruros, los cuales pueden despasivar el acero. El mayor problema de este ataque consiste en la formación de nuevas fases con el hidróxido cálcico y el grave descenso en el pH de la mezcla.

Realizaron morteros 4\*4\*16 cm con una relación agua/binder de 0,5. Las conclusiones del estudio fueron que el catalizador de craqueo catalítico utilizado en proporciones altas, como es un 20%, era una puzolana muy activa que aumentaba la impermeabilidad al agua. Para tiempos cortos de curado, los morteros fabricados con catalizador, inmersos en agua y en medios sulfatados y con cloruros exhibían lixiviación de agua, particularmente en el medio con cloruros. La presencia de los sulfatos inhibía el lixiviado de la portlandita. Por último concluyeron que, para los tiempos de contacto estudiados y las concentraciones escogidas de cloruros y sulfatos, los efectos de la presencia de cloruros y sulfatos son similares, observando un descenso en la resistencia a compresión y un pequeño aumento en la resistencia a flexotracción. Los morteros que contenían al catalizador en un porcentaje de un 20% respecto al peso de cemento, prácticamente no se veían afectados por los medios agresivos.

**Año 2002**

Título del artículo: *“Modification of the properties of concrete by a new pozzolan. A waste catalyst from the catalytic process in a fluidized bed”*[34].

Autores: *B. Pacewska, M. Bukowska, I. Wilinska, M. Swat.*

Revista: *Cement and Concrete Research*

En este artículo realizaron estudios en pastas, morteros y hormigones de cemento, que contenían distintos porcentajes de sustitución de cemento por el catalizador; para el caso de las pastas y los morteros, y cuando se fabricaron hormigones se introdujo el catalizador pero como sustituto de la fracción arena en los áridos.

También hacía distinción entre dos fracciones distintas de catalizador, el FBCC D que se trataba de un material fino recogido de los electroprecipitadores, y el FBCC G que se trataba de un material más grueso recogido de material catalítico que ha perdido parte de sus propiedades. Realizaron ensayos en pastas, morteros y hormigones.

Las pastas se prepararon con una relación agua/binder de 0,5 y se utilizó el FBCC D en porcentajes de 5, 10, 15, 20 y 25%. Realizaron probetas de 4\*4\*16 cm, que después de las 24 horas iniciales de curado desmoldaron y curaron en agua durante tres meses.

Realizaron morteros con los porcentajes anteriormente mostrados y un mortero sin incorporación de catalizador para tener el dato del mortero control, y en algunos de los casos realizaron moldes cilíndricos con acero embebido para poder realizar estudios de corrosión.

Por último, prepararon hormigones con sustitución de árido, tanto del FBCC D como del FBCC G.

Las conclusiones principales del estudio fueron varias. Una de ellas indicaba que el tamaño de partícula del catalizador era un parámetro importante. Así, se obtenían mejores resistencias mecánicas y fijaciones de cal para el FBCC D, no obstante el FBCC G actuaba como un buen filler para hormigones. A continuación en la figura A7 se muestra la gráfica donde se representan las resistencias de los hormigones preparados, tanto con el FBCC D como con el FBCC G.

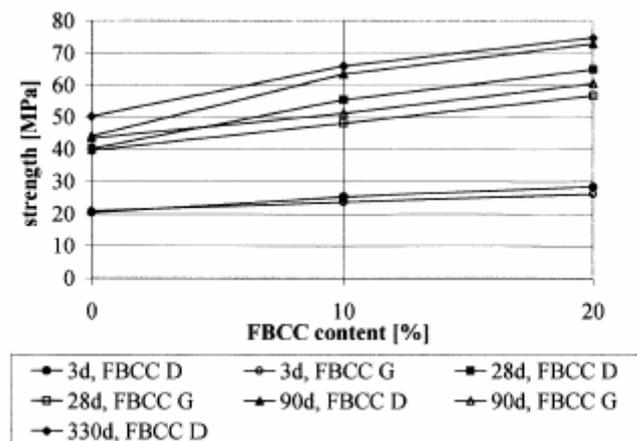


Figura A7. Resistencias de los hormigones que contienen catalizador para los 3, 28 y 90 días de curado (adaptada del artículo “Modification of the properties of concrete by a new pozzolan. A waste catalyst from the catalytic process in a fluidized bed”. B. Pacewska, M. Bukowska, I Wilinska, M. Swat. Cement and Concrete Research, 2002).

El FBCC mejoraba la microestructura del hormigón que lo contenía, haciendo de ella una estructura más compacta, aumenta la densidad, reduce la absorción de agua y mejora la resistencia a los ciclos hielo-deshielo. Además no empeora la pasivación del acero.

Título del artículo: *“Effect of waste aluminosilicate material on cement hydration and properties of cement mortars”* [35].

Autores: *B. Pacewska, M. Bukowska, I. Wilinska, W. Nocun-Wczelik.*

Revista: *Cement and Concrete Research*

Siguiendo con las pruebas de cómo afecta el tamaño de partícula del catalizador, el siguiente artículo publicado en este año, estudiaba el efecto del catalizador, en la hidratación y las propiedades de los morteros de cemento. En una primera parte del artículo mostraba los difractogramas y los espectros de IR del FBCC D y el FBCC G, no encontrándose diferencias entre ambos materiales, desde el punto de vista de estas dos técnicas. La única diferencia era su tamaño de partícula, el FBCC D tenía un diámetro medio de 34  $\mu\text{m}$  y el FBCC G de 76  $\mu\text{m}$ . En la figura A8 se muestra la distribución del tamaño de partícula, así como su diámetro medio.

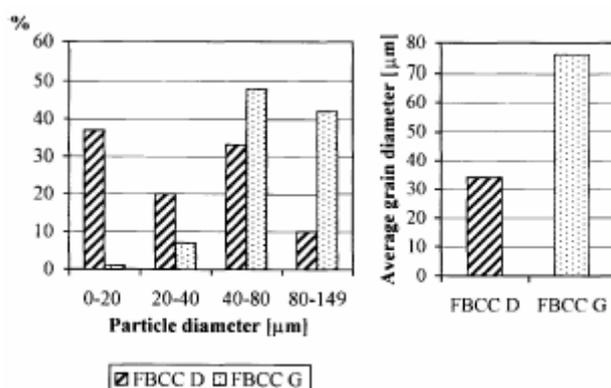


Figura A8. Distribución del tamaño de partícula del FBCC D y FBCC G (adaptada del artículo “Effect of waste aluminosilicate material on cement hydration and properties of cement mortars”. B. Pacewska, M. Bukowska, I Wilinska, W. Nocun-Wezelik. Cement and Concrete Research, 2002).

De los estudios de calorimetría, concluían para las pastas con FBCC D, que si el porcentaje de sustitución estaba entre el 5-10 % el proceso de hidratación se aceleraba, en cambio para porcentajes superiores al 10 % lo que se observa es que el calor liberado disminuía. En el caso de las muestras con FBCC G en las curvas aparecían picos menos intensos, a medida que aumentaba el porcentaje de sustitución, el calor de hidratación era inferior al de la pasta control.

Los datos de termogravimetría indicaban que el material fino fijaba más cal que el grueso, y también que el pico que aparecía sobre 200°C, y que correspondía a la pérdida del agua de los aluminosilicatos cálcicos hidratados estaba más desarrollado, en las pastas con catalizador que en la pasta control. En la figura A9 se constata lo anteriormente indicado.

El estudio de resistencias mecánicas llegaba a las mismas conclusiones que en anteriores artículos, es decir, que el catalizador mejora resistencias. En este caso se usaron plastificantes para conseguir trabajabilidades similares al control.

Los morteros con FBCC D mostraron un menor diámetro medio de poro y una mayor superficie específica respecto al material de referencia, independientemente de que se usara como sustituto de cemento o como sustituto de árido.

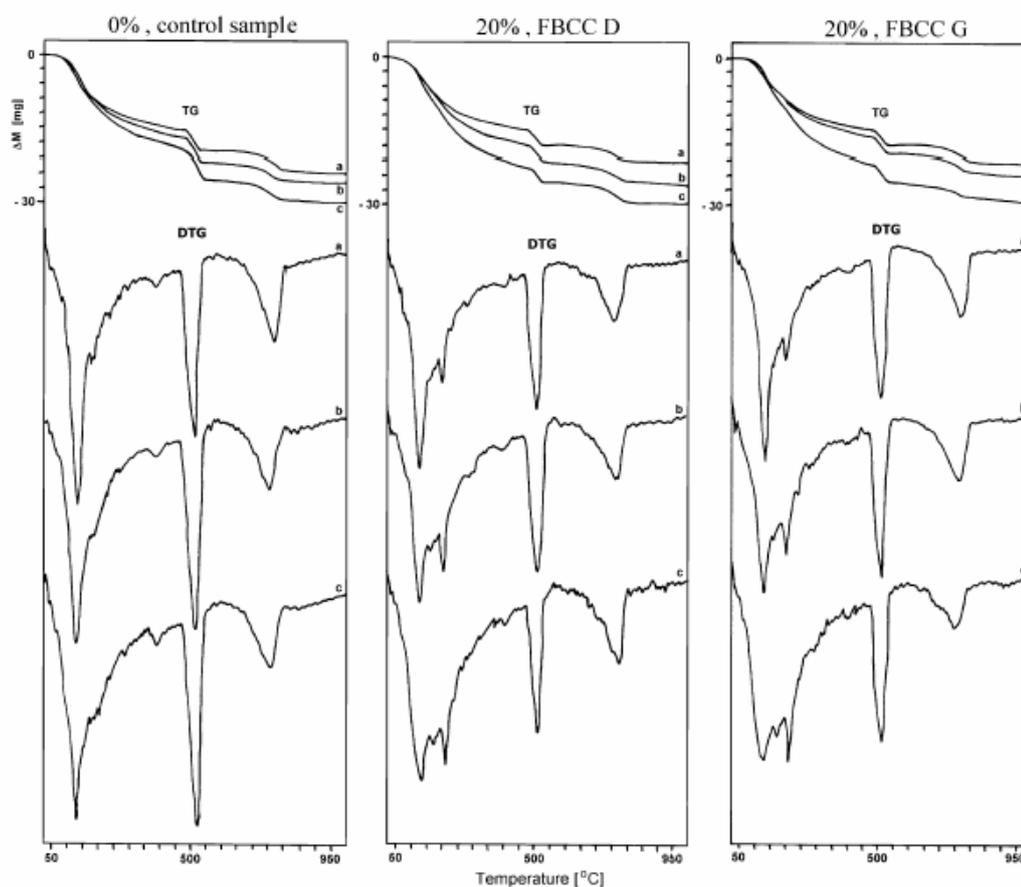


Figura A9. Curvas TG y DTG para las pastas después de 3 días (a), 7 días (b) y 28 días (c) de hidratación (adaptada del artículo “Effect of waste aluminosilicate material on cement hydration and properties of cement mortars”. B. Pacewska, M. Bukowska, I Wilinska, W. Nocun-Wczelik. Cement and Concrete Research, 2002).

### Año 2003.

Título del artículo: “*Corrosion resistance of cement mortars containing spent catalyst of fluidized bed cracking (FBCC) as an additive*” [36].

Autores: *B. Pacewska, M. Bukowska and I. Wilinska.*

Revista: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*

En este año artículo se vuelve a tratar temas de durabilidad, concretamente estudiaron la durabilidad en un medio sulfatado y en un medio con cloruros.

Realizaron morteros estándar con sustituciones de un 10-20% de cemento por FBCC y después de 28 días de curado, sumergieron las probetas en una disolución con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y en otra disolución con  $\text{NaCl}$  y  $\text{MgCl}_2$ . El tiempo que permanecieron las muestras en los distintos ambientes agresivos fue de 8 meses.

Las muestras que extrajeron para estudios de TG e IR las escogieron de la capa superficial y del centro del mortero para poder comparar las distintas zonas. La composición de las capas superficiales de los morteros fue determinada por DRX.

Las curvas TG en las capas superficiales, de las muestras guardadas en el medio sulfatado eran muy similares a las que permanecieron en agua. Existían pequeñas diferencias, a temperaturas inferiores a  $170^\circ\text{C}$ , encontrando un incremento en la pérdida de masa, particularmente para pastas con 20% de catalizador, probablemente debido a la acción de los iones sulfato de los componentes de la pasta y a la formación de yeso y etringita.

En las muestras guardadas en el medio con cloruros detectaron una pequeña disminución en la intensidad del pico de descomposición de la portlandita; este efecto lo explicaron como una posible lixiviación de la portlandita de la superficie o como su pérdida debido a su participación en la formación de la sal de Friedel. La aparición de picos sobre los  $325\text{-}400^\circ\text{C}$  podían deberse precisamente a la descomposición de dicha sal de Friedel.

Las conclusiones finales del estudio de termogravimetría fueron que el medio con cloruros era el medio más agresivo, responsable de la lixiviación de la portlandita y a la formación de la sal de Friedel. El medio sulfatado proporcionó únicamente una pequeña pérdida de portlandita en la superficie de los morteros, debida a la reacción de formación de yeso.

Por DRX estudiaron las fases cristalinas presentes en el mortero, entre ellas se encontraban los silicatos cálcicos, calcita, portlandita, carboaluminatos cálcicos y halita. No se encontraron ni yeso ni etringita en las muestras guardadas en el medio sulfatado, pero halita si que encontraron en las muestras expuestas al medio con cloruros.

Almacenados bajo agua, los morteros con un 20% de catalizador incrementaban el volumen total de poros con un simultáneo crecimiento de la superficie específica, como resultado de que el contenido de poros con diámetro inferior a  $0,02\ \mu\text{m}$  aumentaba en un 20%.

## INTRODUCCIÓN

Debido a la acción del sulfato sódico en disolución, encontraron que generalmente los morteros guardados en esta disolución eran más impermeables que los guardados en agua. El efecto se debe a la disminución del volumen total de poros (en morteros sin adición mineral) o debido al aumento del contenido de poros finos (en el caso de morteros con un 20% de catalizador).

El análisis de los datos obtenidos les llevó a concluir que la adición de una puzolana como el catalizador, con un diámetro medio de partícula de 21  $\mu\text{m}$ , producía un incremento de la superficie específica y un incremento del porcentaje de poros finos formados, debido al depósito de una cantidad adicional de C-S-H y de aluminatos cálcicos hidratados en los poros más gruesos. Les era posible afirmar que la reducción en el contenido de cemento estaba sobradamente compensada por la presencia del catalizador.

En cuanto a las resistencias mecánicas de los morteros, sometidos al medio sulfatado, se observaba un ligero aumento en su resistencia respecto al control, mientras que la acción de los cloruros hacía que se redujera considerablemente la resistencia a compresión. El 20% de adición de catalizador tenía un efecto favorable en la resistencia a compresión para los dos medios agresivos. Los datos obtenidos de resistencia a flexotracción y a compresión se muestran a continuación en las tablas A2 e A3.

FBCC/mass%	28 days in water	8 months in		
		water	sulphate	brine
0	6.52±1.01	8.87±0.23	8.70±0.78	6.90±0.56
10	6.96±1.52	8.61±0.53	10.3±0.43	10.6±0.50
20	6.93±0.70	8.88±0.47	9.97±0.50	10.2±0.91

Tabla A2. Resistencia a flexotracción (MPa) (adaptada del artículo “Corrosion resistance of cement mortars containing spent catalyst of fluidized bed cracking (FBCC as an additive”. B. Pacewska, M. Bukowska, I. Wilinska. Journal of thermal Analysis and Calorimetry, 2003).

INTRODUCCIÓN

FBCC content/mass%	28 days in water	8 months in		
		water	sulphate	brine
0	39.3±1.25	53.7±2.7	55.5±2.1	30.6±2.9
10	30.1±4.98	50.9±4.6	53.3±2.3	24.4±2.6
20	38.4±3.43	47.6±2.4	54.3±2.8	41.7±2.4

Tabla A3. Resistencia a compresión (MPa) (adaptada del artículo “Corrosion resistance of cement mortars containing spent catalyst of fluidized bed cracking (FBCC as an additive”. B. Pacewska, M. Bukowska, I. Wilinska. Journal of thermal Analysis and Calorimetry, 2003).

**Año 2004.**

Título del artículo: “*An attempt to improve the pozzolanic activity of waste aluminosilicate catalyst*“ [37].

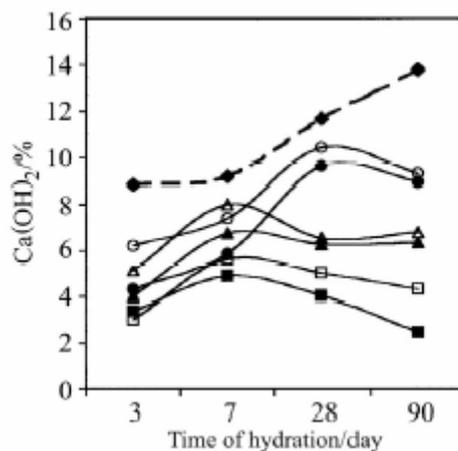
Autores: *B. Pacewska, M. Bukowska, I. Wilinska, G. Blonkowski and W. Nocun-Wczelik.*

Revista: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*

En este primer artículo publicado en el 2004, estudiaron las ventajas que puede conllevar la molienda del catalizador de craqueo catalítico. Comprobaron que una mayor finura se traduce en una mayor superficie específica, y por lo tanto la reacción entre la portlandita y la puzolana se ve favorecida.

Realizaron una molienda de 60 minutos sobre el catalizador original (FBCC G) en un molino de bolas, y prepararon morteros con una relación agua/binder de 0,5 y un porcentaje de sustitución de un 25% de cemento por el catalizador original y el molido. También realizaron pastas con sustituciones de 0, 10, 20 y 30% de cemento para estudiar su evolución por termogravimetría y por calorimetría.

Por termogravimetría demostraron cómo las pastas con el catalizador molido (FBCC G (60)) presentaban menor cantidad de hidróxido cálcico respecto al control, lo que estaba indicando que la fijación de cal era superior al catalizador original. En la figura A10 se muestran los porcentajes de portlandita presente en las pastas. También apreciaron la aparición del pico de los aluminatos en las pastas que contienen a la puzolana.



Ca(OH)<sub>2</sub> content in cement pastes, ◆ – 0% control paste; ○ – 10% FBCC G; △ – 20% FBCC G; □ – 30% FBCC G; ● – 10% FBCC G(60); ▲ – 20% FBCC G(60) ■ – 30% FBCC G(60)

Figura A10. Porcentaje de portlandita presente en las pastas de cemento (adaptada del artículo “An attempt to improve the pozzolanic activity of waste aluminosilicate catalyst”. B. Pacewska, M. Bukowska, I. Wilinska, G. Blonkowski, W. Nocun-Wczelik. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004)

Del estudio de la evolución del calor de hidratación, observaron que la presencia del catalizador hacía que disminuyera el calor total. Las curvas de las pastas con adición tenían una liberación de calor más progresiva que la pasta control. Además, en las pastas con el mayor porcentaje de sustitución de cemento aparecía un tercer pico, que se atribuía a la formación de los aluminatos. Esto era más patente en las pastas con el catalizador molido.

La disminución del calor de hidratación respecto a la pasta control era más acusada en el caso de las pastas con el catalizador original, mientras que la reducción en las pastas con el catalizador molido era mucho menos acusada. Los cambios no eran proporcionales, las diferencias después de las 72 horas de curado apenas eran apreciables para el catalizador molido, lo que podría ser atribuido a la reacción puzolánica. Una vez más, se probaba que el catalizador molido tenía una mayor actividad puzolánica.

El catalizador añadido en un 25% causó una disminución en la resistencia a compresión, si bien este descenso era mucho más acusado para el catalizador

original. En ambos casos, el índice de actividad puzolánica era mayor que el límite recomendado por un instituto polaco de la construcción.

Como conclusión final apuntan a que la molienda era un excelente método para activar el residuo de catalizador de craqueo catalítico original.

Título del artículo: *“Influence of spent catalyst used for catalytic cracking in a fluidized bed on sulphate corrosion of cement mortars I: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium”*[38].

Autores: *M. Bukowska, B. Pacewska, I. Wilinska.*

Revista: *Cement and Concrete Research.*

Este último artículo que tenemos como referencia de este grupo de investigación, trata otra vez el problema de la durabilidad. Las observaciones del estudio les llevaron a concluir que la extensión de la corrosión inorgánica a los morteros fabricados dependía principalmente de la concentración de la disolución agresiva y del grado de compactidad del mortero.

Realizaron morteros sustituyendo cemento por catalizador ó sustituyendo árido por catalizador. Prepararon dos tipos de morteros, para pruebas de resistencias mecánicas con dimensiones 40\*40\*160 mm y para las pruebas de variación de longitud, con dimensiones 20\*20\*160 mm.

Después de 28 días de curado, los morteros fueron sumergidos en agua y en dos disoluciones distintas de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durante 3 meses. Algunos de los morteros se guardaron durante diez meses en agua y en la disolución menos concentrada de sulfato para comparar a tiempos más largos las variaciones de longitud que se detectaban.

Las observaciones visuales de los morteros, les llevó a concluir que en los morteros fuertemente compactados, únicamente se veía una pequeña degradación en las esquinas del mortero con un 20% de catalizador y guardado en la disolución de sulfato más concentrada

En el caso de los morteros menos compactos, los daños eran mayores que en el caso de los morteros más compactos y se veían afectados tanto el mortero con un 20% de sustitución de cemento como el del 10%, estos daños se pueden apreciar en la figura A11. En contraste, las muestras de los morteros que contenían el catalizador como sustituto del árido no presentaban ninguna evidencia de desintegración.

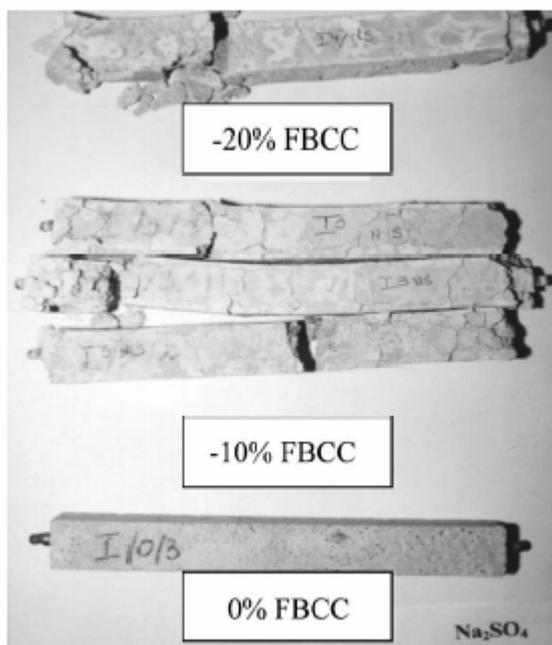


Figura A11. Morteros ligeramente compactados, sumergidos tres meses en disolución sulfatada (adaptada del artículo “Influence of spent catalyst used for catalytic cracking in a fluidized bed on sulphate corrosion of cement mortars I:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  medium”. M. Bukowska, B. Pacewska, I. Wilinska. Cement and Concrete Research, 2004).

Realizaron ensayos con fenoftaleína de las muestras ensayadas a compresión. Los morteros expuestos a la disolución de sulfato más concentrada, presentaban una alcalinidad muy baja, con pH inferior a 8 en la capa superficial. En la disolución menos concentrada, esto sucedía a los 10 meses de curado. Explicaban que en los morteros guardados en la disolución más concentrada y en los casos de morteros con catalizador sustituido por parte de cemento, esta pérdida de alcalinidad se debía al agotamiento de la portlandita, acompañado de descomposición de la fase C-S-H.

En la disolución menos concentrada, la difusión del  $\text{Ca}^{2+}$  estaba acompañada de la reacción del sulfato con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , y los productos de corrosión no culminaban en una destrucción visible del mortero.

La mayor pérdida de alcalinidad en los morteros con sustitución de cemento por FCC se daba por varias razones, entre las que se encuentran, una menor cantidad de cemento en el mortero, en el consumo de la portlandita por parte de la

reacción puzolánica, en la descomposición de la fase C-S-H, como resultado de la violación del equilibrio en el sistema  $\text{Ca(OH)}_2$ -CSH, así como el depósito de productos de corrosión en los poros de los morteros.

Los morteros fuertemente compactados sufrían menos el proceso de corrosión, debido a la difusión limitada de los agentes agresivos.

Del estudio de la porosidad y de los cambios de masa, llegaron a la conclusión que los morteros que utilizaban al catalizador como sustituto del cemento y se guardaban en la disolución más concentrada, el principal proceso de corrosión consistía en la descomposición de la fase CSH debido a la acción lixivadora del sulfato. En los morteros donde la sustitución se daba en la fracción árido, el principal proceso de corrosión era el depósito de productos de corrosión, que reforzaban la estructura de los morteros.

En la disolución sulfatada menos concentrada no existía la descomposición de la fase CSH.

Como resumen de esta parte del estudio indicaban que era preferible utilizar al catalizador como sustituto de árido.

Del estudio de expansión de los morteros, encontraron que las mayores expansiones se encontraban en morteros donde la estructura de poro en la superficie se había visto degradada, debido a la descomposición de la fase C-S-H. Pequeñas expansiones se observaron en el resto de morteros, lo que mostraba que la formación de productos de corrosión en el material no tenía por qué llevar asociado cambios sustanciales en las dimensiones.

En cuanto al estudio de resistencias mecánicas, encontraron que en el medio sulfatado menos concentrado, el único mortero que conseguía incrementar la resistencia a compresión respecto al control era el que sustituía un 20% de catalizador por árido.

En el medio más concentrado, la resistencia era similar o ligeramente inferior a la de los morteros expuestos a la concentración más diluida.

La conclusión final del estudio indicaba que la corrosión depende más de la concentración del medio agresivo que del tiempo de exposición.

➤ GRUPO DE INVESTIGACIÓN DE KUNG-CHUNG SU

El grupo de investigación de **Kung-Chung Hsu** y colaboradores, pertenecen al Departamento de Química, de la Universidad Nacional de Taipei-Taiwan. Este grupo de investigación realiza artículos en colaboración con el grupo de investigación de **Nan Su** y colaboradores, pertenecientes al Departamento de Ingeniería de la Construcción de la Universidad Nacional de Ciencia y Tecnología de Yunlin-Taiwan. A continuación y por orden cronológico se indican los estudios que dicho grupo de investigación ha publicado sobre el residuo del catalizador en el campo de la ingeniería civil.

**Año 2000.**

Título del artículo: ***“Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution” [39].***

Autores: ***Nan Su, Hung-Yuan Fang, Zong- Hwei Chen, Fu-Shung Liu.***

Revista: ***Cement and Concrete Research***

Al igual que el grupo de investigación de **B. Pacewska** y colaboradores, los estudios se basan en dos fracciones distintas del residuo del catalizador de craqueo catalítico. La denominación utilizada es “Ecat”, que es la fracción más gruesa y que se trata del catalizador denominado de equilibrio, y “Epcat”, que es el catalizador que se recoge en los precipitadores electrostáticos y es mucho más fino que es el Ecat.

En una primera parte del artículo realizaron un estudio de las propiedades básicas de los catalizadores. Así, el análisis químico revelaba que estaban constituidos básicamente por  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sumando entre estos dos óxidos el 90% y 75% del total del peso para el Ecat y EPcat, respectivamente.

El Epcat contiene un mayor porcentaje de  $\text{SO}_3$  debido a que se recoge después de pasar por la chimenea.

El diámetro medio del Ecat es de 68,52  $\mu\text{m}$  y el del EPcat es de 6,37  $\mu\text{m}$ , y por difracción de rayos X se encuentra que la estructura de ambos es muy similar a la de la faujasita ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,7\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). En la figura A12 se muestra la distribución granulométrica de los materiales utilizados.

Realizaron también un estudio de las características del mortero fresco. Así, determinaron que a medida que aumentaba el porcentaje de sustitución de

cemento por catalizador disminuía la trabajabilidad, como consecuencia de la absorción de agua por parte de estos materiales.

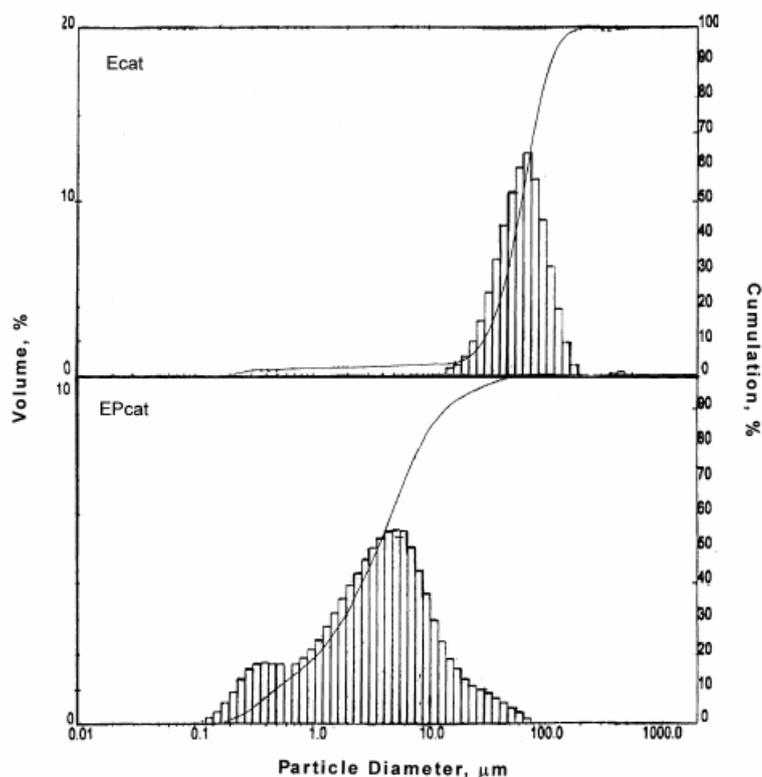


Figura A12. Distribución granulométrica del Ecat y el EPcat (adaptada del artículo “Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution”. Nan Su, Hung-Yuan Fang, Zong- Hwei Chen, Fu-Shung Liu. Cement and Concrete Research, 2000)

La exudación de los morteros con EPcat era inferior a los que contienen el Ecat, como consecuencia de la mayor demanda de agua por parte de este residuo.

En cuanto al tiempo de fraguado encontraron que a mayor porcentaje de sustitución de catalizador, menor era el tiempo de fraguado.

El estudio del calor de hidratación reveló que la sustitución de cemento por catalizador conducía a un menor calor de hidratación, excepto para el porcentaje de sustitución del 5% que era el de mayor calor de hidratación.

En otra parte del estudio realizaron morteros con porcentajes de sustitución de cemento por catalizador, que oscilaban entre el 0-15%. Estudiaron tres relaciones agua/cemento que fueron 0,42; 0,485 y 0,55.

Para la relación a/c de 0,55 encontraron que el Ecat en un porcentaje de sustitución del 5% era el único mortero que conseguía resistencias similares o ligeramente superiores (1-2 MPa) respecto del mortero control. Para esta misma relación a/c el EPcat, con los porcentajes del 5%, 10% y 15% mostraban un promedio de resistencia de 3-4 MPa y 5-6 MPa superiores al control, tanto a edades tempranas como para largos periodos.

Para la relación a/c de 0,485, los morteros con sustitución de un 5% de Ecat obtenían mayor resistencia que el control después de 7 y 56 días. Los morteros con la sustitución del 10% y 15% mostraban resistencias similares al control después de 7 días. Sin embargo, a 56 días, presentaba resistencias de 9 MPa superiores al control. El EPcat para esta relación a/c aumentaba su resistencia mecánica, a medida que aumenta la edad de curado y el porcentaje de sustitución.

Por último, para la relación a/c de 0,42 el mortero con un 5% de sustitución de Ecat mostraba una resistencia 0,5 MPa superior a la del control, después de 7 y 56 días de curado. Los morteros con 10% y 15% de sustitución mostraban una resistencia similar entre ellos e inferior a 5 MPa respecto al control, después de 7 y 56 días. El EPcat en porcentajes de sustitución del 5% y 10% mostraba una resistencia entre 4 MPa y 2-3 MPa superior al control en edades tempranas y periodos más largos, respectivamente. Aunque el mortero con un 15% de sustitución mostraba una mayor resistencia a edades tempranas, su resistencia se convertía en 4 MPa inferior para periodos de curado más largos.

La conclusión final del estudio era que los morteros con sustituciones del 5-15% de cemento por EPcat presentaban mayores resistencias mecánicas que las de los morteros con Ecat, debido a que el menor tamaño de partícula del EPcat mejoraba la matriz del mortero.

**Año 2001.**

Título del artículo: *“Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar” [40].*

Autores: *Nan Su, Zong- Hwei Chen, Hung-Yuan Fang.*

Revista: *Cement and Concrete Composites.*

En este artículo, la sustitución del catalizador se realiza por el árido del mortero. Los porcentajes de sustitución fueron 5%, 10% y 15%, y las relaciones a/c de 0,55; 0,485 y 0,42. Escogieron el Ecat para realizar el estudio.

Las características del mortero fresco fueron las mismas que las obtenidas en el artículo anterior, es decir, a mayor porcentaje de sustitución y menor relación agua/cemento, menor era la exudación.

El estudio de resistencias mecánicas mostraba que para la relación a/c de 0,55 con porcentajes de sustitución del 5% y 10% se conseguían resistencias del 18% y 34% superiores al control después de los 7 días de curado, 13-19% y 19-31% superiores al control para los 28 días y 56 días de curado, respectivamente. Los morteros con un 15% de sustitución mostraban menores resistencias en todo el periodo estudiado, debido a que este alto porcentaje de sustitución demandaba demasiada agua, dando un mortero poco trabajable y con peor compactación.

Los morteros con 5% de sustitución ( $a/c=0,485$ ) tenían resistencias 13%, 12% y 19% superiores al control a los 7, 28 y 56 días de curado, respectivamente. Los morteros con 10% de sustitución mostraban resistencias similares al control, después de los 7 días de curado. Sin embargo, después de 28 y 56 días de curado, las resistencias eran un 47% y 52% superiores al control. En este caso, el porcentaje de sustitución del 15% tampoco conseguía buenos resultados.

Para los morteros con relación a/c de 0,42 los morteros con sustitución de un 5% conseguían 8% y 7% de pérdida y de ganancia de resistencias respecto al control, respectivamente, después de 7 y 56 días de curado. Los morteros con 10% y 15% de sustitución mostraban un 28% y 64% de pérdida de resistencia respecto al control, respectivamente, después de 28 días de curado. Estos datos negativos se debían a que con esta relación la demanda de agua es mayor, y se produce una peor compactación.

En la figura A13, a modo de resumen de lo anteriormente expuesto, se muestran los valores de resistencias mecánicas que se obtuvieron para los morteros con sus diferentes porcentajes de sustitución y relaciones agua/ cemento.

La conclusión final del artículo indicaba que los morteros con 5% y 10% de sustitución y utilizando relaciones agua/cemento de 0,55 ó 0,485, mostraban mejores resistencias que el mortero control, debido a la actividad puzolánica que presenta el catalizador. Y que el mortero con el 15% de sustitución mostraba peores resistencias debido a la mala compactación de los morteros.

Apuntaban a futuras líneas de investigación donde el catalizador podía ser utilizado en hormigones de alta resistencia.

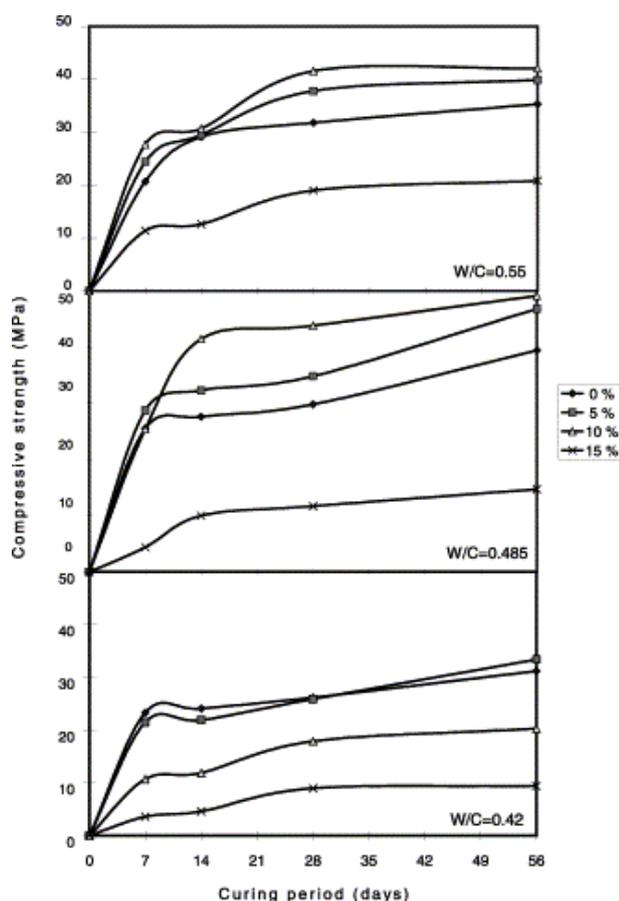


Fig A13. Resistencias a compresión en morteros con sustitución de árido (adaptada del artículo “Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar”. Nan Su, Zong- Hwei Chen, Hung-Yuan Fang. Cement and Concrete Composites, 2001).

Título del artículo: *“Oil cracking waste catalyst as an active pozzolanic material for superplasticized mortars” [41].*

Autores: *Kung- Chung Hsu, Yun-Sheng Tseng, Fan-Feng Ku, Nan Su.*

Revista: *Cement and Concrete Research.*

En este artículo utilizan el EPcat, para fabricar pastas con una relación a/c de 0,485 y 0,8. También prepararon morteros que tenían una relación a/c de 0,485 y 0,55 y unos porcentajes de sustitución de cemento del 0, 5, 10, 15 y 30%. Estos mismos porcentajes los escogieron también en las pastas. Estudiaron las resistencias para los 3, 7 y 28 días de curado.

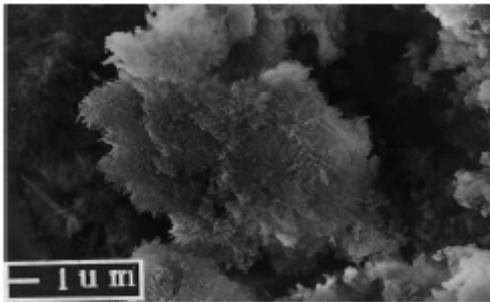
## INTRODUCCIÓN

---

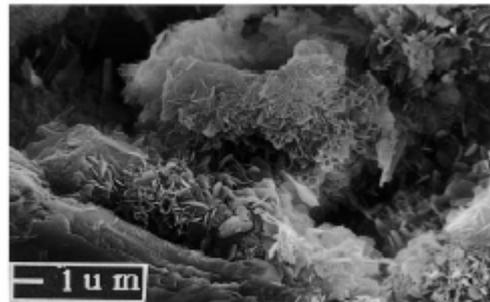
Para obtener trabajabilidades similares utilizaron un superplastificante con base naftaleno. Los morteros con presencia del EPcat y relación a/c de 0,55 obtenían mejores resistencias que el mortero control, para edades de curado de 28 días. Para la relación a/c de 0,485 el efecto puzolánico del EPcat comenzaba ya a observarse a los 7 días de curado, obteniendo resultados muy similares, según los autores, a los alcanzados por el MK o el HS.

En otra parte del estudio medían la variación de la temperatura como método para observar el efecto del EPcat en la hidratación del cemento. Se observaban la presencia de dos picos exotérmicos; la adición del EPcat modificaba el perfil de las curvas, especialmente la del segundo pico. El primer pico que sucedía antes de la primera hora de fraguado lo atribuían a la hidratación del  $C_3A$ , mientras el segundo pico que ocurría sobre las 6-7 horas de curado lo atribuían a la hidratación del  $C_3S$ . Para las pastas con catalizador observaron que este segundo pico aparecía antes, que para la pasta control, siendo la intensidad del pico mayor. A medida que aumentaba el porcentaje de sustitución, el segundo pico aparecía antes y la intensidad aumentaba. Argumentaban que esto mismo sucedía también para el MK y el HS.

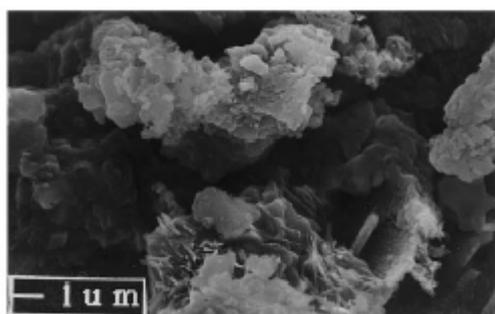
El estudio de microscopia electrónica mostraba los productos típicos de la hidratación del cemento, si bien se apreciaba más la presencia de etringita y a edades mayores la fase monosulfoaluminato. En la figura A14 se muestran las micrográficas que obtuvieron para las distintas edades de curado.



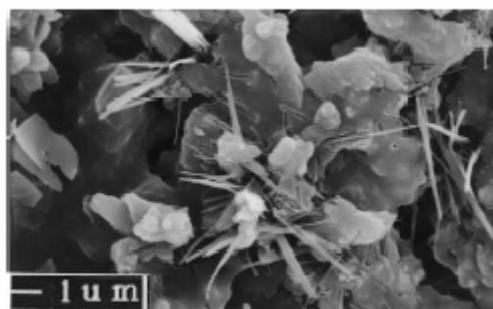
a) Pasta control 3 días de curado



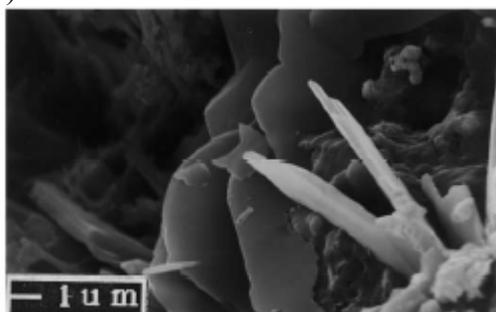
b) Pasta control 7 días de curado



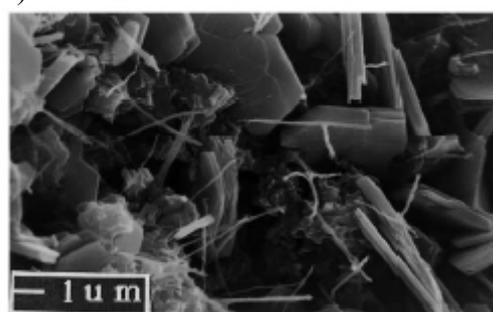
c) Pasta control 28 días de curado



d) Pasta EPCat 3 días de curado



e) Pasta EPCat 7 días de curado



f) Pasta EPCat 28 días de curado

Figura A14. Micrografías de las pastas control y con Epcat (adaptada del artículo “Oil cracking waste catalyst as an active pozzolanic material for superplasticized mortars”. Kung- Chung Hsu, Yun-Sheng Tseng, Fan-Feng Ku, Nan Su. *Cement and Concrete Research*, 2001).

La conclusión final era que la utilización del EPCat mejoraba las propiedades de los morteros que lo contenían.

### **Año 2003.**

Título del artículo: *“The effect of waste oil-cracking catalyst on the compressive strength of cement pastes and mortars”* [42].

Autores: *Jung- Hsiu Wu, Wan-Lung Wu, Kung- Chung Hsu.*

Revista: *Cement and Concrete Research.*

En este artículo vuelven a utilizar la fracción más fina del catalizador (EPCat) y prepararon pastas y morteros con relaciones agua/binder de 0,2; 0,25 y 0,3, y con sustituciones de catalizador del 0, 5, 10 y 15%.

La trabajabilidad de las pastas y morteros resultó ser estar entre 130-150 mm para las muestras con relación a/b de 0,2 y 0,25; y sobre 160-180 mm, para la muestras con relación a/b de 0,3. Cuando aumentaba la cantidad de EPcat o disminuía la relación a/b, la cantidad de superplastificante utilizada era mayor. También encontraron que a medida que aumentaba el porcentaje de EPcat el tiempo de fraguado disminuía, excepto para la relación a/b 0,2, donde aumentaba y esto era debido a que al utilizar gran cantidad de superplastificante se retrasaban los tiempos de fraguado.

En cuanto al estudio de resistencias a compresión de pastas y morteros encontraron que las pastas que contenían al EPcat obtenían valores ligeramente superiores a los obtenidos por el control. A medida que era mayor el porcentaje de sustitución aumentaba el valor de resistencia a compresión de la pasta.

El efecto del EPcat en las resistencias mecánicas de los morteros fue similar al obtenido en pastas, sin embargo, la ganancia de resistencias en morteros parecía que fuera más significativa que en pastas. Parece comprobada la actuación de las puzolanas como microfillers que mejoran la interfase y como resultado aumentan la resistencia.

Del análisis de las resistencias que obtuvieron en las pastas y en los morteros, llegaron a la conclusión que el EPcat conseguía mejores resultados frente al control en edades tempranas. Al observar los gráficos que mostraban la ganancia de resistencia llegaron a la conclusión que para la relación a/b de 0,3 se alcanzaba un máximo de ganancia de resistencias a los 7 días y posteriormente decrecía. Mencionaban que las adiciones de puzolana activas mejoraban las resistencias mecánicas por dos motivos, el primero indicaba que esta mejora se debía a que se conseguía hacer una pasta más resistente, mientras que el segundo apuntaba a una mejora en la interfase árido-pasta.

En la tabla A4 se muestran los datos de trabajabilidad y de las resistencias a compresión para las pastas y morteros anteriormente comentadas.

INTRODUCCIÓN

Workability and compressive strength of cementitious samples										
Material	W/B	Epcat/B (%)	SP/B (%)	Workability (cm)	Compressive strength (MPa)					
					3 days	7 days	28 days			
Cement paste	0.20	0	0.20	13-15	74.0	74.9	93.3			
		5	0.60	13-15	74.7	83.9	89.8			
		10	1.00	13-15	68.2	87.7	88.9			
	0.25	0	0.15	13-15	61.0	63.6	69.8			
		5	0.20	13-15	62.2	66.4	73.3			
		10	0.30	13-15	70.4	75.4	77.8			
	0.30	0	0.05	16-18	55.2	64.2	82.3			
		5	0.10	16-18	59.6	65.1	87.2			
		10	0.15	16-18	62.3	66.6	87.7			
	Mortar	0.20	0	0.20	13-15	71.0	74.5	78.8		
			5	0.60	13-15	75.9	87.9	91.9		
			10	1.00	13-15	73.0	83.4	84.2		
		0.25	0	0.15	13-15	58.2	60.5	69.1		
			5	0.20	13-15	65.9	67.3	78.9		
			10	0.30	13-15	71.6	79.0	83.4		
0.30		0	0.05	16-18	46.8	57.6	68.7			
		5	0.10	16-18	61.9	69.8	77.9			
		10	0.15	16-18	62.7	72.4	84.4			
					15	0.20	16-18	65.9	75.9	90.4

Tabla A4. Trabajabilidades y resistencias a compresión de las pastas y morteros (adaptada del artículo “The effect of waste oil-cracking catalyst on the compressive strength of cement pastes and mortars”. Jung- Hsiu Wu, Wan-Lung Wu, Kung- Chung Hsu. Cement and Concrete Research, 2003).

Una vez más se llegaba a la conclusión que el catalizador era una puzolana muy activa que mejora las resistencias tanto de pastas como de morteros.

Título del artículo: *“Subproductos del fraccionamiento catalítico del petróleo: características, actividad puzolánica y su efecto en las propiedades del mortero” [43].*

Autores: *Wan-Lung Wu, Jung- Hsiu Wu, Kung- Chung Hsu.*

Revista: *Cemento y hormigón.*

Siguiendo la línea de los artículos anteriores, continuaban utilizando el Epcat y preparaban pastas y morteros con una relación a/b 0,3 y porcentajes de

sustitución del catalizador fueron del 0, 5, 10, 15 y 30%. Las edades de curado que escogieron fueron 3,7 y 28 días.

En una primera parte del artículo, se hacía una descripción del EPcat, indicando que el tamaño de partículas se encontraba en el intervalo entre 0,2-10  $\mu\text{m}$ , con un tamaño medio de 1,8  $\mu\text{m}$ . La superficie específica BET era de 47,3  $\text{m}^2/\text{g}$  y el peso específico de 2,38. La microscopía electrónica indicaba que era un material con partículas de formas irregulares, en cuanto a su composición cristalina el difractograma indicaba la presencia de faujasita, cuarzo, caolinita y mullita. También observaron la presencia de un pico correspondiente al yeso, lo que indicaba la presencia de S en el EPcat.

Del estudio de fijación de cal en pastas concluían que el EPcat mejoraba la formación de geles CSH por dos vías: (1) acelerando la hidratación del cemento, y (2) reaccionando pozzolánicamente con la portlandita. También concluían que a medida que aumentaba el porcentaje de sustitución de EPcat aumentaba la fijación de cal.

En las resistencias a compresión se conseguían incrementos de resistencia del orden de 32-41%, 21-32% y 13-32% a 3, 7 y 28 días respectivamente. Atribuían la significativa mejora de resistencias a compresión a dos factores: (1) las partículas EPcat son muy finas y actúan como filler entre los espacios existentes entre los granos de cemento, y (2) este residuo muestra una importante actividad pozzolánica.

#### **Año 2004.**

Título del artículo: “*Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars*” [44].

Autores: *Hsiu-Liang Chen, Yun-Sheng Tseng, Kung- Chung Hsu.*

Revista: *Cement and Concrete Composites.*

En este artículo recuperan el estudio de las dos fracciones obtenidas del catalizador, es decir, usaron el Ecat y el EPcat. También aparece la utilización del humo de sílice a modo de comparación.

Realizaron pastas cal/puzolana con una relación cal/puzolana 1:1 y una relación agua/binder de 0,8. Para el estudio de las resistencias mecánicas

prepararon morteros con una relación a/b de 0,42; 0,485 y 0,55, y unos porcentajes de sustitución del 0, 5, 10 y 15%.

La puzolana que más plastificante necesitaba para obtener una trabajabilidad dada era el EPcat.

Del estudio en pastas de cal se observó que el EPcat era la puzolana que mayor porcentaje de cal fijaba, para las tres edades de curado estudiadas. A continuación en la figura A15 se muestran los porcentajes de portlandita presentes en las pastas de cal hidratadas a las diferentes edades de curado.

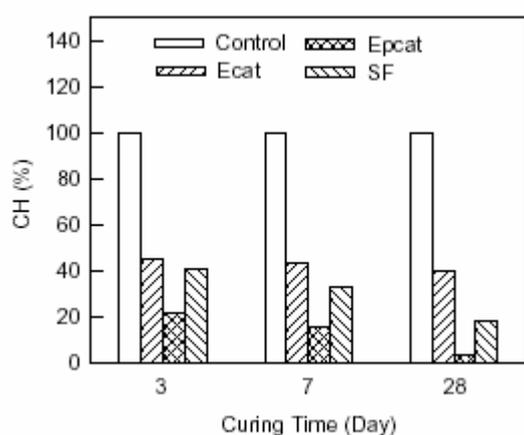


Figura A15. Porcentaje de portlandita en las pastas hidratadas a diferentes edades de curado ( $a/ 0,5 \text{ cal} + 0,5 \text{ puzolana} = 0,8$ ) (adaptada del artículo “Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars”. Hsiu-Liang Chen, Yun-Sheng Tseng, Kung- Chung Hsu. Cement and Concrete Composites, 2004).

Los morteros con EPcat y HS fueron los morteros que mayores resistencias obtuvieron. Normalmente, apuntan que la sustitución de cemento por puzolanas produce un efecto de dilución y reduce las propiedades mecánicas de los morteros y hormigones que lo contienen. Sin embargo, la resistencia a compresión de los materiales puede verse incrementada si los materiales son lo suficientemente finos para incrementar la hidratación del cemento, favoreciendo la mayor formación de C-S-H. A períodos de curado cortos (3-7 días), la resistencia se mejoraba para porcentajes del 5%. A tiempos de curado de 28 días, los morteros con 15% de sustitución eran los que más mejoraban las resistencias.

Los morteros con EPcat obtuvieron resultados de resistencias ligeramente superiores al control, por su parte el Ecat obtuvo peores resultados que el control para edades anteriores a 28 días de curado.

Quedaba demostrado que el EPcat era comparable al HS, es decir, con las mismas ventajas que este último material, que está considerado como una puzolana muy activa.

**Año 2005.**

Título del artículo: *“The pozzolanic activity of a calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials” [45].*

Autores: *Yun-Sheng Tseng, Chen-Lin Huang Kung-Chung Hsu.*

Revista: *Cement and Concrete Research.*

En este pasado año han publicado la última referencia que se tiene sobre este grupo de investigación. En este artículo calcinaban el residuo del catalizador de craqueo catalítico (Ecat) a diversas temperaturas para conseguir mejorar su actividad puzolánica.

Las temperaturas que escogieron para calcar el catalizador fueron de 450, 650, 750, 850, 1000 y 1100°C. Una vez calcinado, el catalizador era molido durante dos horas en un molino de bolas hasta reducir su diámetro a 3,2 µm. Prepararon pastas cal/catalizador en sus diversas temperaturas de calcinación con una relación agua/ binder de 0,8 y una relación cal/catalizador 9/1. Los morteros fueron preparados con una relación a/b de 0,42 y los porcentajes de sustitución del 0 y del 10%.

Del estudio del porcentaje de cal fijada, establecieron que la temperatura de calcinación de 650°C era la que presentaba una mayor actividad puzolánica.

Al analizar los resultados obtenidos en el estudio de resistencias concluyeron que las resistencias iban aumentando a medida que aumentaba la temperatura de calcinación hasta alcanzar su máximo en 650°C, a partir de esta temperatura disminuía progresivamente. Las razones que daban para que la calcinación mejore la actividad puzolánica era que se produce un cambio de mineralogía y un cambio en las características de la partícula.

El Ecat sin tratar poseía como principal fase cristalina a la faujasita; cuando el catalizador se calcinaba, la intensidad de las fases parecían cambiar gradualmente a medida que aumentaba la temperatura. Para temperaturas inferiores a los 850°C, los catalizadores poseían fases cristalinas parecidas, pero con menores intensidades que el catalizador sin tratar. Cuando la temperatura era superior a los 950°C, la fase cristalina cambiaba principalmente a mullita. A continuación en la

figura A16 se muestra los difractogramas que obtuvieron para el catalizador calcinado a diversas temperaturas.

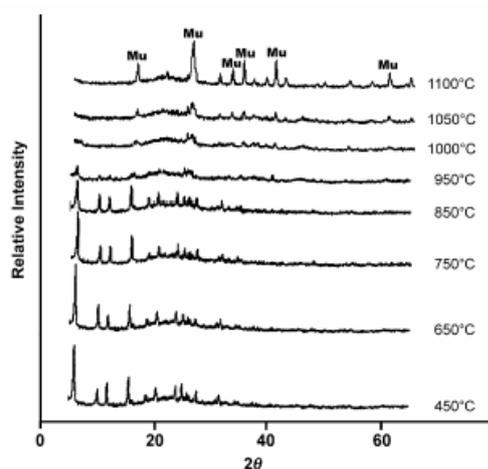


Figura A16. Difracciones de las muestras calcinadas (adaptada del artículo “The pozzolanic activity of a calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials. Yun-Sheng Tseng, Chen-Lin Huang Kung-Chung Hsu. Cement and Concrete Research, 2005)

Al realizar morteros sin sustitución, con sustitución del catalizador calcinado a 650°C y calcinado y posteriormente molido, observaron que el mortero que mejor resultados obtenía era el mortero que era calcinado y posteriormente molido. Es decir, en él se obtenían dos ventajas la calcinación y la molienda.

En hormigones sucedía lo mismo que en los morteros, el hormigón de mayor resistencia a compresión era el que usaba al Ecat calcinado y posteriormente molido durante dos horas.

Su conclusión final era que se mejoraba la actividad puzolánica al calcinar el catalizador de craqueo catalítico.

➤ GRUPO DE INVESTIGACIÓN GIQUIMA

Por último, se revisan los trabajos realizados por el grupo de investigación GIQUIMA (Grupo de Investigación en Química de los Materiales), actualmente formando parte de ICITECH (Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón). Integrado dentro del Departamento de Ingeniería de la Construcción de la Universidad Politécnica de Valencia- España. Dicho grupo de investigación también llevan varios años estudiando sobre el residuo del catalizador de craqueo catalítico.

Aunque la primera referencia bibliográfica publicada en una revista se encuentra en el año 1999, este grupo investiga sobre este residuo desde el año 1995 cuando firmaron el convenio “*Utilización del catalizador FCC usado en la preparación de cementos y hormigones*” con la empresa BP Oil España.

**Año 1999.**

Título del artículo: “*Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures*” [46].

Autores: *J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero.*

Revista: *Cement and Concrete Research.*

En una primera parte del artículo se describía al material, se denominaba FC3R al residuo del craqueo catalítico (Fluid Catalytic Cracking Catalyst Residue), el catalizador se componía de partículas esféricas cuyos fragmentos (de tamaño entre 30 a 0,1  $\mu\text{m}$ ) tenían morfologías irregulares. El peso específico de este material revelaba su alta porosidad y se trataba de un material que demanda agua, hecho a tener en cuenta a la hora de mantener una buena trabajabilidad en los morteros que lo contengan.

Para mejorar la reactividad del FC3R, las muestras se sometían a un proceso de molienda de entre 5 y 120 minutos en un molino de bolas. Las partículas esféricas y esferoidales originales se rompían y la finura aumentaba espectacularmente.

Al realizar un estudio sobre la trabajabilidad de los morteros que contenían al catalizador original y al molido durante 40 minutos, encontraron que la adición del residuo disminuía la trabajabilidad respecto al control. Si bien, no existían muchas diferencias entre los morteros con el catalizador original de los que

contenían el catalizador molido. Este problema de trabajabilidades se solucionaba mediante la adición de un superplastificante. En la figura A17 se encuentran representados los valores de trabajabilidad para los morteros de cemento con FC3R.

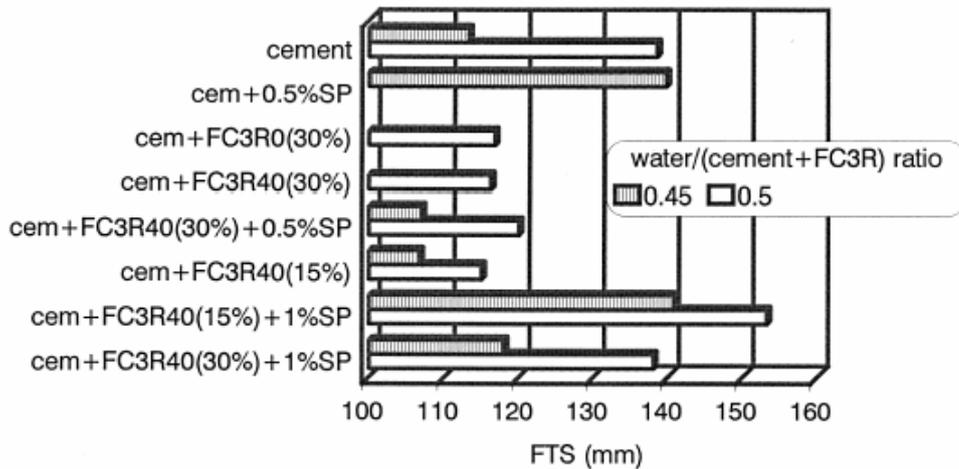


Figura A17. Trabajabilidades de los morteros ensayados con FC3R original y FC3R molido 40 minutos (adaptada del artículo “Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures”. J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero. Cement and Concrete Research, 1999).

En el estudio de resistencias mecánicas estudiaron la influencia de varios parámetros como son la finura del FC3R, el tiempo de curado, la temperatura de curado y el porcentaje de sustitución de cemento.

Para analizar la influencia de la finura del FC3R, prepararon morteros con una relación a/c de 0,5, un porcentaje de sustitución del 30% y la variable era el tiempo de molienda que variaba entre los 5 y los 120 minutos de molienda. La molienda mejoraba las propiedades mecánicas del mortero, pero parecía que la resistencia a compresión no seguía aumentando de manera importante a partir de los 20 minutos de molienda. En la figura A18 se muestran los datos de resistencia a flexotracción y a compresión de los morteros anteriormente citados. Quedaba así demostrado, que la molienda mejoraba la actividad puzolánica del material.

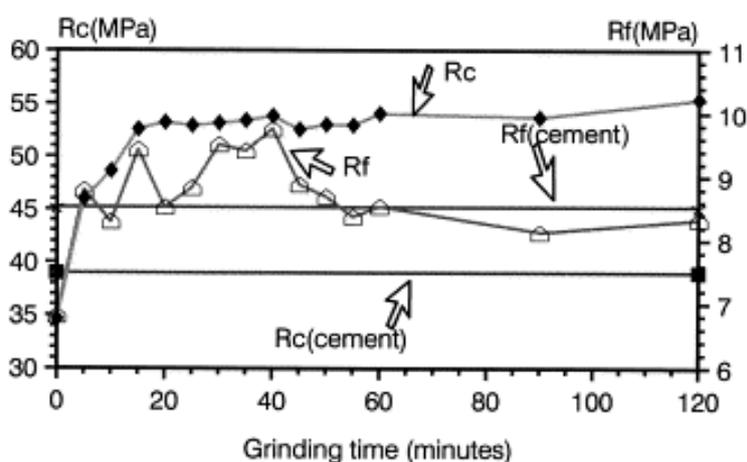


Figura A18. Resistencias a flexotracción y compresión para 28 días de curado de los morteros con FC3R a distintos tiempos de molienda (adaptada del artículo “Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures”. J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero. Cement and Concrete Research, 1999)..

Los morteros preparados para analizar la influencia del tiempo y la temperatura de curado se prepararon con el catalizador original y con el molido durante 40 minutos. En este caso, el catalizador original siempre obtenía resistencias mecánicas inferiores al control; fuera cual fuera su temperatura de curado. En cambio, cuando se utiliza el catalizador molido a los 7 días de curado ya se mejoran las resistencias respecto al control; además el aumento de temperatura a 40°C hacía que la resistencia mejorara entre los 3 y los 7 días de curado. Finalmente a los 28 días de curado los valores de resistencias confirmaban la alta actividad puzolánica del F3CR para ambas temperaturas de curado.

Por último, estudiaron la influencia del porcentaje de sustitución, con porcentajes de sustitución del 5, 10, 15, 20, 25 y 30%. Las conclusiones que extraían de este apartado eran que: (1) los máximos porcentajes de ganancia de resistencia se daban para porcentajes de sustitución entre el 15-20%. Mayores porcentajes de sustitución daban morteros menos trabajables y que presentaban mayor porosidad y además una gran disminución del porcentaje de cemento hacía que la cantidad de portlandita libre para reaccionar con la puzolana disminuyera; (2) la disminución de la relación agua/binder incrementaba la resistencia mecánica; (3) cuando la sustitución del catalizador no era por cemento sino por arena los datos de resistencia a compresión aumentaban continuamente con el porcentaje de sustitución.

La conclusión final era que el FC3R era una buena puzolana para conseguir mejoras en las resistencias mecánicas cuando se utilizaba molido.

**Año 2001.**

Título del artículo: “*Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cement*” [47].

Autores: *J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero.*

Revista: *Cement and Concrete Research.*

El objetivo de este artículo era estudiar las propiedades de cuatro cementos compuestos por la sustitución de cemento por FC3R molido en porcentajes en el intervalo del 6 al 20%.

En un primer apartado estudiaron las características químicas de los cementos preparados. Los parámetros que estudiaron fueron el porcentaje de residuo insoluble, la pérdida al fuego, el porcentaje de SO<sub>3</sub> y el de cloruros. Dichos porcentajes no variaban mucho respecto a los del control. El porcentaje de SO<sub>3</sub> disminuía, a medida que se aumentaba el porcentaje de sustitución debido a la dilución. En cambio, el porcentaje de residuo insoluble aumentaba conforme aumentaba la sustitución, lo que parecía indicar que el FC3R contenía una cantidad significativa de material insoluble en ácido clorhídrico e hidróxido potásico.

Midieron puzolanidad según el método propuesto por Fratini, donde solamente los cementos con un 15 y 20% de FC3R tenían un valor positivo de puzolanidad.

En cuanto a los tiempos de fraguado, éstos se acortaban cuando los porcentajes de sustitución aumentaban.

Calcularon la ganancia de resistencia en los morteros con FC3R para poder evaluar la contribución a la mejora de resistencias de este tipo de puzolana. Así, encontraron que para los dos días de curado la ganancia de resistencia era muy pequeña, sugiriendo el comportamiento inerte del FC3R para esta edad de curado. En cambio, los valores de ganancia de resistencia para los 7 días de curado aumentaban a medida que se incrementaba el porcentaje de sustitución de cemento por FC3R. Por último, para los 28 días los valores de ganancia de resistencia eran ya muy superiores a los de las anteriores edades de curado. Esta

tendencia se aprecia claramente en la figura A19 donde se representa la gráfica de ganancia de resistencia.

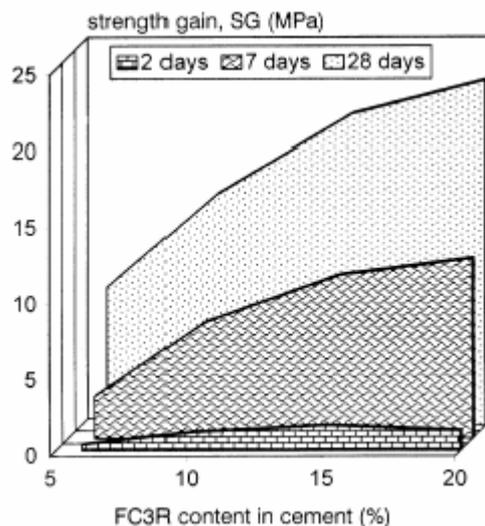


Figura A19. Valores de ganancia de resistencia (SG) para los morteros con FC3R (adaptado del artículo “Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cement”. J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero. Cement and Concrete Research, 2001)

La conclusión principal del artículo era la confirmación de que se pueden preparar cementos puzolánicos con porcentajes de sustitución de cemento por catalizador en el intervalo entre el 15-20%.

Título del artículo: **“Fluid Catalytic Cracking Residue (FC3R) as a New Pozzolanic Material: Thermal Analysis Monitoring of FC3R/Portland Cement Reactions” [48].**

Autores: **J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, E. Peris-Mora, S. Velázquez.**

Congreso: **Seventh CANMET/ACI. International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concret. Supplementary papers. Chennai, India, 22-27 de Julio 2001.**

En este artículo se evalúa la actividad puzolánica del FCC mediante el estudio de la cal fijada en pastas de cal y en pastas de cemento, por medio de la termogravimetría. También incorporaban al estudio la utilización del HS y del MK para comparar la actividad puzolánica entre todos ellos.

Las pastas de cemento se realizaron con un porcentaje de sustitución del 15% de cemento por puzolana y una relación agua/binder de 0,4. Las pastas de cal tenían una relación puzolana/cal de 3/7 y una relación agua/binder de 1.

Para analizar y determinar los productos de hidratación que se forman en las pastas estudiadas, se dividieron las curvas termogramimétricas en tres zonas. La primera zona incluía el intervalo de temperaturas entre 100-180°C, y la pérdida de masa se atribuye a la deshidratación de la fase CSH y la etringita. La segunda zona incluía el rango entre 180-240°C, característica de la descomposición de las fases CASH y CAH. Y por último, un intervalo entre 520-580°C, correspondiente a la deshidroxilación de la portlandita.

Al observar las curvas TG y DTG para las pastas a las edades de curado de 3 y 28 días llegaron a las siguientes conclusiones: a los tres días de curado las pastas con MK y HS producían mayor cantidad de productos, incluidos en la primera zona, pero a partir de los 28 días de curado era la pasta con FC3R la que obtenía mayor cantidad de productos de hidratación. En la zona dos, a edades de curado cortas, el control y el HS obtenían la misma cantidad de aluminatos cálcicos hidratados, mientras que el MK y el FC3R generaban casi cinco veces mayor cantidad de este tipo de productos. Esto confirmaba que el MK y el FC3R tenían, como uno de sus principales productos de hidratación, a los aluminatos y silicoaluminatos cálcicos hidratados. En cuanto a la tercera zona, se realizaba el cálculo del porcentaje de cal fijada. Con estos datos se concluyó que para edades tempranas de curado, el F3CR fijaba porcentajes de cal del 34%, dato muy similar al que obtuvo el HS y muy superior al del MK. A los 28 días de curado el porcentaje de cal fijada por el HS no era superior al que se obtuvo para los 3 días de curado, el FC3R aumentaba un poco su porcentaje y era el MK el que mayor evolución en fijación de cal experimentaba de una edad a otra.

Para las pastas de cal, concluyeron, que los porcentajes de cal fijados a los 28 días en las pastas con MK y FC3R eran muy similares.

Por último apuntaban a la utilización de la termogravimetría de alta resolución como una técnica muy adecuada para la resolución de picos, que aparecen solapados en las curvas DTG y así conocer mejor los productos de hidratación formados.

**Año 2002.**

Título del artículo: *“Advantages in the use of fly ashes in cements containing pozzolanic combustion residues: silica fume, sewage sludge ash, spent fluidized bed catalyst and rice husk ash” [49].*

Autores: *J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, F. Amahjour, I Girbés, S Velázquez and L.M Ordoñez.*

Revista: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*

En este artículo se buscaba demostrar las ventajas que tiene el uso de las cenizas volantes (CV) junto con otras puzolanas, en la preparación de morteros y hormigones. Las puzolanas escogidas para combinar con la ceniza volante fueron el humo de sílice (HS), el catalizador de craqueo catalítico (FCC), la ceniza de cáscara de arroz (RHA) y la ceniza de lodo de depuradora (SSA).

Del estudio de la trabajabilidad de los morteros concluyeron que los morteros que contenían ceniza volante mostraban mejor trabajabilidad que el control, confirmando el efecto plastificante de las partículas de ceniza volante. Por otro lado, todas las demás puzolanas empeoraban la trabajabilidad de los morteros cuando se reemplazaba un 10% de cemento por cada una de ellas.

Cuando en esos morteros con un 10% de sustitución se producía una segunda sustitución de un 20% de cemento por ceniza volante, todos los valores de trabajabilidad mejoraban considerablemente, siendo este efecto más claro en el caso de la ceniza de cáscara de arroz y el humo de sílice.

En cuanto al estudio de resistencias mecánicas, encontraron que las puzolanas RHA y HS se comportaban de manera similar en el desarrollo de resistencias, obteniendo valores de resistencia a compresión superiores al control para las edades de curado de 7, 28 y 90 días. Un aspecto notable era que cuando añadían un 20% de CV las resistencias obtenidas eran similares a las del control.

Para la puzolana SSA se obtenían valores similares a los del control cuando se utilizaba en la dosificación del mortero un 20% de SSA y un 20% de CV.

En la tabla A5 se muestran los valores de resistencia a flexotracción y a compresión, obtenidos por los morteros preparados con las distintas puzolanas.

INTRODUCCIÓN

Pozzolan (P)	Mortars (%P/%FA)	Compressive strength (MPa)			Flexural strength (MPa)		
		7 days	28 days	90 days	7 days	28 days	90 days
SSA	Control	41.24	50.2	49.06 <sup>a</sup>	7.06	7.43	6.01 <sup>a</sup>
	0%/20%	31.51	43.79	49.36 <sup>a</sup>	6.14	6.79	8.4 <sup>a</sup>
	20%/20%	21.92	36.3	48.51 <sup>a</sup>	7.72	6.43	8.39 <sup>a</sup>
RHA	Control	45.1	51.2	58.2	8	8.7	9.5
	0%/20%	40.8	44.5	56.8	6.8	8.1	9.1
	10%/0%	47.3	53.5	62.5	7.7	8.8	8.5
	10%/20%	39.4	52.1	59.7	6.5	8	7.9
SF	Control	41.98	49.92	56.66	6.39	7.42	7.86
	10%/0%	43.67	56.53	62.3	7.28	8.44	9.2
	10%/20%	41.83	52.62	62.04	5.83	8.47	9.47
FC3R	Control	56.76	59.11	72.63	7.65	9.33	9.67
	0%/20%	44.89	59.05	67.68	6.86	6.52	9
	10%/0%	66.48	75.9	83.67	9.6	10.08	11.44
	10%/20%	55.05	65.95	70.08	7.61	8.27	9.14

<sup>a</sup> Data for 28-days curing time at 40°C.

Tabla A5. Valores de resistencias a flexotracción y a compresión de los morteros enayados (adaptada del artículo “Advantages in the use of fly ashes in cements containing pozzolanic combustion residues: silica fume, sewage sludge ash, spent fluidized bed catalyst and rice husk ash”. J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, F. Amahjour, I Girbés, S Velázquez and L.M Ordoñez. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2002).

La conclusión final que extrajeron del estudio fue que la combinación de la CV con otra puzolana, conseguía mejorar las resistencias mecánicas sobre todo a edades de curado largas (28-90 días).

Título del artículo: *“El catalizador de craqueo catalítico adicionado al cemento Pórtland: las primeras 48 h del curado y la evolución de la resistencia mecánica” [50].*

Autores: *M.V. Borrachero, J. Monzó J. Payá, E. Peris-Mora, S. Velázquez, L. Soriano.*

Congreso: *VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandía 2002.*

El artículo demostraba los beneficios en las resistencias mecánicas de la adición del FCC en las primeras 48 horas de curado. Se le denominó al catalizador molido FCC20, por estar molido durante 20 minutos.

En una primera parte del estudio, se estudiaba la influencia de la relación agua/binder en los morteros control y morteros con sustitución de un 15% de cemento por FCC. Las edades de curado que escogieron fueron 8, 16, 24, 36 y 48 horas y las relaciones agua/binder de 0,35; 0,40; 0,45 y 0,50.

Respecto a los valores de resistencia a flexotracción observaron que eran bastante dispersos, sin presentar ninguna tendencia definida. Para la resistencia a compresión, observaban un aumento de resistencia, con el tiempo de curado, siendo igual o ligeramente mayor, para los morteros con FCC20 en las primeras horas de curado (8-16 horas), aunque posteriormente, el mortero control iguala o supera al mortero sustituido en el siguiente intervalo de curado (24-48 horas). Se observaba además, que para la relación más alta a/b, la diferencia entre los morteros control y los sustituidos con FCC20 eran mínimas, lo que sugería que era fundamental la existencia de una fase líquida importante, para que se facilitara el transporte de iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  hasta las partículas de FCC.

En otro apartado del artículo, se analizó la influencia de la adición del FCC y la clinkerita (filler calizo) no como sustitución de cemento, sino como sustitución del árido. Para ello prepararon morteros con una relación agua/ cemento de 0,5 y un porcentaje de sustitución del 10% de árido por FCC y clinkerita. Las edades de curado que escogieron fueron las mismas que para los morteros con sustitución de cemento.

Como sucedía para los morteros con sustitución, la flexotracción se comportó sin ninguna tendencia definida. En cuanto la resistencia a compresión, los mayores valores se daban para todas las edades, en los morteros con FCC. La adición de la clinkerita también obtuvo valores de resistencia a compresión superiores al control, esto se debe a que los granos de clinkerita ofrecen al

cemento una superficie extra para que se depositen los primeros productos de hidratación y quedando libre la superficie de las partículas de cemento para poder proseguir con su hidratación.

Una última prueba fue la adición de un acelerante en los morteros control y con catalizador, obteniéndose excelentes resultados sobre todo en los morteros con FCC; así se obtuvo un valor de resistencia a compresión de 40,9 MPa para el mortero con un 10% de sustitución de FCC por árido y 48 horas de curado.

La medida del porcentaje de cal fijada mediante el estudio de las pastas por termogravimetría, reveló que en la pasta con FCC se fijaba una importante cantidad de cal a las 8 horas de curado. A continuación existía un periodo de tiempo donde el efecto partícula predominaba sobre el puzolánico (16-24 h) y por último un periodo entre 32-48 horas donde el porcentaje de cal fijada volvía a aumentar.

La conclusión final del estudio fue que el catalizador era una magnífica puzolana para edades de curado muy cortas.

#### **Año 2003.**

Título del artículo: *“Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes” [51].*

Autores: *J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, S Velázquez.*

Revista: *Cement and Concrete Research.*

En este artículo realizaron análisis termogravimétricos en pastas de cemento Pórtland con FCC y MK para distintas relaciones agua/ binder. En una primera parte del estudio estudiaron la influencia de la relación agua/binder. Para ello prepararon pastas con diferentes relaciones agua/ binder que fueron 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50 y 0,55. De este apartado concluyeron que: (1) el porcentaje de cal disminuía a medida que disminuía la relación agua/binder; (2) la presencia de CAH y CASH en las pastas con puzolanas era mucho más marcada que en la pasta control, esta concentración se hacía mayor a medida que aumentaba la relación agua/binder; (3) el porcentaje de cal fijada aumentaba a medida que disminuía la relación agua/binder, la tendencia era mucho más marcada en las pastas que contenían al FCC; (4) la obtención de valores negativos de cal fijada en las primeras edades de curado se debía a que las puzolanas actuaban como aceleradores de la hidratación del cemento, generando más portlandita de la

esperada; (5) ambas puzolanas conseguían una reactividad similar, siendo un poco mayor la del FCC a edades cortas y la del MK a edades de curado mayores.

Del estudio de la influencia del porcentaje de sustitución de cemento por puzolanas (0, 5, 10, 15 y 20%) concluyeron que: (1) el contenido de productos de hidratación (CSH, CAH, CASH y Af<sub>T</sub>) aumentaba a medida que lo hacía el porcentaje de sustitución, y la cal disminuía; (2) el porcentaje de cal fijada aumentaba con el tiempo de curado para un porcentaje y relación de agua/binder determinados, (3) a medida que aumentaba el porcentaje de sustitución, también lo hacía el porcentaje de cal fijada, existiendo un óptimo de sustitución en el rango 15-20%.

**Título del artículo: “Morteros de cemento compuestos con fibras AR y puzolana procedente de catalizadores FCC usados: resultados preliminares” [52].**

**Autores: J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, M. Bonilla, C. León, L. Soriano.**

**Congreso: V Congreso Nacional de Materiales Compuestos. AEMAC 2003. Asociación Española de Materiales Compuestos. Zaragoza, Junio 2003.**

En este artículo se introduce al estudio de las mejoras de las propiedades de los morteros que contienen al catalizador y una nueva adición de fibras álcali resistente (AR). Realizaron morteros con una relación agua/binder de 0,35, un porcentaje de sustitución del 15% de cemento por FCC, un contenido en fibra de 1% respecto al peso total de morteros y con dos relaciones diferentes arena/binder (1 y 0,67). Además de utilizar diferentes áridos de finuras distintas. La edad de curado que escogieron fueron los 7 días de curado. En un primer apartado del artículo estudiaron la influencia de la adición del FCC a los morteros. Se demostraba que en la mayoría de los casos, las resistencias a flexotracción y a compresión aumentaban al añadir FCC. Una vez analizado este punto se realizaron morteros añadiendo fibra AR,; en este caso se observó como la adición de la fibra mejoró tanto el comportamiento del mortero control como el mortero con catalizador.

La conclusión final del estudio apuntaba a que el efecto más importante que se obtenía de la sustitución de cemento por FCC en morteros con fibras AR residía en el mantenimiento de la resistencia a flexotracción, con un aumento muy considerable de la resistencia a compresión.

Título del artículo: “*Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R-lime pastes*” [53].

Autores: *J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, S Velázquez, M. Bonilla.*

Revista: *Cement and Concrete Research.*

En este artículo, realizaron estudios termogravimétricos pero esta vez sobre pastas cal-catalizador, utilizando el MK como puzolana, para comparar la actividad puzolánica. Las pastas se prepararon con una relación agua/ binder de 1 y unas relaciones puzolana/cal de 1:9; 3:7; 7:3 y 9:1. Las edades de curado escogidas fueron 3, 7, 14 y 28 días.

Encontraron que los porcentajes de cal fijados por el MK y el FCC eran muy similares entre sí, siendo especialmente elevados cuando la relación puzolana/cal era alta. La proporción óptima estaría cercana a la 1:1. Cuando la puzolana estaba en exceso, la cal se consumía a edades muy tempranas (entre 3 y 7 días para el FCC y entre 7 y 14 días para el MK), mientras que cuando la cal estaba en exceso, a los 28 días de curado todavía quedaba cal por reaccionar. En la figura A20 se muestran los gráficos de los porcentajes de cal fijada para las pastas de MK y FCC en sus distintas relaciones cal/puzolana.

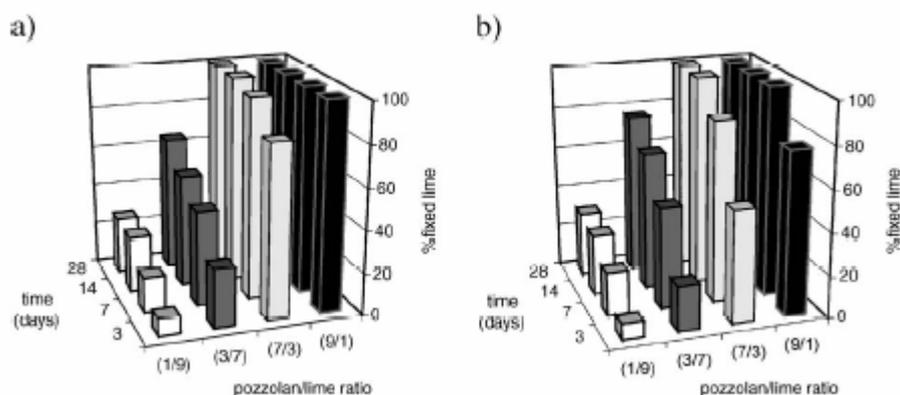


Figura A20. Porcentaje de cal fijada para las pastas con FCC (a) y MK (b) (adaptada del artículo “Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R-lime pastes”. J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, S Velázquez, M. Bonilla. Cement and Concrete Research, 2003).

En cuanto al porcentaje de agua combinada de los hidratos, dato que nos está dando una idea del porcentaje de productos de hidratación presentes en la pasta, ésta era superior para las pastas con FCC, excepto para las pastas con exceso de cal a las edades de curado más largas. Los principales productos de hidratación que se formaron en este tipo de pastas fueron CSH, CAH y CASH de diferentes composiciones, siendo muy similares a los encontrados en pastas con MK.

**Año 2004.**

Título del artículo: “*Chemical activation of pozzolanic reaction of fluid catalytic catalyst residue (FC3R) in lime pastes: thermal analysis*” [54].

Autores: *J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, S Velázquez.*

Revista: *Advances in Cement Research.*

En este artículo se abordaba el estudio de la reactividad puzolánica del FCC en pastas cal/catalizador usando diversos activadores químicos.

En el primer apartado del artículo se estudiaba la influencia de los activadores químicos; para ello realizaron pastas cal/catalizador en relación 1:2 y se siguió su evolución para las edades de curado de 1, 2, 3, 7, 14, 28 y 90 días. Obtuvieron que a los 7 días la totalidad de las pastas ya habían fijado toda la cal disponible. Algunas pastas fijaron la totalidad de la cal en edades muy tempranas, de modo que el orden de fijación fue el siguiente: NaOH < NaOH-yeso < control < CaCl<sub>2</sub> < Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Basándose en este orden concluyeron que el hidróxido sódico disminuía la velocidad de la reacción puzolánica.

El Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se volvió a utilizar para realizar una serie de ensayos sobre el contenido óptimo que se podía añadir a las pastas de cal con el FC3R. En este apartado realizaron pastas añadiendo porcentajes desde el 0 al 6% de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, concluyendo que añadiendo un 2% ya era suficiente para alcanzar fijar toda la cal disponible en tan solo un día de curado.

Por último, realizaron una serie de ensayos para determinar la relación cal/catalizador óptima. Para ello compararon las relaciones cal/catalizador 1:2; 1:1; 2:1 y 3:1, utilizando en todas las pastas un 4% de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Concluyeron que era mejor utilizar relaciones cal/catalizador mayores, alcanzando el 100% de fijación de cal en tan solo siete días.

La conclusión final era que el FC3R es una muy buena puzolana para incluir en pastas y morteros de cal, y que la adición de sulfato de sodio o cloruro de calcio mejora la reactividad con la cal.

**Año 2005.**

Título del artículo: *“Una aportación al estudio de GRC con materiales puzolánicos: adición de cenizas volantes de central termoeléctrica de carbón”* [55].

Autores: *L.F. Lalinde, J. Payá, M. Bonilla, M.V. Borrachero, J. Monzó.*

Congreso: *VI Congreso Nacional de Materiales Compuestos. AEMAC 2005. Asociación Española de Materiales Compuestos. Valencia, Junio 2005.*

El primero de los artículos exponía los resultados del comportamiento mecánico (resistencia a flexión y compresión), y químico (nivel de formación de productos de hidratación y su naturaleza) de morteros de GRC fabricados con cemento Pórtland sustituido por CV, FCC y fibras álcali-resistentes (fibras AR). Se observaba que al someter los morteros a envejecimiento térmico, las resistencias a flexión y compresión se incrementaban con el tiempo de exposición.

Trabajaron dosificaciones combinando los diferentes materiales con una relación agua/ material cementante de 0,35, una relación árido/material cementante de 0,67, con un contenido en fibra AR del 3% del total del peso del mortero y la cantidad de aditivo de acuerdo a las condiciones de trabajabilidad óptima. Las probetas previamente curadas a 28 días en cámara húmeda, fueron sometidas a un proceso de envejecimiento controlado (sumergidas en agua a 55°C) previo a los ensayos de flexión y compresión durante períodos 0, 7, 14, 21 y 28 días.

Se ensayaron probetas tanto a flexión como a compresión de diferentes tipos de morteros, con una sustitución parcial de cemento por CV original y molida en un 25 y 50% y FCC en un 10%.

Las conclusiones a las que llegaron fue que el comportamiento a flexión de los morteros a diferentes edades de envejecimiento se veía favorecido por la sustitución de CV molida y sin moler en porcentajes de hasta el 50%, obteniendo incluso mejores resultados que la sustitución del 10% de FCC.

Los valores del módulo de rotura a flexión y los valores posteriores demostraban que las sustituciones por 50% CV favorecían la tenacidad de los morteros.

La resistencia a compresión de los morteros sustituidos con un 10% de FCC presentaba valores muy altos respecto del mortero control. Los morteros con sustitución de CV tenían una buena respuesta y mejoraban los procesos de envejecimiento.

La inclusión de la CV molida dentro de la matriz cementante favorecía notablemente el buen estado de la fibra, después de 28 días de envejecimiento a 55°C.

**Título del artículo: “Ensayos de envejecimiento acelerado sobre materiales compuestos con base de cal o con base mixta de cal y yeso” [56].**

**Autores: V. Piles, M.V. Borrachero, J. Payá, J. Monzó, A. García-Codoñer**

**Congreso: VI Congreso Nacional de Materiales Compuestos. AEMAC 2005. Asociación Española de Materiales Compuestos. Valencia, Junio 2005.**

Otro de los artículos presentados en el congreso por el grupo de investigación trataba del uso del FCC en morteros de cal. Prepararon morteros de cal y morteros mixtos de cal y yeso con relaciones árido/ ligante 3/1 y agua/ ligante 0,7 y relación cal/ puzolana 1/2. En el caso de los morteros mixtos, se aplicó una sustitución del 10% de yeso respecto a la mezcla cal-puzolana. También sintetizaron un mortero de cal en el cual fue sustituida la puzolana por un filler calizo (material inerte), con la finalidad de estudiar su comportamiento como referencia respecto a los morteros con puzolana.

