

Modelización del mecanismo de pérdida de consistencia provocado por arcillas en pastas de cemento con superplastificantes base policarboxilato

P. Borralleras ⁽¹⁾, I. Segura ⁽²⁾ y A. Aguado ⁽³⁾

⁽¹⁾ Technical & Marketing Manager, BASF Construction Chemicals, España.

⁽²⁾⁽³⁾ Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental, Universitat Politècnica de Catalunya, España

DOI: <http://dx.doi.org/10.4995/HAC2018.2018.5634>

RESUMEN

Este trabajo investiga acerca del mecanismo de interferencia provocado por arcillas sobre la fluidez de sistemas cementosos con condiciones asimilables al HAC en cuanto a baja relación agua/cemento y alta dosis de aditivo basado en polímeros de éter policarboxílico. Se propone una sistemática para determinar cómo repercuten de forma aislada la absorción de agua y la inhibición del efecto dispersante del aditivo, a partir de la cual se describe el mecanismo de sobre-absorción de la arcilla provocado por la intercalación múltiple de cadenas laterales.

PALABRAS CLAVE: arcilla, montmorillonita, policarboxilato, fluidez, absorción

1.- INTRODUCCIÓN

En el diseño del hormigón autocompactante (HAC) se emplean elevadas fracciones de arena y bajas relaciones agua/cemento ($R W/C$) y agua/finos ($R W/F_{vol}$), que requieren de altas dosis de aditivos basados en policarboxilatos (PCE) para aportar el nivel de fluidez requerido. Estos condicionantes de diseño actúan como amplificadores del efecto interferente, de tal modo que la presencia de muy pequeñas cantidades de arcilla en la arena es suficiente para generar severas pérdidas de fluidez y penalizar el mantenimiento de consistencia.

Las arcillas son minerales sedimentarios de estructura laminar y elevada finura, que pertenecen al grupo de los filosilicatos. Su estructura, representada en la Fig. 1(a), puede describirse como láminas superpuestas formadas por secuencias repetitivas de tetraedros SiO_4 (capa T) y octaedros $Al(OH)_6$ (capa O) que comparten vértices [1]. En función de la organización de las capas T y capas O que componen las láminas, se distinguen los diferentes tipos de arcilla (caolinitas, micas, esmectitas, cloritas), definiéndose las arcillas tipo T-O y las arcillas tipo T-O-T, cuyas conformaciones se muestran en la Fig. 1(b).

Los átomos de Si de los tetraedros y los de Al de los octaedros pueden experimentar sustitución isomórfica por cationes de carga no equivalente como Al^{3+} o Fe^{3+} y Mg^{2+} ,

Modelización del mecanismo de pérdida de consistencia provocado por arcillas...

HAC2018 | V Congreso Iberoamericano de Hormigón Autocompactante y Hormigones Especiales

provocando la acumulación de cargas residuales en las láminas. Estas cargas aniónicas acumuladas originan la repulsión entre láminas contiguas, haciendo que se separen entre ellas y creen un espacio inter-laminar, donde se acumulan los cationes que balancean las cargas.

El espacio inter-laminar es particular de cada tipo de arcilla y su apertura se caracteriza por difracción de rayos-X (d -spacing – d_{001}). La capacidad de intercambio y la accesibilidad de este espacio son determinantes para la capacidad interferente de las arcillas, porque condicionan la absorción de agua y de moléculas polares de la arcilla.

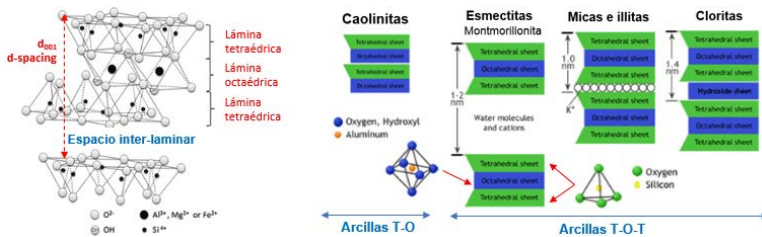


Figura 1. a) Estructura de las arcillas. b) Tipologías de arcillas en función de la estructura laminar

Las arcillas del tipo esmectita-montmorillonita (MNT) son las que disponen de un espacio inter-laminar más amplio y accesible, que hace que su superficie específica aumente exponencialmente. Debido a esta propiedad, estas arcillas son la que provocan una mayor interferencia sobre la fluidez de hormigones, siendo consideradas las más problemáticas.

