

# **UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

## **Master de Ciencia y Tecnología de Materiales**

---

### **Empleo de adsorbentes como aditivos en cementos: caracterización y aplicaciones en la eliminación de contaminantes ambientales**

---

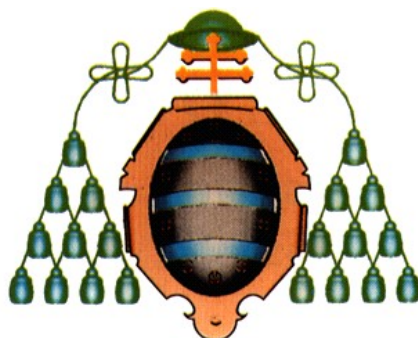
**Autor:** Jessica Gallego Punzano

**Tutor:** José Bernardo Parra Soto

**Directores:** M<sup>a</sup> Concepción Ovín Ania  
Leticia Fernández Velasco  
Rufino Cano Castro

**Fecha de presentación:** 21 de Julio de 2014





# UNIVERSIDAD DE OVIEDO

## Master de Ciencia y Tecnología de Materiales

---

### Empleo de adsorbentes como aditivos en cementos: caracterización y aplicaciones en la eliminación de contaminantes ambientales

---

**Autor:** Jessica Gallego Punzano

**Tutor:** José Bernardo Parra Soto

**Directores:**

M<sup>a</sup> Concepción Ovín Ania, Instituto Nacional del Carbón, Agencia Estatal  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (INCAR, CSIC),  
Oviedo, Asturias.

Leticia Fernández Velasco, Royal Military Academy, Bruselas, Bélgica.

Rufino Cano Castro, Estabisol SA, Masaveu Industria, Gijón, Asturias.

**Grupo Adsorción y Protección Medioambiental en Sólidos Porosos (ADPOR)**

**Dpto. Procesos Químicos en Energía y Medio Ambiente**

**INSTITUTO NACIONAL DEL CARBÓN (INCAR, CSIC)**





# ÍNDICE

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>I</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b>	<b>III</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>V</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>VIII</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1.1. INDUSTRIA CEMENTERA</b>	<b>3</b>
<b>1.2. CEMENTO PORTLAND</b>	<b>4</b>
<b>1.2.1. REACCIONES DE HIDRATACIÓN</b>	<b>5</b>
<b>1.2.2. FASES DEL CEMENTO</b>	<b>8</b>
<b>1.2.3. POROSIDAD DEL CEMENTO</b>	<b>10</b>
<b>1.3. IMPACTO MEDIOAMBIENTAL DEL PROCESO DE ELABORACIÓN DEL CEMENTO</b>	<b>11</b>
<b>1.3.1. APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES DEL CEMENTO</b>	<b>12</b>
<b>1.3.2. ADITIVOS EN LA PREPARACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS CEMENTO/ADSORBENTE</b>	<b>13</b>
<b>1.4. OBJETIVOS</b>	<b>17</b>
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>19</b>
<b>2.1. MATERIALES</b>	<b>21</b>
<b>2.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS</b>	<b>22</b>
<b>2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES</b>	<b>23</b>
<b>2.3.1. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL</b>	<b>23</b>
<b>2.3.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL</b>	<b>28</b>

2.3.3. ENSAYOS MECÁNICOS	33
2.3.4. ADSORCIÓN DE GASES CONTAMINANTES	36
<b>3. RESULTADOS EXPERIMENTALES</b>	<b>37</b>
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	39
3.1.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES	39
3.1.2. CARACTERIZACIÓN DEL CEMENTO	43
3.1.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS CEMENTO/ADSORBENTE	51
3.1.4. CARACTERIZACIÓN DE HORMIGONES	56
3.2. ENSAYOS MECÁNICOS	59
3.2.1. TIEMPO INICIAL Y FINAL DE FRAGUADO Y ENSAYO DE CONSISTENCIA NORMAL	59
3.2.2. RESISTENCIA A COMPRESIÓN UNIAXIAL	61
3.3. APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO	62
<b>4. CONCLUSIONES</b>	<b>67</b>
<b>5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>71</b>

## LISTA DE FIGURAS

		PÁG.
<b>Figura 1.1</b>	<i>Esquema del proceso productivo del cemento [adaptado de: The New Encyclopaedia Britannica, 2007]</i>	2
<b>Figura 1.2</b>	<i>Estructura molecular de la fase C-S-H en un cemento Portland [Jennings, 2011].</i>	7
<b>Figura 2.1</b>	<i>Mortero con muestra fraguada de cemento con 5 % de zeolita, dispuesta para su triturado.</i>	21
<b>Figura 2.2</b>	<i>Esquema de la clasificación de tamaños de poro establecida por la IUPAC [Sing, 1985].</i>	22
<b>Figura 2.3</b>	<i>Clasificación de la IUPAC de las isothermas de adsorción de gases [Rouquerol, 2014].</i>	23
<b>Figura 2.4</b>	<i>Difractómetro de rayos X, Bruker D8 Advance.</i>	29
<b>Figura 2.5</b>	<i>Aparato de Vicat automático realizando un ensayo de tiempo inicial de fraguado.</i>	32
<b>Figura 2.6</b>	<i>Probeta de cemento ensayada a compresión.</i>	33
<b>Figura 3.1</b>	<i>Perfiles termogravimétricos de desorción a temperatura programada de los adsorbentes empleados.</i>	38
<b>Figura 3.2</b>	<i>Isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de los adsorbentes seleccionados previa desgasificación a (A) 120 °C para los carbones activados y 350°C para la zeolita, y (B) a 40 °C.</i>	39
<b>Figura 3.3</b>	<i>Análisis granulométrico del cemento Portland y de los adsorbentes seleccionados.</i>	40
<b>Figura 3.4</b>	<i>(A) Isotherma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C del cemento Portland antes y después del fraguado durante 24 horas; (B) efecto de la temperatura de desgasificación en las isothermas de N<sub>2</sub> de la pasta de cemento fraguada durante 24 horas y con granulometría comprendida entre 1-0.212 mm.</i>	42
<b>Figura 3.5</b>	<i>Perfiles termogravimétricos de la pasta de cemento fraguado 24 horas (inicial) y tras ser sometido a distintas temperaturas de desgasificación</i>	43
<b>Figura 3.6</b>	<i>Perfiles termogravimétricos de la pasta de cemento fraguado durante 24 horas almacenada en atmósfera inerte y expuesta a corriente de CO<sub>2</sub> para inducir la carbonatación.</i>	44
<b>Figura 3.7</b>	<i>Difractogramas de cemento fraguado 24 h con diferentes temperaturas de desgasificación. Para facilitar la comparación los difractogramas se han desplazado verticalmente. Los símbolos indican la asignación de los picos mayoritarios: círculos (portlandita), triángulos (alita/belita)</i>	46
<b>Figura 3.8</b>	<i>Efecto de la granulometría en las isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de la pasta de cemento fraguada durante 24 horas.</i>	47

<b>Figura 3.9</b>	<i>(A) Efecto del tiempo de fraguado de la pasta de cemento en las isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C; (B) Perfiles termogravimétricos de las pastas de cemento fraguadas a 24 horas y 1 semana.</i>	48
<b>Figura 3.10</b>	<i>Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de (A) las mezclas cemento/adsorbente fraguadas durante 24 horas y (B) durante 1 semana, y (C) las mezclas físicas cemento/adsorbente antes del fraguado.</i>	50
<b>Figura 3.11</b>	<i>Comparación de las isotermas experimentales (símbolos llenos) y teóricas (símbolos huecos) de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de las mezclas cemento/adsorbente fraguadas durante 24 horas y durante 1 semana.</i>	52
<b>Figura 3.12</b>	<i>(A) Difractogramas de rayos X y (B) perfiles termogravimétricos de las muestras cemento/adsorbente preparadas tras 24 horas de fraguado. Los difractogramas se han desplazado para mayor claridad.</i>	53
<b>Figura 3.13</b>	<i>Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido del cemento (arriba) y los composites cemento/adsorbente empleando zeolita (abajo izquierda) y carbón activado (abajo derecha) como aditivos.</i>	54
<b>Figura 3.14</b>	<i>(A) Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de las muestras de hormigón preparadas en los laboratorios de Estabisol. (B) Comparación con los cementos fraguados preparados en el laboratorio, normalizando frente a la masa de cemento + adsorbente.</i>	55
<b>Figura 3.15</b>	<i>(A) Difractogramas de rayos X y (B) perfiles termogravimétricos de las muestras de hormigón preparadas en los laboratorios de Estabisol. Los difractogramas se han desplazado verticalmente para mayor claridad. Los símbolos indican la asignación de los picos principales: círculo (sílice), cuadrado (portlandita).</i>	57
<b>Figura 3.16</b>	<i>Isotermas de adsorción de CO a 25 °C de los composites cemento/adsorbente obtenidos por (A) mezcla física antes del fraguado, (B) fraguado a 24 horas y (C) fraguado una semana.</i>	61
<b>Figura 3.17</b>	<i>Isotermas de adsorción de CO a 25 y 0 °C de los composites cemento/adsorbente fraguadas 24 horas: (A) isotermas a 25 °C sobre muestras frescas; (B) isotermas a 0 °C sobre muestras frescas; (C) isotermas a 0 °C sobre muestras expuestas a un ciclo de adsorción de CO seguido de desgasificación a 40 °C durante 17 h.</i>	62
<b>Figura 3.18</b>	<i>(A) Isotermas de adsorción de CO a 0 °C en las muestras de hormigón preparadas en los laboratorios de Estabisol; (B) normalizadas para eliminar la contribución del árido; (C) Isotermas de adsorción de CO a 0 °C en los composites cemento/adsorbente fraguados durante 24 horas.</i>	63
<b>Figura 3.19</b>	<i>Isotermas de adsorción de CO a 0 y 25 °C en las muestras de hormigón preparadas en los laboratorios de Estabisol.</i>	64



**LISTA DE TABLAS**

	PÁG.	
<b>Tabla 3.1</b>	<i>Análisis elemental en base seca (% en peso) y pH de punto de carga cero de los adsorbentes empleados.</i>	39
<b>Tabla 3.2</b>	<i>Parámetros texturales de los adsorbentes obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a -196 °C.</i>	42
<b>Tabla 3.3</b>	<i>Porcentajes de pérdida de masa y de portlandita en las pastas de cemento fraguadas a diferentes tiempos calculados a partir de los datos termogravimétricos. Los datos correspondientes al cemento fraguado 24 horas y desgasificado a varias temperaturas también se incluyen por motivos comparativos.</i>	47
<b>Tabla 3.4</b>	<i>Parámetros texturales de los composites cemento/adsorbente fraguadas durante 24 horas y una semana, y de sus mezclas físicas antes del fraguado.</i>	53
<b>Tabla 3.5</b>	<i>Parámetros texturales de las muestras de hormigón preparadas en los laboratorios de Estabisol.</i>	57
<b>Tabla 3.6</b>	<i>Parámetros del ensayo de determinación de tiempos de fraguado según norma UNE-EN 196-3, en las muestras de hormigón preparadas en los laboratorios de Estabisol.</i>	60
<b>Tabla 3.7</b>	<i>Resistencias a compresión según norma UNE-EN 196-1, en las muestras de hormigón preparadas en los laboratorios de Estabisol.</i>	62



## ***AGRADECIMIENTOS***

A mis supervisores José B. Parra y Conchi O. Ania por su esfuerzo, dedicación y compromiso presentado en todo momento.

A Leticia F. Velasco por toda su aportación desde la distancia y a los laboratorios de Estabisol (del Grupo Masaveu), y en particular a Rufino Cano por su colaboración en este trabajo.

Agradecer la oportunidad de haber realizado este TFM dentro del Instituto Nacional del Carbón, perteneciente al CSIC, y al Master de Ciencia y Tecnología de Materiales por colaborar con el INCAR y poder así ofrecer la oportunidad.

Agradecer también a Rocío por su ayuda en lo posible, y en general a todos y cada uno por haberme ofrecido una parte del conocimiento que albergan.



## RESUMEN

La presencia de gases contaminantes en la atmosfera es un tema que preocupa a nivel global dada la trascendencia a la que puede derivar, por ello su eliminación o la paliación de sus efectos es un campo interesante de tratar. En este trabajo fin de master se ha abordado este tema desde la elaboración y caracterización de un material compuesto por cemento y un 5 % en peso de adsorbente (carbones activados y zeolita) -conociendo la efectividad descontaminante de éstos-, con el fin de evaluar el efecto que presentan los adsorbentes en el cemento, tanto en sus propiedades físico-químicas y estructurales como en la adsorción de gases contaminantes.

Partiendo de los materiales seleccionados, se han realizado análisis mediante los que se describen las propiedades texturales y químicas del cemento y de los adsorbentes, con el propósito de observar la repercusión en dichas propiedades con la combinación del cemento y cada uno de los adsorbentes. Se persigue pues, crear un conocimiento de partida para evaluar posteriormente su influencia en procesos de descontaminación medioambiental en fase gas, con monóxido de carbono concretamente. Además, se han tratado aspectos referentes a fraguados y resistencias mecánicas según la normativa actual, para evaluar el efecto de una posible aplicación práctica de los composites.

Los resultados obtenidos muestran una mejora de la porosidad de los composites tras la incorporación de los adsorbentes a la pasta de cemento, manteniéndose las propiedades estructurales. Asimismo, se ha comprobado que la adición de carbones activados como aditivos mejora sustancialmente la resistencia a compresión de los materiales compuestos resultantes, con independencia de la naturaleza de los adsorbentes. Por último, se ha evaluado la capacidad de adsorción de monóxido de carbono de los composites, obteniéndose capacidades mejoradas con respecto a la de la pasta de cemento usada como referencia. El mecanismo de adsorción discurre a través de un proceso irreversible en el caso del cemento sin aditivos, mientras que la incorporación de los adsorbentes da lugar a retención por fisisorción, de carácter reversible.

## ABSTRACT

Portland cement is perhaps the world's most used man-made substance; it can be used under extreme environmental conditions of temperature and pressure, and it is expected to perform well over long periods of time under such severe conditions. On the other hand, the development of innovative de-polluting cement-based materials capable of reducing the atmospheric pollution has become a challenge associated with cement production, particularly for the reduction of automotive traffic exhaust gaseous pollutants in confined spaces (such as tunnels).

One way to face the abatement of gaseous pollutants is the incorporation of adsorbents as additives to the hardened cement. In this study we have explored the use of several adsorbents of varied nature and physicochemical properties (zeolites and activated carbons) as additives to Portland cement pastes trying to increase the performance of the synthesized materials in the abatement of carbon monoxide. The main purpose was also to investigate the effect of the incorporation of the additives on the structure, porosity and mechanical properties of the composite compared to a reference hardened cement paste.

The results obtained confirmed that the use of 5 wt.% of adsorbents as additives to cement does not significantly modify the hydration reactions of the paste, as the cement/adsorbent composites displayed similar crystalline structure and morphology. The nanoporosity of the cement was well-developed in the presence of the adsorbents. Moreover, the use of activated carbons as additives increased the mechanical resistance of the final composite, regardless the nature of the adsorbent. In contrast, the acidic activated carbon acted as a retardant additive, as inferred from the threefold increase in the time needed to accomplish the hydration of the mixture.

The prepared cement/adsorbent composites showed an enhanced CO adsorption at room temperature, compared to the reference cement paste. The carbon monoxide adsorption mechanism in the cement proceeds through specific interactions with the matrix (chemisorption), giving rise to a large contribution of irreversible adsorption. In contrast, the addition of the adsorbents smoothed the irreversibility of the adsorption, favoring the uptake via physisorption.

## **1. INTRODUCCIÓN**





## 1.1 INDUSTRIA CEMENTERA

Desde el descubrimiento de los materiales cementosos, éstos han tenido gran importancia y se han mantenido muy presentes para su utilización en obras con fines duraderos. La evolución de este material a lo largo de la historia se ha debido a la adición en su composición de diferentes elementos que le han ido otorgando una diversidad de propiedades en función de las necesidades del momento.

El consumo de cemento a nivel nacional durante los cuatro primeros meses del año 2014, según datos de la Agrupación de Fabricantes de Cemento de España [OFICEMEN, 2014], se situó en 3260547 toneladas. Respecto a su producción, y a nivel mundial, según datos de la USGS (Instituto de Estudios Geológicos de los Estados Unidos) esta fue de 4000 millones de toneladas en 2013, situándose China a la cabeza de la producción. Además, y según estadísticas de la Asociación Europea del Cemento [CEMBUREAU, 2008], la tendencia a la producción en ciertas regiones del mundo se está estabilizando mientras que en otras está incrementándose, lo que evidencia la importancia de este material y su consecuente demanda.