Se estudió la durabilidad de morteros de cal, y cal y yeso con la incorporación del FCC y el MK. Se observaba como la inclusión de las puzolanas mejoraba la durabilidad para los ciclos hielo-deshielo y el ataque con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mientras que el efecto era negativo para los ataques con NaCl, aunque este efecto no se ponía de manifiesto en los materiales mixtos cal/ puzolana/ yeso.

Para el ataque con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se observaron mejoras en la resistencia de los morteros con adición de FCC, sin embargo, en el caso de los ataques con NaCl, la adición de puzolanas no parecía favorecer la resistencia de los morteros,

A la vista de los resultados obtenidos, parece viable la fabricación de estos materiales compuestos como morteros de restauración.

Título del artículo: “*Carbonatación y corrosión de materiales compuestos de matriz cementante: efecto de la dosificación y de la adición de residuo de catalizador de craqueo catalítico*” [57].

Autores: *E. Zornoza, J. Payá, M.V. Borrachero, J. Monzó.*

Congreso: *VI Congreso Nacional de Materiales Compuestos. AEMAC 2005. Asociación Española de Materiales Compuestos. Valencia, Junio 2005.*

Otro artículo presentado en este congreso trataba el tema de carbonatación y corrosión de materiales compuestos cementicios. En este estudio se establecía el nivel de corrosión para distintas sustituciones de cemento Pórtland por FCC, en morteros con diferentes porcentajes de sustitución de cemento por FCC (0, 5, 10, 15 y 20%), para distintos niveles de humedad relativa y para un proceso de carbonatación acelerada.

Para ello midieron la corrosión de acero embebidos en los diferentes morteros estudiados mediante la técnica de resistencia a la polarización. También variaron la relación a/mc para estudiar la influencia de este parámetro (0,3 y 0,4 con plastificante, y 0,5 y 0,7 sin plastificante). Las humedades relativas a las que sometieron las probetas fueron del 40, 80 y 100%. El proceso de carbonatación acelerada lo llevaron a cabo en una cámara de carbonatación con una atmósfera del 100% de CO<sub>2</sub> y una humedad relativa del 65 ± 5%. Observaron que la relación a/mc, y por lo tanto la porosidad, era el parámetro que más afectaba a la velocidad de corrosión.

La sustitución creciente de FCC en relaciones a/mc superiores a 0,5 también influían en la velocidad de corrosión produciendo un ligero aumento, pero su influencia era inferior a la que ejercía la relación a/mc.

Por ello concluyeron que la incorporación de FCC no suponía ningún riesgo importante en un ataque por carbonatación, mientras que sí ofrecía ventajas en la mejora de las propiedades mecánicas.

**Año 2007.**

Título del artículo: *“The chemical activation of pozzolanic reaction of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) in lime pastes” [58].*

Autores: *J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero and S. Velázquez.*

Revista: *Advances in Cement Research .*

Como continuación de un estudio anterior sobre la utilización de activadores químicos en las pastas FC3R/ cal, en el presente artículo decidieron realizar un estudio sobre resistencias mecánicas con estas mismas mezclas, tanto en pastas como en morteros.

Utilizaron como activadores químicos al  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ , NaOH-yeso y NaOH, encontrando que el orden de efectividad para aumentar la ganancia de resistencia es el siguiente:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{control} > \text{CaCl}_2 > \text{NaOH-yeso} > \text{NaOH}$ , que resultó ser el mismo orden que establecieron en el artículo de termogravimetría sobre el estudio de fijación de cal.

Realizaron sendas experiencias sobre la influencia del contenido de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y la influencia de la relación FC3R/ cal. Concluyeron que a medida que aumenta el porcentaje de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  añadido a las pastas de cal, se produce un aumento continuo en la resistencia a compresión de las pastas que lo contienen. En cuanto a la relación FC3R/ cal, se estableció como relación óptima la encontrada entre el intervalo de (1:1) a (2:1).

Cuando se estudiaron las resistencias mecánicas en morteros se confirmaron los mismos resultados a los obtenidos en pastas.

## 5. Bibliografía.

1. Manuel Fernández Canovas. “*Hormigón*”. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Sexta edición, Enero 2002.
2. V.M Malhotra. “*Advances in Concrete Technology*”. CANMET, 1994.
3. I Curso sobre Tecnología del Hormigón, ETSICCP-IECA, Febrero-Marzo 2005.
4. V.M.Malhotra, P.K.Metha. ”*Pozzolanic and cementitious materials*”, Gordon and Breach Publishers, Ottawa, 1996.
5. R. Roskovic, D. Bjegovic. “*Role of mineral additions in reducing CO<sub>2</sub> emission*”. Cement and Concrete Research 35 (2005), 974-978.
6. Viewpoint. “*Developing country’s perspective on COP3 development (Kyoto Protocol)*”. Energy Policy 26 (1998), 519-526.
7. R. Rehan, M. Nehdi. “*Carbon dioxide emissions and climate change: policy implications for the cement industry*”. Environmental Science & Policy 8 (2005), 105-114.
8. Editorial. Cement and Concrete 21 (1999), iii-v
9. C. Borrego, H. Martins, M. Lopes. “*Portuguese industry and the EU trade emissions directive: development and analysis of CO<sub>2</sub> emission scenarios*”. Environmental Science & Policy 8 (2005), 75-84.
10. Laszlo Szabo, Ignacio Hidalgo, Juan Carlos Ciscar, Antonio Soria. “*CO<sub>2</sub> emission trading within the European Union and Annex B countries: the cement industry case*”. Energy Policy 34 (2006), 72-87.
11. Shalini Anand, Prem Vrat, R.P. Dahiya. “*Application of a system dynamics approach for assessment and mitigation of CO<sub>2</sub> emissions from the cement industry*”. Journal of Environmental Management 79 (2006), 383-39.
12. Hewelett P.C. ”*Lea’s Chemistry of Cement and Concrete*”, Fourth Edition, Arnold, 1998.
13. UNE-EN 197-1:2000. “*Cemento. Parte I: composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes*”, 2000.

14. ASTM C618-05. “*Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*”.2005.
15. Diario digital El País. [http://www.elpais.es\\_fotografias](http://www.elpais.es_fotografias).
16. UNE EN 196-2:1996. “*Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos*”. 1996.
17. UNE EN 451-1:2006. “*Métodos de ensayo de cenizas volantes. Parte I: Determinación del óxido de calcio libre*”. 2006.
18. UNE EN 196-3:2005. “*Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y la estabilidad de volumen*”.
19. Ujiwal Bhattacharjee, Tara Chandra Kandpal. “*Potencial of fly ash utilisation in India*”. *Energy* 27 (2002), 151-166.
20. R.S Iyer, J.A. Scott. “*Power station fly ash - a review of value-added utilization outside of the construction industry*”. *Resources Conservation & Recycling* 31 (2001), 217-228.
21. G. Kakali, T. Perraki, S. Tsivilis, E. Badogiannis. “*Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity*”. *Applied Clay Science* (2001), 73-80.
22. B. B.Sabir, S. Wild, J. Bai. “*Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review*”. *Cement and Concrete Composites* 23 (2001), 441-454.
23. W. Aquino, D.A. Lange, J. Olek. “*The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products*”. *Cement and Concrete Composites* 23 (2001), 485-493.
24. Luc Courard, Anne Darimont, Marleen Schouterden, Fabrice Ferauche, Xavier Willem, Robert Degeimbre. “*Durability of mortars modified with metakaolin*”. *Cement and Concrete Research* 33 (2003), 1473-1479.
25. Douglas M, Considine P.E. “*Tecnología del petróleo*”, Publicaciones Marcombo, 1977.

26. Robert A. Meyers. *“Handbook of petroleum refining processes”*. McGraw-Hill, 1996.
27. <http://www.elsevier.com/fluid.catalytic> cracking V.
28. A. Escardino, J.L. Amoros, A. Moreno and E. Sánchez. *“Utilizing the used catalyst from refinery FCC units as a substitute for kaolin in formulating ceramic frits”*. Waste Management and Research, 13, 1995, 569-578
29. B. Pacewska, I. Wilinska and M. Bukowska. *“Use of spent catalyst from catalytic cracking in fluidized bed as a new concrete additive”*. Thermochemica Acta 322, 1988, 175-181.
30. B. Pacewska, I. Wilinska and M. Bukowska. *“Hydration of cement slurry in the presence of spent cracking catalyst”*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 60, 2000, 71-78.
31. B. Pacewska, A. Klepanska, P. Stefaniak and D. Szychowski. *“Thermal analysis in studies of technological waste materials to be subjected to thermal treatment”*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 60, 2000, 229-236.
32. B. Pacewska, D. Szychowski, A. Klepanska and P. Stefaniak. *“Studies of thermal transformations of petrochemical wastes for obtaining mineral-carbon sorbents”*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 60, 2000, 237-245.
33. B. Pacewska, M. Bukowska and I. Wilinska. *“Influence of some aggressive media on corrosion resistance of mortars with spent cracking catalyst”*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 60, 2000, 257-264.
34. B. Pacewska, M. Bukowska, I. Wilinska and M. Swat. *“Modification of the properties of concrete by a new pozzolan. A waste catalyst from the catalytic process in a fluidized bed”*. Cement and Concrete Research, 32, 2002, 145-152.
35. B. Pacewska, M. Bukowska, I. Wilinska and W. Nocun-Wczelik. *“Effect of waste aluminosilicate material on cement hydration and properties of cement mortars”*. Cement and Concrete Research, 32, 2002, 1823-1830.

36. B. Pacewska, M. Bukowska and I. Wilinska. “*Corrosion resistance of cement mortars containing spent catalyst of fluidized bed cracking (FBCC) as an additive*”. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 74, 2003, 931-942.
37. B. Pacewska, I. Wilinska, M. Bukowska, G. Blonkowski and W. Nocun-Wczelik. “*An attempt to improve the pozzolanic activity of waste aluminosilicate catalyst*”. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 77, 133-142.
38. M. Bukowska, B. Pacewska and I. Wilinska. “*Influence of spent catalyst used for catalytic cracking in a fluidized bed on sulphate corrosion of cement mortars I. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium*”. Cement and Concrete Research, 34, 2004, 759-767.
39. Nan Su, Hung-Yuan Fang, Zong- Huei Chen, Fu-Shung Liu. “*Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution*”. Cement and Concrete Research, 30, 2000, 1773-1783.
40. Nan Su, Zong- Huei Chen ,Hung-Yuan Fang. “*Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar*”. Cement and Concrete Composites, 23, 2001, 111-118.
41. Kung-Chung Hsu, Yun-Sheng Tseng, Fan-Feng Ku, Nan Su. “*Oil cracking waste catalyst as an active pozzolanic material for superplasticized mortars*”. Cement and Concrete Research, 31, 2001, 1815-1820.
42. Jung-Hsiu Wu, Wan-Lung Wu, Kung-Chung Hsu. “*The effect of waste oil-cracking catalyst on the compressive strength of cement pastes and mortars*”. Cement and Concrete Research, 33, 2003, 245-253.
43. Wan-Lung Wu, Jung-Hsiu Wu, Kung-Chung Hsu. “*Subproductos del fraccionamiento catalítico del petróleo: características, actividad puzolánica y su efecto en las propiedades del mortero*”. Cemento y Hormigón, Junio 2003, nº 850, 18-25.
44. Hsiu-Liang Chen, Yun-Sheng Tseng, Kung-Chung Hsu. “*Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars*”. Cement and Concrete Composites, 26, 2004, 657-664.

45. Yung-Sheng Tseng, Chen-Lin Huang, Kung-Chung Hsu. “*The pozzolanic activity of a calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials*”. Cement and Concrete Research, 35, 2005, 782-787.
46. J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero. “*Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures*”. Cement and Concrete Research, 29, 1999, 1773-1779.
47. J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero. “*Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements*”. Cement and Concrete Research, 31, 2001, 57-61.
48. J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, E Peris-Mora, S. Velázquez. “*Fluid Catalytic Cracking Residue (FC3R) as a New Pozzolanic Material: Thermal Analysis Monitoring of FC3R/Portland Cement Reactions*”. Seventh CANMET/ACI. International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. Supplementary papers. Chennai, India, 22-27 de Julio 2001.
49. J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, F. Amahjour, I. Girbés, S. Velázquez and L.M. Ordóñez. “*Advantages in the use of fly ashes in cements containig pozzolanic combustion residues: silica fume, sewage sludge ash, spent fluidized bed catalyst and rice husk ash*”. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 77, 2002, 331-335.
50. M.V. Borrachero, J. Monzó, E Peris-Mora, J. Payá, L.Soriano, S. Velázquez y C. Vunda. “*El catalizador de craqueo catalítico adicionado al cemento Pórtland: las primeras 48 horas del curado y la evolución de la resistencia mecánica*”. VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandía 2002, 579-589.
51. J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, S. Velázquez. “*Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R- Portland cement pastes*”. Cement and Concrete Research, 33, 2003, 603-609.

52. J. Payá, M.V. Borrachero, J. Monzó, M. Bonilla, C. León, L. Soriano. “*Morteros de cemento compuestos con fibras AR y puzolana procedente de catalizadores FCC usados: resultados preliminares*”. V Congreso Nacional de Materiales Compuestos. AEMAC 2003. Asociación Española de Materiales Compuestos. Zaragoza, Junio, 2003.
53. J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, S. Velázquez, M. Bonilla. “*Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R- lime pastes*”. Cement and Concrete Research, 33, 2003, 1085-1091.
54. J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, S. Velázquez. “*Chemical activation of pozzolanic reaction of fluid catalytic cracking residue (FC3R) in lime pastes: thermal analysis*”. Advances in Cement Research, 16, No. 3, 2004, 123-130.
55. L.F Lalinde, J. Payá, M. Bonilla, M.V. Borrachero, J. Monzó. “*Una aportación al estudio de GRC con materiales puzolánicos: adición de cenizas volantes de central termoeléctrica de carbón*”. VI Congreso Nacional de Materiales Compuestos. AEMAC 2005. Asociación Española de Materiales Compuestos. Valencia, Junio, 2005, 955-962.
56. V. Piles, M.V. Borrachero, J. Payá, J. Monzó, A. García- Codoñer. “*Ensayos de envejecimiento acelerado sobre materiales compuestos con base de cal o con base mixta de cal y yeso*”. VI Congreso Nacional de Materiales Compuestos. AEMAC 2005. Asociación Española de Materiales Compuestos. Valencia, Junio, 2005, 947-954.
57. E. Zornoza, J. Payá, M.V. Borrachero, J. Monzó. “*Carbonatación y corrosión de materiales compuestos de matriz cementantes: efecto de la dosificación y de la adición de residuo de catalizador de craqueo catalítico*”. VI Congreso Nacional de Materiales Compuestos. AEMAC 2005. Asociación Española de Materiales Compuestos. Valencia, Junio, 2005, 781-788.
58. J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero and S. Velázquez. “*The chemical activation of pozzolanic reaction of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) in lime pastes*”. Advances in Cement Research, 19, No. 1, 2007, 9-16.

## II. OBJETIVOS

---

## II. OBJETIVOS

### 1. Objetivo general

El objetivo principal del presente trabajo es demostrar los beneficios de la incorporación del catalizador de craqueo catalítico (FCC) en pastas, morteros y hormigones, completando la información y el desarrollo de mezclas de estudios anteriores.

### 2. Objetivos específicos

- Caracterización físico-química de residuos de catalizadores de craqueo catalítico de diferentes orígenes.
- Comparación de la actividad puzolánica de los distintos residuos de craqueo catalítico.
- Posibilidad del uso de acelerantes en la fabricación de morteros con FCC. Estudios en las primeras edades de curado.
- Comportamiento del FCC en morteros curados a baja temperatura. Comparación con otras puzolanas.
- Análisis de uso de mezclas ternarias cemento Pórtland/ CV/ FCC en morteros con baja relación agua/ cemento. Posibilidad de efecto sinérgico.
- Estudio de la calcinación del FCC para obtener una puzolana más reactiva.
- Análisis del calor de hidratación de pastas de cemento con FCC.
- Estudio de la incorporación de FCC en hormigones tradicionales, autocompactables y de alta resistencia.

## OBJETIVOS

---

### III. EXPERIMENTAL

---

### III. EXPERIMENTAL

#### 1. MATERIALES.

##### 1.1. Cemento.

Para la elaboración de pastas y morteros se han utilizado cementos Pórtland gris tipo CEM I-42,5R y cemento CEM I-52,5R ambos suministrados por la empresa Cemex (Buñol-Valencia). Los cementos blancos tipo BL I-52,5 R y BL II/A-L 42,5R fueron suministrados por la empresa Asland Lafarge (Puerto Sagunto-Valencia). Las composiciones químicas de los cementos se detallan en la tabla B1.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P.F	R.I
CEMI 42,5R	20,21	4,94	2,85	62,87	1,05	3,54	0,92	0,10	3,02	0,95
CEMI 52,5R	19,90	5,38	3,62	63,69	2,14	3,66	1,17	0,10	2,02	0,90
BL I 52,5 R	21,95	4,64	0,28	66,91	0,96	3,02	0,23	n.d	1,96	n.d
BL II/A-L 42,5 R	18,96	2,33	0,19	63,92	0,36	3,62	0,98	0,13	8,63	0,15

n.d. no determinado

Tabla B1. Composiciones químicas de los cementos utilizados (%).

##### 1.2. Hidróxido Cálcico.

Se utilizó el hidróxido cálcico en la preparación de pastas cal/ catalizador, suministrado por la casa Riedel de Haën de una pureza del 93% en hidróxido cálcico. En la preparación de morteros de cal se utilizó una cal comercial de un 80% de pureza en hidróxido cálcico, suministrada por la empresa Cales Pascual (Paterna-Valencia)

##### 1.3. Catalizadores de Craqueo Catalítico.

Se han utilizado cinco catalizadores de craqueo catalítico de diferentes empresas petroquímicas. El BP fue suministrado por la refinería de BP OIL de Castellón, los catalizadores CATNA y FUTURA fueron suministrados por

Repsol, y los catalizadores ECATH y ECATAL los suministró la empresa Cepsa procedentes de las refinerías de Huelva y Algeciras, respectivamente.

Las composiciones químicas de los catalizadores se muestran en la tabla B2.

	<b>BP</b>	<b>ECATH</b>	<b>ECATAL</b>	<b>FUTURA</b>	<b>CATNA</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	46,04	45,80	45,46	48,78	49,60
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	47,47	46,93	46,73	43,32	42,73
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,58	0,59	0,74	0,81	0,68
<b>CaO</b>	0,11	0,07	0,07	0,07	0,03
<b>MgO</b>	0,17	0,17	0,21	0,16	0,15
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,02	0,02	0,02	0,01	0,00
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,30	0,49	0,35	0,37	0,49
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,02	0,02	0,02	0,04	0,05
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,18	1,18	1,23	1,34	1,48
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,04	0,07	0,07	0,25	0,12
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,01	0,01	0,45	0,44	0,47
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,33	1,03	1,20	0,83	1,25
<b>CeO<sub>2</sub></b>	0,12	0,12	0,11	0,03	0,13
<b>Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,19	0,14	0,17	0,27	0,43
<b>P.F</b>	0,49	0,40	0,36	0,36	0,70

Tabla B2. Composiciones químicas de los catalizadores (%).

Como se puede observar las composiciones químicas de todos los catalizadores son muy similares entre sí, conteniendo en todos los casos porcentajes de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> superiores al 40%.

Los porcentajes de los demás óxidos son mínimos y muy parecidos para todos los catalizadores estudiados.

Al catalizador BP, se le denominará FCC en todos los apartados de la tesis, excepto para el capítulo donde se compara con el resto de catalizadores que se nombrará como BP.

#### 1.4. Humo de sílice, metakaolin y ceniza volante

El humo de sílice densificado (HS) empleado fue el suministrado por la empresa Ferro Atlántica (Sabón-A Coruña), el metakaolin (MK) fue suministrado por la empresa ECC International, bajo el nombre de Metastar y la ceniza volante (CV) por la Central Térmica de Andorra (Teruel).

La composición química de estas adiciones viene dada en la tabla B3:

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O
<b>HS</b>	94,00	0,06	0,03	0,50	0,30	n.d	0,30
<b>MK</b>	51,60	41,30	4,64	0,09	0,16	n.d	0,63
<b>CV</b>	40,90	24,70	13,59	9,83	1,59	1,60	1,74

n.d. no determinado

Tabla B3. Composiciones químicas del HS, MK y CV.

El mayor porcentaje de dióxido de silicio lo presenta el HS, teniendo un porcentaje del 94% de dicho óxido. En el caso del MK los porcentajes de este óxido son muy similares al del óxido de aluminio, y se observa como estos porcentajes son similares a los presentados por los catalizadores anteriormente comentados. Por último, la CV también presenta porcentajes notables de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero en este caso el porcentaje de SiO<sub>2</sub> es claramente superior al de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 1.5 Árido

En la fabricación de morteros se utilizó una mezcla de áridos de carácter silíceo, suministrados por la empresa Caolines Lapiedra (Lliria-Valencia). La mezcla de arena AFA 60 y AFA 45, con un módulo de finura de 3,34 para dicha mezcla.

En la fabricación de hormigones se utilizaron gravas trituradas, calizas de tamaños 7/12 y 10/20, así como arena machacada, todo ello suministrado por Soinval (Buñol-Valencia).

### 1.6 Aditivos superplastificantes y acelerantes.

En la preparación de morteros con adición de catalizadores se añadió un superplastificante de alto rendimiento para morteros y hormigones. El superplastificante utilizado fue el Sika-Viscocrete 5-700 suministrado por la empresa Sika S.A, se trata de un superplastificante de base policarboxílica, de color marrón amarillento, densidad 1,09 kg/l y pH=5,4, aproximadamente. Su dosificación está entre el 0,5-1,5% sobre el peso de cemento o de material conglomerante.

Este mismo plastificante se utilizó en el estudio de morteros de cal y de cemento curados a baja temperatura.

En la preparación de morteros con adición conjunta de CV y FCC se utiliza como plastificante el Melment L-240 de la empresa Degussa. Se trata de un aditivo superplastificante/reductor de agua, de alta actividad, que permite la fabricación de hormigón de elevadas resistencias iniciales sin mermar las resistencias finales. Se trata de un superplastificante de nueva generación, a base de éter policarboxílico; se presenta con un color azulado-grisáceo y su dosificación habitual está entre el 0,6-3% sobre el peso del cemento. Tiene una densidad de  $1,19 \text{ gr/cm}^3$  y  $\text{pH}=8-11,5$

En el apartado sobre el estudio de los efectos de acelerantes sobre los morteros de cemento con FCC, se utilizó un acelerante comercial de la empresa Sika S.A. Se trata del producto Sika Rapid 1, un acelerante de endurecimiento, exento de cloruros. Este producto favorece el desarrollo de las resistencias mecánicas iniciales del hormigón sin que influya negativamente en las resistencias finales. Cumple con los requisitos de un aditivo acelerador de endurecimiento, sin efectos secundarios no deseados. Se trata de un líquido incoloro de densidad  $1,2 \text{ kg/l}$  y un pH de 8,5 aproximadamente. La dosificación recomendable está entre el 0,5-2% del peso de cemento.

Por último, en la preparación de hormigones blancos de alta resistencia se utilizó el Glenium C355 de la empresa Degussa, se trata de un aditivo superplastificante/reductor de agua, de alta actividad, basado en éteres policarboxílicos modificados. Se trata de un líquido ligeramente turbio de densidad  $1,05 \text{ gr/cm}^3$  y un pH de  $6,5 \pm 1$ , su contenido en cloruros es inferior al 0,1% y su dosificación habitual es de 0,3-1,4% sobre peso de cemento.

En la fabricación de hormigones autocompactables se utilizan como aditivos al Glenium C355, ya comentado anteriormente, y al Pozzolith 607N. Este último se trata de un aditivo polifuncional especialmente indicado para hormigón preparado en central. Sus características le confieren al hormigón un elevado tiempo de trabajabilidad, con elevadas resistencias mecánicas. Las dosificaciones habituales son del 0,3-0,8% sobre el peso de cemento. Es un líquido marrón oscuro, con una densidad de  $1,20 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$  y un pH de  $7 \pm 1$ . Su contenido en cloruros es inferior al 0,1%.

### **1.7 Agua.**

El agua utilizada en la preparación de pastas y morteros es el agua de la red potable que suministra a la Universidad Politécnica de Valencia, el análisis promedio fue el indicado en la tabla B4:

EXPERIMENTAL

Cloruros (mg/L)	Ca y Mg (expresado mg/L como CaCO <sub>3</sub> )	Sulfatos (mg/L)	Conductividad (μS/cm)	pH
93	480	298	939	7,88

Tabla B4. Análisis químico del agua de amasado.

### 1.8. Otros reactivos.

En la tabla B5 se muestran otros reactivos utilizados en el presente trabajo, en ella se indica la casa comercial que los distribuye o que los ha facilitado.

Reactivo	Pureza (%)	Casa comercial
Acetona		Guinama
Hidróxido de potasio	85	Panreac
Hidróxido de sodio	97	Panreac
Silicato sódico	95	Panreac
Clinkerita		Cemex
Mullita		CFM Minerales

Tabla B5. Otros reactivos empleados en el desarrollo del trabajo de investigación.

## 2. EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.

### 2.1 Molienda.

Estudios realizados sobre el catalizador de FCC (BP) han demostrado que es más activo si se reduce el tamaño de partícula del catalizador original. El tiempo fijado como óptimo por Payá y colaboradores es de 20 minutos [1], ya que una molienda superior a este tiempo no producía mejoras en la actuación del catalizador.

Para la molienda de los catalizadores originales se utilizó un molino de bolas modelo Gabrielli Mill-2, que consiste en un recipiente de cerámica de un litro de capacidad, en el cual se introducen 98 bolas de alúmina de 2 cm de diámetro y 300 g del catalizador original, mediante un temporizador se programa el molino para 20 minutos y posteriormente se procede a la recogida del catalizador molido. El molino puede apreciarse en la figura C1.



Figura C1. Molino de bolas

## 2.2 Granulometría por difracción láser.

El fenómeno de la difracción láser se basa en que cuando un frente de ondas (luz) llega a un obstáculo se produce una dispersión del frente, de modo que se producen una serie de interferencias constructivas, que dan lugar a un patrón de difracción. La radiación láser es la utilizada por los equipos de granulometría para analizar los distintos tamaños de partícula del material escogido.

Para la determinación de la distribución de tamaños de partículas se utilizó el analizador de tamaños de partícula Mastersizer 2000 de Malvern Instruments. Las principales características de este aparato que se muestra en la figura C2 son:

- Rango de medida en la franja de 0,02 a 2000 micras.
- Principio de medición: dispersión de Fraunhofer y Mie
- Fuentes de luz
  - ❖ Luz roja: Láser de helio neón
  - ❖ Luz azul: Fuente de luz de estado sólido
- Sistema de detección
  - ❖ Luz roja:
    - Dispersión frontal
    - Dispersión lateral
    - Retrodifracción

- ❖ Luz azul
  - Dispersión de ángulo amplio frontal
  - Retrodispersión.



Figura C2. Equipo de granulometría por difracción láser.

### 2.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La espectroscopia de Rayos X, al igual que la espectroscopia óptica, se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. Estas medidas dan una información muy útil sobre la composición y la estructura de la materia [2].

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de pequeña longitud de onda, producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos. Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

El método de rayos X de polvo cristalino se basa en el hecho que cada sustancia cristalina da una única figura de difracción. Así, si se puede encontrar un ajuste exacto entre la figura de difracción de una muestra desconocida y el

patrón de difracción de una sustancia conocida, se puede asumir su identidad química y mineralógica.

En nuestro caso, el estudio por difracción de rayos X de los catalizadores nos mostrará si se trata de sustancias cristalinas o por el contrario tienen una estructura amorfa, y cual es su composición mineralógica cualitativa.

El difractómetro de rayos X utilizado es un modelo Philips PW1710 Based, y se muestra en la figura C3. Se ha utilizado la radiación  $K_{\alpha}$  de Cu y monocromador secundario (filtro de Níquel) que elimina la radiación  $K_{\beta}$  de Cu. La intensidad y voltaje del tubo generador de rayos X se ha ajustado en todas las medidas a 20 mA y 40KV, respectivamente. Se registraron los difractogramas para el intervalo  $2\theta$  entre 5 y 60°, con un ángulo de paso de 0,02 y un tiempo de acumulación de 2 segundos.



Figura C3. Equipo de difracción de Rayos X.

El análisis de los resultados se efectuó por medio del programa DRXWin 2,56, usando la base de datos elaborada con el programa Creafit 1.3.

#### **2.4 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).**

La espectroscopia infrarroja ha tenido su principal utilización en la identificación de compuestos orgánicos, aunque también se puede utilizar en otros campos, como es el campo de la química del cemento. En el presente trabajo se ha utilizado para el estudio de la caracterización de los catalizadores de craqueo catalítico.

La absorción de radiación infrarroja se limita así en gran parte a especies moleculares, para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales.

Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar, como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula, y causar así cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos [2].

La región infrarroja del espectro incluye la radiación con números de onda comprendidos entre los 12800 y los 10  $\text{cm}^{-1}$ , lo que corresponde a longitudes de onda de 0,78 a 1000  $\mu\text{m}^{-1}$ . Hasta la fecha, la gran mayoría de las aplicaciones analíticas se han restringido al uso de una parte de la región del infrarrojo medio comprendida entre los 4000 y los 400  $\text{cm}^{-1}$ .

El equipo de infrarrojo utilizado es el modelo espectrómetro Mattson Genesis II F.T.I.R. Además el equipo posee un software analítico que utiliza el programa WinFIRST-FTIR.

El sistema dispersante que se utilizó para la fabricación de las pastillas a analizar por I.R. fue KBr, que constituye un blanco para la zona espectral de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ; las pastillas se realizan mezclando íntimamente trazas de la muestra problema con KBr puro y seco en una proporción aproximada de 1:200 y comprimiendo la mezcla homogénea mediante una prensa. En la figura C4 se muestra una fotografía del equipo.



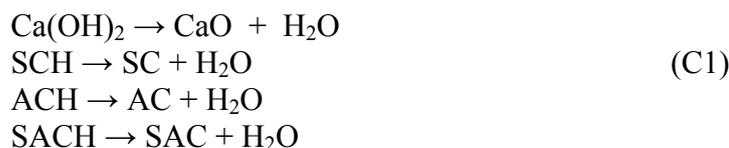
Figura C4. Equipo de espectroscopia infrarroja.

## 2.5 Análisis termogravimétrico.

La definición generalmente aceptada de análisis térmico abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o productos de reacción en función de la temperatura, mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. Se puede distinguir más de una docena de métodos térmicos, que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura.

El método usado en este trabajo es la termogravimetría (TG), donde se registra continuamente la variación de masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura, o del tiempo, al ir aumentando la temperatura de la muestra. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica [2-3].

En el estudio de las pastas de cemento/puzolana y de cal/puzolana la utilización de esta técnica es muy útil, porque permite observar la pérdida de masa debida a reacciones de deshidratación. Las reacciones de deshidratación que normalmente se observan son las siguientes:



SCH, ACH y SACH es la nomenclatura de silicato cálcico hidratado, aluminato cálcico hidratado y silicoaluminato cálcico hidratado respectivamente.

La medida de los saltos observados en el termograma nos permite determinar la variación en la masa de la muestra. Dichas variaciones de masa son características de las reacciones químicas que se producen en la experiencia.

La curva DTG es la representación gráfica de la derivada de la curva TG, y nos proporciona información sobre la velocidad de pérdida o ganancia de masa con la temperatura o con el tiempo. Esta representación nos permite identificar con mayor facilidad las alteraciones de masa, especialmente cuando las pérdidas son muy pequeñas o bien cuando existen varios procesos con temperaturas de activación muy cercanas. Adicionalmente, la curva DTG nos permite por medio de la integración, evaluar saltos pequeños que resultan complejos de medir sobre la curva TG.

El equipo que se ha utilizado es un módulo TGA 850 Mettler- Toledo, que permite medir simultáneamente la curva termogravimétrica y la curva de análisis térmico-diferencial (DTA).

El equipo cuenta con una electrobalanza horizontal, un horno y sensores de temperatura que están en comunicación con un ordenador, donde se registran y se procesan los datos. La microbalanza tiene una resolución de 0,1 µg. En la mayoría de los casos se utilizaron crisoles de aluminio de 100 µl con tapa sellable. La tapa cuenta con un orificio, el cual facilita la obtención de una atmósfera autogenerada, por lo que la muestra permanece por un mayor tiempo en equilibrio con su fase gaseosa, dando como resultado una mejor separación de los procesos de pérdida de masa consecutivos, con el consecuente desplazamiento de picos hacia temperaturas superiores. En la figura C5a se muestran este tipo de crisoles y la máquina que se utiliza para sellarlos (C5c), también se muestra la fotografía del equipo de termogravimetría (C5b).

Para el análisis de las puzolanas se utilizaron crisoles de alúmina de 70 µl que tienen una tapa con un orificio, en este caso no se sellan los crisoles. En la figura C5a se muestran los crisoles de alúmina.

El procedimiento para la preparación de las pastas que se estudian por termogravimetría fue el siguiente:

- Se mezcla perfectamente la cantidad de cemento o de cal con la puzolana en un recipiente cilíndrico de plástico con cierre hermético.
- Se añade el agua indicada para la experiencia y se mezcla hasta obtener una pasta homogénea.
- Se cierre el recipiente y se mantiene en la cámara húmeda hasta la edad de curado elegida para el ensayo.

A una determinada edad de curado se extrae una muestra y se muele en un mortero de ágata con acetona, para detener el proceso de hidratación. Esta muestra se filtra y se seca durante una hora en una estufa a 60°C.

El programa de temperaturas y las condiciones del ensayo por termogravimetría se explican más detalladamente en el apartado de resultados y discusión.



a) Crisoles de aluminio y de alúmina



b) Equipo de termogravimetría



c) Máquina para sellar crisoles de aluminio

Figura C5. Crisoles, equipo de termogravimetría y máquina de sellar crisoles utilizados en los análisis termogravimétricos.

## 2.6 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

En muchos campos de la química, ciencia de materiales, geología y biología, está siendo cada vez más importante el conocimiento detallado de la naturaleza física y de la naturaleza química de las superficies de los sólidos a escala submicrométrica [2]. Normalmente, este conocimiento se obtiene básicamente con dos técnicas, la microscopia de barrido de electrones (SEM) y el microanálisis con sonda de electrones (EMPA). Los microscopios electrónicos comerciales más modernos están diseñados para llevar a cabo ambos tipos de mediciones.

Para obtener una imagen por microscopia electrónica, la superficie de una muestra sólida es barrida según un modelo raster con un haz de electrones muy fino.

Un raster es un modelo de barrido similar al utilizado en un tubo de rayos catódicos, en el que un haz de electrones barre la superficie en línea recta, vuelve a la posición inicial y es desplazado hacia abajo una distancia establecida. La figura C6 extraída de un libro de análisis instrumental [2], muestra una disposición típica de estos componentes.

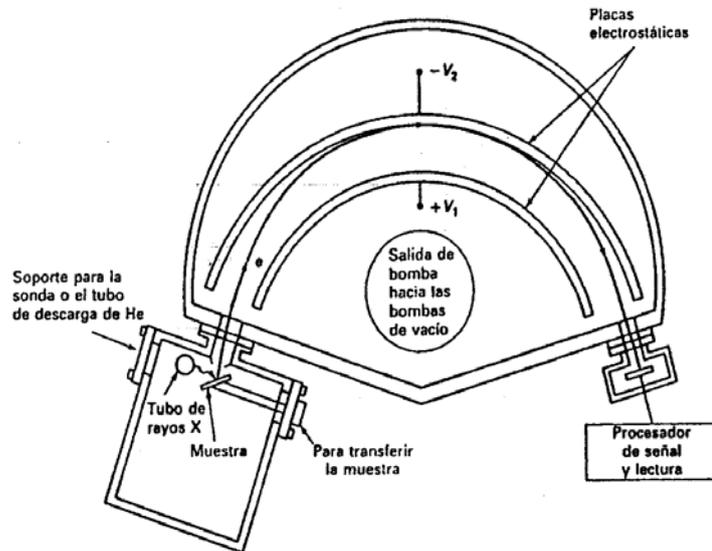


Figura C6. Esquema de un espectrómetro de electrones (adaptada del libro “Análisis instrumental”. Douglas A. Skoog, James J. Leary. Mc Graw-Hill, cuarta edición, 1991).

Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. Al barrer la superficie con una pistola de electrones de energía elevada se producen diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger, además, fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a electrones retrodispersados y secundarios, que sirven de base a la microscopia de barrido de electrones y a la fluorescencia de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones.

En el estudio se utilizó un equipo de microscopia JEOL JSM6300, aplicando a la muestra un voltaje de 20 KV para la obtención de imágenes, se muestra en la figura C7.



Figura C7. Equipo de microscopia electrónica.

Se estudió por microscopia los catalizadores en su estado original y los sometidos a molienda. Asimismo se realizaron estudios sobre pastas de cemento y de cal con sustitución de puzolanas para analizar y caracterizar los productos de hidratación.

Las muestras deben ser metalizadas para facilitar la conductividad eléctrica de las mismas. El recubrimiento de dichas muestras se realizó con oro, porque se obtienen imágenes más nítidas que con carbono. El recubrimiento con oro se realizó utilizando el equipo BALTEC SCD 005. El tiempo de exposición de la muestra fue de 90 segundos, a una intensidad de 40 mA y una distancia de trabajo de 5mm. La presión a la que se realizó el proceso de recubrimiento fue de  $2,4 \cdot 10^{-2}$  mbar. El microanálisis se realizó con un equipo OXFORD INSTRUMENTS modelo Link-Isis. El programa de adquisición de rayos X fue X-Ray analysis y el programa para cuantificar el SEM Quant que utiliza el método ZAF. Finalmente, la adquisición de imágenes se realizó mediante el programa Autobeam.

## 2.7 Calorimetría de conducción.

La hidratación del cemento es un proceso que libera calor, esto es, se produce una reacción exotérmica. Existen varios procedimientos para evaluar el calor de hidratación del cemento: métodos basados en la determinación del calor de disolución, métodos adiabáticos, métodos semiadiabáticos, mediante calorímetro de Langavant y mediante calorímetro de conducción.

En el desarrollo de la química, y de manera particular en el campo de la termodinámica, ha sido la calorimetría un factor de innegable importancia. Algunos autores señalan al calorímetro como el instrumento que da inicio a la segunda parte de la termodinámica pre-clásica, la cual denominan calorimetría. La construcción del primer calorímetro por Cavendish en 1720, para determinaciones de calor de vaporización del agua y calores específicos del agua y de diversas sustancias, constituye el comienzo de una gran variedad de diseños, creados por los investigadores más importantes de aquella época.

Debido al amplio número de sistemas, fenómenos y condiciones de interés, no existe un modelo único de calorímetro, por lo que la diversidad de estos es muy amplia. Es por ello que desde el mismo surgimiento de los calorímetros, se ha generado una gran variedad de equipos, entre los que se pueden mencionar los calorímetros adiabáticos e isotérmicos.

La calorimetría de conducción se le ubica como una técnica isotérmica, ya que el parámetro que se mantiene constante en la experiencia es la temperatura de las distintas partes del equipo. Sin embargo, existe una diferencia de temperatura local, que se presenta siempre que hay intercambio de calor entre la celda y los alrededores. Como el corazón del aparato lo conforman la celda, los sensores y un cuerpo metálico, se espera que el mecanismo principal para el intercambio de calor sea la conducción, que permite medir el intercambio de calor entre los alrededores y la celda de medida. Un registro en el tiempo de la diferencia de temperatura local suministra un medio para la medida del flujo de calor. Se puede conocer el calor de hidratación liberado a cada instante y no solo el dato del calor total, por lo que la hace una técnica más útil que otros métodos.

La calorimetría de conducción se puede utilizar para varios fines como son el conocimiento de los tiempos de fraguado, estudio de cementos con adiciones minerales, estudio de acelerantes y retardadores del fraguado, problemas de falso fraguado, adición de yeso, etc [4].

El calorímetro utilizado es un JAF Calorimeter cuya fotografía se muestra en la figura C8, en esta figura también se muestran las celdas de calorimetría.

---

Este equipo permite la realización de las medidas del calor de hidratación hasta los siete días de curado y en las primeras 24 horas de curado.



a) Calorímetro



b) Contenedores de la muestra



c) Celda

Figura C8. Equipo y complementos de la técnica de calorimetría de conducción.

## 2.8. Blancura.

La adición de puzolanas al cemento varía el color de este último. En el caso del cemento gris no parece existir ningún problema en que éste varíe su color, pero si se utiliza cemento blanco la situación cambia completamente.

La norma de cementos blancos UNE 80305:2001 [5], exige un índice de blancura mínimo de 85, por lo que las adiciones que se empleen deberán cumplir dicho mínimo.

La norma a seguir en la medida del color en los cementos blancos es la UNE 80117:2001 [6]; esta norma tiene como objeto fijar el método de ensayo para determinar el color, tomando como punto de partida los valores triestímulos X, Y, Z, obtenidos mediante cualquier instrumento, espectrofotómetro o colorímetro triestímulo, siempre y cuando se cumplan los requisitos de precisión fijados para el mismo.

Los resultados se expresan en coordenadas CIELAB cuyos parámetros son:

- Coordenada  $L^*$  correspondiente a la claridad o luminosidad de la muestra.
- Coordenada  $a^*$  define la desviación del punto cromático correspondiente a la luminosidad  $L^*$ , hacia el rojo (+) o hacia el verde (-).
- Coordenada  $b^*$ , de modo análogo, define la desviación al azul (-) o al amarillo (+)

Un cemento será más blanco cuanto  $L^*$  se aproxime a 100 y  $a^*$  y  $b^*$  (en valor absoluto) se acerquen a cero.

El equipo utilizado fue un Chromameter CR-331C de Minolta cuya fotografía se encuentra en la figura C9.

EXPERIMENTAL

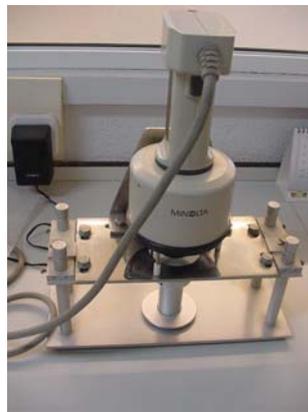
---



a) Pastillas para medir color



b) Control del equipo de colorimetría



c) Celda de medida del equipo de colorimetría

Figura C9. Componentes de medida de la colorimetría.

## 2.9 Calcinación.

Se procedió a calcinar durante una hora y a altas temperaturas muestras de catalizador, a fin de intentar mejorar su actividad puzolánica. Para este ensayo se utilizó una mufla que alcanza hasta 1000°C. Las temperaturas de calcinación escogidas fueron 450, 550, 650, 750, 850 y 1000°C. Para calcinar las muestras se utilizó una mufla con temporizador automático, se trata de una mufla modelo FM/85 adquirida a Caslab S.A. En la figura C10 se muestra dicha mufla.



Figura C10. Mufla.

## 2.10. Amasadora, moldes de probetas, compactadora, procedimientos de amasado y cámara húmeda para preparación de pastas y morteros.

La amasadora, así como todos los demás elementos y procedimientos utilizados en la preparación de morteros, cumplen con la norma UNE- EN 196-1 [7].

La amasadora (figura C11a) consta esencialmente de:

- Un recipiente de acero inoxidable de una cantidad aproximada de 5 l, con forma y dimensiones como se muestra en la figura C11b y equipado de manera que pueda ser fijado firmemente al bastidor de la amasadora durante el amasado y que la altura del recipiente con relación a la pala y, por consiguiente, la separación entre la pala y recipiente, pueda ser ajustada y mantenida con precisión.

- Una pala de acero inoxidable, de la forma de la representada en la figura C11c, accionada por un motor eléctrico de velocidades controladas, con movimientos de rotación sobre su propio eje, y con un movimiento planetario alrededor del eje del recipiente. Los dos sentidos de rotación son opuestos, y la relación entre las dos velocidades no debe ser un número entero.

En cuanto a los moldes utilizados fueron de dos clases, por un lado están los moldes de dimensiones 1\*1\*6 cm utilizados para medir resistencias en pastas (figura C11d). Y por otro lado, están los moldes de 4\*4\*16 cm que son los utilizados para la realización de morteros (figura C11e). Los moldes 1\*1\*6 cm nos proporcionarán 6 probetas y los de 4\*4\*16 cm nos proporcionarán 3 probetas. Los moldes son de acero y con una dureza que cumple lo que especifica la norma.

En el caso de los moldes 4\*4\*16 cm, para facilitar el llenado del molde, se utiliza una tolva metálica, bien ajustada, de paredes verticales de 20 mm a 40 mm de altura. Las paredes de la tolva no sobrepasan las interiores del molde en más de 1 mm. Las paredes exteriores de la tolva están provistas de medios de fijación, para asegurar una posición correcta sobre el molde.

La compactadora, se compone esencialmente de una mesa rectangular unida rígidamente por dos brazos ligeros a un eje de rotación. La mesa está provista en el centro de su cara inferior de un martinete de superficie redondeada, debajo del martinete existe un pequeño yunque, cuya cara superior es plana. En posición de reposo la perpendicular común que pasa por el punto de contacto del martinete y yunque, debe ser vertical. La mesa tiene la cara superior mecanizada y las medidas serán iguales o mayores que las de la placa base del molde. El sistema de fijación debe proporcionar al molde una sujeción firme a la mesa. En la figura C11f se muestra la compactadora utilizada.



a) Amasadora



b) Recipiente de amasado



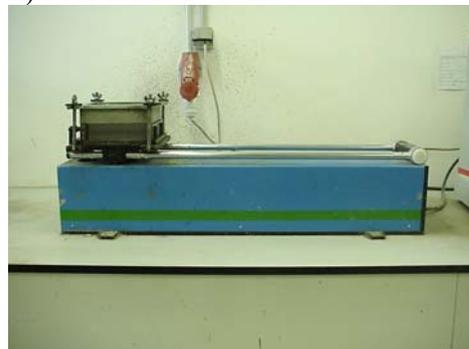
c) Pala amasado



d) Moldes 1\*1\*6 cm



e) Moldes 4\*4\*16 cm



f) Compactadora

Figura C11. Amasadora, pala y molde de amasado, moldes de las probetas y compactadora.

El desarrollo del método de amasado varía dependiendo de si se realizan de pastas o de morteros.

El método de amasado para las pastas es el siguiente:

- En la amasadora se añade la puzolana y el agua, mezclándose durante 120 segundos a velocidad lenta.
- A continuación se añade el cemento y se mezcla durante 120 segundos a velocidad lenta.

Una vez amasado se procede al llenado de los moldes; para ello se coloca el molde sobre una mesa de sacudidas manual (figura C13a). Se llena el molde con la pasta recién amasada y se deja caer el tablero de la mesa de sacudidas por su propio peso sobre la leva 30 veces, a continuación se enrasa el molde y se le da otros 15 golpes tras los cuales se vuelve a enrasar el molde. Los moldes perfectamente enrasados se guardan en la cámara húmeda.

Para la realización de morteros de cemento, el método de amasado es el siguiente:

- Se añade toda el agua a la amasadora junto con la mitad del plastificante (en el caso que sea necesario su uso), posteriormente se añade el cemento previamente homogeneizado con la puzolana y se mezcla durante 30 segundos a velocidad lenta.
- En los 30 segundos siguientes se añade el árido a velocidad lenta.
- Se continua con 30 segundos a velocidad rápida tras los cuales se deja reposar la mezcla por 90 segundos, durante este tiempo de reposo se rasca de las paredes del recipiente, el mortero adherido, con una espátula de goma.
- Se finaliza el amasado con 60 segundos a velocidad rápida

El método de amasado para morteros de cal es el siguiente:

- Se mezcla el material sólido (cal+puzolana+árido) en seco durante un minuto a velocidad lenta.
- Se añade en los 20 segundos siguientes todo el agua y 1/4 del superfluidificante, se seguirá mezclando hasta alcanzar un minuto.
- Mezclar durante 30 segundos a velocidad rápida.
- Dejar en reposo durante 90 segundos, añadiendo en los últimos 5 segundos el resto de superfluidificante.
- Se finaliza el amasado con 60 segundos a velocidad rápida.

Una vez finalizado el amasado se procede a rellenar el molde y compactar la mezcla. Para ello, se utilizará una compactadora que cumpla con las especificaciones anteriormente expuestas. El molde se rellena en dos fases, en la primera se rellena homogéneamente hasta la mitad del molde y a continuación se compacta la primera capa de mortero con 60 golpes. Se introduce la segunda capa de mortero y se compacta la capa con otros 60 golpes.

Se retira con cuidado el molde de la compactadora y se procede a eliminar el exceso de mortero con una regla plana.

Una vez amasado y compactado el mortero, el molde se limpia con un trapo eliminando el mortero que haya quedado como consecuencia del enrasado, y se coloca sobre el molde una lámina de vidrio de 21\*18,5\*0,6 cm y se introducen en la cámara húmeda.

La cámara húmeda es una habitación que posee unos valores de temperatura y humedad constantes, esta temperatura deberá mantenerse alrededor de los  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  y una humedad relativa no inferior al 90%.

Las probetas se desmoldearán entre las 20 y 24 horas después del enmoldado. Si la edad de rotura es superior a este tiempo, las probetas debidamente marcadas se colocarán horizontalmente o verticalmente bajo agua, y se mantendrán en la cámara húmeda hasta la edad de curado escogida.

### 2.11. Amasadora, moldes de probetas, compactadora, procedimientos de amasado y cámara húmeda para preparación de hormigones.

Los moldes y medidas de las probetas, así como fabricación y curado de las probetas de hormigón cumplen con las normas UNE-EN 12390-1 [8] y UNE-EN 12390-2 [9], respectivamente.

Se utilizaron dos tipos de moldes, moldes cilíndricos de dimensiones 15\*30 cm (figura B12a) y moldes cúbicos de dimensiones 10\*10 cm (figura C12b). La amasadora y mesa vibrante también se muestran en la figura C12.



a) Moldes cilíndricos



b) Moldes cúbicos



c) Amasadora



d) Mesa vibrante

Figura C12. Moldes, amasadora y mesa vibrante.

El proceso de amasado es el que se describe a continuación:

- Se mezcla la grava y la arena machacada durante 30 segundos.
- Se añade el cemento y se mezclan durante 30 segundos más.

- En ese momento se añade el agua y no se añade el superplastificante hasta dos minutos después.
- Se continúa con el amasado hasta completar un total de siete minutos desde que se mezclaron la grava y la arena.

El curado de las probetas es el mismo realizado para las probetas de mortero, es decir, una vez desmoldeadas a las 24 horas de su amasado se guardan en la cámara húmeda hasta la edad de curado escogida.

### **2.12. Trabajabilidad, ensayo de asentamiento, método de la extensión de flujo y método del Embudo-V.**

La medida de la trabajabilidad en morteros se realizó utilizando una mesa de sacudidas, siguiendo el procedimiento expuesto en la norma UNE 83-811-92 [10]. La mesa de sacudidas consta de (véase figura C13a):

- Un armazón colocado sobre una base rígida horizontal.
- La propia mesa construida de acero sostenida por dicho armazón.
- Una placa de vidrio de 0,7 cm de espesor y 35 cm de diámetro, sujeta al tablero.
- Una leva para levantar la mesa a la altura indicada por la norma, y dejarla caer por su propio peso.

El molde usado es de cobre, de forma de tronco-cónico, de 6 cm de altura, con diámetros interiores de 10 cm en la base y 7 cm en la parte superior.

Cuenta con una tolva para facilitar la alimentación del material, la cual encaja en la parte superior. El pisón es un cilindro de madera de 4 cm de diámetro y 250 g de peso. Su función es la de compactar el mortero una vez introducido en el molde.

El proceso de las medidas de trabajabilidad fue el siguiente:

- Se coloca el molde con su tolva en el centro de la mesa.
- Se rellena el molde en dos fases adicionando en cada una de ellas el mortero necesario para cubrir la mitad del volumen del molde.

- Se apisona manualmente el contenido de cada fase con diez golpes de pisón, con una frecuencia de un golpe cada segundo.
- Se retira la tolva enrasando a la vez la superficie.
- Se retira el molde y se deja caer el tablero de la mesa por su propio peso sobre la leva quince veces, con una frecuencia de una vez cada segundo.
- Se miden dos diámetros perpendiculares de la masa extendida y el valor de la trabajabilidad, expresado en mm, se obtiene como la media de los valores medidos.

El ensayo de asentamiento del hormigón fresco se realiza según el procedimiento que se recoge en la norma UNE-EN 12350-2 [11]. Para ello se necesita:

- Un molde para conformar la probeta de ensayo, fabricado con metal y que tiene forma de tronco de cono denominado cono de Abrams (figura C13b).
- Una barra compactadora fabricada de acero y con sus extremos redondeados.
- Una tolva de llenado.
- Una regla graduada con divisiones no superiores a 5mm.
- Una bandeja de base donde se colocará el molde.
- Un cronómetro o reloj que permita la apreciación de un segundo.

El procedimiento de medida del asentamiento es el siguiente:

- Se humedece el molde y la bandeja base y se coloca el molde sobre la bandeja, sujetando el molde firmemente pisando la pieza con los pies.
- Se llena el molde en tres capas, de modo que cada una ocupe aproximadamente un tercio de la altura del molde una vez compactado el hormigón. Se compacta cada capa con 25 golpes con la barra

compactadora. Se distribuyen uniformemente los golpes en la sección transversal de cada capa.

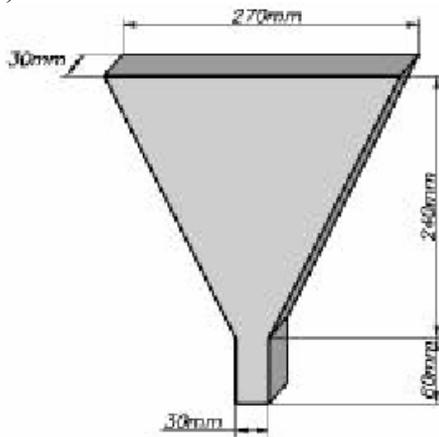
- Después de retirar el hormigón sobrante de la superficie o placa base, se retira el molde levantándolo con cuidado en dirección vertical.
- La operación de levantar el molde debe realizarse en un tiempo de 5 a 10s, de una manera uniforme, sin causar al hormigón ningún movimiento lateral o de torsión.
- Inmediatamente después de retirar el molde, se mide y se registra el asentamiento determinando la diferencia entre la altura del molde y la del punto más alto de la probeta de hormigón asentada.



a) Mesa de sacudidas



b) Cono de Abrams



c) Embudo en forma de V

Figura C13. Mesa de sacudidas y cono de Abrams.

Para medir la autocompactabilidad del hormigón considerando fundamentalmente su capacidad de fluir en áreas restringidas en dirección vertical y bajo su propio peso, cualificando también la tendencia a la segregación y al bloqueo mediante la observación de la variación de la velocidad de flujo, se ideó el ensayo que utiliza un recipiente en forma de V. El método se fundamenta en la medida del tiempo que tarda el hormigón en pasar a través de un recipiente rectangular de sección variable en forma de V con un canal de salida de sección rectangular (figura C13c).

El procedimiento para realizar el ensayo es el siguiente:

- Se humedece el interior del embudo y se coloca en posición vertical sobre una superficie plana, firme y bien nivelada. Se coloca bajo el embudo un recipiente para recoger el hormigón
- Se vierte la muestra de hormigón, aproximadamente 10 litros, de manera continua y sin vibración.
- Se nivela el hormigón en la parte superior del embudo. Se deja transcurrir entre 8 y 12 segundos.
- Se abre la compuerta de la base y se mide el tiempo que tarda el volumen total de hormigón en fluir a través del embudo.
- Para determinar el final del paso del hormigón se observa el flujo del hormigón desde la parte superior del embudo deteniendo el cronómetro al aparecer los primeros rayos de luz en el fondo.

En general, un flujo continuo sin interrupción responde a la ausencia de segregación y/o bloqueo.

Otros de los ensayos que se realiza en los hormigones autocompactables es la medida de la extensión del flujo. El ensayo tiene por objeto valorar la autocompactabilidad del hormigón considerando fundamentalmente los aspectos relacionados con la capacidad de fluir bajo su propio peso y la resistencia a la segregación o estabilidad, mediante un uso particular del Cono de Abrams.

El método se fundamenta en la medida de:

- El diámetro final que alcanza una muestra de hormigón fresco cuando se deja la masa libre y sin perturbaciones exteriores, al levantar el Cono de Abrams.
- El tiempo que transcurre hasta que la masa de hormigón fresco alcanza su diámetro.

El procedimiento del ensayo es el siguiente:

- Se humedece la placa base sobre la que se va a realizar el ensayo y también el interior del cono y del embudo.
- Se sujeta firmemente el molde y se rellena el cono vertiendo el hormigón, con ayuda de un embudo, de forma continua y sin ningún tipo de compactación. Se nivela el hormigón de la superficie con el borde superior del cono.
- Antes de que transcurra un minuto se levanta verticalmente el cono, de forma cuidadosa y continua, dejando que el hormigón se extienda sobre la base.
- Se mide el diámetro final de la extensión de flujo, una vez la muestra ha dejado de fluir y se ha cronometrado el tiempo que le ha costado alcanzar dicho diámetro.

### 2.13. Resistencias mecánicas.

Cuando se trata de pastas, únicamente se medirá la resistencia a compresión. En el caso de morteros se obtendrá la medida de resistencia a compresión y la de resistencia a flexotracción. A continuación se comenta como se realizan dichas medidas, siempre siguiendo la norma UNE- EN 196-1 [7].

Para la rotura a flexión se utiliza el equipo mostrado en la figura C14a, como en cada molde se obtenían tres probetas realizaremos el ensayo a cada una de ellas, obteniéndose como resultado de flexotracción el valor medio de los mismos. El resultado se calcula del siguiente modo (FC1):

$$R_f = \frac{1.5 * F_f * l}{b^3} \quad (FC1)$$

donde

$R_f$  es la resistencia a flexión (en  $N/mm^2$ )

$b$  es el lado de la sección cuadrada del prisma (mm)

$F_f$  es la carga aplicada en el medio del prisma en la rotura (N)

$l$  es la distancia entre soportes (mm)

Como resultado de la rotura a flexotracción tendremos 6 semiprismas a ensayar a compresión. Para las medidas de la resistencia a compresión se centra cada semiprisma lateralmente con relación a los platos de la máquina (figura C14b), y longitudinalmente de forma que la base del prisma no sobresalga de los platos o placas auxiliares más de unos 10 mm. El valor de la resistencia a compresión es la media de los seis semiprismas ensayados.

Se calcula la resistencia a compresión según la fórmula (FC2):

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \quad (FC2)$$

donde

$R_c$  es la resistencia a compresión ( $N/mm^2$ )

$F_c$  es la carga máxima de rotura (N)

1600= 40\*40 mm es la superficie de los platos o placas auxiliares ( $mm^2$ ).

Si uno de los resultados de las seis determinaciones difiere de la media en  $\pm 10\%$ , se desecha este resultado y se calcula la media de los cinco restantes. Si un nuevo resultado dentro de estas cinco determinaciones difiere de su media en más de  $\pm 10\%$ , se desecha toda la serie.

En el caso de las probetas de hormigón se utiliza una prensa (figura C14c) que cumple las especificaciones exigidas por la norma UNE-EN 12390-4 [12] y donde se selecciona una velocidad de carga dentro del intervalo de 0,2 MPa/s a 1,0 MPa/s según indica la norma UNE-EN 12390-3 [13]. La resistencia a compresión viene dada por la ecuación (FC3):

$$f_c = \frac{F}{A_c} \quad (FC3)$$

donde

$f_c$  es la resistencia a compresión ( $N/mm^2$ )

$F$  es la carga máxima de rotura (N)

$A_c$  es el área transversal de la probeta sobre la que actúa la fuerza de compresión.

Las probetas cilíndricas antes de ensayarlas se debe proceder al refrentado de las mismas con un mortero de azufre, según el procedimiento descrito en la norma UNE-EN 12390-3 [13].



a) Equipo de rotura flexotracción



b) Equipo rotura compresión de morteros



c) Equipo rotura compresión de hormigón.

Figura C14. Equipos de ensayo a flexotracción y a compresión.

#### **2.14. Módulo de elasticidad en compresión.**

Adicionalmente al estudio de resistencias a compresión de probetas de hormigón, se realizó el ensayo de determinación del módulo de elasticidad a los 28 días de curado. Se procedió del modo que indica la norma UNE 83316 [14].

Para ello se empleó la misma prensa que la empleada en la rotura de probetas a compresión y se utilizaron captadores extensométricos como instrumentos para medir los cambios de longitud (figura C15a).

El ensayo consiste en aplicar una tensión inicial,  $\sigma_b$ , de  $0,5 \text{ N/mm}^2$  y registrar la deformación leída en cada línea de medición.

Posteriormente se incrementa la tensión hasta alcanzar un tercio de la resistencia a compresión del hormigón a ensayar ( $\sigma_a$ ). Se mantiene la carga durante 60 segundos y se registra la deformación medida. En ese momento se reduce la carga hasta el nivel de la tensión inicial. Se realiza al menos dos ciclos adicionales de carga-descarga, utilizando las mismas velocidades, y manteniendo las tensiones constantes ( $\sigma_a$  y  $\sigma_b$ ) durante un periodo de 60 s. Después de terminar el último ciclo y de esperar un periodo de 60 s manteniendo la tensión inicial, se registran las lecturas de las deformaciones,  $\epsilon_b$ , tomadas al cabo de 30 s. Se vuelve a cargar la probeta hasta la tensión  $\sigma_a$  y se registran las deformaciones relativas  $\epsilon_a$ .

Cuando todas las medidas se han realizado, se incrementa la carga en la probeta de ensayo hasta que se produzca la rotura.

Se dispone de un equipo de medida acoplado a un PC que permite el registro de los ciclos de carga y descarga así como las medidas de deformación registradas por los tres captadores acoplados a la probeta (figura C15b).



a) Captadores extensométricos



b) Programa medida módulo elasticidad

Figura C15. Captadores extensométricos y programa utilizados en la medida del módulo de elasticidad.

El módulo de elasticidad estático en compresión,  $E_c \text{ (N/mm}^2\text{)}$ , está dado por la fórmula (FC4):

$$E_c = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \epsilon} = \frac{\sigma_a - \sigma_b}{\epsilon_a - \epsilon_b} \quad (\text{FC4})$$

donde

$\sigma_a$  es la tensión en el escalón correspondiente a un tercio de la resistencia a compresión

$\sigma_b$  es la tensión inicial (0,5 N/mm<sup>2</sup>)

$\varepsilon_a$  es la deformación media, bajo el nivel de carga máxima

$\varepsilon_b$  es la deformación media, bajo el nivel de esfuerzo base de carga

Los resultados se redondean a 500 N/mm<sup>2</sup> para valores superiores a 10000 N/mm<sup>2</sup> y a 100 N/mm<sup>2</sup> para valores por debajo de 10000 N/mm<sup>2</sup>.

**2.15. Bibliografía.**

1. I.J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero. “*Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). An excellent mineral by-product for improving early strength development of cement mixtures*”. Cement and Concrete Research, 29, 1999, 1773-1779.
2. Douglas A. Skoog, James J. Leary. “*Análisis instrumental*”. Mc Graw-Hill, cuarta edición, 1991
3. T. Hatakeyama, Zhenhai Liu. “*Handbook of thermal analysis*”. Wiley, 1998.
4. Bensted J. “*Some applications of conduction calorimetry to cement hydration*”. Conduction Calorimetry Meeting. King’s College London, 1986
5. UNE 80305:2001. “*Cementos blancos*”. 2001.
6. UNE 80117:2001. “*Métodos de ensayo de cementos. Ensayos físicos. Determinación del color en los cementos blancos*”.2001.
7. UNE-EN 196-1. “*Métodos de ensayo de cementos. Parte I: Determinación de resistencias mecánicas*”. 1996.
8. UNE-EN 12390-1. “*Ensayos de hormigón endurecido. Parte I: Forma, medidas y otras características de las probetas y moldes*”. 2001
9. UNE-EN 12390-2. “*Ensayos de hormigón endurecido. Parte II: Fabricación y curado de probetas para ensayos de resistencia*”. 2001
10. UNE 83-811-92. “*Métodos de ensayo de morteros frescos. Determinación de la consistencia. Mesa de sacudidas*”.1992.
11. UNE-EN 12350-2. “*Ensayos de hormigón fresco. Parte 2: Ensayo de asentamiento*”. 2006.
12. UNE-EN 12390-4. “*Ensayos de hormigón endurecido. Parte 4: Resistencia a compresión. Características de las máquinas de ensayo*”. 2001.

13. UNE-EN 12390-3. *“Ensayos de hormigón endurecido. Parte 3: Determinación de la resistencia a compresión de probetas.* 2001.
14. UNE 83316. *“Ensayos de hormigón. Determinación del módulo de elasticidad en compresión”.* 1996.

EXPERIMENTAL

---

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

## 1. Caracterización fisicoquímica

---

#### IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En el apartado de resultados y discusión se presenta los resultados obtenidos tras la realización de un exhaustivo trabajo de caracterización y estudio del comportamiento del residuo del catalizador de craqueo catalítico.

En primer lugar se realizó una caracterización fisicoquímica de este tipo de material para tenerlo perfectamente definido y poderlo comparar con otros tipos de materiales puzolánicos que se usan habitualmente en el campo de la Ingeniería Civil. Se decidió realizar toda esta caracterización a varios residuos del catalizador de diversas procedencias, para concluir si desde el punto de vista fisicoquímico existían diferencias entre ellos. Estos residuos presentan la ventaja, frente a otras puzolanas de uso común, de tener un color blanquecino. Por lo que se realizará un exhaustivo ensayo sobre los parámetros de blancura del residuo para analizar su posible incorporación al cemento blanco.

Una vez caracterizado el tipo de puzolana que se iba a utilizar, se pasó a elaborar toda una serie de experiencias que tenían un punto en común, comprobar y profundizar en el estudio la actividad puzolánica que este tipo de material ha demostrado en estudios previos.

Así se comenzó por realizar un estudio de la actividad puzolánica de los cinco catalizadores de los que se disponía y compararlos entre sí. Este apartado incluía dos tipos de pruebas, por un lado se realizaron medidas termogravimétricas del porcentaje de cal fijada por parte de las puzolanas tanto en pastas de cemento como en pastas de cal. La segunda parte del estudio se basaba en el análisis de las resistencias mecánicas de pastas y morteros que incorporaban el catalizador, incluía la realización de pastas y morteros que sustituían un 15% de cemento por catalizador. Y en el caso de los morteros, también se realizaron pruebas donde se sustituía un 10% de la fracción árido por el catalizador, manteniendo la cantidad de cemento constante.

Después de este primer contacto con el estudio de la incorporación de los catalizadores a morteros y pastas, se continuó realizando experiencias nuevas pero con un único residuo del catalizador, en concreto el de BP, que era el catalizador con el que habitualmente se ha trabajado en anteriores estudios.

Uno de los apartados incluía el estudio de la incorporación de acelerantes a morteros con sustitución de cemento o de árido por catalizador para observar como pueden mejorar los acelerantes la actuación de este tipo de puzolana. Sobre todo interesaba conocer la actuación de este tipo de acelerantes en las primeras edades de curado. Para ello, se programaron una serie de experiencias que

incluían la incorporación de un acelerante comercial y otros preparados en el laboratorio.

Otro punto importante a desarrollar y sobre el que no se ha encontrado muchas referencias hasta el momento, es el comportamiento de las puzolanas a bajas temperaturas. Existen numerosos estudios donde la temperatura se eleva para acelerar el proceso de hidratación, pero sobre qué ocurre cuando sucede todo lo contrario no estaba de momento explorado en este tipo de residuos. Para conocer que fenómenos tienen lugar en materiales cementantes con catalizador, cuando disminuye la temperatura de curado, se realizaron estudios termogravimétricos y de resistencias mecánicas a diversas temperaturas de curado. Y además, se incorporó al estudio la utilización del MK por ser una puzolana silicoaluminosa de composición similar al catalizador, y así poder analizar como se comportan ambas puzolanas.

El uso conjunto de puzolanas para mejorar resistencias en morteros y hormigones también es un tema que se ha desarrollado en multitud de artículos, por ello se decidió incorporar al presente estudio de investigación un apartado que incluyera el uso conjunto de FCC y CV en morteros con bajas relaciones agua/cemento, para analizar la posibilidad de conseguir resultados aceptables en las resistencias mecánicas, desde las primeras edades de curado. Este apartado también incluye un completo estudio termogravimétrico de pastas con FCC y CV.

Otro de los apartados incluía el estudio de resistencias mecánicas en morteros con sustitución de cemento por catalizador calcinado. Se quería comprobar si la calcinación del catalizador tenía alguna influencia en la mejora de resistencias mecánicas. Como en apartados anteriores, en este también se realizaron pastas con catalizador para seguir su evolución por termogravimetría.

Como el uso de la termogravimetría está muy extendido en la investigación sobre la hidratación del cemento y de la cal, se decidió incluir un estudio de termogravimetría de alta resolución, para analizar si es posible separar todas las pérdidas de peso que se producen en un termograma y comprobar que ocurre para distintas edades de curado y como va evolucionando el sistema cementante.

Por otra parte, se realizaron una serie de experiencias, donde se estudiaba el calor de hidratación liberado por pastas con solo cemento y con pastas donde se sustituía cemento por puzolanas, para analizar que efecto tienen estas adiciones en el calor liberado.

Por último y a modo de abrir una puerta hacia el estudio de este tipo de residuos en hormigones, se realizaron una serie de ensayos sobre hormigón, tanto

con cemento blanco como con cemento gris, donde se estudia la incorporación del FCC como sustituto de cemento.

## 1. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA

En el apartado de caracterización fisicoquímica se van a emplear las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Granulometría por Difracción Láser, Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Térmico, Microscopía Electrónica y estudios de la blancura de la muestra. Todos estos análisis nos ayudarán a conocer la naturaleza de todos los residuos de los catalizadores de craqueo así como la del resto de puzolanas empleadas en el presente estudio.

### 1.1. Difracción de Rayos X (DRX).

Se realizó el análisis por difracción de Rayos X de las distintas puzolanas utilizadas en el trabajo, al objeto de identificar los minerales presentes y de analizar su similitud.

La nomenclatura seguida se recuerda en la tabla D1.

nombre	origen	nomenclatura
<b>Residuo de catalizador</b>	BP-Oil	BP
<b>Residuo de catalizador</b>	Cepsa	ECATH
<b>Residuo de catalizador</b>	Cepsa	ECATAL
<b>Residuo de catalizador</b>	Repsol	FUTURA
<b>Residuo de catalizador</b>	Repsol	CATNA
<b>Humo de sílice</b>	Ferro-Atlántica	HS
<b>Metacaolin</b>	ECC International	MK
<b>Ceniza volante</b>	Central térmica Andorra	CV

Tabla D1. Nomenclatura de las puzolanas empleadas.

El estudio de difracción de Rayos X sobre el catalizador BP [1] había mostrado que dicho catalizador mostraba un difractograma muy similar al de la faujasita, que es una zeolita natural.

En la figura D1 se representan los difractogramas de todos los catalizadores de craqueo catalítico usados utilizados en este trabajo.

Los símbolos cuadrados sobre el difractograma del BP corresponden a picos de la faujasita  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ , estos picos también aparecen en el resto de

catalizadores estudiados. El pico representado por un rombo sobre el difractograma se atribuye a la presencia de mullita  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ , y como se observa en la figura D1. Este pico es de mayor intensidad en las muestras CATNA y FUTURA. La señal centrada en  $2\theta=10$  es debida a un ruido del equipo de difracción utilizado, atribuido a la naturaleza del soporte donde se coloca la muestra.

La desviación de la línea base observada en la zona  $15-30^\circ$ , es característica de materiales amorfos y en todos los materiales se observa cierto carácter amorfo, siendo más significativo en el caso del catalizador CATNA.

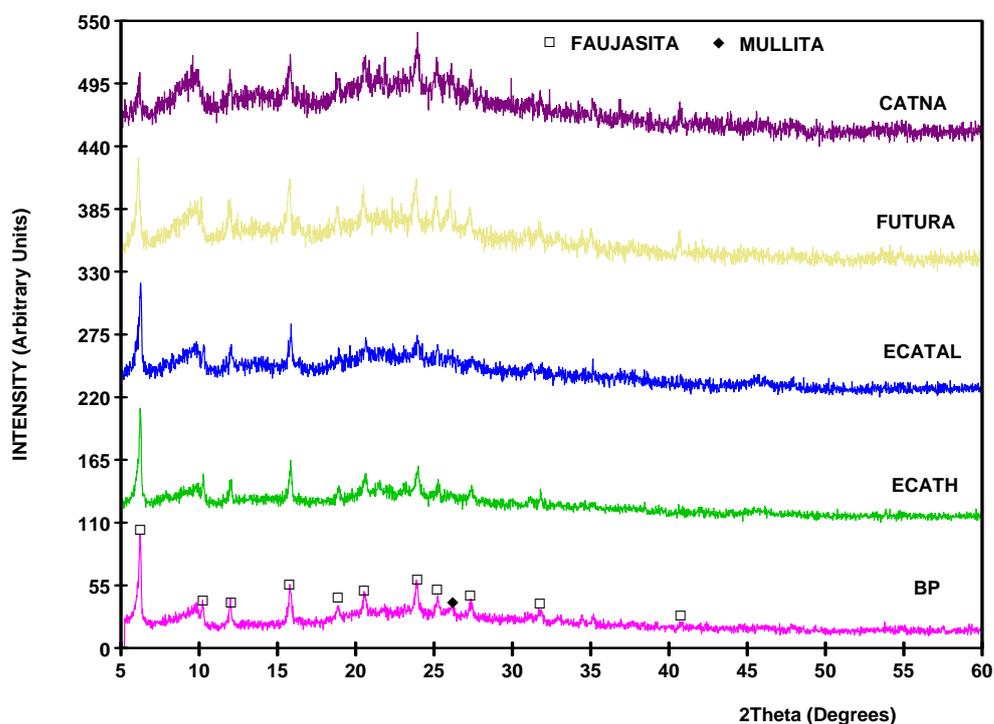


Figura D1. Difractograma de los catalizadores

En las figuras D2, D3 y D4 se representan los difractogramas del HS, CV y MK, respectivamente.

El HS presenta un carácter amorfo, ya que, como se puede observar en su difractograma aparece una desviación de la línea base importante, característica de materiales con carácter amorfo. Entre los picos caracterizados se encuentran los del cuarzo (Q), tridimita (T) y cristobalita (CR) todos con fórmula  $\text{SiO}_2$  pero con distintos sistemas de cristalización.

El difractograma de la CV posee los picos característicos de los patrones: mullita (M)-( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), cuarzo (Q)-( $\text{SiO}_2$ ), magnetita (MA)-( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematites (H)-( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y calcita (C)-( $\text{CaCO}_3$ ).

El difractograma del MK posee los picos característicos de los patrones mica-moscovita (MO)-( $\text{KMgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), ortoclasa (O)-( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) y caolinita (CA)-( $\text{AlSiO}_5(\text{OH})_4$ ), esta última proviene de residuos no descompuestos del caolín de partida.

En los difractogramas del MK y la CV también se observa la desviación de la línea base en la zona 15-30°, que como se comentó anteriormente es característica de materiales amorfos. El carácter amorfo es un indicio de la posible reactividad de la puzolana, carácter que se intentará constatar y evaluar en los estudios posteriores realizados con todos estos materiales.

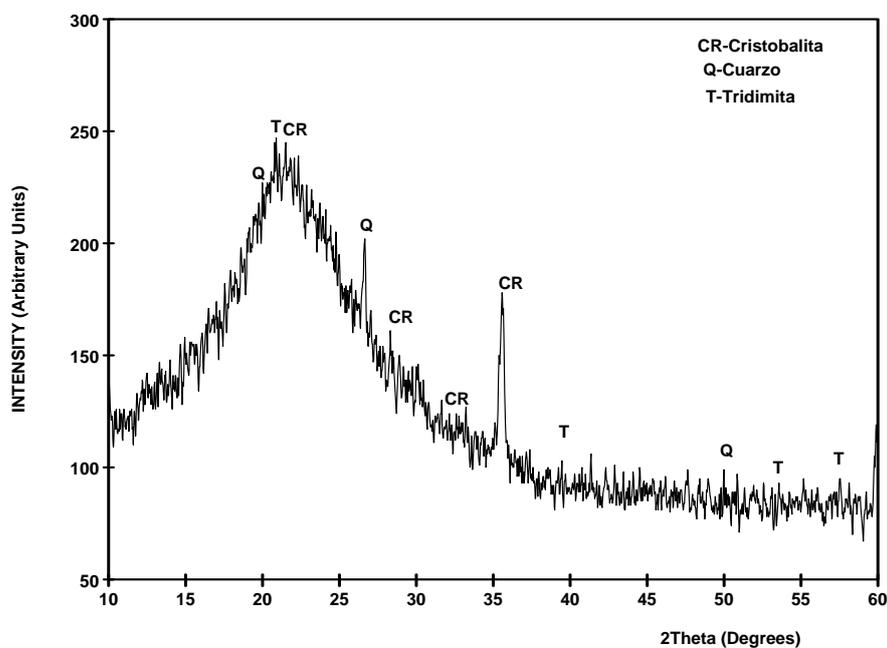


Figura D2. Difractograma del HS (humo de sílice densificado)

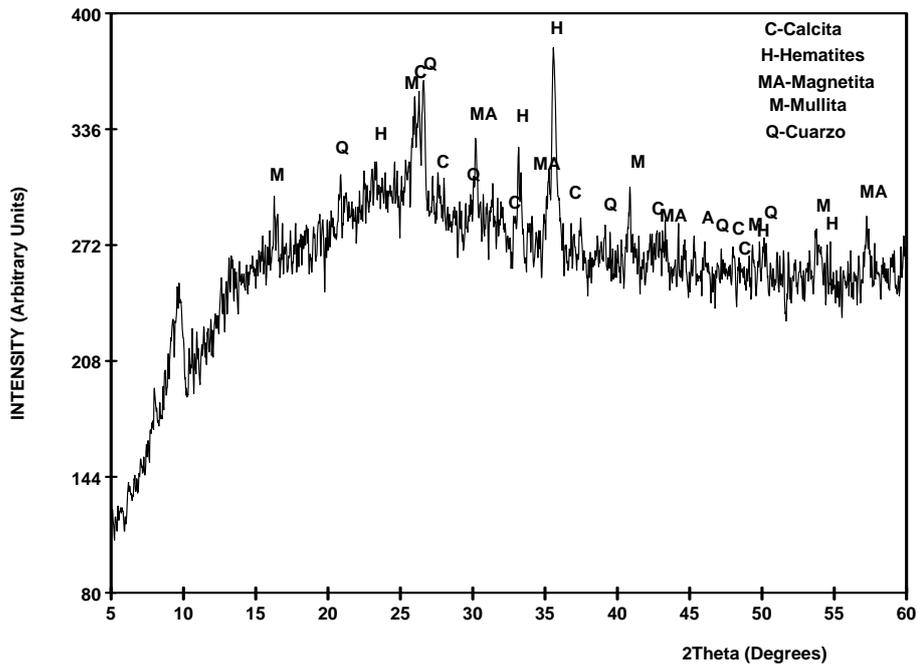


Figura D3. Difractograma de la CV.

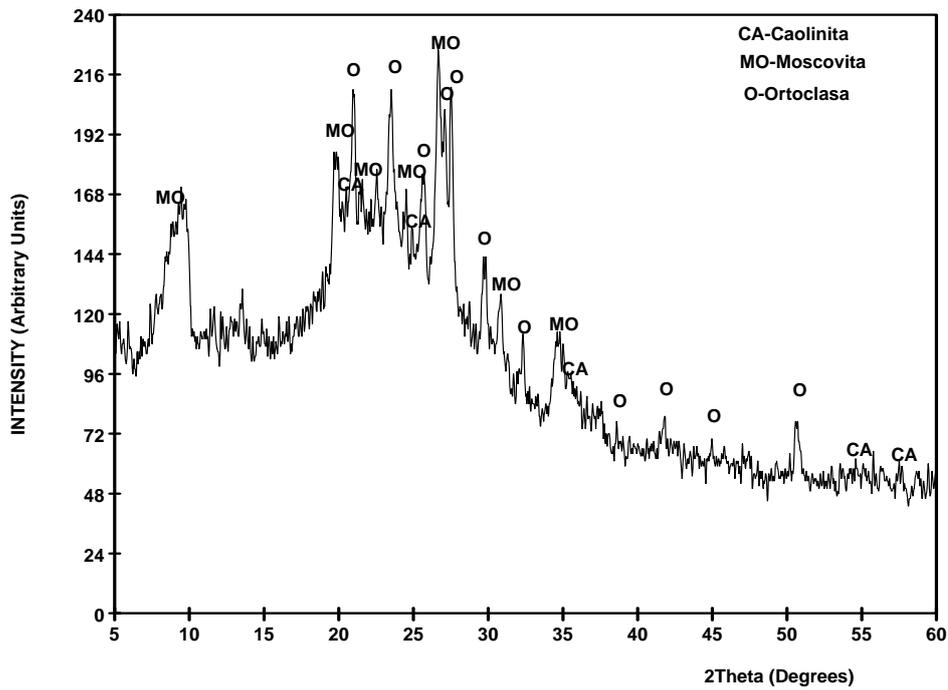


Figura D4. Difractograma del MK.

## 1.2 Granulometría por Difracción Láser (ADL).

Como se comentó en el apartado de molienda, se conoce por investigaciones anteriores que el catalizador tal cual proviene de la planta de craqueo no tiene una buena actividad como puzolana. Al someterse al proceso de molienda se aumenta su reactividad puzolánica [2].

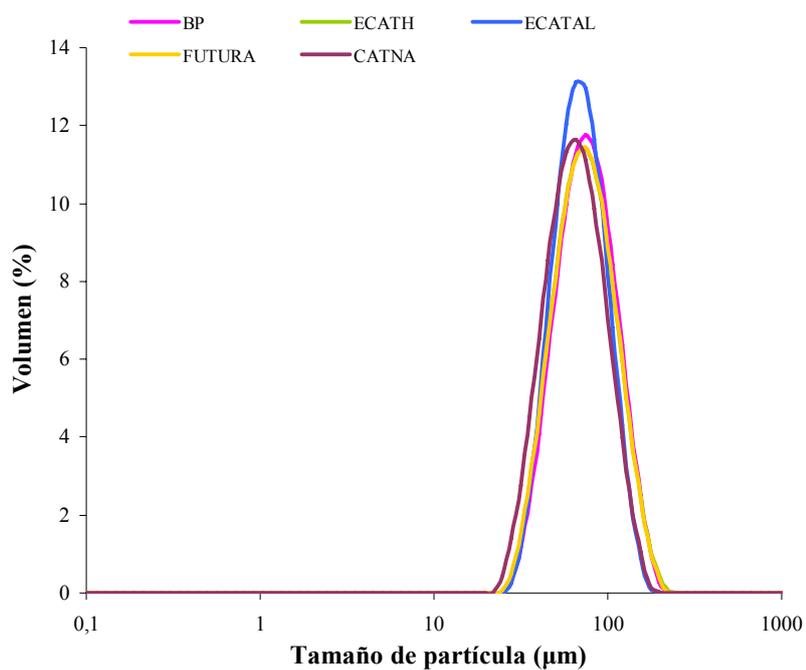
Para ello se realizó el estudio de los distintos catalizadores tanto en su estado original como los resultantes tras la molienda de 20 minutos. Los resultados de los principales parámetros granulométricos de los distintos catalizadores se muestran en la tabla D2.

Como se puede observar en la tabla todos los catalizadores presentan valores muy similares y podríamos concluir que no existen diferencias apreciables entre ellos. El catalizador más grueso en estado original es el BP con un  $d_{\text{medio}}$  de 85,34  $\mu\text{m}$  y el más fino el CATNA con un  $d_{\text{medio}}$  de 73,96  $\mu\text{m}$ . En el caso de los catalizadores molidos el más grueso es el ECATAL con un  $d_{\text{medio}}$  de 22,21  $\mu\text{m}$  y el más fino vuelve a ser el CATNA con un  $d_{\text{medio}}$  de 17,56  $\mu\text{m}$ .

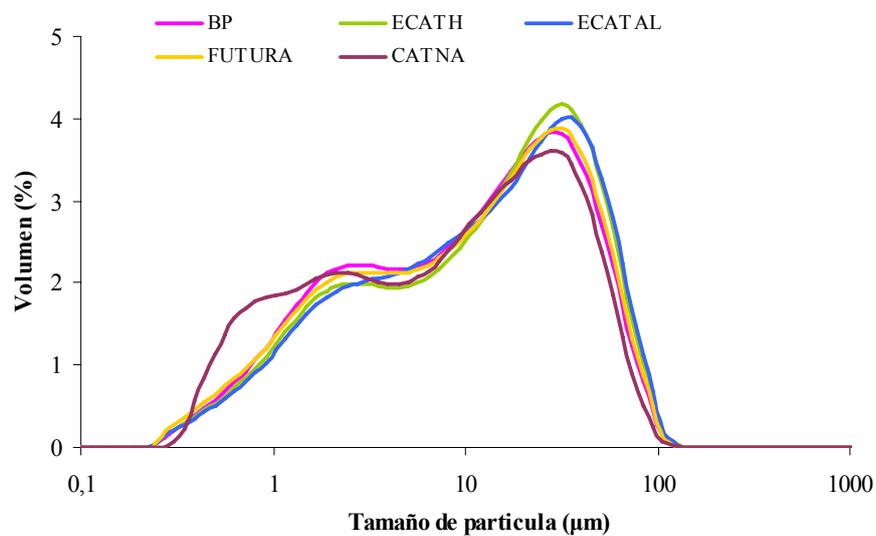
<b>catalizador</b>	<b><math>d_{\text{medio}}(\mu\text{m})</math></b>	<b><math>d_{10.1}(\mu\text{m})</math></b>	<b><math>d_{10.5}(\mu\text{m})</math></b>	<b><math>d_{10.9}(\mu\text{m})</math></b>
<b>BP</b>	85,34	47,63	79,36	131,65
<b>BP 20</b>	19,73	1,34	12,15	49,89
<b>CATNA</b>	73,96	41,03	68,65	114,54
<b>CATNA 20</b>	17,56	0,96	10,17	45,67
<b>FUTURA</b>	83,73	45,85	77,39	130,60
<b>FUTURA 20</b>	20,26	1,29	12,52	51,19
<b>ECATH</b>	83,76	45,90	77,30	130,66
<b>ECATH 20</b>	22,01	1,44	14,65	54,18
<b>ECATAL</b>	77,56	46,39	73,07	115,07
<b>ECATAL 20</b>	22,21	1,50	14,10	55,42

Tabla D2. Principales parámetros granulométricos de los catalizadores en sus estados originales y molidos.