2.- IMPACTO EN LA FLUIDEZ DEL HAC PROVOCADO POR ARCILLAS MNT

Para caracterizar el impacto que ejercen las arcillas en la fluidez del HAC, se registra la pérdida de consistencia que provoca la adición de diferentes cantidades de arcilla Na-MNT sobre una arena caliza con 0,4 gr/100gr de azul de metileno (MB). La Fig. 2(a) muestra los resultados de MB de la arena resultante obtenida por cada adición de arcilla, y la Fig. 2(b) el impacto producido sobre la fluidez inicial en un HAC de extensión de flujo 670 mm.

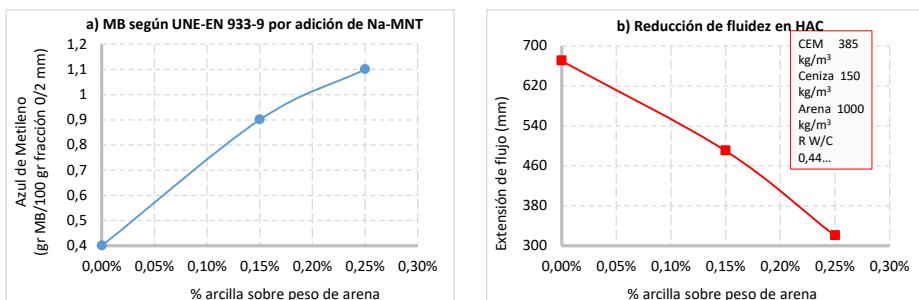


Figura 2. a) Valores de MB de la arena por adición de arcilla. b) Reducción de fluidez en HAC

Se observa que la arcilla Na-MNT provoca la total pérdida de la capacidad autocompactante incluso en cantidades tan bajas que el valor de MB resultante no excede los límites permitidos por la EHE-08. De confirmarse esta limitación, podría ponerse en cuestión la viabilidad de este método de caracterización de arenas cuando éstas se usan en hormigones de las características del HAC.

3.- MECANISMO DE INTERFERENCIA DE LAS ARCILLAS

Las arcillas MNT fundamentan su efecto interferente a partir de dos procesos diferentes que se manifiestan de forma paralela [2]. Por un lado, absorben parte del agua de amasado y, simultáneamente, inhiben el efecto dispersante de los polímeros de PCE. La suma de ambos efectos origina la pérdida de fluidez del hormigón, que se experimenta tanto justo en el momento inicial como también durante los 30-60 minutos posteriores.

Para obtener una mejor comprensión del mecanismo de interferencia completo se pretende estudiar ambos efectos de forma aislada. Se evaluará por un lado el impacto provocado por arcillas en pastas de cemento sin aditivo, para posteriormente incluir la variable del aditivo.

3.1.- Factor de interferencia por absorción de agua

Para caracterizar el impacto causado por la capacidad de absorción de agua de arcillas del tipo Na-MNT, se evalúa la pérdida de fluidez inicial de pastas de cemento inducida por diferentes cantidades de dos arcillas Na-MNT de diferente origen. La finura y tamaño de partícula de las dos arcillas y del cemento se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Descripción de los materiales utilizados.

	CEM I-52,5R	Na-MNT (A)	Na-MNT (B)
D ₅₀ (µm)- Malvern	9,98	7,35	36,90
Superficie específica BET (m ² /kg)	9260	49450	45220

El primer paso es determinar la curva de fluidez del cemento por efecto de la R W/C, mostrada en la Fig. 3(a). Se observa que la curva obtenida se asimila a una función logística, de tal modo que puede ser linealizada según la Fig. 3(b). La regresión lineal resultante, expresada en función de los litros de agua por metro cuadrado de cemento (transformando el peso con la superficie específica), se presenta en la Fig. 3(c).