El uso más importante del cemento es, sin duda, el relacionado con la construcción, constituyendo este un 15 % en peso de la mezcla en el hormigón (material compuesto principalmente de cemento, agua y árido). Las razones de su elevada demanda son: i) su capacidad para amoldarse a la forma que se desee trabajando en condiciones ambientales (no como en el caso del acero), ii) su bajo coste en relación a otros materiales y iii) su larga duración, superior a los 30 años. Además durante las últimas décadas se ha ido incorporando un amplio abanico de compuestos como aditivos en la composición de los materiales cementosos para su utilización en la construcción. Esto ha permitido, por una parte, mejorar notablemente las propiedades del cemento, especialmente en lo que respecta a su microestructura, durabilidad y resistencia [FRÍAS, 2008] y por otro lado, repercutir de forma positiva en el impacto medioambiental y en el reciclaje de este tipo de materiales.

Actualmente, la mayor parte de las investigaciones para el desarrollo de nuevos cementos [OK, 2007; KROU, 2013] toman como referencia el cemento Portland, cuyas propiedades principales se describen a continuación.

1.2 CEMENTO PORTLAND

El cemento Portland es un tipo de cemento elaborado a partir de la mezcla de calizas y arcillas que son calentadas hasta aproximadamente 1450 °C, y a cuyo producto resultante, denominado clínker, se le añade una pequeña cantidad de yeso en su molienda final. Se diferencia del resto de cementos por no tener ninguna inclusión de otra materia prima salvo las mencionadas anteriormente [WINTER, 2012]. Para la obtención del polvo o crudo del cemento son necesarias las siguientes etapas: trituración primaria, pre-homogeneización, homogeneización, calcinación y molienda (Figura 1.1).

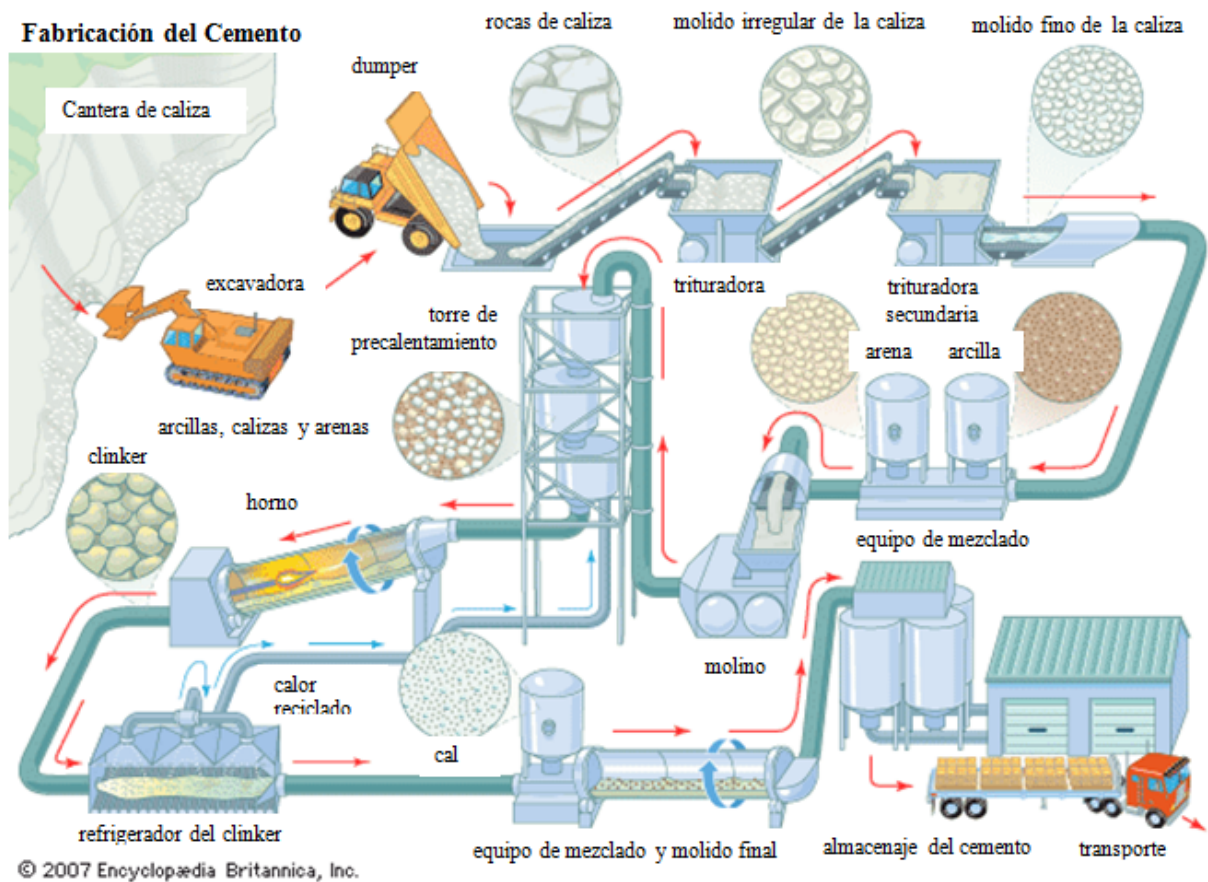


Figura 1.1. Esquema del proceso productivo del cemento [adaptado de: The New Encyclopaedia Britannica, 2007].

El tamizado y la clasificación son también métodos empleados en la industria del cemento, con vistas a conseguir una mayor economía en las operaciones de conminución, esto es, en la

disminución del tamaño del material. Atendiendo a las etapas principales de la producción del cemento, la trituración primaria consiste en una trituración y molienda de cada materia prima, con el fin de conseguir una mezcla homogénea. Posteriormente se lleva a cabo una pre-homogeneización, mediante la cual se consigue una separación de partículas de varios tamaños, con tamices o hidrociclones, realizada por vía seca o húmeda (en el segundo caso se ha de considerar el secado del agua añadida). Cada una de las materias primas se transporta por separado a silos para su dosificación según el cemento que se desee obtener, llevándose a cabo una homogeneización de la mezcla de materias primas molidas, conocidas como harina cruda.

El siguiente paso es la calcinación, donde mediante grandes hornos rotatorios con una temperatura de 1400-1500 °C, la harina pasa a transformarse en lo que se conoce como clínker, en forma de módulos grisáceos oscuros con un diámetro de 3 a 4 cm. Por último, con el fin de conseguir una mayor superficie específica del material y obtener una adecuada reactividad del cemento final, el clínker obtenido tras la calcinación y el enfriado, se reduce a polvo fino mediante un molino de bolas. Además durante la molienda se añaden pequeñas cantidades de yeso para alargar el tiempo de fraguado del cemento [LABAHN, 1985; TAYLOR, 1978; WINTER, 2012].

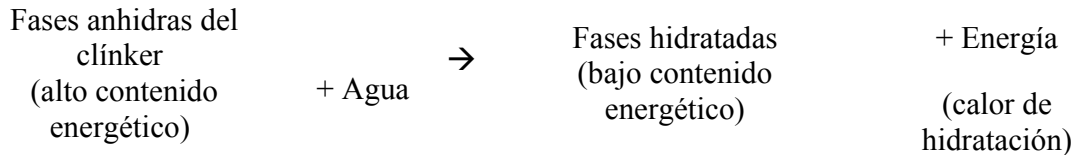
### **1.2.1 REACCIONES DE HIDRATACIÓN**

En la hidratación de los cementos, tienen lugar simultánea y/o sucesivamente procesos de diversa naturaleza, siendo los más importantes:

- Reacciones químicas, especialmente de hidratación y de hidrólisis.
- Procesos de disolución y cristalización, en los cuales se produce la formación de nuevos compuestos hidratados de naturaleza geliforme o cristalina (las fases hidratadas), a partir de disoluciones sobresaturadas y por procesos topoquímicos.
- Procesos interfaciales en los que fuerzas de atracción entre superficies producen la ligazón de los constituyentes de la pasta de cemento y, en su caso, del hormigón.

Las reacciones de hidratación son exotérmicas, y el desprendimiento de calor en el endurecimiento de un cemento llega a alcanzar, en condiciones adiabáticas, un máximo al cabo de 1 a 3 días, disminuyendo después. Con la hidratación del cemento las fases que posee el clínker del cemento Portland se combinan químicamente para originar portlandita, etringita y fases hidratadas de silicato de calcio, tal y como se explicará más adelante.

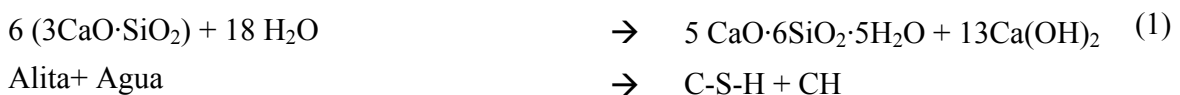
En general las reacciones de hidratación del cemento se pueden resumir en la siguiente forma esquemática:



La evolución de estas reacciones se puede medir en función de los nuevos compuestos que se forman, del calor desprendido en la hidratación, del agua combinada químicamente y del desarrollo de la resistencia. Desde un punto de vista químico, el clínker de cemento Portland consta esencialmente de cuatro fases cristalinas: alita (silicato tricálcico), belita (silicato bicálcico), aluminato cálcico y ferrito aluminato cálcico, íntimamente asociadas entre sí. Otras fases presentes en menor cantidad son el óxido de calcio y de magnesio (periclasa), si bien estas no son deseables en el clínker, porque pueden hidratarse lentamente una vez que el cemento está endurecido, provocando su expansión [TAYLOR, 1978]. A continuación se explican brevemente las reacciones de hidratación de cada una de las fases presentes en el clínker.

**Alita (silicato tricálcico,  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ó  $\text{C}_3\text{S}$ )**

La alita o silicato tricálcico reacciona con agua para formar silicatos cálcicos hidratados (fases C-S-H) pobres en cal, con desprendimiento simultáneo de hidróxido cálcico, de acuerdo con las siguientes reacciones químicas:



Los silicatos cálcicos que se forman, en forma de gel [TAYLOR, 1978], varían en su desarrollo cristalino (laminar, tubular, fibroso, acicular...) y en su composición, según las condiciones de su formación (relación agua:cemento, temperatura...). No obstante, siempre son finamente cristalinos y constituyen los responsables principales de las propiedades mecánicas del cemento. El silicato tricálcico puro no se encuentra como tal en el clínker, sino que incluye otros óxidos ajenos a su composición, como, por ejemplo, hasta un 2 % en masa de MgO, junto con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y otros. Las cantidades de estos óxidos presentes en el silicato tricálcico

dependen particularmente de la composición del clínker, de la temperatura de cocción y del proceso de enfriamiento. Además es preciso tener en cuenta que, enfriado lentamente por debajo de 1.250°C, el silicato tricálcico se puede descomponer en CaO y C<sub>2</sub>S, especialmente si contiene iones Fe<sup>2+</sup>, como consecuencia de una cocción en condiciones reductoras.

**Belita (silicato bicálcico, 2CaO·SiO<sub>2</sub> ó C<sub>2</sub>S)**

Reacciona de forma análoga a la fase anterior (aunque con una velocidad 10 veces menor que el silicato tricálcico), produciéndose principalmente gel de silicato de calcio hidratado y portlandita como productos en la reacción de hidratación. Junto con la alita constituye aproximadamente el 75 % de la masa del cemento seco [WINTER, 2012]. La belita se encuentra principalmente en estado sólido a la temperatura de clínkerización (la alcanzada en el horno), y sólo en pequeñas proporciones en los clínkeres con alto estándar de cal. Si bien el desarrollo de su resistencia es lento, a largo plazo llega a alcanzar resistencias equiparables o superiores a las de la fase alita.



**Fase aluminica (aluminato tricálcico, 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ó C<sub>3</sub>A)**

La fase aluminica posee una elevada capacidad de hidratación según la reacción:



También reacciona con gran rapidez en presencia de hidróxido cálcico Ca(OH)<sub>2</sub>, el cual se forma en la hidratación de los silicatos cálcicos (alita y belita):



Ambas reacciones (3) y (4) producen un fraguado demasiado rápido del cemento, por lo que se hace necesario añadir agentes retardantes en la molienda del clínker para evitar este efecto. Generalmente se utiliza yeso (sulfato de calcio) para frenar la hidratación de la fase aluminica; en presencia del sulfato la reacción transcurre así:



Contrariamente al caso de las reacciones (3) y (4), en las que se forman aluminatos cálcicos hidratados muy rápidamente, en presencia de sulfato -reacción (5)-, se forma en primer

lugar etringita. Ésta se deposita formando una película delgada sobre la superficie de las partículas de cemento durante las primeras horas de la hidratación. Este recubrimiento permite el deslizamiento de unas partículas sobre otras, con lo cual la pasta de cemento permanece en estado plástico. De este modo el fraguado sólo comienza cuando la etringita forma largos cristales aciculares al cabo de algunas horas, los cuales crean puentes entre las partículas del cemento, entretejiéndolas. El trisulfato formado (etringita) se transforma posteriormente en monosulfato.

El contenido de sulfato del cemento puede influenciar la formación de otras fases [TAYLOR, 1978], por lo que es importante ajustarlo para que se consuma según la reacción (4) en un período de tiempo no superior a las 24 horas después del amasado. Un exceso de sulfato puede causar asimismo fenómenos expansivos en los morteros y hormigones. Debido a esto, la normativa relativa a la fabricación de cementos establece contenidos máximos de sulfato en los mismos.

### ***Fase ferrítica (ferrito-aluminato tetracálcico, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ó $C_2AF$ )***

La fase ferrítica (conocida también como fase ferrita o brownmillerita) es una fase sólida de composición química variable de hierro y aluminio [TAYLOR, 1978], responsable del color pardo del cemento, o, en el caso de presentar trazas de MgO, del color verde grisáceo oscuro. Esta fase reacciona muy lentamente con el agua, dando lugar a la formación de etringita como principal producto de hidratación. De acuerdo con la literatura, la hidratación de esta fase no tiene gran influencia en las propiedades finales del cemento [LABAHN, 1985].

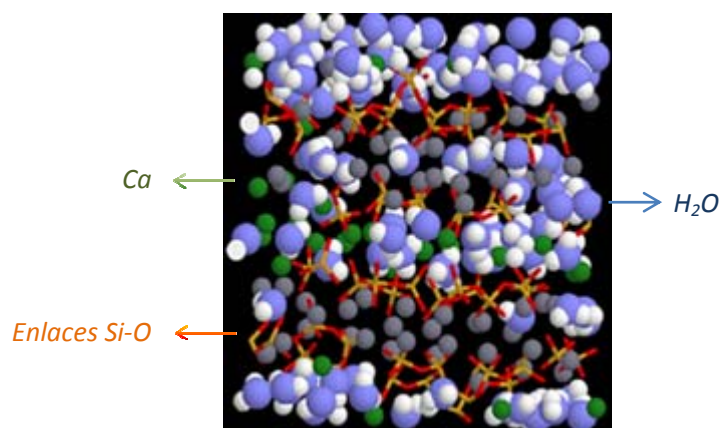
## **1.2.2 FASES DEL CEMENTO**

De acuerdo con el apartado anterior, las reacciones de hidratación del clinker dan lugar a la formación de diversas fases: etringita, silicatos de calcio hidratado, y portlandita, cuya descripción se resume a continuación:

### ***Silicato de calcio hidratado (fase C-S-H)***

El gel de silicato de calcio hidratado (C-S-H) es el producto más importante de la hidratación de los materiales de cemento, con un contenido de un 50-60 % del total del volumen del producto hidratado. Con una compleja estructura nanoporosa y un área superficial elevada, el gel C-S-H

posee una gran capacidad de formar enlaces por unidad de superficie siendo, por lo tanto, el principal responsable de las propiedades mecánicas de los materiales de base cemento. Aunque el gel C-S-H no es cristalino, el empleo de diversas técnicas (resonancia magnética nuclear, Raman, espectroscopía de infrarrojo) ha mostrado cierto ordenamiento con una estructura laminar semejante a la de minerales como la tobermorita ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) y la jennita ( $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). Su estructura laminar y su flexible espaciado basal controla la mayoría de las propiedades físicas de las pastas de cemento, incluyendo las relacionadas con la porosidad, retracción, permeabilidad, elasticidad, etc. [GOÑI, 2011]. Estudios de simulación molecular llevados a cabo recientemente [JENNINGS, 2011] han permitido obtener un modelo de la composición y de la estructura molecular de la fase C-S-H (Figura 1.2), incluyendo la posición y los enlaces de las moléculas de agua situadas en la porosidad intersticial, que concuerda con los resultados experimentales obtenidos hasta la fecha.



**Figura 1.2.** Estructura molecular de la fase C-S-H en un cemento Portland [JENNINGS, 2011].

### ***Hidróxido de calcio o portlandita***

La portlandita (con notación C-H), se produce principalmente de la hidratación de la alita y constituye entre un 20 y 25 % del volumen total del producto hidratado. Forma láminas hexagonales de 20 micras de longitud que crecen libremente en el medio acuoso. Crea un medio fuertemente básico ( $\text{pH} > 12$ ) en la pasta fresca de cemento. Este valor del pH impide la corrosión del hierro y del acero en el hormigón, lo cual supone una protección de las armaduras, permitiendo su empleo en hormigones armados y pretensados. No obstante, factores tales como

la carbonatación pueden dar lugar a un descenso del pH del cemento, con la consiguiente pérdida de sus propiedades mecánicas.