En la figura D5 se muestran las granulometrías de todos los catalizadores en estados originales y molidos.



a) Distribuciones granulométricas catalizadores originales



b) Distribuciones granulométricas catalizadores molidos.

Figura D5. Distribuciones granulométricas de los catalizadores en sus estados originales y molidos.

Se puede observar claramente como en el proceso de molienda varía la granulometría del material original, desplazándose la curva granulométrica hacia tamaños de partículas inferiores. Se parte de una distribución unimodal (catalizador original) y se genera una distribución más amplia con dos hombros, el primero de ellos centrado en 0,3-8  $\mu\text{m}$  y el segundo ente 20-50  $\mu\text{m}$  (catalizador molido).

La distribución de tamaños del MK, HS y la CV también fueron estudiados, los principales parámetros granulométricos de estas puzolanas se muestran en la tabla D3.

Puzolana	$d_{\text{medio}}(\mu\text{m})$	$d_{[0.1]}(\mu\text{m})$	$d_{[0.5]}(\mu\text{m})$	$d_{[0.9]}(\mu\text{m})$
CV	25,39	1,47	11,58	67,16
MK	5,84	1,42	4,07	11,61
HS	65,45	11,02	38,76	168,28

Tabla D3. Principales parámetros granulométricos del HS, CV y MK.

La gráfica donde se representa la distribución granulométrica de las otras puzolanas utilizadas se muestra en la figura D6.

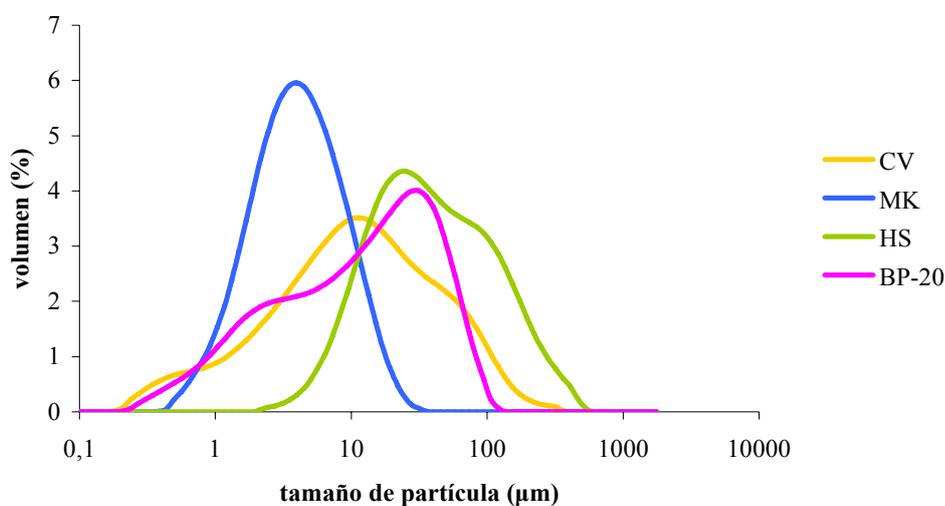


Figura D6. Distribución de tamaño de partículas de las puzolanas utilizadas

Se puede apreciar en la figura que el MK es el que presenta menor tamaño de partícula, con un diámetro medio de 5,84  $\mu\text{m}$  y una distribución unimodal. El HS tiene un diámetro medio de 65,43  $\mu\text{m}$  como consecuencia de su estado densificado y la CV un diámetro medio de 25,39  $\mu\text{m}$ .

Del análisis de los parámetros granulométricos se puede concluir que con diferencia, el MK es la puzolana que menor tamaño de partícula posee, se trata de un material muy fino, lo que permite obtener una reactividad puzolánica alta. El MK presenta una distribución unimodal en la zona entre 0,5 y 50  $\mu\text{m}$  aproximadamente, mientras que las otras tres puzolanas tienen repartidos su tamaño de partículas en un mayor intervalo. Así la curva granulométrica de la CV se extiende desde poco menos de 0,3  $\mu\text{m}$  hasta 500  $\mu\text{m}$  aproximadamente, la curva del BP-20 se extiende desde las 0,3  $\mu\text{m}$  hasta 100  $\mu\text{m}$ . Y por último, la curva del HS parte desde las 3  $\mu\text{m}$  hasta alcanzar tamaños de hasta casi 1000  $\mu\text{m}$ .

### **1.3. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).**

A continuación se mostrarán los espectros de IR de todos los catalizadores empleados, así como del MK, HS y CV. Los espectros de todos los catalizadores se muestran en la figura D7. En dicha figura se asignan los seis picos principales del espectro según referencias bibliográficas [3-4].

En la zona A se encuentran las vibraciones de valencia-OH (asimétrica y simétrica), el pico B es debido a la vibración de deformación H-O-H. El pico marcado como C se atribuye a las vibraciones de valencia de los tetraedros  $\text{SiO}_4$ ; como se puede observar este pico C presenta un hombro sobre los 1150  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuye a sílice amorfa polimerizada (resultado de los enlaces de los tetraedros  $\text{SiO}_4$ ). El pico D se atribuye como característico del  $\text{SiO}_2$ . El pico E que no es muy intenso, se atribuye a los enlaces Si-OH, mientras que el pico F se origina por vibraciones angulares de deformación de enlaces Si-O-Si. Los picos atribuidos al aluminio son enmascarados por los picos del silicio, si bien Pacewska [5] reporta como probable asignación del pico C a vibraciones de valencia de O-Si(Al)-O.

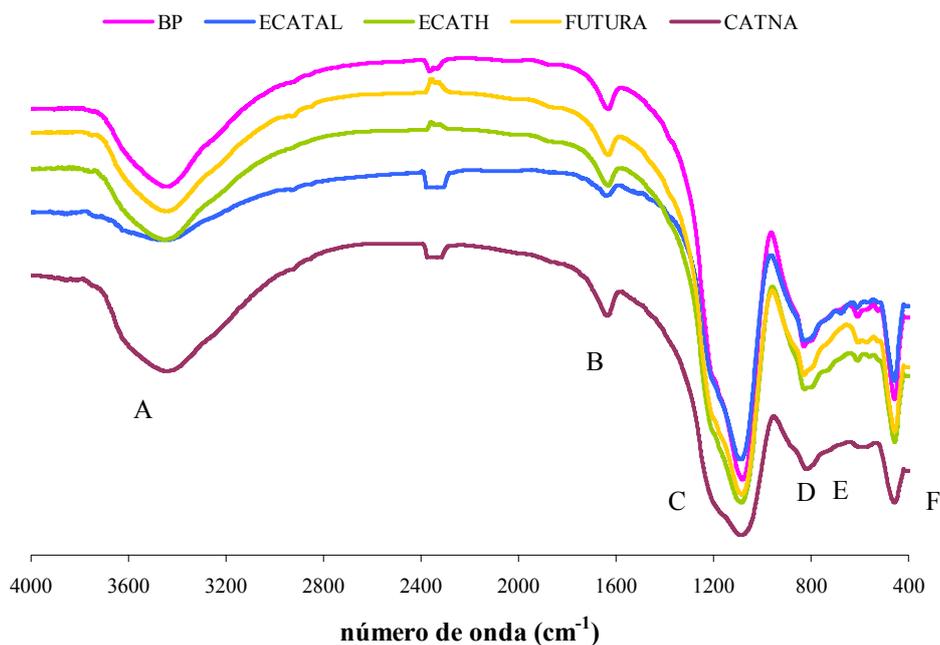


Figura D7. Espectros FTIR de los catalizadores.

Como se puede observar en la figura D7, todos los catalizadores presentan unos espectros muy similares, lo que nos hace concluir que no existe diferencia entre ellos bajo el punto de vista del estudio de sus espectros de IR.

En la figura D8 se representa el resto de puzolanas empleadas en la presente tesis. La asignación de los picos es la misma que la comentada anteriormente, como se puede observar, el MK presenta un espectro de IR similar al del FCC con todos los picos presentes. En cambio, la CV ya presenta diferencias respecto a ellos, la CV no presenta el hombro sobre los  $1150 \text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a sílice amorfa polimerizada (resultado de los enlaces de los tetraedros  $\text{SiO}_4$ ). Tampoco presenta el pico E que se atribuye a los enlaces Si-OH, y la CV tampoco presenta el pico D que se atribuye como característico del  $\text{SiO}_2$ . También decir que el pico A es apenas visible en el HS y la CV.

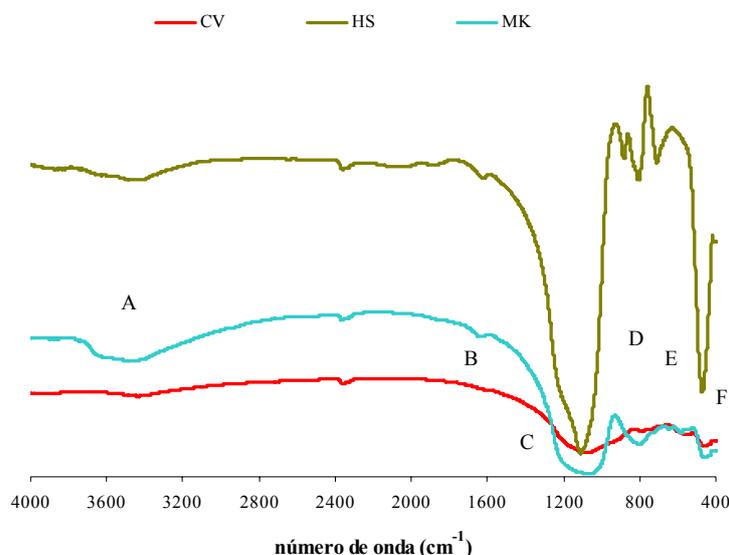


Figura D8. Espectros IR de CV, HS y MK.

#### 1.4. Análisis térmico.

El estudio por análisis térmico de los catalizadores y de las demás puzolanas nos sirve para conocer si tienen algún fenómeno de descomposición o transformación cuando se someten a un proceso de calentamiento. Cuando posteriormente estas puzolanas se utilicen en la realización de pastas de cal y cemento, habrá que tener en cuenta si han sufrido alguna pérdida, para poder distinguirlas de las debidas a los procesos de deshidratación típicos de las pastas de cemento y de cal.

Las condiciones utilizadas para este análisis fueron:

- Intervalo de calentamiento de 35-1000°C.
- Velocidad de calentamiento 20°C/min
- Atmósfera de aire seco y flujo de 75 mL/min.
- Crisol de alúmina de 70  $\mu$ L.

Las curvas TG, DTG y SDTA de los catalizadores empleados se muestran a continuación en las figuras D9, D10 y D11 respectivamente.

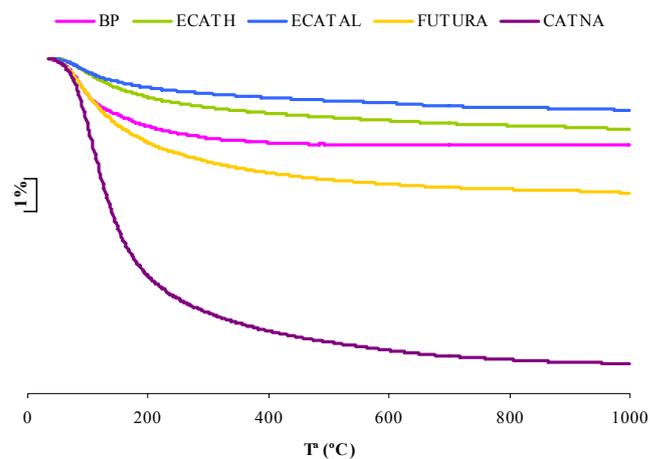


Figura D9. Curvas TG de los catalizadores.

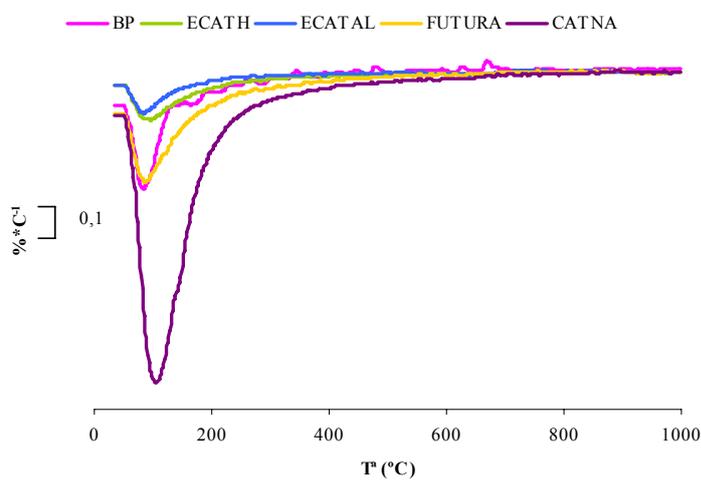


Figura D10. Curvas DTG de los catalizadores.

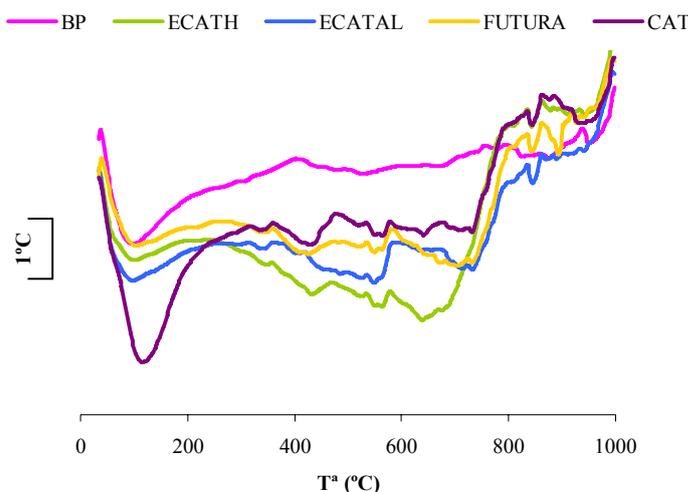


Figura D11. Curvas SDTA de los catalizadores.

Como se observa en la curva TG las pérdidas de masa son muy pequeñas, encontrándose la mayor pérdida para el catalizador CATNA y la menor para el catalizador ECATAL. De las curvas DTG y SDTA concluimos que la pérdida de masa se da fundamentalmente hasta los 200°C, lo que nos indica que esta pérdida se debe a la humedad que poseen las muestras y a los grupos OH residuales de los silicoaluminatos. En la tabla D4 se muestran los datos de pérdida de masa total y pérdida de masa en el intervalo entre 35-200°C de todos los catalizadores.

	%Pm <sub>35-200°C</sub>	%Pm <sub>35-1000°C</sub>
<b>BP</b>	1,268	1,699
<b>ECATH</b>	0,982	1,456
<b>ECATAL</b>	0,606	1,050
<b>FUTURA</b>	1,766	2,726
<b>CATNA</b>	5,399	6,302

Tabla D4. Pérdidas de masas totales y parciales de las curvas TG de los catalizadores.

Los datos sobre pérdidas de masa nos indican que los dos catalizadores de Repsol, es decir, el FUTURA y sobre todo el CATNA, presentan pérdidas de masa superiores al resto de catalizadores.

Es importante destacar que no se observan pérdidas de masa debidas a la presencia de materia orgánica ó a la presencia de carbonatos.

Las gráficas de las demás puzolanas utilizadas en la presente tesis se muestran en las figuras D12, D13 y D14.

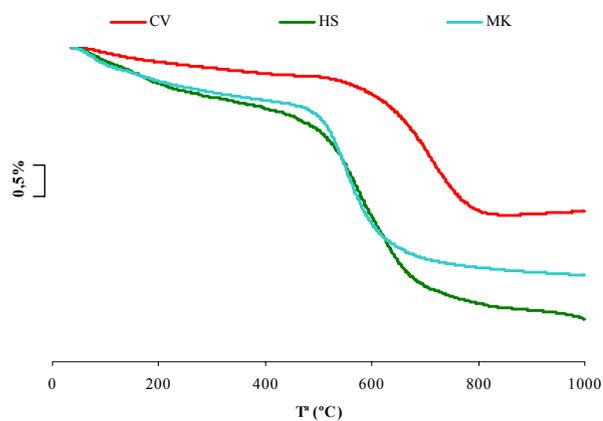


Figura D12. Curvas TG del HS, MK y CV.

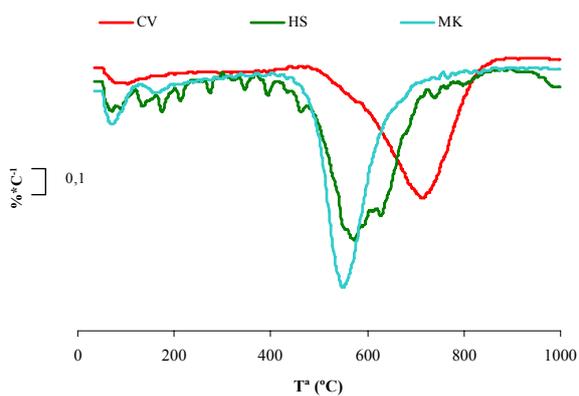


Figura D13. Curvas DTG del HS, MK y CV.

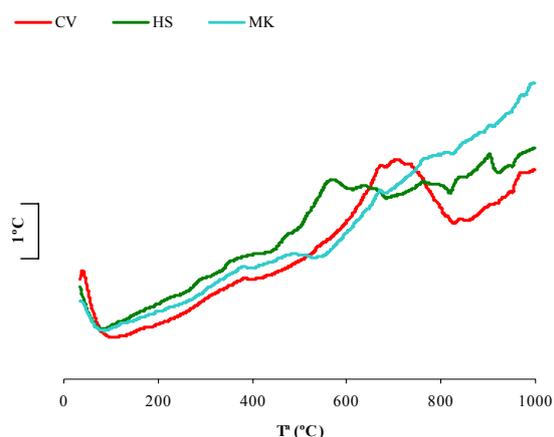


Figura D14. Curvas SDTA del HS, MK y CV.

Como se puede comprobar en la curva TG, las pérdidas de masa son muy pequeñas, lo que indicaría que estos materiales son bastante estables frente al aumento de la temperatura. El MK presenta una pérdida de masa alrededor de los 600°C que corresponde a la liberación del agua de constitución del contenido remanente de caolín. La CV presenta una pérdida alrededor de 750°C correspondiente a la pérdida de CO<sub>2</sub> de los carbonatos presentes en la muestra, sin embargo la curva SDTA de la CV presenta un evento exotérmico, lo que indica que existe simultáneamente la pérdida de carbón (por oxidación) presente en la CV, con la pérdida de CO<sub>2</sub> de los carbonatos. Por último, comentar que la pérdida del HS se corresponde con la pérdida de carbón, como lo sugiere el proceso exotérmico identificado en la curva SDTA. A continuación en la tabla D5 se muestran las pérdidas de masa total (%Pm<sub>35-1000°C</sub>) y las pérdidas de masa parciales (%Pm) para el HS, CV y MK.

	%Pm <sub>35-200°C</sub>	%Pm <sub>500-600°C</sub>	%Pm <sub>600-800°C</sub>	%Pm <sub>35-1000°C</sub>
<b>CV</b>	0,184	—	1,992	2,344
<b>HS</b>	0,566	2,623	—	3,835
<b>MK</b>	0,315	2,287	—	3,229

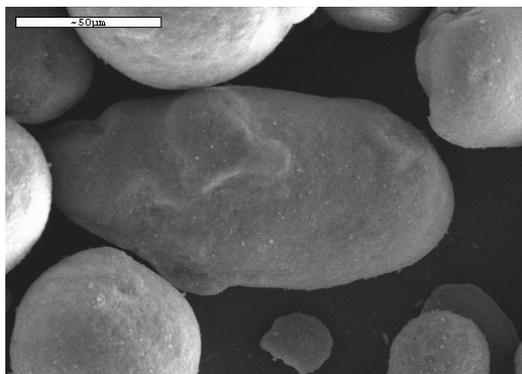
Tabla D5. Pérdidas de masas totales y parciales de las curvas TG de CV, HS y MK.

### 1.5 Microscopia electrónica.

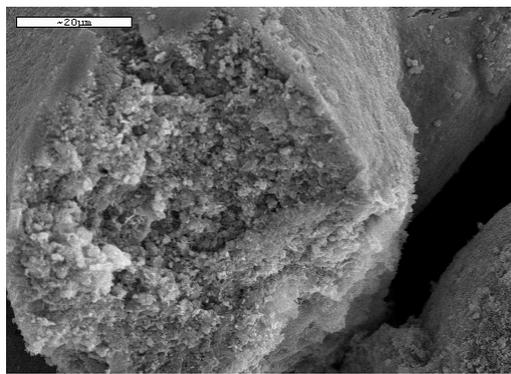
Se realizó el estudio de los catalizadores originales y molidos por microscopia electrónica para conocer la forma, el aspecto y textura que presentan en ambos

estados. Asimismo también se estudiaron por microscopía electrónica el resto de puzolanas utilizadas.

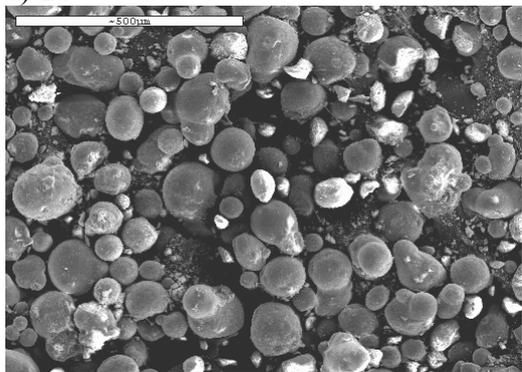
En primer lugar, se muestran en la figura D15 micrografías de los distintos catalizadores en su estado original.



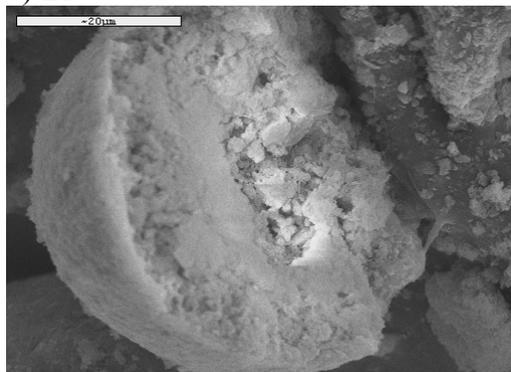
a) BP



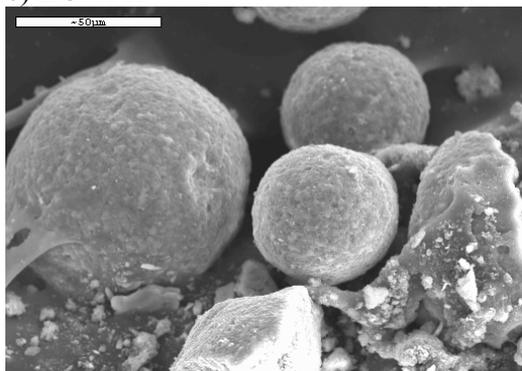
b) BP



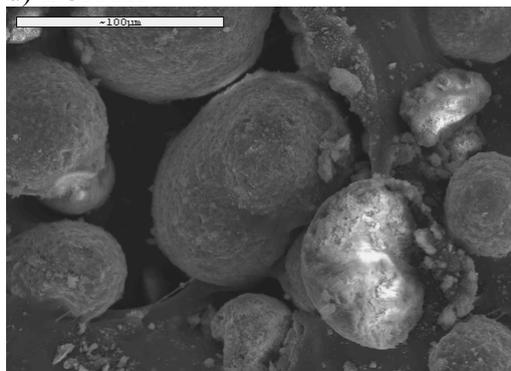
c) ECATH



d) ECATH



e) ECATAL



f) ECATAL

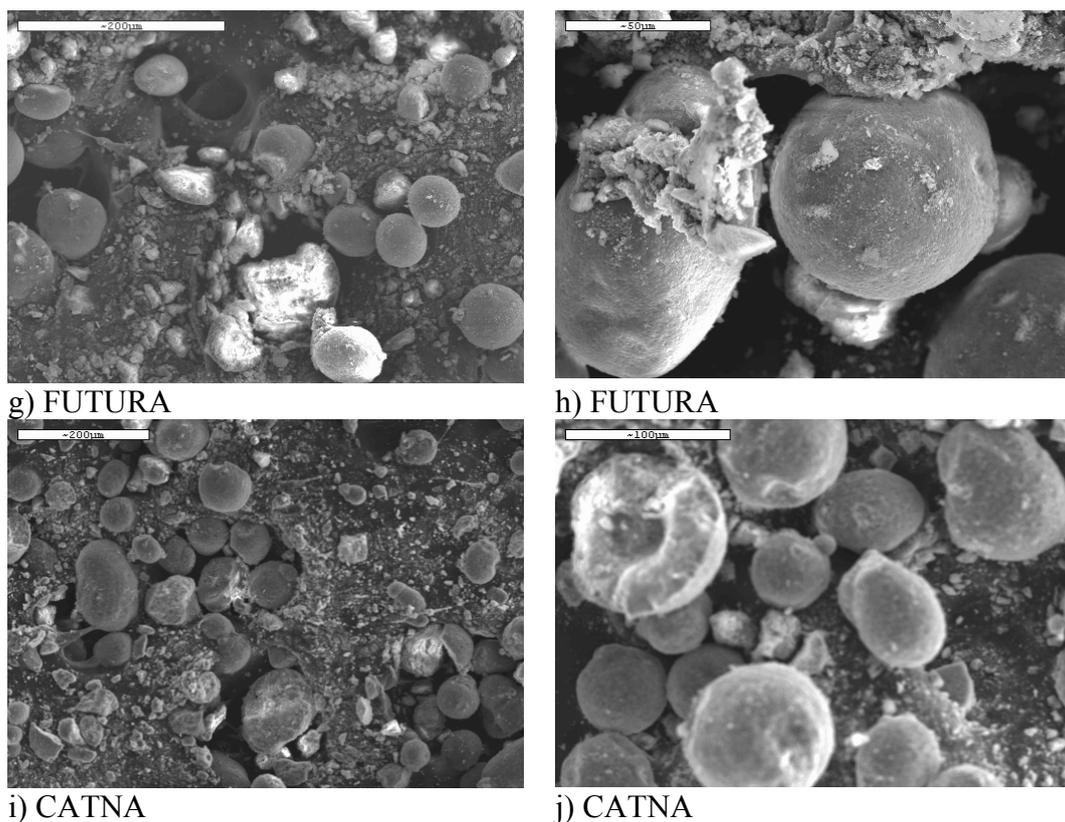


Figura D15. Micrografías por SEM de los catalizadores en su estado original

Como se puede observar en las micrografías todos los catalizadores en su estado original, presentan un aspecto similar con partículas de forma esférica (e y j) o esferoidal (a y h). Son partículas altamente porosas (b y d) lo que les confiere una gran superficie específica que a su vez, se traduce en una alta reactividad.

Tras la molienda, el aspecto de los catalizadores se muestra a continuación en la figura D16.

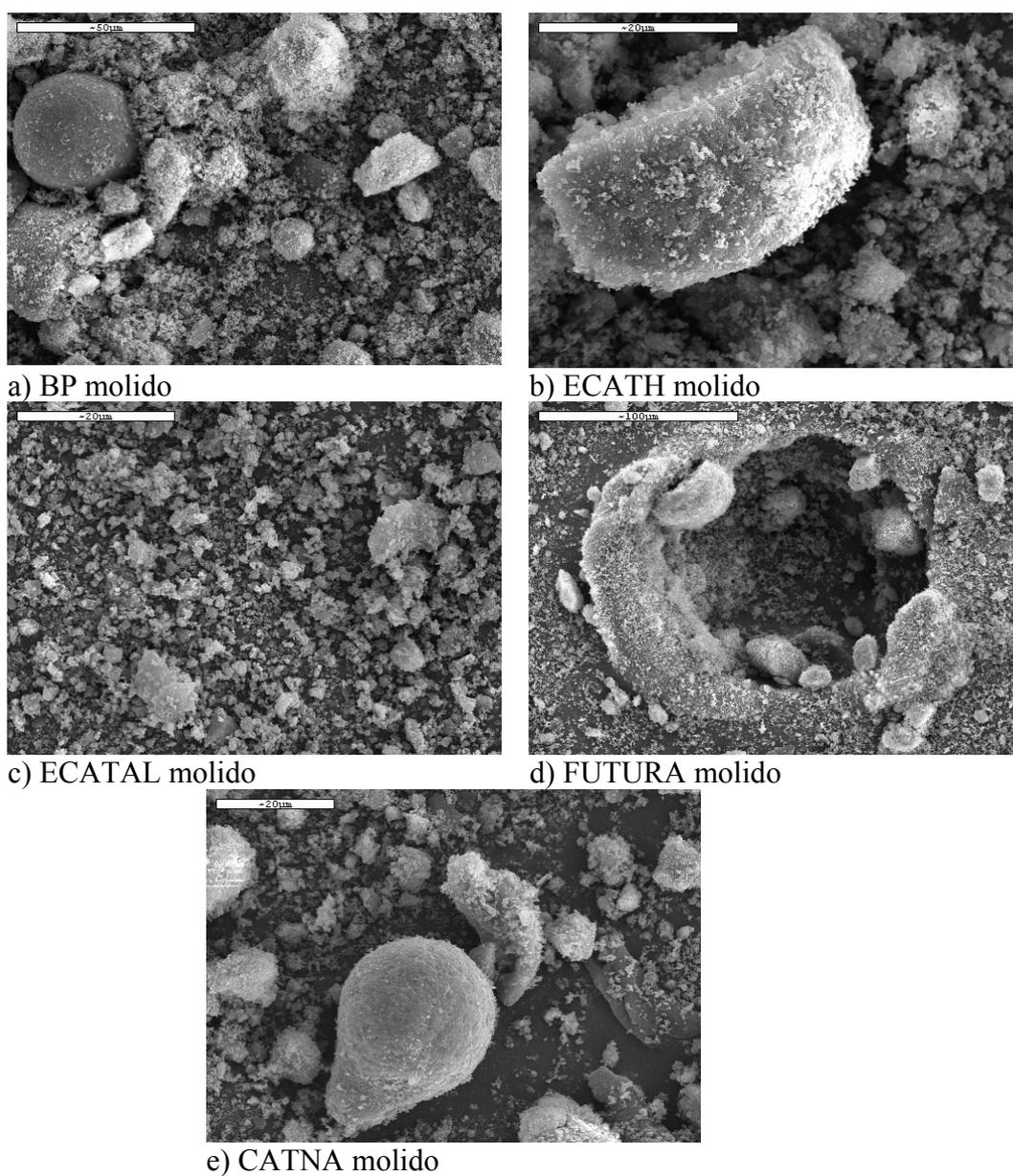


Figura D16. Micrografías por SEM de los catalizadores molidos.

Una vez molidos los catalizadores, disminuye lógicamente el tamaño de partícula rompiéndose en partículas irregulares (c y d), aunque a veces las esferas originales de menor tamaño permanecen (a, b y e).

Las micrografías del HS, CV y MK se muestran en la figura D17. En ellas se observa que la CV (D17-a) tiene forma fundamentalmente esférica. Se trata de un material formado de esferas de distintos tamaños. Algunas partículas, la mayoría presentan textura lisa, y unas pocas, textura rugosa.

El MK (D17-b y c) en cambio, presenta una forma característica de laminillas, se trata de un material calcinado que proviene del caolín, por lo se mantiene la forma laminar original de este filosilicato.

Por último el HS (D17-d), vemos que tiene forma de esferas muy pequeñas aglomeradas entre sí y otras esferas de mayor tamaño.

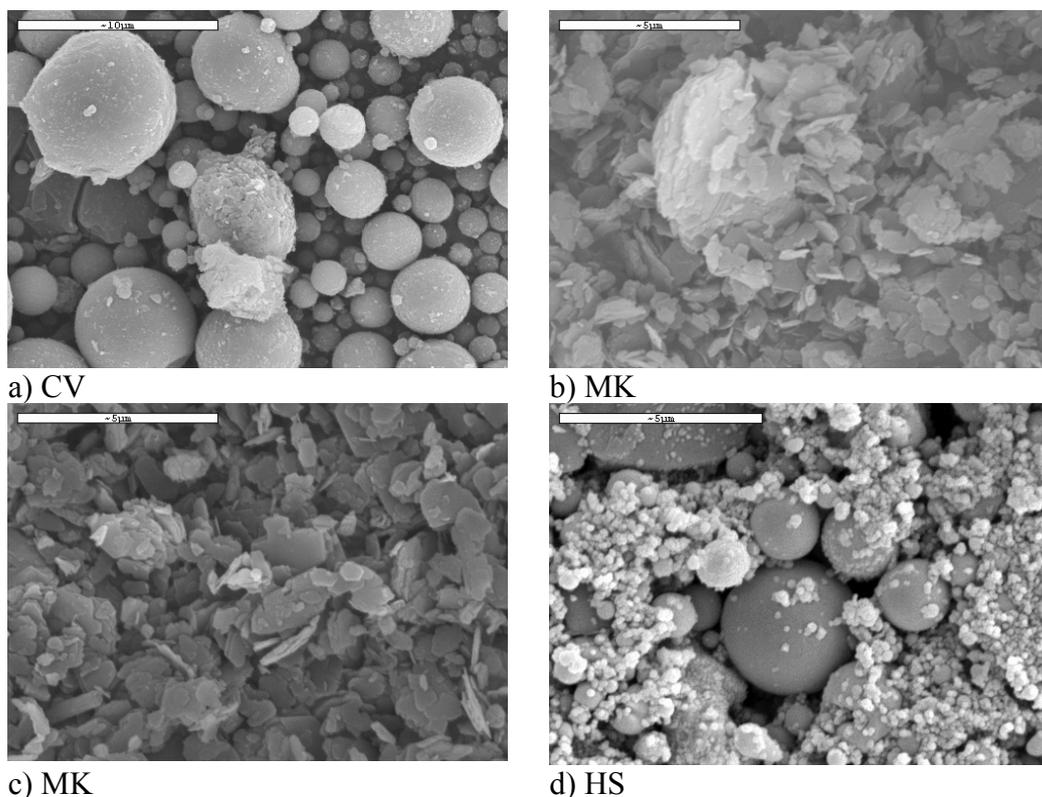


Figura D17. Micrografías por SEM de a) CV, b) y c) MK, d) HS

### 1.6 Blancura.

Como se comentó anteriormente en apartado experimental, la blancura de la puzolana es un parámetro a tener en cuenta siempre que utilicemos cemento blanco en la preparación de morteros o hormigones. La incorporación de adiciones minerales a dicho cemento debe mantener los parámetros exigidos por la normativa.

En nuestro caso, las dos únicas puzolanas que podrían utilizarse para su incorporación en cemento blanco serían el MK y los catalizadores, al tratarse de puzolanas de color blanquecino. Por lo tanto, se procedió a realizar medidas de colorimetría a todas las muestras de catalizadores, al MK y a un cemento blanco de la empresa CEMEX. En la tabla D6 se presentan los valores triestímulos (X, Y y Z), y los valores expresados en coordenadas CIELAB ( $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ ) de estas puzolanas.

Muestra	X	Y	Z	$L^*$	$a^*$	$b^*$
<b>Cemento blanco BL52,5R BP</b>	84,13	86,40	97,70	94,48	-1,14	2,84
<b>ECATH</b>	71,84	72,94	81,11	88,40	0,67	3,62
<b>ECATAL</b>	68,37	69,64	79,68	86,82	0,18	1,93
<b>FUTURA</b>	59,23	60,09	67,52	81,82	0,71	2,84
<b>CATNA</b>	72,92	74,30	83,26	89,07	0,08	3,22
<b>MK</b>	71,76	72,83	80,58	88,35	0,73	3,92
	89,40	91,17	101,64	96,47	-0,01	3,76

Tabla D6. Valores triestímulos (X, Y, Z) y coordenadas CIELAB ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) del cemento blanco, los distintos catalizadores y el MK.

Recordaremos del apartado experimental que el valor de  $L^*$  corresponde a la claridad o luminosidad de la muestra, el valor  $a^*$  define la desviación del punto cromático correspondiente a la luminosidad  $L^*$ , hacia el rojo (+) o hacia el verde (-). Y por último el valor  $b^*$  define la desviación al azul (-) o al amarillo (+). En la figura D18 se muestra un dibujo sobre el eje de coordenadas CIELAB.

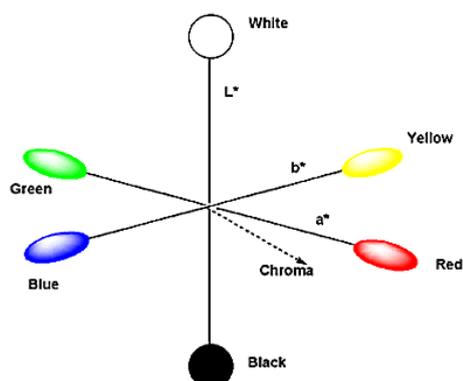


Figura D18. Ejes de las coordenadas CIELAB.

Según la norma 80117:2001 [6], un cemento será tanto más blanco cuando  $L^*$  se aproxime a 100. Escogiendo al cemento blanco como referencia, se observa que el MK tiene un valor de  $L^*$  superior al del cemento blanco, las muestras de catalizadores de craqueo tienen todos valores inferiores de luminosidad, aunque siguen siendo altos. El ECATAL es el que menor valor de luminosidad obtiene (81,82). Todos los catalizadores cumplen con el índice de blancura mínimo de 85 que exige la norma de cementos blancos UNE 80305:2001 [7], excepto el ECATAL que es ligeramente inferior. En la figura D19(a) se muestran todos los valores de luminosidad obtenidos y se indica el mínimo de blancura exigido en la norma. En la figura D19(b) se representan los valores de los parámetros  $a^*$  y  $b^*$ , de los catalizadores, del cemento blanco y del MK.

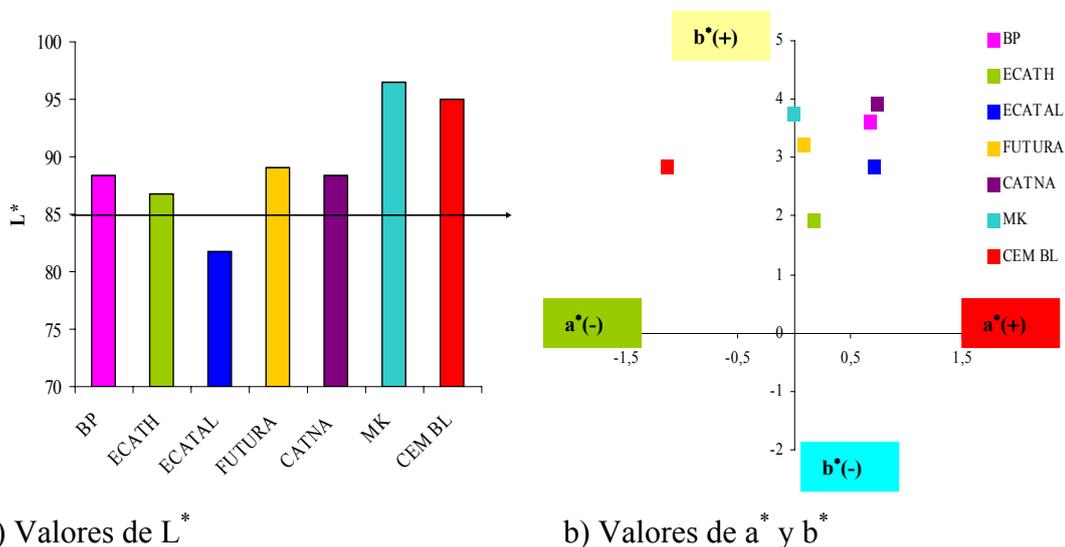


Figura D19. Representación de los parámetros CIELAB de los catalizadores, cemento blanco y MK.

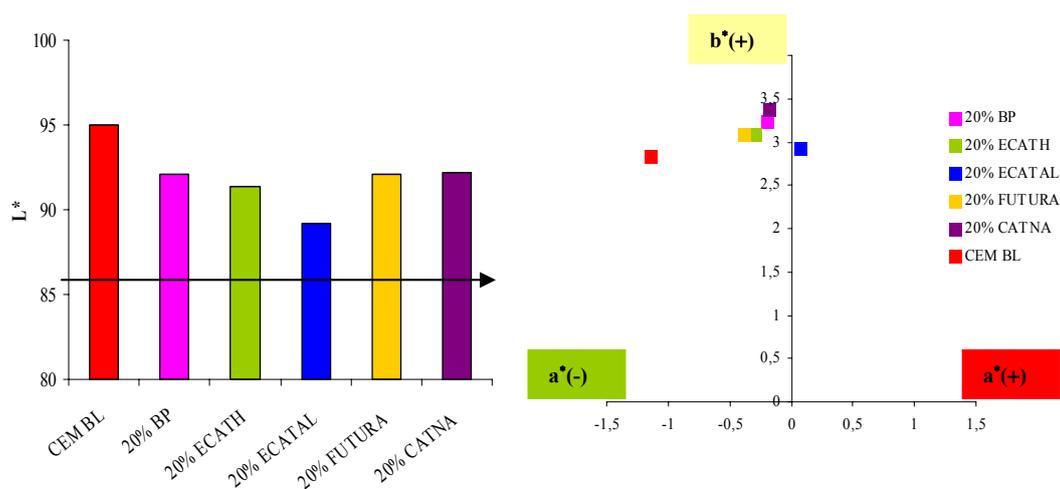
Del análisis de la figura D19-b se observa como el valor del parámetro  $b^*$  (desviación hacia el amarillo o el azul) siempre es positivo, tanto para el cemento blanco como para el resto de puzolanas, es decir, el color se desvía hacia el amarillo. En cambio, el valor de parámetro  $a^*$  (desviación hacia el rojo o hacia el verde), si es distinto el obtenido en el cemento blanco que el obtenido en las puzolanas. El cemento blanco presenta un valor negativo de  $a^*$ , es decir, el color tiende hacia el verde. El MK obtiene un valor prácticamente nulo, valores muy bajos para FUTURA y ECATH, los otros catalizadores obtienen valores positivos alrededor de +0,70, es decir, estos últimos su color tiende el rojo.

Posteriormente, se realizaron medidas donde se sustituía un 20% de cemento por cada uno de los catalizadores estudiados para analizar cómo afecta al color del cemento la sustitución por los catalizadores. También se midieron porcentajes de sustitución intermedios para los catalizadores CATNA (el catalizador de mayores valores de  $a^*$  y  $b^*$ ) y ECATAL (el catalizador de menor valor de  $L^*$ ). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla D7.

Muestra	X	Y	Z	$L^*$	$a^*$	$b^*$
5% ECATAL	80,16	81,98	92,79	92,56	-0,47	2,70
5% CATNA	82,80	84,85	95,75	93,81	-0,77	2,89
10% ECATAL	77,29	78,93	89,18	91,15	-0,23	2,76
10% CATNA	81,35	83,25	93,67	93,11	-0,53	3,08
15% ECATAL	74,87	76,37	86,19	90,03	-0,04	2,82
15% CATNA	80,50	82,29	92,37	92,70	-0,39	3,21
20% ECATAL	73,11	74,50	83,93	89,16	0,07	2,92
20% CATNA	79,51	81,16	90,84	92,19	-0,18	3,38
20% BP	79,28	80,90	90,78	92,10	-0,19	3,25
20% ECATH	77,69	79,32	90,03	91,38	-0,30	2,50
20% FUTURA	79,19	80,95	91,01	92,10	-0,39	3,10

Tabla D7. Valores triestímulos (X, Y, Z) y coordenadas CIELAB ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de mezclas de cemento blanco y los catalizadores.

Al realizar las sustituciones de un 20% de cemento blanco por los distintos catalizadores, se consiguen valores de luminosidad en todos los casos, excepto el 20 % de ECATAL, superiores a 90. Estos datos confirmarían que este tipo de puzolanas perfectamente pueden ser utilizadas como sustituciones del cemento blanco, ya que obtienen valores muy similares al cemento blanco de partida y en todos casos superiores al valor de 85 exigido por la norma. A continuación, en la figura D20 se representa por un lado el valor de  $L^*$  para todas las mezclas con el 20% de cada uno de los catalizadores (D20-a), así como la representación de los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  (D20-b).



a) Valores de  $L^*$

b) Valores de  $a^*$  y  $b^*$

Figura D20. Representación de los parámetros CIELAB del cemento blanco y sustitución de un 20 % de cemento por los catalizadores.

Como se aprecia en la figura D20-b, la sustitución de cemento blanco por catalizadores, modifica principalmente el valor de  $a^*$ , los catalizadores que tienden al rojo, compensan la tendencia del cemento hacia el verde.

Al realizar sustituciones de un 5% de cemento blanco por ECATAL y CATNA, los parámetros CIELAB apenas varían respecto al cemento blanco, el valor de luminosidad disminuye ligeramente en el ECATAL pero se sitúa sobre el 92,56. Al aumentar el porcentaje de sustitución hasta un 10%, el CATNA sigue obteniendo valores muy similares al cemento blanco y el ECATAL se aleja un poco más de los valores de  $L^*$  y  $a^*$  obtenidos por el cemento blanco. En el porcentaje de sustitución del 15% los parámetros del catalizador CATNA siguen sin alejarse en exceso de los del cemento blanco, se observa que el parámetro que más varía al aumentar el porcentaje de sustitución es el parámetro  $a^*$ , que a

medida, que aumenta la sustitución tiende más hacia el color rojo. La sustitución de un 15% de cemento por ECATAL hace que la luminosidad descienda hasta el valor de 90 y el parámetro  $a^*$  se fije en un valor casi nulo.

En la figura D21, se ha representado la variación de los parámetros CIELAB al incrementar el porcentaje de sustitución de cemento blanco por los catalizadores ECATAL y CATNA.

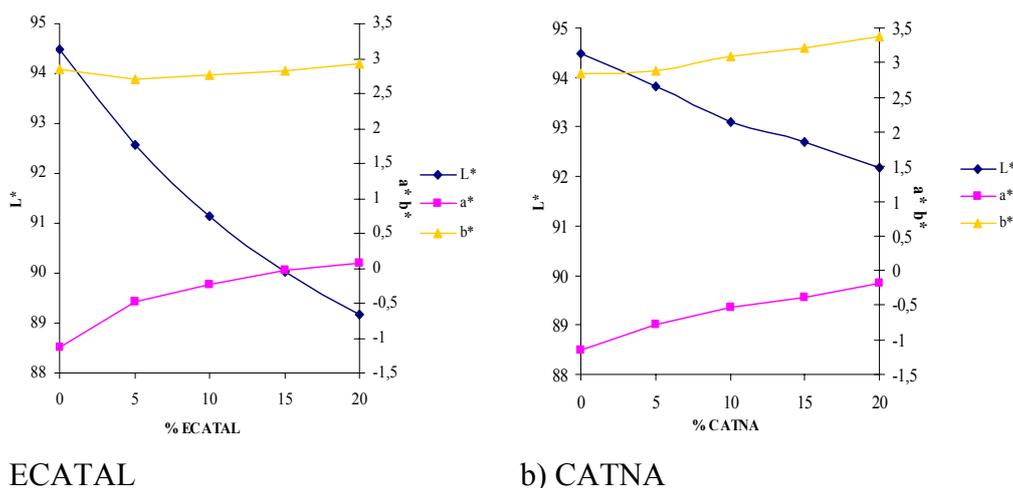


Figura D21. Variación de los parámetros CIELAB con el porcentaje de sustitución del ECATAL y CATNA.

Para ambos catalizadores, el parámetro  $a^*$  aumenta a medida que aumenta el porcentaje de sustitución. El parámetro  $b^*$  se mantiene prácticamente constante para el catalizador ECATAL y para el CATNA aumenta ligeramente a medida que aumenta el porcentaje de sustitución. Por último el parámetro  $L^*$  disminuye al aumentar el porcentaje de sustitución de los catalizadores, pero este descenso es menos acusado en el caso del catalizador CATNA, que es el más blanco de todos.

Por último, se realizaron medidas de blancura a unas muestras de catalizadores calcinadas (BP y ECATAL) durante una hora en una mufla a distintas temperaturas, así como las medidas sobre mezcla del cemento blanco con un 20% de BP calcinado a 650°C. Se pretende comprobar si el proceso de calcinación afectaba a los parámetros CIELAB. El catalizador BP se utilizó porque es el que se va a utilizar en el estudio posterior sobre la resistencia mecánica en muestras calcinadas y ECATAL se escogió por ser el catalizador que menor luminosidad obtenía en su estado original. Los datos se muestran en la tabla D8.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

Muestra	X	Y	Z	L*	a*	b*
BP 450°C	74,72	75,92	83,65	89,81	0,53	4,23
BP 550°C	79,28	80,81	88,69	92,04	0,06	4,56
BP 650°C	82,21	84,08	91,05	93,48	-0,47	5,44
BP 750°C	82,32	84,22	90,35	93,54	-0,52	6,02
BP 850°C	83,33	85,34	90,11	94,02	-0,69	7,01
ECATAL 450°C	61,56	62,37	69,04	83,10	0,90	3,71
ECATAL 550°C	69,20	70,27	77,05	87,12	0,61	4,40
ECATAL 650°C	76,81	78,48	85,55	90,99	-0,32	4,93
ECATAL 750°C	78,77	80,52	86,68	91,91	-0,39	5,72
ECATAL 850°C	79,94	81,84	85,87	92,50	-0,62	7,29
20%BP650°C	83,20	85,35	95,14	94,04	-0,82	3,71

Tabla D8. Parámetros CIELAB de las muestras calcinadas a distintas temperaturas del ECATAL y FCC.

Si comparamos estos últimos datos, con los de los catalizadores originales, que se mostraban en la tabla D6, se puede ver como a medida que aumenta la temperatura de calcinación aumenta el valor de  $L^*$ , también aumenta el valor de  $b^*$ , lo que quiere decir que la muestra se desvía más hacia el color amarillo y se aleja más del valor que tiene el cemento blanco. En la figura D22 se representan los valores de las coordenadas CIELAB para estas muestras calcinadas.

Parece que al pasar de 550°C a 650°C exista un cambio cualitativo importante en la muestra, por una parte la luminosidad tiende a mantenerse a partir de esta temperatura, y por otra parte, el color varía de una tonalidad roja ( $a^* > 0$ ) a una tonalidad verde ( $a^* < 0$ ).

El cemento con 20% de BP650°C muestra una luminosidad (94,04) muy cercana al cemento de partida sin adición (94,48) lo que está de acuerdo con la elevada luminosidad de ese catalizador calcinado (93,48).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

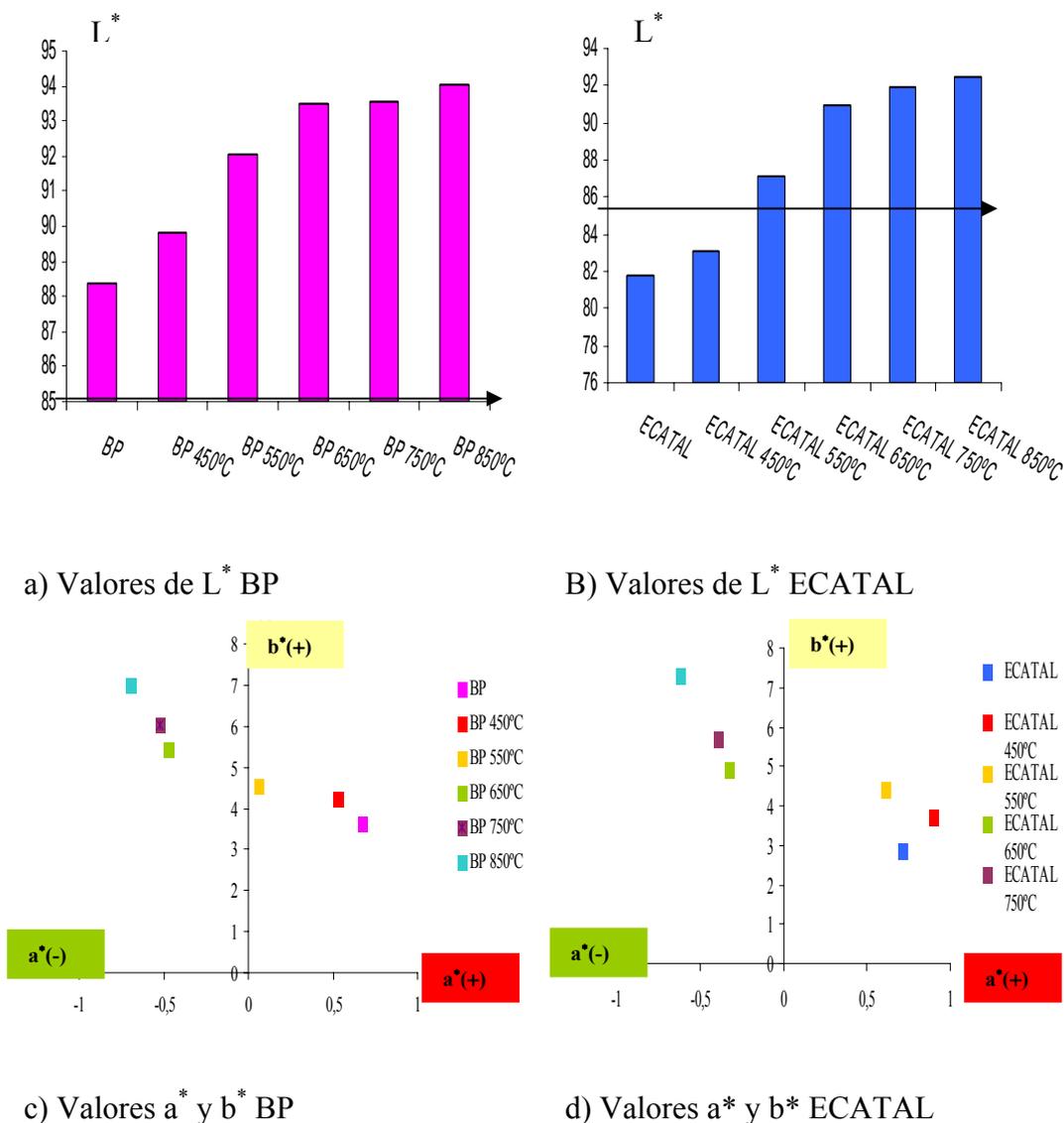


Figura D22. Parámetros CIELAB de las muestras calcinadas.

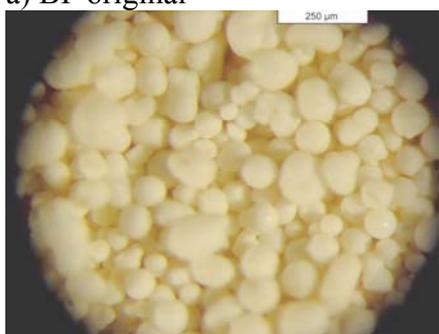
Se realizaron fotos con un microscopio óptico tanto de las muestras originales y molidas de los catalizadores BP y ECATAL, como del catalizador de BP sin usar, y también de las muestras calcinadas, las fotos aparecen representadas en la figura D23.



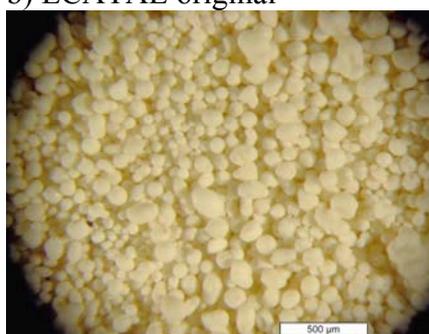
a) BP original



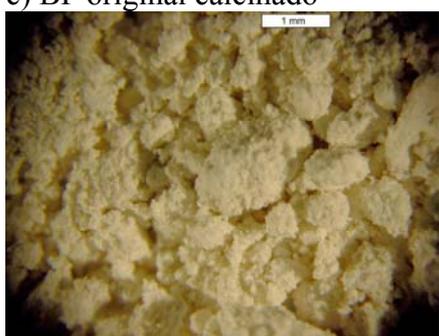
b) ECATAL original



c) BP original calcinado



d) ECATAL original calcinado



e) BP molido



f) BP sin usar



g) BP sin usar



h) BP sin usar calcinado

Figura D23. Fotografías de muestras de catalizadores por microscopía óptica.

Como se puede apreciar en la figura anterior los catalizadores usados en su estado original presentan partículas de color oscuro (fotos a y b) debido a que alguna de ellas se cubre de carbono debido al proceso de craqueo. Cuando dichos residuos originales se someten a un proceso de calcinación las partículas toman un color más amarillento y ya no se observa la presencia de esas partículas de color oscuro (fotos c y d).

Se realizaron fotos sobre el catalizador de BP sin utilizar, es decir, sin pasar por el reactor (fotos f y g) y se demuestra que las partículas oscuras que aparecen en los catalizadores usados son debidas al proceso de craqueo, ya que este catalizador sin usar como se puede observar no presenta ninguna partícula oscura. Cuando a este catalizador sin utilizar se le somete a un proceso de calcinación, sus partículas también adquieren una mayor luminosidad y el color de todas ellas se hace más amarillento (foto h).

### **1.7. Conclusiones de la caracterización fisicoquímica.**

Tras la revisión de todos los apartados sobre caracterización fisicoquímica se puede concluir que:

- Por DRX se ha establecido que todos los catalizadores estudiados tienen una estructura mixta amorfa y cristalina, siendo esta última similar a la faujasita ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ ), es decir, no existe diferencia desde el punto de estructura entre los distintos catalizadores.
- El análisis granulométrico ha demostrado que los parámetros granulométricos de todos los catalizadores son muy similares entre ellos, tanto en su estado original como molido. Así, los diámetros medios en su estados originales están sobre las 80  $\mu\text{m}$  y molidos sobre los 20  $\mu\text{m}$ . No parece que existan diferencias en cuanto a la efectividad del proceso de molienda.
- La caracterización de los catalizadores mediante FTIR revela que todos ellos son muy similares entre sí y a su vez parecidos al MK, teniendo como picos principales: 3400  $\text{cm}^{-1}$  para vibraciones de valencia-OH; 1640  $\text{cm}^{-1}$  para vibración de deformación H-O-H; 1100  $\text{cm}^{-1}$  y 830  $\text{cm}^{-1}$  para enlaces silicio-oxígeno y 460  $\text{cm}^{-1}$  para vibraciones de deformación Si-O-Si.

- El estudio de termogravimetría estableció que el FCC es estable en el rango de temperaturas entre 35-1000°C, observándose solamente pérdidas atribuidas a humedad y grupos OH residuales fundamentalmente.
- Por microscopia electrónica se observa que todos los catalizadores en su estado original presentan formas esféricas y esferoidales, que se pierden tras el periodo de molienda, aunque siempre puede quedar alguna partícula del catalizador original.
- La norma de cemento blanco UNE 80305:2001 [7] especifica que el índice de blancura mínimo debe ser 85, según este dato y tras el estudio del cálculo de los parámetros CIELAB en cemento blanco con una sustitución de un 20% de cemento por cada uno de los catalizadores, en todas las mezclas se supera el valor mínimo. Es decir, todos los catalizadores se pueden utilizar como material de sustitución en el cemento blanco.
- El hecho de poder fabricar cementos blancos con sustitución de los catalizadores, permite hablar de cementos blancos con puzolana. En la actualidad, la disponibilidad de puzolanas blancas es muy limitada, fundamentalmente el metacaolín, que es un material de síntesis y elevado precio.
- Respecto a lo anteriormente expuesto, podemos afirmar que no existen diferencias importantes en la caracterización físicoquímica de los distintos catalizadores de craqueo utilizados. En principio, esto sugiere, que se podría proponer su uso de forma conjunta, a falta de los estudios de reactividad correspondientes.

### 1.8. Bibliografía.

1. Sergio Velázquez Rodríguez. “*Aplicaciones del Catalizador de Craqueo Catalítico Usado (FCC) en la Preparación de Conglomerantes Hidráulicos. Estudio de sus Propiedades Pozolánicas*”. Tesis doctoral, 2002, Valencia.
2. J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero. “*Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). An excellent mineral by-product for improving early strength development of cement mixtures*”. Cement and Concrete Research, 29, 1999, 1773-1779
3. Vázquez T. “*Estudio de algunos componentes del cemento por Espectroscopia Infrarroja*”. Monografía, Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento, N-297, Madrid, 1971.
4. Luxan M.P, Vázquez T. “*The silica gel as a Standard pozzolan: its hard activity and its limitations*”. Il Cemento, Vol 3, pp. 113-130, 1974.
5. Pacewska B, Wilinska I. and Bukowska M.”*Hydration of Cement slurry in the Presence of Spent Cracking Catalyst*”. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol 60, pp. 71-78, 2000.
6. UNE 80117:2001. “*Métodos de ensayo de cementos. Ensayos físicos. Determinación del color en los cementos blancos*”.2001.
7. UNE 80305:2001. “*Cementos blancos*”. 2001



## 2. Actividad puzolánica de los catalizadores

---

## 2. ACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE LOS CATALIZADORES

Para conocer si los catalizadores actúan como puzolanas activas y su reactividad difiere o no en función de su origen, se realizaron estudios termogravimétricos sobre pastas de cal y de cemento. Además se realizó un estudio de resistencias mecánicas en pastas y morteros de cemento. Las experiencias sobre morteros de cemento se dividieron en dos apartados, por una lado se fabricaron morteros donde se sustituía un 15% de cemento por cada uno de los catalizadores y por otra parte se realizaron morteros donde se mantenía constante la masa de cemento y lo que se sustituía era un porcentaje de árido por cada uno de los catalizadores.

### 2.1. Análisis de fijación de cal por termogravimetría.

En el apartado de termogravimetría, se estudiaron tanto pastas con mezcla de cal y cada uno de los catalizadores, como pastas donde se sustituía un porcentaje de cemento por estos mismos catalizadores.

Se pretende conocer el porcentaje de cal que pueden fijar cada uno de ellos y así tener una primera aproximación de su actividad puzolánica.

#### 2.1.1. Pastas de cal.

Al mezclar cal con una puzolana en presencia de agua se pueden dar las siguientes reacciones:



donde S, CH, A, SA, H es la nomenclatura de sílice, cal, alúmina, silico-alúmina y agua respectivamente, y SCH, ACH y SACH es la nomenclatura de silicato cálcico hidratado, aluminato cálcico hidratado y silicoaluminato cálcico hidratado, respectivamente.

Como se ha comentado previamente, la utilización del análisis termogravimétrico es útil para identificar productos de reacción y en nuestro caso, para conocer el porcentaje de fijación de cal por parte de los distintos catalizadores y así poder conocer la reactividad puzolánica del material.

Con el fin de conocer el porcentaje de fijación de cal de cada uno de los catalizadores estudiados se decidió preparar pastas de cal/ catalizador en relación

1:1 y con una relación agua/ sólido de 1:1. Se estudió la fijación de cal para las edades de curado de 3, 7, 14 y 28 días. El método que se aplicó a todas las muestras analizadas consistió principalmente en:

- Intervalo de calentamiento de 35-600°C.
- Velocidad de calentamiento de 10°C/min.
- Crisol de aluminio de 100  $\mu$ L sellable con orificio en la tapa para atmósfera autogenerada.
- Atmósfera inerte de N<sub>2</sub> seco.
- Flujo de N<sub>2</sub> de 75 mL/min.

Se eligió dicho intervalo de temperaturas, debido a que los procesos de deshidratación de los hidratos formados, así como de deshidroxilación de la cal que queda disponible se encuentran en este intervalo.

En la curva TG se observa una pérdida continua de masa en el intervalo 80-250 °C, debido a la deshidratación de los SCH, ACH y SACH. La curva DTG nos permite identificar dichos procesos. En la figura E1 se representa, a manera de ejemplo, la curva DTG de una pasta de FUTURA/CH (1:1) curada a 14 días. Sobre ella se indican los principales procesos de pérdida de masa (figura E1).

La asignación de picos es la siguiente: pico 1 para la deshidratación del SCH (100-180°C); picos 2 y 3 para las deshidrataciones de SACH-ACH (180-240°C y 240-300 °C) de diferentes composiciones.

La pérdida de masa que tiene lugar en el intervalo de temperatura 520-600°C (pico 4) es la correspondiente a la deshidroxilación del CH, integrando ese pico podemos conocer la cantidad de cal que queda en la pasta estudiada, es decir, la que no ha reaccionado con la puzolana. A partir de dicho dato, se puede determinar la cantidad de cal fijada por la puzolana en dicha pasta.

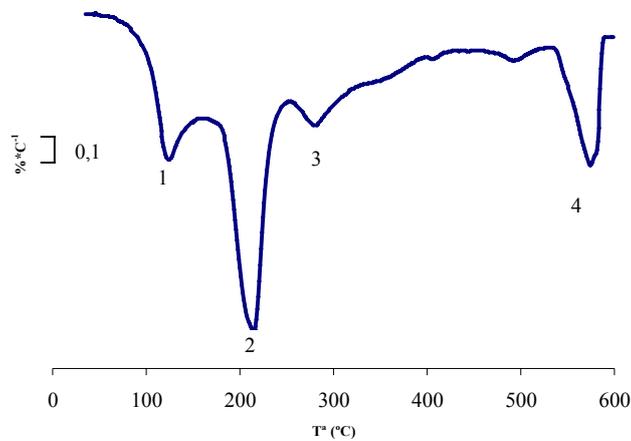


Figura E1. Curva DTG pasta FUTURA/cal para 14 días de curado.

La deshidroxilación del CH responde a la reacción:



Para conocer el porcentaje de cal fijada se utiliza la fórmula siguiente:

$$\text{Cal fijada}(\%) = \frac{\text{CH}_0 - \text{CH}_p}{\text{CH}_0} * 100 \quad (\text{FE1})$$

donde  $\text{CH}_0$  es la cantidad inicial de hidróxido cálcico que contenía la pasta y  $\text{CH}_p$  es la cantidad de hidróxido que todavía queda en la pasta para un tiempo de curado determinado.

El valor de  $\text{CH}_p$  se puede calcular por estequiometría a partir de (FE2) según la fórmula:

$$\text{CH}_p = \frac{H}{\text{PM}_H} * \text{PM}_{\text{CH}} \quad (\text{FE2})$$

donde H es la pérdida de agua evaluada en el intervalo anteriormente señalado,  $\text{PM}_{\text{CH}}$  es el peso molecular de  $\text{Ca(OH)}_2$  y  $\text{PM}_H$  es el peso molecular del  $\text{H}_2\text{O}$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN: ACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE LOS CATALIZADORES

Los porcentajes fijados por los distintos catalizadores se resumen en la tabla E1 y en la figura E2 se representa el porcentaje de cal fijada respecto al tiempo de curado:

Puzolana	3 días	7 días	14 días	28 días
BP	45,8	60,0	83,7	96,8
E-CATH	48,3	64,6	93,8	96,1
E-CATAL	42,7	56,2	78,5	93,0
FUTURA	42,0	64,5	88,3	93,8
CATNA	36,0	62,2	83,2	92,6
<i>Valor medio</i>	42,9	61,5	85,5	94,5

Tabla E1. Porcentajes de cal fijados en las pastas cal/catalizador (1:1), a diferentes edades de curado.

Como se puede observar todos los porcentajes de cal fijada son muy elevados y similares para todos los catalizadores estudiados. Así mismo, se puede observar que para tiempos cortos de curado (3 días) el menos reactivo en fijación de cal es el CATNA, aunque de todos modos, a tiempos largos de curado (28 días) todos superan el valor del 90% de cal fijada, lo que demuestra su gran reactividad puzolánica.

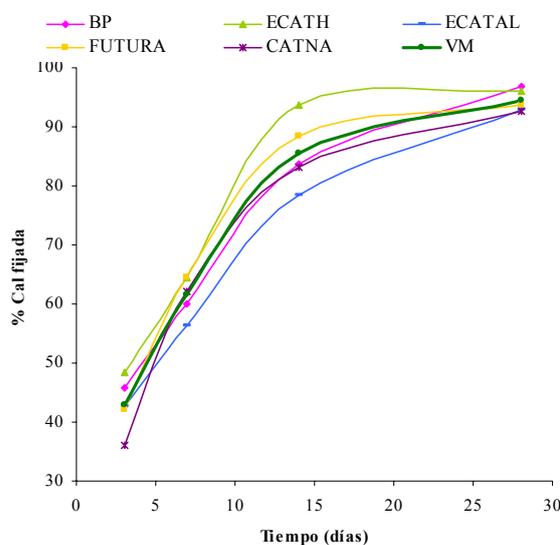


Figura E2. Evolución de la fijación de cal de los catalizadores en las pastas cal/cat respecto al tiempo.

Se ha realizado un ajuste logarítmico sobre los datos del valor medio de la cal fijada de todos los catalizadores utilizados y la fórmula que se obtiene es la siguiente:

$$\% \text{ Cal fijada} = 24,20 \ln(t) + 16,56 \quad R^2=0,997 \quad (\text{FE3})$$

La representación de la curva DTG para las pastas a los 28 días de curado (figura E3), muestra que para todos los catalizadores se obtienen curvas casi idénticas, con predominio de productos de hidratación sobre la zona de 200-240°C, que corresponde con los aluminatos y silicoaluminatos cálcicos hidratados.

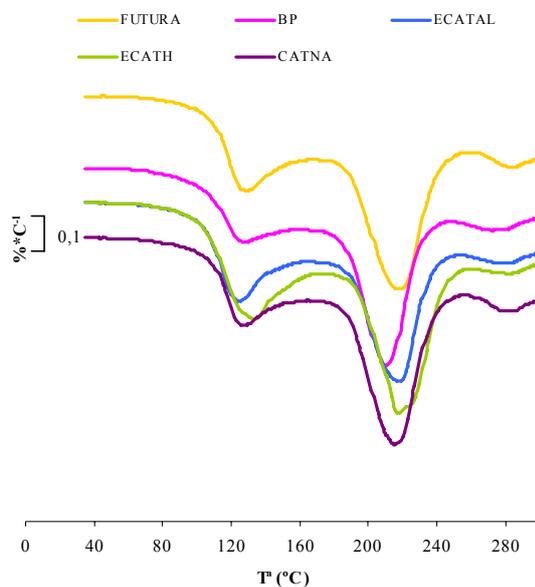


Figura E3. Curvas DTG de las pastas cal/cat 1:1 para los 28 días de curado.

Varias son las conclusiones que se pueden extraer de lo comentado hasta ahora en este apartado:

- Los porcentajes de fijación de cal son muy altos en todos los casos, alcanzando casi el 50% a los tres días de curado. A los 28 días de curado todos los catalizadores superan el 90% de fijación de cal.
- En todas las pastas se produce un aumento del porcentaje de cal fijada con la edad de curado.

- El catalizador CATNA es el que menor fijación de cal presenta, a 3 días de curado, con un porcentaje de cal fijado de un 36%, pero para el resto de edades de curado aumenta su porcentaje de fijación de cal alcanzando valores de fijación similares a las otras pastas
- Se comprueba que todos los catalizadores actúan como puzolanas activas ya que son capaces de fijar elevadas cantidades de cal desde tiempos cortos de curado.

El agua combinada de los hidratos se trata de un parámetro muy útil que nos indica la cantidad de agua asociada a los productos de hidratación, y por lo tanto nos da una idea del porcentaje de productos de hidratación formados.

Cuando se realiza la evaluación de las curvas termogravimétricas se calcula un porcentaje total de pérdida de masa ( $P_T$ ) de la muestra desde los 35°C hasta los 600°C y un porcentaje de pérdida de masa debido a la deshidroxilación de la cal ( $P_{CH}$ ) en el intervalo de temperatura de 520-600°C; si restamos al porcentaje de pérdida de masa total, el porcentaje de pérdida debido a la cal, obtendremos el porcentaje de agua asociado a los hidratos ( $P_H$ ).

$$P_H = P_T - P_{CH} \quad (FE4)$$

Si calculamos el agua combinada de los hidratos ( $P_H$ ) como se ha comentado anteriormente, obtenemos los valores que se muestran en la tabla E2 y que a continuación se representan en la gráfica de la figura E4.

<b>Puzolana</b>	<b>3 días</b>	<b>7 días</b>	<b>14 días</b>	<b>28 días</b>
<b>BP</b>	8,86	11,86	16,72	20,57
<b>E-CATH</b>	11,93	14,67	18,62	22,68
<b>E-CATAL</b>	8,75	11,38	14,75	19,62
<b>FUTURA</b>	10,05	13,25	18,06	21,42
<b>CATNA</b>	10,11	13,46	18,11	21,48
<b>Valor medio</b>	<i>9,94</i>	<i>12,92</i>	<i>17,25</i>	<i>21,16</i>

Tabla E2. Porcentajes de agua combinada de los hidratos ( $P_H$ ) en las pastas cal/catalizador, a diferentes edades de curado.

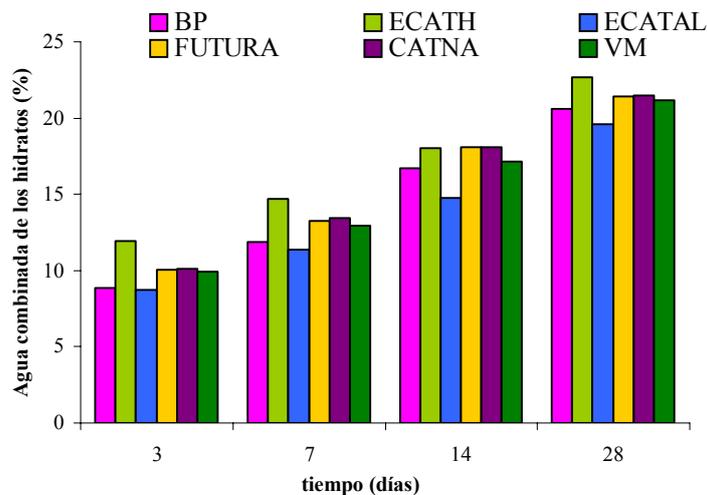


Figura E4. Porcentajes de agua combinada de los hidratos ( $P_H$ ) de las pastas de cal con los catalizadores en función del tiempo.

Se puede comentar que:

- Como era lógico, a medida que aumenta la edad de curado se forman mayor cantidad de productos de hidratación y por lo tanto, aumenta el porcentaje de agua combinada de los hidratos.
- Las pastas con E-CATH son las que mayores porcentajes de agua combinada de los hidratos obtienen para todas las edades de curado, excepto para los 14 días donde obtiene un valor ligeramente inferior a la pasta con CATNA. Por el contrario, las pastas con E-CATAL son las que menores porcentajes obtienen para todas las edades de curado.
- Las pastas con CATNA y FUTURA obtienen para todas las edades de curado porcentajes de agua combinada de los hidratos muy similares entre ellas y ligeramente superiores a las pastas con BP.

### 2.1.2 Pastas de cemento.

La reacción del cemento Pórtland con agua, mediante una serie de procesos da como resultado productos de hidratación y libera portlandita. Esta portlandita liberada, en presencia de materiales puzolánicos activos puede dar lugar a la formación de nuevos productos de hidratación, similares a los formados en la hidratación del cemento.

Tras realizar el estudio de fijación de cal en pastas cal/ catalizador se procedió a llevar a cabo el mismo estudio en pastas de cemento, donde se sustituye un porcentaje de cemento por los catalizadores. En este caso, se prepara una pasta control de cemento con relación agua/ cemento de 0,5 para conocer el porcentaje de cal liberada en la pasta control, para cada edad de curado determinada. Paralelamente se preparan pastas con un 15% de sustitución de cemento por cada uno de los catalizadores, para conocer el porcentaje de cal fijada por dichos catalizadores. En este caso la relación agua/binder también es de 0,5. El cemento utilizado para realizar las pastas fue un CEM I-42,5R. Las edades de curado escogidas fueron 3, 7, 14 y 28 días.

El proceso de la obtención de la muestra es el mismo que el explicado anteriormente en las pastas cal/ catalizadores.

En este caso, la cal fijada está en función del hidróxido cálcico que contiene la pasta control (solo cemento). Por ello, en el cálculo del porcentaje de cal fijada por los catalizadores, se utiliza la siguiente expresión:

$$Cal\ fijada(\%) = \frac{|CH_c * C_{\%}| - CH_p}{|CH_c * C_{\%}|} * 100 \quad (FE5)$$

donde  $CH_c$  es la cantidad de CH en la pasta control para un tiempo de curado determinado,  $CH_p$  es la cantidad de CH presente en la pasta con catalizador a la misma edad de curado y  $C_{\%}$  es la proporción de cemento presente en la pasta (en tanto por uno). Las determinaciones de  $CH_c$  y  $CH_p$  se realizan del mismo modo que para las pastas de cal.

Los porcentajes de cal fijadas por los distintos catalizadores se resumen en la tabla E3 y la representación gráfica de su evolución con el tiempo de curado se muestra en la figura E5.

Puzolana	3 días	7 días	14 días	28 días
BP	22,9	16,0	21,7	36,2
E-CATH	28,3	24,0	27,7	35,0
E-CATAL	24,2	13,1	23,3	31,6
FUTURA	26,8	22,2	30,0	34,5
CATNA	30,4	24,9	29,4	33,6
<b>Valor medio</b>	26,5	20,0	26,4	34,2

Tabla E3. Porcentajes de cal fijados por los catalizadores en las pastas cem/cat.

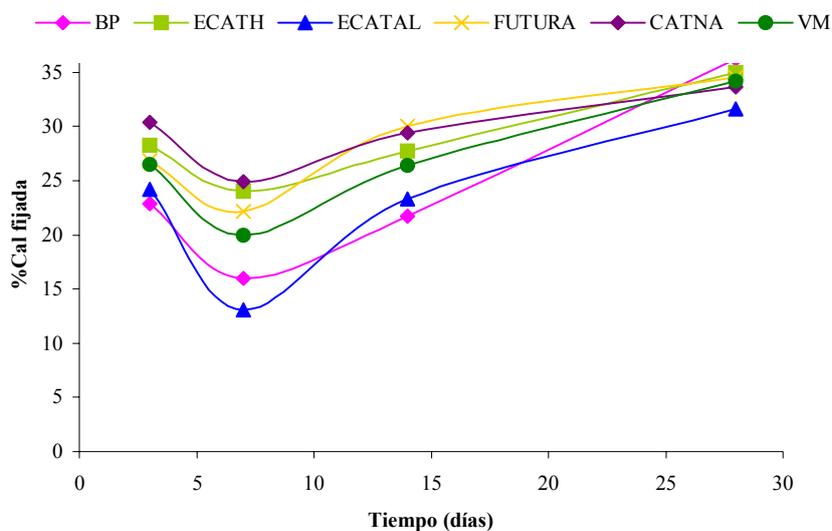


Figura E5. Evolución de la fijación de cal por los catalizadores en las pastas cem/cat respecto al tiempo de curado.

En este caso hay una tendencia definida en la fijación de cal respecto al tiempo, todos los catalizadores obtienen valores que fluctúan en el intervalo del 13-35%, disminuye a los 7 días para aumentar gradualmente con el tiempo de curado. A los 28 días de curado todos los catalizadores obtienen porcentajes de fijación de cal alrededor del 35%.

Se puede observar una elevada reactividad puzolánica a los 3 días de curado, puesto que los valores de fijación de cal son cercanos al 25%. Sin embargo, en el período de 3-7 días, la velocidad de hidratación del cemento es claramente superior a la de fijación de cal, por lo que el porcentaje neto de cal fijada disminuye a valores cercanos al 20%. A partir de los 7 días, y dado que la liberación de portlandita por parte del cemento va siendo menos importante, la

puzolana sigue siendo muy activa y por ello la velocidad de cal fijada se incrementa al 25% a los 14 días y al 35% a los 28 días.

Las curvas DTG para una pasta de cemento sin sustitución (control), así como para una pasta con un 15% de ECATAL se muestran en la figura E6, la edad de curado de estas pastas es de tres días.

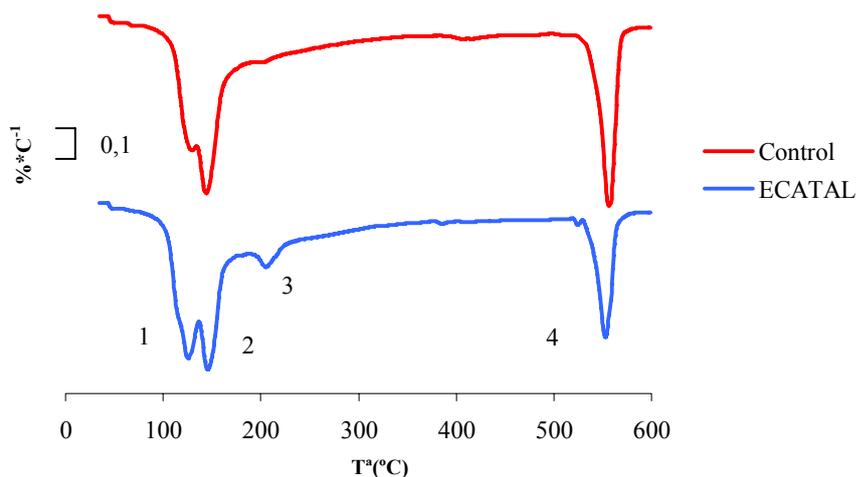


Figura E6. Curvas DTG de las pastas control y con ECATAL a los 3 días de curado.

En ella podemos diferenciar los picos de la siguiente manera: el pico 1 corresponde a la deshidratación de la etringita (100-180°C), solapado con el pico de la deshidratación de la fase SCH; el pico 3 corresponde a la deshidratación de SACH-ACH (180-240°C). Es probable la existencia de compuestos que se deshidraten en la zona de 240-300°C, pero la pérdida continua seguramente se solapa con este proceso. Finalmente, el pico se asigna a la deshidroxilación del CH (520-600°C). A esta edad de curado ya es notable el efecto de la puzolana silicoaluminosa, puesto que el pico 3 es mucho más importante para la pasta con catalizador.

En la figura E7 se han representado las curvas DTG de todas las pastas para la edad de curado de 28 días, en ella se puede observar como todas las curvas son muy similares entre sí, aunque cabe resaltar la mayor cantidad de productos de hidratación en la zona de los SACH-ACH por parte de las pastas con los catalizadores respecto a la pasta control, donde dicho pico aparece mucho menos

pronunciado. Los productos de hidratación observados son los comentados anteriormente en la asignación de picos.

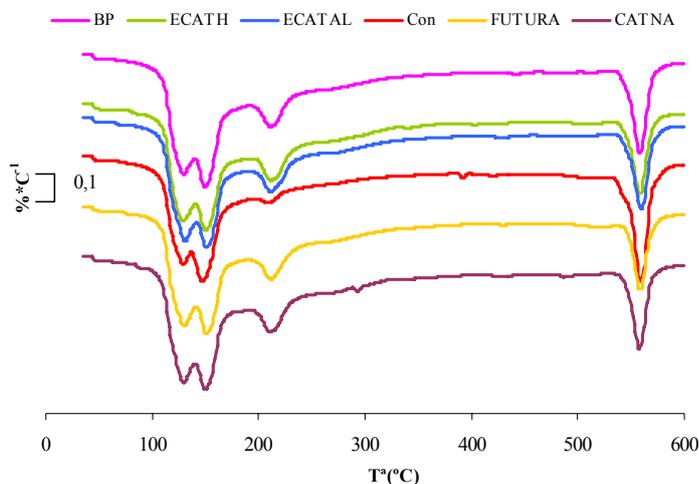


Figura E7. Curvas DTG de las pastas control y cem/catalizador a los 28 días de curado.

En este caso las conclusiones que podríamos establecer tras observar los datos obtenidos son las siguientes:

- Los catalizadores a tiempos cortos de curado (3-7 días de curado) no presentan un aumento progresivo de fijación de cal respecto al tiempo, como ocurría en el caso de las pastas cal/catalizador. Este comportamiento es debido a que en estas experiencias debe tenerse en cuenta que se producen dos reacciones a la vez: la hidratación del cemento y la reacción puzolánica, y por lo tanto no es un mecanismo tan sencillo de reacción como en el caso de las pastas de cal. Además, en muchos casos los catalizadores actúan como fillers acelerando la hidratación del cemento, es decir, sirven de agentes de nucleación, donde se sitúan los productos de la hidratación del cemento y así el cemento puede seguir hidratándose y por lo tanto aumentando la cantidad de cal presente en el sistema.

- Los porcentajes de fijación de cal son inferiores respecto a los obtenidos en las pastas cal/catalizador. Este hecho es lógico, ya que en este caso, la cal disponible se va liberando paulatinamente debido a la hidratación del cemento y solo entonces puede la puzolana reaccionar con dicha cal. En la experiencia de las pastas de cal, el hidróxido cálcico está disponible inicialmente y en mayor proporción y, por lo tanto reacciona con la puzolana, mediante un mecanismo distinto al que se da en las pastas con cemento.
- En las pastas cemento/catalizador se advierte el efecto puzolánico no solamente por la disminución importante del pico correspondiente a la portlandita, sino también por la intensidad del pico en la curva DTG atribuido a los ACH-SACH (180-240°C).

Para las pastas de cemento también se realiza el cálculo del porcentaje de agua combinada de los hidratos del mismo modo que se realizó en el apartado anterior. En la tabla E4 se muestran los valores obtenidos por las distintas pastas, así como el valor medio de todas las pastas con catalizador.

<b>Puzolana</b>	<b>3 días</b>	<b>7 días</b>	<b>14 días</b>	<b>28 días</b>
<b>Control</b>	13,95	13,31	14,78	16,05
<b>BP</b>	14,17	15,30	17,05	18,13
<b>E-CATH</b>	14,97	15,58	17,40	18,12
<b>E-CATAL</b>	15,46	15,20	17,00	18,37
<b>FUTURA</b>	15,60	16,42	17,64	18,05
<b>CATNA</b>	15,83	16,28	17,34	18,45
<b>Valor medio</b>	15,20	15,75	17,28	18,22

Tabla E4. Porcentajes de agua combinada de los hidratos ( $P_H$ ) en las pastas a diferentes edades de curado.

La gráfica que muestra la evolución del porcentaje de agua combinada de los hidratos frente al tiempo se muestra a continuación en la figura E8.