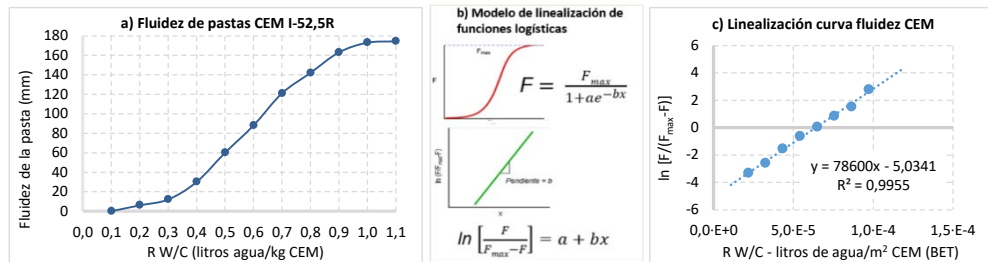


Figura 3. a) Fluidez de pastas de cemento a diferente R W/C. b) Modelo de regresión lineal de funciones logísticas. c) Resultado de la linealización de los resultados de fluidez de las pastas

Modelización del mecanismo de pérdida de consistencia provocado por arcillas...

HAC2018 | V Congreso Iberoamericano de Hormigón Autocompactante y Hormigones Especiales

La fluidez máxima (F_{max}) corresponde al valor de fluidez (en mm) de la pasta con R/W/C 1,0. Esta asociación es una aproximación, ya que el valor, aunque sí tiende a estabilizarse, no es matemáticamente asintótico. Pero partir de esta R/W/C, las pastas dejan de ser estables y presentar disgregación, pudiendo asumir que en el valor de fluidez a R/W/C=1 corresponde con el límite de estabilidad de la pasta de cemento, que define el valor de F_{max} .

Con la regresión lineal es posible obtener los valores a y b de la función y proponer la ecuación matemática Ecs. (1) de la Fig. 4(a), que expresa la fluidez de la pasta en función de la R/W/C y de la superficie específica del cemento (en m^2/kg). La correlación presentada en la Fig. 4(b) entre los valores teóricos y los experimentales muestra una correlación aceptable.

$$a) \quad F_{CEM} = \frac{F_{max}}{1 + (A \cdot e^{-K_{CEM}(R_{W/C}/SE_{CEM})})} \quad (1)$$

F_{max} = Fluidez en mm en el límite de estabilidad de la pasta

K_{CEM} = Constante de fluidificación del cemento
Valor de b en la regresión lineal

SE_{CEM} = Superficie específica BET en m^2/kg

A = Equivale a e^a ; Valor a de la regresión lineal
 $\ln(A)$ equivale al resultado de $[K_{CEM}(R_{W/C}/SE_{CEM})]$ que genera $1/2 F_{max}$

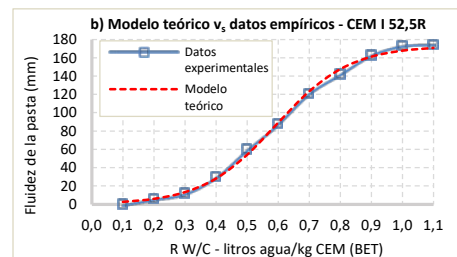


Figura 4. a) Ecuación de fluidez de pastas de cemento. b) Comparación del modelo con los resultados

El impacto en la fluidez de pastas de cemento provocado por diferentes cantidades de arcilla se presenta en la Fig. 5. Los resultados con la arcilla Na-MNT (A) se presentan en la Fig. 5(a) y con Na-MNT (B) en la Fig. 5(b). Las curvas de fluidez obtenidas muestran que la pérdida de fluidez no es lineal con el porcentaje de arcilla, sino que disminuye proporcionalmente cuando aumenta. Complementariamente, las Fig. 5(c) y 5(d) representan la pérdida de fluidez relativa unitaria para cada una de las arcillas, calculada sobre el valor de fluidez de la pasta de cemento sin arcilla a la misma R/W/C. CEM y expresado según los m^2 de arcilla por kg de cemento. Se observa que estas curvas describen una función potencial del tipo $y=A \cdot x^n$, que se ajusta automáticamente para obtener los valores de A y n .

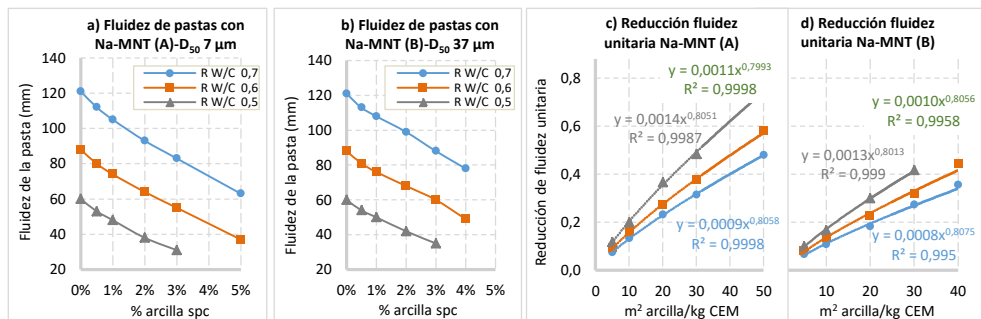


Figura 5. a) Fluidez de pastas con Na-MNT (A). b) Fluidez de pastas con Na-MNT (B). c) Reducción de fluidez unitaria con Na-MNT (A). d) Reducción de fluidez unitaria con Na-MNT (B).