### ***Etringita***

Tal y como se explicó anteriormente, la etringita se forma durante la hidratación de la fase aluminica en presencia de sulfatos. Se forma inicialmente como cristales aciculares en forma de varillas finas de una longitud  $\leq 1 \mu\text{m}$ . Posteriormente, estos cristales pueden alcanzar de 5 a 10 micras de longitud si la relación agua:cemento es la adecuada durante el proceso de hidratación. Los cristales largos y delgados dispersos que se forman juegan un papel importante en el fraguado del cemento, pero no son lo suficientemente fuertes como para contribuir en gran medida a la resistencia a compresión del cemento Portland [WINTER, 2012]. Además, tras el proceso de hidratación, en el cemento tiene lugar una etapa de consolidación, es decir, el paso de un sistema inicialmente líquido o plástico (pasta de cemento) a un estado sólido (pasta endurecida). En la práctica, la consolidación tiene lugar en dos fases o etapas: la de fraguado (rigidización), después de la cual se obtiene un material sólido aunque todavía no resistente, y la de endurecimiento, en la cual el material va tomando resistencia progresivamente.

### **1.2.3 POROSIDAD DEL CEMENTO**

Las reacciones de hidratación detalladas anteriormente originan la aparición de cierta porosidad en los cementos [ALIGIZAKI, 2006; JENNINGS, 2011; MA, 2014]. A modo general, en la pasta de cemento endurecida coexisten cuatro tipos diferentes de poros:

- Poros del gel (entre 0.5 y 10 nm): se forman dentro de la fase de silicato cálcico hidratado, y se pueden distinguir dos tipos en función de su densidad, de alta o de baja, estando los de alta densidad en la capa interna del C-S-H.

- Poros capilares o cavidades capilares (entre 2 nm y 5  $\mu\text{m}$ ): son poros que inicialmente consistían en espacios rellenos de agua, y en los que, con el paso del tiempo, precipitan los hidratos, principalmente C-S-H. Están interconectados únicamente por poros del gel, y su volumen depende de la relación original agua:cemento y de la cantidad de cemento que ha sido hidratado.

- Poros *hollow-shell* o granos Hadley (entre 1 y 15  $\mu\text{m}$ ): son poros de naturaleza con cuello de botella, y que se originan cuando los hidratos estables no se forman dentro de los límites del



grano de cemento original. De esta forma se podría desarrollar un espacio hueco dentro de esos límites, al no prolongar ese grano la continuidad de la hidratación. En un sistema maduro, estos poros están incrustados en el gel del cemento y aparentan estar conectados al sistema continuo de poros capilares a través de los poros del gel más pequeños.

- Huecos con aire (entre 10  $\mu\text{m}$  y 1 mm): deben su origen al atrapamiento de aire en el amasado. Los más pequeños presentan forma esférica, mientras que los grandes tienen forma irregular.

### 1.3 IMPACTO MEDIOAMBIENTAL DEL PROCESO DE ELABORACIÓN DEL CEMENTO

La industria del cemento es una de las principales fuentes responsables en el incremento de los niveles de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera, con unas emisiones que se sitúan entre el 5 y 8 % del total. Los combustibles utilizados (40 %) y, en mayor medida la calcinación durante el proceso de fabricación del cemento (60 %), son los dos factores principales que contribuyen a dichas emisiones [CEMBUREAU, 2008]. En el caso de la calcinación, la formación de  $\text{CO}_2$  es debida a la descomposición de las materias primas (principalmente caliza y arcilla):



Sin embargo, y con el objetivo de llevar a cabo un mejor aprovechamiento de los recursos, en algunos casos y antes de llevar a cabo la calcinación de la harina cruda, se realiza un precalentamiento del material aprovechando el exceso de calor del horno, lo que acelera la clinkerización, y reduce el consumo de combustible [INDUSTRIA CEMENTERA, 2014]. Asimismo, a lo largo de todo el proceso de elaboración se llevan a cabo procesos de captación de polvo de los gases para su reutilización, y se controlan continuamente las emisiones, para conocer las concentraciones de gases que se producen, principalmente  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$  (aunque depende del tipo de combustible que se utilice) [SCHUMACHER, 2013].

Otro procedimiento, de índole natural y fuera del proceso de elaboración del cemento, por el cual se puede recuperar parte del  $\text{CO}_2$  emitido, es la carbonatación que se produce en el cemento al estar expuesto a la atmósfera, y que es el procedimiento inverso al de la calcinación de la calcita:



No obstante, la carbonatación, tal y como se ha comentado anteriormente, puede influir de forma negativa en las propiedades mecánicas de los cementos, y ha de evitarse especialmente en el caso de hormigones armados.

A este respecto, Europa está comprometida con la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera en la fabricación de cemento. Así, la Iniciativa para la Sostenibilidad de Cemento lanzó su proyecto “Getting the Numbers Right” en el año 2006, para obtener datos fiables y actualizados relativos al CO<sub>2</sub> y el rendimiento energético de la producción de clínker y cemento a escala regional y global en empresas de todo el mundo. Este proyecto contempla la reducción de la huella ecológica del cemento mediante el uso de residuos como combustibles o materias primas alternativas. Así, se sustituyen los recursos no renovables por residuos como neumáticos, cenizas volantes y escorias, siempre bajo estrictas medidas de control.

### 1.3.1 APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES DEL CEMENTO

Con el fin de cumplir los objetivos anteriormente señalados, en los últimos años se han realizado diversas investigaciones que contribuyen a la disminución de la huella ecológica de cementos y hormigones. Entre las aplicaciones medioambientales del cemento destacan:

- Inertización y confinamiento de residuos, eliminando su peligrosidad por adición y mezclado con cementos y hormigones (e.g., uso de hormigones pesados para la contención de residuos radiactivos).
- Tratamiento de suelos contaminados y eliminación de contaminantes atmosféricos.

Este trabajo de investigación se centrará en el empleo de adsorbentes como aditivos de pastas de cementos para la eliminación de contaminantes atmosféricos. En este sentido, la superficie de los materiales de construcción que están en contacto con el aire es bastante grande, por lo que, la modificación de los mismos para reducir la concentración de especies nocivas en la atmósfera se plantea como una alternativa muy interesante desde un punto de vista medioambiental [KROU, 2013].

Este enfoque se ha investigado en la última década mediante en la fabricación de pavimentos de hormigón especiales, con algunos casos prácticos. Así, entre los años 2004-2005, en los alrededores del casco antiguo de Amberes (Bélgica) se construyó una calzada con adoquines de hormigón recubierto superficialmente con dióxido de titanio con objeto de inducir

la fotodegradación de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) del ambiente en nitratos. Asimismo, en 2007 en la Puerta de Vanves (París) se realizó una prueba en dos tramos de 300 m en un pavimento con el mismo recubrimiento; mediciones de la calidad del aire y del agua de escorrentía durante un año demostraron una reducción de la contaminación por  $\text{NO}_x$  del 20 % [EUPAVE, 2009].

En este trabajo abordaremos la problemática medioambiental planteada mediante la adsorción de gases contaminantes en cementos. Experimentos realizados en laboratorio demostraron que un hormigón ordinario es capaz de adsorber cantidades de  $\text{NO}_2$  significativas produciendo una descontaminación de atmósferas de espacios interiores, por ejemplo en túneles o en garajes, y siendo posible mejorar y prolongar esta capacidad de adsorción mediante la incorporación de aditivos en el seno de la masa del hormigón [HORGNIÉS, 2012].

Cabe destacar que los carbones activados se encuentran entre los mejores adsorbentes que se conocen para su uso en la industria, siendo también ampliamente utilizados en la descontaminación de aguas y en la descontaminación atmosférica [RODRIGUEZ-REINOSO, 2006]. Por ejemplo, investigaciones [KROU, 2013] que trataron con una pequeña adición del 0,5 % de carbón de hulla activado con vapor de agua en la pasta de cemento, pusieron de manifiesto que tiene un efecto positivo en la adsorción de algunos gases como  $\text{NO}_2$ ; en cambio, no se observó el mismo efecto para la eliminación de  $\text{NO}$ . Otro material empleado como aditivo del cemento para la descontaminación de suelos son las zeolitas, las cuales permiten tasas elevadas de eliminación de metales pesados [OK, 2007].

### **1.3.2 ADITIVOS EN LA PREPARACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS CEMENTO/ADSORBENTE**

Para el proceso de descontaminación de contaminantes atmosféricos es necesario el uso de aditivos en la composición del cemento que potenciasen este efecto. Tal y como se ha mencionado anteriormente, por sus propiedades físico-químicas, los carbones activados y las zeolitas son materiales idóneos para este fin, por lo que en este trabajo se estudiará su aplicación como aditivos en pastas cemento/adsorbente. A continuación se describen de manera breve las propiedades de estos materiales.

#### **CARBONES ACTIVADOS**

La IUPAC [FITZER, 1995] define al carbón activado como un material carbonoso poroso; un carbonizado que se ha sometido a reacción con gases, a veces con la adición de productos

químicos, como el  $\text{ZnCl}_2$ , durante (o después de) el proceso de carbonización con el objeto de aumentar su porosidad. En términos generales el carbón activado puede considerarse como una disposición irregular de microcristales bidimensionales dispuestos en planos paralelos. Esta estructura microcristalina empieza a formarse durante el proceso de carbonización. Cada microcristal está formado por átomos de carbono ordenados hexagonalmente, similares a los de los anillos aromáticos, constituyendo una estructura similar a la del grafito, y que está formada de 5 a 15 capas de planos aromáticos. Dicha estructura difiere de la del grafito en varios aspectos: uno de ellos es el espacio interlaminar, el cual es 0,335 nm en el caso del grafito y del orden de 0,34 – 0,35 nm para el carbón activado. Otra de las diferencias es la orientación de las capas, siendo más desordenada en el caso del carbón activado. Biscoe y Warren propusieron el término turbostrática para este tipo de estructura [BISCOE, 1942]. Este desorden en las capas microcristalinas es causado por la presencia de heteroátomos, como oxígeno e hidrógeno, y por defectos cristalinos como pueden ser vacantes en la estructura. Esta microestructura desordenada deja entre las láminas unos huecos con forma de rendija de dimensiones moleculares, denominados microporos. Por otra parte, el carbón activado se caracteriza por tener una estructura de poros ramificada, donde los microporos (con tamaño inferior a 2 nm), los mesoporos (con tamaño comprendido entre 2 y 50 nm) y los macroporos (poros de tamaño superior a 50 nm) están interconectados.

De la estructura y composición del carbón activado derivan tanto sus propiedades adsorbentes como sus propiedades químicas [RODRIGUEZ-REINOSO, 2006]. Desde el punto de vista de su reactividad, pueden considerarse dos tipos de superficie en un carbón activado:

- Una superficie plana, no polar, que comprende el seno de la superficie del carbón; es decir, de las capas grafénicas. La adsorción sobre esta superficie se produce mediante fuerzas de van der Waals, de carácter dispersivo, y juega un papel muy importante en los procesos de adsorción.

- Otra superficie, está formada por los contornos de los planos de carbón que constituyen los cristales. Sobre estos bordes se encuentran localizados los grupos funcionales (carbono-oxígeno, carbono-nitrógeno, etc.), así como radicales libres altamente reactivos. Son precisamente estos centros reactivos los responsables de la capacidad de los carbones activados para experimentar reacciones de halogenación, hidrogenación, oxidación, y/o actuar como catalizadores en muchas reacciones químicas. Al ser la estructura del carbón tan desordenada, y

los tamaños de los microcristales tan pequeños, la cantidad de heteroátomos que se puede incorporar al carbón puede ser elevada, hasta el punto de modificar sus propiedades adsorbentes.

La química superficial de los materiales de carbón depende, esencialmente, de su contenido en heteroátomos. Estos determinan la carga de la superficie, su hidrofobicidad y la densidad electrónica de las capas grafénicas. Así, cuando un sólido, tal como un material de carbón, se sumerge en agua, desarrolla sobre su superficie una carga que proviene de la disociación de grupos funcionales superficiales y/o de la adsorción de iones de la disolución. Esta carga superficial depende del pH del medio y de las características de la superficie del carbón [RADOVIC, 2000].

### **ZEOLITAS**

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de fórmula general:  $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y \cdot mH_2O$ , donde  $x$ ,  $m$ , y son números enteros correspondientes a la celdilla unidad y  $M$  es un catión metálico de valencia  $n$ .

Su estructura consiste en una red tridimensional de tetraedros de  $SiO_4$  y  $AlO_4$ , denominados unidad fundamental, enlazados por medio de los átomos de oxígeno, originando estructuras poliédricas más o menos complejas. Así, se forman cavidades o canales de distinto tamaño, que están conectados entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes. Es esta regularidad en el tamaño y disposición de los poros la característica que mejor distingue a las zeolitas de otros sólidos porosos [BAERLOCHER, 2007].

Las diferentes formas de coordinarse los tetraedros de una zeolita – formados por un átomo de oxígeno en cada vértice - y las distintas relaciones Si/Al, establecen un intercambio u otro de cargas necesario para la estabilidad. Estos tetraedros se combinan para formar Unidades de Construcción Secundarias en una gran variedad de poliedros cuyas diferentes combinaciones originan los diversos tipos de zeolitas. Por ejemplo, las cavidades alfa o cuboctaedros truncados en las zeolitas Linde Tipo A, están conectadas mediante anillos dobles de 4 átomos [CLIFTON, 1987].

En las zeolitas, el tamaño de la apertura de los canales es crucial para su posterior aplicación, ya que define la accesibilidad al interior de la estructura porosa. En la zeolita tipo A, se ha demostrado que la apertura de los poliedros octaedros truncados es demasiado pequeña para permitir el paso de moléculas de cadena larga al interior de las cavidades, por lo que pueden actuar como tamiz molecular en la separación de gases en función de su tamaño. La apertura, sin

embargo, permite realizar sustituciones de metales alcalinos o alcalinotérreos en la estructura, lo que posibilita modular las interacciones con el adsorbato a partir de la afinidad hacia los metales. No obstante, una elevada densidad de defectos, la presencia de impurezas o el intercambio de cationes pueden bloquear los canales o reducir el tamaño de apertura efectiva. Un buen ejemplo de esto es que la zeolita A se comercializa con tres tamaños de canal efectivos (de 3, 4 y 5 Å); la tipología estructural es idéntica en los tres casos, pero el intercambio con diferentes cationes alcalinos y alcalinotérreos cambia la accesibilidad al canal principal de la estructura [CLIFTON, 1987].

#### **1.4 OBJETIVOS**

Esta investigación surge con la iniciativa de estudiar la viabilidad del uso de adsorbentes de diversa naturaleza como aditivos en la composición de cementos para su aplicación en la eliminación de contaminantes atmosféricos. En vista de la problemática ambiental abordada en los apartados anteriores, con este trabajo se propone la utilización de carbones activados y zeolitas como aditivos en la preparación de materiales compuestos cemento/adsorbente con aplicaciones en la adsorción de monóxido de carbono, un contaminante gaseoso frecuente en aires contaminados con escasas ventilación por efecto de emisiones de automóviles, como pueden ser túneles con tránsito elevado o retenciones.

Para ello, el presente trabajo se centrará en la caracterización de los materiales compuestos cemento/adsorbente, evaluando el efecto de la adición de los adsorbentes en las propiedades texturales, mecánicas y físico-químicas del cemento de partida, así como el estudio de su efectividad para la adsorción de CO.

El primer objetivo que se plantea es llevar a cabo una caracterización completa de todos los materiales empleados, para a continuación, proceder al estudio del material compuesto cemento/adsorbente.

En colaboración con Estabisol SA del grupo Masaveu, se persigue observar el efecto que produce la incorporación de adsorbentes en sus propiedades mecánicas y en los tiempos de fraguado, comprobando de esta forma su viabilidad en obra.

Como punto final, se evaluará la posible aplicación de estos materiales compuestos en procesos de descontaminación medioambiental en fase gas, usando CO como contaminante.





## **2. PARTE EXPERIMENTAL**



## 2.1 MATERIALES

Como se mencionó en la introducción de este Trabajo Fin de Master, el material objeto de estudio fue un cemento Portland CEM I 52.5N modificado por la adición de adsorbentes de diversa naturaleza -carbones activados y zeolita-, todos ellos comerciales.

Se escogió un cemento tipo CEM I 52.5N, dada su alta resistencia y su pureza en clinker, entre un 95 a un 100 %, que fue suministrado por los laboratorios de control de *Estabisol*, pertenecientes al *Grupo Masaveu*. Su contenido en cloruros y sulfatos es bastante bajo, inferior a 0.10 y 4 % respectivamente, y tienen un porcentaje de residuo insoluble menor o igual al 5 %. Se suele utilizar en hormigones armados y pretensados que requieren resistencias mecánicas altas y descimbrados y desencofrados a edades muy tempranas. Además se utiliza para prefabricados de altas resistencias mecánicas. En particular, es un tipo de cemento muy utilizable para reparaciones de rápida urgencia, obras en contacto con aguas ácidas, aguas carbónicas agresivas y aguas puras de gran poder disolvente siempre que su empleo sea en hormigón pretensado. La nomenclatura asignada a esta muestra de cemento (antes del fraguado) es Portland.