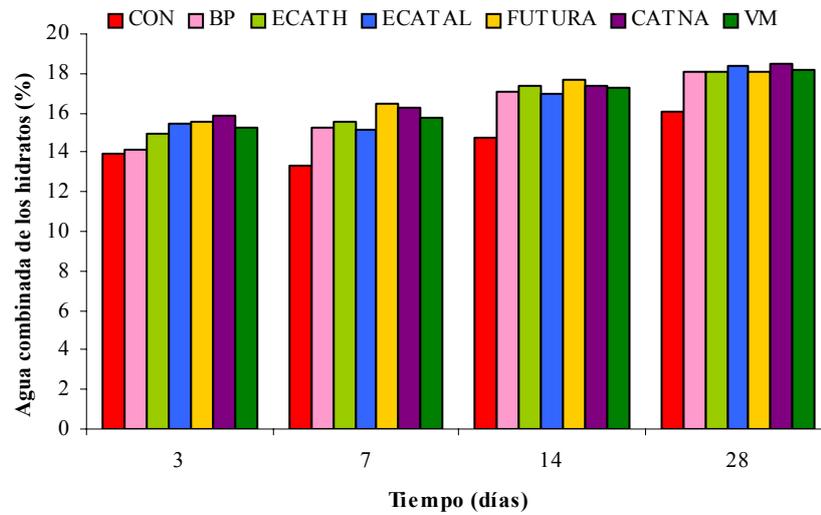


Figura E8. Porcentajes de agua combinada de los hidratos de las pastas de cemento con los catalizadores en función del tiempo

A la vista de la gráfica anterior podemos concluir:

- Para todas las edades de curado, las pastas que contienen catalizador obtienen porcentajes de agua combinada de los hidratos superiores a la pasta control.
- Este dato es muy positivo, ya que si los porcentajes de agua combinada de las pastas con catalizador son superiores a la pasta control, significa que se están formando más productos de hidratación y por lo tanto, que los catalizadores están actuando puzolánicamente y acelerando la hidratación del cemento.

## 2.2. Estudio de resistencias mecánicas.

### 2.2.1. Pastas.

Con el objetivo de conocer el comportamiento de los distintos catalizadores como materiales puzolánicos se decidió realizar el estudio de resistencias mecánicas en pastas de cemento, con un 15% de sustitución de cemento por cada uno de los catalizadores.

Se procedió a realizar probetas de pasta de cemento de tamaño 1x1x6 cm que se ensayaron a compresión para distintas edades de curado, en nuestro caso a 3, 7, 14 y 28 días, siguiendo el método anteriormente expuesto en el apartado de procedimientos experimentales.

Se fija la relación agua/ binder =0,5 y el porcentaje de sustitución en un 15%. La temperatura de curado es de 20°C, las probetas se mantienen curadas bajo agua hasta el tiempo de ensayo. El cemento utilizado es el CEM I-42,5R.

En la tabla E5 se muestran los valores obtenidos de resistencias mecánicas a compresión de las probetas ensayadas para las distintas edades de curado, el dato del valor medio se refiere a la media aritmética de las resistencias obtenidas por las pastas con los distintos catalizadores, sin tener en cuenta el valor de la pasta control.

<b>Tiempo (días)</b>	<b>3</b>	<b>7</b>	<b>14</b>	<b>28</b>
<b>CONTROL</b>	33,3	37,4	46,2	53,2
<b>BP</b>	32,6	40,3	51,5	55,2
<b>E-CATH</b>	31,6	39,8	50,6	53,6
<b>E-CATAL</b>	28,9	34,9	46,8	52,3
<b>FUTURA</b>	32,7	39,0	48,7	53,0
<b>CATNA</b>	26,6	37,2	45,0	49,7
<b>Valor medio</b>	30,5	38,2	48,5	52,8

Tabla E5. Valores de resistencia a compresión (MPa) para la pasta control y las pastas con los catalizadores (15% sustitución).

Los datos anteriores se han representado en la figura E9, para observar la tendencia temporal del control y de los distintos catalizadores.

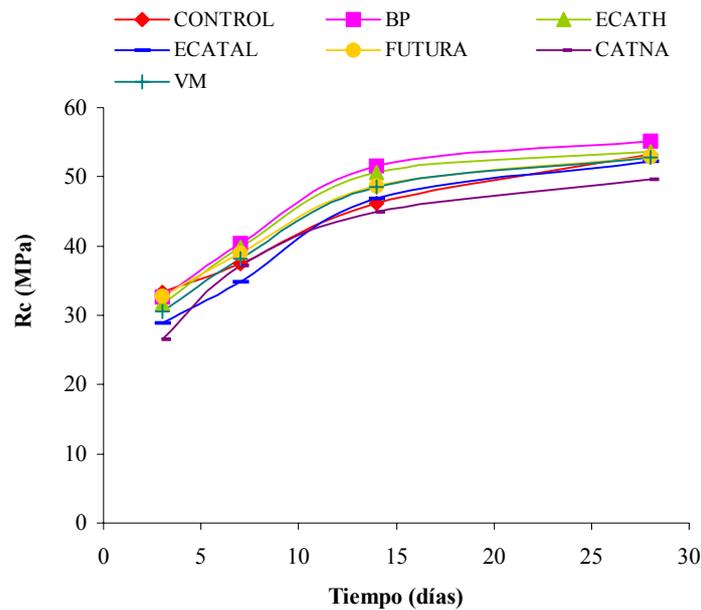


Figura E9. Evolución de la resistencia mecánica en la pasta control y de los catalizadores respecto al tiempo.

En general, como se puede observar en el gráfico, la sustitución parcial de cemento por catalizador conduce a valores de resistencias a compresión similares o superiores a la pasta control, aunque a tiempos cortos de curado (3 días) ninguna de las pastas con catalizador supera a la pasta control. Se ha realizado un ajuste logarítmico sobre la serie de datos del valor medio de las pastas con catalizador y la ecuación obtenida es la siguiente:

$$R_c \text{ (MPa)} = 10,44 \ln(t) + 18,98 \quad R^2=0,9803 \quad (\text{FE6})$$

Teniendo en cuenta que en estas pastas estamos sustituyendo un 15% de cemento por catalizador, se propone calcular el porcentaje de ganancia de resistencia ( $SG\%$ ), el cuál tiene en cuenta la proporción de cemento en las mezclas (efecto dilución) [1].

Este parámetro está definido por la ecuación siguiente :

$$SG_{\%,c} = \frac{|R_c \cdot S - (R_c \cdot c * S_{\%})|}{R_c \cdot c * S_{\%}} * 100 \quad (\text{FE7})$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: ACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE LOS CATALIZADORES

donde  $R_{cs}$  es la resistencia a compresión de la pasta con sustitución de catalizador,  $R_{cc}$  es la resistencia a compresión de pasta control y  $S\%$  es la proporción de cemento en la pasta con sustitución (en tanto por uno).

En la tabla E6 se muestran los valores de ganancia de resistencia de las pastas con los distintos catalizadores y en la figura E10 se muestra la representación gráfica de los valores de ganancia de resistencia de todos los catalizadores, para las edades de curado ensayadas.

Tiempo (días)	3	7	14	28
<b>BP</b>	15,2	26,7	31,3	22,0
<b>ECATH</b>	11,7	25,2	29,3	18,5
<b>ECATAL</b>	2,1	9,7	19,3	15,6
<b>FUTURA</b>	15,5	22,7	24,1	17,2
<b>CATNA</b>	-6,0	17,7	14,7	9,9

Tabla E6. Porcentajes de ganancia de resistencias de las pastas con catalizadores para los 3, 7, 14 y 28 días de curado.

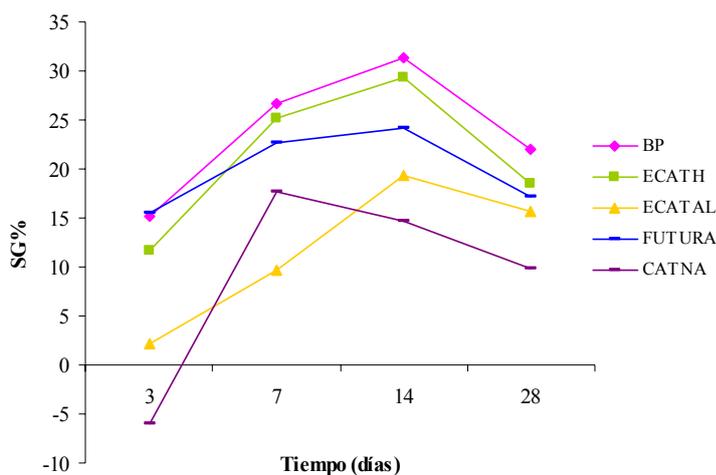


Figura E10. Representación del porcentaje de ganancia de resistencia a compresión de las pastas con catalizador frente el tiempo de curado.

Varias son las conclusiones que se pueden extraer de los datos y gráficas anteriormente expuestas:

- En general, todos los catalizadores tienen porcentajes de ganancia de resistencia positivos para todas las edades de curado, lo que demostraría su actuación como materiales puzolánicos.
- Los mejores resultados se obtienen a la edad de curado de 14 días, donde parece que la efectividad puzolánica sea mayor, obteniéndose porcentajes de ganancia de resistencia que oscilan entre el 14,7% obtenido por el CATNA y el 31,3% obtenido por el BP. Este comportamiento demuestra que se trata de adiciones minerales con alta reactividad a tiempos cortos de curado (menos de 28 días).
- El comportamiento del BP, FUTURA y ECATH es muy similar siguiendo una tendencia muy pareja. El ECATAL, también presenta un comportamiento similar a los anteriores aunque mostró valores inferiores a los anteriormente nombrados. El BP es el que mayor porcentaje de ganancia tiene para todas las edades de curado.

Para analizar el comportamiento de los catalizadores en los morteros se procedió a estudiar morteros de cemento con la misma relación a/b y el mismo porcentaje de sustitución que el utilizado en las pastas. Así, se busca comprobar si el comportamiento de los distintos catalizadores es el mismo que el observado en las probetas de pasta.

### **2.2.2. Morteros**

En general el término actividad de una puzolana cubre dos propiedades: (a) actividad química (o comúnmente llamada actividad puzolánica); y (b) el efecto físico. La actividad puzolánica es la capacidad de reaccionar con la portlandita, y depende de la naturaleza de la puzolana y, particularmente, de la calidad y cantidad de las fases activas, tipo de tratamiento, relación Si/Al, la relación cal/puzolana, relación agua/binder, condiciones de curado y superficie específica de la puzolana. El efecto físico depende principalmente de la forma y tamaño de las partículas, distribución y superficie específica de las partículas.

Dentro del efecto físico que produce la incorporación de las adiciones minerales al cemento se distinguen tres efectos o fenómenos físicos. Dos de los efectos, el efecto dilución del cemento y la modificación de la distribución de partículas, son consecuencia directa de la sustitución de cemento por una adición

mineral. El tercero de ellos, que se podría denominar efecto partícula, se trata de un efecto de nucleación, donde las partículas de los hidratos formados en la hidratación del cemento se colocan sobre las partículas de la adición mineral, permitiendo que los granos de cemento puedan continuar hidratándose y, por lo tanto, aumentando la velocidad de hidratación del cemento [2].

Finalmente, en el caso de los morteros y hormigones, la presencia de puzolana también suele afectar la naturaleza de la interfase árido/pasta, produciendo mejoras, en cuanto al tamaño y distribución de la portlandita, así como a la reducción de la porosidad en dichas zonas.

### 2.2.2.1 Morteros con sustitución de cemento.

En el caso de la fabricación de morteros se siguió el procedimiento descrito en la norma UNE-EN 196-1 [3], donde se describe el método de amasado y los ensayos de resistencias mecánicas y que ha sido detallado en el apartado de procedimientos experimentales. La relación agua/ binder elegida fue de 0,5.

La dosificación empleada en la fabricación de morteros se detalla a continuación en la tabla E7.

	mCEMI42.5R(g)	m cat (g)	m árido (g)	m H <sub>2</sub> O (g)
<b>Control</b>	450	–	1350	225
<b>Morteros con catalizador</b>	382,5	67,5	1350	225

Tabla E7. Dosificación de los morteros de sustitución de cemento por catalizador.

Los morteros se ensayaron mecánicamente (flexotracción y compresión) a las edades de curado de 3, 7, 14 y 28 días, y como resultado dieron los siguientes valores, listados en la tabla E8.

Tiempo(días)	Rf (MPa)				Rc (MPa)			
	3	7	14	28	3	7	14	28
<b>CONTROL</b>	5,7	6,7	7,3	7,6	31,1	36,9	41,5	44,7
<b>BP</b>	6,2	6,6	7,2	7,1	30,1	37,5	47,7	53,7
<b>ECATH</b>	5,8	6,6	7,2	6,7	31,6	38,8	49,0	54,7
<b>ECATAL</b>	5,7	6,6	7,3	7,2	30,4	38,0	44,8	55,7
<b>FUTURA</b>	6,3	6,8	7,0	7,0	30,1	38,8	48,3	55,4
<b>CATNA</b>	6,2	6,7	6,9	6,9	28,6	36,8	47,3	52,2
<b>Valor medio</b>	6,0	6,6	7,1	7,0	30,1	38,0	47,4	54,3

Tabla E8. Valores de resistencia a flexotracción (Rf) y compresión (Rc) de los morteros control y los morteros con los catalizadores (15% sustitución).

Los datos de resistencia a flexotracción no se representan gráficamente en función del tiempo, porque como se puede comprobar en los datos mostrados en la tabla E8, todos los valores son muy similares entre los distintos morteros con catalizador y a su vez similares al control. Desde los 7 hasta los 28 días de curado, las resistencias a flexotracción oscilan alrededor de los 6,5-7,5 MPa.

Los datos de resistencia a compresión se han representado en la figura E11 para observar la tendencia con el tiempo de curado del control y de los distintos morteros con catalizador.

Como se puede observar a los tres días de curado, todos los morteros presentan valores de resistencias a compresión muy similares, es a partir de los siete días de curado cuando el efecto puzolánico que ejercen los catalizadores comienza a observarse y todos los morteros con catalizador, superan el valor del mortero control. Estas diferencias respecto al control son mayores a medida que aumenta la edad de curado. Todos los catalizadores tienen una tendencia muy similar. Es evidente que la incorporación de estas puzolanas en morteros tiene como resultado una mayor efectividad desde el punto de vista mecánico.

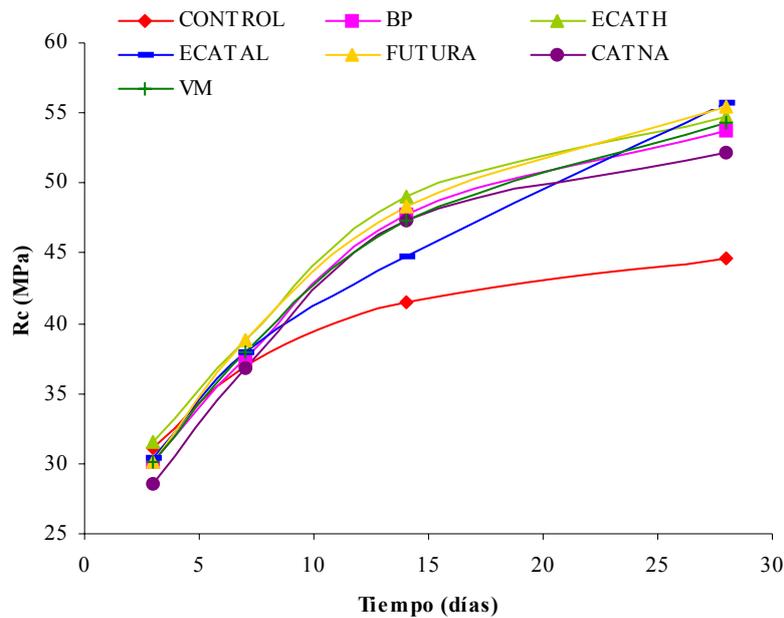


Figura E11. Evolución de la resistencia a compresión (MPa) del mortero control y de los morteros con catalizadores respecto al tiempo.

Como ya se realizó en las pastas de cemento, se ha realizado un ajuste logarítmico, con los datos de los valores medios de todos los morteros con los distintos catalizadores, a las diferentes edades de curado y la ecuación obtenida es la siguiente:

$$R_C \text{ (MPa)} = 11,064 \ln(t) + 17,512 \quad R^2=0,9948 \quad (\text{FE8})$$

Una manera de poder cuantificar la influencia en la resistencia, que supone la incorporación de los catalizadores es calcular el porcentaje de ganancia de resistencia (SG%), el cuál tiene en cuenta la contribución a dicha propiedad de la puzolana. Este parámetro recordamos que se definió en el apartado de pastas.

Los valores de SG% en resistencia a compresión se muestran en la tabla E9 y su representación con respecto al tiempo se muestra en la figura E12.

Tiempo (días)	3	7	14	28
BP	13,9	19,6	35,2	41,3
E-CATH	19,5	23,7	38,9	43,4
E-CATAL	15,1	21,1	27,3	46,6
FUTURA	13,7	23,7	37,0	45,8
CATNA	8,2	17,3	34,1	37,4

Tabla E9. Porcentajes de ganancia de resistencias de los morteros con catalizadores para los 3, 7, 14 y 28 días de curado.

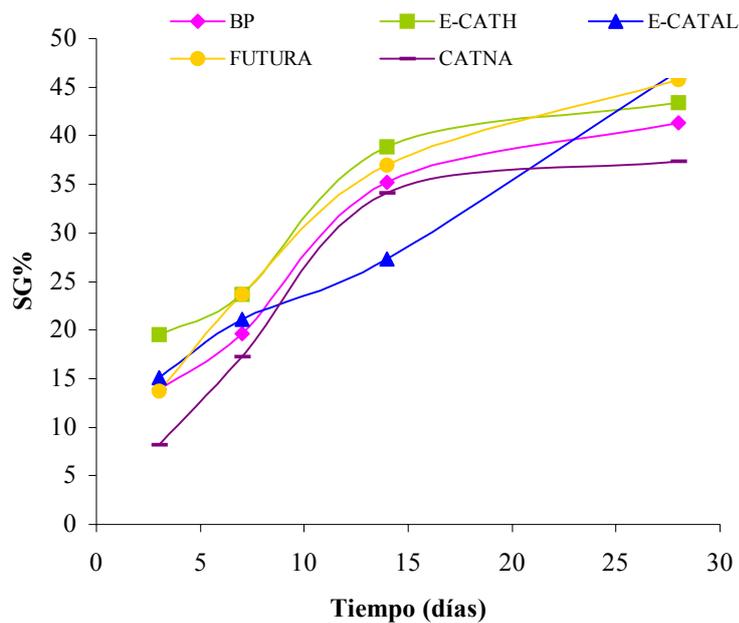


Figura E12. Representación del porcentaje de ganancia de resistencia a compresión de los morteros con catalizador frente el tiempo de curado

Las conclusiones que se pueden extraer de los resultados anteriores son varias:

- La ganancia de resistencia a compresión aumenta con la edad de curado, a diferencia de lo que ocurría en pastas donde el mayor porcentaje de ganancia de resistencia se daba a los 14 días de curado.
- El que menor porcentaje de ganancia en resistencia a compresión presenta a todas las edades de curado, es el mortero con CATNA, excepto para 14 días que es el que contiene ECATAL.

- El ECATAL tiene un gran aumento en la ganancia de resistencias de los 14 días a los 28 días, siendo el mayor valor de ganancia a compresión para esta última edad de curado.
- El catalizador ECATH es el que presenta mayores valores de ganancia en la resistencia a compresión, superado únicamente a los 28 días por el FUTURA y el ECATAL.
- El catalizador FUTURA tiene un comportamiento muy similar al ECATH a partir de los 7 días en ganancia de resistencia a compresión.
- Todos los catalizadores muestran porcentajes de ganancia de resistencias muy parecidos, lo que demuestra que todos son similares entre sí y que tienen muy buen comportamiento puzolánico; así para 28 días de curado obtienen valores que abarcan el intervalo entre 37,4–46,6%.
- Se observa, en general, que los valores de ganancia de resistencia a compresión son mayores en los morteros que en las pastas; asimismo, a 28 días de curado no se produce la caída en SG (%) que había sido observada en las pastas. Aparentemente, el hecho de la presencia de árido favorece el desarrollo de resistencias, por lo que podemos afirmar que la presencia de catalizador mejora la interfase árido-matriz conglomerante. Esta mejora de interfase se traduce en resistencias mecánicas más elevadas y puede ser debido al depósito en esa zona de productos de origen puzolánico.

#### ***2.2.2.2 Morteros con sustitución de árido.***

Otra posibilidad de fabricar morteros con puzolanas es mantener constante la cantidad de cemento presente en los morteros y sustituir árido por puzolana. En el presente estudio se decidió realizar morteros con sustitución de un 10 % de árido por cada uno de los catalizadores y por mullita y clinkerita, ambos materiales inertes desde el punto de vista puzolánico.

La adición de clinkerita y mullita se realiza para poder observar el posible efecto partícula (efecto microfiller) y así posteriormente compararlos con los catalizadores y comprobar si éstos presentan dicho efecto, además de actuar como adiciones puzolánicas. Además, la preparación de estos morteros permite realizar comparaciones de materiales con el mismo espectro granular y con la misma cantidad de finos que los morteros con catalizador. El filler calizo (clinkerita) se

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: ACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE LOS CATALIZADORES

eligió como ejemplo de un inerte calizo y la mullita se escogió por tener una base química similar a la del catalizador ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ).

En este caso, se utilizó para todos los morteros una relación agua/cemento de 0,45, es decir, inferior a la utilizada en los morteros de sustitución y en las pastas; además para este estudio se emplea un cemento CEM I 52.5R. El plastificante utilizado fue el Sika Viscocrete 5-700 descrito en el apartado experimental.

La dosificación empleada es la mostrada en la tabla E10.

	CEMI52.5 R (g)	ad min (g)	árido (g)	H <sub>2</sub> O (g)	Plastf (g)
<b>Control</b>	450	–	1350	202,5	–
<b>Morteros catalizador</b>	450	135	1215	202,5	3,2
<b>Mullita y clinkerita</b>	450	135	1215	202,5	–

Tabla E10. Dosificación de los morteros de adición.

Se estudiaron las resistencias mecánicas a edades cortas e intermedias de curado. Así, se realizaron morteros para ensayar a 8, 16, 24 y 48 horas como edades cortas, y a 7, 14 y 28 días como intermedias para así poder analizar como van evolucionando las resistencias a lo largo del tiempo.

En la tabla E11 se representan los valores de las resistencias a flexotracción y en la tabla E12 los valores de las resistencias a compresión.

	8h	16h	24h	48h	7d	14d	28d
<b>CONTROL</b>	0,2	2,6	5,0	5,9	7,1	7,7	7,6
<b>BP</b>	1,3	5,3	6,8	8,5	10,2	9,8	10,2
<b>ECATH</b>	0,3	4,5	5,9	8,0	9,2	9,6	8,8
<b>ECATAL</b>	0,6	4,9	6,2	8,6	10,2	9,5	9,0
<b>FUTURA</b>	0,8	5,2	6,6	8,2	9,7	9,7	9,3
<b>CATNA</b>	0,5	4,1	6,2	7,1	9,3	9,0	7,8
<b>CLINKERITA</b>	0,8	4,4	6,4	7,3	7,6	8,2	8,2
<b>MULLITA</b>	0,7	4,0	5,9	7,1	8,0	8,5	8,2
<b>Valor medio</b>	0,7	4,8	6,3	8,1	9,7	9,5	9,0

Tabla E11. Valores de resistencia a flexotracción (MPa) morteros con adición de catalizadores e inertes.

---

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: ACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE LOS CATALIZADORES

---

El valor medio indicado en la tabla E11 y E12 es la media aritmética de todos los morteros que contienen catalizador.

	<b>8h</b>	<b>16h</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>7d</b>	<b>14d</b>	<b>28d</b>
<b>CONTROL</b>	1,9	13,6	24,5	32,2	45,4	48,7	51,6
<b>BP</b>	5,9	24,9	35,0	47,7	66,6	84,6	91,0
<b>ECATH</b>	2,1	18,2	29,8	46,6	69,4	75,8	86,8
<b>ECATAL</b>	2,9	22,2	33,3	48,2	69,0	84,0	87,5
<b>FUTURA</b>	3,6	23,8	33,3	49,2	68,7	79,0	91,1
<b>CATNA</b>	2,3	18,1	29,6	41,2	58,6	77,0	80,5
<b>CLINKERITA</b>	4,7	20,0	31,6	41,4	50,4	54,3	54,3
<b>MULLITA</b>	3,4	18,5	28,7	37,4	49,1	53,1	54,4
<b>Valor medio</b>	<i>3,4</i>	<i>21,4</i>	<i>32,2</i>	<i>46,6</i>	<i>66,5</i>	<i>80,1</i>	<i>87,4</i>

Tabla E12. Valores de resistencia a compresión (MPa) morteros con adición de catalizadores e inertes.

Si realizamos la representación gráfica de los valores anteriormente mostrados podremos evaluar cómo se comportan cada uno de los morteros a través del tiempo. Se representará por separado las distintas edades de curado. Así separaremos edades tempranas de curado (8, 16, 24 y 48 h) de edades mayores (7, 14 y 28d); en esta última también se representarán los datos de 48 h para comprobar el paso de edad temprana a edad de curado mayor.

Se representa en primer lugar las resistencias a flexotracción para las distintas edades de curado (figuras E13 y E14).

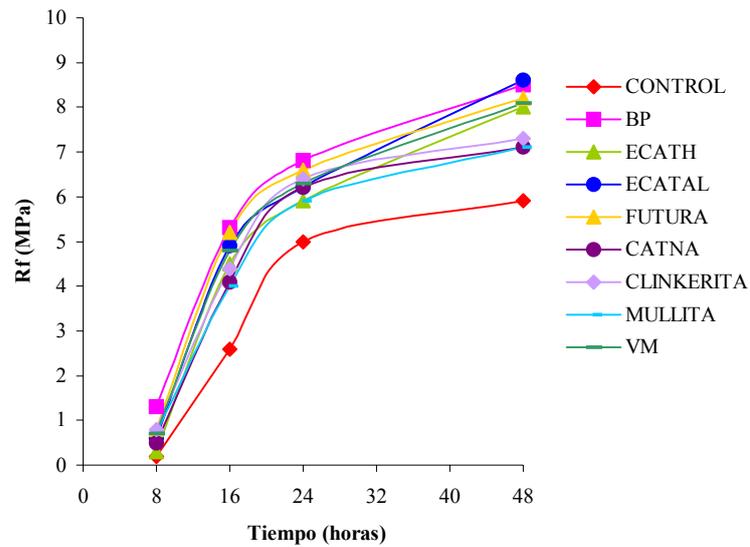


Figura E13. Resistencias a flexotracción (MPa) para edades tempranas (8-48h).

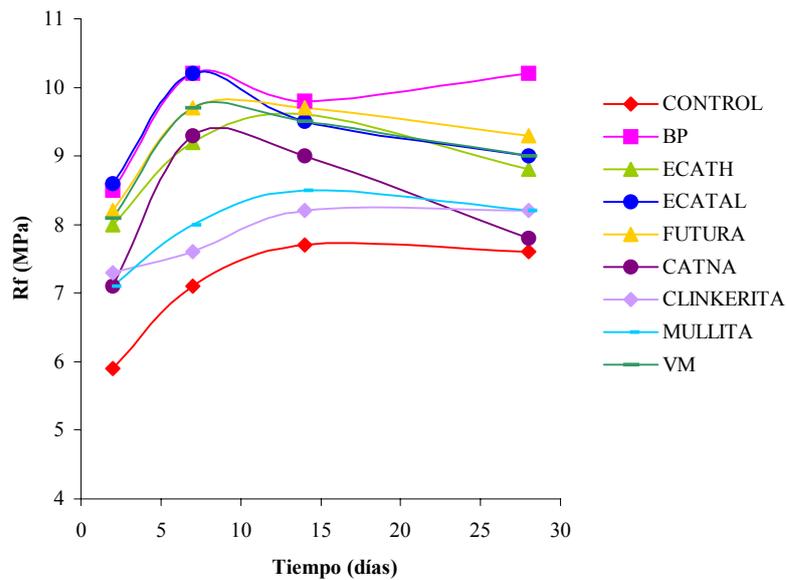


Figura E14. Resistencias a flexotracción (MPa) para edades mayores (2-28d).

A continuación se representan las gráficas de resistencia a compresión para las distintas edades de curado (figuras E15 y E16).

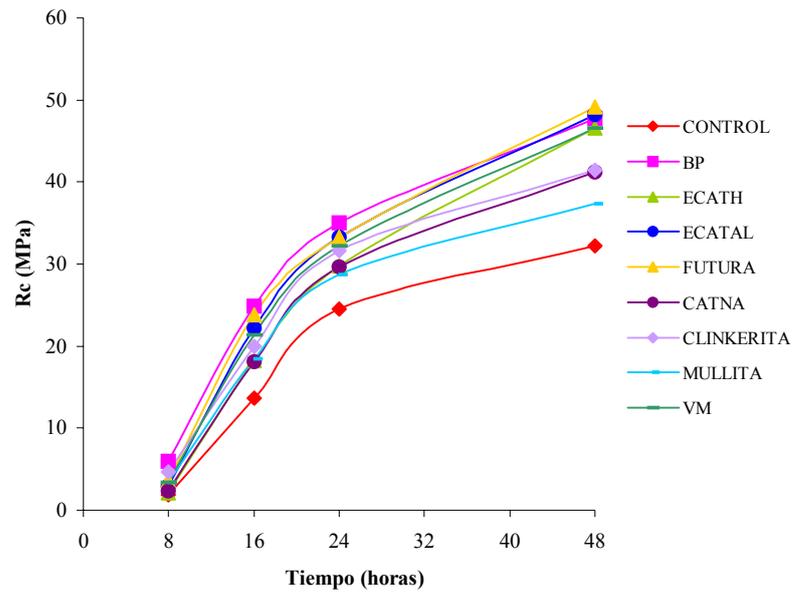


Figura E15. Resistencias a compresión (MPa) para edades tempranas (8-48h)

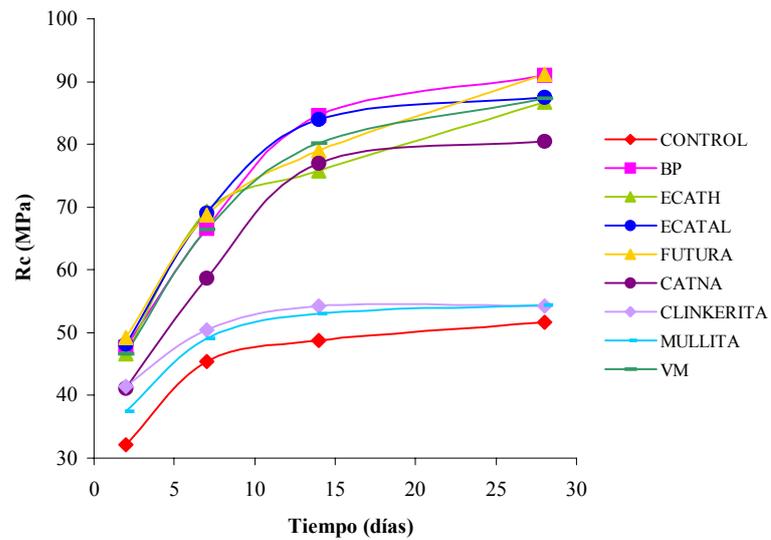


Figura E16. Resistencias a compresión (MPa) para edades mayores (2-28d).

A continuación se han representado las resistencias a compresión de los morteros control, con clinkerita y el valor medio de resistencia de los morteros con los distintos catalizadores, para intentar cuantificar el efecto partícula y el efecto puzolánico (figura E17). La realización de la gráfica se basa en ir acumulando los beneficios aportados por el efecto partícula y el efecto puzolánico. La zona azul corresponde a la representación de los valores de la resistencia obtenida por el mortero control, posteriormente al representar los valores del mortero con clinkerita se obtienen las resistencias ya representadas en la zona azul más la zona coloreada de color sonrosado, y por último al representar las resistencias del valor medio de los mortero con catalizador se obtiene la suma de las áreas azul y color sonrosado más la nueva zona coloreada de color verde. De este modo se puede conocer que porcentaje de la resistencia se obtiene por un efecto u otro.

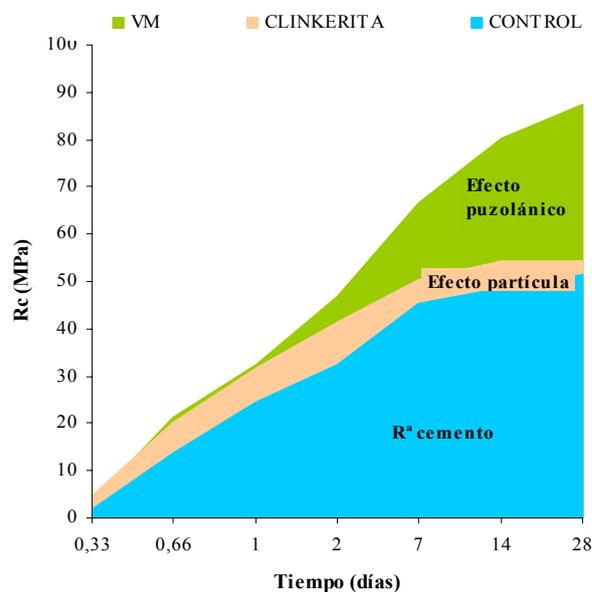


Figura E17. Representación efecto partícula y efecto puzolánico.

La interpretación de los resultados obtenidos podría ser la siguiente:

- El efecto partícula es importante en las primeras edades de curado (hasta 48h) ya que si tomamos como referencia a la clinkerita y a la mullita se observa que los valores iniciales de resistencia a compresión son mejores que el control, mientras que a partir de las 48 horas continúan siendo ligeramente superiores, aunque ya no existe tanta diferencia. Queda demostrado que al añadir clinkerita y mullita

estamos variando la granulometría del mortero, resultando un mortero con más proporción de pasta entre las partículas de árido que el control y, por lo tanto, mejorando su comportamiento mecánico. La adición de estos inertes tiene dos efectos beneficiosos, el efecto partícula que hace que la hidratación del cemento se vea acelerada y por otro lado se consigue un mortero más compacto, con mejora de la interfase árido/pasta al variar la granulometría.

- Hasta las 24 horas, parece evidente que existe solamente un efecto partícula, ya que como se observa en la figura E15, los valores de resistencia de los catalizadores son prácticamente los mismos que los obtenidos por la clinkerita. Así, a las 16 horas de curado, los morteros con catalizador ofrecen un valor medio de 21,4 MPa, mientras que el mortero con clinkerita obtiene una resistencia de 20,0 MPa, resultado ligeramente más bajo.
- A las 24 horas de curado, el valor medio de resistencia a compresión de los morteros con catalizador es de 32,2 MPa, frente a los 31,6 y 28,7 de clinkerita y mullita. Sin embargo, a 48 horas, el valor medio para los catalizadores es de 46,6 MPa, claramente superior a la clinkerita y mullita. Esto demuestra claramente que a las 48 horas de curado la componente puzolánica en estos morteros es ya importante.
- A partir de los 7 días de curado se observa que las mejoras en las resistencias de los morteros con catalizador se deben, principalmente, al efecto puzolánico.
- Todos los catalizadores y los inertes clinkerita y mullita dan valores superiores de resistencia a flexotracción para todas las edades de curado, siendo el mortero con BP el que mejores resultados ofrece para todas las edades. Todos los catalizadores dan valores elevados, alrededor de 9 MPa.
- La resistencia a compresión se ve mejorada para todas las edades de curado, por la adición de los catalizadores. A la edad de 8 horas el mortero con catalizador BP casi triplica el valor del control, siendo superior al resto de catalizadores.
- El mortero con catalizador CATNA es el que muestra menores valores respecto al resto de catalizadores, a todas las edades de curado, aunque superiores al control, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en los morteros donde se sustituía cemento.

- La tendencia de las resistencias mecánicas no es la misma que en los morteros de sustitución de cemento por catalizador. En este caso el BP es el que mejores resultados ofrece para todas las edades de curado, aunque muestra valores muy similares a los de FUTURA, ECATAL y ECATH. El valor para resistencia a compresión de los morteros con FUTURA y BP para 28 días de curado es 1,8 veces superior al valor del control, lo que demuestra el gran poder puzolánico de este tipo de materiales.
- A diferencia de los morteros de sustitución, en este caso, al incrementar relativamente las cantidades de catalizador y de cemento, se observa que desde 14 a 28 días de curado, se produce un aumento todavía notable de la resistencia a compresión, lo cual significa que la reacción puzolánica sigue siendo un proceso muy importante.

### 2.3. Estudio de microscopía electrónica.

Se realizó un estudio completo por microscopía electrónica sobre las mismas pastas que se utilizaron para los análisis por termogravimetría, para las edades de 14 y 28 días. Se pretendía averiguar si los productos de hidratación formados variaban al utilizar los distintos tipos de catalizadores.

Previamente a su análisis por SEM, las muestras deben ser tratadas con acetona para detener el proceso de hidratación. Los trozos de las muestras se colocan en un vial con acetona durante al menos una hora, transcurrido este tiempo se secan en la estufa a 60°C durante una hora y se guardan en un vial totalmente cerrado para evitar su carbonatación.

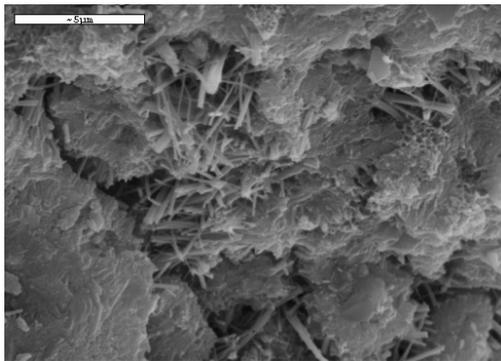
Las muestras fueron recubiertas en oro para obtener una mejor calidad de imagen en las micrografías.

En las pastas con catalizador se encontraron productos de hidratación similares en todas ellas y a su vez los mismos que se encontraron en la pasta control, a excepción de la gelenita hidratada ( $C_2ASH_8$ ), que se observa en las pastas con catalizador pero no en la pasta control.

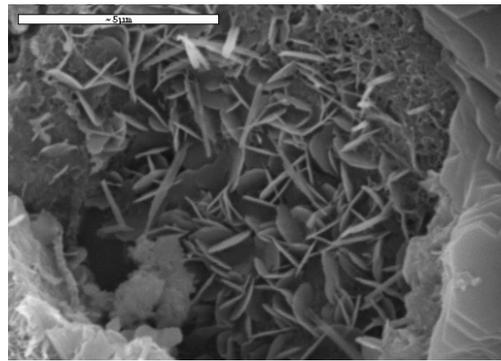
A continuación, en la figura E18, se muestran las micrografías de la pasta control y las pastas que contienen los distintos catalizadores para una edad de curado de 14 días. Posteriormente las pastas a 28 días de curado se muestran en la figura E19.

Varios son los comentarios a realizar para la edad de curado de 14 días:

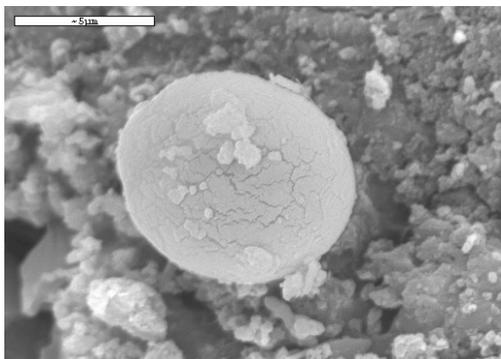
- En la pasta control se observan las típicas agujas de etringita (a), que también están presentes en las pastas con catalizador, como es el caso de la pasta con el catalizador FUTURA (e).
- Pequeños cristales de gelenita hidratada se encuentran en todas las pastas con catalizador, como se puede observar en las pastas con el catalizador BP (b) y el catalizador CATNA (f).
- En las pastas ECATH (c) y ECATAL (d) se observan partículas de catalizador rodeadas de productos de hidratación.



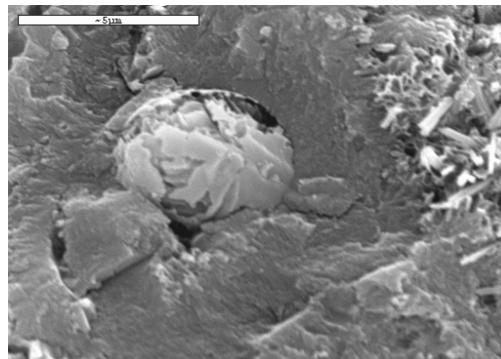
a) Control



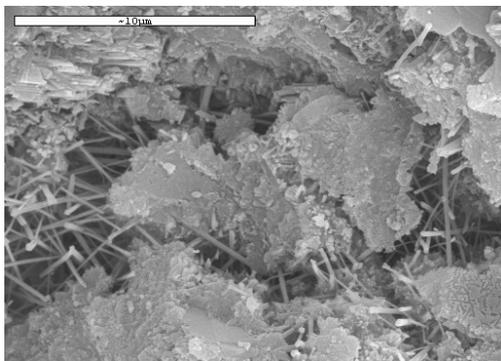
b) BP



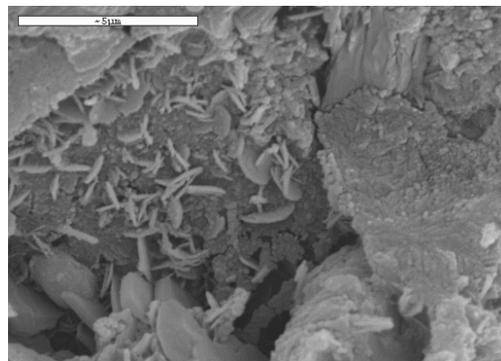
c) ECATH



d) ECATAL

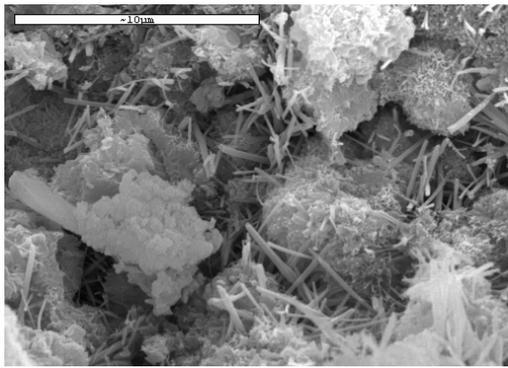


e) FUTURA

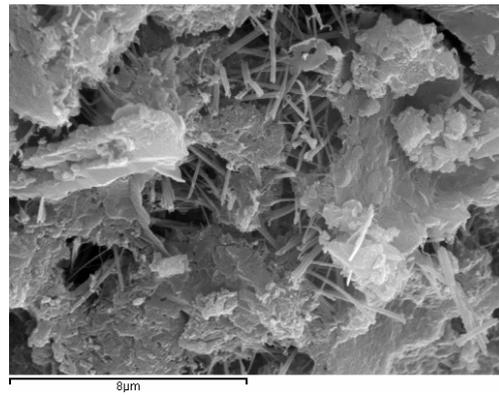


f) CATNA

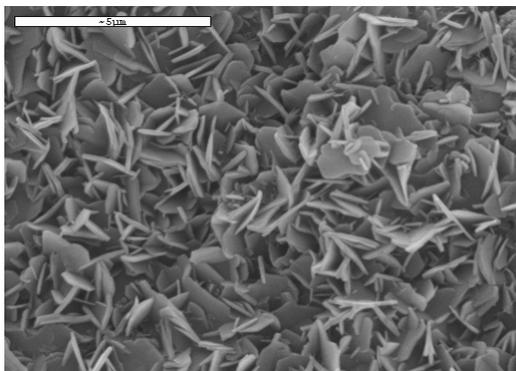
Figura E18. Microfotografías de las pastas de cemento y los catalizadores para 14 días de curado.



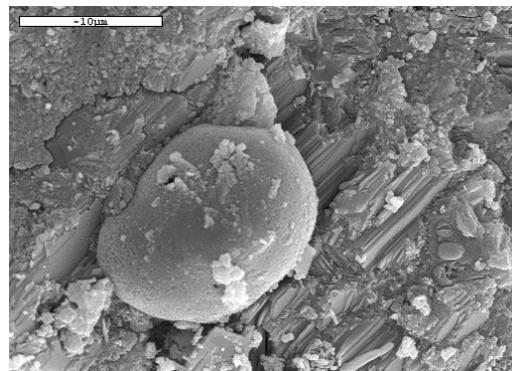
a) Control



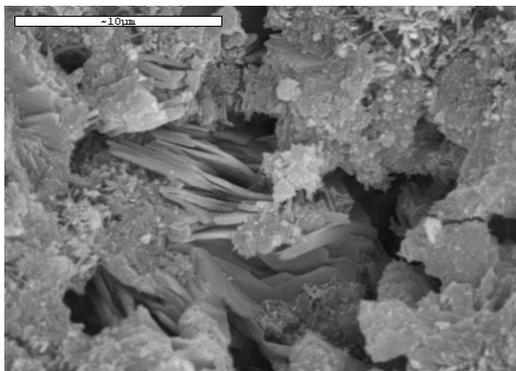
b) BP



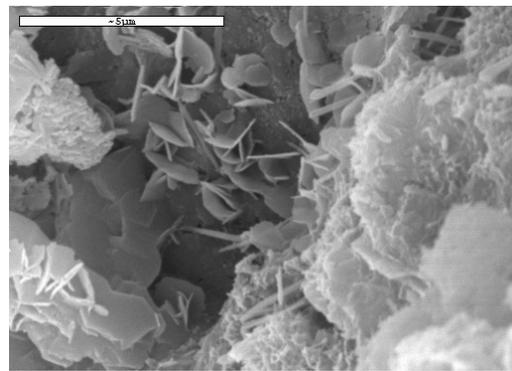
c) ECATH



d) ECATAL



e) FUTURA



f) CATNA

Figura E19. Microfotografías de las pastas de cemento y los catalizadores para 28 días de curado.

Para las pastas de 28 días podemos concluir:

- Se puede seguir observando la presencia de etringita tanto en la pasta control (a), como en la pasta con el catalizador BP (b).
- La gelenita se observa en este caso en la pasta que contiene al ECATH (c) y al CATNA (f); este tipo de cristal ya se observó en las pastas con catalizadores a los 14 días de curado. Sigue sin encontrarse en la pasta control para la edad de curado de 28 días.
- Como se observa en la micrografía con el catalizador FUTURA (e), se obtiene pastas con una matriz compacta, formada principalmente de silicatos cálcicos hidratados y silicoaluminatos cálcicos hidratados.
- A los 28 días de curado también se siguen observando partículas originales del catalizador, cubiertas y rodeadas de productos de hidratación (d).

#### **2.4. Conclusiones de los estudios de actividad puzolánica de los catalizadores.**

Tras analizar todos los resultados obtenidos por termogravimetría, estudios de resistencias mecánicas y microscopia de los catalizadores, se pueden realizar las siguientes conclusiones:

- En las pastas de cal todos los catalizadores fijaban altos porcentajes de cal desde los tres días de curado, quedando así demostrado que todos ellos actúan como puzolanas muy activas. A los 28 días de curado todos ellos superaban el 90% de cal fijada en mezclas cal/puzolana 1:1. En general, parece que el catalizador CATNA es el que menor porcentaje fija. Los productos de hidratación formados en estas pastas son SCH y, principalmente, ACH y SACH.
- La fijación de cal en pastas de cemento no es tan alta como en las pastas con cal. Este hecho es lógico si tenemos en cuenta, que en las pastas de cal, este reactivo está presente en gran proporción desde el inicio de la reacción, y en las pastas con cemento la cal se encuentra en el sistema a medida que se libera por la reacción de hidratación del cemento. En las pastas de cemento los porcentajes de cal que fijaban los catalizadores eran muy similares. A los 28 días de curado los porcentajes de fijación están sobre un 35%. Los productos de hidratación que se forman en las pastas que contienen a los distintos catalizadores son de la misma naturaleza para todos ellos.
- Del estudio de resistencias a compresión en pastas de cemento concluimos que la sustitución de un 15% de cemento por cada uno de los catalizadores da resistencias superiores a la pasta control a partir de los 7 días de curado. Y si se calcula el porcentaje de ganancia de resistencia se obtienen porcentajes a los 28 días de curado que oscilan entre el 9,9% de la pasta con CATNA y el 22% de la pasta con BP.
- Cuando se estudian morteros con un 15% de sustitución de cemento por los distintos catalizadores, se obtienen materiales con resistencias a flexotracción muy similares entre ellos y a su vez similares al control. Desde los 7 días de curado hasta los 28 días se obtienen resistencias cercanas a los 7 MPa.
- Estos mismos morteros obtienen resistencias a compresión que a partir de los 14 días de curado van aumentando su diferencia con respecto al control. En este caso los porcentajes de ganancia de resistencia son superiores a los obtenidos en pastas. Así, a los 28 días de curado los

porcentajes de ganancia de resistencia oscilan entre el 37,4% del mortero con CATNA al 46,6% del mortero con ECATAL. Esto demuestra la excelente actuación de este tipo de puzolanas en morteros de cemento.

- Más elevados son los resultados de resistencia cuando en lugar de sustituir cemento en los morteros se sustituye parte de árido por el catalizador de craqueo. En las primeras edades de curado se combina el efecto puzolánico (efecto químico) y el efecto filler/partícula (efecto físico), así los morteros con catalizador obtienen valores de resistencias a flexión y compresión superiores al control. Es a partir de las 48 horas de curado cuando empieza a cobrar importancia el efecto puzolánico en la mejora de resistencias (los valores de resistencia a compresión de los morteros con clinkerita y mullita comienzan a ser similares a los del control).
- En los morteros con sustitución de árido se consiguen resistencias a flexotracción a los 28 días de curado sobre los 9 MPa y resistencias a compresión que en el caso de los morteros con BP y FUTURA superan los 90 MPa a los 28 días de curado.
- Los productos de hidratación observados en las pastas con catalizador, mediante el estudio por microscopia electrónica no difieren en gran medida, de los productos observados en la pasta control, si bien en la pasta control no se observa la presencia de gelenita hidratada, que sí es observada en las pastas con los catalizadores desde los 14 días de curado.
- Podríamos decir que tras los estudios realizados, no hay diferencias significativas entre los catalizadores utilizados desde el punto de vista de reactividad puzolánica en pastas y morteros.
- Se podría concluir que el origen y los distintos procesos a los que son sometidos los catalizadores no son un problema a la hora de que este tipo de material tenga una reactividad similar. Por ello, todos ellos son válidos para ser utilizados como adición mineral activa en la fabricación de morteros y hormigones.

## 2.5 Bibliografía.

1. J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, E. Peris-Mora. “*Comparisons among magnetic and non-magnetic fly ash fractions. Strength development of cement-fly ash mortars*”. Waste management, 16, 1996, 119-124.
2. Philippe Lawrence, Martin Cyr, Erick Ringot. “*Mineral admixtures in mortars Effect of inert materials on short-term hydration*”. Cement and Concrete Research 33, 2003, 1939-1947.
3. UNE-EN 196-1.”*Métodos de ensayo de cementos. Parte I: Determinación de resistencias mecánicas*”. 1996

### 3.Efectos de los acelerantes sobre morteros de cemento con FCC

---

### **3. Efectos de los acelerantes sobre morteros de cemento con FCC.**

De los apartados anteriores, se concluye, sobre todo, que el FCC se comporta como una puzolana muy activa, con tiempos de curado cortos. Por ello, es posible obtener elevadas contribuciones a las resistencias mecánicas durante los primeros 28 días de curado. Sin embargo, el efecto puzolánico del FCC para las primeras edades de reacción es bastante limitado, de modo que durante las primeras horas de endurecimiento, prácticamente la contribución aportada por el FCC está relacionada con el efecto partícula y no con el efecto puzolánico.

Al objeto de valorar la posibilidad de incrementar la reactividad puzolánica en las primeras 48 horas de reacción en matrices cementicias, se ha analizado el efecto de diversas sustancias acelerantes en la reacción de hidratación del cemento, que puedan incrementar la disponibilidad de portlandita. De esa forma, se puede potenciar el efecto puzolánico del FCC y generar mayores incrementos de resistencias mecánicas.

#### **3.1. Efecto del NaOH sobre la actividad del FCC en morteros de cemento.**

Se realizó una prueba donde se preparaban morteros control y morteros con sustitución de cemento por FCC, donde en lugar de utilizar agua para el amasado se utilizó para ambos, una disolución de hidróxido sódico 0,1 M.

No se han encontrado muchas referencias bibliográficas que estudien la influencia de la incorporación del NaOH en morteros y hormigones. No obstante las referencias consultadas apuntan a que la adición de NaOH puede beneficiar las resistencias mecánicas a edades tempranas, pero que para edades superiores empeora las resistencias de los morteros; también se indica que un exceso en su uso puede ser perjudicial tanto para edades de curado largas como cortas [1-2].

En este apartado se pretende estudiar la activación del mortero mediante la utilización de una disolución acuosa de NaOH 0,1 M añadido como líquido de amasado. Para ello se diseñó una serie de amasadas donde se preparaba un mortero control y otro con el 15% de sustitución de cemento por FCC, amasados de manera tradicional, y en segundo lugar morteros amasados con disolución NaOH 0,1M. Para los morteros con FCC se realizan tres tipos de amasadas: la primera de ellas es una amasada estándar, es decir, se añade a la disolución del hidróxido, el cemento y el FCC al mismo tiempo (FCC+ NaOH). La segunda de ellas consiste en colocar el FCC y la disolución del hidróxido agitando durante una hora a temperatura ambiente (FCC<sub>20</sub>+ NaOH) y posteriormente a esta mezcla se le añade el cemento y se realiza la amasada. Y el tercer tipo de amasada es como el comentado anteriormente pero la temperatura de mezcla del FCC y el

hidróxido es de 60°C (FCC<sub>60+</sub> NaOH). El objetivo de estas últimas preparaciones previas es la de provocar la disolución parcial del FCC en medio alcalino, para incrementar la concentración inicial de silicatos y aluminatos disponibles para reaccionar con la portlandita liberada en la hidratación del cemento.

La relación disolución o agua/binder escogida fue de 0,4 y los demás parámetros se mantienen respecto a los de un mortero estándar, el porcentaje de sustitución de cemento por FCC es de un 15%. El cemento utilizado fue un cemento gris tipo CEM I-52,5 R de la empresa Cemex. Para obtener una trabajabilidad adecuada fue necesario añadir superplastificante a las mezclas, el superplastificante escogido fue el Melmet- L240. Las edades de curado fueron 2, 7 y 28 días. A continuación, en la tabla F1 se muestra la dosificación de los morteros realizados.

	<b>cem(g)</b>	<b>FCC(g)</b>	<b>árido(g)</b>	<b>mH<sub>2</sub>O(g)</b>	<b>mNaOH(g)</b>	<b>Plastf(g)</b>
<b>Control</b>	450,0	–	1350	180	–	2,4
<b>Control + NaOH</b>	450,0	–	1350	–	180	2,4
<b>FCC</b>	382,5	67,5	1350	180	–	4,3
<b>FCC+ NaOH</b>	382,5	67,5	1350	–	180	4,3
<b>FCC<sub>20+</sub> NaOH</b>	382,5	67,5	1350	–	180	4,3
<b>FCC<sub>60+</sub> NaOH</b>	382,5	67,5	1350	–	180	4,3

Tabla F1. Dosificación de los morteros control y con FCC (15% sustitución).

En las tablas F2 y F3 se muestran los valores de resistencia a flexotracción y a compresión de los morteros fabricados.

<b>Mortero</b>	<b>2 días</b>	<b>7 días</b>	<b>28 días</b>
<b>Control</b>	6,32	7,68	7,87
<b>FCC</b>	6,50	7,91	9,29
<b>Control + NaOH</b>	6,59	7,56	8,56
<b>FCC + NaOH</b>	6,28	7,56	9,59
<b>FCC<sub>20</sub> + NaOH</b>	6,24	8,20	9,49
<b>FCC<sub>60</sub> + NaOH</b>	5,95	7,51	9,49

Tabla F2. Resistencias a flexotracción de los morteros control y con FCC.

<b>Mortero</b>	<b>2 días</b>	<b>7 días</b>	<b>28 días</b>
<b>Control</b>	34,12	45,48	56,78
<b>FCC</b>	32,36	51,69	69,42
<b>Control + NaOH</b>	35,01	45,17	57,42
<b>FCC + NaOH</b>	30,55	51,45	76,05
<b>FCC<sub>20</sub> + NaOH</b>	32,74	53,69	72,15
<b>FCC<sub>60</sub> + NaOH</b>	30,66	48,16	70,39

Tabla F3. Resistencias a compresión de los morteros control y con FCC.

Para poder seguir mejor la evolución de cada uno de los morteros ensayados con el tiempo, a continuación en la figura F1 se muestra la gráfica de las resistencias a flexotracción en función del tiempo y en la figura F2 la gráfica de las resistencias a compresión.

Las conclusiones que se extraen sobre las resistencias a flexotracción de los morteros ensayados son las siguientes:

- Tanto a las 48 horas como a los 7 días de curado, todas las resistencias de los morteros ensayados son muy similares entre ellas y respecto al mortero control. Así, a las 48 horas de curado la resistencia del control sólo la superan ligeramente el mortero control + NaOH y el FCC. A los 7 días de curado la resistencia mayor es la del mortero FCC<sub>20</sub> + NaOH que supera los 8 MPa de resistencia.
- Sin embargo, sí se observan diferencias respecto al mortero con sólo cemento a los 28 días de curado. Todos los morteros con FCC presentan resistencias a flexotracción superiores a los morteros control, y a su vez son mayores para los morteros con FCC y NaOH.

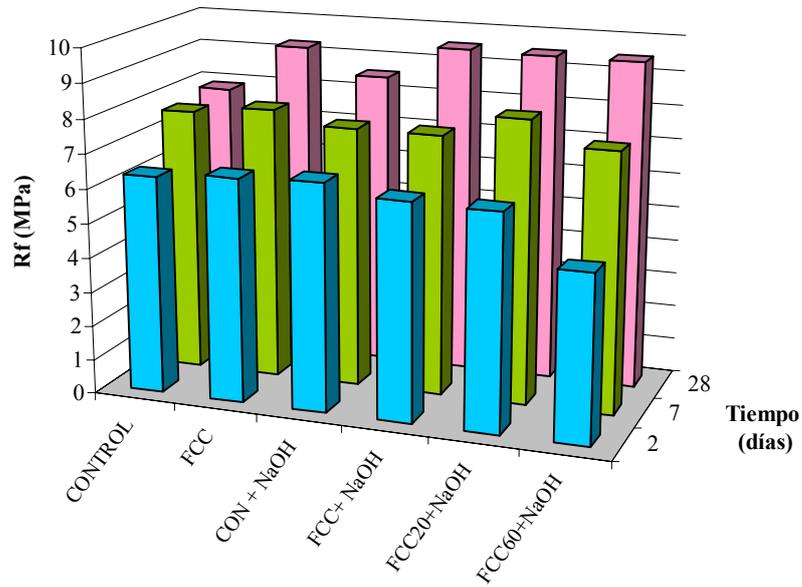


Figura F1. Resistencias a flexotracción de los morteros control y con FCC, en función del tiempo, con y sin dosificación de NaOH.

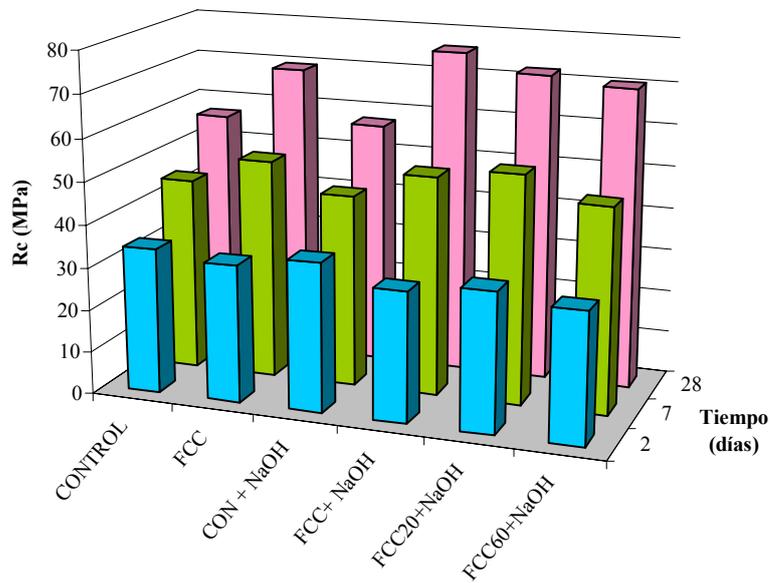


Figura F2. Resistencias a compresión de los morteros control y con FCC en función del tiempo, con y sin dosificación de NaOH

En cuanto a las resistencias a compresión se concluye que:

- A las 48 horas de curado todos los morteros presentan resistencias a compresión muy similares entre ellas, el control (34,12 MPa) únicamente es superado por el mortero control pero amasado con la disolución de hidróxido (35,01 MPa). En los morteros con FCC, la introducción de la disolución de hidróxido para esta edad de curado no mejora las resistencias (32,36 MPa frente a 30,55; 32,74 y 30,66 MPa de los distintos morteros preparados con FCC y NaOH).
- A los 7 días de curado todos los morteros que contienen FCC ya obtienen valores de resistencias superiores al control. Las resistencias mecánicas entre todos los morteros que contienen FCC son muy similares entre ellas, es decir, no se observa una mejoría al añadir el hidróxido.
- Por último, a los 28 días de curado, las diferencias entre los valores de resistencias entre el mortero control y los morteros con FCC son mayores. El mortero que mejor resistencia obtiene para esta edad de curado es el mortero FCC + NaOH que obtiene un valor de 76 MPa, esto es 6 MPa mayor, que el mismo mortero sin el activador NaOH. En este caso sí se observan ligeras diferencias entre los morteros con FCC amasados con NaOH.

Para conocer la aportación en la ganancia de resistencia por efecto puzolánico del FCC o del efecto de la adición del hidróxido sódico en los morteros, se decidió calcular el porcentaje de ganancia de resistencia a compresión de todos los morteros que contienen el FCC, utilizando al control sin ningún tipo adición como base para calcular el porcentaje de ganancia de resistencia. A continuación en la tabla F4, se muestra los valores de ganancia de resistencia a compresión de los morteros con FCC.

<b>Mortero</b>	<b>48 horas</b>	<b>7 días</b>	<b>28 días</b>
<b>FCC</b>	11,57	33,73	43,82
<b>FCC + NaOH</b>	5,33	30,09	57,57
<b>FCC<sub>20</sub> + NaOH</b>	12,89	38,91	49,49
<b>FCC<sub>60</sub> + NaOH</b>	5,70	24,58	45,83

Tabla F4. Porcentajes de ganancia de resistencia a compresión de los morteros con FCC.

La representación gráfica de los valores de ganancias de resistencias a compresión frente al tiempo aparece representada en las figura F3.

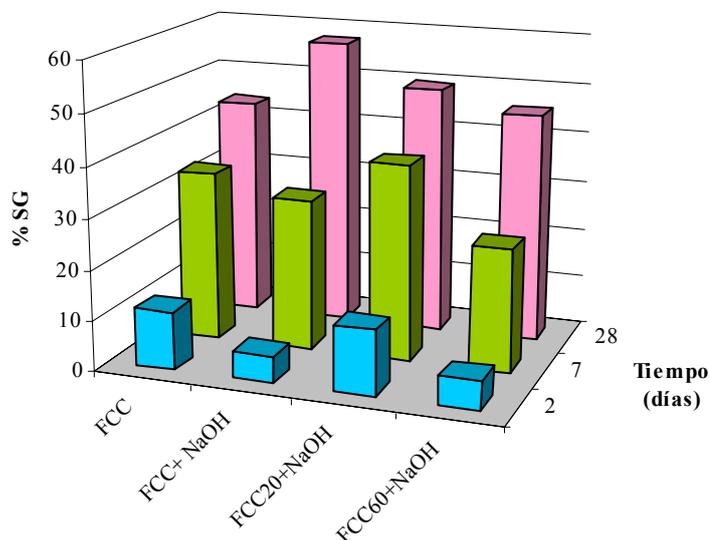


Figura F3. Porcentajes de ganancia de resistencia a compresión de los morteros con FCC frente al tiempo

En cuanto a los porcentajes de ganancias de resistencias a compresión se concluye que:

- Para las edades de 48 horas y 7 días el único mortero que consigue porcentajes de ganancia de resistencias superiores al mortero FCC es el mortero FCC<sub>20</sub> + NaOH, es decir, es el único mortero donde el hidróxido actúa como acelerante mejorando la resistencia a compresión.
- A los 28 días de curado todos los morteros con hidróxido tienen porcentajes de ganancia de resistencias superiores al mortero con FCC, esto quiere decir que el hidróxido sódico a esta edad consigue mejorar la resistencia a compresión de los morteros que lo contienen. No obstante hay que apuntar que la mayor aportación a la ganancia de resistencia la aporta el carácter puzolánico que posee el FCC y no la actuación del hidróxido como acelerante.

- En resumen, podemos concluir que el papel del NaOH como activador del FCC es poco importante, y no se consigue con este reactivo incrementar la resistencia a compresión a edades cortas de curado, que era el objetivo de este estudio. Por otra parte, ha quedado demostrado que la presencia del NaOH es beneficiosa para períodos más largos de curado

### **3.2. Estudio del efecto de diversas sustancias acelerantes sobre la reacción puzolánica a edades cortas de curado.**

En este estudio se analizó cómo afecta la introducción de acelerantes al amasado de morteros de cemento, morteros de cemento con sustitución de cemento por FCC y morteros de cemento con sustitución de árido por FCC, clinkerita y mullita. Estas dos últimas adiciones ya se estudiaron en otro apartado anterior y se comentó que se utilizaban como adiciones inertes, para poder cuantificar el efecto partícula.

En este apartado se incluye un estudio de termogravimetría, tanto de pastas como de los morteros de cemento con sustitución de cemento por FCC, para estudiar si la adición de los acelerantes influye en el porcentaje de cal fijada y en la naturaleza de los productos de hidratación formados, tanto en las pastas como en los morteros.

Los acelerantes que se incorporaron fueron hidróxido potásico (0,045 M), silicato sódico y por último un acelerante comercial denominado Sika Rapid (SKR), descrito este último en el apartado experimental.

Es conocido que la adición de acelerantes comerciales tiene como propósito el aumento de resistencias mecánicas en las primeras edades de curado, manteniendo las resistencias para edades de curado largas. En cuanto a la adición de los otros acelerantes pocas son las referencias encontradas sobre sus beneficios, si bien se persigue también mejorar las resistencias a edades tempranas de curado [3-4].

### 3.2.1. Estudios de termogravimetría en pastas de cemento con la incorporación de acelerantes.

Se realizaron pastas de cemento con un 15% de sustitución de cemento por FCC y se añadió un 2% de dos tipos de acelerantes, el silicato sódico y el SKR.

Aunque, posteriormente, el estudio de resistencias mecánicas se desarrolla únicamente a temperatura ambiente, se decidió en el apartado de termogravimetría incluir como temperatura de curado los 5°C, para observar si la temperatura afecta a la actuación de este tipo de acelerantes cuando se combina su uso con una adición puzolánica.

Para ellos se prepararon pastas con un cemento CEM I-52,5 R; en las pastas que contenían al FCC se sustituía un 15% de cemento por la puzolana, y las pastas con acelerantes incluían un 2% en peso de material cementante de estos acelerantes. La relación agua/material cementante escogida fue de 0,5. Las edades de curado escogidas fueron de 24, 48 y 72 horas y 28 días para las pastas curadas a 5°C y de 8, 24 y 48 horas y 28 días para las pastas curadas a 20°C.

A continuación en la tabla F5 se muestran las dosificaciones de las pastas preparadas en este apartado.

<b>pasta</b>	<b>m cem (g)</b>	<b>m FCC (g)</b>	<b>m SKR (g)</b>	<b>m silicato. (g)</b>	<b>m H<sub>2</sub>O (g)</b>
<b>Control</b>	10	0	0	0	5
<b>Con-SKR</b>	10	0	0,2	0	5
<b>Con-sil</b>	10	0	0	0,2	5
<b>FCC</b>	8,5	1,5	0	0	5
<b>FCC-SKR</b>	8,5	1,5	0,2	0	5
<b>FCC-sil</b>	8,5	1,5	0	0,2	5

Tabla F5. Dosificación de las pastas del estudio de termogravimetría.

Los porcentajes de pérdida total de masa (%PT), pérdida de masa debido a la deshidroxilación de la portlandita (%CH) y porcentaje de agua combinada de los hidratos (%AC) de las distintas pastas ensayadas se muestran a continuación en las tablas F6 y F7.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: EFECTO DE LOS ACELERANTES

	24 horas			48 horas			72 horas			28 días		
	%PT	%CH	%AC	%PT	%CH	%AC	%PT	%CH	%AC	%PT	%CH	%AC
Control	7,24	0,96	6,28	12,08	1,41	10,67	14,63	2,13	12,50	19,86	2,57	17,29
Con-SKR	8,39	0,61	7,78	14,27	1,74	12,53	16,37	2,26	14,11	21,10	2,16	18,94
Con-sil	4,66	0,53	4,13	8,01	0,95	7,06	10,75	1,43	9,32	19,75	2,89	16,86
FCC	7,37	0,79	6,58	12,59	1,25	11,34	13,47	1,31	12,16	20,40	1,68	18,72
FCC-SKR	9,84	0,69	9,15	17,40	1,24	16,16	15,66	1,92	13,74	22,43	1,41	21,02
FCC-sil	5,26	0,48	4,78	8,53	0,68	7,85	11,48	0,96	10,52	20,81	1,33	19,48

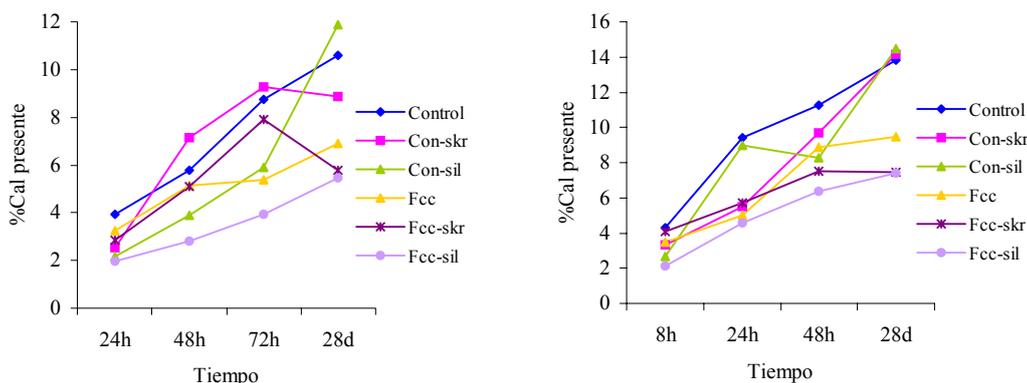
Tabla F6. Datos termogravimétricos de pastas control y con FCC, con y sin acelerantes. Temperatura de curado 5°C.

	8 horas			24 horas			48 horas			28 días		
	%PT	%CH	%AC	%PT	%CH	%AC	%PT	%CH	%AC	%PT	%CH	%AC
Control	6,79	1,04	5,75	13,17	2,29	10,88	15,87	2,74	13,13	21,05	3,37	17,68
Con-SKR	8,05	0,81	7,24	15,61	1,34	14,27	16,94	2,35	14,59	22,43	3,44	18,99
Con-sil	5,39	0,65	4,74	9,62	2,19	7,43	13,83	2,01	11,82	20,23	3,52	16,71
FCC	7,80	0,85	6,95	13,46	1,22	12,24	15,71	2,16	13,55	23,51	2,30	21,21
FCC-SKR	8,64	0,99	7,65	14,86	1,39	13,47	17,58	1,82	15,76	25,05	1,81	23,24
FCC-sil	5,86	0,51	5,35	11,63	1,11	10,52	14,58	1,55	13,03	22,76	1,80	20,96

Tabla F7. Datos termogravimétricos de pastas control y con FCC, con y sin acelerantes. Temperatura de curado 20°C.

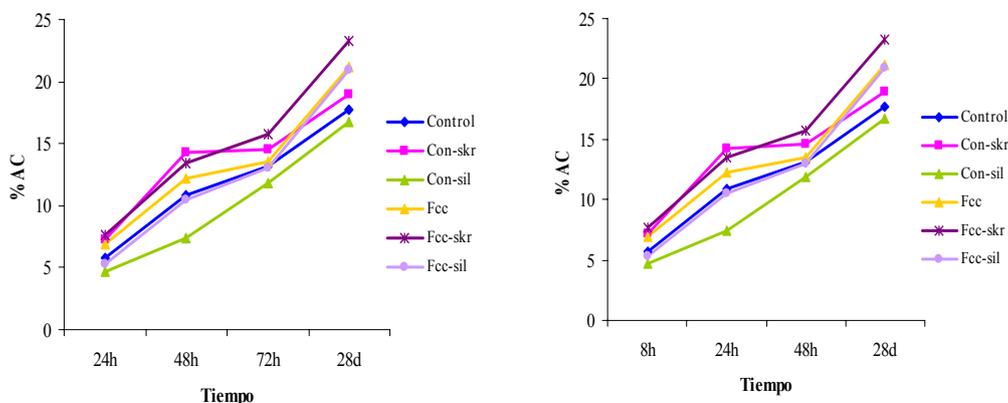
En la figura F4 se muestran las gráficas de la evolución de la cal presente en las pastas y del porcentaje de agua combinada de los hidratos para las pastas con y sin acelerante para las dos temperaturas de curado estudiadas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: EFECTO DE LOS ACELERANTES



a) Cal presente en las pastas a 5°C

b) Cal presente en las pastas a 20°C



c) Agua combinada de los hidratos en las pastas a 5°C

d) Agua combinada de los hidratos en las pastas a 20°C

Figura F4. Evolución del porcentaje de cal presente y del agua combinada de los hidratos de las pastas con y sin acelerantes, para las temperaturas de 5 y 20°C.

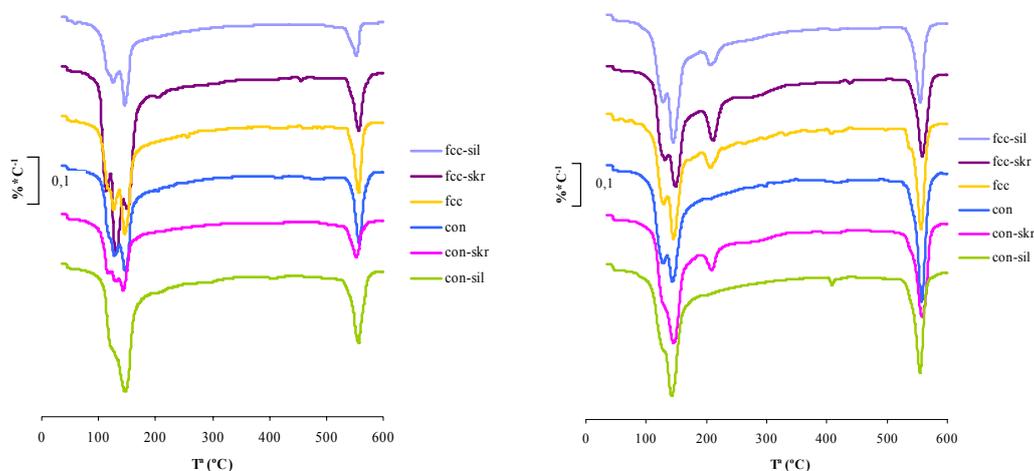
Varias son las conclusiones que se extraen del comportamiento de los acelerantes en las pastas a las distintas temperaturas de curado:

- A la temperatura de curado de 20°C, el mayor porcentaje de cal presente en las pastas se obtiene para la pasta control en todas las edades de curado, excepto a los 28 días de curado, que se ve ligeramente superado por las pastas con solo cemento que incorporan al silicato y al SKR. Esto nos estaría indicando que la adición de acelerantes no proporciona un aumento en la cantidad de cal presente en la pasta, sino que se produce una mayor formación de productos de

hidratación que incorporan o utilizan parte de la cal liberada por la pasta para la formación de dichos productos de hidratación. Lo anteriormente comentado sería válido para el SKR, porque en el caso de la adición de silicato, su presencia en las primeras edades de curado retrasa el proceso de hidratación del cemento. Como se puede observar, los porcentajes de agua combinada de los hidratos de las pastas que contienen silicato son claramente inferiores al resto de pastas.

- A la temperatura de curado de 5°C, el mecanismo parece diferir de lo comentado para 20°C. En este caso, la pasta control con SKR presenta mayor porcentaje de cal para las 24 y 48 horas de curado que la pasta sin acelerante, lo que estaría indicando una mayor velocidad de hidratación y por lo tanto mayor presencia de cal. Con el silicato ocurre lo mismo que a los 20°C, que en las primeras edades de curado parece retrasar el proceso de hidratación.
- En cuanto a las pastas que contienen FCC, se observa, como para ambas temperaturas de curado, la presencia de esta puzolana contribuye a la formación de mayores porcentajes de productos de hidratación, gracias a la reacción puzolánica. La presencia de cal en estas pastas es menor que para sus controles, debido precisamente a la reacción puzolánica.
- No existen grandes diferencias en los valores de porcentaje de agua combinada de los hidratos entre las pastas curadas a ambas temperaturas para 28 días de curado, mientras que para edades más tempranas, el porcentaje de hidratos es mayor en las pastas curadas a 20°C.

A modo de ejemplo se muestran las curvas DTG de las pastas para las 48 horas de curado.



a) Pastas a 5°C

b) Pastas a 20°C

Figura F5. Curvas DTG de las pastas para la edad de curado de 48 horas

Varias son las diferencias que se observan en las curvas DTG dependiendo de la temperatura de curado:

- Los picos correspondientes a la deshidroxilación de la portlandita son de más pequeños en las pastas curadas a 5°C. Es decir, el proceso de hidratación es más lento, cuando la temperatura de curado disminuye.
- En las pastas curadas a 5°C no aparece el pico correspondiente a la deshidratación de los aluminatos y silicoaluminatos cálcicos hidratados, lo que corrobora lo anteriormente dicho, la reacción se ralentiza a 5°C.
- Para las pastas curadas a 20°C, se observa el pico correspondiente a los aluminatos y silicoaluminatos cálcicos hidratados, excepto para la pasta control y para la pasta control con el acelerante silicato. La presencia del SKR como acelerante hace que se forme mayor número de productos de hidratación, tanto en la pasta control como en la pasta que contiene FCC.

### 3.2.2. Estudios de termogravimetría en morteros de cemento con la incorporación de acelerantes.

Para analizar que sucede cuando los estudios de termogravimetría se realizan sobre morteros en lugar de pastas, se decidió analizar las muestras extraídas sobre morteros de cemento con incorporación de FCC y de los acelerantes SKR y silicato.

Estos morteros cuyos resultados se comentarán en el apartado siguiente, una vez ensayados a compresión, se sumergen en acetona para detener el proceso de hidratación. Posteriormente, se muelen y se secan en una estufa a 60°C durante una hora.

En este caso, los morteros únicamente fueron curados a 20°C y los tiempos de curado escogidos fueron 8, 24, 48 horas y 28 días.

La dosificación de los morteros se expresa a continuación en la tabla F8.

	<b>cem (g)</b>	<b>árido (g)</b>	<b>puz (g)</b>	<b>acelr (g)</b>	<b>H<sub>2</sub>O (g)</b>
<b>Control</b>	450,0	1350	–	–	225
<b>Con-SKR</b>	450,0	1350	–	9	225
<b>Con-sil</b>	450,0	1350	–	9	225
<b>FCC</b>	382,5	1350	67,5	–	225
<b>FCC-SKR</b>	382,5	1350	67,5	9	225
<b>FCC-sil</b>	382,5	1350	67,5	9	225

Tabla F8. Dosificación de los morteros con sustitución de cemento por FCC, con y sin acelerantes.

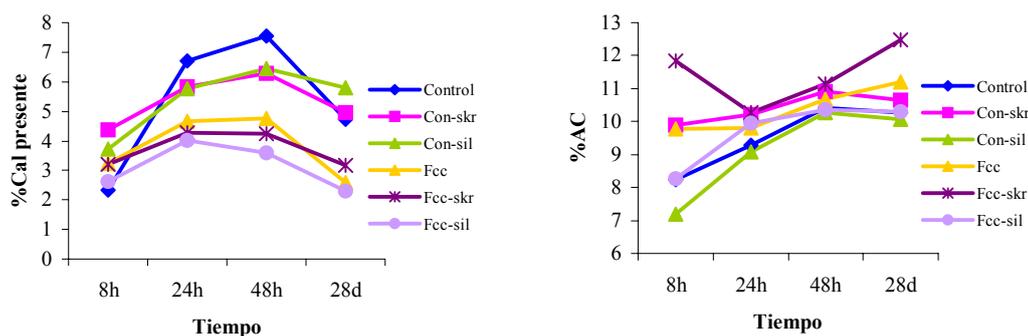
En la tabla F9 se muestran los valores de los porcentajes de pérdida total de masa (%PT), pérdida de masa debido a la deshidroxilación de la portlandita (%CH) y porcentaje de agua combinada de los hidratos (%AC) de los distintos morteros ensayados a 8, 24 y 48 horas, y 28 días.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: EFECTO DE LOS ACELERANTES

	8 horas			24 horas			48 horas			28 días		
	%PT	%CH	%AC	%PT	%CH	%AC	%PT	%CH	%AC	%PT	%CH	%AC
Control	9,17	0,92	8,25	10,92	1,63	9,29	12,26	1,84	10,42	11,42	1,15	10,27
Con-SKR	10,96	1,06	9,90	11,62	1,42	10,20	12,44	1,53	10,91	11,85	1,21	10,64
Con-sil	8,11	0,91	7,20	10,49	1,40	9,09	11,84	1,57	10,27	11,49	1,41	10,08
FCC	10,57	0,79	9,78	10,94	1,14	9,80	11,84	1,16	10,68	11,84	0,63	11,21
FCC-SKR	11,61	0,78	11,83	11,32	1,04	10,28	12,17	1,03	11,14	13,26	0,77	12,49
FCC-sil	8,91	0,64	8,27	10,93	0,98	9,95	11,25	0,88	10,37	10,87	0,56	10,31

Tabla F9. Datos termogravimétricos de los morteros control y con FCC, con y sin acelerantes. Temperatura de curado 20°C.

En la figura F6 se muestran las gráficas de la evolución de la cal presente en los morteros y del porcentaje de agua combinada de los hidratos para los morteros con y sin acelerante para las dos temperaturas de curado estudiadas.



a) Cal presente en los morteros

b) Agua combinada de los hidratos

Figura F6. Evolución del porcentaje de cal presente y del agua combinada de los hidratos de los morteros con y sin acelerantes, a 20°C.

Varias son las observaciones que se pueden realizar:

- Las pastas que contienen al SKR (con-SKR y FCC-SKR), son las que mayores porcentajes de agua combinada de los hidratos poseen para todas las edades de curado. Lo que indica que la presencia de este acelerante favorece la formación de productos de hidratación.

- Como ya sucedía en las pastas, la presencia del acelerante silicato parece retrasar el proceso de hidratación, aunque aquí las diferencias con respecto a la pasta control no son tan acusadas.
- Debe destacarse que en el caso de los morteros no existe una evolución en el porcentaje de agua combinada de los hidratos y en la presencia de cal al pasar de 48 horas a 28 días de curado, esto puede deberse a que la presencia de árido haga que el proceso de hidratación se realice por mecanismos distintos a los desarrollados en las pastas.
- La adición del acelerante SKR en morteros con FCC produce un incremento del contenido en hidratos, sin mermar la reactividad puzolánica. Este efecto se produce tanto a tiempos largos, como, en especial, a tiempos muy cortos.

### 3.2.3. Estudios de resistencias mecánicas en morteros con sustitución de cemento por FCC, activados con acelerantes.

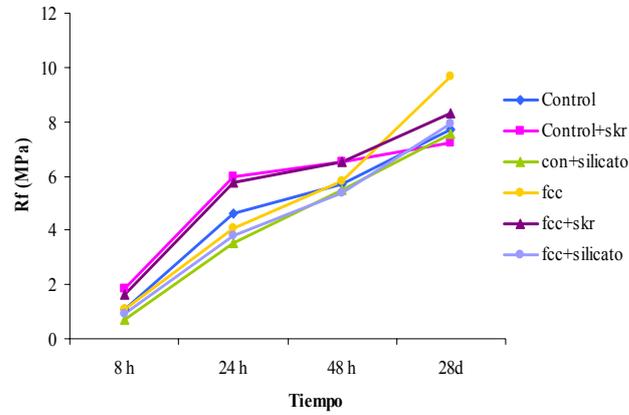
Como se ha comentado anteriormente, se realizaron morteros con cemento CEM I-52,5 R e incorporando FCC como sustituto de un 15% de cemento. Se utilizaron como acelerantes SKR y silicato. La relación agua/material cementante fue de 0,5. La dosificación de dichos morteros se encuentra en la tabla P20.

A continuación en la tabla F10 se muestran los valores obtenidos de resistencia a flexotracción y a compresión de los distintos morteros ensayados.

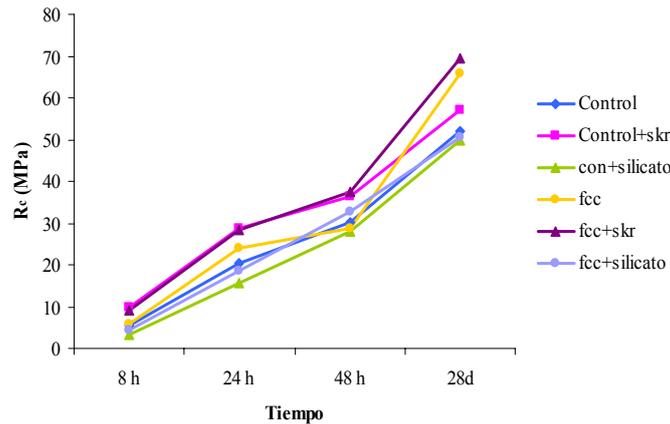
	<b>R<sub>f</sub> (MPa)</b>				<b>R<sub>c</sub> (MPa)</b>			
	<b>8h</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>28d</b>	<b>8h</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>28d</b>
<b>Control</b>	1,06	4,63	5,68	7,69	5,34	20,54	30,31	52,01
<b>Con-SKR</b>	1,87	5,99	6,52	7,22	9,83	28,84	36,24	57,06
<b>Con-sil</b>	0,72	3,53	5,47	7,56	3,34	15,79	28,16	49,64
<b>FCC</b>	1,06	4,07	5,83	9,67	5,86	23,89	28,61	65,94
<b>FCC-SKR</b>	1,62	5,76	6,52	8,31	8,94	28,43	37,56	69,44
<b>FCC-sil</b>	0,93	3,81	5,39	7,92	4,38	18,58	32,84	50,45

Tabla F10. Valores de resistencia a flexotracción y a compresión de los morteros control y con FCC, con y sin acelerantes.

Para observar la evolución de las resistencias mecánicas en función del tiempo de curado, a continuación en la figura F7 se muestran las gráficas de resistencia a flexotracción y a compresión de los morteros ensayados.



a) Resistencia a flexotracción (MPa).



b) Resistencia a compresión (MPa).

Figura F7. Valores de resistencia a flexotracción y compresión en función de tiempo para los morteros control y con FCC, con y sin acelerantes.

Del análisis de las resistencias mecánicas se concluye que.

- Los morteros control y con FCC cuando se les añade a ambos el SKR (control+skr y fcc+skr), obtienen valores de resistencia a flexotracción y a compresión muy similares entre sí para las edades de curado de 8,

24 y 48 horas. Es a los 28 días de curado cuando el mortero con FCC (fcc+skr) supera claramente al mortero control (control+skr).