Se observa que el exponente n muestra valores casi idénticos en todos los casos, pudiendo intuir que se trata de un valor característico y constante de cada tipología de arcilla. n define la progresión de la pérdida de fluidez con la cantidad de arcilla, y podría relacionarse con un factor cinético por el cual, cuando la relación entre la cantidad de arcilla y el volumen de agua es baja, la absorción de agua progresa más rápidamente. Asumiendo esta hipótesis, el valor n se denominará *factor de cinética de absorción*, y se expresará con el símbolo K_A . Cuando el factor K_A tiene un valor de 1, la cinética de adsorción es independiente de la cantidad de arcilla. Cuando $K_A < 1$ (como en este caso), el efecto de pequeñas cantidades de arcilla tiene un mayor impacto relativo sobre la fluidez inicial, y si $K_A < 1$ la absorción inicial relativa se aceleraría exponencialmente con la cantidad de arcilla.

$\log A$ equivale a la reducción de fluidez unitaria causada por 1 gr_{arcilla}/kg_{cemento}. Como se observa en la Fig. 6(a) y 6(b), puede relacionarse linealmente con la R W/C. Esta relación se observa en las dos arcillas Na-MNT, las cuales no tienen composición idéntica (impurezas diferentes que acompañan a la arcilla en cada una de ambas muestras) ni similar superficie específica y diámetro medio de partícula. De este modo, el valor A puede expresarse en función de la R W/C con los parámetros del ajuste lineal a y b (que se denominarán α_A y β_A respectivamente), obteniendo la Ecs. (2) presentada en la Fig. 6(c), que modeliza la interferencia unitaria provocada por la arcilla sobre la fluidez inicial de pastas de cemento y se representa como Ψ_A .

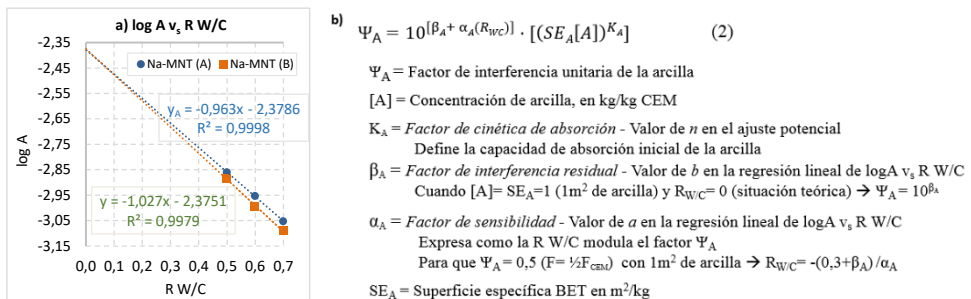


Figura 6. Representación del valor A frente a $R/W/C$. a) Para Na-MNT (A). b) Para Na-MNT (B). c) Ecuación que describe la interferencia unitaria provocada por la arcilla sobre la fluidez inicial

Del mismo que K_A , el valor β_A es muy similar entre ambas arcillas, permitiendo también pensar que puede tratarse de un valor constante y característicos de las arcillas Na-MNT.

Integrando la Ecs. (2) en la Ecs. (1) del cemento se puede modelizar la fluidez inicial de las pastas de cemento con arcilla, dando como resultado la Ecs (3) presentada en la Fig. 7(a), mediante la cual es factible evaluar de manera aislada el efecto interferente sobre la fluidez inicial en pastas de cemento que provoca la arcilla Na-MNT debido a su absorción de agua.