A continuación se describen brevemente las características más destacables de los adsorbentes seleccionados como aditivos.

Aquasorb 2000, carbón activado granular fabricado por *Carfil Carbo Filter* y procedente de la activación física de hulla con vapor de agua. Se utiliza en la industria de tratamiento y potabilización de aguas. Para su utilización el carbón activado fue molido y tamizado, escogiéndose una granulometría inferior a 75  $\mu\text{m}$ . En lo sucesivo, la nomenclatura asignada a este carbón activado es *CBa*.

EM-62, carbón activado pulverulento, fabricado por *Carfil Carbo Filter*, obtenido por activación química con ácido fosfórico de un precursor lignocelulósico. Se utiliza en la industria farmacéutica como adsorbente de compuestos orgánicos. En lo sucesivo, la nomenclatura asignada a este carbón activado es *CAC*.

Zeolita LTA-5A (Linde Type A-5A), un aluminosilicato con tipología tipo sodalita que incorpora cationes calcio y sodio, y cuya composición química es  $\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}\text{Na}_{32}\text{Ca}_{32}$ . Su estructura consiste en una red tridimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$ , que dan lugar a cavidades o canales de distinto tamaño interconectados entre sí [CLIFTON, 1987]. Es un sólido pulverulento, por lo que se empleó en la granulometría original. En lo sucesivo, la nomenclatura asignada a este material es *zeo*.

### 2.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para la elaboración de la pasta de cemento se siguió la metodología de la norma UNE 196-1:2005, con una relación agua:cemento de 0.5. Para la incorporación de los adsorbentes como aditivos en las probetas se fijó una proporción de 5 % en relación a la masa de cemento empleada para realizar la pasta, manteniendo la misma relación de agua. Las probetas consistieron en mezclas de 45 g de cemento, con 22.5 g de agua, y en el caso de las probetas con adsorbente se usaron 42.75 g de cemento y 2.25 g de adsorbente. Para preparar la pasta, se mezcló manualmente el cemento con agua en un vaso de precipitados hasta conseguir homogeneidad, durante un tiempo aproximado de 3 min. En el caso de las mezclas con adsorbentes, el cemento y los adsorbentes se mezclaron previamente al paso anterior en un mortero de ágata, para homogeneizar la mezcla de los sólidos.

A continuación las pastas de cemento se introdujeron en una cámara cerrada (desecador) a temperatura ambiente del laboratorio (entre 22 y 25 °C), y en condiciones de humedad relativa controlada, por encima del 90 %. Para conseguir estas condiciones se utilizó una disolución sobresaturada de  $\text{KNO}_3$  en la cámara de fraguado (concentración 50 g/100 ml). Se establecieron dos tiempos diferentes de fraguado de 24 horas y 1 semana, para evaluar previamente el comportamiento de fraguado, transcurridos los cuales se procedió al secado. Las probetas se elaboraron por duplicado o triplicado para realizar ensayos de reproducibilidad.

Tras el fraguado las muestras se sacaron del desecador y se acondicionaron en el laboratorio durante 2 horas antes de ser procesadas. Las probetas obtenidas fueron sometidas a una molienda manual en un mortero (Figura 2.1), para su posterior tamizado, seleccionándose 3 granulometrías comprendidas entre los intervalos de tamaño de partícula ( $D_p$ )  $< 0.212$  mm,  $0.212 < D_p < 1$  mm y  $1 < D_p < 3$  mm.

Las muestras tamizadas se almacenaron en condiciones ambientales y en un desecador en atmósfera libre de dióxido de carbono, con objeto de evitar o minimizar la carbonatación y evaluar el efecto de esta reacción en las propiedades de los materiales preparados. Para evitar la carbonatación se utilizó cal sodada en el desecador. La nomenclatura asignada a las muestras es la siguiente:

Portland (cemento en polvo sin fraguar), Ce24h (cemento fraguado 24 horas), Ce1s (cemento fraguado 1 semana) y Ce24h/*ads* o Ce1s/*ads* para los composites, donde *ads* es el indicativo de cada adsorbente (CBa, CAc ó zeo).



**Figura 2.1.** Mortero con muestra fraguada de cemento con 5 % de zeolita, dispuesta para su triturado.

## 2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

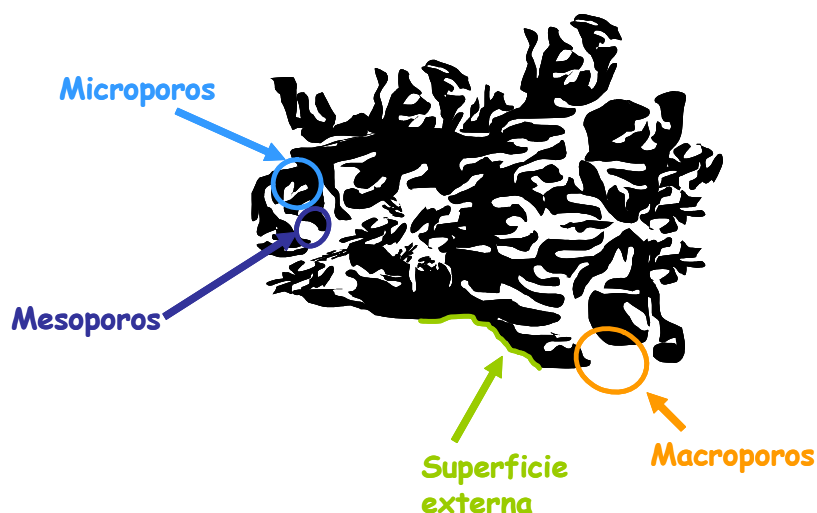
### 2.3.1 CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define textura como la geometría detallada del espacio hueco en el interior de las partículas [SING, 1985]. La caracterización textural comprende la determinación de:

- **Superficie específica**, definida como el área superficial por unidad de masa de sólido.
- **Volumen específico de poros**, que se corresponde con el volumen de la totalidad de los poros por unidad de masa del sólido.
- **Tamaño o anchura de poro**, suponiendo una geometría definida.
- **Distribución de tamaños de poro**, que indica el volumen de poros presentes en una muestra, entre unos determinados tamaños de poro.

Dubinín propuso una clasificación de los poros que ha sido adoptada por la IUPAC [DUBININ, 1960; SING, 1985], atendiendo a sus dimensiones. Comúnmente expresado como anchura de poro, ésta representa la distancia entre las paredes de un poro en forma de rendija, o bien el diámetro de un poro cilíndrico. Así, los poros se dividen en tres grupos (Figura 2.2):

- **Microporos**: poros con una anchura menor de 2 nm.
- **Mesoporos**: poros cuya anchura está en el intervalo 2 y 50 nm.
- **Macroporos**: poros cuya anchura es mayor de 50 nm.



**Figura 2.2.** Esquema de la clasificación de tamaños de poro establecida por la IUPAC [SING, 1985].

Las técnicas de caracterización textural de un sólido dependen del tipo de porosidad del material, en cuanto al tamaño, forma y distribución de tamaño de poros. Así, se pueden enumerar distintas técnicas experimentales para la evaluación de la estructura porosa de un sólido, tales como: densidades real y aparente, adsorción de gases, microscopía electrónica de barrido y de transmisión de alta resolución, etc.

Las técnicas empleadas en este trabajo para la caracterización textural de los materiales empleados como soportes y adsorbentes se describen a continuación:

### **DENSIDAD REAL**

La densidad real de un sólido poroso se define como la masa del sólido por unidad de volumen libre de poros. En una sustancia porosa, la densidad real se determina por desplazamiento del volumen de un fluido capaz de introducirse en el entramado poroso del sólido, sin reaccionar con la superficie de contacto. Aunque ningún fluido satisface perfectamente este criterio, el helio se considera la mejor opción debido a su baja reactividad química y su pequeño tamaño, que permiten que pueda acceder a temperatura ambiente al interior de poros mayores de aproximadamente 0.42 nm de diámetro [WALKER, 1988].

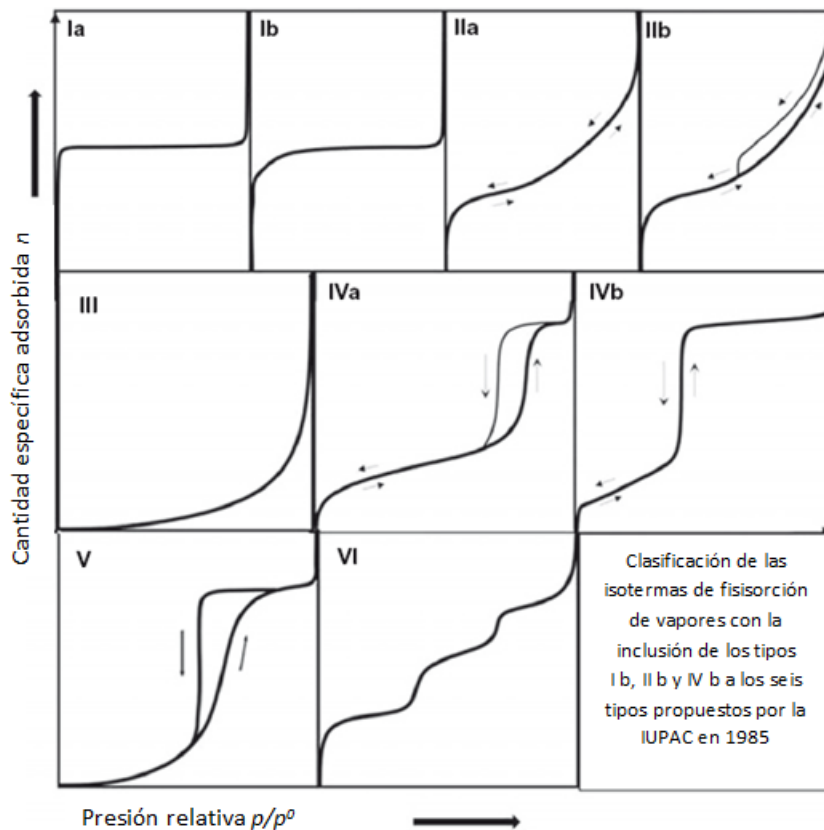
Las medidas de densidad real fueron realizadas en un picnómetro Accupyc 1330T multivolumen de la firma Micromeritics termostatzado a 35 °C. Las muestras utilizadas fueron previamente desgasificadas a 40 °C durante 17 horas. La cantidad de muestra utilizada en la caracterización de los cementos fue del orden de 2 g. El valor de la

densidad real se determina calculando el volumen de la cámara de medida que queda libre una vez introducida una cantidad conocida de muestra.

### ADSORCIÓN DE GASES O VAPORES

La adsorción física de gases es una de las técnicas más adecuadas para la caracterización de la estructura porosa de materiales. Una isoterma de adsorción suministra información de tipo cualitativo sobre la porosidad del material que es accesible a la molécula de gas que se adsorbe, y permite también obtener información de tipo cuantitativo, como la superficie específica y la distribución de tamaños de poro.

La clasificación de las isothermas de adsorción más aceptada es la propuesta por la IUPAC [SING, 1985], que distingue seis tipos de isothermas junto con los tres tipos últimos incluidos, se pueden observar en la Figura 2.3.



**Figura 2.3.** Clasificación de la IUPAC de las isothermas de adsorción de gases [ROUQUEROL, 2014].

Los primeros cinco tipos de la clasificación fueron originalmente propuestos por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [BRUNAUER, 1940], siendo posteriormente

incluidas las del tipo VI. A esto se le incluye la última actualización del 2014, que incorpora las isothermas tipo Ib, IIb y IVb.

La isoterma tipo Ia, representada matemáticamente por la ecuación de Langmuir, es característica de procesos de quimisorción, llenado de microporos, o adsorción física en superficies muy homogéneas. Son cóncavas respecto al eje de abscisas, y su pendiente aumenta rápidamente a presiones relativas bajas, hasta alcanzar un valor constante. La isoterma tipo Ib es una variante donde los microporos son microporos anchos, y por ello la concavidad es mucho más marcada en este caso que la anterior, llegando igualmente a su posterior zona de valor constante.

La isoterma tipo IIa corresponde a adsorción en mono-multicapas, en sólidos no porosos o macroporosos, que presentan heterogeneidad superficial. Son isothermas cóncavas respecto al eje de abscisas a presiones relativas bajas, y convexas para valores elevados. Se caracteriza, además, porque la isoterma de desorción se superpone exactamente sobre la de adsorción, la adsorción-desorción es totalmente reversible. La tipo IIb es típica de agregados no-rígidos, como cementos o pigmentos. La desorción origina un ciclo de histéresis, a presiones relativas altas y aparece un bucle tipo H, generalmente debido a condensación interparticular.

El tipo III se relaciona con procesos de adsorción en sólidos macroporosos o no porosos con una interacción adsorbato/adsorbente de carácter débil. El estudio de estos procesos es difícil, puesto que no existe prácticamente una interacción superficial sólido-gas.

La isoterma tipo IVa se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis, y se considera típica de sólidos mesoporosos. Es similar al tipo IIa en la zona de presiones bajas e intermedias, si bien a presiones medias comienza la condensación capilar en los mesoporos. La forma y extensión del bucle de histéresis depende del adsorbato y del adsorbente. La isoterma tipo IVb, por el contrario, no presenta ese bucle, presentando un único escalón en la adsorción y en la desorción. Se obtiene en sólidos mesoporosos ordenados.

El tipo V indica adsorción débil al principio, seguida de condensación capilar. Son poco comunes, y de difícil interpretación debido a que la afinidad del adsorbente por el adsorbato es baja. Es característica de adsorción de vapor de agua en carbones activados, en vidrios, etc.

Finalmente, las isothermas de tipo VI son características de procesos de adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies muy homogéneas, donde cada capa



empieza a formarse cuando la anterior está ya prácticamente completa. Cada una de las capas se adsorbe dentro de un cierto rango de presiones, correspondiendo cada escalón al llenado de una capa, hasta un total de 2 ó 3 capas. Se trata de procesos de adsorción cooperativa, en la que cada capa contribuye positivamente a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas. No es muy habitual.

En este trabajo, los distintos materiales utilizados se caracterizaron texturalmente mediante adsorción física de N<sub>2</sub> a -196 °C, que permite obtener la superficie específica equivalente, el volumen total de poros y la distribución de tamaños de poro. A continuación se describen los distintos métodos utilizados en la caracterización textural de los materiales empleados:

### **Ecuación BET**

El cálculo de la superficie específica a partir de una isoterma de adsorción se basa en la determinación de la zona que corresponde a la formación de la monocapa de moléculas de gas adsorbido. Existen numerosos métodos analíticos para la determinación de la superficie específica a partir de datos de adsorción, que suelen ser de carácter semiempírico. En este trabajo se ha utilizado el método propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (ecuación BET) para la determinación de la superficie específica [BRUNAUER, 1938]. La ecuación BET está basada en la consideración de las fuerzas de atracción de van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción. El modelo supone una superficie energéticamente uniforme, en la que todos los centros activos son equivalentes; al mismo tiempo, supone que los calores de adsorción en todas las capas, por encima de la primera, son iguales entre sí y coinciden con el calor latente de condensación. Con estos postulados la ecuación BET proporciona, a partir de datos de presión relativa y volumen adsorbido procedentes de la isoterma de N<sub>2</sub>, el volumen de la monocapa adsorbida, y por lo tanto un valor del área superficial de la muestra estudiada. La ecuación BET presenta la siguiente forma:

$$n = \frac{n_m C_{\text{BET}} p}{(p - p^0) [1 + (C_{\text{BET}} - 1)(p/p^0)]} \quad (\text{ec. 2.1})$$

donde  $n$  es la cantidad de gas adsorbido a una presión  $p$ ,  $n_m$  es el gas adsorbido en la monocapa,  $p^0$  es la presión de saturación del gas a la temperatura de la isoterma y  $C_{\text{BET}}$  un parámetro relacionado con las interacciones adsorbato-adsorbente. Esta ecuación se puede linearizar en varias formas, una de las cuales es [PARRA, 1995]:

$$\frac{1}{n(1-X)} = \frac{1}{n_m} + \frac{1}{n_m C_{\text{BET}}} \left( \frac{1-X}{X} \right) \quad (\text{ec. 2.2})$$

donde  $X$  es la presión relativa ( $p/p^\circ$ ).

El empleo de esta forma linealizada facilita la elección del intervalo experimental sobre el cual puede o debe aplicarse la ecuación BET. El análisis es particularmente adecuado para sólidos microporosos, donde la aplicación del método tradicional resulta más problemática [PARRA, 1995]. Las superficies específicas determinadas por ambos procedimientos difieren solo ligeramente, pero el valor de  $C_{\text{BET}}$  calculado con esta alternativa es mucho más consistente con la naturaleza de la superficie.

En este trabajo la superficie específica de los materiales se determinó mediante el método BET aplicado a las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$ . Para el cálculo del volumen de mesoporos se ha utilizado el método Barret-Joyner-Halenda [BARRET, 1951] aplicado a la isoterma de adsorción de nitrógeno y utilizando para el espesor de multicapa adsorbida el proporcionado por la ecuación de Broekhoff de Boer [BROECKHOFF, 1969]. El volumen de microporos se calculó por diferencia entre el volumen total adsorbido y el volumen de mesoporos.