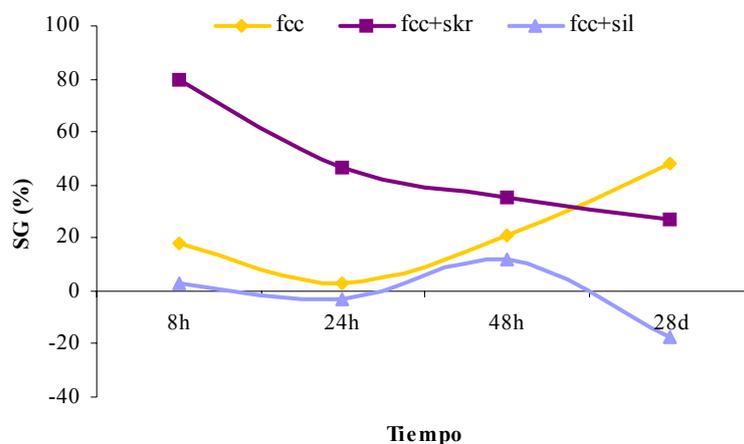
- El mortero con FCC (fcc) obtiene resistencias a compresión muy parecidas o ligeramente superiores al mortero control (control), para las primeras edades de curado (8, 24 y 48 horas), pero a los 28 días de curado se obtiene una resistencia claramente superior, superando incluso al mortero control con SKR (control+skr). La tendencia seguida en la resistencia a flexotracción es similar a la comentada para la resistencia a compresión.
- La adición del acelerante silicato no mejora las resistencias ni de los morteros control ni la de los morteros que contienen al FCC.

Se calculó el porcentaje de ganancia de resistencia de los morteros que contenían al FCC, relacionándolos todos respecto al mortero control sin ningún tipo de acelerante. La fórmula aplicada es la misma que la fórmula (FE7) que ya se comentó en el apartado de actividad puzolánica de los catalizadores. En la tabla F11 se muestran los valores de ganancia de resistencia a flexotracción y a compresión para los morteros con FCC a las distintas edades de curado.

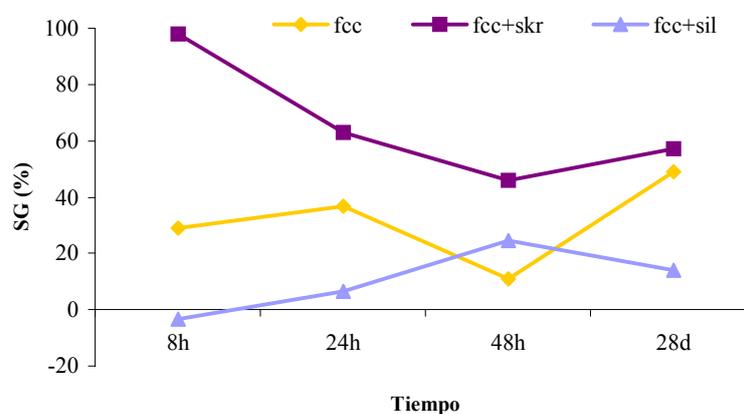
	SG (%) $R_f$				SG (%) $R_c$			
	8h	24h	48h	28d	8h	24h	48h	28d
<b>FCC</b>	17,64	3,14	20,75	47,93	29,10	36,83	11,05	49,16
<b>FCC-SKR</b>	79,80	46,36	35,04	27,13	97,95	62,83	45,78	57,07
<b>FCC-sil</b>	3,22	-3,18	11,64	-17,53	-3,50	6,42	27,47	14,11

Tabla F11. Valores del porcentaje de ganancia de resistencia a flexotracción y a compresión de los morteros con FCC, con y sin acelerantes.

En la figura F8 se muestran las representaciones gráficas de los valores anteriores.



a) Porcentaje de ganancia de resistencia a flexotracción.



b) Porcentaje de ganancia de resistencia a compresión.

Figura F8. Porcentajes de ganancia de resistencia de los morteros con FCC.

Las conclusiones que se extraen de analizar la participación de los acelerantes en las mejoras de ganancia de resistencia en los morteros con FCC son las siguientes:

- Los morteros con FCC sin ningún tipo de acelerante, consiguen porcentajes de ganancia de resistencia a flexotracción que aumentan progresivamente a medida que aumenta la edad de curado (excepto a las 48 horas de curado). En cambio, al añadir SKR al mortero con acelerante, observamos que los porcentajes de ganancia de resistencia disminuyen a medida que aumenta la edad de curado, es decir, el acelerante actúa principalmente en las primeras edades de curado. Por

último, comentar que los morteros con silicato, apenas consiguen porcentajes de ganancia positivos a las 8 y 48 horas de curado.

- Las tendencias comentadas en los porcentajes de ganancia a flexotracción se mantienen en las ganancias a compresión con ligeras modificaciones (el único porcentaje negativo de los morteros con silicato se da a las 8 horas de curado). Los porcentajes de ganancia a compresión son mayores que los obtenidos a flexotracción.

#### **3.2.4. Estudio de resistencias mecánicas en morteros con sustitución de árido por FCC, activados con acelerantes.**

Como ya se realizó en el apartado de actividad puzolánica de los catalizadores, se decidió preparar morteros de cemento con sustitución de un 10% de la fracción árido por FCC, clinkerita y mullita. La novedad en este caso fue la incorporación de varios acelerantes para observar el comportamiento de los morteros al añadir estas adiciones.

Las condiciones de ensayo fueron las siguientes, una relación agua/cemento=0,45, adición de un 2% de acelerante respecto al peso de cemento y adición de plastificante para conseguir una trabajabilidad entre 110-120 mm en la mesa de sacudidas. La cantidad de plastificante será variable para cada mortero, con el fin de conseguir la trabajabilidad indicada anteriormente. El cemento empleado fue un CEM I-52,5 R y el plastificante utilizado el Sika Viscocrete 5-700, descrito en el apartado experimental. Los acelerantes utilizados fueron: KOH, silicato y sikarapid, este último se trata de un acelerante comercial.

Las edades de curado escogidas fueron 4, 8, 24 y 48 horas y 28 días. Se eligieron estas edades tan tempranas porque se quería conocer el efecto que estos acelerantes pueden tener en las primeras edades de endurecimiento. Adicionalmente se realizó también la medida de 28 días, para comprobar cómo evolucionan los morteros a edades de curado mayores, es decir, si se mantiene la misma tendencia que para edades de curado muy cortas. No todos los morteros se ensayaron a las 4 horas de curado, comentar que únicamente los morteros que contenían el acelerante comercial están endurecidos como para poder desmoldearlos y ensayarlos.

A continuación se muestra en la tabla F12 la dosificación empleada, así como la trabajabilidad conseguida para cada uno de los morteros.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: EFECTO DE LOS ACELERANTES

	<b>cem(g)</b>	<b>árido(g)</b>	<b>puz(g)</b>	<b>acel(g)</b>	<b>H<sub>2</sub>O(g)</b>	<b>Plastf (g)</b>	<b>Trabaj (mm)</b>
<b>Control</b>	450	1350	-	-	202,5	-	110
<b>FCC</b>	450	1215	135	-	202,5	3,2	110
<b>Con+KOH</b>	450	1350	-	9	202,5	1,1	111
<b>FCC+KOH</b>	450	1215	135	9	202,5	6,2	119
<b>Con+ silicato</b>	450	1350	-	9	202,5	1,2	112
<b>FCC+silicato</b>	450	1215	135	9	202,5	5,7	113
<b>Con+SKR</b>	450	1350	-	9	202,5	-	113
<b>FCC+SKR</b>	450	1215	135	9	202,5	3,2	116
<b>Clinkerita</b>	450	1215	135	-	202,5	-	114
<b>Mullita</b>	450	1215	135	-	202,5	-	117

Tabla F12. Dosificación de los morteros con y sin acelerantes.

A continuación se muestran, en las tablas F13 y F14, las resistencias a flexotracción y a compresión de los morteros ensayados.

	<b>4 h</b>	<b>8 h</b>	<b>24 h</b>	<b>48 h</b>
<b>Control</b>		0,89	3,14	5,11
<b>FCC</b>		3,54	5,76	7,97
<b>Con+KOH</b>		1,18	4,99	4,57
<b>FCC+KOH</b>		2,87	8,18	8,02
<b>Con+silicato</b>		1,05	5,89	6,51
<b>FCC+silicato</b>		2,89	6,58	7,56
<b>Con+SKR</b>	0,13	2,40	6,08	6,50
<b>FCC+SKR</b>	0,02	5,56	7,19	8,69
<b>Clinkerita</b>		1,41	4,84	6,50
<b>Mullita</b>		1,19	4,82	5,63

Tabla F13. Resistencias a flexotracción (Mpa) de los morteros con y sin acelerantes.

	<b>4 h</b>	<b>8 h</b>	<b>24 h</b>	<b>48 h</b>	<b>28 d</b>
<b>Control</b>		6,85	29,23	34,47	56,96
<b>FCC</b>		16,18	39,93	55,44	88,54
<b>Con+KOH</b>		7,51	24,60	28,86	48,13
<b>FCC+KOH</b>		17,86	48,13	52,98	68,10
<b>Con+silicato</b>		7,56	35,42	40,90	61,25
<b>FCC+silicato</b>		13,83	47,72	60,38	89,30
<b>Con+SKR</b>	1,70	12,76	38,67	40,40	64,16
<b>FCC+SKR</b>	5,58	26,03	50,61	60,43	91,60
<b>Clinkerita</b>		12,54	38,30	47,01	56,12
<b>Mullita</b>		10,42	35,07	45,69	54,03

Tabla F14. Resistencias a compresión (Mpa) de los morteros con y sin acelerantes

La evolución de la resistencia a flexotracción de cada uno de los morteros con respecto a la edad de curado se representa en la gráfica que se muestra en la figura F9.

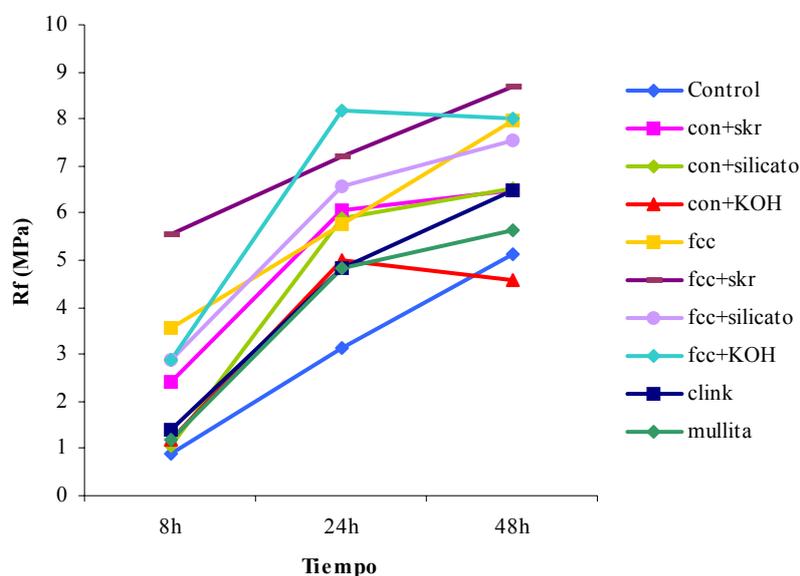


Figura F9. Resistencias a flexotracción de los morteros frente al tiempo de curado.

Varias son las conclusiones que se extraen al analizar la gráfica de flexotracción:

- Para la edad de curado de 8 horas, todos los acelerantes aumentan el valor de flexotracción frente al control. En cambio, cuando se añade FCC, es al contrario, al añadir los acelerantes disminuye el valor de la resistencia a flexotracción frente al mortero, que contiene FCC solo. Únicamente cuando se añade SKR sí se supera el valor del mortero con solo FCC.
- La clinkerita y la mullita, obtienen valores de resistencia a flexotracción ligeramente superiores a los del control, pero inferiores a los del FCC. Esta tendencia se da para todas las edades de curado, aumentando las diferencias a edades de curado superiores a las 8 horas.

- Cuando han transcurrido 24 horas, edad a la que normalmente se desmoldan las probetas, el uso de acelerantes mejora tanto los morteros que contienen solo cemento como los que incorporan FCC. Para los morteros sin puzolan, el mayor valor se obtiene usando SKR. Y para los que contienen FCC, el mayor valor se obtiene usando el KOH como acelerante.
- El uso de KOH como acelerante obtiene sus mejores resultados para la edad de curado de 24 horas, a partir de esa edad, los valores de resistencia a flexotracción decrecen, siendo este descenso mucho más acusado en el caso de los morteros con FCC.
- En general, desde el punto de vista de la resistencia a flexotracción, podemos decir que el uso conjunto de estos acelerantes y el FCC es compatible y mejora la resistencia a edades cortas de curado

La evolución de la resistencia a compresión se representa en la gráfica F10.

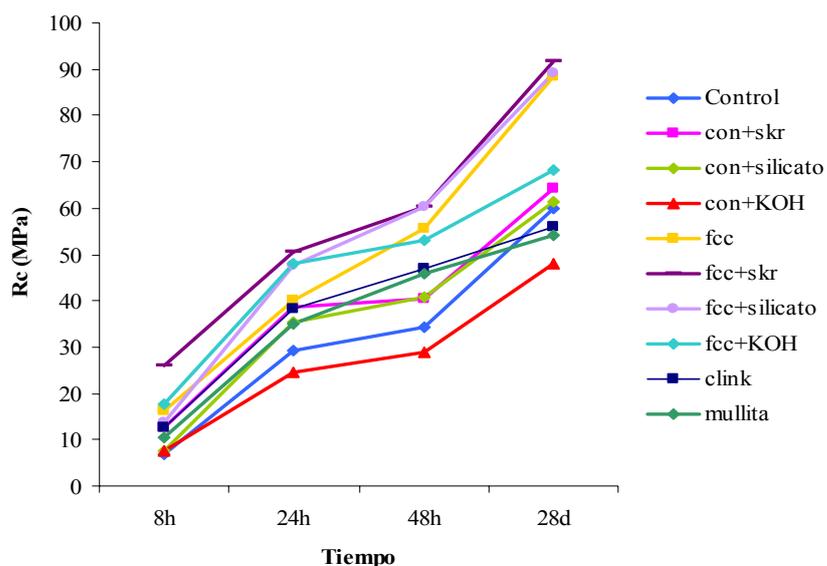


Figura F10. Resistencias a compresión de los morteros frente al tiempo.

Las conclusiones que se extraen tras analizar la gráfica de la evolución de la resistencia a compresión frente al tiempo son las siguientes:

- A las 4 horas, los únicos morteros que pueden desmoldearse son los que tienen el acelerante comercial SKR. El mortero que contiene FCC obtiene una resistencia, que es el triple de la conseguida por el mortero control.
- Para la edad de curado de 8 horas, los acelerantes mejoran ligeramente las resistencias a compresión de los morteros de solo cemento, excepto el SKR que casi dobla el valor del mortero control sin acelerante.
- A las 8 horas de curado, la resistencia a compresión del mortero con FCC y SKR es casi cuatro veces superior (26,03 Mpa) a la del mortero control sin acelerante (6,85 Mpa), y casi el doble que la del mortero control con ese mismo acelerante (12,76 Mpa).
- La mullita y la clinkerita mejoran el valor de compresión respecto al control, lo que demostraría que para esta corta edad de curado el efecto filler o partícula tiene gran importancia. El FCC obtiene mejores valores que estas adiciones, es decir, además de ejercer un efecto partícula también mejora las resistencias gracias a su actuación como puzolana activa.
- Los acelerantes tienen distintos comportamientos cuando el FCC está presente en los morteros. Así, cuando se añade el hidróxido como acelerante se mejora la resistencia a compresión pero muy ligeramente, en cambio, cuando se añade silicato sódico disminuye la resistencia. El mejor resultado vuelve a obtenerse con la adición de SKR.
- Los acelerantes mejoran tanto las resistencias de los morteros con cemento como los que contienen FCC para la edad de curado de 24 horas. La única excepción es el mortero que contiene solo cemento con el hidróxido potásico. Cuando se añade FCC y usando acelerantes se llega a resistencias alrededor de 50 MPa, un valor muy elevado para una edad de curado tan corta.
- El KOH definitivamente a partir de las 48 horas comienza a empeorar las resistencias de los morteros. Los otros dos acelerantes obtienen valores superiores a los controles y muy similares entre ellos. A los 28 días de curado se cumple también esta tendencia.

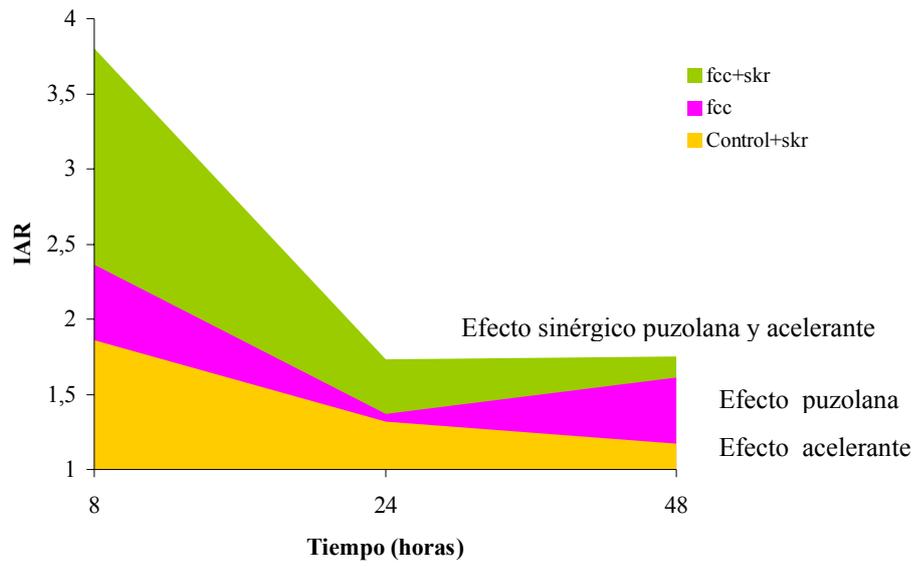
- Los inertes clinkerita y mullita a las 48 horas todavía obtienen mejores resistencias que el control. Para los 28 días de curado, en cambio, los morteros con dichas adiciones tienen valores ligeramente inferiores al control. Lo que demostraría que el efecto partícula es importante para edades de curado cortas.
- Los morteros que contienen FCC para la edad de curado de 28 días obtienen valores de resistencia a compresión superiores a 88 MPa, excepto el que contiene KOH. Estos valores de resistencias son muy elevados lo que confirmaría que estamos ante una adición mineral con gran actividad puzolánica.

A modo de poder cuantificar la aportación de los acelerantes, del FCC y los inertes clinkerita y mullita, se calcula el coeficiente entre cada uno de los morteros y el mortero control sin ningún tipo de acelerante ni adición mineral. Este valor recibe el nombre de índice de actividad resistente IAR. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla F15.

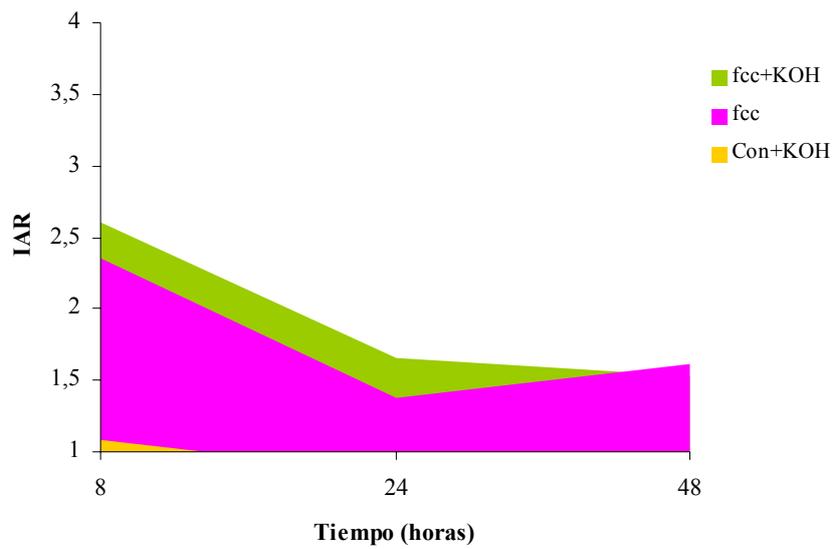
	8 h	24 h	48 h	28 d
<b>Con+KOH</b>	1,09	0,84	0,84	0,85
<b>Con+silicato</b>	1,10	1,21	1,18	1,07
<b>Con+SKR</b>	1,86	1,32	1,17	1,13
<b>FCC</b>	2,36	1,37	1,61	1,55
<b>FCC+KOH</b>	2,60	1,65	1,53	1,19
<b>FCC+ silicato</b>	2,02	1,63	1,75	1,57
<b>FCC+ SKR</b>	3,80	1,73	1,75	1,61
<b>Clinkerita</b>	1,83	1,31	1,36	0,98
<b>Mullita</b>	1,52	1,20	1,32	0,95

Tabla F15. Valores del IAR para los morteros con acelerantes, FCC, clinkerita y mullita.

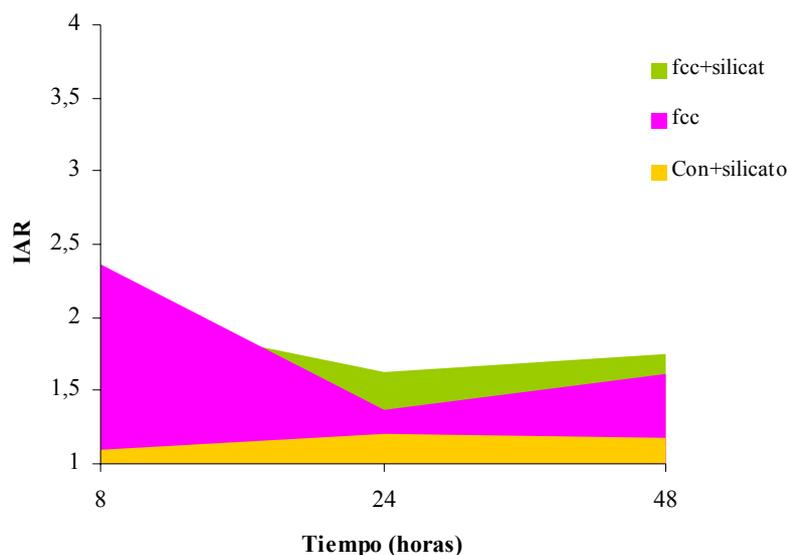
En la figura F11 se han representado los valores del IAR entre morteros con el mismo acelerante para de este modo intentar comparar la aportación en el aumento de resistencias ,de los acelerantes y el efecto puzolánico.



a) Acelerante SKR



b) Acelerante KOH.



c) Acelerante silicato

Figura F11. Valores IAR de los morteros con FCC y control con los distintos acelerantes.

De los gráficos anteriores se observa que:

- El acelerante SKR es el que mejor comportamiento presenta cuando se utiliza con el FCC, sobre todo en las primeras 8 horas de curado, sin empeorar las resistencias en el resto de edades de curado. Existe un efecto sinérgico entre el FCC y el SKR.
- El KOH parece ser beneficioso en los morteros con FCC solamente hasta las primeras horas de curado, aproximándonos a las 48 horas de curado no ejerce ningún beneficio sobre el mortero con FCC.
- Al contrario que le sucede al mortero con KOH, los morteros con silicato sódico mejoran las resistencias de los morteros que contienen FCC a partir de las 24 horas de curado.

### 3.3 Conclusiones del estudio de los acelerantes.

Tras analizar todos los resultados obtenidos en el presente apartado se concluye que:

- No se consiguen mejoras en las resistencias mecánicas en las primeras edades de curado mediante la utilización de disoluciones de NaOH en la preparación de morteros. Los beneficios de la utilización de dichas disoluciones se obtienen a edades de curado mayores (28 días), por lo tanto, no se consigue el objetivo del estudio que era mejorar resistencias en las primeras edades de curado.
- Del estudio de termogravimetría en pastas se constata que la presencia de acelerantes no proporciona una mayor presencia de portlandita en las pastas, sino que su principal aportación es la formación de mayor cantidad de productos de hidratación. Por lo tanto, no estaría aportando mayor cantidad de portlandita para reaccionar con la puzolana (FCC).
- Tanto en pastas como en morteros, la presencia del acelerante silicato parece retrasar el proceso de hidratación del cemento y en cambio el SKR mejora el proceso de hidratación.
- En los morteros donde se emplea el FCC como sustituto de un 15% de cemento, los mayores porcentajes en ganancias de resistencias a flexotracción y a compresión se obtienen a los 28 días de curado cuando se emplea el SKR. Cabría pensar que en los morteros Fcc+skr la mejora en resistencias se obtiene principalmente debido a la actividad puzolánica del FCC y no a la presencia del acelerante. En el caso de los morteros con silicato, los mayores porcentajes de ganancias de resistencias se obtienen a las 8 horas de curado, en este caso, la combinación de Fcc+ silicato es mucho mejor que el mortero con solo cemento y silicato.
- El hidróxido potásico no es útil como acelerante para los morteros con sustitución de árido, en el caso que el mortero contenga sólo cemento. En el caso de la incorporación de FCC la mejora de la adición de KOH se da para las 8 y 24 horas de curado, después los valores de resistencias disminuyen respecto al mortero con FCC sin acelerante.

- El SKR, que es un acelerante comercial, cumple perfectamente las funciones que ofrecen este tipo de productos. Tanto si el mortero contiene solo cemento como si lleva FCC, las resistencias de los morteros con SKR siempre obtienen mejores resistencias que sus respectivos controles.
- Se ha encontrado que existe un efecto sinérgico en los morteros que incorporan simultáneamente SKR y FCC.

### 3.4 Bibliografía.

1. Kejin Wang, Surendra P. Shah, Alexander Mishulovich. “*Effects of curing temperatura and NaOH addition on hydration and strength development of clinker-free CKD-fly ash binders*”. Cement and Concrete Research, 34, 2004, 299-309.
2. N. Smaoui, M.A. Bérubé, B. Fournier, B. Bissonnette, B. Durand. “*Effects of alkali addition on the chemical properties and durability of concrete*”. Cement and Concrete Research, 35, 2005, 203-212.
3. Xinghua Fa, Chunxia Yang, Zongming Liu, Wenhong Tao and Xuequin Wu. “*Studies on effects of activators on properties and mechanism of hydration of sulphoaluminate cement*”. Cement and Concrete Research, 33, 2003, 317-324.
4. Caijun Shi, Robert L. Day. “*Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans*”. Cement and Concrete Research, 31, 2001, 813-818.



## 4. Estudio del efecto de la temperatura sobre pastas y morteros

---

#### **4. Estudio del efecto de la temperatura sobre pastas y morteros adicionados con FCC.**

La influencia de la temperatura en el curado en las propiedades de los morteros es de gran importancia. En la EHE [1] se establecen como margen de temperatura de amasado en tiempo frío los 5°C, y es que la hidratación de la pasta de cemento se retrasa con las bajas temperaturas.

No existen muchas referencias sobre artículos que traten el tema del curado a bajas temperaturas, y por el contrario, si en muchos de ellos se habla de los beneficios del curado a alta temperatura. En una de las referencias encontradas se trata el tema del curado en los hormigones ordinarios y los de alta resistencia, y para ambos hormigones se realizan pruebas a diferentes temperaturas de curado (23, 10, 5, 0 y -5 °C). La conclusión final del artículo es que a bajas temperaturas se pierde resistencia a compresión y la recomendación es curar a un mínimo de 10°C para asegurar que las pérdidas no sean muy importantes [2].

Otra de las referencias encontradas, reducía la temperatura en morteros que contenían ceniza volante, realizaban los ensayos curando los morteros a 27 y 15°C. En este caso, la conclusión final también era que la disminución de la temperatura afectaba negativamente al desarrollo de las resistencias mecánicas. Así, la pérdida de resistencia en los morteros con ceniza volante era más significativa a edades cortas de curado, que para períodos de curado mayores [3].

Por tanto, el comportamiento esperado al reducir la temperatura de curado es que los morteros muestren una reducción de las resistencias en las primeras edades de curado, pero que se mantengan o apenas se reduzcan para periodos de curado más largos [4-5].

En este apartado de la tesis, se compara el comportamiento de las puzolanas FCC y MK en pastas y morteros curados a bajas temperaturas. Se estudian estas dos puzolanas por ser ambas de base silicoaluminosa, de composición química similar y de finura diferente.

En primer lugar, se estudia la influencia de la temperatura en el porcentaje de cal fijada por las puzolanas en pastas cal/ puzolana y cemento/ puzolana. Con este estudio se pretende evaluar la capacidad de reacción del FCC a bajas temperaturas, y evaluar si sigue activado como puzolana, tal y como se ha demostrado para 20°C.

Después se realiza un estudio para analizar cómo afecta la temperatura en el desarrollo de las resistencias mecánicas, tanto de pastas como de morteros.

#### 4.1. Análisis de fijación de cal por termogravimetría.

##### 4.1.1. Pastas de cal.

Como ya se comentó en el apartado 2.1.1, cuando se mezcla cal con una puzolana se dan toda una serie de reacciones para formar productos debidos a la reacción puzolánica. La formación de dichos productos de hidratación se puede ver afectada negativamente, con el descenso de la temperatura de curado.

En este apartado se realizan pastas cal/ puzolana, utilizando como puzolanas el MK y al FCC. Se comparan estas dos puzolanas porque ambas poseen base silicoaluminosa y tienen comportamientos similares. Además, el MK es una puzolana considerada de alta reactividad, de este modo, comparando el FCC con el MK sabremos si ambos pueden ser también efectivamente considerados de alta reactividad. El FCC se utiliza en dos grados de finura distintos, el FCC utilizado hasta ahora tiene un diámetro medio de partícula de 19,73  $\mu\text{m}$  y el FCCum (FCC ultramolido) tiene un diámetro medio de partícula de 5,3  $\mu\text{m}$ . La molienda del FCCum se ha realizado en un molido de pigmentos.

Se prepararon pastas cal/ puzolana 1:1 y cal/ puzolana 1:2, ambas con una relación agua/ sólido de 1:1. Se estudió la fijación de cal para las edades de curado de 3, 7, 14 y 28 días y las temperaturas de curado escogidas para analizar la evolución de las pastas fueron 5, 10, 15 y 20°C. En el caso de las pastas con el FCCum únicamente se estudiaron las temperaturas de curado de 5 y 20°C. El método que se le aplicó a todas las muestras analizadas fue el descrito en el apartado 2.1.1.

A continuación en las tablas G1 y G2 se resumen los valores de fijación de cal para las distintas edades y temperaturas de curado.

T <sup>a</sup>	5°C				10°C			
t (días)	3	7	14	28	3	7	14	28
FCC	11,4	27,8	25,5	41,6	16,7	29,5	32,4	48,3
FCCum	16,5	26,4	31,1	32,5				
MK	4,4	18,1	24,9	47,9	14,2	21,0	32,2	61,8
T <sup>a</sup>	15°C				20°C			
t (días)								
FCC	22,6	31,6	39,8	68,8	26,4	41,9	66,2	94,6
FCCum					31,4	37,1	59,1	87,5
MK	22,4	26,9	45,4	80,5	23,0	58,3	88,0	98,1

Tabla G1. Porcentajes de fijación de cal en las pastas cal/ puzolana 1:1.

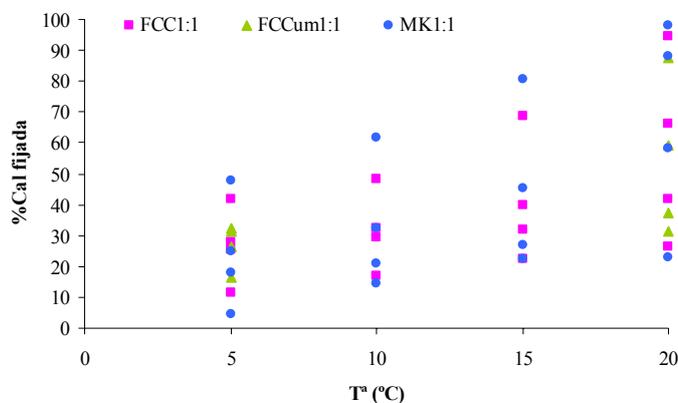
RESULTADOS Y DISCUSIÓN: EFECTO DE LA TEMPERATURA

T <sup>a</sup>	5°C				10°C			
t (días)	3	7	14	28	3	7	14	28
FCC	34,7	42,6	51,8	61,4	36,3	46,6	56,2	83,7
FCCum	29,1	39,7	43,2	46,6				
MK	18,4	21,8	35,8	50,4	20,2	25,6	42,5	92,2
T <sup>a</sup>	15°C				20°C			
t (días)								
FCC	36,5	55,3	62,8	98,6	39,7	69,1	98,4	100
FCCum					36,2	53,2	73,4	98,3
MK	14,6	26,9	60,0	100	30,4	80,2	98,6	100

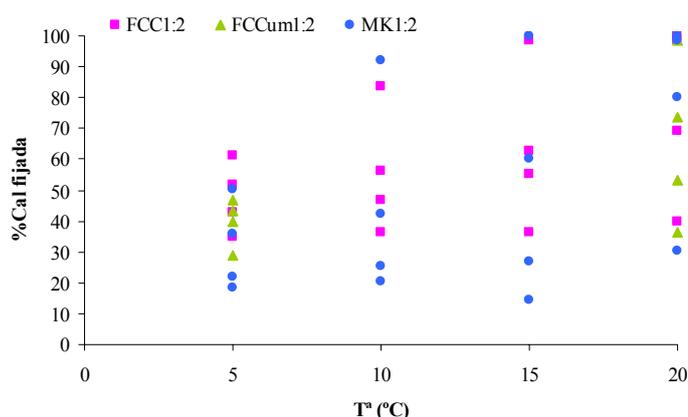
Tabla G2. Porcentajes de fijación de cal en las pastas cal/ puzolana 1:2.

Por una parte se observa que los porcentajes de fijación de cal aumentan con la temperatura de curado, y es que la reacción de formación de productos de hidratación, como ya se ha comentado, se ralentiza cuando la temperatura es baja.

Para poder analizar mejor todos estos datos y poder comparar el comportamiento del MK y el FCC se realizan las representaciones gráficas de los porcentajes de fijación de cal, para cada una de las puzolanas en sus distintas relaciones cal/puzolana. Dichas gráficas se muestran en la figura G1.



a) Relación cal/puzolana 1:1



b) Relación cal/puzolana 1:2

Figura G1. Gráficas del porcentaje de cal fijada de las distintas relaciones cal/puzolana.

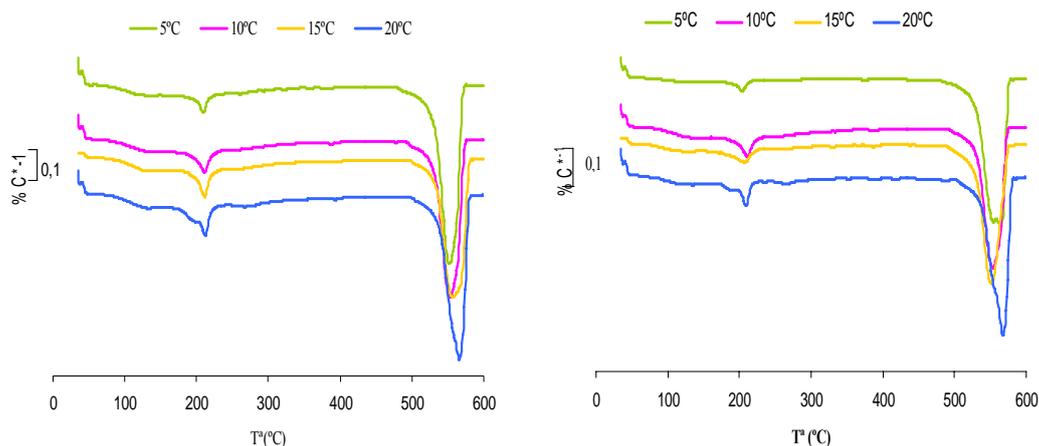
Tras analizar todos los datos y las gráficas expuestas anteriormente, se pueden extraer varias conclusiones sobre el comportamiento de las pastas cal/ puzolana al variar la temperatura:

- A 5°C de temperatura, las pastas cal/FCC presentan mayores porcentajes de fijación de cal tanto para la relación cal/ puzolana 1:1 como para la 1:2 en todas las edades de curado estudiadas, excepto para la relación 1:1 a la edad de curado de 28 días, donde el porcentaje de fijación del MK es ligeramente superior al del FCC. Es decir, a baja temperatura el FCC parece tener mejor comportamiento en cuanto a fijación de cal.
- El FCCum en las pastas con relación cal/puzolana 1:1, obtienen mejores resultados que las pastas con el MK y FCC en las dos temperaturas estudiadas para edades de curado cortas (3 días). En cambio, a 28 días de curado, el porcentaje de fijación de cal de la pasta con FCCum es inferior a las otras dos pastas analizadas.
- El FCCum en las pastas con relación cal/puzolana 1:2, obtiene a los 5°C mejores resultados de fijación de cal que la pasta con MK para todas las edades de curado, excepto para los 28 días. A los 20°C y cuando se superan los 7 días de curado, se obtiene siempre fijaciones de cal inferiores en las pastas con FCCum respecto al FCC y MK.

- Para los 5°C los porcentajes de fijación de cal para la relación cal/ puzolana 1:1 no logran superar el 50%. En cambio, para la relación 1:2, el FCC a los 14 días ya ha fijado el 50%.
- A los 10°C, ocurre prácticamente lo mismo que para los 5°C, si bien en este caso también para la relación 1:2 a los 28 días de curado, el MK supera al FCC en el porcentaje de cal fijada.
- Para la relación cal/ puzolana 1:1 a los 15°C, los porcentajes de fijación de cal del MK y el FCC son muy similares para los 3, 7 y 14 días. Pero a los 28 días el MK tiene un gran crecimiento alcanzando casi un 100% de fijación, quedando mientras el FCC alrededor del 70% de fijación de cal. Se observa por lo tanto que el MK va mejorando su reactividad conforme aumenta la temperatura de curado.
- Para la relación cal/ puzolana 1:2 a los 15°C, el FCC obtiene mejores fijaciones para los 3 y 7 días de curado; a los 14 y 28 días, obtiene valores muy similares al MK.
- A los 20°C, excepto para la edad de curado de 3 días en ambas relaciones cal/ puzolana, el MK obtiene mayores porcentajes de fijación de cal que el FCC y el FCCum. Es decir, el MK a temperatura ambiente parece tener mejor comportamiento en cuanto a fijación de cal.
- Para la relación 1:2 a los 20°C, a partir de los 14 días de curado ya se ha consumido toda la cal, para ambas puzolanas. En cambio, no ocurre lo mismo para la pasta con FCCum, dato que llama la atención ya que el FCCum la única diferencia que presenta respecto al FCC es su grado de molienda.
- Ha quedado demostrado que las bajas temperaturas afectan al porcentaje de fijación de cal. Se observa como al aumentar la temperatura van aumentando progresivamente los porcentajes de fijación de cal, para una edad de reacción determinada.
- El FCC tiene mejor comportamiento a bajas temperaturas y edades de curado cortas, en cambio, a medida que aumenta la temperatura el MK va superando al FCC en fijación de cal.

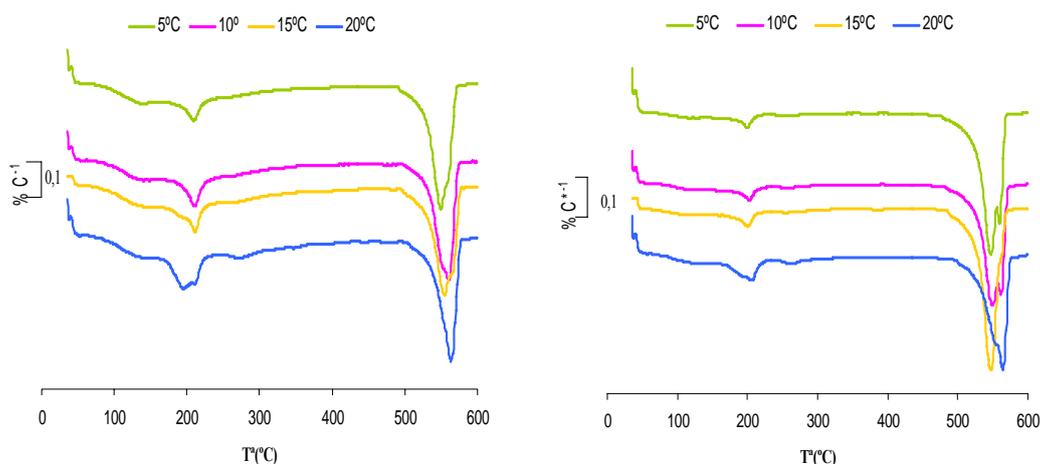
- El hecho de incorporar al FCCum en el estudio, era intentar analizar si el grado de finura podía modificar el comportamiento de esta puzolana. Tras analizar los resultados obtenidos se concluye que en las pastas con relación cal/puzolana 1:1 la incorporación del FCCum solo obtiene mejores resultados que la pasta con FCC a los 3 días de curado y para los 5°C, el resto de edades de curado, la pasta con FCCum siempre obtiene porcentajes de fijación de cal inferiores respecto a la pasta con FCC. En el caso de las pastas con relación cal/puzolana 1:2 en ninguna de las edades de curado, el FCCum obtiene porcentajes de fijación de cal superiores al FCC.

En cuanto a los productos de hidratación formados también pueden variar dependiendo de la temperatura. Para estudiar con detalle que sucede en cada caso, a continuación en la figura G2 se muestran las curvas DTG de las pastas con las dos puzolanas analizadas a los tres días de curado para las distintas temperaturas. No se han representado las curvas DTG del FCCum porque las curvas son prácticamente las mismas que para el FCC.



a) cal/FCC 1:1

b) cal/MK 1:1



c) cal/FCC 1:2

d) cal/MK 1:2

Figura G2. Curvas DTG de las pastas de cal a los 3 días de curado.

De las curvas DTG comentaremos que:

- Los principales productos de hidratación formados son los silicocaluminatos y aluminatos cálcicos hidratados (SCAH-ACH). El pico que aparece sobre los 200-210°C se asigna a dichos productos de hidratación. Como se observa para ambas pastas, a medida que aumenta la temperatura este pico se encuentra más desarrollado.
- La deshidratación de los silicatos cálcicos hidratados no aparece como un pico definido, pero si que se observa como existe una pérdida de masa a temperaturas superiores a 100°C y que es más apreciable para las pastas con FCC.
- También se observa como a medida que aumenta la temperatura de curado, el pico de la cal, que aparece entre los 500-600°C, disminuye de tamaño respecto a temperaturas más bajas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: EFECTO DE LA TEMPERATURA

Una vez estudiado el porcentaje de cal fijada para cada una de las pastas preparadas, se decidió calcular el porcentaje de agua combinada de los hidratos. Este dato es útil para conocer la proporción de los productos de hidratación presente en las pastas. En las tablas G3 y G4 se muestran los valores del agua combinada de los hidratos de las distintas pastas analizadas. En las figuras G3 y G4 se muestran los porcentajes de agua combinada de los hidratos para las pastas en sus dos relaciones cal/puzolana estudiadas. También se muestra la representación de la relación entre el agua combinada de los hidratos para las pastas con FCC y las de MK en función del tiempo, para las temperaturas de 5 y 20°C

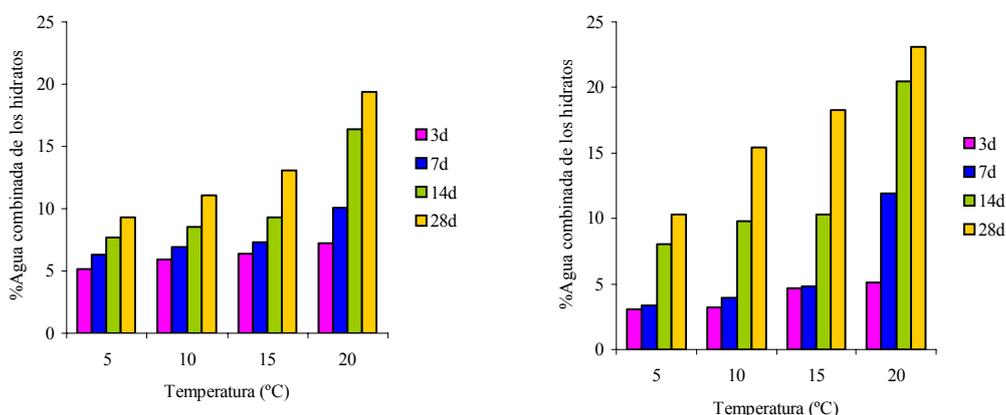
T <sup>a</sup>	5°C				10°C			
t (días)	3	7	14	28	3	7	14	28
FCC	5,12	6,29	7,72	9,29	5,92	6,90	8,54	11,04
FCCum	4,46	6,73	6,86	7,21				
MK	3,08	3,37	8,06	10,32	3,22	3,94	9,83	15,43
T <sup>a</sup>	15°C				20°C			
t (días)								
FCC	6,39	7,30	9,29	13,10	7,20	10,08	16,40	19,37
FCCum					6,64	8,66	12,75	19,09
MK	4,67	4,82	10,30	18,30	5,13	11,94	20,48	23,07

Tabla G3. Porcentajes de agua combinada de los hidratos de las pastas cal/puzolana 1:1.

T <sup>a</sup>	5°C				10°C			
t (días)	3	7	14	28	3	7	14	28
FCC	5,90	7,46	9,86	10,29	6,59	7,99	9,83	12,95
FCCum	5,16	6,54	6,63	8,43				
MK	2,01	2,89	4,33	6,82	2,64	3,48	6,84	15,51
T <sup>a</sup>	15°C				20°C			
t (días)								
FCC	6,87	8,34	10,68	16,67	8,11	11,74	16,82	20,1
FCCum					6,23	9,39	12,19	18,62
MK	3,45	4,48	9,46	18,90	4,49	11,65	18,79	20,27

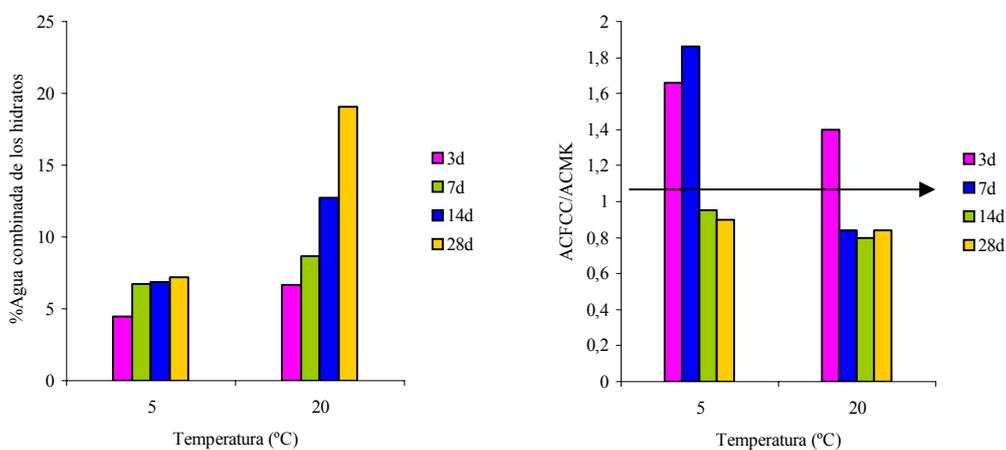
Tabla G4. Porcentajes de agua combinada de los hidratos de las pastas cal/puzolana 1:2.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: EFECTO DE LA TEMPERATURA



a) Cal/FCC 1:1

b) Cal/MK 1:1



c) Cal/FCCum 1:1

d) Relación agua combinada de los hidratos de las pastas con FCC y MK.

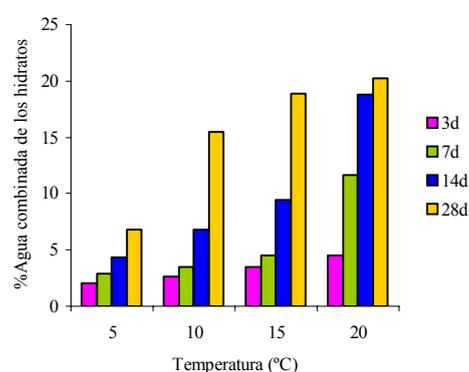
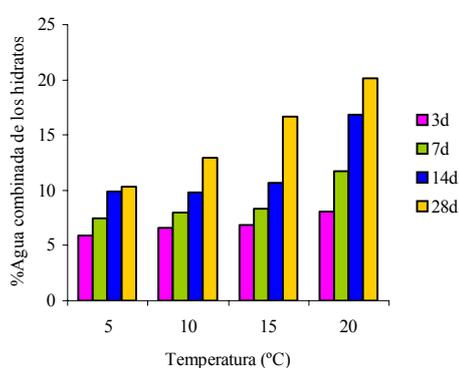
Figura G3. Representación del agua combinada de los hidratos de las pastas cal/puzolana 1:1 curadas a distintas temperaturas.

Como se puede observar al analizar los datos anteriores:

- A los 3 días de curado, independientemente de la temperatura escogida para realizar el estudio, la pasta con FCC es la que mayor porcentaje de agua combinada de los hidratos posee.

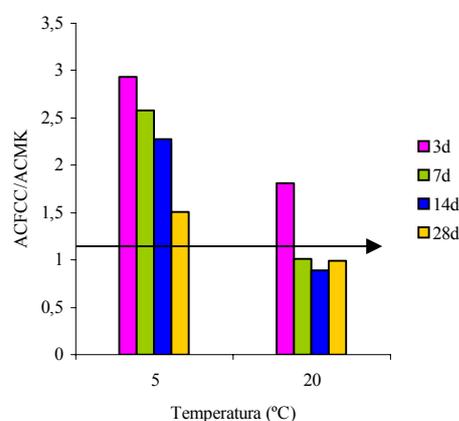
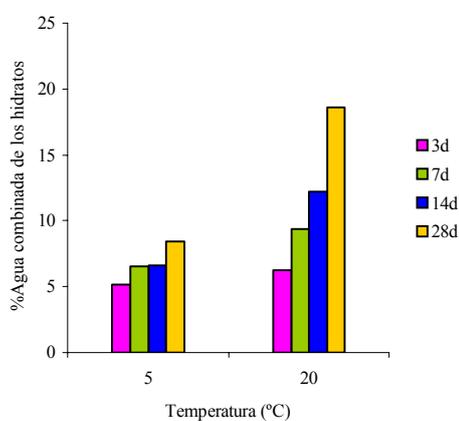
RESULTADOS Y DISCUSIÓN: EFECTO DE LA TEMPERATURA

- Al aumentar la edad de curado hasta los 7 días, se mantiene lo expuesto anteriormente, excepto a los 20°C de curado, donde la pasta con MK obtiene un mayor porcentaje de hidratos.
- Para las otras dos edades de curado (14 y 28 días), es la pasta con MK la que mayores porcentajes de agua combinada de los hidratos presenta.
- La pasta con FCCum obtiene siempre porcentajes de agua combinada de los hidratos inferiores a los obtenidos por la pasta con FCC.



a) Cal/FCC 1:2

b) Cal/MK 1:2



c) Cal/FCCum 1:2

d) Relación agua combinada de los hidratos de las pastas con FCC y MK.

Figura G4. Representación del agua combinada de los hidratos de las pastas cal/puzolana 1:2 curadas a distintas temperaturas.

Para las pastas cal/puzolana 1:2 se observa que:

- Para las primeras edades de curado (3 y 7 días), la pasta con el FCC es siempre la que mayor porcentaje de agua combinada de los hidratos posee para todas las temperaturas analizadas. La pasta con FCCum obtiene para estas edades mejores resultados que el MK para la temperatura de curado de 5°C y ligeramente inferior para la temperatura de curado de 20°C a 7 días.
- A los 14 días de curado la pasta con FCC vuelve a superar en porcentaje de agua combinada a las otras dos pastas, excepto a los 20°C de curado, donde la pasta con MK obtiene un porcentaje superior (18,79% frente al 16,82% y 12,20% obtenidos por el FCC y FCCum, respectivamente).
- A los 28 días de curado, únicamente a los 5°C de curado la pasta con FCC es la que mayor porcentaje de agua combinada de los hidratos posee, para el resto de temperaturas es la pasta con MK la que obtiene mayores porcentajes.
- El estudio de la evolución del porcentaje de agua combinada de los hidratos confirma lo comentado anteriormente, a bajas temperaturas y edades cortas de curado el FCC actúa con mayor eficacia que el MK. Para esta relación cal/puzolana las diferencias entre los porcentajes de agua combinada de los hidratos de las pastas con FCC y MK son mayores como se puede apreciar en la figura G4d.

#### **4.1.2. Pastas de cemento.**

Como en el caso de las pastas de cal, se decidió estudiar qué efecto tenía la temperatura en la formación de productos de hidratación y en la fijación de cal en las pastas de cemento con sustitución de un 15% de cemento por FCC, FCCum y MK. La relación agua/binder fue de 0,5 y se estudiaron las fijaciones de cal para las edades de 3, 7, 14 y 28 días. Las temperaturas de curado escogidas para ver la evolución de las pastas con la temperatura de curado fueron 5, 10, 15 y 20°C, menos para las pastas con FCCum donde solo se escogieron las temperaturas de 5 y 20°C. El método que se le aplicó a todas las muestras analizadas fue el mismo empleado en el apartado 2.1.1.

A continuación en la tabla G5 se muestran los porcentajes de cal fijada en las pastas de cemento para cada temperatura y edad de curado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: EFECTO DE LA TEMPERATURA

T <sup>a</sup>	5°C				10°C			
t (días)	3	7	14	28	3	7	14	28
FCC	11,1	6,0	21,2	21,3	17,5	10,7	31,1	24,9
FCCum	5,9	13,8	5,6	27,2				
MK	-17,6	-10,7	16,4	15,9	-1,4	-3,9	13,8	34,8
T <sup>a</sup>	15°C				20°C			
t (días)	3	7	14	28	3	7	14	28
FCC	12,0	23,1	15,3	29,8	17,7	19,3	23,5	33,8
FCCum					18,9	30,2	33,7	42,3
MK	-9,4	5,3	27,9	36,1	12,8	30,2	41,9	41,8

Tabla G5. Porcentajes de fijación de cal para las pastas de cemento con FCC, FCCum y MK en las distintas edades y temperaturas de curado.

Los porcentajes de fijación de cal en las pastas de cemento serán distintos de los de las pastas de cal. Esto es evidente, debido a que en el caso de las pastas de cal, esta cal está disponible desde el principio para poder reaccionar las puzolanas con ella. En cambio, en las pastas de cemento, la cal que reacciona con las puzolanas es consecuencia de la liberación de portlandita en las reacciones de hidratación del cemento, por lo tanto, los porcentajes de fijación serán en cualquier caso inferiores a los obtenidos en pastas de cal.

Para analizar mejor todos estos datos y poder comparar el comportamiento del FCC, FCCum y MK, a continuación en la figura G5 se muestran los porcentajes de fijación de cal de todas estas pastas.

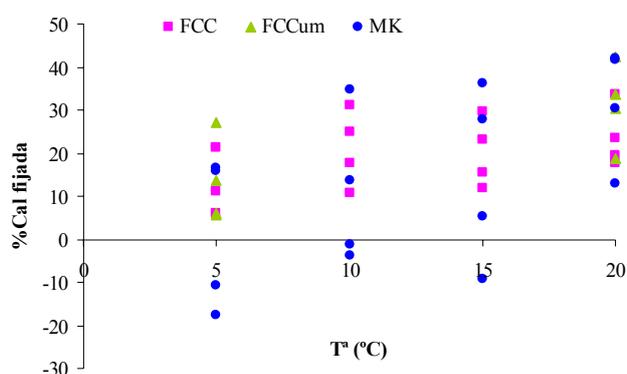


Figura G5. Porcentajes de fijación de cal de las pastas de cemento con FCC, FCCum y MK.

Varias son las conclusiones que se extraen de lo anteriormente expuesto:

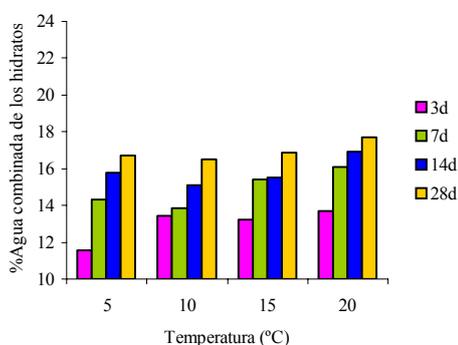
- A los 3 días de curado para todas las temperaturas, la fijación de cal por parte de las pastas que contienen al FCC y al FCCum son siempre superiores a las pastas que contienen al MK. De este último hay que decir que para esta edad de curado, los porcentajes de fijación de cal son negativos, excepto a 20°C. Este comportamiento indica que el MK parece activar la hidratación del cemento. Aunque el FCCum posee una finura similar al MK, parece comportarse de manera distinta al MK en este aspecto, y desde esta edad tan corta de curado ya posee fijaciones de cal positivas, es más, a 20°C de curado es la pasta que mayor fijación de cal presenta.
- A 5°C, la pasta con MK no obtiene porcentajes de fijación de cal positivos hasta los 14 días de curado. Y para todas las edades de curado dichos porcentajes siempre se ven superados por los obtenidos en las pastas con FCC (FCC y FCCum)
- A medida que aumenta la temperatura la fijación de cal por parte del MK es mayor a edades más tempranas, así, para los 15°C, a los 14 días de curado la pasta con MK ya obtiene porcentajes de cal superiores a la pasta que contiene al FCC.
- Cuando ya se alcanzan los 20°C, la pasta con FCC únicamente logra superar a la de MK en porcentaje de cal fijada a 3 días de curado; para el resto de edades de curado, las pastas con FCCum y MK obtienen porcentajes de fijación de cal muy similares entre sí y a su vez superiores a la pasta con FCC.
- Una conclusión general, que resume a todas las expuestas anteriormente es que, el FCC fija porcentajes de cal superiores a edades de curado cortas (3 días) y no se ve tan influenciado por la temperatura de curado como le sucede al MK. El FCCum aunque es un material de finura similar al MK, no se comporta como él, ya que a bajas temperaturas no obtiene porcentajes de fijación de cal negativos, pero también es cierto que esta finura puede influir en el hecho de obtener mejores resultados que el FCC. Para la temperatura más baja de curado estudiado queda claro que el uso de FCC aporta mejores porcentajes de fijación de cal que el MK.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: EFECTO DE LA TEMPERATURA

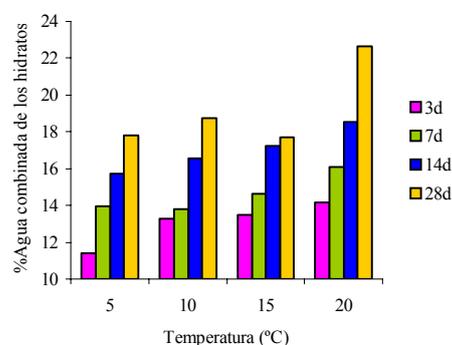
En este caso también se analizaron los porcentajes de agua combinada de los hidratos de la pasta control y de las pastas con puzolanas para todas las pastas analizadas. Los datos se muestran en la tabla G6 y a continuación se muestra su representación gráfica en la figura G6 para cada una de las pastas incluyendo el control.

Tª	5°C				10°C			
t (días)	3	7	14	28	3	7	14	28
Control	11,56	14,31	15,78	16,72	13,41	13,85	15,10	16,48
FCC	11,43	13,98	15,72	17,81	13,28	13,78	16,56	18,75
FCCum	11,23	13,95	15,20	17,92	-	-	-	-
MK	11,14	13,30	15,32	18,71	12,73	14,31	18,88	18,36
Tª	15°C				20°C			
t (días)	3	7	14	28	3	7	14	28
Control	13,25	15,41	15,50	16,88	13,67	16,07	16,92	17,69
FCC	13,50	14,64	17,21	17,69	14,16	16,08	18,55	22,66
FCCum	-	-	-	-	13,70	17,00	16,80	21,30
MK	13,18	14,14	16,85	17,97	13,81	16,61	19,67	20,36

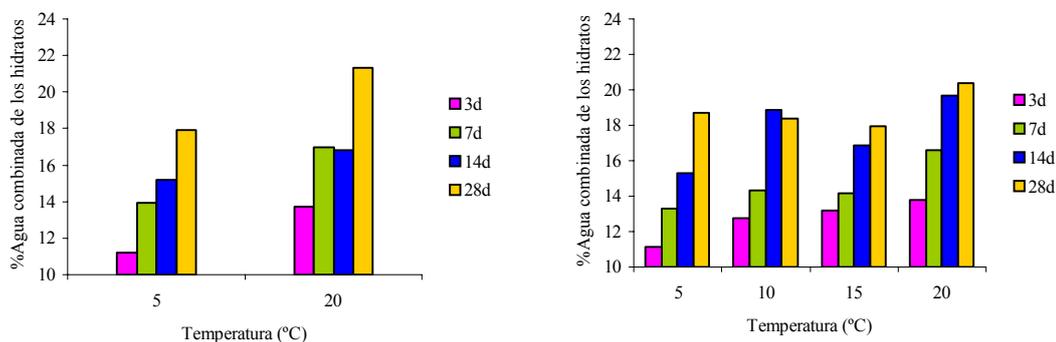
Tabla G6. Porcentajes de agua combinada de los hidratos de las pastas de cemento con catalizador.



a) Control



b) FCC



c) FCCum

d) MK

Figura G6. Gráficas del porcentaje de agua combinada de los hidratos de las pastas control y pastas con sustitución de un 15% de cemento por FCC, FCCum y MK.

Del análisis del porcentaje de agua combinada de los hidratos concluimos que:

- Como era de esperar, a medida que aumenta la temperatura y la edad de curado, los porcentajes de agua combinada de los hidratos aumenta. Las dos temperaturas intermedias (10 y 15°C) muestran ambas un porcentaje de agua combinada de los hidratos muy similar entre ellas para todas las pastas.
- Las pastas con MK obtienen mejores porcentajes de agua combinada de los hidratos para pastas curadas a alta temperatura y edades mayores de curado (14 y 28 días). Y en cambio, las pastas con FCC (FCC y FCCum) presentan mayor cantidad de agua combinada con respecto a la pasta con MK, para edades cortas y temperaturas bajas de curado.
- Los datos de agua combinada de los hidratos corroboran lo anteriormente comentado sobre la reactividad de las puzolanas, a las distintas edades y temperaturas de curado.

## 4.2. Estudio de resistencias mecánicas.

Una vez realizado el apartado de análisis termogravimétrico, se decidió realizar un estudio sobre resistencias mecánicas para analizar el comportamiento que tenían las pastas y morteros frente a la temperatura de curado.

Se estudió la resistencia en pastas de cemento que contenían como puzolanas al MK y al FCC, para las temperaturas de curado de 5°C y 20°C. Después se procedió a realizar un estudio sobre morteros tanto de cal como de cemento y además también se incluyó como puzolana a estudiar al HS. Se incluye en este apartado al humo de sílice (HS) ya que esta puzolana es la que actualmente, junto con la ceniza volante (CV), se utiliza en morteros y hormigones de forma normalizada.

### 4.2.1. Pastas de cemento.

Se procedió a realizar probetas de pasta de tamaño 1x1x6 cm que se ensayaron a compresión para distintas edades de curado; en nuestro caso a 3, 7, 14 y 28 días, siguiendo el método expuesto en el apartado de procedimiento experimental. Como se ha comentado anteriormente, las temperaturas de curado escogidas fueron 5 y 20°C, se analiza estas dos condiciones por que son las temperaturas extremas del estudio de análisis termogravimétrico.

El porcentaje escogido para sustituir cemento por las puzolanas fue un 15% y la relación agua/binder fue 0,5, en este caso se empleó un cemento CEM I-52,5 R.

En la tabla G7 se muestra los valores obtenidos de resistencias a compresión, de las probetas de pasta ensayadas para las distintas edades de curado y las temperaturas de 5 y 20°C.

T <sup>a</sup> (°C)	5°C				20°C			
t (días)	3	7	14	28	3	7	14	28
<b>Control</b>	13,01	20,67	34,89	41,61	36,85	39,41	44,50	53,63
<b>FCC</b>	11,18	20,02	38,27	47,26	34,56	41,50	56,15	64,45
<b>MK</b>	15,18	24,45	40,25	52,75	35,91	45,70	58,03	65,86

Tabla G7. Valores de resistencia a compresión (MPa) de las pastas control y con puzolanas.

Los datos anteriores se han representado en las figura G7 para observar la tendencia temporal de las pastas control y con puzolanas a las dos temperaturas de curado estudiadas.

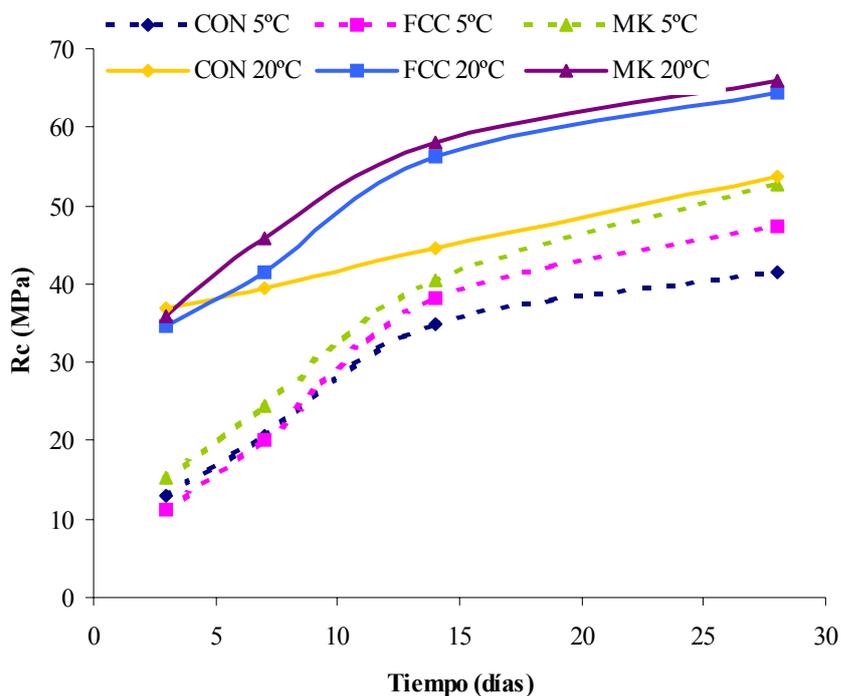


Figura G7. Representación gráfica de la evolución de la resistencia a compresión de la pasta control y con puzolanas en función del tiempo a 5°C y 20°C.

Tras observar los datos y las gráficas de resistencia a compresión de las pastas estudiadas se concluye que:

- Como era previsible, las resistencias a compresión de las pastas curadas a baja temperatura son inferiores a las curadas a 20°C para todas las edades de curado. La pasta con MK curada a 5°C a la edad de curado de 28 días casi alcanza el valor de la pasta control curada a 20°C.
- Las pastas con MK son las que consiguen siempre mayores resistencias para todas las edades ensayadas y en las dos temperaturas de curado escogidas, excepto para los 3 días y 20°C de curado, donde la pasta control supera ligeramente el valor de la pasta con MK.

- No existe correlación entre los valores de cal fijada y de la resistencia a compresión para las pastas de cemento. En este caso a 5°C, el efecto partícula del MK, proporciona mayores resistencias a tiempos cortos que el FCC, probablemente debido a su menor tamaño de partícula y a su mejor actuación como microfiller. Este efecto mantiene sus resistencias, a pesar de que químicamente el porcentaje de cal fijada sea menor en las pastas con MK.
- A 20°C si parece observarse una correlación entre cal fijada y resistencia mecánica.
- Las tendencias seguidas por las pastas en ambas temperaturas de curado son muy similares, si bien hay que indicar que a los 20°C y a partir de los 7 días de curado las pastas con puzolanas se separan más del comportamiento de la curva control.
- Es importante destacar el hecho de que el FCC permite, a 5°C y a tiempos cortos (3-7 días), obtener prácticamente la misma resistencia a compresión que el control, mejorando notablemente las prestaciones mecánicas a periodos más largos de curado (14-28 días).

Como ya se ha realizado anteriormente en otros apartados de la tesis, a continuación se calculará el porcentaje de ganancia de resistencia, así conoceremos la aportación que tiene cada una de las puzolanas en la mejora de la resistencia, respecto a la pasta con cemento solo. En la tabla G8 se muestran los datos de ganancia de resistencias calculados para las pastas con FCC y MK.

Tª(°C)	5°C				20°C			
t (días)	3	7	14	28	3	7	14	28
FCC	1,14	13,95	29,09	33,62	10,34	23,44	48,45	34,80
MK	37,32	38,99	35,72	49,17	14,68	36,42	53,42	44,47

Tabla G8. Datos de los porcentajes de ganancia de resistencia para las pastas con MK y FCC para los 5 y 20 ° C de curado.

Para observar la evolución temporal del porcentaje de ganancia de resistencia, a continuación en la figura G8 se representan los valores de ganancia de resistencia frente al tiempo para las dos temperaturas de curado.

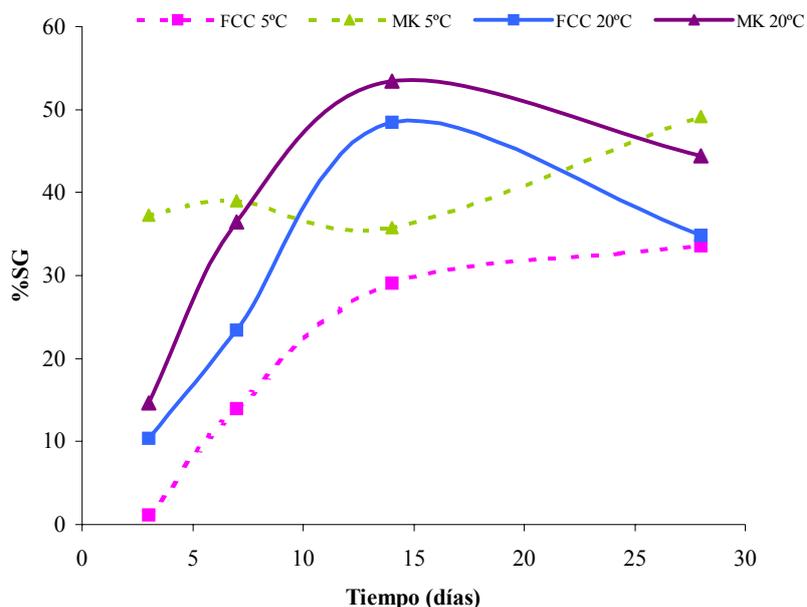


Figura G8. Representación del porcentaje de ganancia de resistencia a compresión de las pastas con catalizador frente el tiempo de curado para las temperaturas de 5 y 20°C.

Las conclusiones que se extraen sobre el porcentaje de ganancia de resistencia son que:

- Para la temperatura de curado de 5°C, la pasta con MK obtiene porcentajes de ganancia de resistencia muy superiores al FCC sobre todo en las primeras edades de curado (3 y 7 días), a los 14 días la diferencia entre ambas pastas es menor y a los 28 días vuelve a aumentar ligeramente. A los 28 días de curado ambas pastas han conseguido superar el 30% de ganancia de resistencia.
- Las diferencias en los porcentajes de ganancia de resistencia entre las pastas de FCC y MK no son tan grandes para la temperatura de curado de 20°C. Para esta temperatura, ambas pastas alcanzan el mayor porcentaje a los 14 días de curado y luego disminuyen ligeramente a los 28 días.

- La pasta con FCC se ve afectada por la temperatura sobre todo a los tres días de curado, a partir de esta edad de curado va aumentando progresivamente su ganancia de resistencia. El MK obtiene porcentajes muy similares entre sí para todas las edades de curado en esta temperatura baja.

#### 4.2.2. Morteros.

Al igual que ha sucedido en el estudio de pastas por termogravimetría, en este apartado se realizarán morteros para evaluar las resistencias mecánicas tanto de cal como de cemento. En este apartado, además del MK y el FCC se decidió incluir en el estudio al HS, por tratarse de una puzolana muy utilizada en la industria del hormigón.

Se decidió realizar los ensayos a las dos temperaturas extremas, es decir, 5 y 20°C. Esto se realizó para los morteros de cemento, en los de cal la temperatura inferior se fijó en 10°C, porque los morteros a 5°C no alcanzaban resistencias mínimas para ser ensayados a las edades de curado escogidas.

##### 4.2.2.1. Morteros de cal.

Se decidió realizar morteros con una relación cal/puzolana 1:2 y una relación agua/binder de 0,6. La relación árido/material conglomerante escogida fue de 2,5:1, y las temperaturas de curado 10 y 20°C.

Previamente a su amasado, los materiales (agua, árido, puzolanas y la cal) se mantuvieron a la temperatura del ensayo y a continuación se amasaron los morteros de cal según el procedimiento explicado en el apartado 2.10. En el caso del curado a 10°C se guardaron las probetas en un arcón refrigerado a una temperatura de  $10 \pm 2^\circ\text{C}$  y los de 20°C se guardaron en la cámara húmeda hasta la edad de ensayo.

El plastificante utilizado fue el Sika Viscocrete y las dosificaciones utilizadas fueron las expresadas en la tabla G9:

Mortero	m cal (g)	m puz (g)	m árido (g)	m H <sub>2</sub> O (g)	m plastf (g)
<b>FCC</b>	180	360	1350	324	6,0
<b>MK</b>	180	360	1350	324	9,2
<b>HS</b>	180	360	1350	324	9,6

Tabla G9. Dosificaciones de los morteros de cal con las puzolanas.

Las edades de curado escogidas para ensayar los morteros a flexotracción y compresión fueron de 7, 14 y 28 días. No se ensayan a edades de curado anteriores porque como la temperatura afecta al endurecimiento, el ensayar los morteros a estas edades cortas se obtendría resistencias mecánicas demasiado pequeñas y se cometería un elevado error en la medida.

A continuación en las tablas G10 y G11 se muestran los valores de las resistencias a flexotracción y a compresión de los morteros de cal para cada una de las edades de curado ensayadas:

<b>T<sup>a</sup> (°C)</b>	<b>10°C</b>			<b>20°C</b>		
<b>t (días)</b>	<b>7</b>	<b>14</b>	<b>28</b>	<b>7</b>	<b>14</b>	<b>28</b>
<b>FCC</b>	0,054	0,612	0,957	2,16	2,65	3,45
<b>MK</b>	0,048	0,028	0,348	0,98	3,04	3,19
<b>HS</b>	0,017	0,170	0,467	1,83	2,27	2,86

Tabla G10. Datos de resistencia a flexotracción (MPa) de los morteros de cal con las puzolanas curados a 10 y 20°C.

<b>T<sup>a</sup> (°C)</b>	<b>10°C</b>			<b>20°C</b>		
<b>t (días)</b>	<b>7</b>	<b>14</b>	<b>28</b>	<b>7</b>	<b>14</b>	<b>28</b>
<b>FCC</b>	1,54	2,76	4,78	9,95	14,89	17,24
<b>MK</b>	0,66	1,24	2,71	5,41	15,29	17,34
<b>HS</b>	0,63	2,02	4,95	11,95	13,33	14,89

Tabla G11. Datos de resistencia a compresión (MPa) de los morteros de cal con puzolanas curados a 10 y 20°C.

Como se puede observar para los morteros de cal a 10°C, los valores obtenidos en las resistencias mecánicas han sido muy bajos. Esto se debe a que la temperatura de curado es demasiado baja para alcanzar mayores desarrollos de la reacción puzolánica.

A los 20°C las resistencias aumentan mucho respecto a las obtenidas a los 10°C. Esto demuestra que la temperatura es un parámetro que juega un gran papel en la obtención de buenas resistencias mecánicas en este tipo de sistemas.

A continuación y para comparar mejor los datos obtenidos, en las figuras G9 y G10 se muestran las representaciones gráficas de los valores de resistencia a flexotracción y a compresión para las diferentes edades de curado. En la misma gráfica se muestran las dos temperaturas de curado, a cada puzolana se le acompaña del número 10 o 20 para indicar la temperatura de curado.

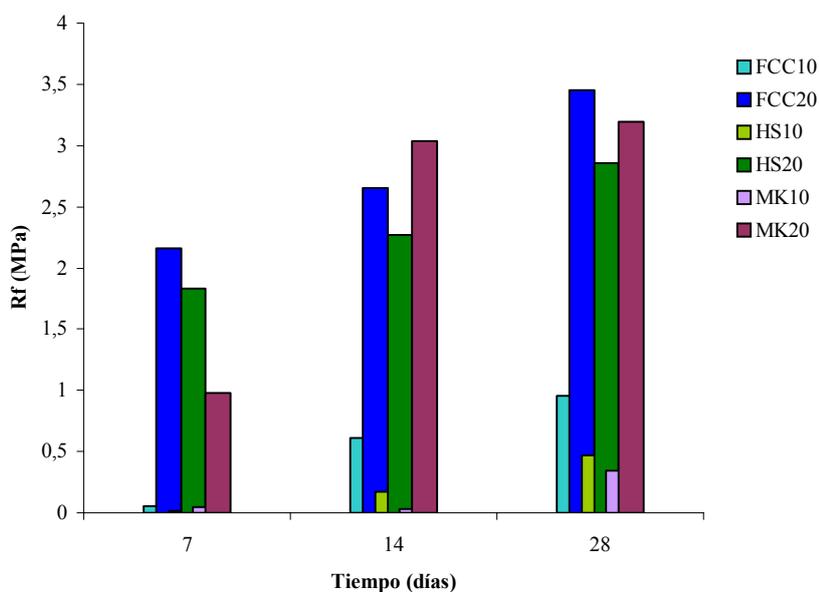


Figura G9. Representación gráfica de los valores de resistencia a flexotracción (MPa) de los morteros de cal en función del tiempo de curado.

Varias son las conclusiones que se pueden extraer de las gráficas de flexotracción:

- El FCC es el que mejores resistencias obtiene para todas las edades de curado en ambas temperaturas, excepto para los 14 días y 20°C de curado donde es superado por el MK.
- Los valores a 7 días de curado para la temperatura de 20°C son superiores a los obtenidos a los 28 días para la temperatura de 10°C. Es decir, la temperatura de 10°C retrasa mucho el endurecimiento de los morteros de cal.
- A 20°C el MK a partir de los 14 días obtiene mejores valores de resistencia a flexotracción que el HS. Esto no sucedía a los 10°C, donde únicamente a 7 días el MK obtenía mejor resistencia que el HS.

- Podríamos concluir que el FCC es la puzolana de las tres estudiadas que sería más adecuada para obtener mejores resistencias a flexotracción en ambas temperaturas de curado.

La gráfica de resistencia a compresión se muestra a continuación en la figura G10. Del estudio de las resistencias a compresión concluimos que:

- Como ya ocurrió para la resistencia a flexotracción, los valores de resistencia a compresión a los 7 días y 20°C de curado, son muy superiores a los valores obtenidos para los 28 días y 10°C.
- El FCC es el que mejores valores de resistencia a compresión obtiene para los 10°C, excepto para los 28 días de curado donde el HS obtiene una resistencia similar.
- El MK y el FCC obtienen resistencias a compresión parecidas a 14 y 28 días para 20°C. Sin embargo, a tiempos más cortos (7 días), el mortero de FCC ofrece mayores prestaciones.

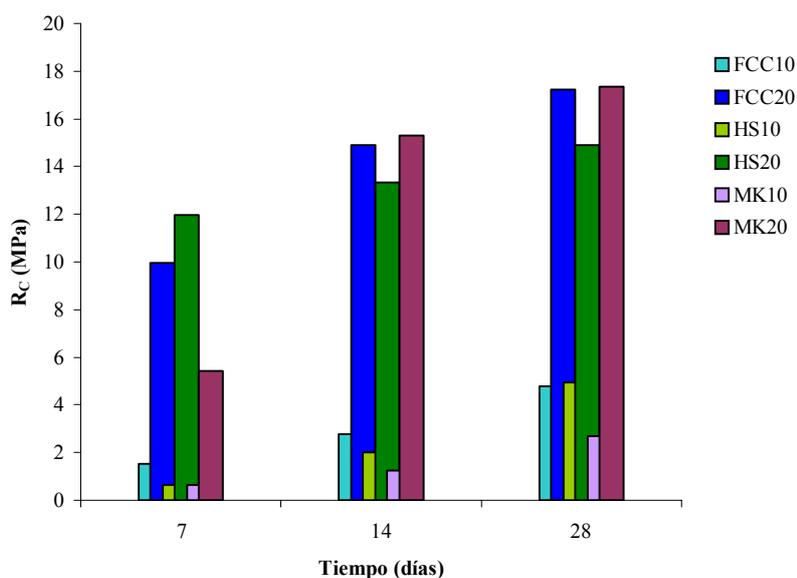


Figura G10. Representación gráfica de los valores de resistencia a compresión (MPa) de los morteros de cal en función del tiempo de curado.

Del estudio de resistencias mecánicas a bajas temperaturas en morteros de cal, queda demostrado que la temperatura afecta de manera muy directa en las resistencias mecánicas de estos morteros. Sobre todo para el caso del MK donde las diferencias entre ambas temperaturas esta mucho más marcada.

Los datos de resistencia están relacionados con los datos de porcentaje de cal fijada, donde ya se observó que la fijación de cal en pastas cal/puzolana 1:2 cuando se utilizaba FCC era superior que la pasta con MK, en las pastas curadas a 10°C.

Como en el caso de los morteros de cal, no resulta tan importante el efecto partícula, el mayor o menor avance de la reacción puzolánica es el factor determinante para conseguir mejores resistencias mecánicas. Y como se puede comprobar los morteros con FCC son mejores a baja temperatura.

#### **4.2.2.2. Morteros de cemento.**

Para los morteros de cemento se decidió realizar mezclas con sustitución de cemento y con sustitución de árido por las distintas puzolanas. En el caso del FCC, ya se observó en otro apartado anterior de la presente tesis como la sustitución de árido por FCC daba resultados muy beneficiosos; así en el presente capítulo se comprobará si las demás puzolanas estudiadas obtienen también valores positivos y se analizará cómo afecta la temperatura a estos tipos de morteros con puzolanas.

##### **4.2.2.2.1. Morteros con sustitución de cemento.**

Estos morteros se preparan por sustitución de un 15% cemento por cada una de las puzolanas utilizadas (HS, MK y FCC) y por filler calizo (clinkerita). La clinkerita (CA) es un filler calizo que se utiliza para comparar y estudiar la influencia del efecto partícula en la mejora de resistencias mecánicas.

Las temperaturas de curado escogidas fueron de 5°C y 20°C, y los tiempos de curado escogidos fueron 24 y 48 horas, 7 y 28 días. Se realizaron morteros con una relación agua/ binder de 0,5.

La dosificación de los morteros realizados se muestra a continuación en la tabla G12.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: EFECTO DE LA TEMPERATURA

	m cem (g)	m ad (g)	m árido (g)	m H <sub>2</sub> O (g)	m plastf (g)
<b>Control</b>	450,0	—	1350	225	—
<b>FCC</b>	382,5	67,5	1350	225	—
<b>MK</b>	382,5	67,5	1350	225	—
<b>HS</b>	382,5	67,5	1350	225	1,5
<b>CA</b>	382,5	67,5	1350	225	—

Tabla G12. Dosificación de los morteros control y morteros sustitución de cemento.

Adicionalmente en el caso de los morteros curados a 5°C, se decidió fabricar unos morteros con un acelerante comercial denominado SikaRapid (SKR), para analizar la influencia de este tipo de acelerantes en el fraguado a bajas temperaturas. Se observó su influencia en los morteros control (con+A) y con FCC (FCC+A) únicamente. Se añadió acelerante en un 2% respecto al peso de material cementante.

A continuación en las tablas G13 y G14 se muestran los datos de resistencia a flexotracción y a compresión de los morteros.

t (días)	5°C				20°C			
	1	2	7	28	1	2	7	28
<b>Control</b>	1,11	2,65	3,76	6,04	4,99	5,94	7,58	8,02
<b>Con+ A</b>	1,41	4,94	5,81	7,79	—	—	—	—
<b>FCC</b>	0,93	2,74	4,58	6,48	3,15	5,05	7,05	9,01
<b>FCC+A</b>	2,50	3,35	5,89	6,76	—	—	—	—
<b>HS</b>	0,56	2,29	3,29	5,37	4,08	4,98	6,66	8,04
<b>MK</b>	1,22	3,36	4,26	7,02	4,51	5,44	7,69	9,64
<b>CA</b>	0,71	1,68	3,37	5,18	3,47	4,90	6,45	7,71

Tabla G13. Datos de resistencia a flexotracción (MPa) de los morteros de sustitución y control a 5 y 20°C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: EFECTO DE LA TEMPERATURA

t (días)	5°C				20°C			
	1	2	7	28	1	2	7	28
<b>Control</b>	3,53	12,55	22,98	43,46	18,93	28,54	39,02	51,96
<b>Con+ A</b>	6,53	18,37	34,53	47,62				
<b>FCC</b>	3,61	12,89	25,02	44,12	14,12	23,09	36,16	64,52
<b>FCC+A</b>	8,08	17,78	35,63	46,34				
<b>HS</b>	2,57	12,46	27,91	34,98	15,94	23,1	38,07	59,54
<b>MK</b>	5,20	17,34	30,29	40,75	19,38	24,86	39,28	62,60
<b>CA</b>	3,00	10,17	18,36	37,16	16,04	22,96	32,46	49,43

Tabla G14. Datos de resistencia a compresión (MPa) de los morteros de sustitución y control a 5 y 20°C.

Para visualizar y poder comparar mejor todos los valores obtenidos en las resistencias mecánicas, se muestran a continuación en las figura G11 y G12 las gráficas de resistencia a flexotracción para las temperaturas de 5 y 20°C respectivamente.

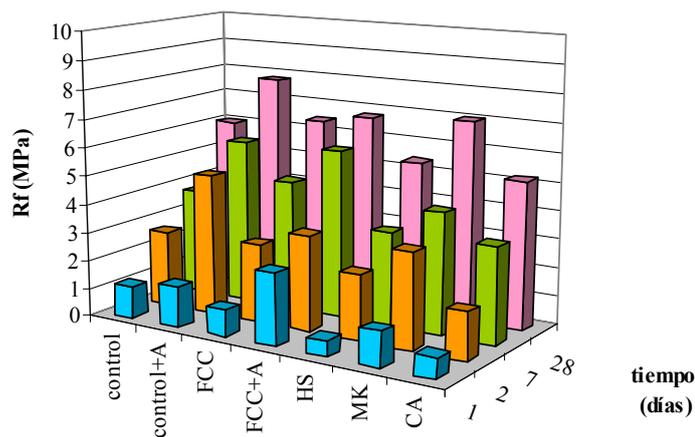


Figura G11. Resistencia a flexotracción frente al tiempo a 5°C.