El modelo en general presenta una correlación. La correlación entre el modelo teórico y los datos experimentales se presenta en la Fig. 7(b-c). Se observa una correlación aceptable, que muestra mayores desviaciones a $R/W/C$ bajas que son inducidas, en este caso, por la

desviación entre el valor inicial de F_{CEM} deducido por la Ecs. (1) y el valor de fluidez inicial experimental obtenido en la pasta de cemento.

$$a) \quad F = F_{CEM} \cdot (1 - \Psi_A) \quad (3)$$

F = Fluidez de la pasta (en mm)

F_{CEM} = Fluidez de la pasta de cemento sin arcilla según la expresión:

$$F_{CEM} = \frac{F_{max}}{1 + (A \cdot e^{-K_{CEM}(R_{WC}/SE_{CEM})})}$$

Ψ_A = Factor de interferencia de la arcilla según la expresión:

$$\Psi_A = 10^{[\beta_A + \alpha_A(R_{WC})]} \cdot [(SE_A[A])^{K_A}]$$

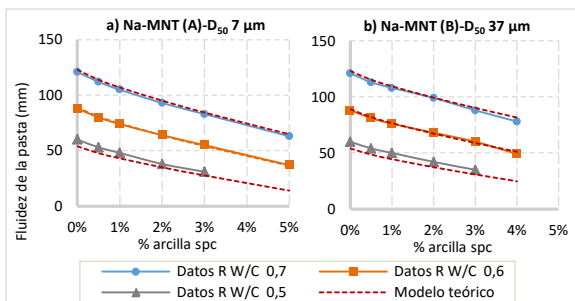


Figura 7. a) Modelo matemático propuesto para determinar la fluidez inicial de pastas de cemento con arcilla. b) Correlación entre los valores teóricos y los resultados experimentales de las dos arcillas

3.2.- Factor de interferencia por inhibición del efecto dispersante de los aditivos

El segundo factor de interferencia de las arcillas se basa en la inhibición de la capacidad dispersante de los aditivos superplastificantes basados en PCE. Esta inhibición generada por arcillas tipo MNT es conocido y existen publicaciones científicas al respecto que permiten concluir que el mecanismo de inhibición se explica por la intercalación de las cadenas laterales de PEO del polímero de PCE dentro del espacio inter-laminar de la arcilla [3].

El fenómeno de intercalación de cadenas puede demostrarse con la observación de la variación de la apertura del espacio inter-laminar de la arcilla mediante difracción de rayos-X (XRD). Las arcillas Na-MNT en estado sólido y semi-deshidratadas presentan un valor d_{001} entre 1,23 y 1,26 nm, que define una apertura del espacio inter-laminar de 2,7-3,0 Å. Analizando este parámetro en pastas de arcilla y agua con aditivo (separando la fase sólida por centrifugación y secando el sólido filtrado), se observa que d_{001} aumenta hasta 1,73-1,77 nm, significando que el espacio inter-laminar ha expandido hasta 4,7-5,4 Å. El incremento registrado (aprox. 2,7-3,0 Å) se corresponde en distancias a una cadena de PEO coordinada por dos moléculas de agua [3], confirmando la intercalación de cadenas laterales de tal modo que el aditivo pierde su capacidad dispersante.

Para caracterizar el efecto interferente de las arcillas sobre los aditivos se emplean tres polímeros de PCE diferentes, identificados como PCE-1 y PCE-5. La estructura de los polímeros se representa en la Fig. 8, que incluye la escala en Å y los valores de carga aniónica (λ) obtenida mediante la valoración de los grupos -COOH totales de cada PCE.

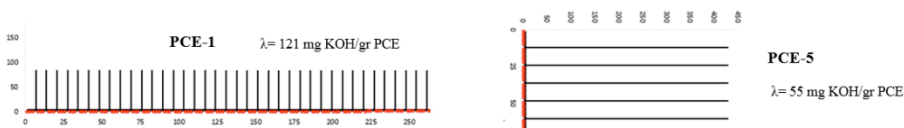


Figura 8. Representación de la estructura de los PCE empleados y carga aniónica

El polímero PCE-1 puede definirse como un PCE con cadena principal larga, cadenas laterales cortas y alta carga aniónica, mientras que PCE-5 está formado por largas cadenas laterales sobre una cadena principal de corta longitud y reducida carga aniónica.

Sobre pastas de cemento con aditivo, se evalúa el impacto sobre la fluidez inicial provocado por diferentes concentraciones de arcilla Na-MNT (A) empleando diferentes dosificaciones de cada PCE (expresada en porcentaje de materia activa sobre peso de cemento) y diferentes R W/C. Los resultados se muestran en la Fig. 9.