Se emplearon equipos volumétricos de adsorción, suministrados por Micromeritics: TRISTAR 3020 y ASAP 2010. Previamente al análisis, y con objeto de seleccionar las condiciones óptimas de preparación de los materiales empleados en este trabajo, fueron desgasificadas en vacío entre  $40$  y  $120^\circ\text{C}$  (velocidad de calentamiento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ), durante 17 horas, realizando así un estudio de desgasificación.

### 2.3.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL

En este trabajo los materiales utilizados se caracterizaron desde el punto de vista químico y estructural mediante las siguientes técnicas: análisis elemental, determinación de la naturaleza ácido-base por medio del punto de carga cero, análisis termogravimétrico, difracción de rayos X y difracción láser. A continuación se describen las distintas técnicas empleadas:

#### ANÁLISIS ELEMENTAL

El análisis elemental comprende la determinación del contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre total y oxígeno. Para la determinación del contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, las muestras se queman a alta temperatura ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ ) en atmósfera rica en oxígeno. Como resultado de la completa combustión en

presencia del exceso de oxígeno, los compuestos de carbono se convierten en dióxido de carbono, el hidrógeno se transforma en vapor de agua, el azufre en dióxido de azufre y el nitrógeno a óxidos de nitrógeno. Los gases generados se detectan por análisis de infrarrojo, con excepción de los óxidos de nitrógeno que se reducen previamente a  $N_2$  sobre cobre metálico. El oxígeno se detecta mediante tratamiento de las muestras a alta temperatura, en atmósfera inerte.

Previamente a la realización del análisis elemental, se procedió a desgasificar los adsorbentes a vacío y a una temperatura de 120 °C durante 17 horas, con objeto de eliminar las posibles especies fisisorbidas (por ejemplo, la humedad) en la superficie durante la exposición de las mismas a las condiciones ambientales.

Las determinaciones de carbono, hidrógeno y nitrógeno se llevaron a cabo en un aparato comercial LECO CHN-2000 (ASTM D-5373), mientras que el azufre total se determinó en un aparato LECO S-144DR (ASTM D-4239). El contenido en oxígeno fue realizado directamente mediante microanálisis, usando un microanalizador CHNS-932. Todos los resultados se expresan en base seca de muestra.

#### **PUNTO DE CARGA CERO**

El pH del punto de carga cero ( $pH_{PZC}$ ) es una medida de la carga superficial de un material, y se define como el valor del pH en el que la carga superficial total es nula (es decir, el número de cargas positivas y negativas en la superficie del material es el mismo y por tanto se compensa la carga). El  $pH_{PZC}$  ha sido evaluado para cada una de las muestras mediante el método de valoración másica [ANIA, 2007] basado en medir el pH en función de la concentración másica del sólido.

El método consiste en poner en contacto una cantidad del sólido con un volumen de agua destilada, bajo atmósfera inerte de nitrógeno y con agitación continua hasta alcanzar equilibrio (normalmente 48 horas). Una vez alcanzado éste, se mide el pH con un electrodo de vidrio convencional, y se añade una nueva cantidad de agua destilada para obtener una nueva fracción del sólido. Valores típicos del sólido en agua son 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 y 16 %; por encima del 20 % no es aconsejable medir el pH, dada la elevada densidad de las disoluciones [NOH, 1989].

Teóricamente, el pH va aumentando hasta un valor constante, el cual, para muestras puras en ausencia de adsorción inespecífica, se corresponde con el  $pH_{PZC}$ .

**ANÁLISIS TÉRMICO**

Los cambios en la masa de una muestra en función de la temperatura constituyen la base de la Termogravimetría (TG), en la cual dichos cambios de masa son medidos de forma continua mientras la muestra está sometida a un programa controlado de calentamiento o enfriamiento [HILL, 1991].

Las curvas TG representan la masa de una muestra en función de la temperatura o del tiempo. En una curva termogravimétrica típica, correspondiente a un proceso de pérdida de masa en una etapa única, son de destacar los valores de la temperatura inicial de descomposición a la que la termobalanza comienza a detectar cambios de masa, y de la temperatura final en la que la variación de masa alcanza un valor máximo. El espacio entre ambas temperaturas se denomina intervalo de reacción. Los parámetros termogravimétricos no son intrínsecos a cada sustancia, sino que dependen del método que se haya empleado para su adquisición. Entre los factores instrumentales pueden citarse: velocidad de calentamiento, atmósfera de reacción, material y geometría del portamuestras, y tamaño y forma del horno. Entre los factores que dependen de la muestra se encuentran: masa, tamaño de partícula y calor de reacción del material.

En este trabajo, el análisis térmico fue llevado a cabo usando una termobalanza Labsys Setaram, bajo un flujo de nitrógeno de 50 ml min<sup>-1</sup>, con una velocidad de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup>, hasta alcanzar una temperatura final de 900 °C. Cada medida se realizó usando aproximadamente unos 25 mg de muestra.

**DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

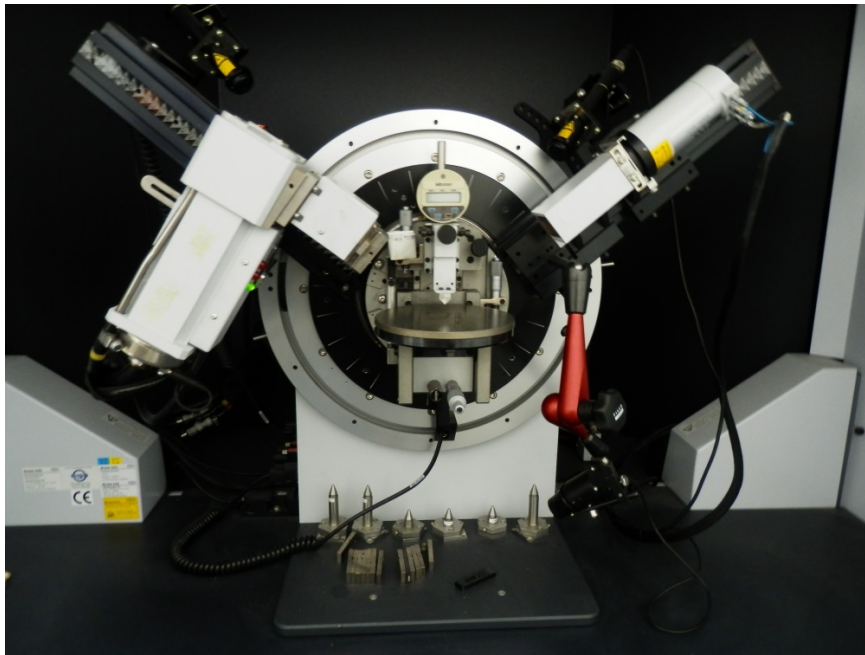
Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta, comprendida entre 10<sup>-5</sup> y 100 Å. Cuando se usa con fines analíticos se emplean longitudes de onda entre 0.1 y 25 Å. Al igual que ocurre con otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación y los electrones de la materia con la que interactúa da lugar a dispersión. En el caso de estructuras sólidas cristalinas, el solapamiento de los diferentes frentes de onda difractados por las sucesivas capas de átomos puede dar lugar a interacciones constructivas y destructivas, en función de las distancias interplanares de la red ( $d_i$ ), de la longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda$ ) y del ángulo de incidencia de dicha radiación sobre la superficie del sólido ( $\theta_i$ ). A principios del siglo XX, Bragg demostró que para que una interacción sea constructiva se ha de cumplir la ecuación [BRAGG, 1913]:

$$n \lambda = 2 d_i \text{ sen } \theta_i \quad (\text{ec. 2.3})$$

siempre que el espacio entre capas de átomos ( $d_i$ ) sea aproximadamente el mismo, que la longitud de onda de la radiación ( $\lambda$ ) y que los centros de dispersión (átomos o iones) estén distribuidos en el espacio de forma muy regular. En esta ecuación “n” es un número entero.

La representación de la intensidad de la radiación tras interactuar con la muestra en función del ángulo de incidencia (habitualmente  $2\theta$ ), se denomina difractograma y es característico de cada cristal. Esta técnica es de máxima utilidad para el estudio cualitativo (o incluso cuantitativo en algunos casos) de sólidos cristalinos, aportando información sobre la estructura de los cristales y la posición de los átomos en la red [SKOOG, 1993].

Para la obtención de los difractogramas de las muestras presentadas en este trabajo se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance, equipado con un espejo Göbel y tubo de radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ), con un paso de radiación de  $0.02^\circ$  a una velocidad de 1 segundo por paso. Las muestras fueron analizadas entre  $10$  y  $80^\circ$  de  $2\theta$  con una velocidad de  $2^\circ/\text{min}$ .



**Figura 2.4.** Difractómetro de rayos X, Bruker D8 Advance.

### **MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido persigue obtener información acerca de la estructura externa de las partículas, permitiendo diferenciar los cambios morfológicos en las muestras estudiadas. La técnica consiste en bombardear la superficie de la muestra con un haz de electrones, de modo que la interacción entre ambos da lugar a una gran variedad de señales que permiten obtener información sobre la topografía del sólido, sus propiedades físicas y su composición química.

Un microscopio electrónico de barrido es un dispositivo capaz de generar un haz de electrones de alta energía (generalmente la energía del haz incidente varía entre 5 y 30 keV), modular la forma y el tamaño de dicho haz, enfocararlo sobre la superficie de la muestra y variar la posición del punto de enfoque en cualquiera de las tres dimensiones espaciales. La respuesta de cada punto de la muestra a la excitación inducida por el haz de electrones permite obtener imágenes del mismo. Dependiendo del detector empleado, se obtienen distintas señales procedentes de cada punto del barrido, siendo las más ampliamente utilizadas los electrones secundarios, retrodispersados, Auger, y los rayos X característicos. Cada una de estas señales proporciona diferente información relativa a la topografía del sólido, sus propiedades físicas y su composición química.

La resolución de las imágenes obtenidas depende del tipo de señal empleada para su obtención, variando desde unos pocos nanómetros para una imagen de electrones secundarios, hasta algo menos de 1 micra, para una imagen de “mapping” obtenida mediante un espectrómetro de rayos X. La profundidad de enfoque de un microscopio de barrido dependerá de los aumentos a los que se trabaje. Bajo condiciones normales de observación, la profundidad de enfoque a 10 aumentos es del orden de 5 mm, bajando a unas 5  $\mu\text{m}$  para 10000 aumentos, si bien es posible forzar aún mayores profundidades de enfoque, en especial a bajos aumentos [ALVAREZ, 2000].

Para examinar la topografía de estos materiales se emplea el análisis de los electrones secundarios, los cuales son muy poco energéticos y provienen únicamente de la superficie de la muestra. La energía con la que estos electrones llegarán al detector dependerá de lo alejada que se encuentre la superficie del material, de forma que proporcionan una imagen de la topografía del sólido a estudiar.

En este trabajo se ha empleado un microscopio electrónico de barrido (SEM, Scan Electronic Microscope) modelo Zeiss DSM 942 equipado con un detector EDX (Link-Isis) con el que se ha operado en modo de electrones secundarios.

### ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO POR DIFRACCIÓN LÁSER

El análisis granulométrico de las muestras se realizó con un analizador por difracción láser. El método consiste en hacer pasar un rayo láser monocromático expandido a través de una muestra pulverizada, en seco o en suspensión en un líquido no reactivo, y medir la luz difractada al interactuar con las partículas en suspensión, la cual produce una figura de difracción de simetría radial en el plano focal de la lente. Si todas las partículas iluminadas son de tamaño único, el rayo láser formará una figura de difracción, cuya energía de distribución sigue la Ley de Airy [AIRY, 1835]. La intensidad luminosa de los anillos claros es directamente proporcional al número de partículas vistas con el haz luminoso, y los radios de los anillos son inversamente proporcionales al diámetro de las partículas. Cuando las partículas tienen tamaños diferentes, la figura de difracción obtenida se basa en una superposición de imágenes de difracción, cada una de las cuales corresponde a un diámetro diferente de partícula, y cuya intensidad disminuye con la distancia al centro. A partir de esta figura de difracción se obtiene la distribución granulométrica de una muestra, mediante una serie de tratamientos y aproximaciones matemáticas.

### 2.3.3 ENSAYOS DE CONSISTENCIA NORMAL, INICIO Y FIN DE FRAGUADO Y RESISTENCIA A COMPRESIÓN

La realización de estos ensayos corrió por cuenta del laboratorio de *Estabisol*, perteneciente al *Grupo Masaveu*. Estos consistieron en la determinación de las condiciones óptimas del fraguado (respecto a la demanda normal de agua y al tiempo de inicio y fin del fraguado) y de resistencia a compresión uniaxial en probetas de cemento y de las mezclas cemento/adsorbente, según las normas UNE EN 196-3:2005+A1 y UNE EN 196-1:2005 respectivamente. Ambos parámetros son importantes en la puesta en obra para materiales de cemento, y por tanto permiten evaluar el efecto de los adsorbentes en las propiedades de la pasta de cemento. Las condiciones ambientales del laboratorio donde se realizaron las probetas, fueron controladas para mantener una temperatura de  $20 \pm 2$  °C y una humedad relativa superior al 60 %, cumpliendo así con las especificaciones de las normas de los ensayos. Los ensayos realizados se describen a continuación:

### ENSAYO DE CONSISTENCIA NORMAL

En una primera etapa se realiza el ensayo de consistencia normal que se basa en la resistencia que opone la pasta de cemento a la penetración de una sonda, y donde se determina la cantidad de agua que debe tener la pasta de cemento para adquirir una consistencia normalizada; con esa relación de agua se determina posteriormente el tiempo de fraguado de dicha pasta. La cantidad de agua necesaria se designa como porcentaje de Agua Pasta Normal (APN). Para su determinación se realizan varios amasados con 500 g de cemento y diferentes relaciones de agua, con una duración en el amasado de 3 min. Para determinar la consistencia se realizan pinchazos o penetraciones en la pasta con una punta de Vicat, hasta que la distancia entre la sonda y la base es de  $6 \pm 2$  mm (Figura 2.5).

### ENSAYO DE INICIO Y FIN DE FRAGUADO

Para determinar los tiempos de inicio y fin de fraguado, se preparan las pastas de cemento obtenidas empleando la relación de agua de APN, se colocan en un recipiente sumergido en agua (para evitar que aparezcan fisuras superficiales por sequedad que falseen las medidas) y se realizan pinchazos con la punta de Vicat hasta que la distancia entre la sonda y la base se corresponda con  $6 \pm 3$  y 0.5 mm (para el inicio y el final del fraguado), tal como se recoge en la norma UNE-196-3.



**Figura 2.5.** Aparato de Vicat automático realizando un ensayo de tiempo inicial de fraguado.



### RESISTENCIA A COMPRESIÓN UNIAXIAL

Según normativa UNE 196-1 se establece la elaboración de un mortero normalizado para este tipo de ensayos compuesto por 450 g de cemento, 225 g de agua y 1350 g de arena normalizada. El árido se añade para dar cierta cohesión a la pasta de cemento y mayor resistencia. El amasado del mortero se realiza durante 2.5 min, tras lo cual se introduce en un molde de tres compartimentos (para la obtención de 3 probetas), y se compacta por golpeteo.

Para el acondicionamiento de las probetas, se mantienen durante 24 h en una estufa a 20 °C con una humedad relativa del 95 %. A continuación se desmoldan y se procede a un curado de las probetas sumergiéndolas en un depósito de agua saturada con cal a una temperatura de 20 °C. Estas condiciones de curado garantizan una humedad mayor del 90 %, y evitan el secado superficial de las muestras así como la posible lixiviación de la portlandita (acelerando las reacciones a corta edad). Los ensayos de compresión se realizaron en cementos con edades de 2, 7 y 28 días, aplicando un carga con una velocidad de 2400 N/s, hasta la rotura de la cada pieza.



**Figura 2.6.** Probeta de cemento ensayada a compresión.

La nomenclatura asignada a estas muestras es: CeH para el hormigón sin aditivo y CeH/*ads* para los composites, donde *ads* es el indicativo de cada adsorbente (CBa, CAc, ó zeo).

### 2.3.4 ADSORCIÓN DE GASES CONTAMINANTES

Para evaluar el efecto de los adsorbentes en la capacidad de adsorción de gases contaminantes se llevaron a cabo isotermas de adsorción de CO a temperatura cercanas al ambiente (0 y 25 °C). Para ello se empleó un adsortómetro volumétrico y se realizaron medidas de equilibrio hasta presión atmosférica en muestras desgasificadas previamente a 40 °C en vacío durante 17 horas.

Todas las isotermas se realizaron con el mismo protocolo de adsorción: tiempos de exposición muy largos, para asegurar el equilibrio de adsorción y presiones entre 100 y 900 Torr.

### **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



### 3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

En este primer bloque se recogen los resultados relacionados con la caracterización de los materiales de partida, tanto del cemento como de los adsorbentes utilizados como aditivos. Se ha realizado una caracterización exhaustiva (textural, estructural, química y granulométrica) empleando diversas técnicas tales como isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C y análisis termogravimétrico, entre otras.