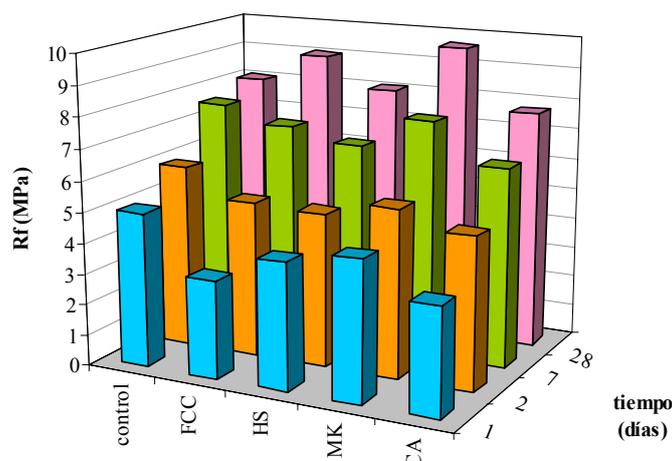


Figura G12. Resistencia a flexotracción frente al tiempo a 20°C.

Tras observar las gráficas a flexotracción a ambas temperaturas de curado se concluye que:

- Las diferencias entre los valores de resistencias a flexotracción para las dos temperaturas de curado escogidas son más acusadas para edades de curado cortas, sobre todo a 24 horas de curado, donde los valores de resistencia son muy bajos para 5°C.
- La adición del aditivo acelerante en los morteros control y con FCC tiene un efecto positivo sobre la resistencia a flexotracción. Así, para todas las edades de curado ensayadas, los morteros que contenían al acelerante daban valores superiores de resistencia tanto en el mortero con solo cemento como con en el que contenía FCC.
- A 5°C, los morteros que contienen MK obtienen para todas las edades de curado valores de resistencia superiores al control; esto mismo sucede cuando se utiliza el FCC excepto para la edad de curado de 24 horas donde obtiene un valor ligeramente inferior al control. El HS y CA no logran en ninguna de las edades de curado superar el valor de resistencia obtenido por el control. Los morteros con MK siempre tienen valores de resistencias a flexotracción superiores al resto de morteros con sustitución y sin acelerante para todas las edades de curado excepto a los 7 días de curado donde el mortero con FCC le supera. El MK tiene una gran aportación del efecto partícula en la mejora de resistencias mecánicas, ya que como se ha comentado

anteriormente se trata de un material muy fino que acelera la hidratación del cemento, y con un efecto microfiller excelente.

- A 20°C, en cambio, no es hasta los 7 días de curado donde encontramos un mortero con puzolana que supere el valor del control, y es el mortero que contiene al MK. Para los 28 días de curado todas las puzolanas consiguen superar el valor de resistencia obtenido por el control, aunque el HS lo supera ligeramente. Los morteros con MK siempre tienen valores de resistencias a flexotracción superiores al resto de morteros con sustitución para todas las edades de curado.
- Para las dos temperaturas de curado se ha demostrado que las puzolanas silicoaluminosas (MK y FCC) obtienen mejores resultados que el HS, que se trata de una puzolana con alto contenido en sílice reactiva.

A continuación en las figuras G13 y G14 se muestran las gráficas de resistencia a compresión frente al tiempo para las edades de curado de 5 y 20°C respectivamente.

Del estudio de las gráficas a compresión se concluye que:

- Como sucedía para la resistencia a flexotracción los valores de la resistencia a compresión de los morteros a 5°C y 24 horas de curado resultan ser muy bajos. A medida que aumenta la edad de curado se van recuperando los valores de las resistencias, para llegar a alcanzar valores en torno a los 43-47 MPa a los 28 días de curado.
- A 5°C, los morteros que contienen acelerante consiguen para todas las edades de curado valores de resistencias a compresión superiores a sus respectivos controles, lo que demuestra que el acelerante mejora tanto la resistencia a flexotracción como a compresión.
- Los morteros con MK y FCC a 5°C tienen valores de resistencia a compresión superiores al control para todas las edades de curado, excepto el mortero con MK a 28 días de curado cuyo valor de resistencia es ligeramente inferior al control. Los morteros con CA obtienen siempre valores de resistencias inferiores al control, esto mismo sucede para los mortero con HS que solo consiguen superar al control para la edad de curado de 7 días.

- A 20°C la situación es distinta, los morteros con HS y FCC consiguen superar al control únicamente a 28 días de curado, y el MK obtiene mejores valores de resistencia que el control, para todas las edades de curado excepto para las 48 horas de curado. Los morteros con CA como ocurría para los 5°C no consiguen superar los valores del control en ninguna de las edades estudiadas.
- Como ya ocurría en la resistencia a flexotracción, las puzolanas silicoaluminosas tienen un mejor comportamiento que el HS.

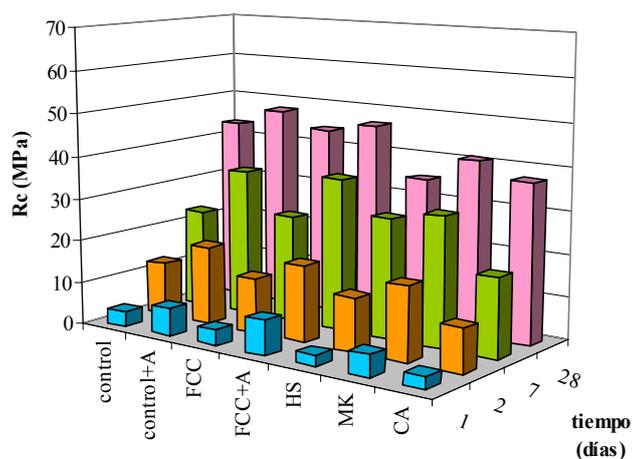


Figura G13. Resistencia a compresión (MPa) frente al tiempo a 5°C.

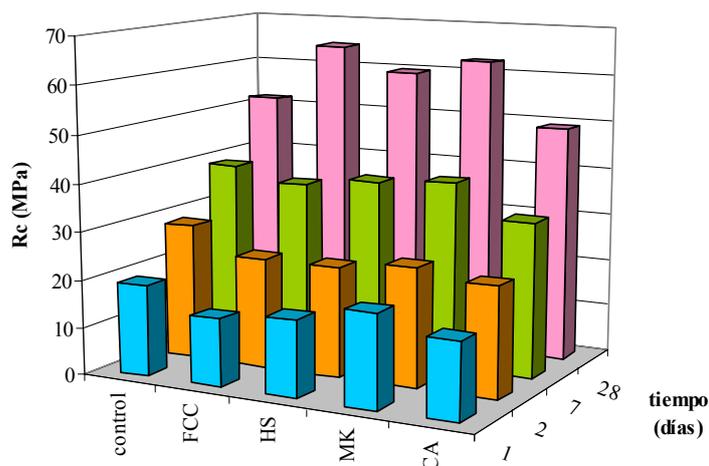


Figura G14. Resistencia a compresión (MPa) frente al tiempo a 20°C.

Anteriormente hemos comentado los valores de resistencias a flexotracción y a compresión de los morteros con sustitución de cemento y hemos dado toda una serie de conclusiones según los datos de resistencias obtenidas. Pero hay que tener en cuenta que los morteros con sustitución presentan un 15% de cemento menos que los morteros control, por lo que a continuación, se presentarán los datos de ganancias de resistencias que se han obtenido mediante la aplicación de la ecuación (FE7) que ya se presentó en el capítulo 2.

Las tablas G15 se presenta los datos de ganancia de resistencia a compresión para las dos temperaturas de curado.

t (días)	5°C				20°C			
	1	2	7	28	1	2	7	28
FCC	20,37	20,90	28,04	19,44	-12,88	-4,82	9,04	46,08
FCC+A	45,58	66,75	82,32	25,45				
HS	-14,31	16,88	42,87	-5,28	-0,91	-4,78	14,81	34,80
MK	73,41	62,64	52,02	10,19	20,44	2,46	18,43	41,74
CA	-0,03	-4,66	-6,02	0,58	-0,36	-5,37	-2,11	11,92

Tabla G15. Porcentajes de ganancia de resistencia a compresión a los 5 y 20°C.

Para poder apreciar mejor la evolución con el tiempo de cada uno de los morteros, a continuación en las figuras G15 y G16 se representan los porcentajes de ganancia de resistencia a compresión para los morteros a 5 y 20°C.

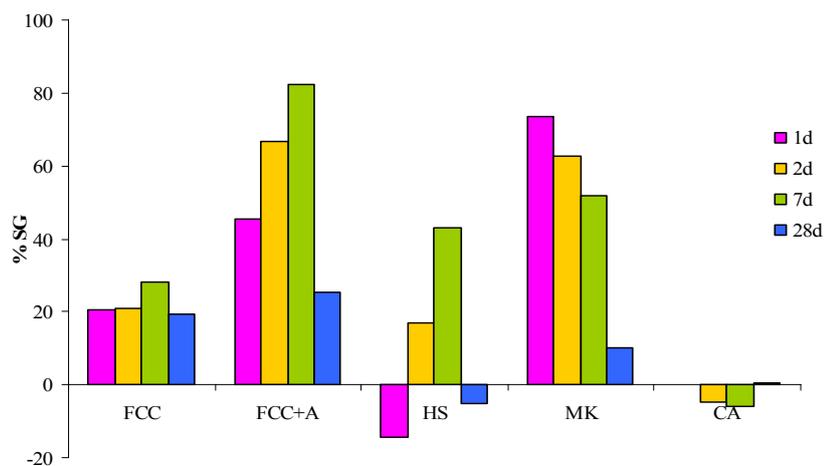


Figura G15. Porcentaje de ganancia de resistencia a compresión frente al tiempo a 5°C.

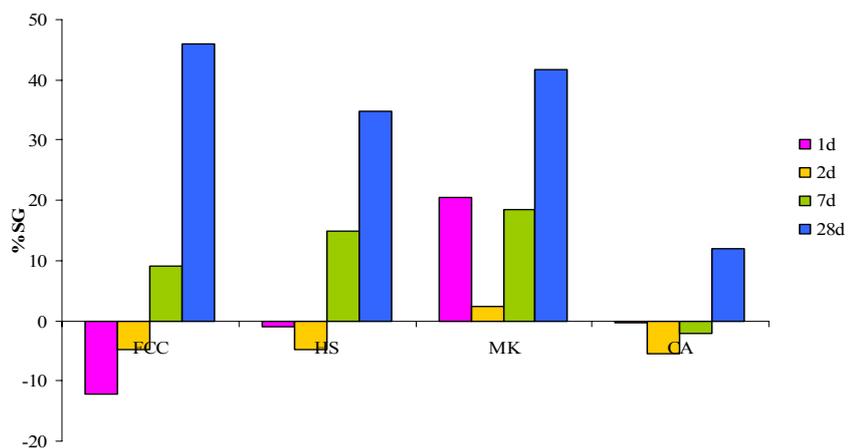


Figura G16. Porcentaje de ganancia de resistencia a compresión frente al tiempo a 20°C

Las conclusiones que se extraen de las gráficas de ganancia de resistencia a compresión son las siguientes:

- Los morteros de MK a 5°C obtienen siempre valores de ganancia de resistencia positivos, pero a medida que aumenta el tiempo de curado los valores son cada vez relativamente más pequeños. Así partiendo de un 73,4% de ganancia de resistencia que obtenía a las 24 horas de curado se llega a apenas un 10,2% de ganancia de resistencia a los 28 días de curado. Este comportamiento no se repite a los 20°C, donde se obtiene porcentajes en torno al 20% para las 24 horas y 7 días, un 2,4 % a las 48 horas y un 41,7% a los 28 días de curado.
- Los morteros con FCC y sin acelerante a los 5°C, tienen para todas las edades de curado unos porcentajes de ganancia de resistencia a compresión muy similares, están todos en el intervalo 19,4-28,04%. Cuando se añade el acelerante se consigue que estos porcentajes de ganancia de resistencia se aumenten considerablemente, incluso obteniendo una ganancia del 45,58% para las 24 horas de curado. Queda demostrado que el acelerante también mejora las resistencias a compresión de los morteros que contienen estas adiciones puzolánicas y que la compatibilidad es perfecta.
- Los morteros con FCC a 20°C, obtienen valores de ganancia de resistencia positivos a partir de los 7 días de curado, obteniendo un 46,1% de ganancia de resistencia a los 28 días, valor más elevado de todos los morteros ensayados para esa edad de curado.
- El HS a los 5°C, tiene valores de ganancias de resistencias positivos para las 48 horas y 7 días de curado, este último dato además es muy alto (42,8%). Pero a los 28 días de curado el porcentaje de ganancia se vuelve negativo. En cambio a los 28 días y 20°C de curado el porcentaje de ganancia de resistencia es de un 34,8%. Para los 20°C los morteros de HS obtienen valores de ganancia de resistencia positivos para los 7 y 28 días de curado.

**4.2.2.2.2. Morteros con sustitución de árido.**

Como ya se ha comentado en otras ocasiones, los morteros con sustitución de árido mantienen constante la cantidad de cemento y sustituyen parte del árido por las puzolanas, de modo que se mantiene constante la relación a/c y se disminuye la a/mc. A continuación en la tabla G16 se muestra la dosificación de este tipo de morteros.

	m cem (g)	m puz (g)	m árido (g)	m H <sub>2</sub> O (g)	m plastf (g)
<b>Control</b>	450	—	1350	225	—
<b>FCC</b>	450	135	1215	225	3,0
<b>HS</b>	450	135	1215	225	3,4
<b>MK</b>	450	135	1215	225	3,0
<b>CA</b>	450	135	1215	225	—

Tabla G16. Dosificación de los morteros con sustitución de árido por puzolanas.

Al igual que sucedió en los morteros control y con FCC como parte de sustitución de cemento, en el mortero con adición de FCC y a 5°C también se le añadió el acelerante para analizar el efecto que tiene en este tipo de morteros. La dosificación fue de un 2% de acelerante por peso de cemento.

A continuación en las tablas G17 y G18 se muestran los valores de resistencias a flexotracción y a compresión para las dos temperaturas de curado escogidas.

t (días)	5°C				20°C			
	1	2	7	28	1	2	7	28
<b>Control</b>	1,11	2,65	3,76	6,04	4,99	5,94	7,58	8,02
<b>FCC</b>	1,75	5,11	7,84	6,35	4,39	6,40	8,72	9,16
<b>FCC+A</b>	1,27	5,26	8,18	6,50	—	—	—	—
<b>HS</b>	1,18	3,18	4,80	3,36	3,15	5,00	6,18	5,86
<b>MK</b>	1,63	5,07	5,59	8,65	5,48	6,08	9,62	9,72
<b>CA</b>	1,52	2,85	5,86	6,48	5,21	5,98	7,43	8,35

Tabla G17. Resistencia a flexotracción (MPa) de los morteros de adición y control a 5 y 20°C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: EFECTO DE LA TEMPERATURA

t (días)	5°C				20°C			
	1	2	7	28	1	2	7	28
<b>Control</b>	3,53	12,55	22,98	43,46	18,93	28,54	39,02	51,96
<b>FCC</b>	8,57	21,39	44,51	53,85	22,15	37,67	60,48	78,35
<b>FCC+A</b>	9,24	23,35	51,00	57,10	—	—	—	—
<b>HS</b>	6,29	21,11	39,56	48,21	19,01	29,03	45,60	60,60
<b>MK</b>	8,47	25,25	46,98	57,92	27,21	35,81	56,58	80,52
<b>CA</b>	5,11	16,58	37,59	51,50	24,49	32,89	41,73	60,07

Tabla G18. Resistencia a compresión (MPa) de los morteros adición y control a 5 y 20°C.

Para poder observar mejor la evolución de los morteros a través del tiempo y según la temperatura de curado, a continuación en las figuras G17 y G18 se muestran los gráficos de resistencias a flexotracción de los morteros a las temperaturas de 5 y 20°C respectivamente.

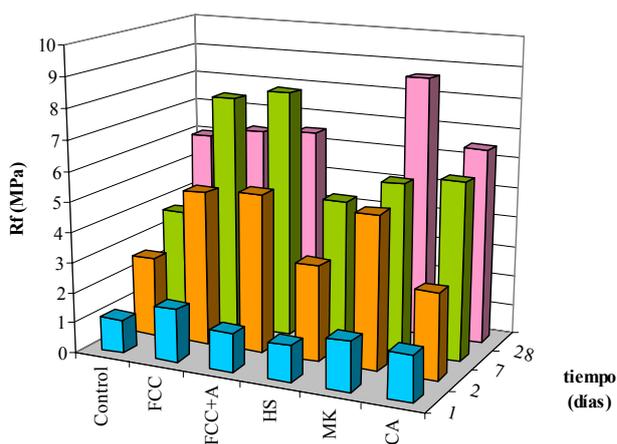


Figura G17. Resistencia a flexotracción (MPa) frente al tiempo para 5°C.

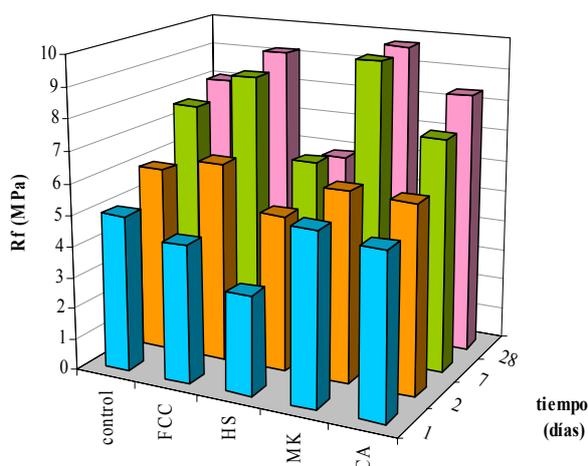


Figura G18. Resistencia a flexotracción (MPa) frente al tiempo para 20°C.

Las conclusiones que se extraen al observar las gráficas a flexotracción son las siguientes:

- Todas las adiciones dan valores de resistencias a flexotracción superiores al control para todos los morteros a 5°C, excepto el HS a 28 días de curado. En general los morteros con CA dan resistencias superiores al control sobre todo a 7 y 28 días de curado.
- En este caso, la adición del acelerante a flexión con adición de FCC, no produce un aumento de resistencia tan elevado como el que se consigue en los morteros con sustitución de cemento.
- En las primeras edades de curado a 5°C (24 y 48 horas) los morteros con MK y FCC obtienen valores de resistencia muy similares entre ellos, a los 7 días de curado el mortero con FCC obtiene un valor más alto incluso al de este mismo mortero a los 28 días de curado. Y para esta última edad es el mortero con MK el que obtiene el valor más alto de todos los morteros ensayados para esta temperatura de curado, alcanzando el valor de resistencia a flexotracción de 8,65 MPa.

- A 20°C el comportamiento de los morteros cambia respecto a lo observado a 5°C. Así, los morteros con HS no logran superar el valor del control para ninguna de las edades estudiadas. Los morteros con CA siempre obtienen valores de resistencia ligeramente superiores al control, excepto a los 7 días de curado que tiene una resistencia ligeramente inferior.
- Los morteros con FCC a 20°C presentan valores de resistencia a flexotracción que superan al control a partir de las 48 horas de curado y a partir de esta edad van obteniendo cada vez valores mayores llegando hasta los 9,2 MPa a los 28 días de curado. El MK desde las 24 horas de curado siempre tiene valores superiores al control y ligeramente superiores a los morteros con FCC, así a los 28 días de curado logra alcanzar 9,7 MPa de resistencia a flexotracción.
- Como ya sucedía en los morteros con sustitución de cemento, en los morteros adición o lo que es lo mismo con sustitución de árido, las puzolanas silicoaluminosas tienen un mejor comportamiento que el HS. La clinkerita tiene su beneficio gracias al efecto partícula que mejora la hidratación del cemento y hace que las resistencias sean ligeramente superiores al control, hecho éste que no se observaba en los morteros con sustitución de cemento.

Una vez comentadas las gráficas de flexotracción, a continuación en las figuras G19 y G20 se muestran las gráficas de resistencia a compresión para las temperaturas de 5 y 20°C respectivamente.

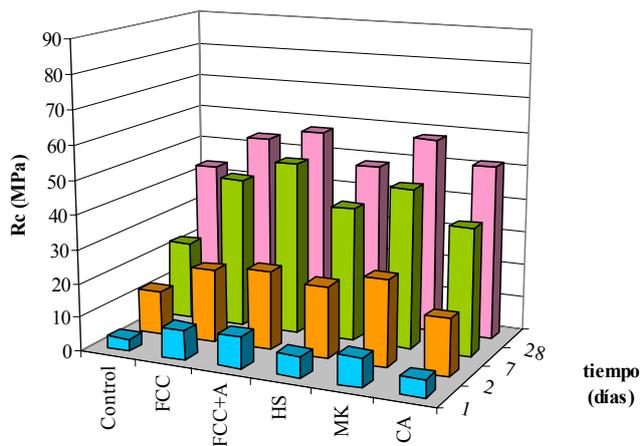


Figura G19. Resistencia a compresión frente al tiempo para 5°C.

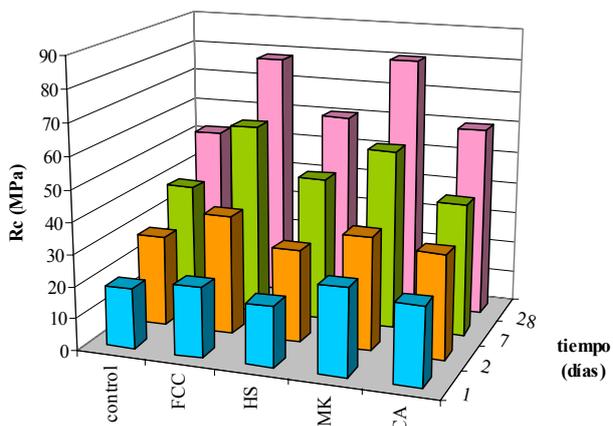


Figura G20. Resistencia a compresión frente al tiempo para 20°C.

Las conclusiones que se extraen del estudio de las gráficas de resistencias a compresión son:

- Todos los morteros con adiciones obtienen valores de resistencias a compresión superiores a los controles para todas las edades y en las dos temperaturas de curado ensayadas.

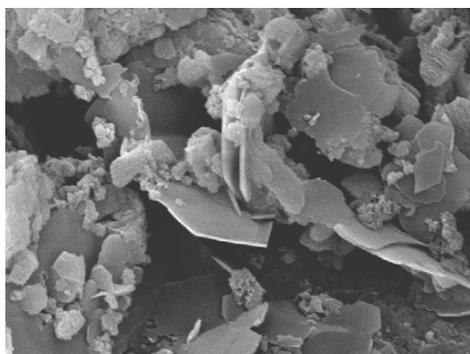
- A 5°C, el mortero con MK es el que mayores valores de resistencias obtiene, excepto para las 24 horas de curado donde el FCC obtiene un valor ligeramente superior al MK. En general, los valores de estas dos puzolanas siempre son muy similares y superiores al HS y CA.
- La adición del acelerante supone que las resistencias a compresión del mortero con FCC mejoren respecto al mortero con solo FCC, pero esta mejora no es tan importante como en los morteros sustitución.
- Para la temperatura de 20°C se obtiene un comportamiento similar al anteriormente citado. Los morteros con CA y HS obtienen valores muy similares entre ellos, lo que hace pensar que el HS está actuando fundamentalmente como un filler y no, como una puzolana activa.
- Los morteros de adición con FCC y MK obtienen valores de resistencias a compresión claramente superiores a los morteros control y similares entre sí. Para las 48 horas y 7 días de curado son los morteros con FCC los de mayor resistencia y para las otras dos edades son los morteros con MK los de mayor resistencia. En cualquier caso, resaltar que a los 28 días de curado los morteros con FCC y MK obtienen valores de resistencias a compresión cercanos a los 80 MPa.
- Tanto a 5°C como a 20°C, el efecto partícula del filler se pone de manifiesto, curiosamente a todas las edades de curado. Este hecho no fue observado en los morteros con sustitución de cemento, donde incluso su presencia tenía un efecto negativo. Es posible que al aumentar la cantidad de finos, la matriz quede más densificada y ello se vea reflejado en una mejora de resistencias mecánicas.

### 4.3. Estudio de la microestructura por microscopía electrónica.

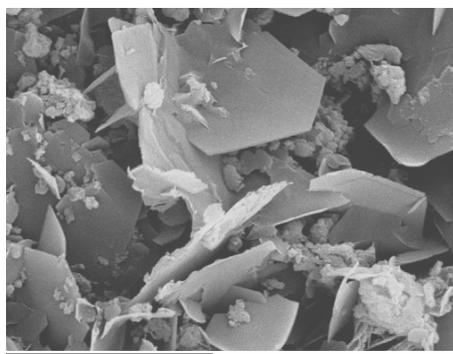
En este capítulo, además de los estudios de resistencias mecánicas y termogravimétricos, las pastas y morteros se analizaron por SEM, par intentar estudiar la microestructura de pastas y morteros.

#### 4.3.1. Estudio por microscopía electrónica en pastas de cal.

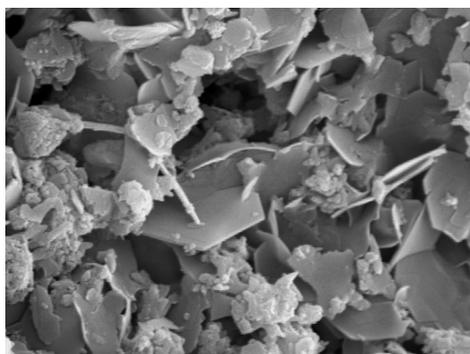
A continuación en la figura G21 se muestran las micrografías de las pastas cal/puzolana 1:2 en las diferentes temperaturas de curado. Todas las pastas tienen como edad de curado 28 días, para asegurar su completo endurecimiento. Se ha analizado la existencia de diferencias entre las temperaturas de curado y las puzolanas empleadas.



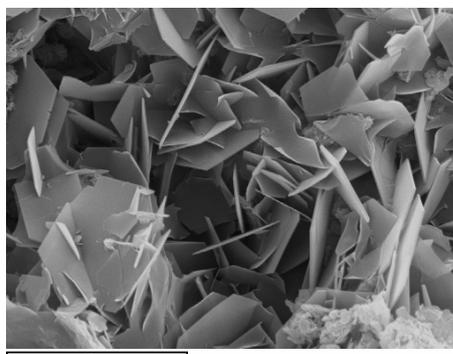
a) Cal/FCC 1:2 a 5°C



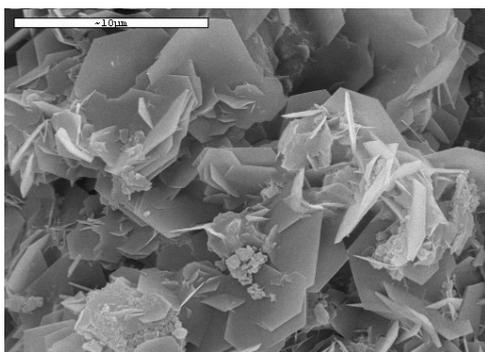
b) Cal/MK 1:2 a 5°C



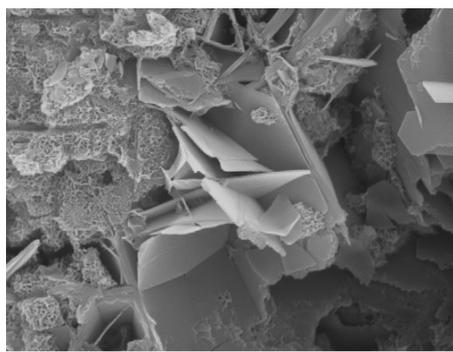
c) Cal/FCC 1:2 a 10°C



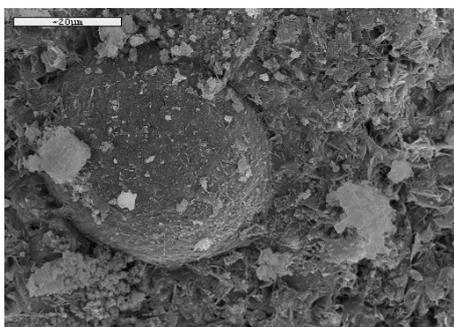
d) Cal/MK 1:2 a 10°C



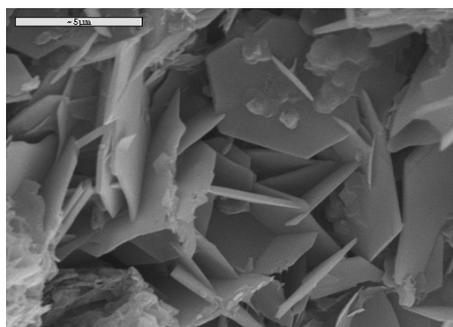
e) Cal/FCC 1:2 a 15°C



f) Cal/MK 1:2 a 15°C



g) Cal/FCC 1:2 a 20°C



h) Cal/MK 1:2 a 20°C

Figura G21. Micrografías de las pastas cal/puzolana 1:2 curadas a diferentes temperaturas.

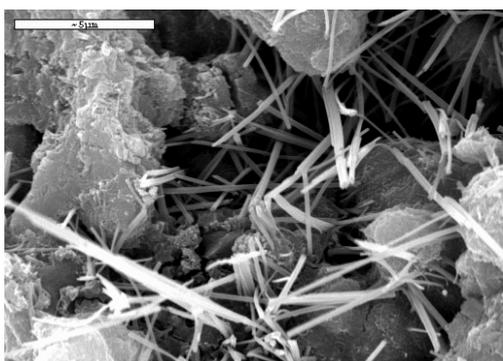
Varias son las observaciones que se pueden extraer al observar las micrografías:

- Como era de esperar, a menor temperatura de curado, disminuye es la velocidad de formación de productos de hidratación y más lenta transcurre la reacción. Esto queda demostrado observando las micrografías (a y b) de las pastas curadas a 5°C donde la presencia de pequeños aglomerados de cal sin reaccionar es mayor que para otras temperaturas de curado.
- A medida que aumenta la temperatura de curado se observan pastas más densas y con mayor número de productos de hidratación, como se observa claramente en las pastas curadas a 15°C (e y f).

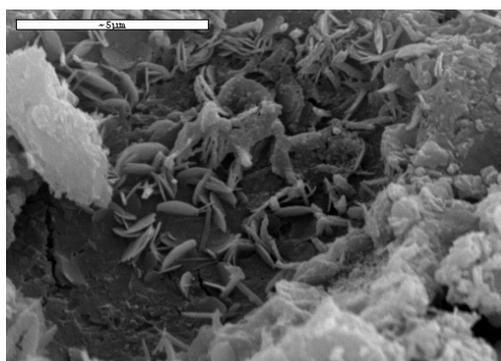
- La gelenita es el producto de hidratación que se reconoce en la mayoría de las micrografías, se trata los cristales hexagonales que aparecen en varias de las micrografías escogidas (a, b, d, e, f y h).
- También se observa la presencia de otros productos de hidratación sin forma cristalina (f), identificados como silicatos cálcicos hidratados.
- Algunas partículas del FCC original quedan en las pastas totalmente rodeadas de productos de hidratación (g).

#### 4.3.2. Estudio por microscopía electrónica en pastas de cemento.

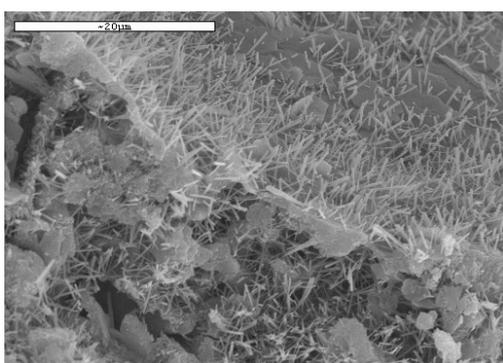
En el caso de las pastas de cemento también se estudiaron a la edad de curado de 28 días, y se mostrarán micrografías de la pasta control y las pastas con puzolanas para observar si existe diferencia en las pastas al añadir dichas puzolanas y como evolucionan todas ellas en en función de la temperatura de curado. En la figura G22 se muestran las micrografías de las pastas.



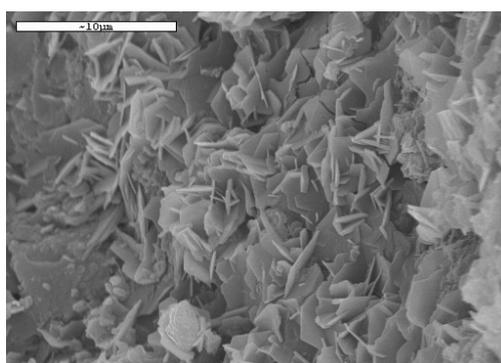
a) Control a 5°C



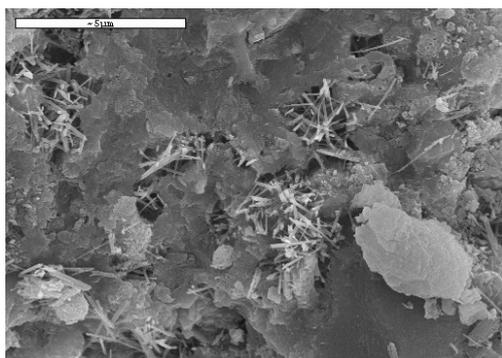
b) FCC a 5°C



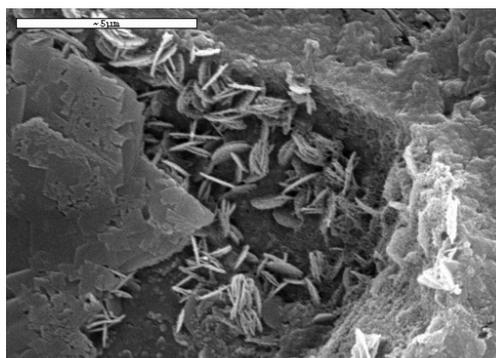
c) FCC a 10°C



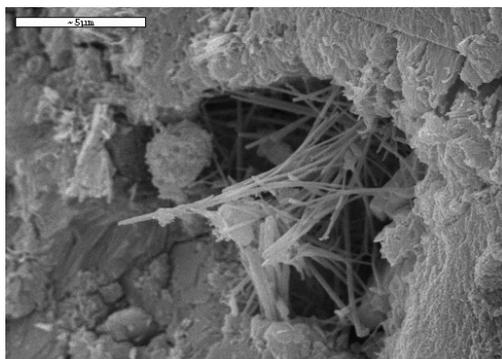
d) MK a 10°C



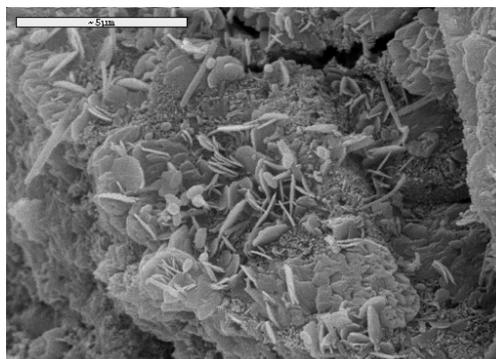
e) Control a 15°C



f) MK a 15°C



g) Control a 20°C



h) FCC a 20°C

Figura G22. Micrografías de las pastas control, y con sustitución de cemento por FCC y MK, para la edad de curado de 28 días.

A la vista de las micrografías podemos concluir que:

- La presencia de etringita es visible tanto en pastas con solo cemento (a, e, g), como en las pastas que incluyen al MK y al FCC (c). En este último caso la etringita aparece ocupando un hueco presente en la pasta.
- La mayor diferencia entre los productos de hidratación observada entre la pasta control y las pastas que contienen puzolanas, radica en la presencia mayor número de productos de hidratación en las pastas con puzolanas. Así la gellenita hidratada es visible en las pastas que contienen al MK y al FCC (b, d, f, h), para cualquier edad de curado, y en cambio, este producto de hidratación no se ha encontrado en la pasta control.

- Aparentemente, los cristales de gelenita son más pequeños en las pastas de cemento que en las pastas de cal.
- El grado de densificación de las pastas es mayor a medida que aumenta la temperatura de curado.

#### **4.4. Conclusiones sobre el efecto de la temperatura.**

Del estudio del efecto de la temperatura sobre pastas y morteros se pueden realizar toda una serie de conclusiones que a continuación se detallan a modo de resumen de todo el apartado:

- El FCC tiene un mejor comportamiento que el MK, tanto en pastas de cal como de cemento para edades de curado cortas. A medida que aumenta la edad de curado el MK va alcanzando e incluso superando los valores de fijación de cal alcanzados en las pastas con FCC.
- Las temperaturas bajas ralentizan los procesos de fijación de cal y el desarrollo de productos de hidratación de las pastas. Utilizando como puzolana al FCC se consiguen mejores resultados que con el MK para temperaturas bajas. Es a partir de 15°C cuando el MK comienza a presentarse como una puzolana más activa.
- El MK, debido a su menor tamaño, parece ejercer en las primeras edades de curado un efecto partícula; de ahí la obtención de porcentajes de fijación de cal negativos en las primeras edades de curado en las pastas de cemento. Al FCC también se le sometió a un proceso de ultramolienda para obtener un tamaño de partícula similar al del MK. En este caso, las muestras con FCCum no se comportan como las del MK y su actuación es más similar a la del FCC sin ultramolero, es decir, la molienda no es la única diferencia entre la utilización de FCC y MK, existe una diferencia en su actividad puzolánica.

- Al estudiar las resistencias mecánicas en pastas de cemento con MK y FCC, se observa que las pastas con MK consiguen en todas las edades de curado y para las dos temperaturas de curado estudiadas 5 y 20°C, mejores valores de resistencia a compresión que las pastas con FCC. Este dato sorprende porque en el estudio de fijación de cal, el FCC a edades de curado tempranas y bajas temperaturas fijaba mayor porcentaje de cal, y en cambio, obtiene menores resistencias. Una explicación que se puede buscar a este hecho es que el MK en las primeras edades de curado esté actuando como un filler muy activo que favorece la hidratación del cemento, y que dicho efecto partícula produzca una matriz más compacta, es decir, parece que el efecto partícula predomina sobre el efecto puzolánico a edades cortas de curado.
- Del estudio de resistencias en morteros de cal se concluye que el FCC es la puzolana que mejores valores de resistencia a flexotracción obtiene a 10 y 20°C. La resistencia a compresión del FCC es mayor que la de los otros morteros para la edad de curado de 10°C, pero a 20°C ya obtiene valores muy similares al MK. Lo que queda demostrado, es que los morteros con MK y el FCC, ambas puzolanas silicoaluminosas, obtienen mejores valores de resistencias mecánicas, que los morteros que contienen al HS como puzolana.
- Al estudiar morteros con sustitución de cemento por MK, FCC, HS y CA, se observa nuevamente como ya sucedió en el estudio de resistencias en pastas, que la mejor puzolana en ganancia de resistencias tanto a flexotracción como a compresión es el MK para todas las edades y temperaturas de curado estudiadas. El efecto partícula del filler calizo no se observa en este tipo de morteros en ninguna de las distintas temperaturas estudiadas.
- Cuando lo que se sustituye en los morteros de cemento es el árido, los resultados varían ligeramente de lo comentado anteriormente. En este caso, los valores de resistencia de los morteros con MK y FCC suelen ser muy semejantes entre sí y claramente superiores al control. Los morteros con CA obtienen valores de resistencia superiores a los obtenidos por el control, sobre todo a las primeras edades de curado, esto mismo le sucede al HS, que actúa en este caso, como un filler y no como una adición puzolánica.

#### 4.5. Bibliografía.

1. EHE. “*Instrucción de Hormigón Estructural*”. Ministerio de Fomento. 2002.
2. Metin Husem, Serhat Gozutok. “*The effects of low temperatura on the compressive strength of ordinary and high performance concrete*”. Construction and Building Materials, 19, 2005, 49-53.
3. C.S. Poon, Y.L. Wong and L. Lam. “*The influence of different curing conditions on the pore structure and related properties of fly-ash cement pastes and mortars*”. Construction and Building Materials, 11, 1997, 383-393.
4. J.K. Kim, Y.H. Moon, and S.H. Eo. “*Compressive strength development of concrete with different curing time and temperature*”. Cement and Concrete Research, 28, 1998, 1761-1773.
5. Anton K. Schindler. “*Effect of temperature on hydration of cementitious material*”. ACI Materials Journals, 101, 2004, 72-82.



## 5. Estudio del uso conjunto de puzolanas en pastas y morteros de cemento

---

## **5. Estudio del uso conjunto de puzolanas en pastas y morteros de cemento.**

El uso conjunto de puzolanas en morteros y hormigones, es cada vez una práctica más habitual. Entre las puzolanas más utilizadas en combinación con otras, se encuentra la ceniza volante. Esto se debe principalmente a que el uso de la ceniza volante mejora la trabajabilidad de los morteros y hormigones. Además esta puzolana también mejora las resistencias mecánicas a edades de curado prolongadas.

De acuerdo con algunos estudios [1-7] cuando una puzolana menos reactiva (CV) se emplea en una mezcla ternaria (puz1, puz2, cemento) con otra más activa (HS, MK, etc), existe un efecto sinérgico entre estas puzolanas; así se obtienen mejores resultados que cuando se utilizan las puzolanas por separado. El efecto positivo de la adición de la CV en un sistema ternario se explica porque existe un efecto físico donde la CV actúa como sitio de nucleación de los productos de hidratación, y el resultado de este efecto es una mayor cantidad de productos de hidratación, consecuentemente, un mayor consumo de portlandita, mayor actividad puzolánica y finalmente una mejora en las resistencias mecánicas. El efecto físico repercute en una mejora de la actividad puzolánica.

El uso de varias puzolanas cobra gran importancia en la fabricación de morteros y hormigones de alta resistencia. En los últimos años, este nuevo tipo de hormigón denominado de alta resistencia o altas prestaciones se está convirtiendo en un hormigón cada vez más utilizado [8-9]. Este tipo de hormigones usualmente utiliza superplastificantes, adiciones minerales, cemento y árido. Su gran ventaja radica en que, además de presentar excelentes resistencias mecánicas, presentan una muy buena durabilidad, mejorando el hormigón frente a procesos de ciclo hielo-deshielo, penetración de cloruros, ataque de sulfatos, etc [10-11].

Se han encontrado referencias al uso de mezclas ternarias en hormigones autocompactables; en este tipo de mezclas también se suele utilizar a la ceniza volante para conseguir que la trabajabilidad sea buena y no se vean afectadas las características y propiedades que caracterizan a este tipo de hormigones [12-13].

Por todo ello, se decidió estudiar el comportamiento del FCC en morteros con mezclas ternarias, utilizando como segunda puzolana a la ceniza volante (CV), para analizar si la mezcla de ambas puzolanas resultaba en efectos positivos sobre los morteros que las contenían. Se realizaron estudios termogravimétricos, de resistencias mecánicas y de microscopía electrónica, sobre pastas y morteros de dichas mezclas ternarias.

### 5.1. Análisis de fijación de cal por termogravimetría.

Como se ha venido realizando en otros apartados expuestos anteriormente, en este caso, también se preparan pastas de cemento con puzolanas, para calcular la fijación de cal que se obtiene en cada una de las pastas estudiadas.

Se realizó una pasta control, y dos pastas con puzolanas, una de ellas con una sustitución de un 30% de cemento por CV, y la otra con una sustitución de un 20% de cemento por CV y 10% por FCC.

La relación agua/binder escogida fue de 0,27, por lo que se añadió plastificante (Melmet L-240) para conseguir una mezcla homogénea y trabajable. Se escogió una relación agua/cemento tan pequeña para conseguir morteros con elevadas resistencias mecánicas.

A continuación en la tabla H1 se muestra la dosificación empleada en la realización de las pastas.

Pasta	m cem (g)	m H <sub>2</sub> O (g)	m CV (g)	m FCC (g)	m plast (g)
<b>Control</b>	20	5,4	—	—	0,52
<b>CV</b>	14	5,4	6	—	0,42
<b>CV-FCC</b>	14	5,4	4	2	0,51

Tabla H1. Dosificación de las pastas de termogravimetría.

Si calculamos el porcentaje de cal fijada (%CF) teniendo en cuenta la fórmula (FE1) que ya utilizamos y explicamos en el apartado 2.1.2, se obtienen los resultados que se muestran en la tabla H2, donde también se muestra la pérdida total de masa (%PT) y la correspondiente a deshidroxilación de la portlandita (%CH).

	7 días			28 días			90 días		
	%PT	%CH	%CF	%PT	%CH	%CF	%PT	%CH	%CF
<b>Control</b>	13,51	1,28	—	15,09	1,39	—	16,33	1,38	—
<b>CV</b>	12,60	1,11	-23,5	14,39	1,35	-37,6	15,47	1,28	-32,8
<b>CV-FCC</b>	13,16	0,69	22,0	14,79	0,69	29,1	15,34	0,64	32,7

Tabla H2. Porcentaje de cal fijado (%CF), pérdida total de masa de la curva TG (%PT) y pérdida de deshidroxilación de la portlandita (%CH), para las edades de curado escogidas.

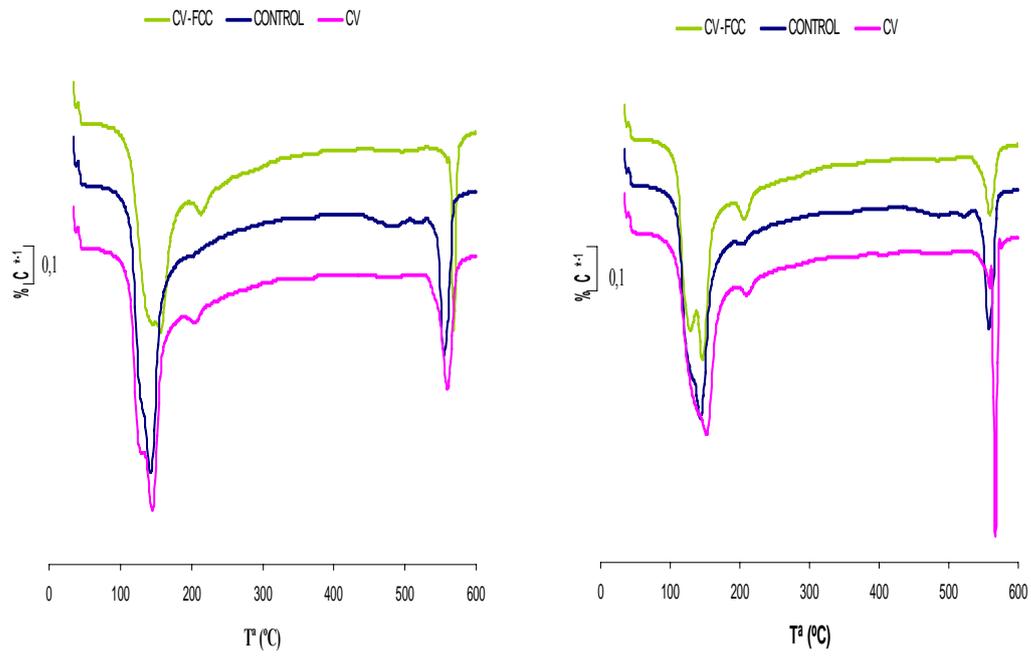
Varias son las conclusiones que podemos extraer tras analizar los datos de fijación de cal:

- Las pastas que contienen ceniza volante no consiguen fijar cal en ninguna de las edades de curado estudiadas. Esto nos llevaría a pensar que la ceniza volante no está actuando como puzolana, sino como filler, que lo que hace es favorecer la hidratación del cemento.
- En cambio, cuando tenemos en la pasta FCC, se consigue fijar cal desde los 7 días de curado, además dicho porcentaje aumenta con la edad de curado. El FCC sí estaría actuando como puzolana, fijando la cal que se libera en la hidratación del cemento.
- El uso conjunto de puzolanas es beneficioso, porque por un lado la CV favorece la hidratación del cemento y por otro lado el FCC está fijando la portlandita liberada.

Los productos de hidratación presentes en las pastas estudiadas no son muy diferentes entre ellos, en la figura H1 se muestran las curvas DTG para las diferentes edades de curado.

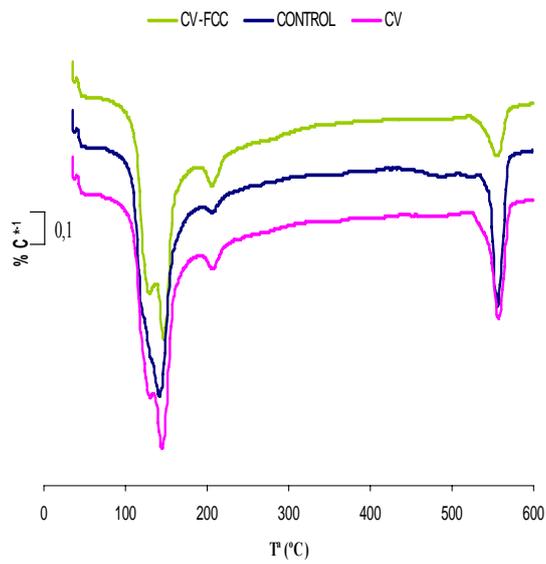
Del análisis de las curvas DTG se extraen las siguientes conclusiones:

- Las curvas DTG de la pasta control y la pasta que contiene CV son muy similares entre sí, además, también son muy parecidas para todas las edades de curado estudiadas. Si bien el pico a 210°C y que corresponde a la deshidratación de los SCAH-ACH aparece desde los 7 días de curado para la pasta con CV y en el control no aparece dicho pico hasta los 28 días, y apenas se muestra como un pequeño hombro. Dichas pastas presentan una banda ancha desde los 125°C hasta los 145°C, que a veces aparecen como una banda sin definir, y otras que se observa como una banda más definida con hombro en los 125°C. Esto indica que en este caso se solapan las bandas de deshidratación del SCH y la etringita.
- A los 7 días de curado, la pasta que contiene CV y FCC presenta una banda ancha desde los 130°C hasta los 165°C. Esta banda ancha a los 28 y 90 días de curado se desdobra en dos bandas, una a 125°C y otra a 145°C, correspondientes a la etringita y de los SCH. La banda correspondiente a los SCAH-ACH siempre aparece más definida que para el resto de pastas, lo que estaría indicando que se forma un mayor número de productos de hidratación.



a) 7 días de curado

b) 28 días de curado



c) 90 días de curado

Figura H1. Curvas DTG para los 7,28 y 90 días de curado.

Si calculamos el agua combinada de los hidratos como se ha realizado en otros apartados, obtenemos los valores, que se muestran en la tabla H3 y se representan en la figura H2.

	7 días	28 días	90 días
<b>Control</b>	12,28	13,70	14,96
<b>CV</b>	11,49	13,05	14,19
<b>CV-FCC</b>	12,46	14,09	14,69

Tabla H3. Porcentajes de agua combinada de los hidratos de las pastas control, CV y CV-FCC.

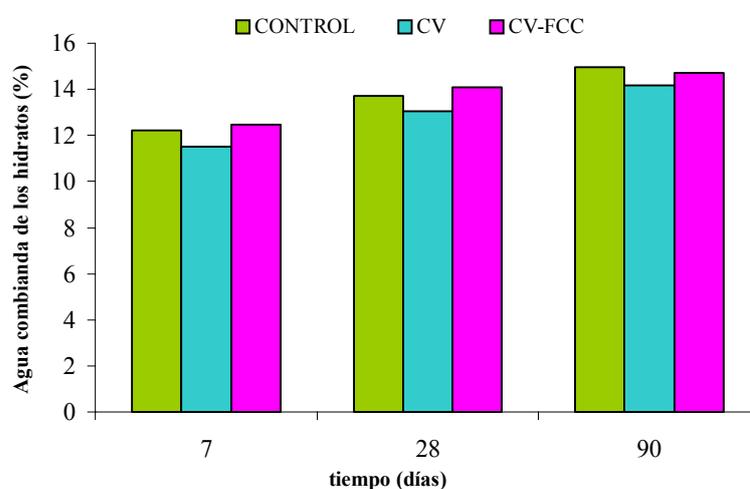


Figura H2. Porcentaje de agua combinada de los hidratos en función de tiempo.

Podemos notar que:

- En general, y como era de esperar, a medida que aumenta la edad de curado aumenta el porcentaje de agua combinada de los hidratos.
- El porcentaje de agua combinada de la pasta control siempre es muy similar a la pasta CV-FCC y ambos superiores a la pasta CV. Para 7 y 28 días de curado la pasta con mayor porcentaje es la CV-FCC que se ve superada ligeramente por la pasta control para los 90 días de curado.

- Se obtienen valores de porcentaje de agua combinada de los hidratos menores a otras pastas analizadas en otros apartados, debido a que con menores relaciones agua/cemento se obtienen menores grados de hidratación.

## 5.2. Estudio de resistencias mecánicas.

En el presente apartado se estudió la influencia que tenía en los morteros de cemento la sustitución de distintos porcentajes de árido por CV y FCC.

Se pretende conseguir una mejora en las resistencias mecánicas mediante el uso conjunto de la CV y el FCC. Sobre el peso de 1350 gramos de árido que contiene un mortero estándar, se sustituirán porcentajes del 10, 15 y 20% de árido por material cementante. Para cada porcentaje de sustitución del total de material cementante, se realizan tres amasadas que son una control, una amasada con un 70% de cemento y un 30% de CV (mortero CV) , y por último una amasada con un 70% de cemento, un 20% de CV y un 10% de FCC (mortero CV-FCC).

El cemento utilizado es un CEM I-52,5 R de la empresa CEMEX, se utilizó una relación a/b= 0,27 (sin corregir el agua que aporta el plastificante) y como aditivo se utilizó el Melmet-L240 de la marca comercial Degussa. Las dosificaciones empleadas se muestran a continuación en la tabla H4:

	m cem(g)	m cv(g)	m FCC(g)	m árido(g)	m H <sub>2</sub> O(g)	m plast(g)	Trabaj (cm)
<b>10%con</b>	585,0	-	-	1215,0	157,95	14,62	112,5
<b>15%con</b>	652,5	-	-	1147,5	176,20	12,20	125,5
<b>20%con</b>	720,0	-	-	1080,0	194,40	9,00	128,0
<b>10CV</b>	409,5	175,5	-	1215,0	157,95	11,70	130,0
<b>10CV- FCC</b>	409,5	117,0	58,5	1215,0	157,95	14,62	119,5
<b>15CV</b>	456,8	195,7	-	1147,5	176,20	7,60	125,5
<b>15CV- FCC</b>	456,8	130,5	65,2	1147,5	176,20	13,10	132,5
<b>20CV</b>	504,0	216,0	-	1080,0	194,40	6,00	131,0
<b>20CV- FCC</b>	504,0	144,0	72,0	1080,0	194,40	10,00	120,5

Tabla H4. Dosificación de los morteros control y morteros con adición de CV y FCC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: USO CONJUNTO DE PUZOLANAS

Como se puede observar en la tabla anterior, a medida que aumenta el porcentaje de sustitución de árido, la cantidad de plastificante necesaria para obtener una trabajabilidad adecuada es menor, esto se debe a que la cantidad de finos aumenta respecto al mortero control y en consecuencia la cantidad de plastificante necesaria disminuye.

A la hora de hablar de estos morteros y para representarlos se seguirá la nomenclatura que a continuación se expone en la tabla H5.

10% con	10 con
15% con	15 con
20% con	20 con
10 CV	10 (7-3)
10 CV-FCC	10 (7-2-1)
15 CV	15 (7-3)
15CV-FCC	15 (7-3-1)
20 CV	20 (7-3)
20 CV-FCC	20 (7-2-1)

Tabla H5. Nomenclatura de los morteros con CV y FCC.

El número que aparece en primer lugar indica el porcentaje de sustitución de árido por cemento o material cementante. Los números expresados entre paréntesis indican la proporción en la que están cemento, CV y FCC respectivamente.

Como edades de curado a ensayar se escogieron 7, 28 y 90 días, es decir, las mismas edades estudiadas en el apartado de termogravimetría. A continuación se muestran los valores de resistencias mecánicas de las distintas series de morteros ensayados. En primer lugar en la tabla H6 se muestran los datos obtenidos de resistencia a flexotracción y a compresión.

	$R_f$ (MPa)			$R_c$ (MPa)		
	7 d	28 d	90 d	7 d	28 d	90 d
<b>10% con</b>	12,7	14,6	14,8	66,0	80,9	92,1
<b>10 (7-3)</b>	10,7	14,1	13,1	59,6	79,3	96,9
<b>10 (7-2-1)</b>	13,1	14,1	11,9	74,2	92,8	103,3
<b>15% con</b>	14,5	15,8	14,5	70,6	83,7	96,9
<b>15 (7-3)</b>	11,5	14,9	13,3	61,1	80,2	96,8
<b>15 (7-2-1)</b>	13,2	14,7	12,1	78,7	97,3	101,6
<b>20% con</b>	14,6	16,3	14,3	72,9	85,4	95,2
<b>20 (7-3)</b>	12,2	14,7	14,1	64,4	81,1	97,5
<b>20 (7-2-1)</b>	13,6	15,6	13,5	75,8	95,7	100,2

Tabla H6. Datos de resistencias a flexotracción y a compresión de los morteros ensayados.

En las figuras H3 y H4 se muestran las gráficas de las representaciones de las resistencias a flexotracción y a compresión en función del tiempo

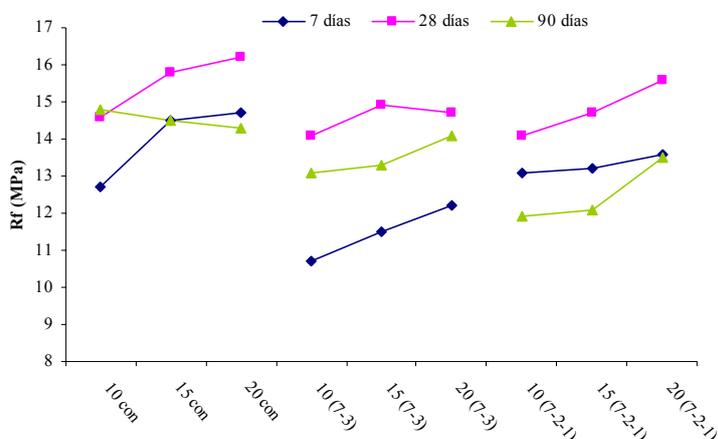


Figura H3. Resistencias a flexotracción de los morteros en función del tiempo

Al analizar los datos de flexotracción de los morteros se pueden realizar las siguientes consideraciones:

- Los valores de los morteros con puzolanas están ligeramente por debajo de los valores de resistencia de los morteros control para las distintas edades de curado estudiadas.
- Las resistencias a flexotracción se ven incrementadas cuando lo hace el contenido de material cementante, para cualquiera de las tres mezclas.
- Para 7 días de curado, los morteros que incorporan FCC superan los valores de resistencia de los morteros que solo tienen CV. A los 28 días de curado ambos morteros consiguen resistencias muy similares y por último a los 90 días de curado los morteros con solo CV superan a los que contienen FCC.
- Para todas las edades de curado se obtienen valores de resistencia a flexotracción importantes, superando los 10 MPa para todos los morteros ensayados.
- Los mejores valores de resistencia se obtienen para la edad de curado de 28 días, mientras que a 90 días existe un ligero descenso de resistencia respecto a dicha edad.

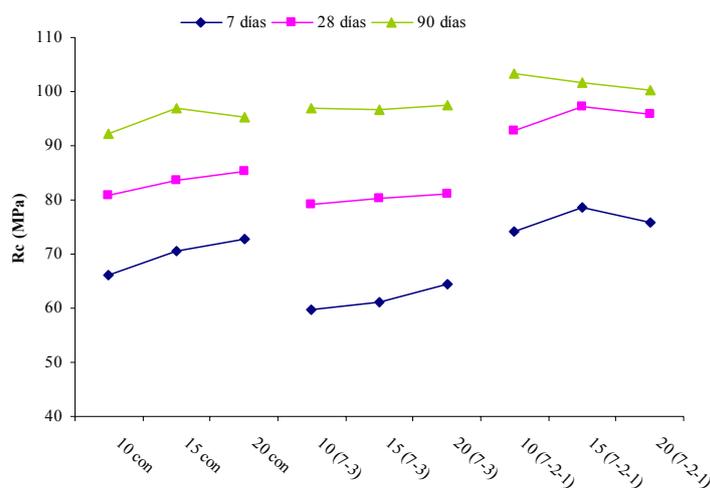


Figura H4. Resistencias a compresión de los morteros en función del tiempo

Las conclusiones que se extraen tras analizar los valores obtenidos de resistencia a compresión son:

- Los morteros que contienen solo CV no logran superar a los distintos controles hasta la edad de curado de 90 días, aunque a los 28 días ya obtienen resistencias muy similares a sus respectivos controles. Este hecho era de esperar ya que es conocido que la CV es una puzolana de actividad puzolánica lenta y mejora resultados a tiempos de curado largos. Estos datos están en consonancia con los obtenidos en el estudio de porcentaje de cal fijada, donde se observó que los porcentajes de cal de las pastas con CV eran negativos, lo que indicaba el gran efecto de aceleración de la hidratación del cemento que poseen los morteros con CV.
- En cambio, los morteros donde se adiciona FCC, superan en todos los casos, los valores de los distintos controles. Estas diferencias son más acusadas para 7 y 28 días de curado. Por lo tanto, podemos afirmar lo que ya se ha visto en otros apartados, que el FCC tiene una alta actividad puzolánica desde las primeras edades de curado, y que la combinación con CV es muy ventajosa. Existe un efecto sinérgico entre la CV y el FCC, la CV genera el beneficioso efecto partícula y el FCC aporta su alta reactividad puzolánica.

- De todos los porcentajes de sustitución de árido por material cementante y de las distintas combinaciones posibles, el que mejores resultados obtiene en resistencia a compresión es la muestra 15 (7-2-1) para las edades de curado de 7 y 28 días. Para los 90 días de curado, es la serie 10 (7-2-1) la que obtiene mejor resultado siendo muy similar a las series 15 (7-2-1) y 20 (7-2-1).

Aunque no se obtiene valores de resistencias en todos los casos superiores a los controles, hay que tener en cuenta que los morteros con puzolanas contienen mucho menos cemento, por ello, se calculó el índice de actividad resistente IAR de los morteros con CV y con CV-FCC. En la tabla H7 se muestran los valores IAR para la resistencia a compresión y en la figura H5 su representación gráfica.

	7 días	28 días	90 días
10 (7-3)	0,90	0,98	1,05
10 (7-2-1)	1,12	1,15	1,21
15 (7-3)	0,86	0,96	0,99
15 (7-2-1)	1,11	1,16	1,05
20 (7-3)	0,88	0,95	1,02
20 (7-2-1)	1,04	1,12	1,05

Tabla H7. Valores IAR de los morteros con CV y CV-FCC.

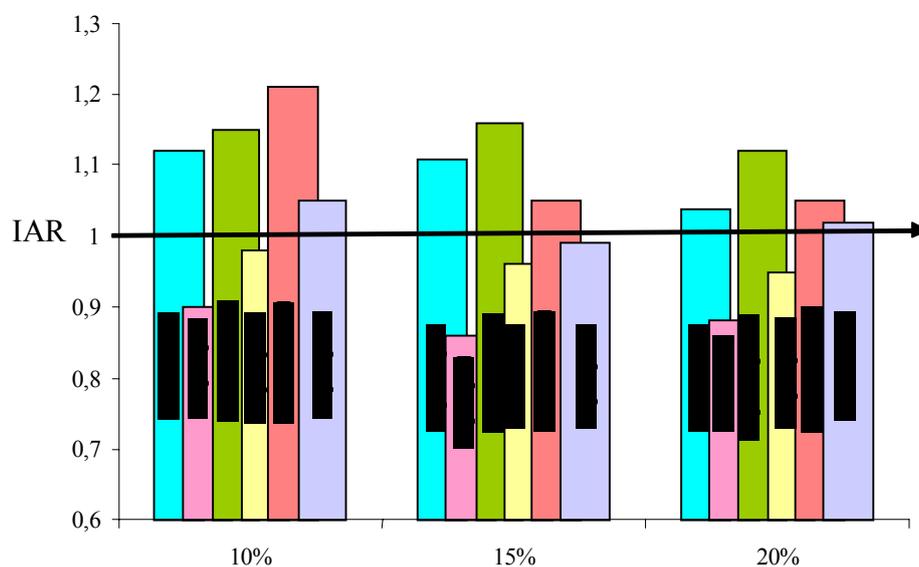


Figura H5. Valores IAR de los morteros en función del porcentaje de sustitución de árido

A la vista de los resultados anteriores concluimos que:

- Los valores IAR para los morteros con solo CV aumentan a medida que aumenta la edad de curado, obteniéndose los mejores resultados en la serie 10 (7-3), aunque todos los valores de las distintas series son muy similares entre sí. Estos datos confirman que la CV es una puzolana que obtiene buenos resultados en edades de curado largas.
- En el caso de los morteros con CV y FCC, para todos los porcentajes de sustitución de árido y para todas las edades de curado se obtienen valores IAR superiores a la unidad. La serie 10 (7-2-1) es la que mejores resultados obtiene, como ya ocurría en el caso de los morteros con solo CV.
- Queda demostrado el gran beneficio que supone la adición de FCC en los morteros que ya contienen CV, ya que desde las primeras edades de curado se obtienen valores de IAR superiores a la unidad y que se mantienen para edades de curado superiores.

### **5.3. Estudio por microscopía electrónica.**

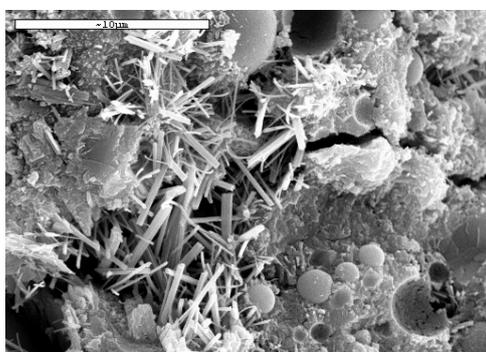
A partir de las mismas pastas que se utilizaron para el estudio de termogravimetría, se extrajo una muestra de dichas pastas y se estudió por microscopía electrónica de barrido, para observar los productos de hidratación que se forman en cada una de las pastas analizadas. Las edades de curado que se estudiaron fueron 7, 28 y 90 días

Las micrografías obtenidas para la edad de curado de 7 días se muestran a continuación en la figura H6. En las micrografías a) y b) se muestran una pasta que contiene CV, en ambas se observa la presencia de esferas de CV sin reaccionar y en la primera de ellas se observa la presencia de etringita. En las micrografías c) y d) también se observan las esferas de CV sin reaccionar, aunque en la micrografía d) se identifica en la parte inferior una esfera totalmente rodeada de productos de hidratación. En la micrografía c) se observa la estructura típica de la etringita que tiende a rellenar por un hueco que tiene la pasta.

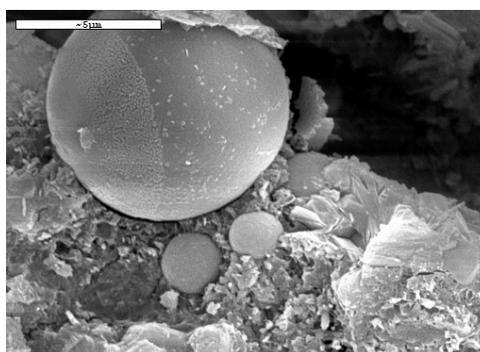
Las micrografías obtenidas para la edad de curado de 28 días se muestran en la figura H7. En primer lugar en la micrografía a) correspondiente a la pasta con CV se observa la presencia de esferas de CV cubiertas de productos de hidratación, así como de números huecos que originalmente estarían ocupados por esferas de CV y que se han desprendido de la matriz. En la micrografía b) aparece etringita y esferas de CV rodeadas de productos de hidratación. En la micrografía c) se

muestra como en un hueco de la pasta CV-FCC quedan numerosas esferas de distintos tamaños sin reaccionar. En la micrografía d) se muestra el detalle más cercano de una cenosfera de CV, sobre la que se ha formado una ligera película de productos de hidratación.

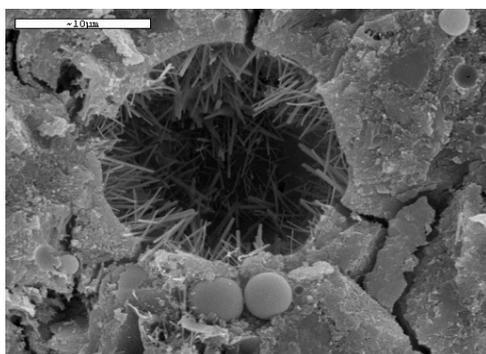
Las micrografías obtenidas para la edad de curado de 90 días se muestran en la figura H8. En la micrografía a) correspondiente a la pasta con CV se observa como la etringita sigue estando presente en esta edad de curado. Las micrografías b) y d) muestran sendas esferas de CV, atacadas por el medio dejando al descubierto su fracción menos reactiva. Por último en la pasta c), se observan huecos donde antes existían cenizas volantes, cuyas huellas están totalmente ocupadas por productos de hidratación; en esta micrografía también se observa la presencia de etringita.



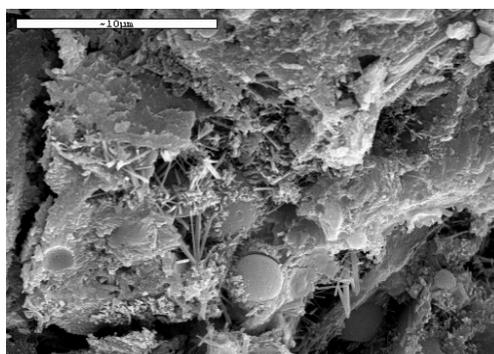
a) Pasta CV



b) Pasta CV

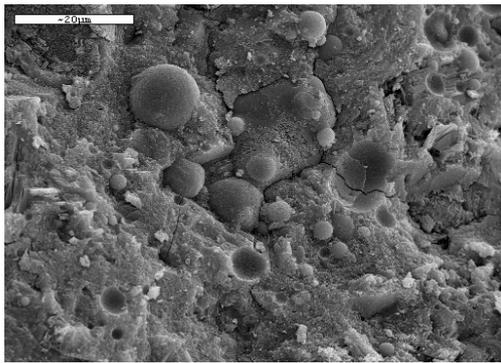


c) Pasta CV-FCC

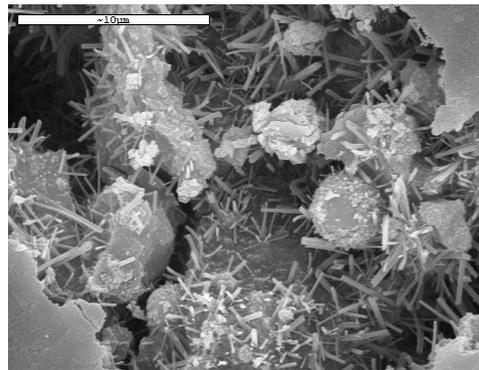


d) Pasta CV-FCC

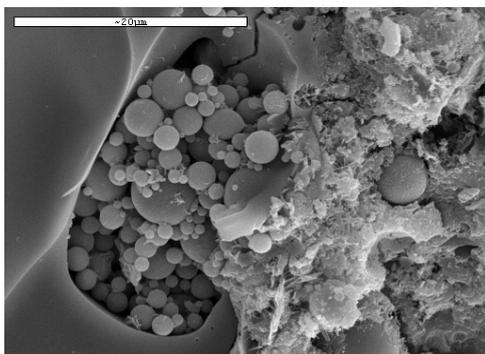
Figura H6. Micrografías a los 7 días de curado.



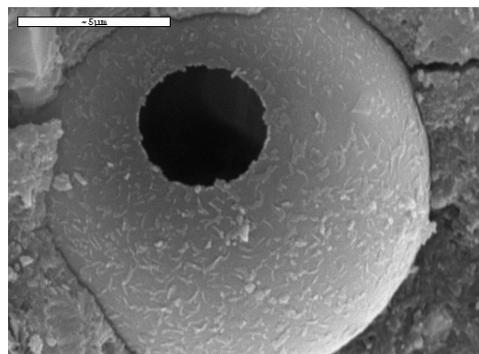
a) Pasta CV



b) Pasta CV

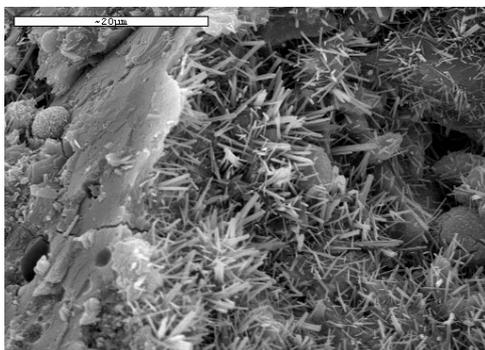


c) Pasta CV-FCC

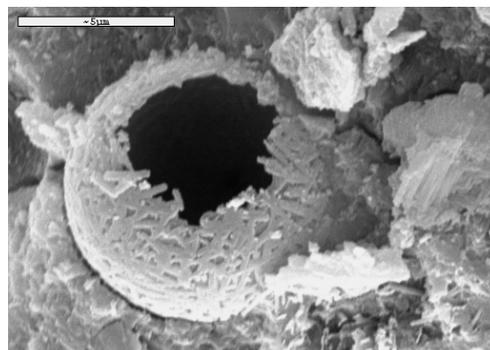


d) Pasta CV-FCC

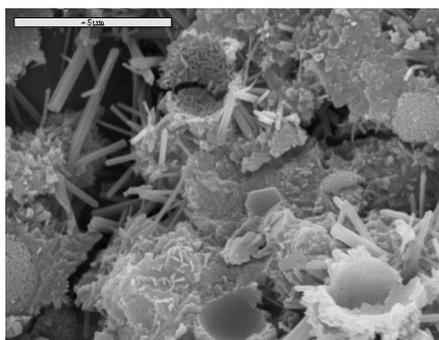
Figura H7. Micrografías a los 28 días de curado.



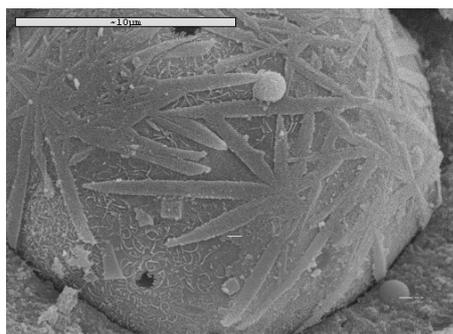
a) Pasta CV



b) Pasta CV



c) Pasta CV



d) Pasta CV-FCC

Figura H8. Micrografías a los 90 días de curado.

#### 5.4. Conclusiones sobre el uso conjunto de puzolanas.

Tras analizar tanto los datos de termogravimetría, estudio de resistencias mecánicas y microscopía electrónica, concluimos que:

- Del estudio de termogravimetría se concluye que únicamente las pastas que incorporan conjuntamente CV y FCC, son capaces de fijar cal. En el caso de las pastas con sólo CV no se consigue fijar una cantidad neta de cal, porque la CV actúa preferentemente como un microfiller que acelera la hidratación del cemento.
- Los productos de hidratación que se forman en las pastas estudiadas y que se han identificado gracias a las curvas DTG, son los mismos que se forman en las pastas de cemento comúnmente. Una vez más se observa que las pastas con puzolanas presentan mayor cantidad de SACH-ACH que la pasta control.
- En cuanto al estudio de resistencias mecánicas ha quedado demostrado que el uso conjunto de dos puzolanas genera los mejores resultados de todas las combinaciones que se han ensayado, obteniendo valores IAR superiores a la unidad.
- La CV es una excelente puzolana para utilizar junto con una puzolana de alta reactividad como es el FCC, porque mejora en gran medida la trabajabilidad de los morteros que la contienen y además consigue también efectos puzolánicos a edades largas de curado. Todo ello garantiza que se puede aumentar la resistencia entre los 28 días y los 90 días de curado, en mezclas con bajas relaciones agua/ cemento.

### 5.5 Bibliografía.

1. G. C. Isaia, A.L.G. Gastaldino, R. Moraes. "*Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete*". Cement and Concrete Composites, 25, 2003, 69-76.
2. Metha P.K, Aitci PC. "*Principles underlying production of high-performance concrete*". Cement and Concrete Aggregates, 12, 1990, 70-80.
3. S. Antiohos, K. Maganari, S. Tsimas. "*Evaluation of blends of high and low calcium fly ashes for use as supplementary cementing materials*". Cement and Concrete Composites, 27, 2005, 349-356.
4. Wang Dehuai and Chen Zhaoyuan. "*On predicting compressive strengths of mortars with ternary blends of cement, GGBFS and fly ash*". Cement and Concrete Research, 27, 1997, 487-493.
5. Zichao Wu, Tarun R. Naik. "*Properties of concrete produced from multicomponent blended cements*". Cement and Concrete Research, 32, 2002, 1937-1942.
6. J. Bai, S. Wild, B.B Sabir. "*Chloride ingress and strength loss in concrete with different PC-PFA-MK binder compositions exposed to synthetic seawater*". Cement and Concrete Research, 33, 2003, 353-362.
7. M.I. Khan, C.J. Lynsdale, P. Waldron. "*Porosity and strength of PFA/SF/OPC ternary blended paste*". Cement and Concrete Research, 30, 2000, 1225-1229.
8. M.D.A. Thomas, M.H. Shehata, S.G. Shashiprakash, D.S. Hopkins, K. Cail. "*Use of ternary cementitious systems containing silica fume and fly ash in concrete*". Cement and Concrete Research, 29, 1999, 1207-1214.
9. M.N Haque and O. Kayali. "*Properties of high-strength concrete using a fine fly ash*". Cement and Concrete Research, 28, 1998, 1445-1452.
10. Gao Peiwei, Deng Min, Feng Naiqian. "*The influence of superplasticizer and superfine mineral powder on the flexibility, strength and durability of HPC*". Cement and Concrete Research, 31, 2001, 703-706.

11. Medhat H. Shehata, Michael D.A Thomas. *"Use of ternary blends containing fly ash to suppress expansion due to alkali-silica reaction in concrete"*. Cement and Concrete Research, 32, 2002, 341-34
12. Mustafa Sagmaram, Heru Ari Christiano, Ismail Ozgür Yaman. *"The effect of chemical admixtures and mineral additives on the properties of self-compacting mortars"*. Cement and Concrete Composites, 28, 2006, 432-440.
13. M. Nehdi, M. Pardhan, S. Koshowski. *"Durability of self-consolidating concrete incorporating high-volume replacement composite cements"*. Cement and Concrete Research, 2103-2112.

## 6. Estudio de la influencia de la calcinación del catalizador de craqueo catalítico

---

## **6. Estudio de la influencia de la calcinación del catalizador de craqueo catalítico.**

El estudio de la influencia de la calcinación del catalizador de craqueo catalítico surge por dos motivos, el primero de ellos se debe a que teniendo en cuenta que el catalizador de craqueo catalítico es un residuo muy similar al metacaolín y este proviene de la calcinación del caolín [1], se plantea la duda de si calcinando el FCC se conseguiría mejorar su actividad puzolánica. El segundo de los motivos parte tras leer el artículo del grupo de investigación de Hsu [2], que trabajan también con el residuo del catalizador de craqueo catalítico y comenta en el citado artículo que al calcinar el residuo del catalizador de craqueo catalítico y molerlo consigue mejoras en las resistencias mecánicas de los morteros que lo contienen.

Varios son los estudios que corroboran que la calcinación del caolín y arcillas mejoran su actuación como materiales puzolánicos [3-5], se modifica la composición mineralógica del caolín o la arcilla dando lugar a un material más activo como adición mineral.

Tras analizar las temperaturas a las que normalmente se calcina el caolín para obtener metacaolín y la temperatura de calcinado utilizada en el artículo de Hsu anteriormente nombrado, se decidió que la temperatura óptima para calcinar el FCC fuera la de 650°C. También se citaba en el artículo que a partir de 850°C el catalizador comenzaba a perder propiedades, por ello se decidió calcinar el FCC a 1000°C para comprobar si realmente se desactiva al aumentar tanto la temperatura de calcinación.

A continuación se muestra la caracterización por DRX del FCC calcinado a distintas temperaturas durante una hora en una mufla, para observar si existe cambio en las fases mineralógicas del FCC al someterse al proceso de calcinación. Las temperaturas de calcinación fueron 450, 550, 650, 750, 850 y 1000°C. Los difractogramas se muestran a continuación en la figura I1.

Como se puede apreciar en la figura I1, el catalizador cuando se calcina a 1000°C pierde su estructura tipo faujasita, y su difractograma contiene picos que coinciden con los patrones de mullita (M)-(Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>). Este cambio se puede deber a deshidrataciones y cambios de fase que hacen que varíe la composición cristalina del material.

A las demás temperaturas de calcinación, los picos de los distintos difractogramas coinciden con los picos de la faujasita, si bien a medida que aumenta la temperatura de calcinación se observa una ligera disminución de

intensidades. Es evidente, por lo tanto, que la calcinación no modifica de manera significativa la naturaleza de la materia cristalina hasta que se alcanzan los 1000°C.

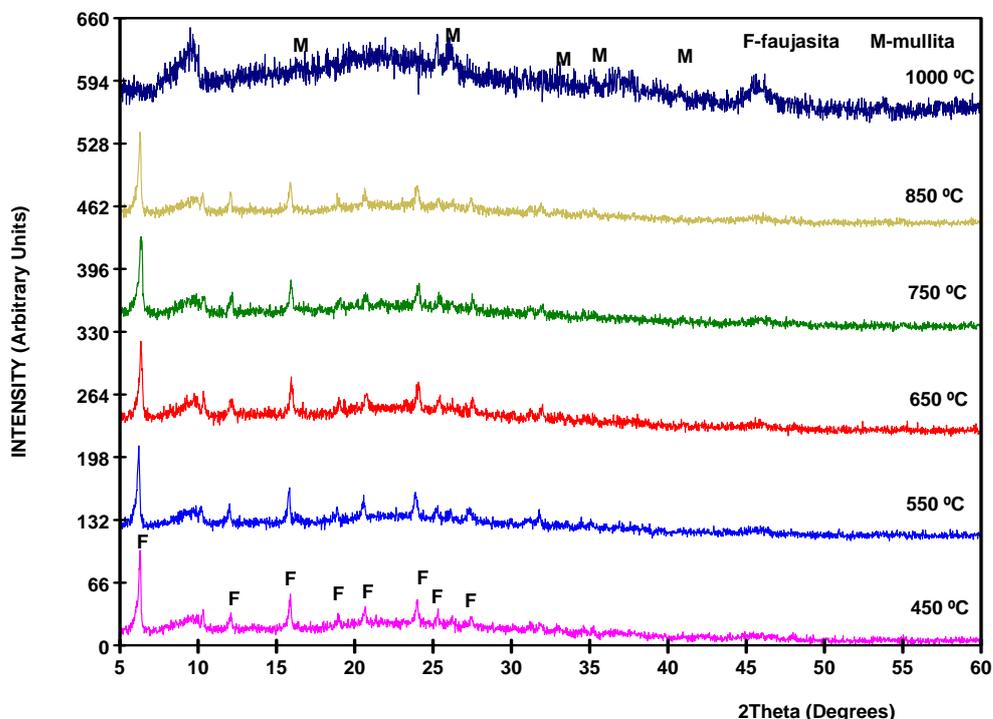


Figura 11. Difractograma del catalizador calcinado a distintas temperaturas.

### 6.1. Análisis de fijación de cal por termogravimetría.

Como ya ha sucedido en otros apartados de la tesis, se decidió realizar un estudio del porcentaje de cal fijada por el catalizador en sus diversos estados. Es decir, se realizaron pastas con sustitución de un 15% de cemento por catalizador sin moler (FCC0), catalizador sin moler y calcinado (FCC0c), catalizador molido (FCC20), catalizador molido y calcinado (FCCmc), y por último, catalizador calcinado y posteriormente molido (FCCcm).

Las pastas se realizaron con una relación a/b de 0,5 y se curaron a temperatura ambiente en cámara húmeda hasta la edad de ensayo, en este caso las edades de curado escogidas fueron 3, 7, 14, 28 y 90 días.

El método empleado para su análisis por termogravimetría es el mismo utilizado anteriormente en otros apartados, es decir, se utiliza un crisol de

aluminio sellado con atmósfera autogenerada, y se somete a la muestra a un programa de temperaturas que va desde 35 a 600°C, en atmósfera de nitrógeno.

Los porcentajes de fijación de cal para las distintas pastas se muestran a continuación en la tabla I1.

mortero	3 d	7 d	14 d	28 d	90 d
<b>FCC0</b>	-14,50	-34,43	-3,01	-0,54	7,73
<b>FCC0c</b>	3,82	-34,44	-6,36	-3,86	8,24
<b>FCC20</b>	16,85	17,14	38,10	32,91	27,73
<b>FCCmc</b>	16,57	18,12	21,54	23,48	24,51
<b>FCCcm</b>	16,56	13,32	27,63	26,23	31,61

Tabla I1. Porcentajes de fijación de cal de las pastas con catalizador.

Para visualizar mejor la evolución del porcentaje de cal fijada, se muestra en la figura I2 la representación gráfica de la evolución del porcentaje de fijación de cal con respecto al tiempo de curado.

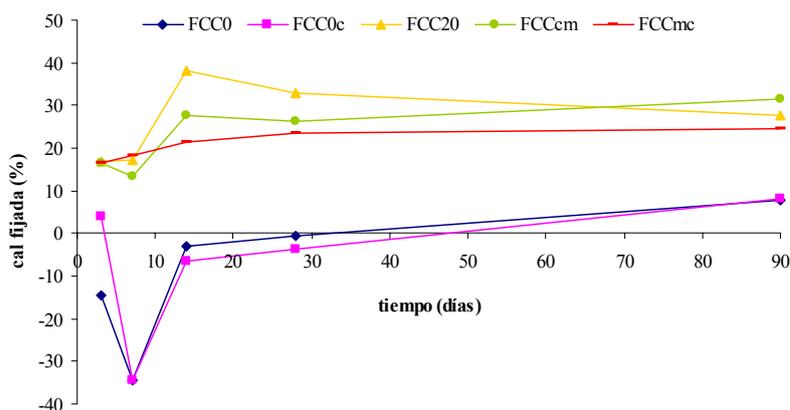
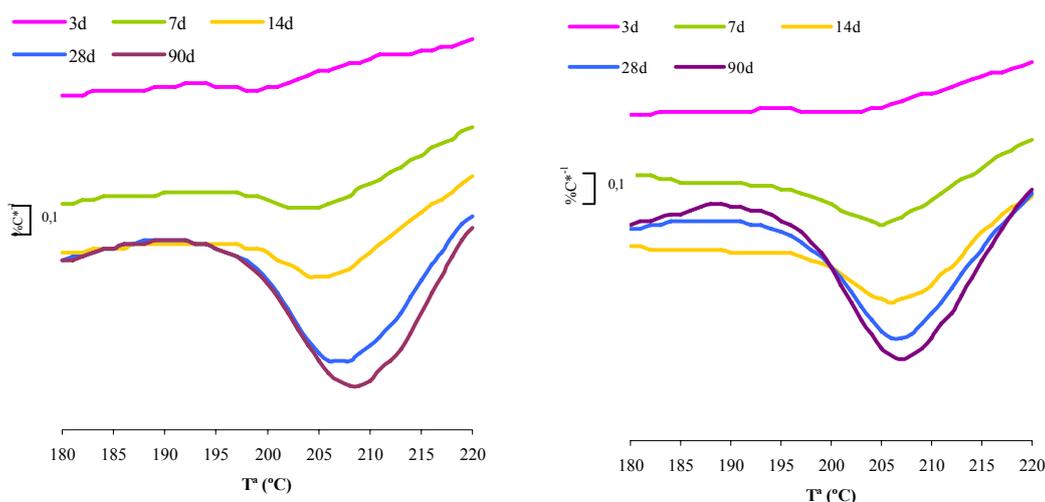


Figura I2. Evolución del porcentaje de fijación de cal con el tiempo

Varias son las conclusiones que podemos realizar tras analizar los resultados:

- La tendencia de las muestras molidas es similar a lo largo del tiempo y lo mismo ocurre entre las muestras sin moler.
- Los catalizadores sin moler solo consiguen fijaciones de cal positivas para los 90 días de curado, para el FCC0c a los 3 días de curado también se obtiene un porcentaje de fijación de cal positivo, pero luego los porcentajes se hacen negativos hasta los 28 días de curado.
- Los porcentajes de fijación de cal entre las pastas con el catalizador molido son muy similares entre sí para todas las edades de curado. La calcinación combinada con molienda no produce ninguna ventaja sobre el desarrollo de la reacción puzolánica.
- Los porcentajes finales de fijación de cal de las muestras molidas se encuentran entre el 25-30% lo cual sugiere que la calcinación no mejora a edades prolongadas la reacción puzolánica.