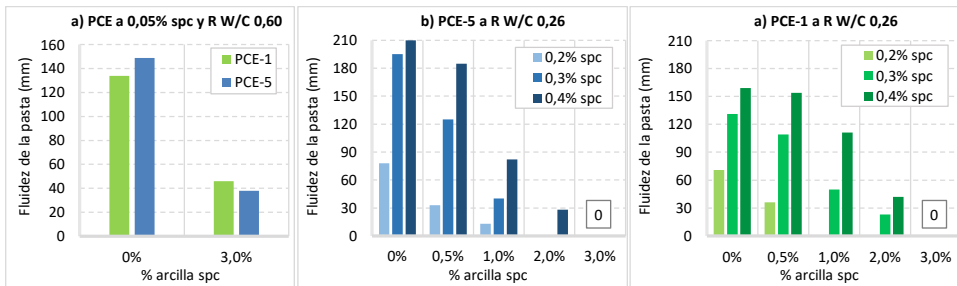


Figura 9. Fluidez de pastas de cemento con arcilla, a) PCE-1, b) PCE-5, c) a R W/C 0,6

El análisis de los resultados presentados en la Fig. 9 permite concluir que la magnitud de la inhibición de la capacidad dispersante del aditivo está relacionada con la estructura del PCE, observándose un mayor impacto cuando mayor es la longitud de las cadenas laterales. Al 3% de Na-MNT todas las pastas con aditivo pierden por completo su fluidez, incluso a dosis altas de aditivo, salvo a R W/C más elevada. Sin embargo, la reducción de fluidez a R W/C 0,6 presenta una contradicción aparente con los resultados que podrían esperarse, tal y como presenta de forma esquemática la Fig 10 considerado los efectos de absorción y de inhibición.

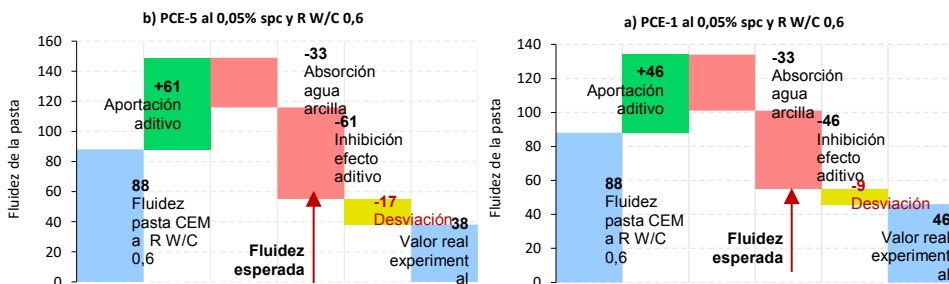


Figura 10. Segmentación de la fluidez a R W/C 0,6 en factores aislados. a) PCE-1, b) PCE-5

Cuando R W/C = 0,26, la fluidez inicial de la pasta de cemento sin arcilla y sin aditivo es 0 a efectos prácticos, de tal modo que se asume que la fluidez generada es contribución exclusiva del aditivo. A R W/C = 0,6 la fluidez inicial de la pasta sin aditivo registrada experimentalmente es de 88 mm, y con la hipótesis de que la arcilla al 3% inhibe por

completo el efecto del aditivo, la fluidez residual de la pasta debería mostrar un valor aproximado de 55 mm aplicando la Ecs. (3). Sin embargo, todas las pastas a R W/C 0,60 con el 3% de Na-MNT y 0,05% spc de aditivo pierden más fluidez de la esperada, indicando que se experimenta un nivel de interferencia mayor al de la suma de los dos efectos interferentes individuales planteados (absorción de agua e inhibición del efecto dispersante).

4.- INTERACCIÓN PCE-ARCILLA

Con el objetivo de comprender la desviación de reducción de fluidez observada entre el dato experimental y el valor teórico definido por el modelo en las pastas de cemento a R W/C 0,60 con 3% de arcilla y 0,05% de aditivo, se realizan las curvas de fluidez de pastas de arcilla con aditivo (sin cemento) que se presentan en la Fig. 11(a).

Estas pastas se preparan con solución de poro de cemento, con una concentración de arcilla Na-MNT (A) del 20%. Sobre estas pastas, se obtienen los espectros XRD con Na-MNT (A) y PCE-1 en algunos puntos seleccionados (indicados en la Fig. 11(a)) para determinar la apertura del espacio inter-laminar. Pero a diferencia de lo publicado en la literatura disponible, en este caso las difracciones se realizan sobre las muestras en estado fresco (sin centrifugar para separar y posteriormente secar la fase sólida). La Figura 11(b) muestra los espectros XRD obtenidos.