#### 3.1.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES

Los resultados obtenidos en la composición química de los carbones activados obtenidos a partir de sus respectivos análisis elementales, y el valor del pH del punto de carga cero se recogen en la Tabla 3.1. La composición de la zeolita corresponde con la proporcionada por el fabricante en las especificaciones del material (*Fluka*).

**Tabla 3.1** Análisis elemental en base seca (% en peso) y pH de punto de carga cero de los adsorbentes empleados.

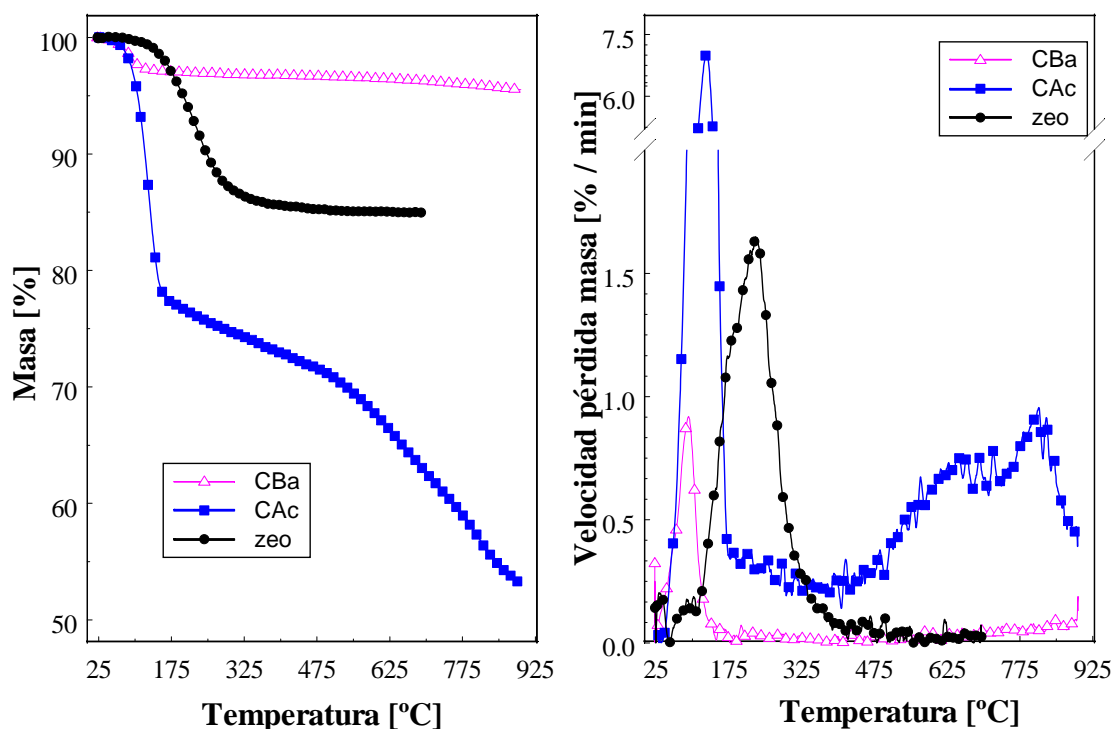
Muestra	C	H	N	S	O	Cenizas	pH <sub>PZC</sub>
<b>CAc</b>	68.1	1.8	0.4	0.0	26.9	2.7	3.1
<b>CBa</b>	85.8	0.4	0.5	0.0	1.9	11.4	8.9
<b>zeo</b>	Si <sub>96</sub> Al <sub>96</sub> O <sub>384</sub> Na <sub>32</sub> Ca <sub>32</sub>						4.5

Tal como se puede deducir a partir de los resultados del análisis elemental y del punto de carga cero (pH<sub>PZC</sub>), los adsorbentes presentan distintas características ácido-base, con pH superficial básico para el carbón activado con menor contenido en oxígeno, mientras que el carbón activado con alto grado de oxidación presenta un pH superficial marcadamente ácido. Por otro lado, la zeolita es de naturaleza ácida, con un pH<sub>PZC</sub> de 4.5.

La Figura 3.1 muestra los perfiles termogravimétricos de los adsorbentes, donde se aprecian erencias importantes de pérdida de masa que se atribuyen a la descomposición de especies diferentes. Así, la pérdida de masa que aparece a temperaturas más bajas se debe a la eliminación de la humedad retenida en la porosidad de los adsorbentes. Es importante destacar que dicho pico aparece a temperaturas por debajo de 200°C para los carbones activados, mientras que para la zeolita es necesario

umentar la temperatura por encima de 350 °C para eliminar por completo la humedad de la zeolita. Este es un comportamiento típico de esta zeolita, al tratarse de una zeolita catiónica con red cristalina compuesta de poros de pequeño tamaño [KULPRATHIPANJA, 2010; CEJKA, 2010]. Para el carbón activado de naturaleza ácida, se aprecian además picos a temperaturas por encima de 200 °C (ausente en la muestra CBa) que se atribuyen a la descomposición de los grupos funcionales oxigenados [ANIA, 2014]. Esto concuerda con los datos mostrados en la Tabla 3.1 sobre la composición química de este material.

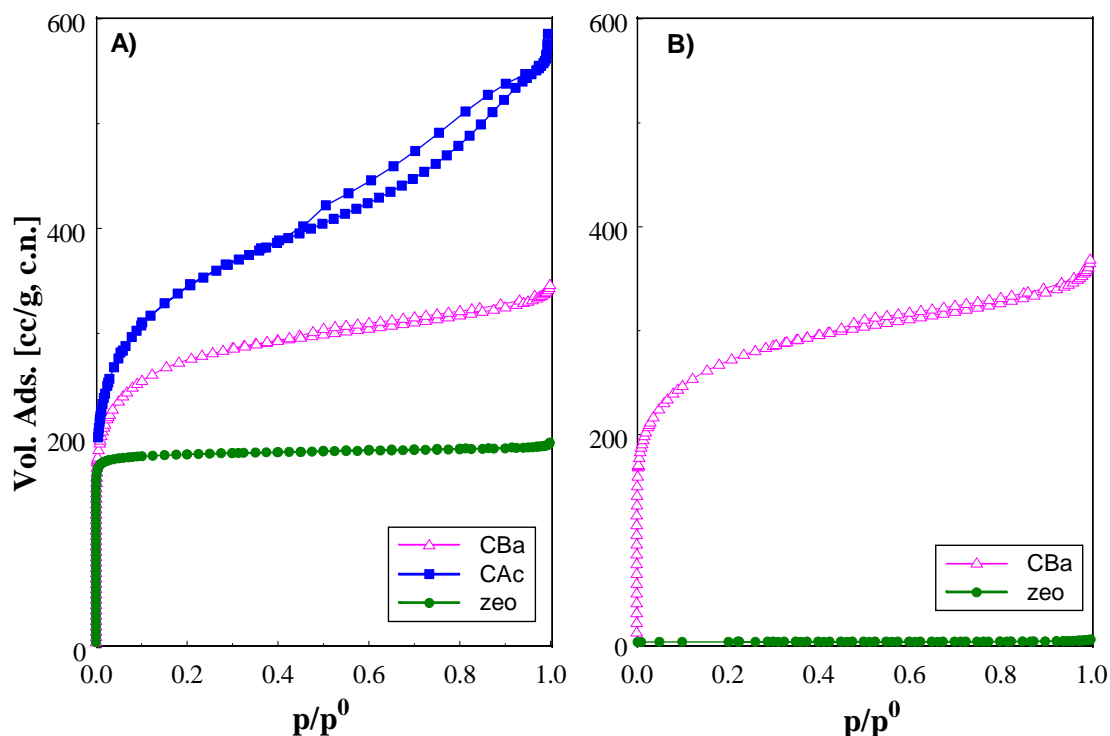
Las diferencias en cuanto a la temperatura a la cual se produce la eliminación de la humedad retenida en la porosidad de los adsorbentes es un parámetro de gran importancia que determina en gran medida las condiciones de operación y las prestaciones en procesos de adsorción en fase gas. Este aspecto será discutido en profundidad en los siguientes apartados de esta memoria.



**Figura 3.1.** Perfiles termogravimétricos de desorción a temperatura programada de los adsorbentes empleados.

En cuanto a la porosidad de los adsorbentes seleccionados, se realizaron isotermas de adsorción de nitrógeno para evaluar sus propiedades texturales (Figura 3.2). De acuerdo con los perfiles termogravimétricos de los materiales mostrados en la Figura

3.1, se escogieron temperaturas de 120 y 350 °C para la desgasificación de ambos carbones activados y de la zeolita, respectivamente.



**Figura 3.2.** Isothermas de adsorción/desorción de  $N_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  de los adsorbentes seleccionados previa desgasificación a (A)  $120^\circ\text{C}$  para los carbones activados y  $350^\circ\text{C}$  para la zeolita, y (B) a  $40^\circ\text{C}$ .

Una primera valoración cualitativa de las isothermas de adsorción de nitrógeno indica que los adsorbentes seleccionados poseen un elevado desarrollo textural, con diferencias importantes entre ellos. Así, la zeolita y el carbón activado básico presentan isothermas de tipo Ia y Ib, respectivamente, según la clasificación BDDT [ROUQUEROL, 2014], características de materiales fundamentalmente microporosos. No obstante, la forma de ambas isothermas, con una rodilla a presiones relativas bajas muy estrecha para la zeolita, y más abierta para el carbón CBa indica que la microporosidad de este carbón activado es más ancha que la de la zeolita. Por otro lado, el carbón activado ácido presenta una isoterma que se puede describir como tipo I/IV, indicando que es una muestra microporosa con un desarrollo elevado de mesoporosidad. Este hecho se aprecia en el marcado bucle de histéresis a presiones relativas superiores a 0.5. En cuanto a los valores de área superficial y volúmenes de poro, los valores de la Tabla 3.2 muestran mayores áreas para ambos carbones activados que para la zeolita, mientras que el volumen total de poros es significativamente mayor en el carbón activado de

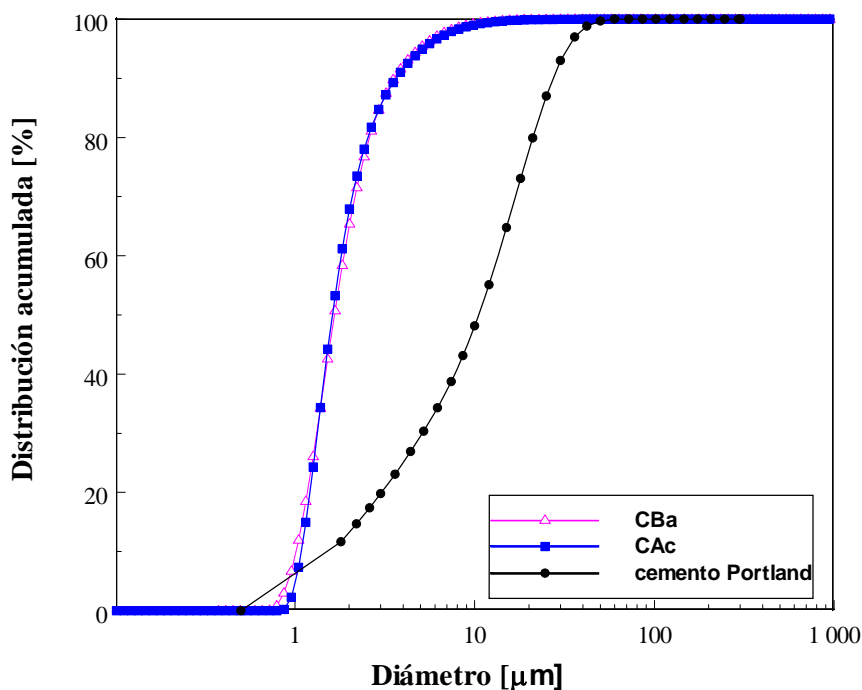
naturaleza ácida. No obstante, esta diferencia se debe a la presencia de mesoporos en esta muestra, ya que ambos materiales de carbono presentan volúmenes similares de microporos.

**Tabla 3.2** Parámetros texturales de los adsorbentes obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Muestra	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ ]	$V_{\text{POROS}}^{\text{A}}$ [ $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ ]	$V_{\text{MICROPOROS}}^{\text{B}}$ [ $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ ]	$V_{\text{MESOPOROS}}^{\text{B}}$ [ $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ ]
<b>CAc</b>	1275	0.87	0.42	0.41
<b>CBa</b>	1050	0.52	0.32	0.09
<b>zeo</b>	770	0.30	0.29	0.01

<sup>A</sup> evaluado a presiones relativas  $p/p^0 \sim 0.99$   
<sup>B</sup> evaluado por el método DFT [ROUQUEROL, 2014]

En la Figura 3.3 se muestra el análisis de tamaños de partícula de los adsorbentes empleados, en comparación con el cemento Portland.



**Figura 3.3.** Análisis granulométrico del cemento Portland y de los adsorbentes seleccionados.



Para todos ellos (carbones activados y zeolita) la granulometría es inferior a la del cemento, con rechazos inferiores al 1 % para tamaños de partícula por debajo de 12 micras, en comparación con el 45 % en el caso del cemento. Es esperable por tanto que se produzca una buena mezcla de los adsorbentes con el cemento durante el fraguado, sin segregaciones por efecto de fracciones granulométricas diferenciadas.

### 3.1.2 CARACTERIZACIÓN DEL CEMENTO

Tal como se detalló en el capítulo 2, se han de escoger unas condiciones de preparación de las muestras para llevar a cabo la desgasificación previamente a la medida de las isothermas de adsorción de gases. Con objeto de optimizar este parámetro se realizó un estudio del efecto de la temperatura de desgasificación sobre las muestras de cemento fraguado durante 24 horas.

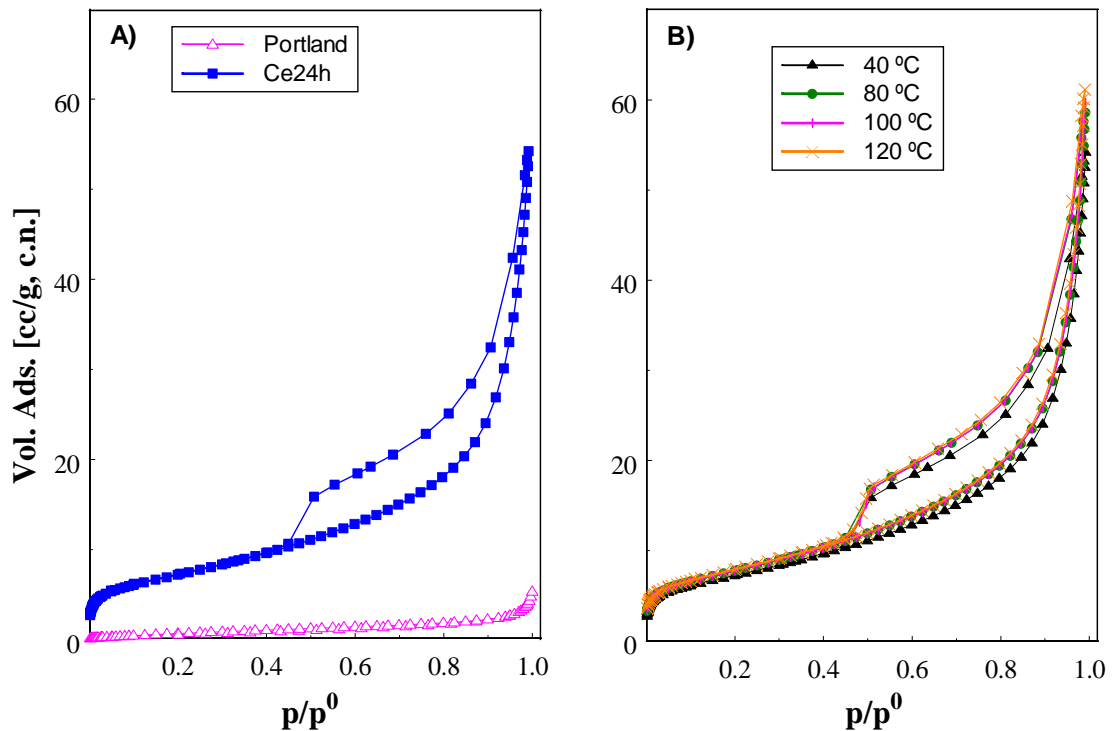
#### ESTUDIO DE LA TEMPERATURA DE DESGASIFICACIÓN

En la Figura 3.4 se muestran las isothermas de adsorción de  $N_2$  del cemento fraguado 24 horas y desgasificado a varias temperaturas: 40, 80, 100 y 120 °C. En primer lugar se observa que la muestra de cemento en polvo (no fraguado) es prácticamente no porosa, mientras que la isoterma del cemento fraguado durante 24 h muestra una isoterma tipo IIb según la clasificación de la IUPAC [ROUQUEROL, 2014], característica de sólidos no porosos o que poseen macroporos. La isoterma de adsorción del cemento fraguado presenta un bucle de histéresis a presiones relativas por encima de 0,43, debido a condensación capilar del nitrógeno en poros de gran tamaño. La presencia de este bucle en las muestras con granulometría mayor (ver discusión sobre efecto de granulometría más adelante) corrobora que el bucle de histéresis se debe a porosidad intraparticular y no a condensación entre partículas de pequeño tamaño.