Tras analizar los datos de fijación de cal, a continuación se muestra en la figura I3 las curvas DTG de dos muestras calcinadas, una con el catalizador original (FCC0c) y otra con el catalizador molido (FCCmc). Se ha representado el intervalo entre los 180-220°C, donde se ha observado los picos con mayor claridad.



a) Pasta con FCC0c

b) Pasta con FCCmc

Figura I3. Curvas DTG de las muestras con FCC0c y FCCmc

Del estudio de las curvas DTG concluimos que:

- A medida que aumenta la edad de curado, el pico representado, que se atribuye a la deshidratación de los aluminatos y silicoaluminatos cálcicos hidratados (ACH-SCAH) se encuentra más desarrollado, esto ocurre tanto en la pasta con el catalizador original calcinado como en la pasta con el catalizador molido y calcinado.
- Desde los 7 días de curado aparece el pico anteriormente comentado, y en el caso de la pasta con el catalizador molido el pico es mayor que para la pasta con el catalizador original. Esto debería suponer que el catalizador en su estado molido favorece la formación de productos de hidratación en mayor medida que el catalizador en su estado original.

Para comprobar esta última afirmación, y como una pauta a seguir, en todos los apartados donde aparecen estudios de termogravimetría, tras el estudio de la fijación de cal y productos de hidratación formados, se estudia el agua combinada de los hidratos. En este apartado de la influencia de la calcinación también se ha realizado el seguimiento del porcentaje de agua combinada de los hidratos, a continuación en la tabla I2 se muestran dichos porcentajes y en la figura I4 se muestra la gráfica donde se representa el porcentaje de agua combinada de los hidratos en función del tiempo de curado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CALCINACIÓN DEL CATALIZADOR

	3 días	7 días	14 días	28 días	90 días
Control	10,48	13,63	13,05	17,36	18,36
FCC0	10,03	14,68	15,21	17,49	18,79
FCC0c	9,90	15,05	15,27	18,06	19,07
FCC20	12,50	13,69	15,02	18,50	19,40
FCCcm	10,06	13,21	14,97	18,37	19,54
FCCmc	10,21	15,04	15,75	17,98	19,82

Tabla I2. Porcentajes de agua combinada de los hidratos de las pastas a las distintas edades de curado.

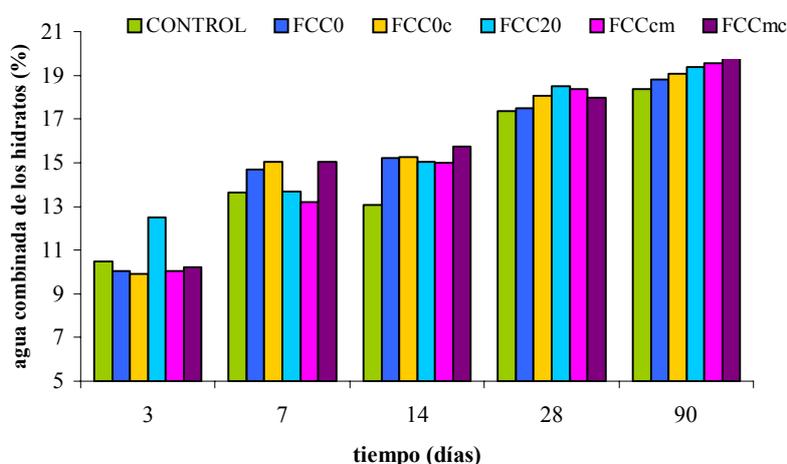


Figura I4. Gráfica del porcentaje de agua combinada de los hidratos frente al tiempo

Tras observar los porcentajes de agua combinada de los hidratos se concluye que:

- A los 3 días de curado la pasta con FCC20 es la que mayor porcentaje de agua combinada de los hidratos obtiene, por detrás de ellas están el resto de pastas incluida la pasta control.
- A los 14 días de curado, todas las pastas con catalizador (molido y sin moler y sus respectivas calcinaciones) superan el porcentaje de agua combinada de los hidratos que posee la pasta control.

- A los 28 y 90 días de curado, las pastas con los catalizadores molidos (también aquellos que se han calcinado), consiguen los porcentajes de agua combinada de los hidratos más elevados. Lo que demuestra que en estas pastas se forman mayor número de productos de hidratación que en la pasta control.

## 6.2. Estudio de resistencias mecánicas.

El estudio de resistencias mecánicas incluye la realización de morteros control, con catalizador original (FCC0), el original calcinado (FCC0c), el molido (FCC20), molido-calcinado (FCCmc), calcinado-molido (FCCcm) y por último se realizaron unos morteros con catalizador calcinado a 1000°C, al objeto de estudiar la influencia en el cambio e las fases cristalinas.

El mortero con catalizador calcinado a 1000°C, se realiza para comprobar si el catalizador queda desactivado al calcinar a tan altas temperaturas, porque según el artículo de Hsu [2], a partir de 850°C de calcinación, el catalizador comienza a perder propiedades puzolánicas.

Las edades de curado ensayadas fueron 2, 7 y 28 días. Se prepararon morteros con un 15% de sustitución de cemento por cada una de las muestras de catalizador, la relación a/b fue de 0,5 y en este caso se añadió plastificante (Melmet L-240) a los morteros con catalizador. En la tabla I3 se muestran las dosificaciones de los distintos morteros fabricados.

Mortero	m cem(g)	m cat(g)	m árido(g)	m platf (g)	m H <sub>2</sub> O
<b>Control</b>	450,0		1350		225
<b>FCC0</b>	382,5	67,5	1350	3,2	225
<b>FCC0c</b>	382,5	67,5	1350	3,2	225
<b>FCC20</b>	382,5	67,5	1350	1,9	225
<b>FCCmc</b>	382,5	67,5	1350	1,9	225
<b>FCCcm</b>	382,5	67,5	1350	1,9	225
<b>FCC1000</b>	382,5	67,5	1350	1,9	225

Tabla I3. Dosificación de los morteros control y con catalizador, para el estudio del efecto de la calcinación y la molienda.

Los datos de resistencias a flexotracción y a compresión para las distintas edades de curado se muestran a continuación en la tabla I4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CALCINACIÓN DEL CATALIZADOR

	<b>R<sub>f</sub> (MPa)</b>			<b>R<sub>c</sub> (MPa)</b>		
	<b>2d</b>	<b>7 d</b>	<b>28 d</b>	<b>2d</b>	<b>7 d</b>	<b>28 d</b>
<b>Control</b>	6,09	7,91	8,17	32,50	41,90	54,69
<b>FCC0</b>	5,16	6,58	7,91	25,60	40,30	56,00
<b>FCC0c</b>	5,06	6,76	7,61	23,67	43,23	55,10
<b>FCC20</b>	5,75	7,59	8,59	28,67	45,30	61,15
<b>FCCmc</b>	6,14	7,55	8,46	26,66	47,40	60,94
<b>FCCcm</b>	5,91	7,76	8,26	28,29	47,57	62,84
<b>FCC1000</b>		6,96	8,39		39,20	48,79

Tabla I4. Resistencias a flexotracción y a compresión de los morteros control y con catalizador.

Para observar las tendencias de los distintos morteros con el tiempo, en las figuras I5 y I6 se muestran los gráficos de resistencia a flexotracción y a compresión en función del tiempo de curado.

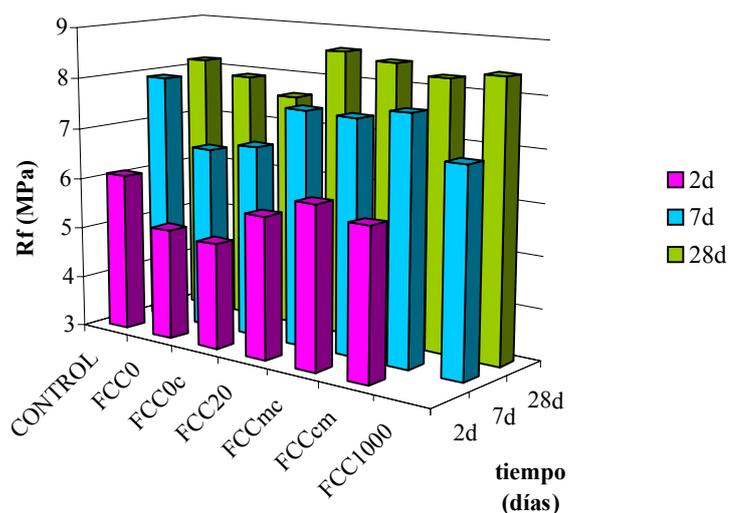


Figura I5. Resistencia a flexotracción de los morteros en función del tiempo.

Del comportamiento a flexotracción se concluye que:

- La resistencia a flexotracción de los morteros con FCC es inferior al control hasta los 28 días de curado, excepto el FCCmc que a los 2 días de curado da un valor ligeramente superior al control.

- Los morteros con FCC sin moler, obtienen siempre valores de resistencia a flexotracción claramente inferiores al control y a los morteros con FCC molido. Este hecho nos está indicando que el proceso de molienda favorece la mejora de las resistencias a flexotracción, la reacción puzolánica se ve favorecida por esta disminución en el tamaño de partícula.
- A los 28 días todos los morteros con FCC molido y el control dan valores superiores a 8 MPa y muy parecidos entre todos ellos.

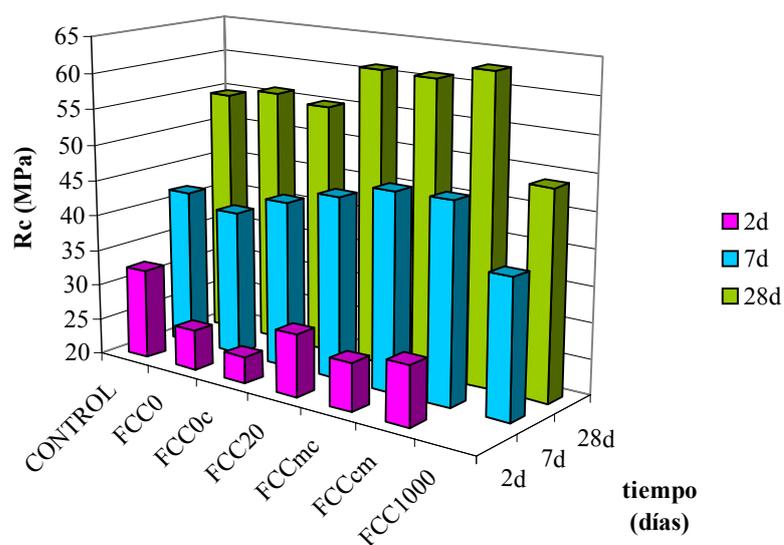


Figura I6. Resistencia a compresión de los morteros en función del tiempo.

De los datos de resistencias a compresión concluimos que:

- A los 2 días el mortero control es el que obtiene el valor más elevado, pero a partir de los 7 días de curado los morteros con catalizador molido y el FCC0c superan el valor del mortero control. El mortero con catalizador calcinado a 1000°C obtiene la peor resistencia a compresión de todos los morteros ensayados, esto mismo también ocurre a los 28 días de curado. Esto nos llevaría a concluir que calcinar el FCC a 1000°C desactiva al catalizador como material puzolánico.

- A los 28 días todos los morteros con catalizador, a excepción del FCC1000, superan al control. Los catalizadores molidos se comportan claramente mejor que los originales, en cambio, no parece que la calcinación sea un método que mejore las resistencias mecánicas, ya que todos los catalizadores molidos obtienen resistencias a compresión a 28 días similares entre ellos, alrededor de los 61 MPa.

Para conocer la mejora que cada uno de los morteros aporta a las resistencias mecánicas, se calculó el porcentaje de ganancia de resistencias para cada uno de ellos. A continuación en la tabla I5 se muestran los porcentajes de ganancia de resistencia a flexotracción y a compresión de los morteros con el catalizador en sus diversos estados.

	% SG R <sub>f</sub>			% SG R <sub>c</sub>		
	2d	7 d	28 d	2d	7 d	28 d
<b>FCC0</b>	-0,33	-2,14	13,88	-7,38	13,17	20,45
<b>FCC0c</b>	-2,22	0,53	9,65	-14,31	21,40	18,52
<b>FCC20</b>	11,02	12,91	23,76	3,79	27,21	31,53
<b>FCCmc</b>	18,59	12,18	21,88	-3,48	33,08	31,10
<b>FCCcm</b>	14,18	15,34	19,06	2,42	33,58	35,18
<b>FCC1000</b>		3,44	20,94		10,08	4,96

Tabla I5. Porcentajes de ganancias de resistencias a flexotracción y a compresión de los morteros con FCC.

En este caso, también se representa las ganancias de resistencias frente al tiempo, en las figuras I7 y I8 se muestran dichas gráficas.

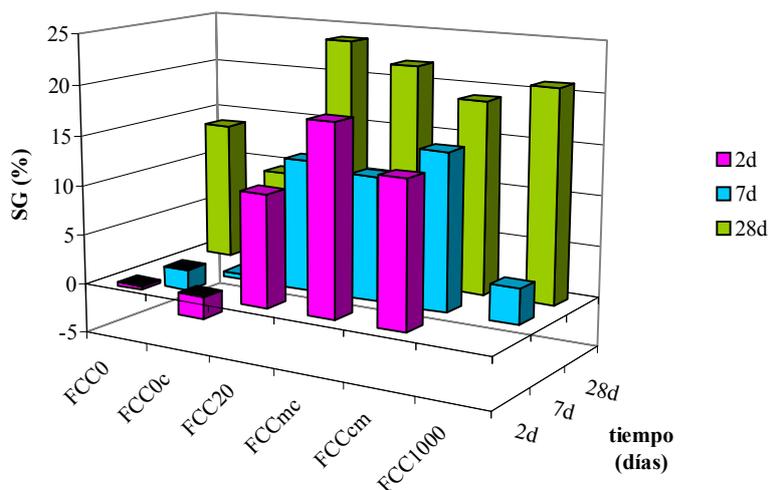


Figura I7. Porcentajes de ganancias de resistencia a flexotracción frente al tiempo.

Del análisis de las ganancias de resistencia a flexotracción concluimos que:

- A los 2 días de curado, los catalizadores molidos ya consiguen ganancias de resistencia superiores al 11%, los catalizadores sin moler tienen ganancias de resistencias nulos o ligeramente negativos, lo que indica que actúa como inertes.
- A los 28 días los catalizadores sin moler presentan buen comportamiento, teniendo ganancias de resistencia superiores al 9%, pero en cualquier caso inferiores a los catalizadores molidos, cuyos porcentajes de ganancia de resistencias se encuentran alrededor del 20%, a 28 días de curado

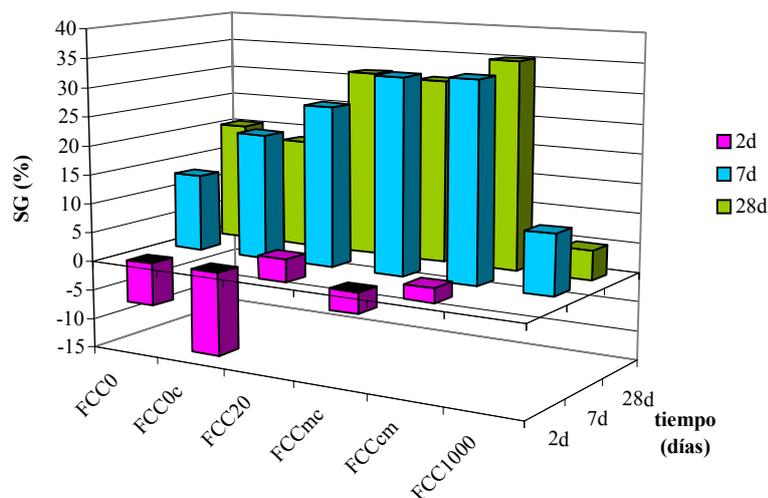


Figura 18. Porcentajes de ganancias de resistencia a compresión frente al tiempo.

En cuanto a las ganancias de resistencia a compresión concluimos:

- A los 2 días de curado, únicamente el FCC20 y el FCCcm tienen ganancias de resistencia a compresión ligeramente positivas.
- Los datos de ganancia de resistencia a 7 días son muy similares a los obtenidos 28 días de curado tanto en los catalizadores molidos como en los catalizadores sin moler.
- El FCC1000 obtiene valores de ganancia de resistencia positivos, pero inferiores al resto de morteros con FCC, incluso a los que están sin moler. Este comportamiento indicaría que una calcinación excesiva del catalizador lo desactiva desde el punto de vista de reactividad puzolánica.
- Los morteros con catalizador molido y los molidos-calcinados y viceversa, tienen valores de ganancia de resistencia a compresión alrededor del 31% a los 28 días de curado. Lo que indicaría que no parece existir diferencia entre los procesos de calcinación.

- Por su parte los morteros con catalizador sin moler y el catalizador sin moler calcinado, obtienen valores de ganancia de resistencia a compresión sobre el 20% a los 28 días de curado.

### **6.3. Estudio por microscopía electrónica.**

De las mismas pastas que se utilizaron para el estudio de termogravimetría se escogió un fragmento y se analizó por microscopía electrónica para el estudio de los productos de hidratación presentes en dichas pastas a fin de analizar si existía diferencia entre las pastas control y las pastas con el catalizador en su estado original, calcinado y molido. Las edades de curado escogidas para el análisis de las muestras por microscopía fueron 28 y 90 días. Las micrografías obtenidas se muestran a continuación en las figuras I9 y I10 según la edad de curado.

De las primeras micrografías tomadas a los 28 días de curado observamos que:

- En la micrografía de la pasta FCC0 (a) se aprecia la presencia de cristales hexagonales de portlandita. En la pasta con el FCC0c (b) se aprecia la presencia etringita.
- La gelenita hidratada es claramente visible en las pastas que incorporan el catalizador molido y también en las que contienen el catalizador en estado molido-calcinado o calcinado-molido (micrografías (c) y (d)).
- No se aprecia ninguna diferencia en los productos de hidratación por el hecho de utilizar al catalizador en su estado calcinado para esta edad de curado

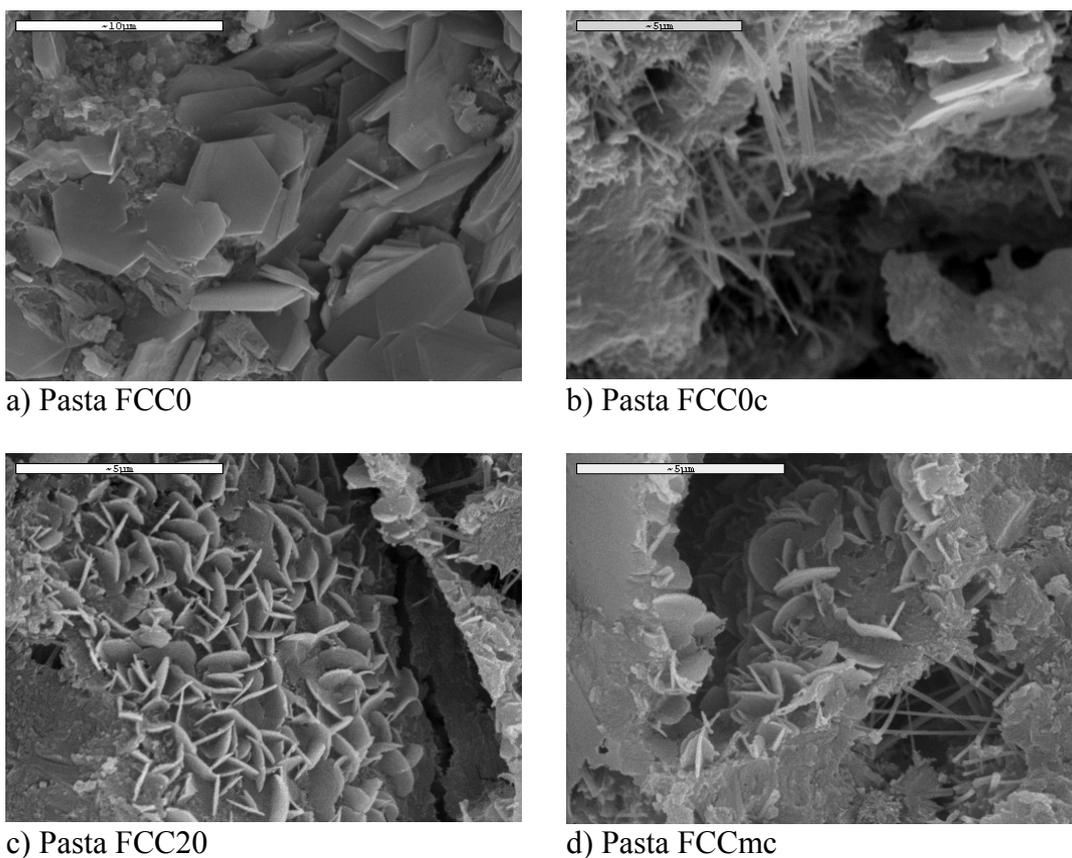
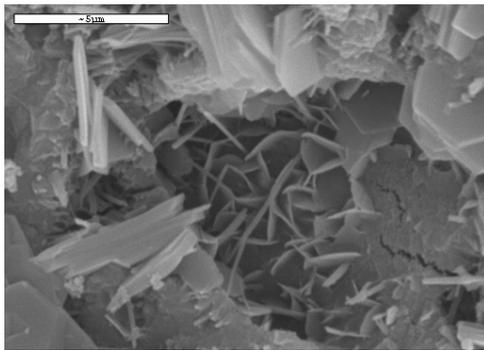


Figura I9. Micrografías de las pastas para los 28 días de curado.

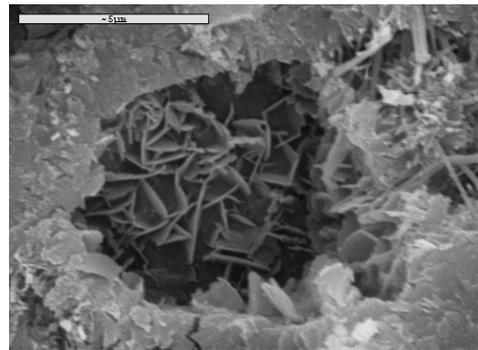
Para los 90 días de curado observamos en las pastas que:

- Tanto en la pasta con FCC0 (a) como en la pasta con FCC0c (e) se aprecia la presencia gelenita hidratada, lo que indica que en las pastas con el catalizador en estado original también posee este tipo de producto de hidratación. Como ya se apreció en los estudios termogravimétricos la presencia de silicoaluminatos es mayor, a medida que aumenta la edad de curado en este tipo de pastas.
- En la pasta con catalizador molido y posteriormente calcinado se aprecia la presencia de gelenita hidratada (d). Y en el caso de las pasta con catalizador únicamente molido (c) se aprecia la presencia de etringita. Esto indica que no toda la etringita se ha transformado en monosulfato con el paso de la edad de curado.

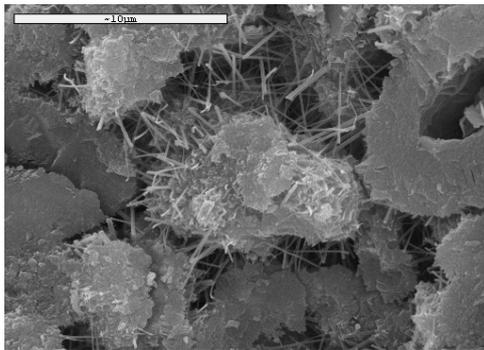
- Como se ha podido comprobar, no existe diferencia entre las distintas pastas ya esté el catalizador en estado original que molido o calcinado, en todas ellas existen productos de hidratación similares.
- Tampoco parece existir grandes diferencias entre los productos de hidratación entre los 28 días y los 90 días de curado, si bien es cierto que la presencia de cristales grandes de gelenita hidratada es mayor a 90 días de curado, en las pastas con el catalizador sin moler, tanto en su estado original como calcinado.



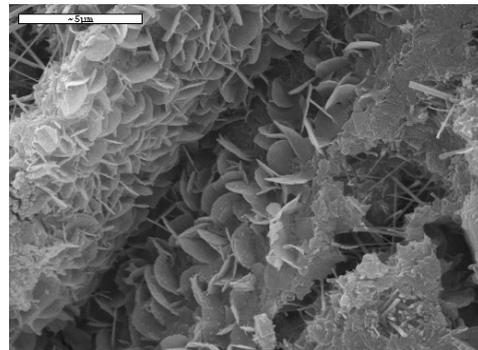
a) Pasta FCC0



b) Pasta FCC0c



c) Pasta FCC20



d) Pasta con FCCmc

Figura I10. Micrografías de las pastas para los 90 días de curado.

#### 6.4. Conclusiones sobre el efecto de la calcinación del FCC.

Tras analizar todos los datos sobre fijación de cal por termogravimetría, estudios de resistencias mecánicas y de microscopía electrónica concluimos que:

- Los porcentajes de fijación de las muestras molidas ya sea en su estado original o calcinada presentan todas ellas porcentajes de fijación de cal muy similares, es decir, no existe un aumento en el porcentaje de fijación de cal por el hecho de calcinar las muestras molidas. Los porcentajes de fijación de cal para estas muestras apenas varía entre los 28 y 90 días, y se fija en un valor que oscila entre el 25-30%.
- Las muestras del catalizador original sin moler y este mismo tras su calcinación no logran fijar cal hasta la edad de curado de 90 días, donde fijan un porcentaje alrededor del 8%. Este dato es muy inferior al obtenido por las muestras molidas, lo que corrobora que el proceso de molienda es un buen método de mejora de la actividad puzolánica.
- Las curvas DTG de las pastas con el catalizador en sus diversos estados, nos muestran que no existen grandes diferencias entre las pastas con catalizador y el control. Las muestras sin moler obtienen curvas muy similares entre ellas dos, y a su vez las muestras molidas son muy similares entre ellas. Los principales productos que se observan son la etringita, SCH y ACH-SACH, estos últimos son más visibles en las pastas con catalizador molido. Posteriormente por microscopía se corrobora la presencia de todos estos productos de hidratación.
- En cuanto a los estudios sobre resistencias mecánicas nos muestran cómo las muestras molidas (tanto calcinadas como la no calcinada) obtienen mejores resistencias a flexotracción y a compresión que las muestras originales, pero no existe mejora en el hecho de calcinar la muestra. Lo que nos llevaría a concluir que lo que mejora el comportamiento del catalizador es el proceso de molienda y no el proceso de calcinación, como apuntaba el grupo de investigación dirigido por Hsu. Si bien hay que indicar que el hecho de calcinar a temperaturas superiores a 1000°C desactiva al catalizador, ya que los morteros con FCC calcinado a esa temperatura obtienen resistencias menores al resto de morteros ensayados.

- En definitiva, no parece ser aconsejable la calcinación para aumentar la reactividad del catalizador, al contrario de lo que apuntaba Hsu y colaboradores

### 6.5. Bibliografía.

1. AShvarzman, K. Kolver, I. Schamban, G.S. Grader, G.E. Sheter. “*Influence of chemical and phase composition of mineral admixtures on their pozzolanic activity*“. *Advances in Cement Research*, 14, 2002, 35-41.
2. Yun-Sheng Tseng, Chen-Lin Huang, Kung-Chung Hsu. “*The pozzolanic activity of a calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials*“. *Cement and Concrete Research*, 35, 2005, 782-787.
3. M.S. Morsy, A.F. Galal, S.A. Abo-El-Enein. “*Effect of temperature on phase composition and microstructure of artificial pozzolana- cement pastes containing burnt kaolinite clay*“. *Cement and Concrete Research*, 28, 1998, 1157-1163.
4. G. Kakali, T. Perraki, S. Tsivilis, E. Badoginannis. “*Thermal treatment of kaolin: The effect of mineralogy on the pozzolanic activity*“. *Cement and Concrete Composites*, 20, 2001, 73-80.
5. B.B. Sabir, S. Wild, J. Bai. “*Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: A review*“. *Cement and Concrete Composites*, 23, 2001, 441-448.

## 7. Estudio de termogravimetría de alta resolución (MAXRES)

---

**7. Estudio por termogravimetría de alta resolución.**

Cuando se seleccionan los parámetros para una experiencia por cambios termogravimétricos (TG), nos encontramos con el dilema de elegir entre dos caminos, una resolución óptima del experimento o un menor tiempo de ensayo.

La elección de la velocidad de calentamiento es uno de los parámetros más importantes. Un calentamiento rápido nos lleva a tiempos de ensayos rápidos pero como desventaja presenta habitualmente, una mala separación de los diferentes procesos de descomposición. Un calentamiento más lento, permitiría una mejor separación de los procesos de descomposición pero alargaría sustancialmente el tiempo de análisis del experimento [1].

La técnica de alta resolución, MaxRes, resuelve este dilema proporcionando un proceso dinámico en el cambio de la velocidad de calentamiento. El programa automáticamente ajusta la velocidad de calentamiento, en función del cambio de masa en las muestras. Un esquema del proceso se muestra en la figura J1, en el se muestra como cambia la velocidad del sistema en función de la pérdida de masa. Esto nos permite tiempos de ensayos más cortos sin sacrificar resolución.

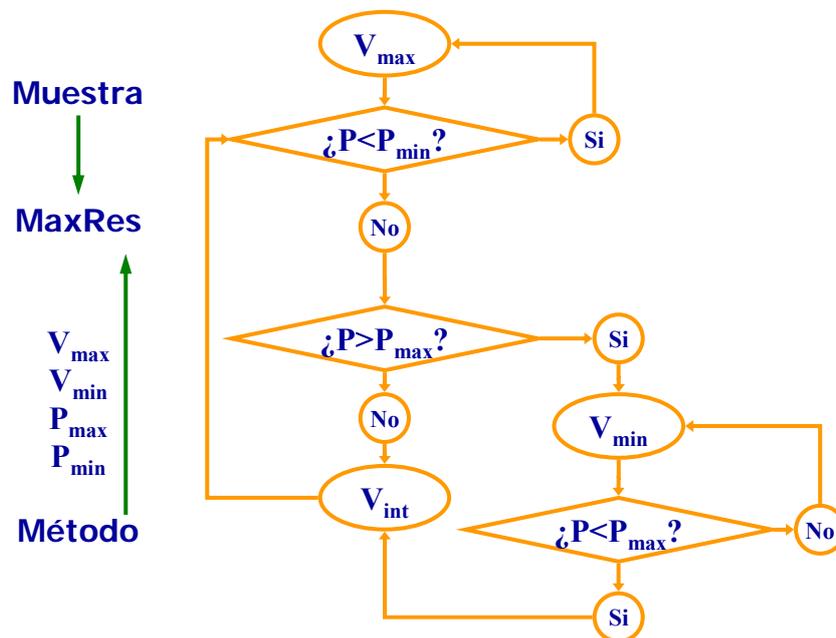


Figura J1. Esquema del funcionamiento del método MaxRes.

Las características y beneficios del MaxRes son los siguientes:

- Mejor resolución en la separación de procesos de descomposición solapados.
- Menores tiempos de ensayo.
- Condiciones prácticamente isotérmicas durante las reacciones. La cinética de la reacción no se ve afectada por los cambios de temperatura.

El MaxRes nos puede ser útil en los siguientes casos:

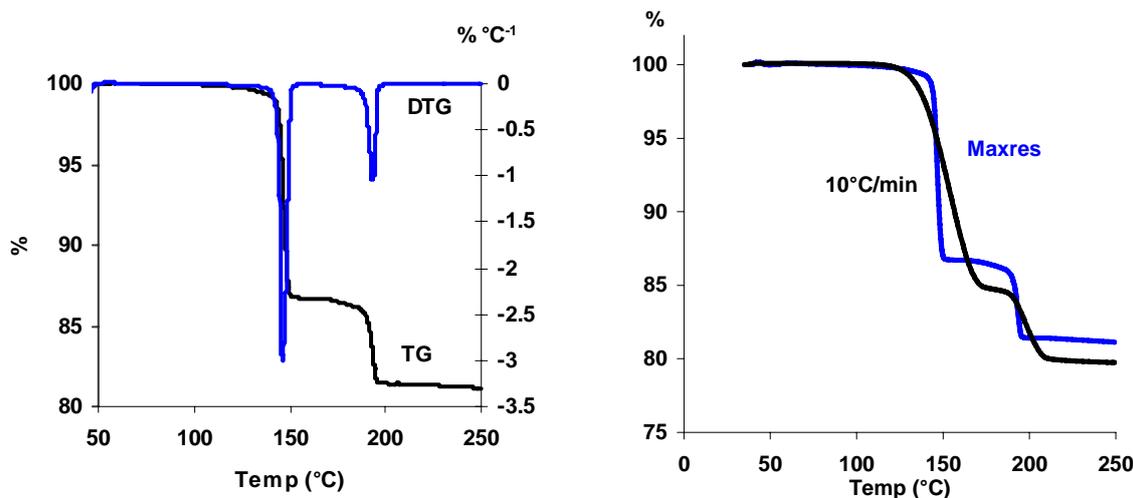
- Reacciones o transiciones solapadas.
- Descomposiciones mal resueltas cuando la señal entre dos picos no vuelve a la línea base.
- Hombros en procesos de descomposición.
- Reacciones complejas.
- Separación de sustancias volátiles en elastómeros y plásticos.
- Pérdidas de agua de cristalización en compuestos hidratados.

La hidratación del cemento Pórtland genera la formación de diferentes hidratos en un proceso complejo. Este proceso puede ser estudiado por análisis térmico, la interpretación de las pérdidas de masa no son fáciles en las primeras temperaturas de calentamiento. Así, las pérdidas de masa correspondientes a las descomposiciones del CSH, etringita y el sulfato cálcico dihidrato están sobre una misma zona. El uso de una técnica como el MaxRes puede resultar útil para separar dichas descomposiciones.

En el tema del estudio de la hidratación del cemento por técnicas de MaxRes no se ha podido encontrar ninguna referencia a ningún artículo que utilice dicha técnica para determinar los productos de hidratación formados. Una de las pocas referencias encontradas es la de un artículo escrito por J. Payá y colaboradores [2] donde explicaban las ventajas del uso de esta técnica. También se ha encontrado un artículo de aplicación de alta resolución al calentamiento, pero este término

alta resolución no supone en el artículo un proceso de velocidad controlado como en nuestro caso [3].

Hasta el momento se había trabajado con esta técnica para estudiar los procesos de deshidratación del yeso dihidrato, y se había comprobado que es de gran utilidad para separar completamente las dos pérdidas de agua de este compuesto [4]. En la figura J2 se muestran las curvas DTG y TG de dicho proceso realizado por MaxRes.



a) Curvas TG y DTG por MaxRes

b) Comparación curvas TG con y sin MaxRes

Figura J2. Gráficas TG y DTG del proceso de deshidratación del yeso dihidrato.

### 7.1 Pastas de cemento y puzolanas.

Para estudiar y conocer mejor la naturaleza de los productos de hidratación formados en la hidratación del cemento y la influencia que tienen en la formación de éstos la adición de puzolana, se decidió realizar pastas de cemento con sustituciones de un 5, 15 y 30% de cemento por FCC.

Las edades de curado escogidas fueron 4, 8, 24 y 48 horas, y 3, 7, 14 y 28 días. Para determinar si el tipo de cemento influía, se decidió realizar pastas con cementos CEM I-52,5R de dos empresas diferentes, las empresas escogidas fueron CEMEX y ASLAND.

Se realizaron las pastas del mismo modo que las pastas descritas en otros apartados de termogravimetría presentados anteriormente, es decir, pastas con una relación agua/binder de 0,5. Cuando se alcanzan los tiempos de curado escogidos se detiene la reacción con acetona. Las muestras se analizan en crisoles de aluminio con tapa sellable con atmósfera autogenerada y empleando una atmósfera inerte de N<sub>2</sub> seco.

Los parámetros escogidos para realizar la experiencia en el equipo de termogravimetría fueron los siguientes:

- Mínima velocidad de calentamiento      0,5°C/min
- Máxima velocidad de calentamiento      10°C/min
- Valor umbral más alto                      3 µg/s
- Valor umbral más bajo                      1 µg/s
- Factor    2
- Intervalo de temperatura                    35-250°C

Antes de mostrar las curvas maxres, a continuación, se muestran las curvas TG y DTG de una pasta control de cemento gris curada a 14 días y que se ha analizado por los dos métodos. El método SE-1 es el método tradicional, es decir, un calentamiento continuo hasta 600°C y velocidad constante de 10°C/min. El método MaxRes ha sido explicado anteriormente. En las figuras J3 y J4 se muestran las gráficas TG y DTG de los dos métodos empleados.

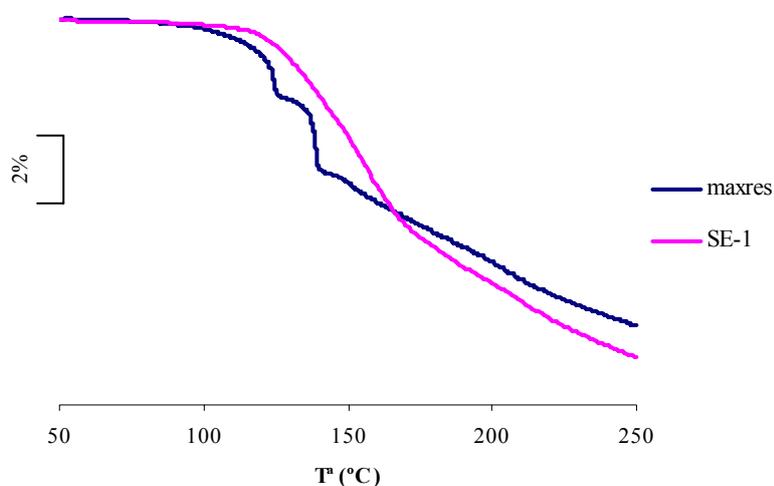


Figura J3. Curvas TG de una pasta control de cemento a los 14 días de curado.

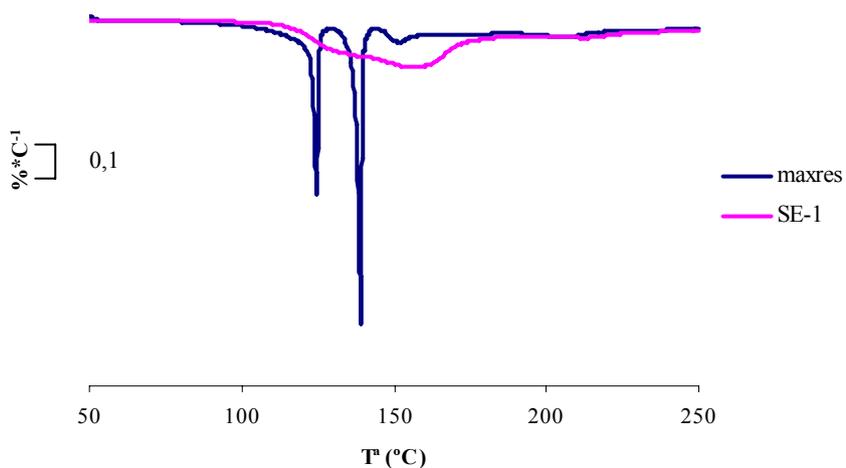


Figura J4. Curvas DTG de una pasta control de cemento a los 28 días de curado.

Las curvas anteriores nos muestran claramente la ventaja de utilizar el método MaxRes cuando queremos separar los distintos procesos de hidratación presentes en una pasta. La curva TG del método tradicional (SE-1) presenta una pérdida de masa continua desde los 100°C hasta los 250°C, en cambio, en la curva TG del método MaxRes se observa claramente la presencia de dos pérdidas de masa en el intervalo entre 100°C y 150°C aproximadamente. Estas observaciones quedan

patentes al analizar las curvas DTG de la pasta, por el método MaxRes efectivamente se presentan dos picos de pérdida de masa y en cambio por el método SE-1 solo se observa un pico con hombro.

A continuación se muestran las diferentes curvas DTG de los ensayos realizados. Se decidió representar las curvas DTG agrupadas por edades de curado, así en una gráfica se representan las primeras edades de curado (1-4h), posteriormente se representan las primeras horas pero de un curado ya más avanzado (8-24-48 horas) y por último se representan el resto de edades de curado (3-7-14-28 días). Todas esas gráficas se representan para los dos tipos de cementos utilizados y para cada uno de los porcentajes empleados de sustitución de cemento por FCC. De este modo comprobaremos si existe diferencia entre utilizar un tipo u otro de cemento, y también permitirá analizar como influyen los distintos porcentajes de sustitución de cemento por catalizador en los productos de hidratación formados.

En primer lugar se realiza el análisis de los dos cementos empleados sin hidratar. En la figura J5 se representan las curvas DTG de ambos tipos de cemento.

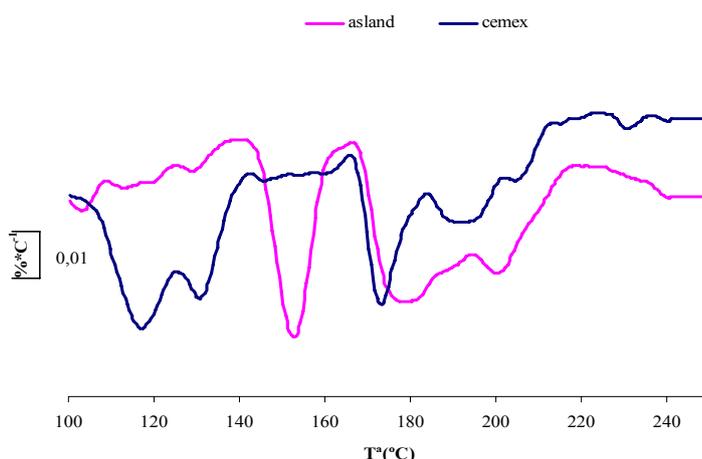
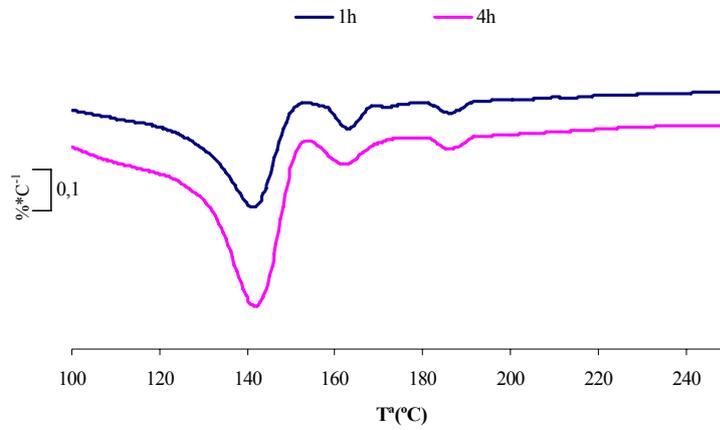


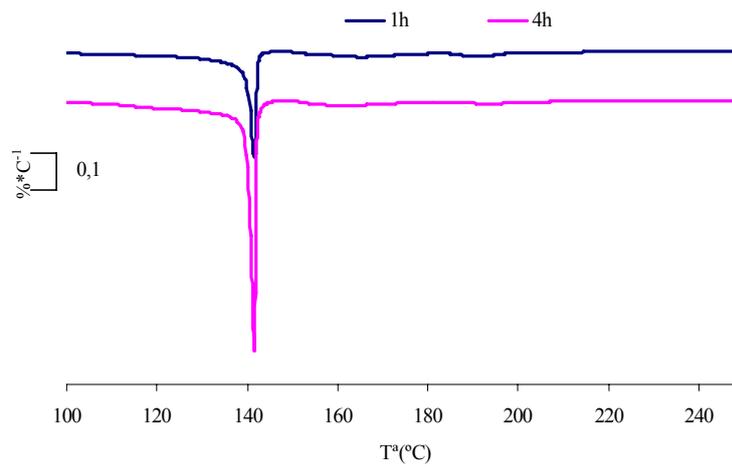
Figura J5. Curvas DTG de los cementos sin hidratar.

Como se puede dejar entrever en la figura J5, el cemento Asland presenta dos pérdidas, sobre los 150°C y a partir de los 180°C, que se deben a la presencia de yeso dihidrato. El cemento Cemex presenta varios picos de pérdida, el primero de ellos se atribuye a humedad de la muestra y los otros picos pueden tratarse de productos de hidratación.

En la figura J6 se representan las gráficas para las distintas pastas a las edades de curado de 1 y 4 horas.



a) Control-cemex

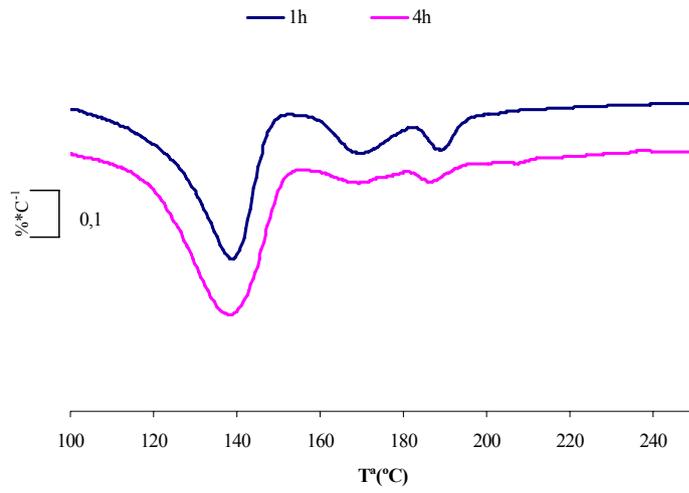


b) Control-asland

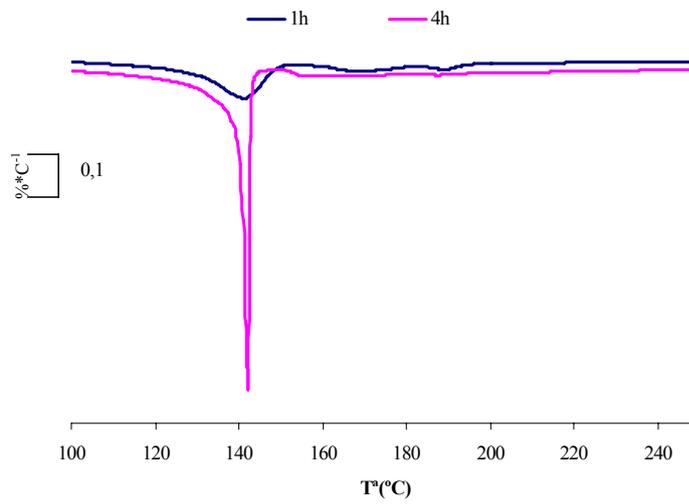
---

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: MAXRES

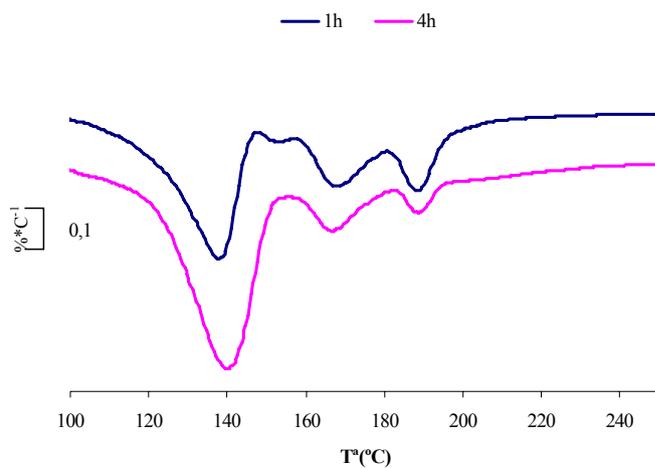
---



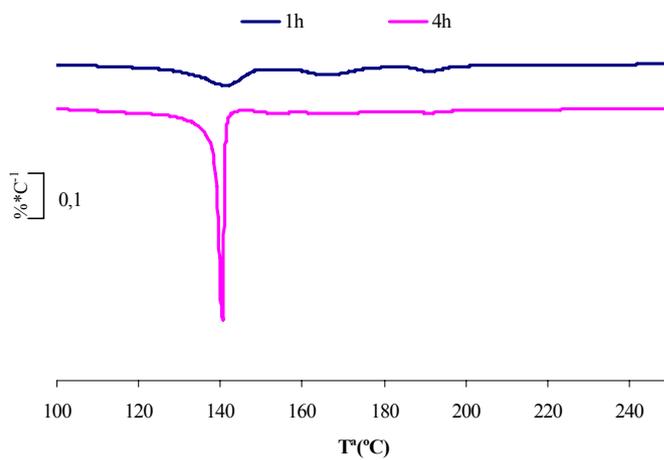
c) 5%-cemex



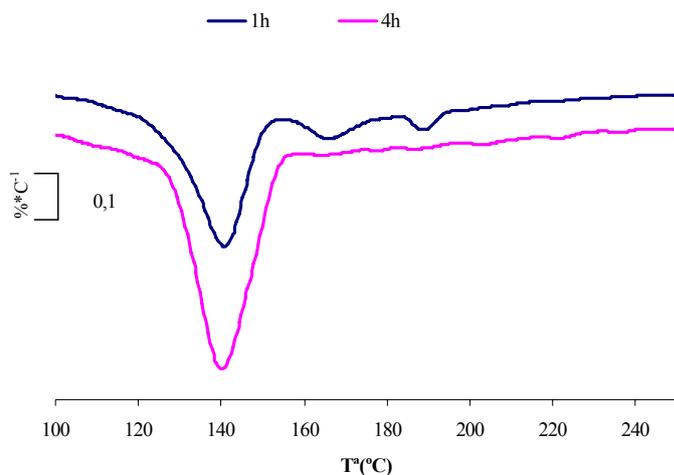
d) 5%-asland



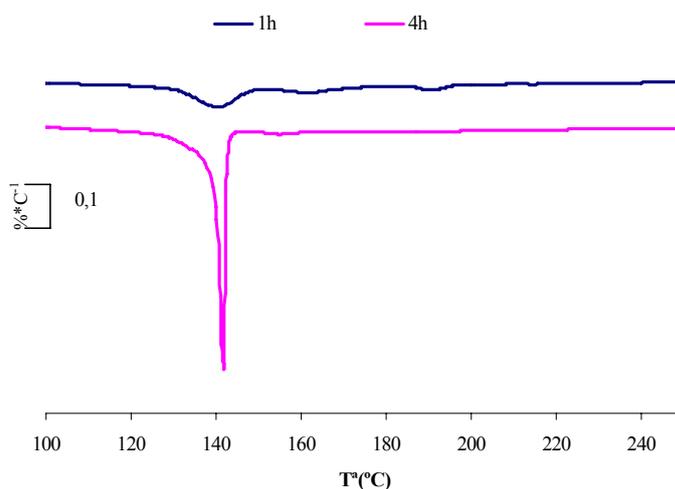
e) 15%-cemex



f) 15%-asland



g) 30%-cemex



h) 30%-asland

Figura J6. Curvas DTG de las pastas para las edades de curado de 1 y 4 horas.

Se ha analizado la pérdida total de masa que se produce en el intervalo entre 100-250°C, esta pérdida de masa corresponde a la pérdida del agua combinada de los productos de hidratación formados. Este porcentaje de pérdida de masa nos da una idea de la cantidad de productos de hidratación presentes en la pasta. Las pérdidas registradas en estas primeras edades de curado se muestran en la tabla J1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: MAXRES

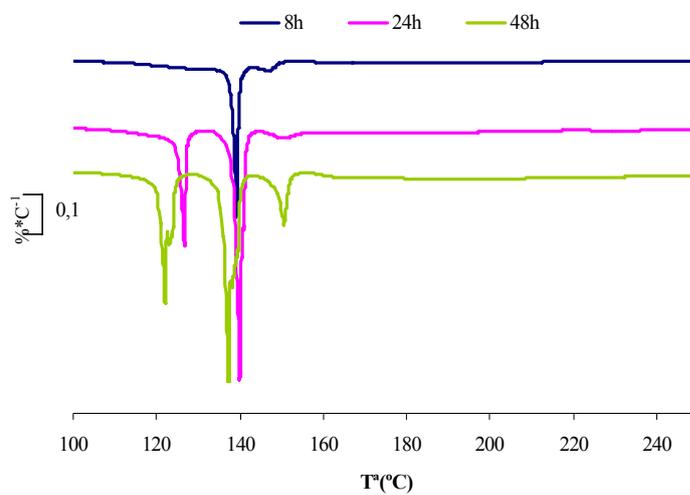
	<b>1h</b>	<b>4h</b>
<b>Control-cemex</b>	1,3542	1,9752
<b>5%-cemex</b>	1,3892	1,8625
<b>15%-cemex</b>	1,8647	2,7903
<b>30%-cemex</b>	2,4570	3,2199
<b>Control-asland</b>	1,5552	2,5981
<b>5%-asland</b>	1,5582	2,1741
<b>15%-asland</b>	1,9059	2,9204
<b>30%-asland</b>	2,6945	3,3831

Tabla J1. Porcentajes de pérdida de masa de las pastas de cemento en el intervalo entre 100-250°C para 1 y 4 horas de curado.

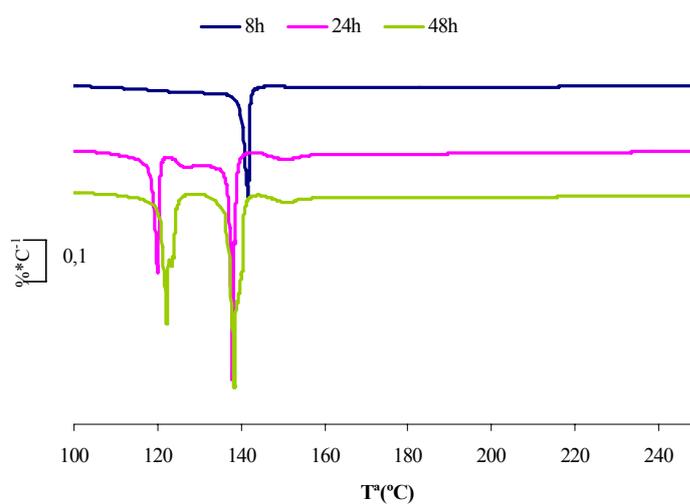
De las primeras horas de curado escogidas (1-4h) se puede observar en los diversos gráficos y observando los porcentajes de pérdida de masa que:

- Existe un pico común a todas las pastas y es el pico que aparece sobre el intervalo entre 136-143°C, dependiendo de la pasta y que se podría atribuir a la etringita.
- En las pastas fabricadas con el cemento Asland únicamente se aprecia el pico de la etringita, y es que como este pico es muy grande enmascara los picos más pequeños debidos a la deshidratación de yeso.
- En las pastas fabricadas con cemento Cemex, se aprecia la presencia de dos picos más aparte del de la etringita para las dos edades de curado, a 163°C y 186°C que podrían atribuirse a que la anhidrita ha absorbido agua formando dihidrato que posteriormente registra las pérdidas de agua en la curva DTG.
- En estas primeras horas de curado las pastas con un porcentaje de sustitución de un 30% de cemento por FCC son las que mayor porcentaje de pérdida de masa obtienen. Teniendo en cuenta que estas pastas presentan un 30% menos de cemento que el control, queda demostrado que parte de los productos de hidratación formados provienen de la reacción puzolánica entre la cal liberada y el FCC que existe. En general, las pastas con puzolanas obtienen siempre porcentajes de pérdida de masa superiores a los controles.

En la figura J7 se representan las curvas DTG para las edades de curado de 8, 24 y 48 horas.



a) Control-cemex

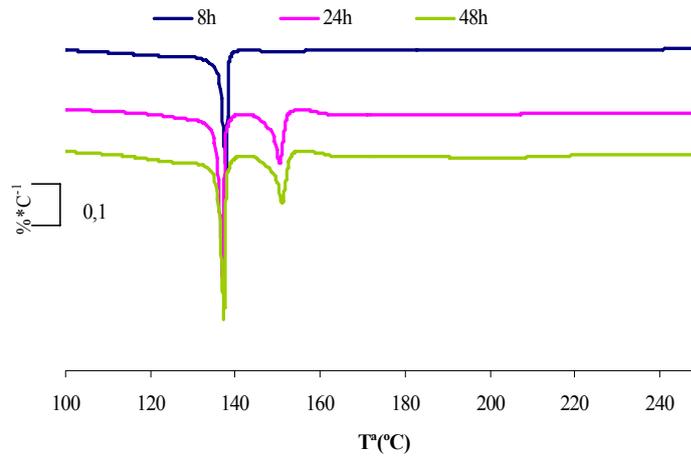


b) Control-asland

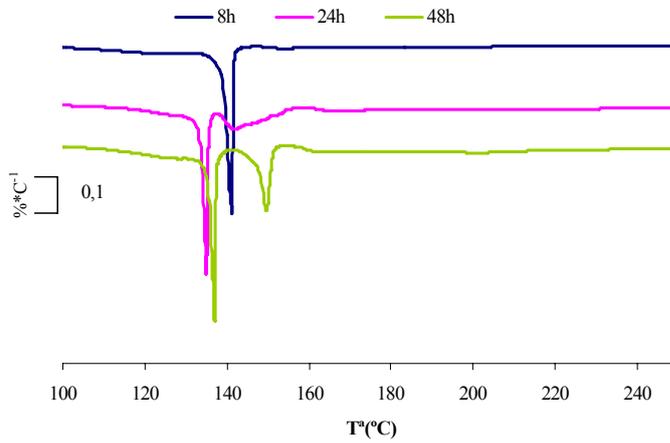
---

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: MAXRES

---



c) 5%-cemex

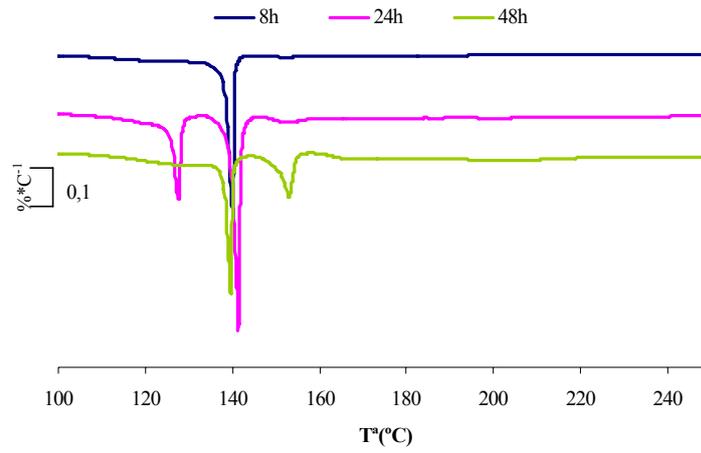


d) 5%-asland

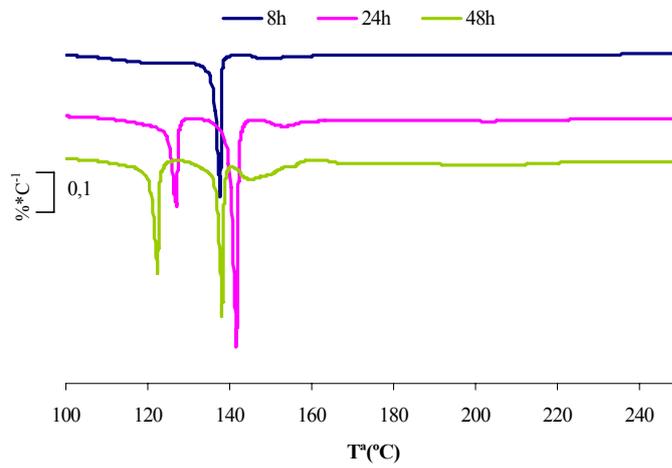
---

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: MAXRES

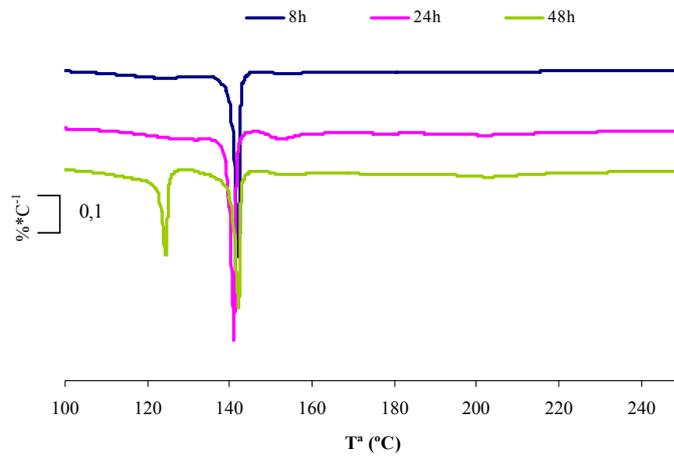
---



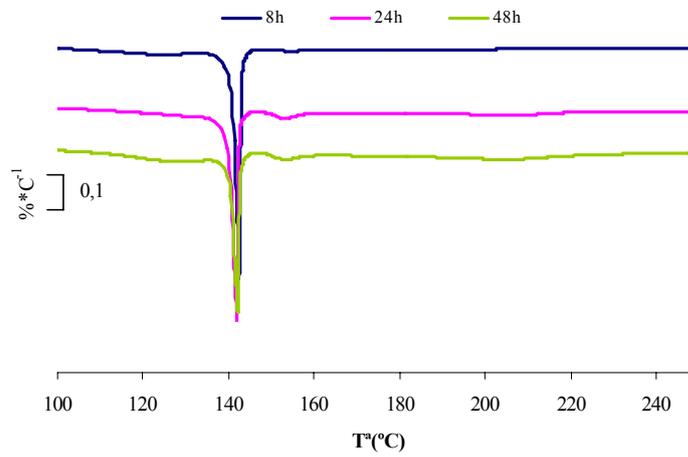
e) 15%-cemex



f) 15%-asland



g) 30%-cemex



h) 30%-asland

Figura J7. Curvas DTG para las edades de curado de 8, 24 y 48 horas.

Las pérdidas de masa de las pastas se muestran a continuación en la tabla J2.

	8h	24h	48h
<b>Control-cemex</b>	3,7431	7,3153	8,6695
<b>5%-cemex</b>	4,0524	6,4809	7,5566
<b>15%-cemex</b>	4,8303	7,7798	8,0897
<b>30%-cemex</b>	5,5659	7,2405	8,4593
<b>Control-asland</b>	3,8894	7,3640	8,4246
<b>5%-asland</b>	4,6551	6,7181	7,9403
<b>15%-asland</b>	5,4448	7,4456	8,2674
<b>30%-asland</b>	5,8497	6,9207	8,1246

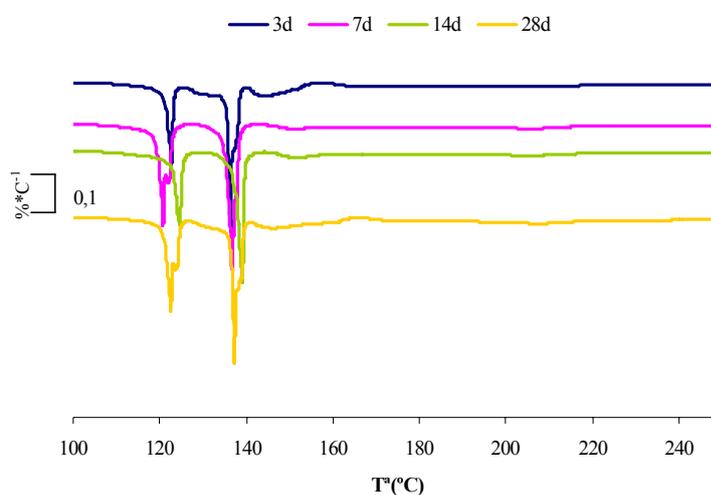
Tabla J2. Porcentajes de pérdida de masa de las pastas de cemento en el intervalo entre 100-250°C para 8, 24 y 48 horas de curado.

Para las edades de 8, 24 y 48 horas las conclusiones que se extraen son las siguientes:

- Para todas las pastas a la edad de curado de 8 horas, únicamente aparece el pico de la deshidratación de la etringita. Esto mismo sucede cuando el porcentaje de sustitución es de un 30% independientemente del cemento usado y para las tres edades de curado, excepto para la pasta 30-cemex que presenta también un pico a 123°C a las 48 horas de curado que se atribuye a la deshidratación de C-S-H.
- Todas las pastas para las edades de 24 y 48 horas presentan el pico de la etringita.
- Para el control-cemex aparte del pico de la etringita, aparece un segundo pico a las 24 horas de curado sobre la temperatura de 126°C y que se puede atribuir a la deshidratación de C-S-H. Para esta misma pasta a las 48 horas, aparte de los dos picos nombrados anteriormente aparece un tercer pico a 150°C y que se puede atribuir a la deshidratación de C-S-H. El control-asland para las edades de 24 y 48 horas presentan el pico de la deshidratación de la etringita y el pico sobre los 120 °C correspondiente a los C-S-H.

- Para las pastas con 5% de sustitución, en los dos tipos de cemento, aparece para las 24 y 48 horas de curado un pico sobre los 150°C que se atribuiría a los C-S-H, además del pico correspondiente a la etringita
- Para las pastas con 15% de sustitución y 24 horas de curado, independientemente del tipo de cemento, aparecen los picos de deshidratación de la etringita y el pico a 126°C de los C-S-H. A las 48 horas la pasta con cemex presenta el pico de la etringita y el pico a los 153°C de los C-S-H. Para la pasta con asland aparece para esa edad de curado tres picos el de 120°C y 150°C de los C-S-H y el de la etringita.
- Como era de esperar para todas las pastas analizadas, a medida que aumenta la edad de curado, aumenta la presencia de productos de hidratación. El principal aumento del agua combinada de los hidratos se da al pasar de 8 a 24 horas de curado, lo que indica que la reacción de hidratación ha progresado en gran medida. Los porcentajes de agua combinada de los hidratos entre las pastas control y las pastas con FCC son muy parecidos para las 24 y 48 horas de curado. A las 8 horas de curado, las pastas con FCC presentan mayores porcentajes de agua combinada de los hidratos que las pastas control.

En la figura J8 se representan las curvas DTG para las pastas a las edades de curado de 3, 7, 14 y 28 días.

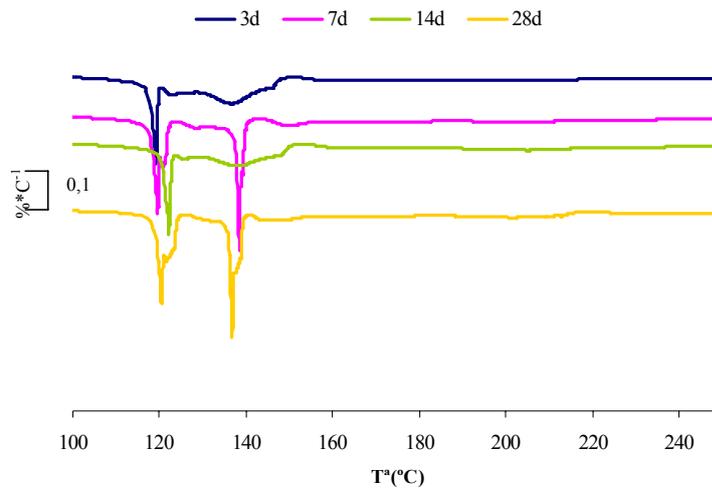


a) Control-cemex

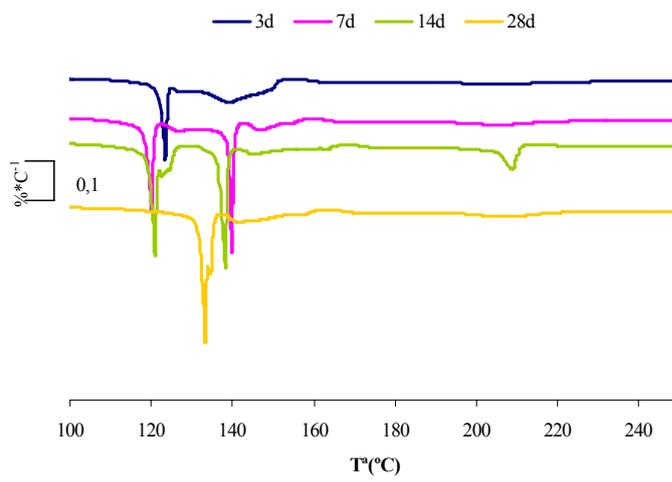
---

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: MAXRES

---



b) Control-asland

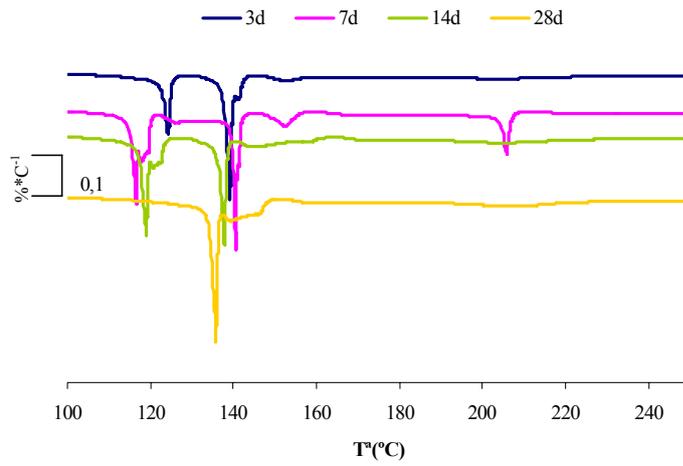


c) 5%-cemex

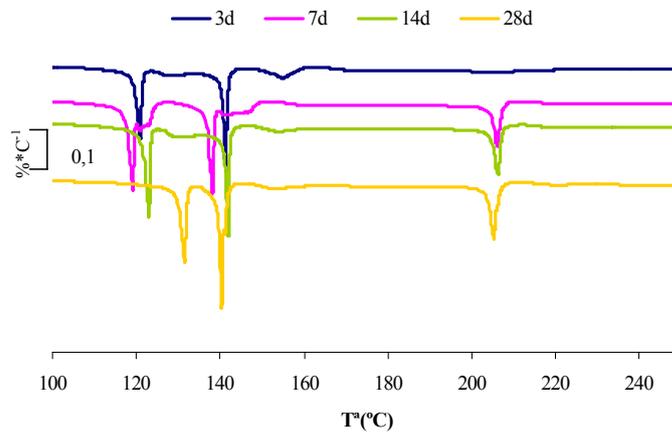
---

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: MAXRES

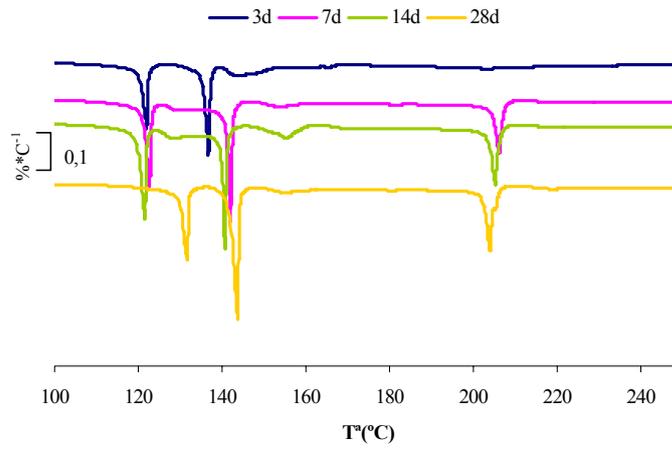
---



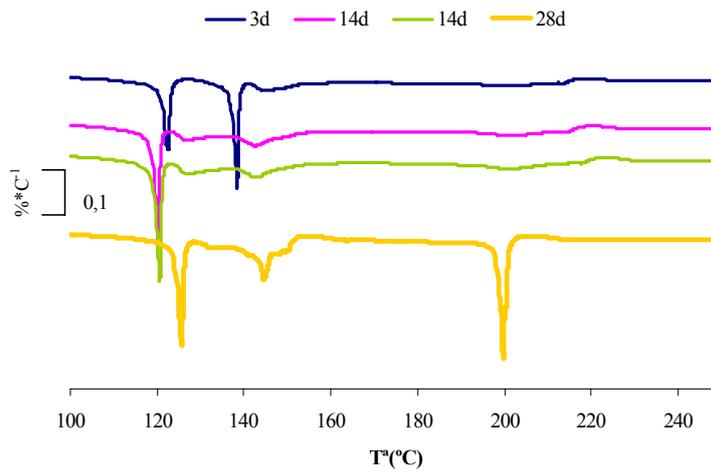
d) 5%-asland



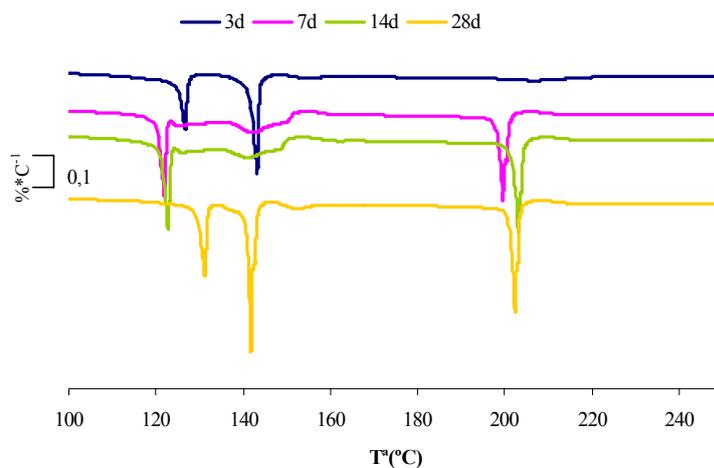
e) 15%-cemex



f) 15%-asland



g) 30%-cemex



h) 30%-asland

Figura J8. Curvas DTG para las edades de curado de 3, 7, 14 y 28 días.

En la tabla J3 se muestran los porcentajes de pérdida de masa para estas últimas edades de curado.

	<b>3d</b>	<b>7d</b>	<b>14d</b>	<b>28d</b>
<b>Control-cemex</b>	9,0747	10,2859	9,4746	10,2845
<b>5%-cemex</b>	9,1727	10,5004	10,7551	9,7885
<b>15%-cemex</b>	9,2465	10,9287	10,9028	10,4963
<b>30%-cemex</b>	8,7749	10,4392	11,1535	11,2533
<b>Control-asland</b>	9,1749	9,3708	9,4232	10,0010
<b>5%-asland</b>	8,7653	10,7339	10,8518	10,2280
<b>15%-asland</b>	8,5716	10,5220	11,3754	10,4704
<b>30%-asland</b>	9,0704	10,5495	11,4447	10,8770

Tabla J3. Porcentajes de pérdida de masa de las pastas de cemento en el intervalo entre 100-250°C para 3, 7, 14 y 28 días de curado.

Por último, para las edades de curado más avanzadas se observa lo siguiente:

- El control de cemex para todas las edades de curado presenta dos picos, el de la etringita y el de 120°C de los SCH. En el caso del control de asland sucede lo mismo que para el control de cemex a las edades de curado de 7 y 28 días; para las otras dos edades, aparece el pico de 120°C y posteriormente una banda ancha sin definir en el intervalo de temperaturas entre 130-145°C, que podría incluir el pico de la etringita junto algún pico de SCH solapado.
- Para las pastas con 5% de sustitución y utilizando cemento cemex, aparece en todas las edades de curado el pico sobre 120°C, atribuido a los SCH y que para los 28 días aparece a una temperatura ligeramente superior que para el resto. A los tres días aparece la banda ancha sobre el intervalo 130-145°C que aparece también en el control. A los 14 días aparece una banda a 208°C que se atribuye a la deshidratación de los ACH o SACH.
- La pasta con 5% de sustitución y utilizando cemento asland, presenta distintos comportamientos según la edad de curado. A los 3 días de curado presenta el pico de los SCH centrado sobre los 124°C y el pico de la etringita. A los 7 días de curado aparecen varios picos, sobre 124°C y 153°C aparecen los picos de los SCH, a los 140°C el pico de la etringita y a 205°C el pico de los ACH-SACH. Para los 14 días de curado aparece el pico de la etringita y el pico sobre 120°C de los SCH. Por último, a los 28 días de curado aparecen la banda ancha ya comentada en otras pastas en el intervalo 130-145°C y el pico de la etringita.
- Para el porcentaje de sustitución del 15% no existen apenas diferencias entre los dos tipos de cementos. Así para la edad de tres días de curado existen los picos de la etringita y de los SCH (120°C). Para el resto de edades de curado existen estos dos picos y un tercer pico sobre los 205°C que se atribuye a la deshidratación de los ACH- SACH. La pasta asland además a los 14 días tiene un cuarto pico sobre los 155°C atribuible a los SCH.

- Por último, para el porcentaje de sustitución del 30% si existe diferencia entre los dos tipos de cemento. El cemento cemex a los 3 días de curado presenta los picos de la etringita y de los SCH (120°C), en esta edad, el cemento asland también presenta estos dos picos. A los 7 y 14 días de curado, la pasta cemex presenta el pico de los SCH (120°C) y la banda ancha 140-150°C (etringita y SCH solapados), esto mismo aparece en la pasta asland a parte de un tercer pico a los 197°C (ACH-SACH). A los 28 días de curado las dos pastas con los distintos cementos presentan los mismos picos que son los de los SCH (126-130°C), la etringita, y los ACH-SACH (200-203°C).
- En la mayoría de los porcentajes de sustitución y para todas las edades de curado, el porcentaje de agua combinada de los hidratos de las pastas con FCC son superiores a sus respectivos controles. Este hecho confirma que la reacción puzolánica genera nuevos productos de hidratación que favorecen el desarrollo de las pastas que contienen al FCC.

## 7.2. Conclusiones al estudio de MaxRes.

Tras analizar todas las curvas DTG para las distintas pastas controles y con sus respectivos porcentajes de sustitución se concluye que:

- A las primeras edades de curado (1-4h) existe para todas las curvas un pico común que corresponde a la presencia de etringita en las pastas y otros dos picos en el caso de las pastas control. En el caso de las pastas con cemento Asland no se aprecia la pérdida del agua por parte del yeso porque queda enmascarada por la pérdida de etringita.
- El pico de la etringita sigue apareciendo en todas las pastas al aumentar la edad de curado a 8, 24 y 48 horas. Presentan también picos que corresponden a la presencia de SCH, excepto las pastas con un 30% de sustitución que únicamente poseen el pico de la etringita.

- Para las edades de curado de 3, 7, 14 y 28 días parece ser el intervalo donde mayores diferencias se observa para las pastas con los diferentes tipos de cemento. Así para las pastas control con Cemex encontramos que para todas se identifica la presencia de etringita y de CSH a temperaturas similares. En cambio para el control con Asland la situación es similar a la comentada anteriormente para las edades de curado de 7 y 28 días, mientras que a los 3 y 14 días aparece un pico a 120°C atribuido a los SCH y una banda ancha que se supone incluye al pico de la etringita y otro tipo de SCH.
- Siguiendo con estas edades se observa que las pastas con 5% de sustitución, se parecen bastante a sus respectivos controles, si bien la pasta 5%-cemex presenta un pico que se atribuye a la deshidratación de los ACH-SACH para la edad de curado de 14 días y en cambio para la pasta con 5%-asland este pico se observa a los 7 días de curado. En ninguna de las dos pastas se vuelve a observar este pico a otras edades de curado.
- Para el 15% de sustitución apenas existen diferencias entre los dos tipos de cementos. Se observa que además de los picos ya comentados de etringita y SCH, la presencia de ACH-SACH se observa desde los 7 hasta los 28 días de curado en ambas pastas.
- Para el porcentaje de sustitución del 30% vuelven a existir diferencias entre los dos tipos de cemento. Si bien para los 3 y 28 días de curado ambas pastas presentan curvas muy similares, teniendo a los 3 días los picos representativos de la presencia de etringita y SCH, y a los 28 días la presencia de estos dos picos más el pico correspondiente a los ACH-SACH. Pero a los 7 y 14 días en la pasta con 30 %-cemex no se observa la presencia de los ACH-SACH y en cambio en la pasta 30%-asland si que se aprecia la presencia de este tipo de producto de hidratación.

### 7.3 Bibliografía.

1. Benedikt Schenker, Rudolf Riesen. “*MaxRes: event-controlled adaption of the heating rate*”. User Com, 6, Diciembre 1997, 10-12.
2. Jordi Payá, Maria Victoria Borrachero, José Monzó. “*The use of MaxRes for the investigation of partially hydration Portland cement systems*”. User Com, 11, 2000, 15-17.
3. Y. Xi, W. Martens, H. He and R. L. Frost. “*Thermogravimetric analysis of organoclays intercalated with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide*”. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 81, 2005, 91-97.
4. M.V. Borrachero, J. Payá, M. Bonilla, J. Monzó. “*Nuevos procedimientos de análisis termogravimétrico para la caracterización de materiales de construcción: aplicación a yesos*”. Actas del VIII Congreso Nacional de Materiales. Valencia, Junio 2004, 89-96.



## 8. Estudio de la influencia de las puzolanas en el calor de hidratación

---

## 8. Estudio de la influencia de las puzolanas en el calor de hidratación.

El calor de hidratación es un punto muy importante en el estudio de morteros y hormigones de cemento. Hay que tener en cuenta que la hidratación del cemento Pórtland es un proceso exotérmico, que puede dar lugar a incrementos importantes de temperatura en el hormigón, en condiciones semiadiabáticas o en hormigones con elevados contenidos en cemento. Dicho aumento puede tener consecuencias adversas para su calidad, debido a la generación de tensiones y la aparición de microfisuras, las cuales afectarían negativamente a las propiedades mecánicas y a la durabilidad del mismo [1]. Habitualmente, el uso de materiales puzolánicos de adición (puzolanas naturales y cenizas volantes) o de adiciones hidráulicas (escorias de alto horno) permite reducir la cantidad global de calor liberado por la mezcla, aunque, en estos casos, la ganancia de resistencia mecánica del hormigón se ve retrasada con respecto a los hormigones con solo cemento. En el caso de puzolanas muy reactivas como el metacaolín (MK) y el catalizador (FCC), se podrían fabricar estos hormigones de elevada resistencia mecánica a tiempos cortos; sin embargo, estas puzolanas influirían tanto en el calor global como en el calor instantáneo liberado por la mezcla cementante (cemento más puzolana). El uso de puzolanas reduce el calor liberado al poseer sus pastas menos cemento, pero la reacción puzolánica entre las puzolanas y la cal, a menudo, produce un calor proporcional al nivel de calor que se ha reducido, al sustituir parte del cemento. Durante las primeras las primeras horas de curado, la mayoría de adiciones, incrementan el calor de hidratación en relación al control.

Múltiples son los estudios donde se ha abordado esta cuestión tan importante, y varios son los métodos también de medir el calor generado en las reacciones de hidratación. Existen varios procedimientos para evaluar el calor de hidratación del cemento: a) Métodos basados en la determinación del calor de disolución [2], Métodos adiabáticos [1-3], Métodos semiadiabáticos, mediante el calorímetro de Langavant [4] y mediante la calorimetría de conducción [3-5]. En este último caso, la temperatura de la muestra se mantiene prácticamente constante y se determina el flujo de calor establecido por el pequeño gradiente de temperatura entre el entorno y la muestra. Un esquema muy clarificador es el que se muestra en la figura K1.

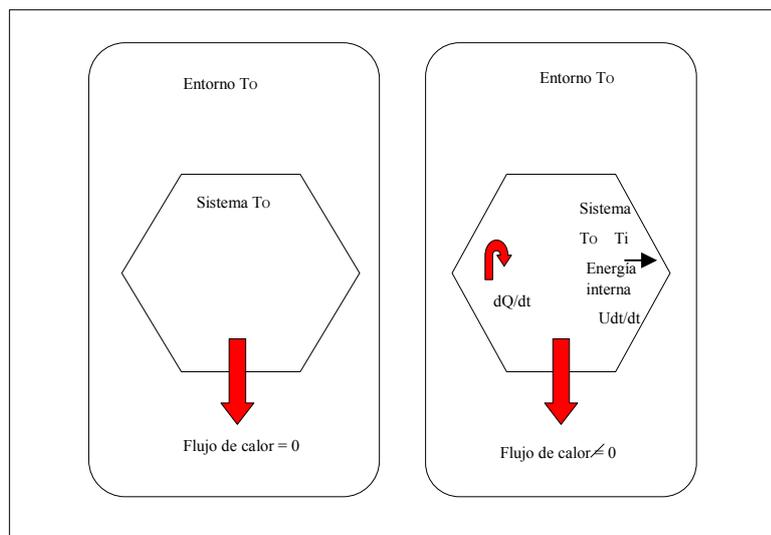


Figura K1. Esquema del cambio de temperatura entre la muestra y el entorno.

La pérdida de calor por conducción es proporcional a la diferencia de temperatura T, por lo que:

$$\omega = \frac{dQ}{dT} = pT + U \frac{dT}{dt} \quad (\text{FK1})$$

El flujo de calor  $\omega$  se puede evaluar experimentalmente midiendo la diferencia de potencial de termopilas; sabiendo que dicha diferencia de potencial, E, es proporcional a la diferencia de temperatura T,  $E=gT$ , entonces:

$$\omega = \frac{p}{g} E + \frac{U}{g} \frac{dE}{dt} \quad (\text{FK2})$$

Que reagrupando constantes, da lugar a la ecuación de Tian-Calvet:

$$\omega = K_1 E + K_2 \frac{dE}{dt} \quad (\text{FK3})$$

Los valores de  $K_1$  y  $K_2$  dependen de características propias del calorímetro y de la muestra, de modo que se deben calcular para cada experiencia. Si se aplica una potencia conocida al sistema  $\omega_0$ , se puede establecer que, despejando el término  $dE/dt$  de la ecuación de Tian-Calvet:

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{K_1}{K_2} E + \frac{\omega_0}{K_2} \quad (\text{FK4})$$

A representar  $dE/dt$  frente al potencial  $E$ , se obtiene una recta de  $\omega_0/K_2$  como ordenada en el origen y  $-K_1/K_2$  de pendiente.