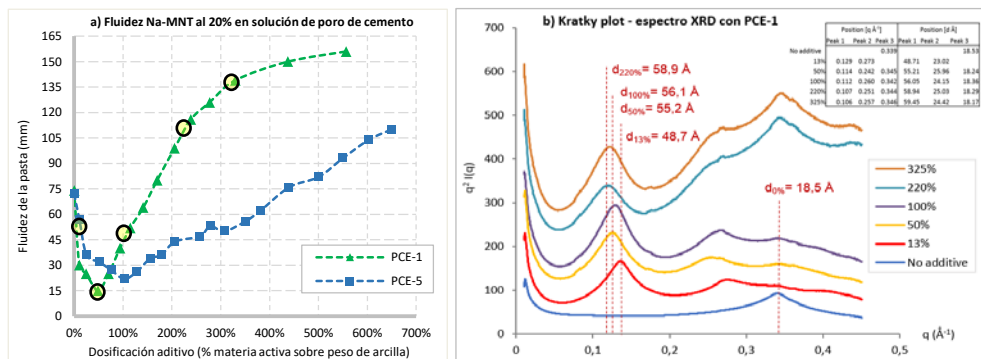


Figura 11. a) Curvas de fluidez de las pastas de arcilla. b) Espectros XRD en fresco.

Las curvas de fluidez arcilla-aditivo presentan una zona inicial donde la adición de PCE provoca incluso que la fluidez disminuya, hasta alcanzar una dosis específica a partir de la cual la fluidez ya empieza a incrementar. Esta dosificación umbral es claramente menor en el caso de PCE-1, mostrando un comportamiento coherente con los resultados de fluidez en pastas de cemento de la Fig.9 donde se ha observado una mayor sensibilidad en el PCE de cadenas laterales de mayor longitud.

Los resultados de apertura del espacio inter-laminar obtenidos por XRD muestran una dimensión muy superior a la que se registra cuando la difracción se realiza sobre muestras secadas [3]. Resulta evidente que el procedimiento seguido en este caso, realizando las

difracciones sobre pastas frescas, es más representativo de la situación real, por lo que podría poner en cuestión la representatividad de los resultados que se obtienen cuando las muestras de pastas de arcilla con aditivo se someten a centrifugación y secado.

Con los valores de $q(\text{\AA}^{-1})$ del espectro, se determina el valor d_{001} y la apertura del espacio inter-laminar d_{T-T} , considerando que el espesor de la lámina T-O-T es de $9,6 \text{\AA}$ [1]. A partir de este valor, puede estimarse el número de moléculas de agua y de cadenas de PEO contenidas en su interior. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 2, estimados a partir de las distancias de enlace C-O y O-H y la compresión que ejerce el puente de hidrógeno.

Tabla 2. Interpretación del espectro XRD de las pastas de arcilla con PCE-1

PCE-1 (% spa)	Datos del espectro XRD		Interpretación de valores	
	d -spacing, d_{001} (Å)	d_{T-T} (Å)	Unidades H_2O	Cadenas PEO
0%	19	9	3	-
13%	49	39	8	7
50%	55	46	9	8
100%	56	46	9	8
220%, 325%	59	49	9-11	8

A partir de las interpretaciones de la Tabla 2 se puede idealizar la disposición molecular en el interior del espacio inter-laminar, donde las cadenas de PEO intercaladas están flanqueadas por moléculas de agua. De este modo, se presenta el modelo de la Fig. 12(a), donde la unidad L_d constituida por una cadena de PEO y una molécula de agua coordinadas por puentes de hidrógeno se repite n veces hasta un valor de intercalación máximo ($n=8$ en este caso). A partir del valor máximo de n (a $d_{001}>55\text{\AA}$) la expansión del espacio inter-laminar se estabiliza, y la reducción de intensidad del primer pico a 220% y 325% (Fig. 10(a)) y la clara reaparición del pico original a $d_{001}=19\text{\AA}$ sugiere que la arcilla empieza a experimentar delaminación.