El aumento de la porosidad de la pasta de cemento fraguado 24 h en comparación con el cemento Portland (antes del fraguado) se refleja en los valores de la cantidad de gas adsorbido, muy superiores en el cemento fraguado. Este hecho también se refleja en los parámetros texturales; así, el área superficial obtenida mediante la ecuación de BET fue de 3 y 34  $m^2/g$ , en el cemento en polvo y el fraguado 24 horas respectivamente.

Respecto a la temperatura de desgasificación, no parece haber una diferencia significativa en cuanto a desarrollo textural de las muestras previamente evacuadas a 40, 80, 100 y 120 °C. Estos resultados indican dos cuestiones. En primer lugar, no parece

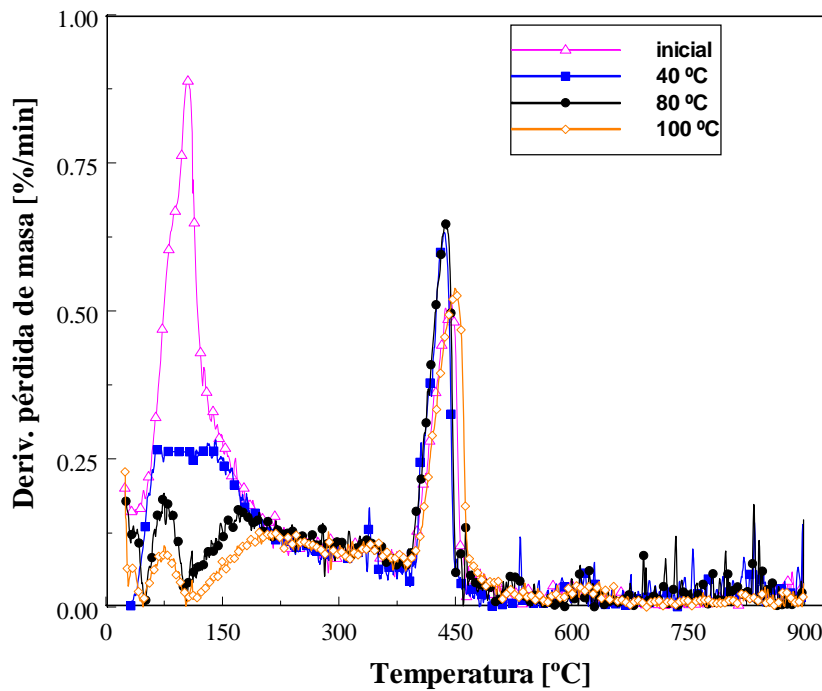
producirse ningún colapso en la estructura porosa del cemento al elevar de la temperatura de desgasificación, lo cual contrasta con algunos estudios de la literatura [FARAGE, 2003; GARCI JUENGER, 2001] que describen alteraciones en los valores de áreas superficiales para temperaturas de desgasificación superiores a 40 °C, como consecuencia de la destrucción parcial de la microestructura del gel de silicato de calcio hidratado. En este sentido, algunos autores han mostrado que la pérdida de agua -ya sea libre, adsorbida o combinada químicamente- que se induce durante el tratamiento a altas temperaturas afecta a la microestructura de la pasta de cemento: la capilaridad y la porosidad total aumentan mientras que la nanoporosidad asociada al gel de silicato de calcio hidratado colapsa a temperaturas entre 100-300 °C [HARMATHY, 1970; PIASTA, 1984]. Resultados similares se han recogido también en morteros y hormigones [FARAGE, 2003].



**Figura 3.4.** (A) Isotherma de adsorción/desorción de  $N_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  del cemento Portland antes y después del fraguado durante 24 horas; (B) efecto de la temperatura de desgasificación en las isothermas de  $N_2$  de la pasta de cemento fraguada durante 24 horas y con granulometría comprendida entre 1-0.212 mm.

Para comprender mejor la alteración en la pasta de cemento fraguada con el efecto de la temperatura de desgasificación se realizaron estudios termogravimétricos sobre las muestras desgasificadas. Los resultados se muestran en la Figura 3.5, donde se aprecia

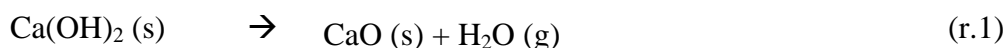
como efectivamente se produce una modificación de los perfiles de desorción de las muestras con la temperatura de desgasificación.



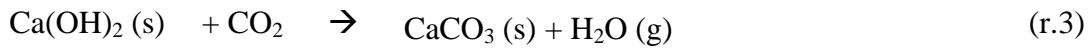
**Figura 3.5.** Perfiles termogravimétricos de la pasta de cemento fraguado 24 horas (inicial) y tras ser sometido a distintas temperaturas de desgasificación.

En primer lugar, la muestra no desgasificada muestra el perfil típico de cementos fraguados [SOIN, 2013], con varios picos atribuidos a distintas especies de hidratación del cemento Portland. Así, los picos que aparecen ligeramente solapados a temperaturas entre 50-350 °C se atribuyen principalmente a la deshidratación de las fases C-S-H (silicatos de calcio hidratados), etringita  $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} 26 \text{H}_2\text{O}]$  y  $\text{C}_3\text{A}$   $[4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 13-19 \text{H}_2\text{O}]$ . No obstante, una pequeña contribución puede deberse a la eliminación de agua libre o adsorbida entre las capas de C-S-H.

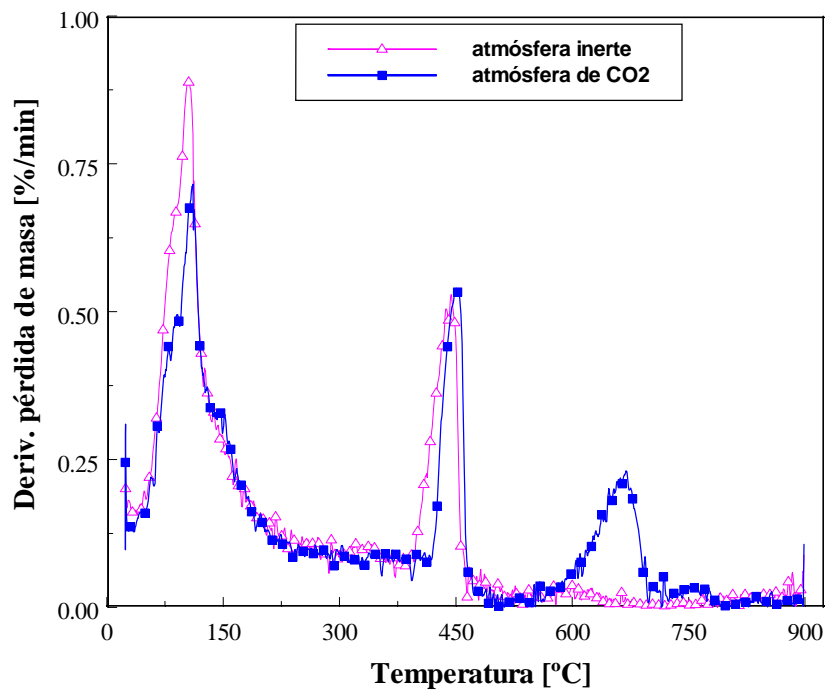
La pérdida de masa entre 350-550 °C se debe a la eliminación de agua correspondiente a la descomposición del hidróxido cálcico o portlandita según la reacción química siguiente:



En estas muestras no se observó pérdida de masa correspondiente a la degradación térmica de la calcita (r.2) formada por la carbonatación de la portlandita (r.3), según las reacciones:



Esto se debe a que las muestras han sido protegidas de la atmósfera ambiente tras la síntesis para evitar la reacción de la portlandita con el CO<sub>2</sub> del ambiente o carbonatación (este aspecto se discutirá más adelante). A modo comparativo, en la Figura 3.6 se muestra dicho perfil de una de las muestras preparadas sometidas a proceso de carbonatación, con la aparición del pico de descomposición de la calcita a temperaturas por encima de 600 °C.



**Figura 3.6.** Perfiles termogravimétricos de la pasta de cemento fraguado durante 24 horas almacenada en atmósfera inerte y expuesta a corriente de CO<sub>2</sub> para inducir la carbonatación.

A partir de la estequiometría de las reacciones (r.1-r.3) y las pérdidas de masa correspondientes se puede realizar una cuantificación de la cantidad de portlandita presente en los cementos preparados, según se indica a continuación:

$$\text{mgCa}(\text{OH})_2 = X \text{ mg } \text{H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}}{18 \text{ g } \text{H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol } \text{Ca}(\text{OH})_2}{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}} \times \frac{74 \text{ g } \text{Ca}(\text{OH})_2}{1 \text{ mol } \text{Ca}(\text{OH})_2}$$

$$\text{mgCa}(\text{OH})_2 = Y \text{ mg } \text{CO}_2 \times \frac{1 \text{ mol } \text{CO}_2}{44 \text{ g } \text{CO}_2} \times \frac{1 \text{ mol } \text{CaCO}_3}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} \times \frac{1 \text{ mol } \text{Ca}(\text{OH})_2}{1 \text{ mol } \text{CaCO}_3} \times \frac{74 \text{ g } \text{Ca}(\text{OH})_2}{1 \text{ mol } \text{Ca}(\text{OH})_2}$$

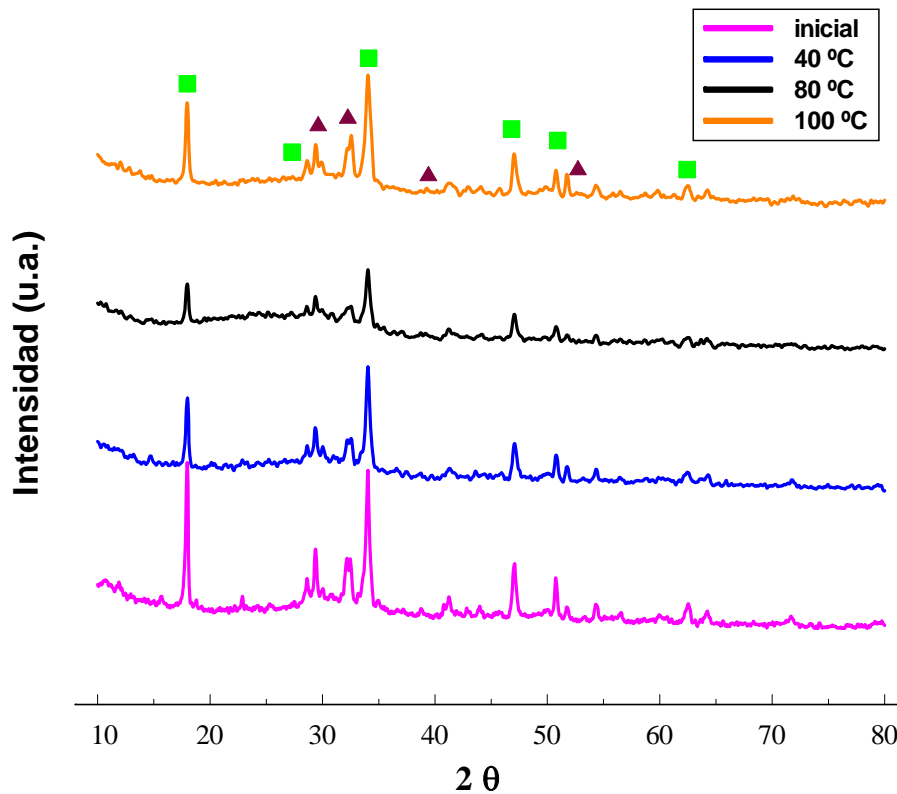
En cuanto al efecto de la desgasificación, se aprecia claramente una alteración importante en los perfiles termogravimétricos a todas las temperaturas, siendo éste más acusado cuanto mayor sea ésta. La modificación afecta principalmente a los picos de deshidratación de silicatos y monosulfatos hidratados, cuya intensidad disminuye drásticamente indicando que se descomponen durante la desgasificación. Esto se aprecia de manera cuantitativa en la Tabla 3.3, que recoge los valores de portlandita de las muestras preparadas tras la desgasificación a distintas temperaturas. Por otro lado, los valores obtenidos para el cemento fraguado 24 horas son comparables a los recogidos en la literatura [CHEN, 2007; POMPEU CORREA, 2010].

**Tabla 3.3** Porcentajes de pérdida de masa y de portlandita en las pastas de cemento fraguadas a diferentes tiempos calculados a partir de los datos termogravimétricos. Los datos correspondientes al cemento fraguado 24 horas y desgasificado a varias temperaturas también se incluyen por motivos comparativos.

	25-300 °C	300-900 °C	% Ca(OH) <sub>2</sub>
<b>Inicial (24 h)</b>	13.6	7.9	34.2
<b>Inicial (1 semana)</b>	16.6	8.6	37.4
<b>Desgasificación a 40°C</b>	8.2	8.2	35.5
<b>Desgasificación a 80°C</b>	4.5	8.2	35.5
<b>Desgasificación a 100°C</b>	1.9	8.9	38.5
<b>Desgasificación a 120°C</b>	2.1	8.5	36.9

A pesar del efecto de la temperatura de desgasificación en los perfiles termogravimétricos de las muestras, no se detectaron modificaciones en la estructura cristalina del cemento por efecto de este parámetro. La Figura 3.7 muestra los difractogramas de rayos X de las muestras, donde se aprecia la ausencia de cambios en la posición o en la intensidad de los picos correspondientes a las distintas fases cristalográficas del cemento. Esto sugiere que la temperatura de desgasificación no da lugar a la creación o destrucción de nuevas fases cristalográficas en el cemento fraguado. La identificación de las fases cristalinas en función de los perfiles de difracción se realizó contrastando los datos experimentales con los patrones de la base de datos DIFFRACplus (International Union of Crystallography), detectándose portlandita, etringita y silicato tricálcico como fases mayoritarias. Estos resultados están en concordancia con la literatura [CHEN, 2007; KNAPEN, 2009; POMPEU CORREA, 2010].

A la vista de todo esto, si bien no se han observado efecto en las propiedades texturales, y con objeto de inducir las menores modificaciones posibles en las muestras durante su manipulación y caracterización, se optó por seleccionar la temperatura de 40°C para la desgasificación de todas las muestras de este trabajo.



**Figura 3.7.** Difractogramas de cemento fraguado 24 h con diferentes temperaturas de desgasificación. Para facilitar la comparación los difractogramas se han desplazado verticalmente. Los símbolos indican la asignación de los picos mayoritarios: círculos (portlandita), triángulos (alita/belita).

### ESTUDIO DE LA GRANULOMETRÍA

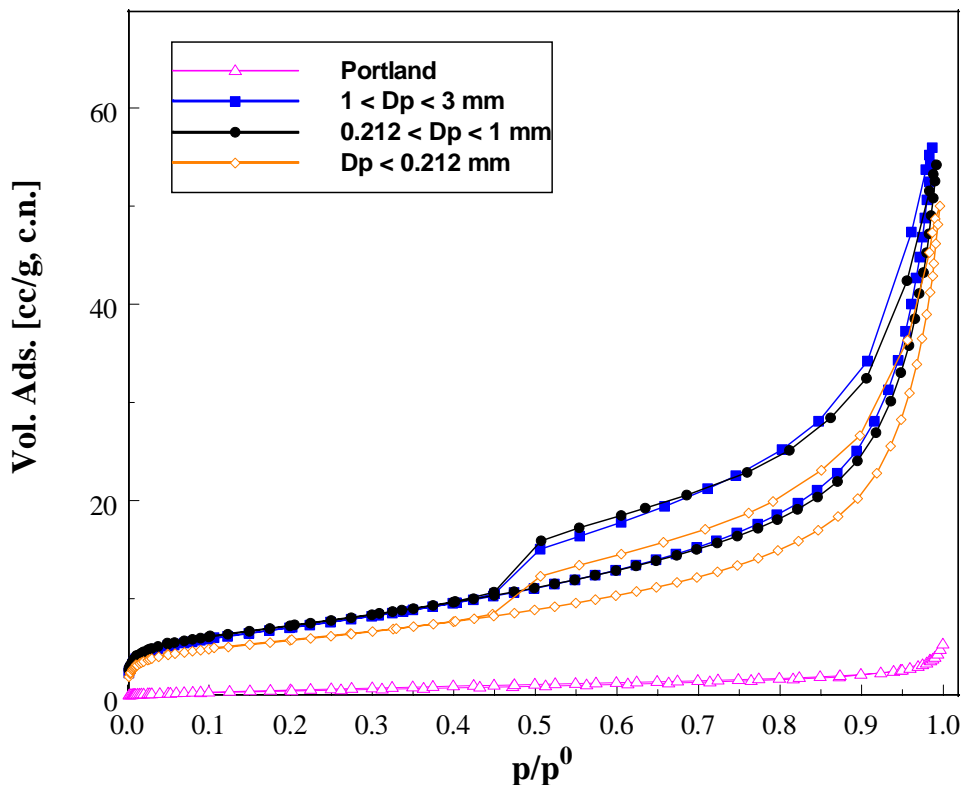
Una vez obtenidas las muestras fraguadas, se procedió a su molienda y tamizado, obteniéndose un fraccionamiento en tres tamaños de partícula ( $D_p$ ):

$$D_p < 0.212 \text{ mm}, 0.212 < D_p < 1 \text{ mm}, \text{ y } 1 < D_p < 3 \text{ mm}$$

Para evaluar la homogeneidad de las muestras en los distintos tamaños de partícula se evaluaron las diferencias de porosidad de las tres fracciones granulométricas a través de las isothermas de adsorción de  $N_2$  (Figura 3.8).