Por otra parte, la potencia suministrada  $\omega_0$ , viene dada por la expresión:

$$\omega_0 = V * \frac{C}{500} * 1000mW \quad (\text{FK5})$$

donde  $V$  es el voltaje aplicado a la resistencia del calorímetro, y  $C$  es la resistencia estándar del calorímetro para el calibrado.

Para calcular el calor de hidratación de un cemento, se debe evaluar  $\omega$  frente al tiempo, y luego integrar según:

$$H_t = \int_0^t \omega dt \quad (\text{FK6})$$

Esta integral se puede evaluar por varios métodos, siendo el más sencillo el que supone tramos  $2t$  y el valor de  $dE/dt$  asignado al punto  $C$  vendrá dado por los valores de  $E$  por los puntos  $B$  y  $D$  separados  $t$  desde el tiempo considerado.

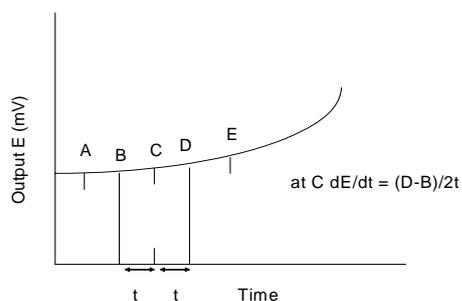


Figura K2. Método de integración.

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_C = \frac{E_D - E_B}{2t} \quad (\text{FK7})$$

por lo que, para ese punto C, el calor producido será:

$$\omega_C = K_1 E_C + K_2 \left(\frac{dE}{dt}\right)_C \quad (\text{FK8})$$

e integrando:

$$H_t = \int_0^t \left[ K_1 E_t + K_2 \left(\frac{dE}{dt}\right)_t \right] dt \quad (\text{FK9})$$

Mediante este método se puede conocer el calor de hidratación liberado a cada instante y no solo el dato de calor total, lo que la convierte en una técnica mucho más útil que los métodos adiabáticos y de disolución. La calorimetría de conducción se puede utilizar para varios fines, como son el conocimiento de los tiempos de fraguado, estudio de cementos con adiciones minerales, estudio de acelerantes y retardadores del fraguado, problemas de falso fraguado, adición de yeso, etc. [6] y dicha técnica es muy útil tanto en la industria del cemento como en otras muchas disciplinas obteniendo siempre resultados muy fiables [7].

En general, los cementos Pórtland tienen valores de calor liberado a 7 días entre 280 y 360 KJ/Kg, mientras que los calores para cementos de bajo calor de hidratación y muy bajo calor de hidratación están en 270 KJ/Kg y 220 KJ/Kg respectivamente. Otros datos encontrados en fuentes bibliográficas apuntan a un calor de hidratación para algunos cementos tipo I sobre el orden de los 411 KJ/Kg [8].

La curva típica del calor liberado frente al tiempo de hidratación durante las primeras 45 horas de curado de una pasta de cemento Pórtland se muestra a continuación en la figura K3. La curva del calor de hidratación del cemento puro muestra los típicos cinco estados de la reacción de hidratación que se suelen describir en la literatura [9]:

- (1) la reacción inicial.
- (2) el periodo de inducción
- (3) el periodo de aceleración
- (4) el periodo de desaceleración
- (5) el periodo de la reacción lenta

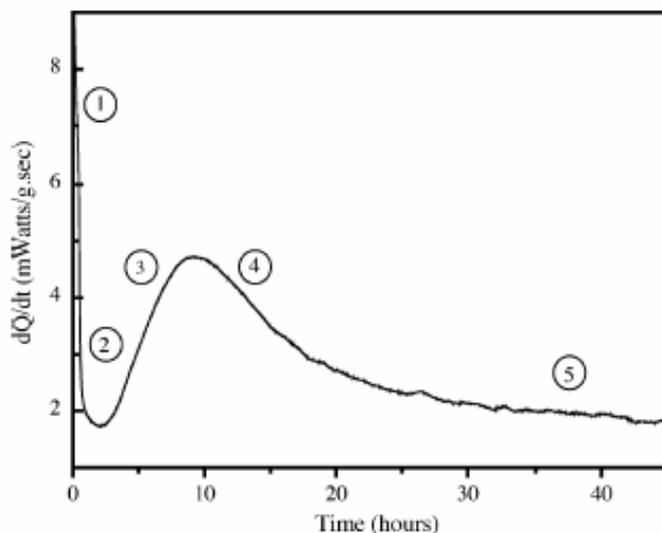


Figura K3. Evolución del calor de hidratación del cemento a 25°C.

En la reacción inicial, hay una rápida evolución del calor culminando en el primer pico, que se produce dentro de los primeros minutos de la reacción y que no se suele registrar. Esta reacción se atribuye al mojado del cemento y la hidratación de la cal libre según la reacción:



También se atribuye un factor adicional a este pico, incluyendo el calor liberado en la formación de etringita.



Sin embargo, investigaciones realizadas por Bensted [10] parecen indicar que la hidratación de la cal solo contribuye de manera mínima al calor generado en el primer pico, y que la principal contribución proviene de la hidratación del sulfato de calcio hemidrato a dihidrato.



El periodo de inducción suele tener una duración de dos horas y media. Hay muchas hipótesis sobre las causas que generan dicho periodo de inducción, pero muchos investigadores están a favor de la teoría que dicho periodo está causado, por la capa protectora que se forma alrededor de las partículas de  $\text{C}_3\text{S}$ , que

impiden que se continúe con el proceso de hidratación. Dicho periodo de inducción termina cuando se destruye o se hace más permeable dicha capa.

En general, se acepta que el calor liberado en el periodo de aceleración está controlado por la velocidad de formación de C-S-H. Y que la hidratación temprana esta controlada por la finura del  $C_3S$ . En cambio, la cinética en el proceso de deceleración es independiente de la finura.

Se han realizado numerosos estudios sobre el calor de hidratación en pastas con puzolanas, algunas silicoaluminosas como la puzolana de síntesis, metacaolin [11-14], y en todos ellos se obtiene como conclusión que la sustitución de cemento por dicha puzolana aumenta el calor de hidratación. Sobre estos datos se concluye que el aumento en el calor de hidratación es debido a que el metacaolin es una puzolana muy activa, incluso a edades muy tempranas.

Por otra parte, la incorporación de materiales puzolánicos al cemento Pórtland blanco está muy limitado, ya que la mezcla de estos productos con cemento blanco, debe cumplir los requisitos de blancura, establecidos por las normas [15]. Por ello, en el caso de la incorporación de puzolanas al cemento blanco y que las mezclas cumplan el límite de luminosidad, impuesto por la norma, éstas deben ser blancas o ligeramente grisáceas, caso del ya mencionado metacaolín o del catalizador de craqueo catalítico (FCC).

Los estudios sobre el calor de hidratación en puzolanas como la ceniza volante o el humo de sílice, indican que en el caso de la ceniza volante el calor de hidratación de las pastas que lo contienen siempre es inferior al control. En cambio, cuando se utiliza humo de sílice en porcentajes de sustitución alrededor del 10%, el calor de hidratación se ve aumentado respecto al control, sobre todo en las primeras edades de curado [16-19].

En el presente apartado se decidió realizar las medidas del calor de hidratación generado por pastas de cemento blanco, con sustitución de parte del cemento por las puzolanas FCC y MK, para observar que le ocurre al calor de hidratación al añadirle dichas puzolanas, al mismo tiempo también se sustituyó parte del cemento por la clínkerita, que como es un inerte nos ayudará a conocer el efecto dilución.

### **8.1. Cemento blanco y puzolanas.**

Los materiales utilizados en el estudio fueron: metacaolín, cemento blanco tipo BL I-52,5R, filler calizo (clinkerita) y catalizador de craqueo catalítico molido.

Para las medidas de flujo de calor se utilizó un calorímetro de conducción tipo JAF que ya se describió en el apartado experimental. Dicho calorímetro, es un calorímetro de conducción isotérmico, que está diseñado originalmente para medir el calor de hidratación del cemento Portland ordinario.

El principio por el que se rige la calorimetría de conducción es que el calor generado por las reacciones químicas fluye a través de un termopar que da una señal eléctrica proporcional al flujo de calor, manteniendo en todo momento la temperatura constante mediante un baño de agua.

El equipo viene provisto de un módulo intermedio que actúa de unión entre el calorímetro y el ordenador, permitiendo la evaluación del calor en todo momento.

El calorímetro tiene la posibilidad de medir muestras “grandes”, de mezcla previa, y “pequeñas”, con mezcla “in situ”, que nos permiten realizar medidas prácticamente desde tiempo cero. Las medidas de las muestras grandes con mezcla previa (30 gramos) se realizan hasta 7 días, mientras que para las muestras pequeñas con mezcla “in situ”, (1 gramo), se mide el calor generado desde los primeros instantes de la reacción de hidratación, hasta, aproximadamente, dos días.

#### **8.1.1. Muestras “con mezcla previa”.**

Se realizaron medidas del calor de hidratación del cemento en muestras con solo cemento blanco (control) y con sustitución del 15% de cemento por puzolana (FCC o MK) y relación agua/conglomerante 0,5. Se procedía a la mezcla de los materiales con el agua, fuera del calorímetro, y posteriormente se introducía la muestra dentro del dispositivo de medida. La toma de datos se mantenía durante 7 días. La realización de este ensayo, de esta manera, tiene la desventaja, que los datos de calor liberado durante la primera hora, no son evaluables, por estar en un proceso de equilibrado de temperaturas.

El hecho de sustituir cemento por una adición mineral, da lugar a realizar una serie de consideraciones sobre los factores a tener en cuenta en la medida del calor de hidratación; en primer lugar, el efecto dilución que supone el preparar una muestra con menos cemento; en segundo lugar, el efecto partícula, ya que la

presencia de una adición mineral en la pasta puede proveer a dicha pasta de puntos de nucleación, para la formación de productos de hidratación y acelerar la hidratación del cemento; y por último, el posible efecto puzolánico de la adición, que puede hacer que el calor generado se incremente o disminuya respecto al control. Por todos estos factores se decidió incluir en el estudio, la adición de un filler calizo (clinkerita-CA), ya que esta adición es inerte desde el punto de vista puzolánico y nos ayudará a cuantificar el efecto dilución y/o el efecto partícula.

En la tabla K1 se adjuntan los valores de velocidad de calor liberado ( $Q$ ) y cantidad de calor total acumulado ( $Q_T$ ) a las 24 y 48 horas de comenzar el ensayo de las distintas muestras. También se indica el tiempo al que se da la máxima velocidad de calor liberado.

Muestra	$Q_{24h}$ (J/h*g)	$Q_{48h}$ (J/h*g)	$Q_{T24h}$ (KJ/Kg)	$Q_{T48h}$ (KJ/Kg)	$Q_{T7\text{ días}}$ (KJ/Kg)	$T_{Q_{\text{máx}}}$ (h)	$Q_{\text{max}}$ (J/h*g)
Control	6,06	2,70	242,50	341,50	419,57	8,2	29,54
15%FCC	5,47	2,32	229,37	314,40	402,56	6,3	28,01
15% MK	6,17	2,19	257,20	346,86	452,13	6,9	33,64
15%CA	5,13	1,68	238,60	311,06	371,93	8,1	27,83

Tabla K1. Parámetros obtenidos mediante calorimetría de conducción en pastas cemento/puzolana medidos en muestras “con mezcla previa”

Los datos de calor total liberado están sobre el orden del valor 411 KJ/Kg que se encontró en las fuentes bibliográficas para cementos del tipo I [8]. Datos consultados sobre el calor de hidratación liberado por muestras que contienen al residuo del catalizador de craqueo muestran resultados muy similares a los mostrados en la tabla anterior [20]. En este artículo se obtenían calores de hidratación sobre los 200 y los 270 KJ/Kg para las edades de curado de 24 y 72 horas respectivamente. Estos datos son ligeramente inferiores a los obtenidos en nuestra experiencia, pero hay que tener en cuenta que el cemento utilizado en el artículo consultado era un cemento tipo I-32,5 R.

Las curvas de velocidad de liberación de calor se representan en la figura K4. La diferencia,  $\Delta Q_T$  del calor liberado entre la muestra control (solo cemento) y cada una de las adiciones, se representa en la figura K5. Se han representado los datos solamente hasta las 24 horas de medida, porque es en este intervalo, donde se observan las mayores diferencias.

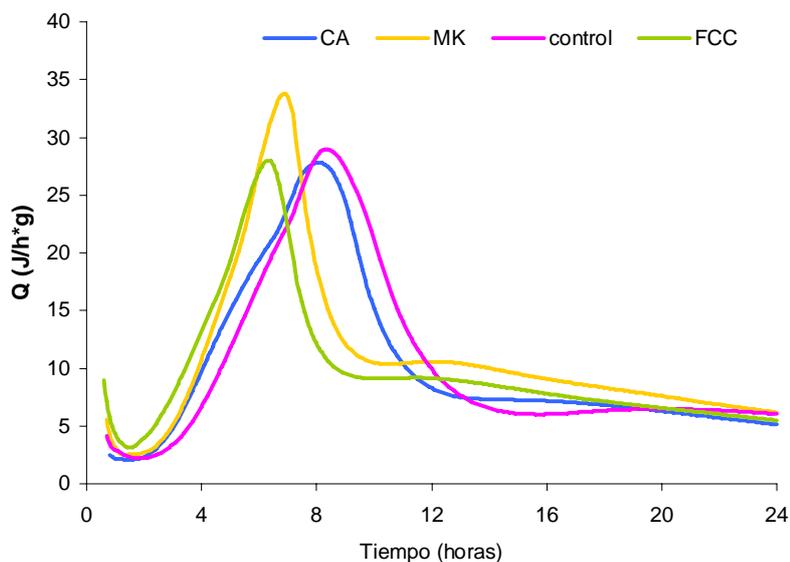


Figura K4. Velocidad de liberación de calor en función del tiempo (hasta las 24 horas), para pastas control y con sustitución del 15% de adiciones

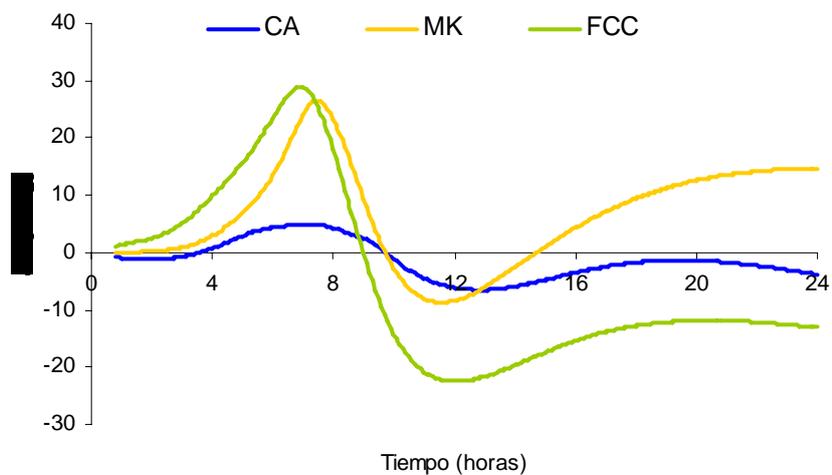


Figura K5 Representación de la diferencia de calor entre la muestra control y las distintas adiciones, frente al tiempo (hasta las 24h).

Si representamos el calor total acumulado para las 24, 48 horas y los 7 días para todas las pastas y realizamos el cálculo del calor de la pasta con sólo cemento

blanco multiplicada por 0,85 para tener en cuenta el efecto dilución se obtiene la gráfica representada en la figura K6.

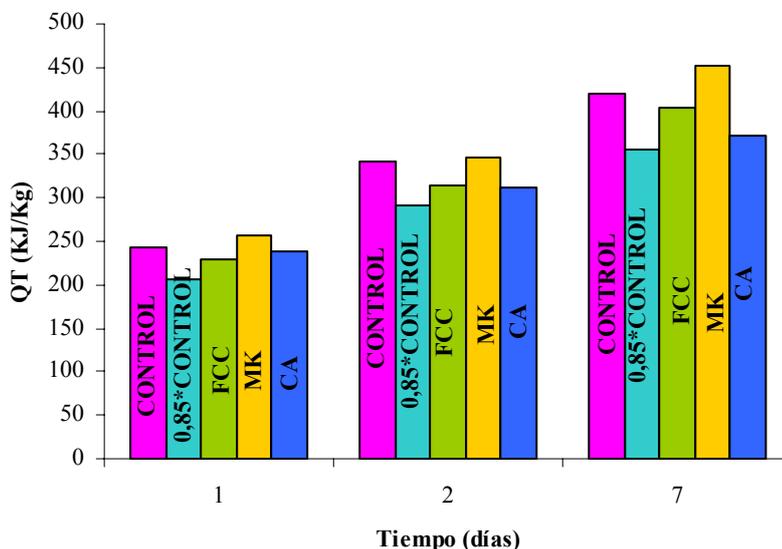


Figura K6. Valores del calor total acumulado para todas las pastas para la edad de curado de 1,2 y 7 días.

Varias son las conclusiones que se observan tras el análisis de los resultados anteriores y que a continuación se exponen:

- El cemento con FCC es el que mayor velocidad de reacción presenta, porque como se puede ver a las 6,3 horas se produce el máximo en la curva de liberación de calor, con un valor máximo similar al de la muestra control. Esto demuestra que el FCC presenta un claro efecto partícula, acelerando la hidratación del cemento.
- El cemento con MK también presenta un máximo de liberación de calor a menor tiempo que la pasta control, pero su valor de calor liberado por gramo de pasta es el mayor de todos. Podemos decir que el MK, acelera la hidratación del cemento, pero aumentando su calor de reacción, respecto al control.

- La muestra con filler (CA) a pesar de tener un 15% menos de cemento blanco, tiene una curva muy similar a la del control y presentan el máximo de liberación de calor, en un tiempo similar al de la muestra control. Sin embargo, a pesar de contener menos cemento, su calor total liberado a 24 y 48 horas es mayor que el que tendría, si sólo se tuviera en cuenta el efecto dilución. Por ello, también podemos decir que la clinkerita acelera la hidratación del cemento.
- Desde el comienzo hasta las 10 horas aproximadamente, todas las adiciones dan valores positivos, de diferencia de calor total acumulado entre las muestras con adición y el control (KJ/Kg), lo que nos indicaría que el proceso de hidratación se ve favorecido por estas adiciones. A partir de este momento las curvas de CA y del FCC dan valores negativos, es decir, el calor de hidratación de estas muestras son inferiores al control, aunque mayores si consideramos solamente un efecto dilución. El MK, tiene un comportamiento distinto a los anteriores y excepto el periodo de 10-15 horas, el calor liberado por su muestra es siempre superior al del control.
- Comparando los resultados de las muestras con adiciones, con el valor de la muestra control multiplicada por 0,85, se ve claramente como para todas las edades estudiadas, los valores de las muestras con adiciones superan el valor del control corregido por el efecto dilución. El cemento con MK siempre es que obtiene calores de hidratación que se alejan más del control corregido por el efecto dilución, teniendo los cementos con FCC y CA valores muy similares entre ellos para 24 y 48 horas, y superior el cemento con FCC para los 7 días.

### 8.1.2. Muestras preparadas “in situ”.

Una vez analizados los resultados en las muestras “con mezcla previa” se decidió realizar experiencias con las llamadas muestras “preparadas in situ”. En este tipo de muestras la mezcla del cemento, adiciones y agua se realiza “in situ”, dentro del propio calorímetro, por lo que es posible medir el calor liberado desde los primeros instantes de la reacción.

Para ello, se prepararon muestras con cemento solo (control) y sustitución del 15% de MK y FCC y relaciones agua/conglomerante 0,8. Los componentes se mezclaban en seco y se introducían en el dispositivo del calorímetro, conectado dicho dispositivo a una jeringa con agua. Se dejaba 24 horas a 22°C, y se añadía el agua, con el registro de datos en marcha, registrando los datos de flujo de calor

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CALOR DE HIDRATACIÓN

En la tabla K2 se muestran los datos de velocidad de calor liberado y el calor total acumulado de las distintas muestras para los tiempos de reacción de 1, 12, 24 y 48 horas.

Muestra	Q <sub>1h</sub> (J/h*g)	Q <sub>12h</sub> (J/h*g)	Q <sub>24h</sub> (J/h*g)	Q <sub>48h</sub> (J/h*g)	Q <sub>T1h</sub> (KJ/Kg)	Q <sub>T12h</sub> (KJ/Kg)	Q <sub>T24h</sub> (KJ/Kg)	Q <sub>T48h</sub> (KJ/Kg)
Control	0,71	16,09	5,43	2,42	19,52	164,43	238,28	317,62
15%FCC	1,82	6,73	5,83	2,50	25,95	149,30	222,60	310,60
15% MK	1,47	8,79	5,50	2,29	21,34	153,60	227,00	312,60

Tabla K2. Parámetros obtenidos mediante calorimetría de conducción en pastas cemento/puzolana medido en muestras “preparadas in situ”.

Los datos obtenidos se muestran en las figuras K7 y K8, donde se representa la velocidad de calor liberado en función del logaritmo del tiempo y el calor total en función del tiempo.

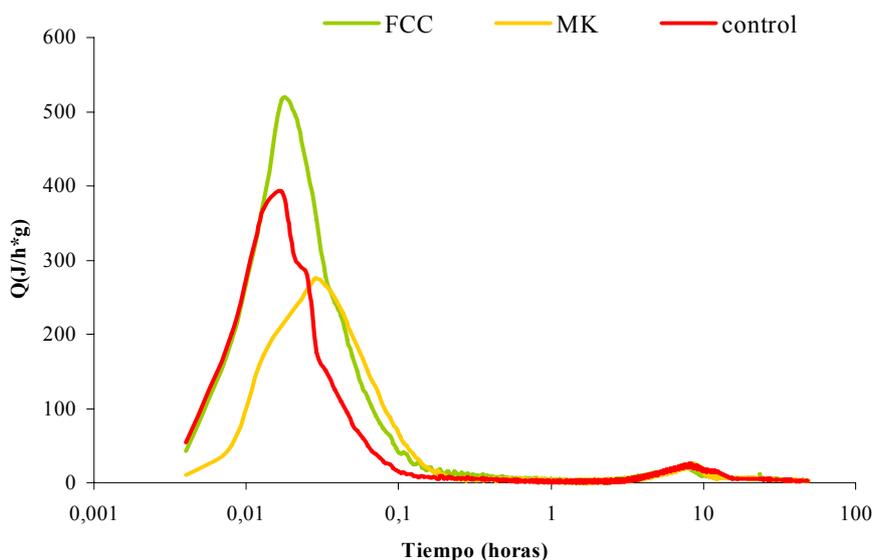


Figura K7. Velocidad de calor liberado en función del logaritmo del tiempo.

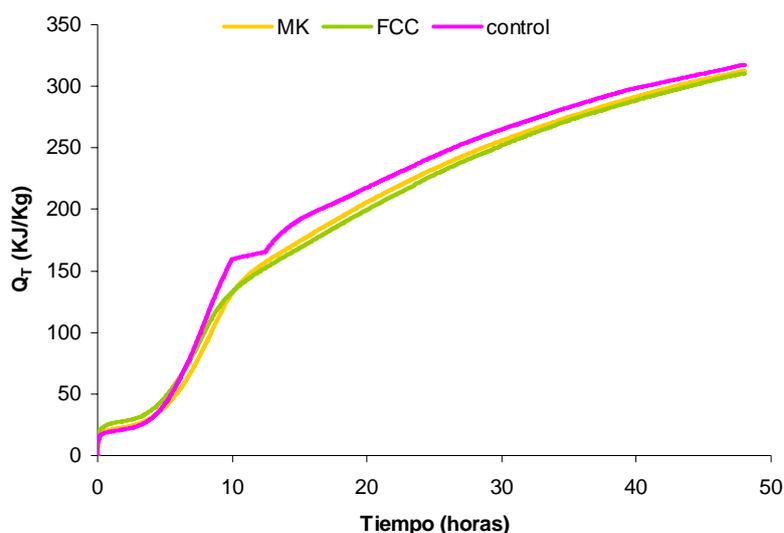


Figura K8. Calor total acumulado en función del tiempo.

A diferencia de las experiencias realizadas en muestras grandes con mezcla previa, en este caso se observan dos zonas de máxima liberación de calor. La primera entre 0,01 y 0,1 horas, que no podía ser registrada en las experiencias anteriores, se debe, según la bibliografía [3], a varias reacciones, en especial, a la hidratación de sulfatos cálcicos y a la formación de etringita, mientras que la segunda zona de liberación de calor (entre 2-10 horas) que se registraba en la experiencia con muestra “grande” se atribuye a la hidratación del silicato tricálcico y formación de silicatos cálcicos hidratados con liberación de portlandita.

Comparando los resultados obtenidos con las muestras de MK y de FCC podemos realizar las afirmaciones siguientes:

- En general, no existen diferencias apreciables en cuanto a los datos de calor liberado y acumulado para las pastas con 15 % de sustitución de MK y de FCC a partir de las 12 horas de ensayo, siendo ligeramente mayor el de la pasta con MK.

- El calor liberado durante el primer proceso (0,01-0,1 h) es notablemente mayor para la pasta con FCC (515,80 J/h\*g a 0,017h) que en la pasta con MK (275,35 J/h\*g a 0,028h), quizá debido a que la estructura “zeolítica del FCC, favorece la reacción de hidratación del cemento. Respecto a la pasta control, el FCC presenta una mayor velocidad de liberación de calor, que la pasta control, por lo que se podría decir, que el efecto partícula del FCC es muy importante en estos primeros instantes de la hidratación del cemento.

## **8.2 Conclusiones de la influencia de las puzolanas en el calor de hidratación.**

Tras analizar todos los datos de cemento blanco tanto de las muestras “con mezcla previa” como de las preparadas “in situ” y teniendo en cuenta los estudios sobre otras técnicas que han demostrado la actividad puzolánica tanto del FCC como del MK podemos establecer las conclusiones siguientes:

- El FCC parece acelerar en mayor medida el proceso de hidratación del cemento blanco sobre todo en los primeros instantes de la reacción (0,01-0,1 horas) respecto al MK sin generar a tiempos largos mayores calores de hidratación que el control. Esto a priori es una gran ventaja ya que conseguiremos acelerar el proceso de hidratación sin aumentar el calor liberado y por lo tanto evitando el riesgo de tensiones por gradientes térmicos.
- El MK acelera la hidratación del cemento, pero aumentando su calor de reacción respecto al control, sobre todo a partir de las 24 horas de reacción.
- El filler calizo (CA), aunque no es una adición mineral activa, no actúa como inerte, sino que presenta un efecto partícula que hace que se acelere la hidratación del cemento.
- Aunque hace falta realizar un mayor número de experiencias, podemos afirmar que el uso de FCC, en cementos blancos, abre un camino muy importante para la fabricación de cementos puzolánicos blancos, con calor de hidratación más bajo.

### 8.3 Bibliografía.

1. Lea F.M. *“The Chemistry of Cement and Concrete”*. Ed. Chemical Publishing Co., 1971, 290-297.
2. ASTM C186-98. *“Standard test method for heat of hydration of hydraulic cement”*.
3. Lea F.M. *“The Chemistry of Cement and Concrete”*. Ed. C.Hewlrett, Ed. J.Wiley and Sons, 1998, 270-271.
4. UNE 80-118-86. *“Métodos de ensayo de cementos. Ensayos físicos. Determinación del calor de hidratación por calorimetría semi-adiabática (Método del calorímetro de Langavant)”*. 1986.
5. Neubauer J. and Gota-Neunhoefffer F. *“Efficiency of highly sensitive heat flow calorimetry in examination of OPC hydration”*. Proceedings of twenty fourth International Conference on Cement Microscopy, 2002, 58-68.
6. Bensted J. *“Some applications of conduction calorimetry to cement hydration”*. Conduction Calorimetry Meeting. King’s College London, 1986.
7. I. Wadso. *“Isothermal Microcalorimetry. Current problems and prospects”*. Journal of Thermal and Calorimetry, 64, 2001, 75-84.
8. M. Kaminski, W. Zielenkiewicz. *“The heats of hydration of cement constituents”*. Cement and Concrete Research, 12, 1982, 549-558.
9. N.Y. Mostafa, P.W. Brown. *“Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry”*. Thermochemica Acta, 435, 2005, 162-167.
10. J. Bensted, Seventh International Congress on the Chemistry of Cement, vol II, Paris, 1980, p. II/1-6.
11. Sánchez Rojas M.I, Frías M. *“The pozzolanic activity of diferent materials, its influence on the hydration heat in mortars”*. Cement and Concrete Research, 26, 1996, 203-213.

12. Frías M., Sánchez Rojas M.I, Cabrera J. “*The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution un metakaolin-cement mortars*”. Cement and Concrete Research, 30, 2000, 209-216.
13. Palomo A., Blanco-Varela M.T., Granizo M.L., Puertas F., Vazquez T., Grutzeck M.W. “*Chemical stability of cementitious materials base don metakaolin*”. Cement and Concrete Research, 29, 1999, 997-1004.
14. De Silva P.S., Glasser F.P. “*Hydration of cements based on metakaolin: thermochemistry*”. Advanced Cement Research, 3, 1990, 167-177.
15. UNE 80-117 2001. “*Métodos de ensayo de cementos. Ensayos físicos. Determinación del color en los cementos blancos*”. 2001.
16. Thomas D. Dyer, Ravindra K. Dhir. “*Hydration reactions of cement combinations containing vitrified incinerator fly ash*”. Cement and Concrete Research, 34, 2004, 849-856.
17. B.W. Langan, K. Weng, M.A. Ward. “*Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement*”. Cement and Concrete Research, 32, 2002, 1045-1051.
18. M.I. Sánchez de Rojas, M. Frías. “*The influence of Silica Fume on the heat of hydration of Portland cement*”. Fifth CANMET/ACI 1995, 829-843.
19. Weiping Ma, David Sample, Roger Martin, Paul W. Brown. “*Calorimetric study of cement blends containing fly ash, silica fume, and slag at elevated temperatures*”. Cement and Concrete Aggregates, 16 (2), 1994, 93-99.
20. B. Pacewska, I. Wilinska, M. Bukowska, W. Nocun-Wezelik. “*Effect of waste aluminosilicate material on cement hydration and properties of cement mortars*”. Cement and Concrete Research, 32, 2002, 1823-1830.

## 9. Estudio de la utilización del FCC en la fabricación de hormigones

---

## 9. Estudio de la utilización del FCC en la fabricación de hormigones.

El uso de hormigones con adiciones puzolánicas en la industria de la construcción es una práctica muy extendida desde hace varias décadas. Las nuevas vías de estudio de este tipo de adiciones se centran en su utilización en hormigones especiales como son el hormigón autocompactable (SCC) y el hormigón de alta resistencia o altas prestaciones (HPC).

Para conocer mejor que tienen de especial este tipo de hormigones respecto al hormigón tradicional, se ha realizado una revisión bibliográfica de ambos tipos de hormigones y sobre todo se ha intentado seleccionar artículos donde se utilizaban adiciones minerales para la fabricación de este tipo de hormigones.

Comenzamos definiendo que se entiende por hormigón de alta resistencia. Si buscamos la definición que nos proporciona la EHE [1] encontramos que: *“hormigón de alta resistencia (HAR) es aquel hormigón cuya resistencia característica a compresión, en probeta cilíndrica de 15\*30 cm, a 28 días, supera los 50 N/mm<sup>2</sup>”*

Debemos puntualizar que la EHE especifica que sólo se tratarán de hormigones a aquellos en cuya composición entran como materias primas cemento, áridos, agua y aditivos, y contemplando, en su caso, como única adición el humo de sílice, limitando asimismo su resistencia a 100 N/mm<sup>2</sup>. Quedan, por tanto, fuera de los objetivos de este tipo de hormigón, los hormigones fabricados con otras adiciones y los de característica superior a 100 N/mm<sup>2</sup>, cuyo empleo requerirá de estudios especiales.

La EHE recomienda que el contenido en cemento esté comprendido entre 400 y 500 Kg/m<sup>3</sup>. Y que el porcentaje adecuado de humo de sílice se sitúe entre el 8 y el 12% sobre peso de cemento.

El hormigón de alta resistencia o altas prestaciones se trata de un hormigón con alta durabilidad y altas resistencias mecánicas. En los últimos años su uso se ha incrementado, entre otras razones, porque permite reducir tamaños en columnas y vigas. Ya hemos comentado que se considera por hormigón de alta resistencia para la instrucción española; otros manuales o normas consideran otros umbrales a la hora de definir que es hormigón de alta resistencia. Así, de acuerdo con la ACI 363 [2], un hormigón que a los 28 días de curado alcance los 41 MPa puede ser considerado de alta resistencia. El hormigón de alta resistencia se caracteriza principalmente por el uso de superplastificantes para reducir la relación agua/cemento y por el uso de adiciones minerales que actúen como puzolanas activas.

En la figura L1 se representa esquemáticamente la diferencia fundamental en la microestructura de una pasta con alta relación agua/cemento (a/c) y otra con una relación baja. En la pasta con baja relación w/c, hay mayor número de granos de cemento y consecuentemente menos agua por unidad de volumen, es decir, los granos de cemento están más juntos en la pasta con baja relación w/c. Esta diferencia trae consigo una diferente hidratación de la pasta de cemento para ambas situaciones. Para altas relaciones w/c, la pasta es muy porosa y rica en productos de hidratación formados a través de un proceso disolución-precipitación. Mientras que a bajas relaciones w/c, la pasta es más compacta y esencialmente compuesta por productos de hidratación desarrollados a partir de un proceso de difusión. Esta diferencia en la microestructura resulta en una mayor diferencia en el comportamiento mecánico y en la durabilidad de la pasta de cemento y de la zona de transición entre la pasta y los áridos.

**PASTA DE CEMENTO EN ESTADO FRESCO**

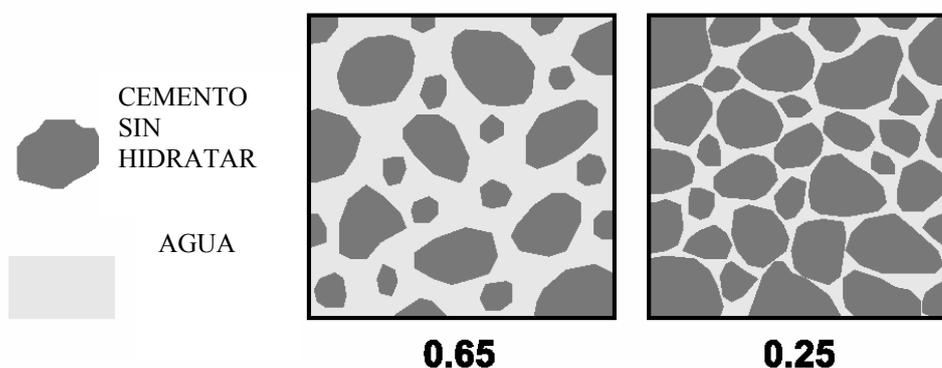


Figura L1. Esquema de unas pastas con alta y baja relación w/c.

Entre las puzolanas más habituales en la fabricación de hormigón de alta resistencia se encuentra el humo de sílice, la ceniza volante, alguna puzolana natural y el metacaolín entre otros. El uso de dichas puzolanas permite que se puedan fabricar hormigones de alta resistencia con cantidades de cemento inferiores a 400 Kg/m<sup>3</sup>. Las referencias encontradas sobre el uso de estas puzolanas nos indican que, en la mayoría de los casos, su adición resulta beneficiosa tanto para elevar las resistencias mecánicas, como para mejorar la durabilidad, respecto a los hormigones que contienen únicamente cemento [3-22].

El hormigón autocompactable (SCC) se puede definir como aquel hormigón que es capaz de fluir en el interior del encofrado, rellenándolo de forma natural, pasando entre las barras de armadura y consolidándose únicamente bajo la acción de su propio peso. Esto supone grandes ventajas frente al hormigón convencional. Estas inciden, entre otros, en aspectos cualitativos, aspectos económicos y aspectos medioambientales (reducción de ruidos).

Para conseguirlo, es necesario que el SCC en estado fresco posea unas características determinadas:

- Alta fluidez o capacidad de relleno.
- Habilidad de paso: facilidad para fluir a través de obstáculos sin bloquearse.
- Estabilidad frente a la segregación.

Todos estos parámetros necesitan de ensayos específicos distintos a los utilizados en la caracterización convencional de la trabajabilidad del hormigón fresco.

Al hormigón autocompactable se le puede considerar como un hormigón de nueva generación estudiado en estas dos últimas décadas. Los trabajos pioneros sobre hormigón autocompactable los realizaron los japoneses Okamura y Ouchi, refiriéndose al llamado Japanese Method. El método sugiere que el contenido de árido en la mezcla del hormigón es del 50%, y que el contenido de arena en el mortero corresponde al 50% (figura L2). La consideración independiente de árido y arena, resulta en el SCC en un mayor contenido de pasta.

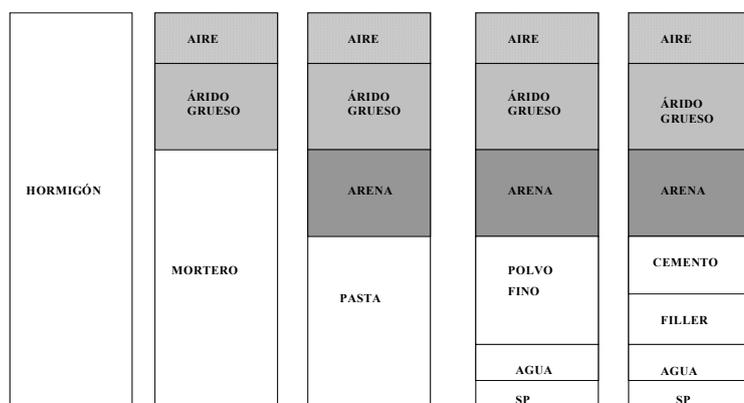


Figura L2. Esquema de la composición del SCC (adaptado del artículo “Self-Compacting Concrete: Theoretical and experimental study”. H.J.H Brouwers, H.J. Radix. Cement and Concrete Research. 2005, 2116-2136).

En la práctica, para obtener hormigón autocompactable se suele limitar el contenido de árido grueso y su tamaño máximo, así como reducir la relación agua/cemento con el uso de superplastificantes. Una de las desventajas del SCC suele ser su precio, asociado al uso de adiciones químicas y a la gran cantidad de cemento empleado; una de las alternativas planteadas para reducir su coste es el uso de adiciones minerales como las puzolanas naturales, la ceniza volante, etc. Si además la adición mineral se trata de un residuo industrial el coste se reduce en gran medida y con la ventaja de que se pueden conseguir mejoras en la trabajabilidad, durabilidad, resistencias mecánicas, etc [22-34].

En el apartado de hormigones se han realizado varias series de amasadas tanto de hormigones de alta resistencia como de hormigones autocompactables, también se ha realizado un hormigón tradicional para poder comparar la diferencia entre los distintos tipos de hormigones.

En el caso del hormigón de alta resistencia se programaron varias amasadas, utilizando cemento blanco BL II/A-L 42,5 R y BL I 52,5 R, y empleando como adiciones minerales el MK y el FCC. La idea de utilizar cemento blanco parte de la base de estudiar este tipo de cementos en la fabricación de hormigones,

aprovechando que las dos puzolanas a estudiar se pueden emplear, sin que modifiquen el color del hormigón blanco.

Posteriormente se planteó la realización de amasadas de hormigón autocompactable; para ello se empleó tanto cemento blanco como gris. En este caso solamente se utilizó como adición mineral al FCC.

Por último, se realizó un hormigón blanco tradicional para comparar los hormigones que se utilizan más comúnmente en obra. La adición mineral utilizada fue el FCC.

### 9.1. Hormigón blanco de alta resistencia.

Para la realización del hormigón de alta resistencia se programó una dosificación con  $450 \text{ Kg/m}^3$  de cemento blanco y el uso de una relación agua/binder de 0,39. Los cementos empleados fueron el BL II/A-L 42,5R y el BL 52,5R ambos suministrados por la empresa Lafarge Asland. Se utilizaron dos tipos de áridos, la grava 10/20 y la grava 7/12, y como arena se utilizó una arena caliza de color adecuado para no oscurecer el color final del hormigón blanco. Como aditivo superplastificante se empleó el Glenium C355 (SP) de la empresa Degussa.

Se realizaron dos amasadas control con cada uno de los dos cementos empleados, es decir, con el cemento 42,5R (C42,5R) y con el cemento 52,5R (C52,5R). Luego para cada uno de los dos cementos se realizan amasadas sustituyendo un 15% de cemento (en peso) por FCC (FCC42,5 y FCC52,5) y MK (MK42,5 y MK52,5).

Las dosificaciones empleadas en la fabricación de los distintos hormigones se muestran a continuación en la tabla L1, en ella también se muestran los valores obtenidos en el ensayo del cono de Abrams (ensayo de asentamiento).

	Cem ( $\text{kg/m}^3$ )	MK ( $\text{kg/m}^3$ )	FCC ( $\text{kg/m}^3$ )	H <sub>2</sub> O ( $\text{kg/m}^3$ )	G <sub>7/12</sub> ( $\text{kg/m}^3$ )	G <sub>10/20</sub> ( $\text{kg/m}^3$ )	Arena ( $\text{kg/m}^3$ )	SP ( $\text{kg/m}^3$ )	Cono cm
<b>C42,5</b>	450,0	—	—	175,7	315,0	735,0	750,0	6,7	10
<b>C52,5</b>	450,0	—	—	175,7	315,0	735,0	750,0	6,7	8
<b>FCC42,5</b>	382,5	—	67,5	175,7	315,0	735,0	750,0	9,0	7
<b>FCC52,5</b>	382,5	—	67,5	175,7	315,0	735,0	750,0	9,9	10
<b>MK42,5</b>	382,5	67,5	—	175,7	315,0	735,0	750,0	9,0	8
<b>MK52,5</b>	382,5	67,5	—	175,7	315,0	735,0	750,0	9,9	8

Tabla L1. Dosificaciones y medidas del asentamiento de los hormigones blancos.

Se procedió a realizar el vertido del hormigón tanto en moldes cúbicos como cilíndricos. Las probetas cúbicas se utilizaron para la medida de la resistencia a las edades de 7 y 28 días de curado. Por su parte, las probetas cilíndricas se utilizaron para la medida del módulo de elasticidad para la edad de curado de 28 días. Todas las probetas fueron vibradas en la mesa de sacudidas en el momento de su vertido.

A continuación en la tabla L2 se muestran los resultados de las resistencias a compresión de las probetas cúbicas. Y en la figura L3 se muestran la evolución de dichas resistencias con el tiempo de curado.

	7 días	28 días
<b>C42,5</b>	57,8	69,5
<b>FCC42,5</b>	74,5	84,6
<b>MK42,5</b>	72,0	79,1
<b>C52,5</b>	72,3	81,5
<b>FCC52,5</b>	95,4	104,1
<b>MK52,5</b>	86,4	93,0

Tabla L2. Valores de resistencia a compresión (MPa) de las probetas de hormigón blanco de alta resistencia cúbicas curadas a 7 y 28 días.

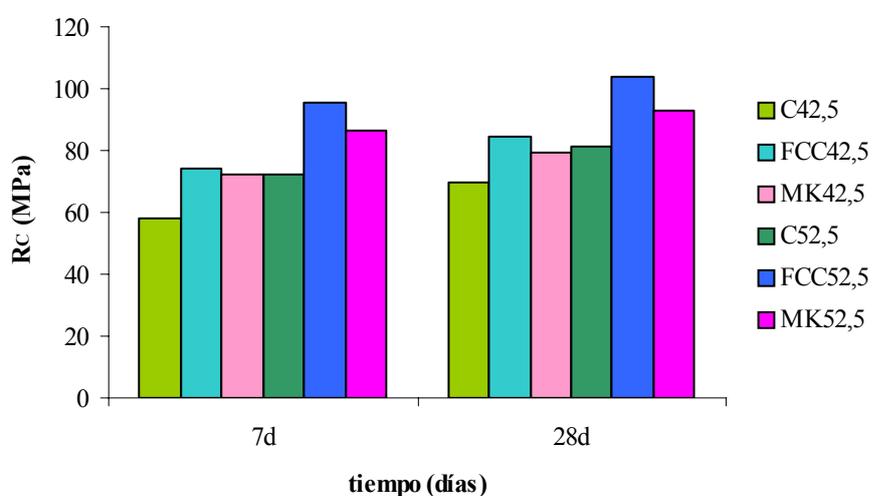


Figura L3. Representación de los valores de resistencia de los hormigones frente al tiempo de curado.

Varias son las conclusiones que se pueden extraer al observar los datos de las resistencias a compresión obtenidos por los distintos hormigones:

- El uso de adiciones minerales favorece a los dos tipos de cemento, ya que para ambas edades de curado y para las dos puzolanas empleadas, los hormigones con puzolanas superan las resistencias obtenidas por los hormigones control.
- El hormigón con FCC obtiene siempre mejores valores de resistencia que el hormigón con MK, lo que nos estaría indicando que el FCC está actuando como una puzolana más activa en estos primeros 28 días de curado y baja relación agua/binder.

Como ya se ha realizado en otros apartados de la tesis se procedió a calcular el porcentaje de ganancia de resistencia en los hormigones con FCC y MK. Para ellos se empleó la fórmula (FE7) que aparece en el apartado de actividad puzolánica. Los datos obtenidos se representan a continuación en la figura L4.

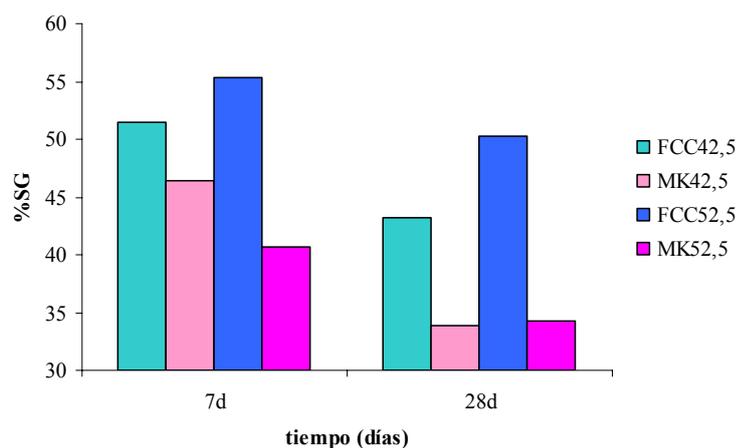


Figura L4. Porcentajes de ganancia de resistencia de los hormigones con FCC y MK frente al tiempo de curado.

Tras analizar los porcentajes de ganancia de resistencia se concluye que:

- Los porcentajes de ganancia de resistencia oscilan en todos los casos en el intervalo del 30-50%, lo que nos está indicando las grandes mejoras en cuanto a resistencia que estamos obteniendo, al sustituir un 15% de cemento por un material puzolánico.

- Los porcentajes de ganancia de resistencia son mayores a los 7 que a los 28 días de curado, lo que nos corrobora que ambas puzolanas muestran su actividad puzolánica desde las primeras fases de la hidratación del cemento. Este hecho resulta muy beneficioso para este tipo de hormigones de altas resistencias, ya que dichos hormigones requieren de elevadas resistencias en los menores tiempos posibles.
- Se observa que los hormigones con FCC consiguen valores de porcentaje de ganancia de resistencia ligeramente superiores cuando se utiliza un cemento 52,5R. En cambio, los hormigones con MK consiguen valores ligeramente superiores cuando se utiliza el cemento 42,5R a los 7 días de curado, porque a los 28 días de curado el valor es prácticamente el mismo.

Conocer el módulo de elasticidad de un hormigón es muy importante para determinar su forma de trabajar en las estructuras en las que va a formar parte. Los componentes del hormigón, considerados aisladamente, tienen módulos de elasticidad muy diferentes; así el de los áridos es más elevado que el del hormigón, dependiendo de la naturaleza de éstos, mientras que el de la pasta de cemento es más bajo que éste. El comportamiento del conjunto está muy influenciado por las microfisuras que aparecen en las interfases pasta-árido al cargar el hormigón y que hacen que la curva de tensión-deformación deje de ser lineal, dando lugar a que el hormigón se comporte como un pseudo-sólido.

Cuanto mayor es el módulo de elasticidad de los áridos y mayor la proporción en que entran a formar parte en el hormigón, mayor es el módulo de elasticidad de éste. El módulo de elasticidad es mayor cuando aumenta la edad del hormigón, aumentando más rápidamente con la edad que la resistencia a compresión [35].

Es posible mediante la determinación del módulo de elasticidad predecir la resistencia a compresión de un hormigón puesto en obra, siempre que se establezca una correlación entre ambos y en la que influirán: el tipo de árido, la dosificación del mismo, condiciones de curado, etc.

El ensayo de módulo de elasticidad sobre las probetas cilíndricas a los 28 días de curado, nos da como resultados los valores de módulo expresados en la tabla L3. Se realizaron dos medidas de módulo por amasada de hormigón. En la misma tabla se muestran también los valores de rotura de las probetas cilíndricas que han sido utilizadas para medir el módulo de elasticidad.

También se realizó el cálculo del valor teórico del módulo de elasticidad según la fórmula propuesta por la ACI 363 [36] y cuya expresión es la siguiente:

$$E_c = \left( 0,0297\sqrt{f_c} + 0,0617 \right) * (w_c)^{1,5} \quad (\text{FL1})$$

donde  $f_c$  es la resistencia en MPa de una probeta cilíndrica curada a 28 días,  $w_c$  es la densidad media del hormigón en  $\text{kg/m}^3$ .

	<b>R<sub>C</sub> (MPa)</b>	<b>E<sub>C</sub> (GPa)</b>	<b>E<sub>C</sub> (GPa)- Teórico</b>
<b>C42,5</b>	60,5	29,0	34,5
<b>FCC42,5</b>	70,2	30,5	36,5
<b>MK42,5</b>	62,9	33,5	35,0
<b>C52,5</b>	71,8	29,5	37,5
<b>FCC52,5</b>	85,7	32,0	39,0
<b>MK52,5</b>	72,9	32,5	37,5

Tabla L3. Valores de resistencia a compresión, módulo de elasticidad experimental y módulo de elasticidad teórico de las probetas cilíndricas a los 28 días de curado.

En la figura L5 se muestra una fotografía de la rotura de una probeta cilíndrica del hormigón FCC42,5 donde se observa claramente como las roturas son perfectas, formando el cono que teóricamente se debe formar al romper una probeta cilíndrica.



Figura L5. Fotografía de la probeta del hormigón FCC42,5 tras ser sometida a rotura a compresión.

En la figura L6 se muestran simultáneamente la representación de los valores de resistencia a compresión y módulo de elasticidad de todos los hormigones ensayados.

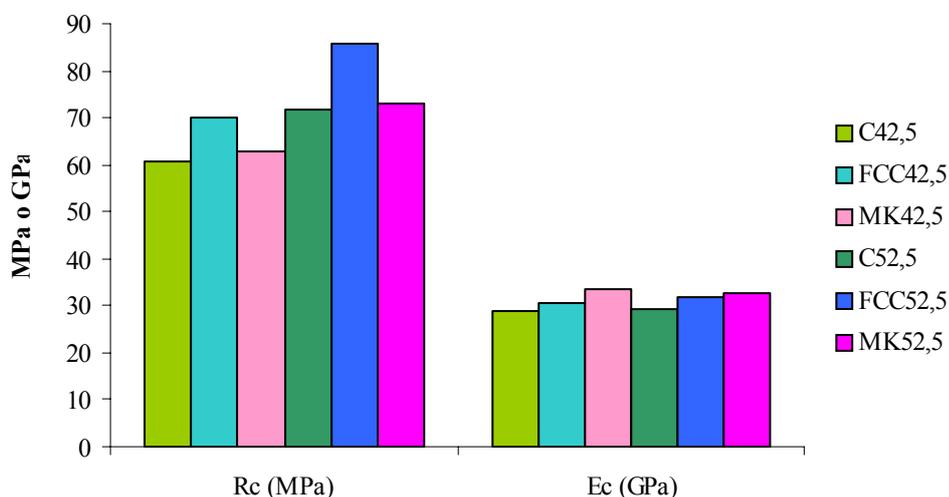


Figura L6. Valores de resistencia a compresión ( $R_C$ ) y módulo de elasticidad ( $E_C$ ) de las probetas cilíndricas a los 28 días de curado.

De los datos de resistencia a compresión y módulo de elasticidad concluimos que:

- Como ya ocurría en las probetas cúbicas curadas a 28 días, los hormigones con FCC son los que mayores resistencias a compresión obtienen tanto con el cemento 42,5 como con el 52,5. Las diferencias son mayores en el caso de utilizar cemento 52,5; donde se consigue una resistencia de 85,7 MPa utilizando FCC.
- El aumento en la resistencia al pasar de un cemento 42,5 a uno 52,5 parece estar alrededor de 10 MPa.
- Los valores de módulo de elasticidad de todos los hormigones están en el entre los 29 y 33,5 GPa. Valores muy altos pero que son inferiores a los valores teóricos que se deberían alcanzar según la norma ACI 363. Si bien hay que indicar que a menudo estas fórmulas teóricas sobrevaloran los datos que luego realmente se obtienen.

- Para el módulo de elasticidad no se da el mismo comportamiento que para la resistencia a compresión. En este caso, son los hormigones con MK los que obtienen los valores más elevados de módulo, siendo significativo que el valor más alto se alcance para el hormigón MK42,5.
- Se ha demostrado que los hormigones con puzolanas mejoran tanto la resistencia a compresión como el módulo de elasticidad de los hormigones que las contienen respecto a sus respectivos controles.

## 9.2 Hormigones autocompactables.

En el caso del hormigón autocompactable ya se decidió continuar el estudio únicamente con el FCC, ya que como se ha observado en el apartado anterior los resultados de resistencias mecánicas son mejores cuando se utiliza esta puzolana.

Para la fabricación de los hormigones autocompactables se decidió emplear  $370 \text{ Kg/m}^3$  de cemento y el uso de una relación agua/binder de 0,43. Los cementos empleados en este caso fueron el cemento blanco BL II/A-L 42,5R (BL) y el cemento gris CEM I-42,5 R (G), ambos distribuidos por la empresa Lafarge Asland. Las gravas empleadas fueron las mismas que se utilizaron en los hormigones blancos de alta resistencia ( $G_{10/20}$  y  $G_{7/12}$ ) y la arena caliza en este caso es la empleada en los hormigones tradicionales. En estos hormigones se emplean dos tipos de aditivos, el Glenium C355 ( $AD_1$ ) y el Pozzoloth 607N ( $AD_2$ ), ambos de la empresa Degussa. A continuación en la tabla L4 se muestran las dosificaciones de los hormigones autocompactables ensayados.

	Cem ( $\text{kg/m}^3$ )	FCC ( $\text{kg/m}^3$ )	H <sub>2</sub> O ( $\text{kg/m}^3$ )	G <sub>7/12</sub> ( $\text{kg/m}^3$ )	G <sub>10/20</sub> ( $\text{kg/m}^3$ )	Arena ( $\text{kg/m}^3$ )	AD1 ( $\text{kg/m}^3$ )	AD2 ( $\text{kg/m}^3$ )
<b>CBL</b>	370,0	—	159,5	500,0	470,0	882,8	4,4	3,7
<b>FCCBL</b>	314,5	55,5	159,5	500,0	470,0	882,8	5,6	3,7
<b>CG</b>	370,0	—	159,5	500,0	470,0	882,8	4,4	3,7
<b>FCCG</b>	314,5	55,5	159,5	500,0	470,0	882,8	6,3	3,7

Tabla L4. Dosificaciones de los hormigones autocompactables control (CBL y CG) y con incorporación de FCC (FCCBL y FCCG).

Los ensayos de la medida de la extensión de flujo y del embudo en forma de V, nos dieron los valores expresados en la tabla L5.

	Ensayo extensión flujo		Ensayo embudo forma V
	d (cm)	t (s)	t (s)
<b>CBL</b>	61	3	12
<b>FCCBL</b>	58	4	17
<b>CG</b>	64	2	10
<b>FCCG</b>	60	5	24

Tabla L5. Valores de los ensayos de extensión de flujo y embudo en forma de V de los hormigones.

Como se puede observar en los datos obtenidos en los dos ensayos realizados, no existe gran diferencia al utilizar un cemento blanco o uno gris, los valores de extensión de flujo y del embudo son prácticamente los mismos. Como ya era de esperar, al incorporar el FCC se pierde un poco de autocompactibilidad, obteniéndose diámetros inferiores y tiempos mayores en el ensayo del embudo en forma de V. Esto se debe principalmente a que el FCC es un material que demanda agua cuando se produce el amasado y aunque para su amasado se emplea mayor cantidad de superplastificante no se puede evitar perder un poco de trabajabilidad.

Se obtuvieron probetas cúbicas para realizar la medida de compresión a 7, 28 y 90 días de curado y probetas cilíndricas para realizar la medida del módulo de elasticidad para la edad de curado de 28 días. Las resistencias obtenidas se muestran a continuación en la tabla L6.

	7 días	28 días	90 días
<b>CBL</b>	49,8	59,9	67,5
<b>FCCBL</b>	65,3	71,9	75,3
<b>CG</b>	56,5	71,5	81,1
<b>FCCG</b>	66,0	87,3	86,0

Tabla L6. Valores de resistencia a compresión (MPa) de los hormigones autocompactables blancos y grises.

A continuación en la figura L7 se muestra la representación gráfica de los valores mostrados en la tabla anterior.

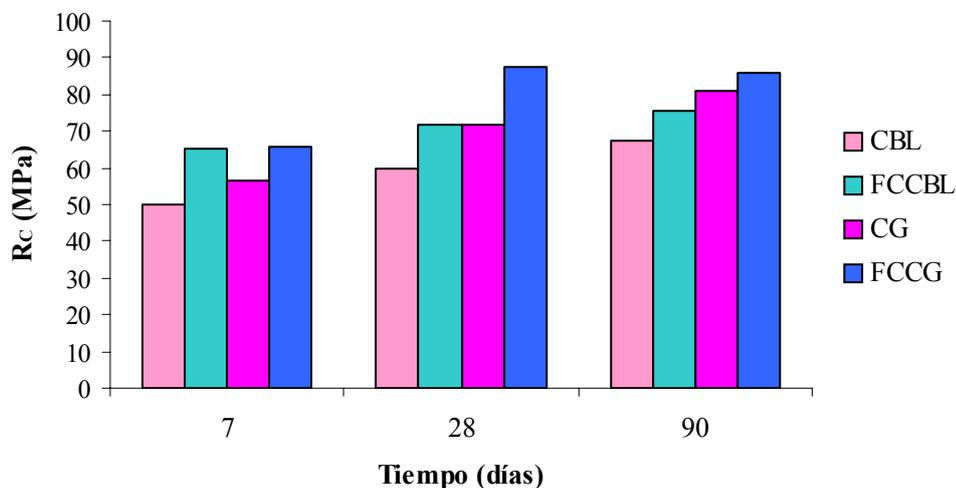


Figura L7. Representación de los valores de resistencia de los hormigones frente al tiempo de curado

Del análisis de los valores de resistencia de las probetas cúbicas concluimos que:

- El cemento gris obtiene mejores resistencias para todas las edades de curado en los hormigones autocompactables, tanto en los hormigones que únicamente contienen cemento como en los que incorporan FCC. Este hecho es curioso, dado que los dos cementos empleados son del tipo 42,5 R, esto no es de extrañar puesto que el grado de finura o la resistencia puede ser algo diferente a la resistencia especificada para los 28 días.
- La incorporación de FCC mejora la resistencia de todos los hormigones fabricados para todas las edades de curado, teniendo su principal aportación a la mejora de resistencia en los primeros 28 días de curado.
- Se ha demostrado que sustituyendo un 15% de cemento por FCC se pueden conseguir importantes ganancias de resistencia en los hormigones autocompactables. Una vez más se corrobora que el FCC es una puzolana muy activa.

Los valores de ganancia de resistencia obtenidos por los hormigones que contienen FCC se muestran en la gráfica representada en la figura L8.

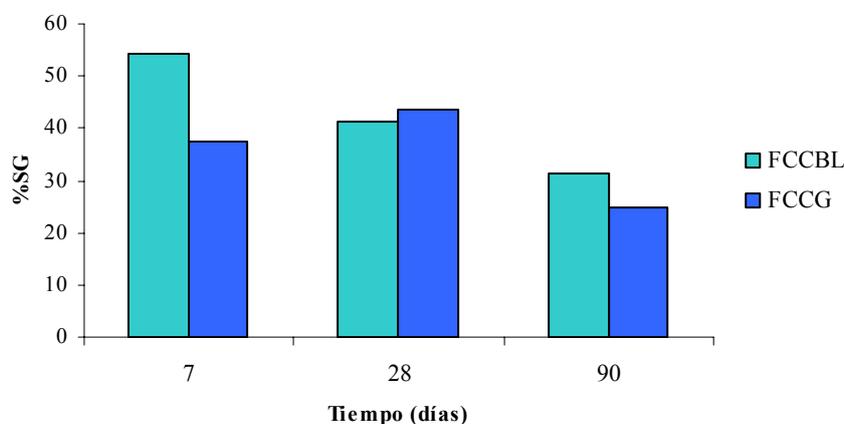


Figura L8. Porcentajes de ganancia de resistencia de los hormigones con FCC y MK frente al tiempo de curado.

Tras analizar los valores obtenidos de los porcentajes de ganancia de resistencia concluimos que:

- Los porcentajes de ganancia de resistencia de los hormigones con FCC en el caso de los SCC blancos son superiores a los SCC grises. Los porcentajes de ganancia de resistencia para los blancos oscilan en el intervalo entre 31,2-54,3%, mientras que para los grises oscilan en el intervalo entre 24,7-43,6 %.
- Para el caso de los SCC blancos el porcentaje de ganancia de resistencia disminuye a medida que aumenta la edad de curado, lo que nos indica que las principales ventajas de la utilización del FCC en mejora de resistencias se dan para las primeras edades de curado.
- En cambio, para los SCC grises el mejor porcentaje de ganancia de resistencia se obtiene para los 28 días de curado, aunque cabe indicar que el valor obtenido es muy similar al alcanzado a los 7 días de curado.
- Queda demostrado que la mayor eficacia en el desarrollo de resistencias por parte del FCC se obtiene en los primeros 28 días de curado.

Para los hormigones autocompactables también se han realizado la medida del módulo de elasticidad a los 28 días de curado. A continuación en la tabla L7 se muestran los valores de resistencia de las probetas cilíndricas curadas a 28 días, el valor del módulo de elasticidad y el valor teórico de módulo según la norma ACI318 [37]. En la figura L9 se representan los valores tanto de la resistencia como del módulo.

La norma ACI 318 no es específica para hormigones autocompactables, es la que se utiliza para hormigones tradicionales y su fórmula es la siguiente.

$$E_c = 4,73(f_c)^{\frac{1}{2}} \quad (FL2)$$

donde  $f_c$  es la resistencia de la probeta cilíndrica a 28 días de curado.

	<b>R<sub>C</sub> (MPa)</b>	<b>E<sub>C</sub> (GPa)</b>	<b>E<sub>C</sub> (GPa)- Teórico</b>
<b>CBL</b>	52,3	34,5	34,0
<b>FCCBL</b>	64,9	37,0	38,0
<b>CG</b>	63,1	39,0	37,5
<b>FCCG</b>	70,3	37,5	39,5

Tabla L7. Valores de la resistencia a compresión, y módulos de elasticidad experimental y teórico de las probetas cilíndricas de los hormigones autocompactables a los 28 días de curado.

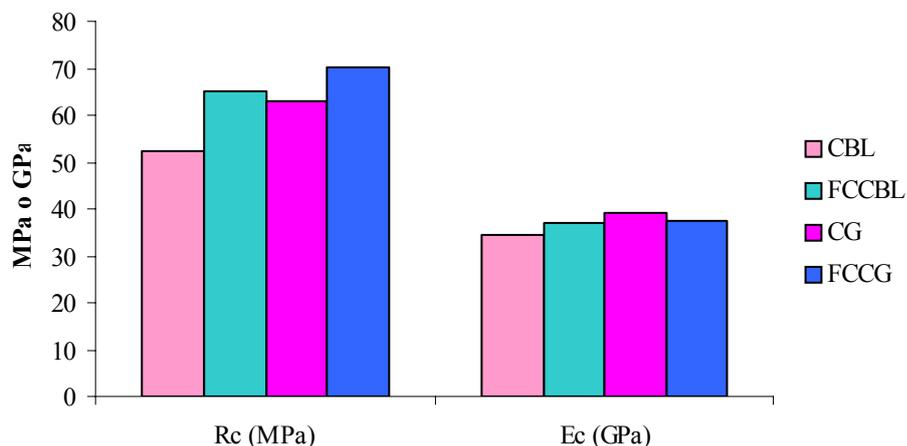


Figura L9. Valores de resistencia a compresión y módulo de elasticidad de las probetas cilíndricas a los 28 días de curado.

Tras analizar los datos de resistencia y de módulo concluimos que:

- Los valores del módulo de elasticidad de todos los hormigones están en el intervalo entre 34,5 y 39 GPa. Los hormigones con FCC poseen módulos de elasticidad muy similares para ambos tipos de cemento. En cambio, en el caso de los controles, el hormigón fabricado con cemento gris alcanza un valor superior de módulo que el cemento blanco.
- Los valores teóricos y experimentales se ajustan más entre ellos que lo que ocurría en los hormigones de alta resistencia.
- Las resistencias a compresión de los hormigones con FCC son superiores a sus respectivos controles. Y como ya sucedía en las probetas cúbicas, el hormigón gris autocompactable consigue mejores resistencia que el blanco.

### 9.3 Hormigón blanco tradicional

Por último y para terminar con la serie de ensayos de hormigones blancos, se decidió realizar un hormigón blanco tradicional para poder comparar este tipo de cemento en los tres hormigones que actualmente más se están empleando en la industria de la construcción.

Para ello se planteó la fabricación de un hormigón blanco tradicional con 370 Kg/m<sup>3</sup> de cemento y una relación agua/binder de 0,43. El cemento utilizado fue el BL II/A-L 42,5R. La grava, la arena y el superplastificante fueron los mismos que se emplearon en la fabricación del hormigón blanco autocompactable. La dosificación empleada se muestra en la tabla L8.

	Cem (kg/m <sup>3</sup> )	FCC (kg/m <sup>3</sup> )	H <sub>2</sub> O (kg/m <sup>3</sup> )	G <sub>7/12</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	G <sub>10/20</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	Arena (kg/m <sup>3</sup> )	SP (kg/m <sup>3</sup> )	Cono cm
<b>CBL</b>	370,0	—	159,5	500,0	470,0	876,7	2,6	14
<b>FCCBL</b>	314,5	55,5	159,5	500,0	470,0	876,7	4,5	14

Tabla L8. Dosificación de los hormigones blancos tradicionales.

Las edades de curado ensayadas fueron 7, 28 y 90 días, y las resistencias obtenidas por las probetas cúbicas se muestran a continuación en la tabla L9 y su representación gráfica en función del tiempo de curado la muestra la figura L10. Los valores de ganancia de resistencia se muestran en la tabla L10.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: HORMIGONES CON FCC

	7 días	28 días	90 días
<b>CBL</b>	47,3	52,4	60,8
<b>FCCBL</b>	58,5	66,3	72,4

Tabla L9. Valores de resistencia a compresión (MPa) de los hormigones blanco control (CBL) y con FCC (FCCBL).

	7 días	28 días	90 días
<b>FCCBL</b>	45,7	48,8	40,2

Tabla L10. Valores de ganancia de resistencia a compresión (MPa) de los hormigones blanco con FCC (FCCBL).

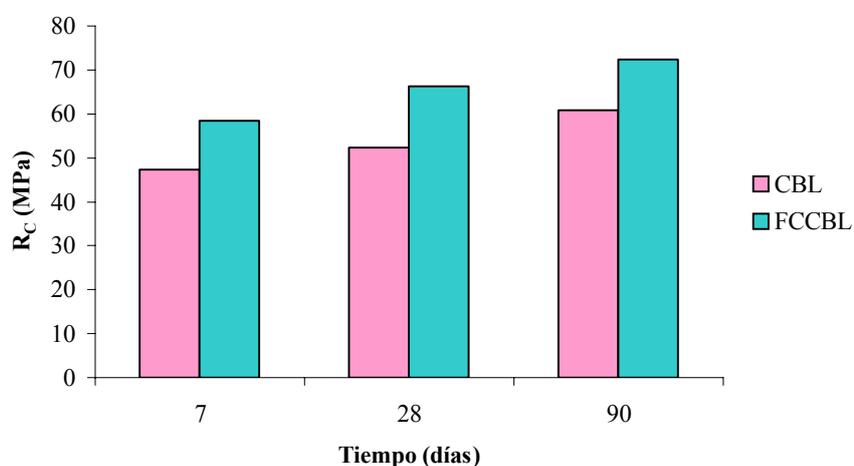


Figura L10. Representación de los valores de resistencia de los hormigones blancos tradicionales frente al tiempo de curado

Las conclusiones que se pueden comentar de los datos de resistencia y ganancia de resistencia son:

- El uso del FCC en los hormigones tradicionales también aporta beneficios en las resistencias mecánicas, ya que para todas las edades de curado se obtienen resistencias superiores a las del control.
- Se obtienen valores de resistencia muy buenos tratándose de un hormigón tradicional con una dosificación de cemento no muy alta, el hormigón con FCC a los 28 días de curado tiene una resistencia de 66,2 MPa.

- Los porcentajes de ganancia de resistencia son para todas las edades de curado superiores al 40%, alcanzando incluso casi el 50% para la edad de curado de 28 días.
- En los hormigones tradicionales las mejoras en resistencias mecánicas también son mayores en los primeros 28 días de curado, como ya sucedía en los otros hormigones estudiados. Y es que como ya hemos comentado en otras ocasiones, el FCC es una puzolana muy activa desde las primeras edades de curado lo que aporta grandes beneficios a los hormigones y morteros que lo incorporan.

Los valores de resistencias de las probetas cilíndricas y del módulo de elasticidad curadas a 28 días se muestran a continuación en la tabla L11, en ella también se muestra el valor teórico del módulo de elasticidad según la ACI 318.

	<b>R<sub>c</sub> (MPa)</b>	<b>E<sub>c</sub> (GPa)</b>	<b>E<sub>c</sub> (GPa)- Teórico</b>
<b>CBL</b>	45,5	36,5	32,0
<b>FCCBL</b>	57,7	39,0	36,0

Tabla L11. Valores de la resistencia a compresión, y módulos de elasticidad experimental y teórico de las probetas cilíndricas de los hormigones tradicionales a los 28 días de curado.

Los anteriores datos se representan a continuación en la figura L11.

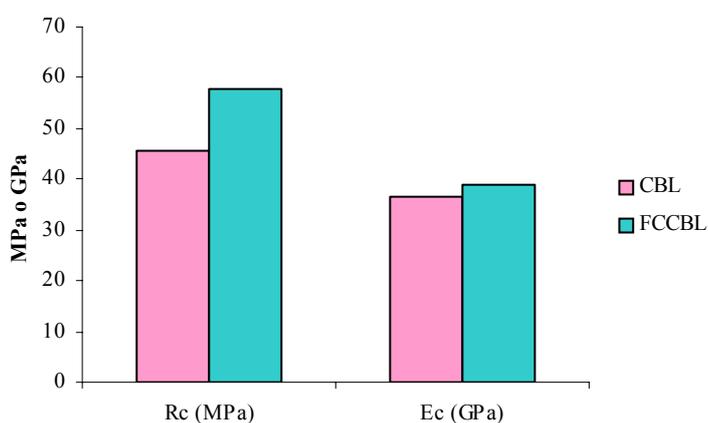


Figura L11. Valores de resistencia a compresión y módulo de elasticidad de las probetas cilíndricas a los 28 días de curado.

Sobre los datos de resistencia a compresión y módulos de elasticidad podemos concluir que:

- Como ya sucedía en las probetas cúbicas, el hormigón con FCC obtiene mejor resistencia que el control, con un porcentaje de ganancia de resistencia casi del 50%.
- Los valores obtenidos de módulo de elasticidad son muy altos, superando los valores teóricos. Es muy curioso que los valores del módulo de elasticidad obtenidos por este tipo de hormigones sean los más altos de todos los tipos de hormigones ensayados.

#### **9.4. Conclusiones.**

Tras analizar todos los datos de resistencias y módulos de elasticidad podemos concluir que:

- El uso de puzolanas en el hormigón de alta resistencia produce ganancias de resistencias que oscilan en el intervalo entre el 30-50 %. Queda demostrado que sustituyendo un 15 % de cemento por FCC o MK en los hormigones de alta resistencia se obtienen mejoras tanto en la resistencia a compresión como en el módulo de elasticidad a compresión. Los hormigones con FCC ofrecen resistencias superiores a los fabricados con MK en los dos tipos de cemento empleados.
- Aunque las resistencias obtenidas por los hormigones autocompactables grises son superiores que las de los hormigones autocompactables blancos, los porcentajes de ganancia de resistencia de los hormigones con FCC son superiores utilizando cemento blanco. Los porcentajes de ganancia de resistencia son muy similares a los obtenidos en los hormigones de alta resistencia.
- Para los hormigones tradicionales el porcentaje de ganancia de resistencia de los hormigones con FCC para todas las edades de curado se fija alrededor del 40%. Es decir, como en el caso de los otros hormigones, el uso del FCC aporta grandes beneficios al hormigón tradicional.

- Queda totalmente demostrado que el FCC no solo es una puzolana muy activa en morteros, sino en a hormigones los resultados de mejora se mantienen y queda patente que utilizándolo como sustituto del cemento se pueden obtener mejoras de resistencias en todo tipo de hormigones, desde los tradicionales a los de alta resistencia pasando por los autocompactables.

### 9.5. Bibliografía

1. EHE. Instrucción de Hormigón Estructural. Ministerio de Fomento.1999.
2. ACI Commitee363. “*State of the art report on high-strength concrete, ACI 363R-92*”. ACI Manual of Concrete Practice: Part I, American Concrete Institute, Detroit, 2000.
3. Chai Jaturapitakkul, Kraiwood Kiattikomol, Vanchai Sata, Theerarach Leekeeratikul. “*Use of ground coarse fly ash as a replacement of condensed silica fume in producing high-strength concrete*”. Cement and Concrete Research, 34, 2004, 5049-555.
4. M.J. Shannang. “*High strength concrete containing natural pozzolan and silica fume*”. Cement and Concrete Composites, 22, 2000, 399-406.
5. Jian Yin, Shiqiong Zhou, Youjun Xie, Yu Chen, Qinlian Yan. “*Investigation on compounding and application of C80-C100 high-performance concrete*”. Cement and Concrete Research, 32, 2002, 173-177.
6. C.S. Poon, L. Lam, Y.L Wong. “*A study on high strength concrete prepared with large volumes of low calcium fly ash*”. Cement and Concrete Research, 30, 2000, 447-455.
7. Yunsheng Zhang, Wei Sun, Sifeng Liu. “*Study on the hydration heat of binder paste in high- performance concrete*”. Cement and Concrete Research, 32, 2002, 1483-1488.
8. Luc Courard, Anne Darimont, Marleen Schouterden, Fabrice Ferauche, Xavier Willem, Robert Degeimbre. “*Durability of mortars modified with metakaolin*”. Cement and Concrete Research, 33, 2003, 1473-1479.
9. Hani H. Nassif, Husam Najm, Nakin Suksawang. “*Effect of pozzolanic materials and curing methods on the elastic modulus of HPC*”. Cement and Concrete Composites, 27, 2005, 661-670.
10. Fuat Demir. “*A new way of prediction elastic modulus of normal and high strength concrete-fuzzy logic*”. Cement and Concrete Research, 35, 2005, 1531-1538.

11. Khandaker M. Anwar Hossain. “*High strength blended cement concrete incorporating volcanic ash: Performance at high temperature*”. Cement and Concrete Composites, 28, 2006, 535-545.
12. P.C. Aïtin. “*The durability characteristics of high performance concrete: a review*”. Cement and Concrete Composites, 25, 2003, 409-420.
13. M.J. Shannag, Hussein A. Shaia. “*Sulfate resistance of high performance concrete*”. Cement and Concrete Composites, 25, 2003, 363-369.
14. X. Sharon Huo, Ling Ung Wong. “*Experimental study of early-age behaviour of high performance concrete deck slabs under different curing methods*”. Construction and Building Materials, 20, 2006, 1049-1056.
15. G.C Isaia, A.L.G. Gastaldini, R. Moraes. “*Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete*”. Cement and Concrete Composites, 25, 2003, 69-76.
16. M. Mazloom, A.A. Ramenzanianpour, J.J. Brooks. “*Effect of silica fume on mechanical properties of high-strength concrete*”. Cement and Concrete Composites, 26, 2004, 347-357.
17. K.E. Hassan, J.G Cabrera, R.S. Maliehe. “*The effect of mineral admixtures on the properties of high-performance concrete*”. Cement and Concrete Composites, 22, 2000, 267-271.
18. Ivan Janotka, Terezia Nürbergerová. “*Effect of temperature on structural quality of the cement paste and high-strength concrete with silica fume*”. Nuclear Engineering and Design, 235, 2005, 2019-2032.
19. H. Abdul Razak, H.S Wong. “*Strength estimation model for high-strength concrete incorporating metakaolin and silica fume*”. Cement and Concrete Research, 35, 2005, 688-695.
20. Zhang Tao, Qin Weizu. “*Tensile creep due to restraining stresses in high-strength concrete at early ages*”. Cement and Concrete Research, 36, 2006, 584-591.
21. Ramazan Demirboga, Rüstem Gül. “*Production of high strength concrete by use of industrial by-products*”. Building and Environment, 41, 2006, 1124-1127.

22. H.J.H. Brouwers, H.J. Radix. “*Self-Compacting Concrete: Theoretical and experimental study*”. Cement and Concrete Research, 35, 2005, 2116-2136.
23. Mustafa Sahmaran, Heru Ari Christiano, Ismail Özgür Yaman. “*The effect of chemical admixtures and mineral additives on the properties of self-compacting mortars*”. Cement and Concrete Composites, 28, 2006, 432-440.
24. N. Nehdi, M. Pardhan, S. Koshowski. “*Durability of self-consolidating concrete incorporating high-volume replacement composite cements*”. Cement and Concrete Research, 34, 2004, 2013-2112.
25. P.L. Domone. “*A review of the hardened mechanical properties of self-compacting concrete*”. Cement and Concrete Composites, 29, 2007, 1-12.
26. P.L. Domone. “*Self-compacting concrete: An analysis of 11 years of case studies*”. Cement and Concrete Composites, 28, 197-208.
27. L. D’Aloia Schwartzentruber, R. Le Roy, J. Cordin. “*Rheological behaviour of fresh cement pastes formulated from a Self Compacting Concrete (SCC)*”. Cement and Concrete Research, 36, 2006, 1203-1213.
28. Joseph Assaad, Kamal H. Khayat. “*Kinetics of formwork pressure drop of self-consolidating concrete containing various types and contents of binder*”. Cement and Concrete Research, 35, 2005, 1522-1530.
29. N. Bouzoubaa, M. Lachemi. “*Self-compacting concrete incorporating high volumes of class F fly ash. Preliminary results*”. Cement and Concrete Research, 31, 2001, 413-420.
30. Youjun Xie, Baoju Liu, Jian Yin, Shiqioli Zhou. “*Optimum mix parameters of high-strength self-compacting concrete with ultrapulverized fly ash*”. Cement and Concrete Research, 32, 2002, 477-480.
31. Burak Felekoglu, Kamile Tosun, Bülent Baradan, Akin Altun, Bahadir Uyulgan. “*The effect of fly ash and limestone fillers on the viscosity and compressive strength of self-compacting repair mortars*”. Cement and Concrete Research, 36, 2006, 1719-1726.

32. David Chopin, François de Larrard, Bogdan Cazacliu. “*Why do HPC and SCC require a longer mixing time?*”. Cement and Concrete Research, 34, 2004, 2237-2243.
33. Bertil Persson. “*Sulphate resistance of self-compacting concrete*”. Cement and Concrete Research, 33, 2003, 1993-1938.
34. Burak Felekoglu, Selçuk Türkel, Bülent Baradan. “*Effect of water/cement ratio on the fresh and hardened properties of self-compacting concrete*”. Building and Environment, 42, 2007, 1795-1802.
35. Manuel Fernandez Canovas. Hormigón. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Madrid. Cuarta Edición, Enero 1996.
36. ACI Committee 363, State of the Art Report on High Strength Concrete, ACI 363. American Concrete Institute, Farmington Hills, Michigan, 1992.
37. ACI Committee 318, Building code requirements for reinforced concrete (ACI 318-95), American Concrete Institute, Farmington Hills, MI, 1995.

## V. CONCLUSIONES

---

## V. CONCLUSIONES

Las conclusiones globales basadas en el análisis de los resultados experimentales se resumen en los siguientes bloques:

1. Caracterización fisicoquímica
2. Estudios en pastas
3. Estudios en morteros
4. Estudios en hormigones
5. Futuras líneas de investigación y aplicaciones del FCC.

### 1. Caracterización fisicoquímica.

En este apartado se estudió principalmente los aspectos mineralógicos, térmicos, de composición, granulométricos, etc, de varios residuos del proceso de craqueo catalítico de distintos orígenes.

Se ha establecido que no existen diferencias apreciables en cuanto a las características fisicoquímicas de los distintos catalizadores de craqueo catalítico. Todos ellos son materiales silicoaluminosos con estructura principalmente amorfa pero con cierto carácter cristalino (faujasita).

El material mejora sus propiedades puzolánicas al ser activado mediante un proceso de molienda, pasando su tamaño medio de partícula de 80 $\mu$ m a 20 $\mu$ m tras dicho proceso.

Presenta un índice de blancura superior al exigido por la norma española, lo que le hace ser una puzolana muy atractiva para utilizar junto al cemento blanco.

### 2. Estudios en pastas

Mediante diversos estudios termogravimétricos sobre pastas de cal y de cemento que incorporan en su matriz al FCC, se ha concluido que su reactividad es muy elevada, consiguiendo porcentajes de cal fijada similares, e incluso superiores a otras puzolanas de uso común.

Se ha demostrado que su comportamiento en edades de curado cortas es mejor que el MK, puzolana comercial conocida por su alta reactividad.

Los procesos a bajas temperaturas se ven favorecidos en mayor medida cuando se utiliza el FCC como puzolana activa.

El estudio de la termogravimetría de alta resolución (MaxRes) abre nuevos horizontes dentro de la termogravimetría clásica en el campo de los compuestos conglomerantes, ya que permite el estudio exhaustivo de los procesos y formación de productos de hidratación desde el comienzo del curado de las pastas.

Del estudio de calorimetría de conducción de pastas que incorporan al FCC se demuestra que el FCC acelera el proceso de hidratación, sin aumentar notablemente el calor total de hidratación. Esta característica es muy importante ya que se está consiguiendo una aceleración del proceso, sin causar un aumento de la temperatura de la muestra que podría generar posibles problemas de fisuración.

### **3. Estudios en morteros.**

Los estudios sobre morteros tanto de cemento como de cal han corroborado la actuación del FCC como una adición puzolánica muy activa desde las primeras edades de curado, consiguiendo mejorar las prestaciones mecánicas de los morteros que lo contienen.

Se ha comprobado que al igual que ocurrió en el estudio de la caracterización fisicoquímica, no existe ninguna diferencia en cuanto a comportamiento mecánico de los distintos catalizadores al ser añadidos en morteros. Este hecho resulta ser una gran ventaja de cara a su utilización indiscriminada, sin distinguir por orígenes, en la preparación de cementos con adiciones o como adiciones para morteros y hormigones.

El FCC se puede utilizar tanto como sustituto de parte del cemento (morteros de sustitución), como del árido (morteros de adición), consiguiendo en ambos casos grandes ganancias de resistencias respecto al control. En el caso de los morteros con adición, los resultados son más espectaculares consiguiendo elevadas resistencias mecánicas.

El uso de FCC es totalmente compatible con la adición de aditivos acelerantes, obteniéndose excelentes resistencias mecánicas a tiempos muy cortos de curado (primeras 48 horas) . La presencia del catalizador demanda mayor cantidad de agua que los morteros control, pero este hecho se soluciona con la adición de superplastificantes que compensan la pérdida de trabajabilidad.

Se ha demostrado el efecto sinérgico que se obtiene al utilizar el FCC y CV conjuntamente, en la preparación de morteros con baja relación agua/ cemento. El FCC aporta mejoras en las resistencias a edades cortas de curado y la CV mejora

las resistencias a largo plazo y la trabajabilidad de las mezclas. Se abre un camino muy interesante para fabricar morteros de alta resistencia con estas dos puzolanas.

#### **4. Estudios en hormigones.**

El estudio de la incorporación del FCC en hormigones tradicionales, autocompactables y de alta resistencia han demostrado que está francamente compensada la mayor demanda de aditivos superplastificantes en la fabricación de los hormigones, a tenor de las mejoras en resistencias mecánicas que se obtienen, gracias a la utilización de esta puzolana.

Se obtienen mejoras desde las primeras edades de curado hasta edades de curado más prolongadas, y se comporta igualmente bien utilizando tanto cemento blanco como gris.

Los módulos de elasticidad de los hormigones con FCC se mantienen o incluso mejoran respecto a los obtenidos por sus respectivos controles.

#### **5. Futuras líneas de investigación y aplicaciones del FCC.**

Con los resultados obtenidos en el presente estudio sumados a los múltiples estudios realizados a lo largo de los últimos años sobre este residuo de la industria petroquímica, queda demostrado que el FCC debe presentarse al mercado como un residuo de características puzolánicas similares y en algunos casos superiores a las de las puzolanas comúnmente utilizadas en la industria de la construcción, como son el MK y el HS.

El FCC podría ser utilizado tanto en la fabricación de cementos tipo II incorporándolos al clinker del cemento o como adiciones previamente molidas utilizadas para incorporar al cemento o al hormigón.

El FCC además parte con la ventaja que al ser de color blanquecino puede ser utilizado en la fabricación de morteros y hormigones blancos, un tipo de construcción que en los últimos años se encuentra en auge.

Además el hecho que no aumente el calor de hidratación lo hace idóneo para obras donde se utilizan grandes cantidades de cemento y el calor de hidratación sea un aspecto a tener en cuenta.

Los hormigones más utilizados en la actualidad, es decir, el tradicional, el de alta resistencia y el autocompactable se pueden mejorar mediante la incorporación

## CONCLUSIONES

---

del FCC. Su incorporación a este tipo de hormigones sería una posible utilización de este residuo.

Por último, abrir como futura línea de investigación la utilización del FCC como posible material para activar alcalinamente como ya se ha realizado con otro tipo de puzolanas. La composición y característica de este tipo de material hace pensar que puede ser útil en este nuevo campo.

También se deberían ampliar los estudios a realizar en el campo de la incorporación del FCC a los hormigones.