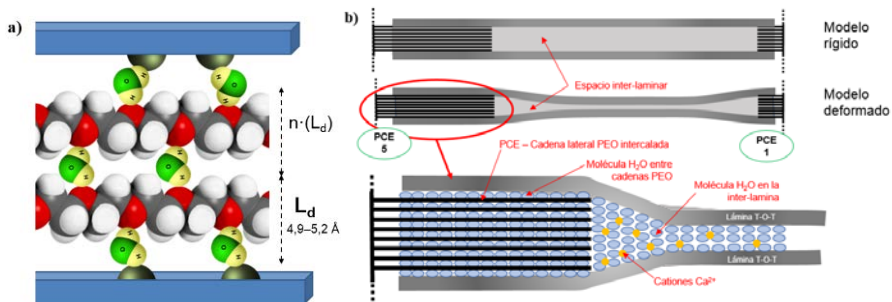


Figura 12. a) Curvas de fluidez de las pastas de arcilla. b) Espectros XRD en fresco.

La intercalación múltiple con hasta 8 cadenas laterales en un espacio tan reducido permite plantear que todas las cadenas intercaladas corresponden a la misma molécula de PCE. Esta

configuración de intercalación sería inviable con la intervención de varias unidades de PCE debido a los impedimentos estéricos entre los polímeros.

Con la modelización del mecanismo propuesto en la Fig. 12(b) se deduce que en la zona de intercalación el número de moléculas de agua absorbidas incrementa hasta 3 veces, lo que permite explicar la desviación de pérdida de fluidez observada en la Fig. 10 a partir de un proceso de sobre-absorción provocado por la intercalación múltiple de cadenas laterales, que es mayor cuanto mayor es la longitud de las cadenas laterales.

La expansión inter-laminar provocada por las cadenas intercaladas se experimenta en la parte más superficial de la arcilla. De este modo, como se ilustra en la Fig. 12(b), la arcilla podría presentar un modelo rígido, en el cual la separación entre láminas es equivalente en todo el plano, o un modelo deformado, en el que la apertura provocada por el PCE va contrayéndose hasta los 19Å (con solamente 3 moléculas de agua). Inicialmente el modelo rígido parecería el más lógico, pero la reaparición del pico correspondiente a 19Å a partir del 50% de aditivo (cuya intensidad aumenta a dosis superiores) y la pérdida de agudeza del pico principal con el aumento de aditivo (relacionado con deformaciones de la estructura laminar) [3] son más coherentes con el modelo deformado.

5.- CONCLUSIONES

La interpretación de los resultados de los ensayos permite extraer las siguientes conclusiones:

- El efecto interferente sobre la fluidez asociado a la absorción de agua de Na-MNT se ha descrito matemáticamente, permitiendo aislar este efecto del provocado por el aditivo.
- Con el modelo teórico de absorción de agua de Na-MNT se identifica la sobre-absorción de moléculas de agua que promueve la intercalación múltiple de cadenas de PEO en el espacio inter-laminar.
- El espectro XRD sugiere que se intercalan de forma simultánea hasta 8 cadenas de PEO, coordinadas por moléculas de agua dispuestas entre cada cadena y entre la superficie interna del espacio, describiendo una secuencia repetitiva H₂O-PEO.
- Se han observado diferencias relevantes entre los valores de d_{001} obtenidos con XRD de pastas frescas y con la fase sólida seca (por centrifugación y secado de las pastas). De confirmarse, significaría que en el procedimiento de centrifuga y/o secado se liberan cadenas de PEO absorbidas que arrastran también moléculas de agua fuera del espacio, restando representatividad a los resultados que se obtendrían.
- La hipótesis de la sobre-absorción de agua por la intercalación múltiple de cadenas de PEO permite explicar también por qué los PCE con cadenas laterales de mayor longitud experimentan un nivel de interferencia con arcillas mayor que los tipos con cadena corta.

Los modelos e hipótesis planteadas se ajustan al comportamiento observado con los materiales particulares empleados, y deberían ser validados con estudios complementarios.

REFERENCIAS

- [1] Domínguez, Schifter (1995). “Las arcillas: el barro noble”. Instituto Latinoamericano de la Comunicación Educativa. México DF (México).
- [2] Xing, Fang, Wang (2017). “Cement dispersion performance of superplasticizers in the presence of clay and interaction between superplasticizers and clay”. *Advances in Cement Research*, vol. 29, issue 5, pág. 194-205. Hefei (China).
- [3] Plank (2012). “Interaction mechanism between Na-montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers”. *Cement and Concrete Research* vol. 42, pág. 847-854. Technische Universitat Munich, Garching (Alemania).