Si bien la forma de las isothermas es la misma en todas ellas, se aprecia un ligero descenso en el volumen de gas adsorbido para la muestra de granulometría más pequeña

( $D_p < 0.212$  mm). Esta misma tendencia se observó para el resto de temperaturas de desgasificación consideradas en este estudio (datos no incluidos en esta memoria). No obstante, las variaciones son muy pequeñas por lo que se consideran poco significativas, y en cualquier caso demuestran que la molienda del cemento fraguado no destruye su porosidad, lo que confirma la estabilidad estructural de las fases formadas durante las reacciones de hidratación que dan lugar a la porosidad. A la vista de los resultados se seleccionó la granulometría de  $0.212 < D_p < 1$  mm para continuar el estudio del resto de parámetros de síntesis.

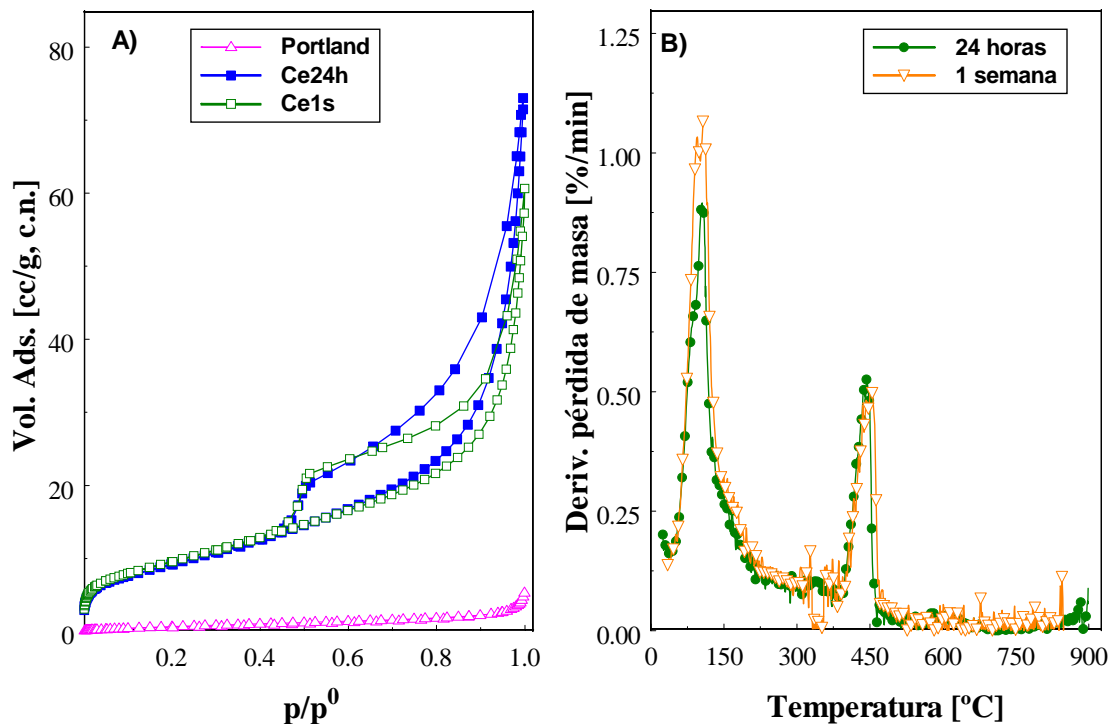


**Figura 3.8.** Efecto de la granulometría en las isoterma de adsorción/desorción de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  de la pasta de cemento fraguada durante 24 horas.

### ESTUDIO DE TIEMPOS DE FRAGUADO

El fraguado es el proceso por el cual se produce una hidratación de las fases del cemento Portland o clinker, dando lugar a estructura rígidas, y que se corresponde con el tiempo en que el cemento Portland se mantiene en contacto con el agua en condiciones de temperatura y humedad relativa controladas, tal como se describió en la sección experimental. Con objeto de evaluar la influencia del tiempo de fraguado en las propiedades texturales de las muestras preparadas en el laboratorio, se seleccionaron

tiempos de fraguado de 24 horas y 1 semana. Los resultados correspondientes a la caracterización textural se muestran en la Figura 3.9 para la granulometría seleccionada.



**Figura 3.9.** (A) Efecto del tiempo de fraguado de la pasta de cemento en las isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a -196°C; (B) Perfiles termogravimétricos de las pastas de cemento fraguadas a 24 horas y 1 semana.

Se puede observar como apenas hay diferencias significativas en la porosidad desarrollada, puesto que todas ellas, con independencia del tiempo de fraguado, mostraron isothermas del tipo IIb según la clasificación de la IUPAC. Resultados similares se obtuvieron para las muestras con granulometría comprendida entre 0.212-1 mm (datos no incluidos en esta memoria).

Los perfiles termogravimétricos de las muestras fraguadas a diferentes tiempos (Figure 3.9 B) muestran pequeñas diferencias en las pérdidas de masa correspondientes a los distintas etapas descritas anteriormente (reacciones r.1 y r.2), tal como se recoge en la Tabla 3.3. El porcentaje de pérdida de masa es ligeramente superior en la muestra fraguada durante 1 semana, con un aumento en la cantidad de portlandita del 3 %. Estas diferencias, si bien son muy bajas, han de atribuirse a un mayor grado de hidratación en el fraguado durante una semana.



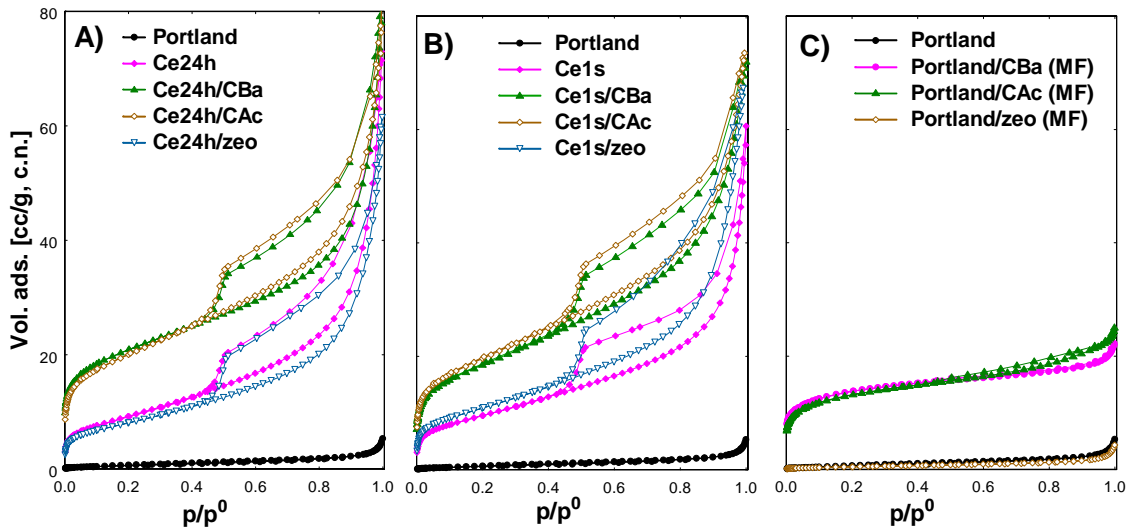
De acuerdo con la bibliografía, el fraguado comienza con la formación de cristales de etringita en las primeras horas, los cuales crean puentes a través de los espacios entre las partículas de cemento formando un entramado poroso [LABAHN, 1985]. La relación de hidratación de la etringita podría estar favorecida con mayor cantidad de humedad en el fraguado durante 1 semana, favoreciendo la formación de fases hidratadas, tal como se deduce de la mayor pérdida de masa entre 25-300 °C en los perfiles termogravimétricos.

### 3.1.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS CEMENTO/ADSORBENTE

Adoptando los parámetros con los que se concluyó en el apartado anterior, de caracterización del cemento, se procedió a realizar la caracterización textural de las pastas de cemento preparadas incorporando un 5 % de aditivo adsorbente. A modo comparativo se ha incluido también la caracterización de las mezclas físicas de cemento Portland con los adsorbentes antes del fraguado (muestras denotadas como “MF”).

Tal como se observa en la Figura 3.10, el desarrollo textural de las pastas cemento/adsorbente es superior al del cemento, a excepción de la mezcla preparada a partir de la zeolita, cuya isoterma de adsorción de nitrógeno es similar a la de la pasta de cemento. En el caso de los carbones activados, dicho desarrollo textural parece ser independiente de su naturaleza ácido base (Tabla 3.1). Este desigual desarrollo textural de las mezclas cemento/adsorbente en la zeolita en comparación con los carbones activados contrasta con las propiedades texturales de los adsorbentes, puesto que todos ellos poseen elevadas áreas superficiales y volumen total de poros como se recoge en la Tabla 3.2. Así pues, este comportamiento en la mezcla cemento/zeolita se atribuye al efecto de la baja temperatura de desgasificación (i.e., 40 °C) de los composites. La zeolita es un material muy hidrófilo que retiene una gran cantidad de agua en el interior de su estructura porosa tal como se observó en su perfil termogravimétrico (Figura 3.1). Debido a esta gran afinidad por el agua, es necesario llevar a cabo una desgasificación a una temperatura elevada (i.e., 350 °C) para eliminar toda el agua y limpiar la estructura porosa. Esto no es posible en el caso de los composites cemento/adsorbente, debido al colapso de la estructura porosa del cemento cuando se usan temperaturas por encima de 100 °C, tal como se ha discutido anteriormente. No obstante y con objeto de comprobar este hecho, se realizó un estudio de desgasificación en las muestras cemento/zeolita (Figura 3.2), donde se observó como al aumentar la temperatura de desgasificación se puede detectar el desarrollo textural del composite, debido a la más eficiente limpieza

de la estructura porosa de la zeolita tras eliminar el agua adsorbida. El mismo tratamiento aplicado a los composites cemento/carbón activado muestra diferencias muy pequeñas en ambos casos (carbón activado básico y ácido), indicando que la porosidad de estas muestras es menos sensible a la presencia de agua adsorbida.



**Figura 3.10.** Isothermas de adsorción/desorción de  $N_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  de (A) las mezclas cemento/adsorbente fraguadas durante 24 horas y (B) durante 1 semana, y (C) las mezclas físicas cemento/adsorbente antes del fraguado.

Con respecto a las isothermas, todas ellas conservan la forma similar a la del cemento Portland fraguado (isothermas tipo IIB), con bucles de histéresis a presiones relativas por encima de 0.43, diferenciándose de éste únicamente en la cantidad de gas adsorbido. En la Tabla 3.4 se recogen los parámetros texturales de las mezclas físicas y sus respectivos fraguados, pudiéndose observar mejor este efecto. La menor área superficial en el caso del composite cemento/zeolita, en comparación con la de carbones activados, también se observó en otros trabajos donde estudiaron relaciones zeolita/cemento Portland de 75/25 [OK, 2007].

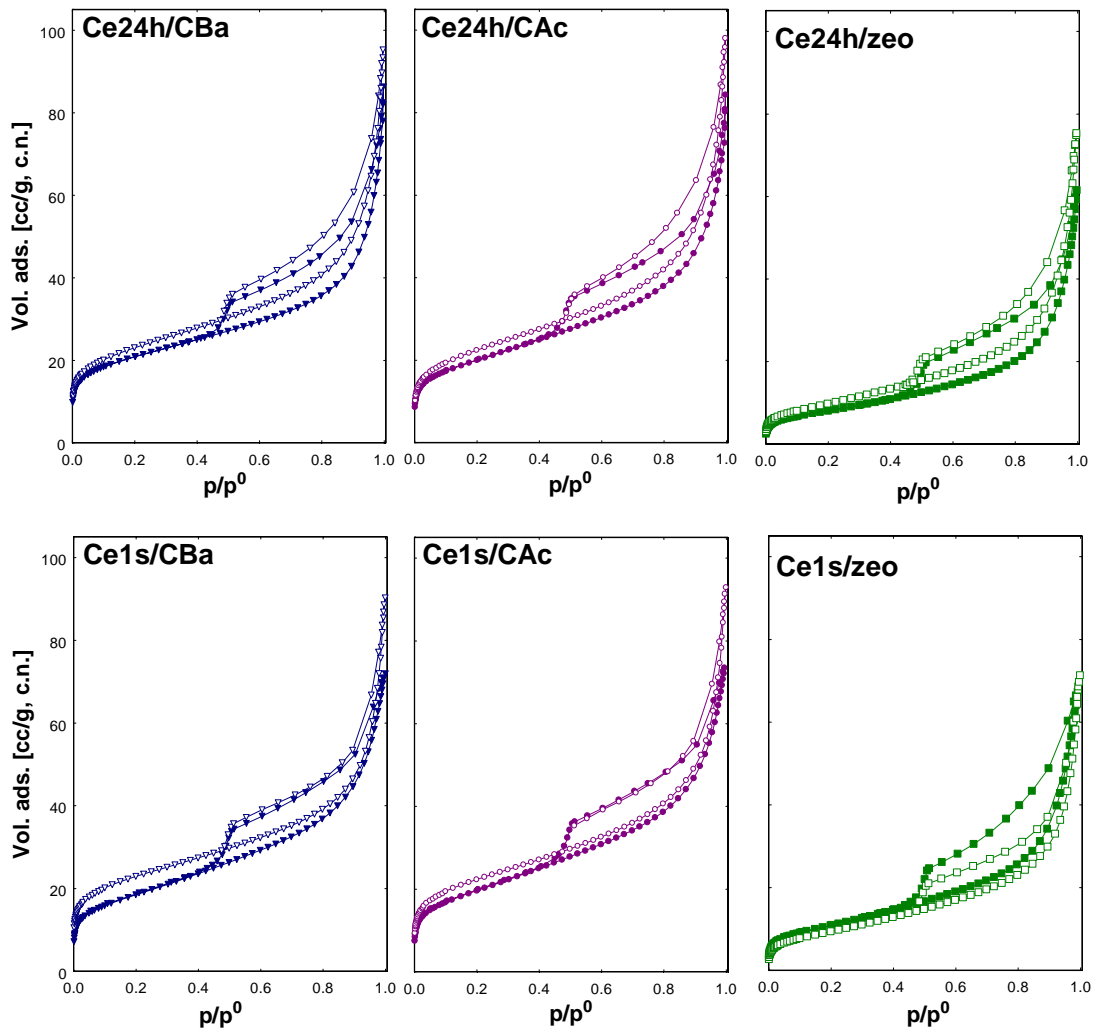
Para evaluar el grado de interacción entre los adsorbentes y el cemento Portland durante el fraguado se ha realizado la comparación de las isothermas experimentales de adsorción de nitrógeno de los composites sintetizados con las isothermas teóricas para mezclas físicas cemento fraguado/adsorbente; es decir, si la mezcla se hubiera realizado posterioridad al fraguado, evaluando la cantidad de gas adsorbida en función del contenido estequiométrico de las mezclas y la porosidad de cada uno de los

componentes y asumiendo una relación aditiva [VELASCO, 2010]. Los resultados comparativos se muestran en la Figura 3.11 para las mezclas fraguadas 24 horas y una semana. Aunque existe un buen acuerdo entre los valores experimentales y los teóricos calculados para mezclas físicas cemento fraguado + adsorbente, experimentalmente se obtienen volúmenes de gas adsorbido ligeramente más bajos para todas las muestras.

**Tabla 3.4.** Parámetros texturales de los composites cemento/adsorbente fraguadas durante 24 horas y una semana, y de sus mezclas físicas antes del fraguado.

	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{total poros}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{microporos}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{mesoporos}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
<b>Portland</b>	3	0.008	0.002	0.006
<b>Ce24h</b>	34	0.110	0.014	0.099
<b>Ce24/CBa</b>	75	0.133	0.037	0.096
<b>Ce24/CAC</b>	71	0.130	0.039	0.091
<b>Ce24/zeo</b>	33	0.094	0.001	0.093
<b>Ce1s</b>	33	0.107	0.015	0.092
<b>Ce1s/CBa</b>	66	0.111	0.020	0.091
<b>Ce1s/CAC</b>	71	0.114	0.020	0.093
<b>Ce1s/zeo</b>	40	0.104	0.008	0.096
<b>Portland/CBa (MF)</b>	1050	0.034	0.021	0.014
<b>Portland /CAC (MF)</b>	1247	0.039	0.019	0.019
<b>Portland /zeo (MF)</b>	< 2	0.007	0.002	0.005

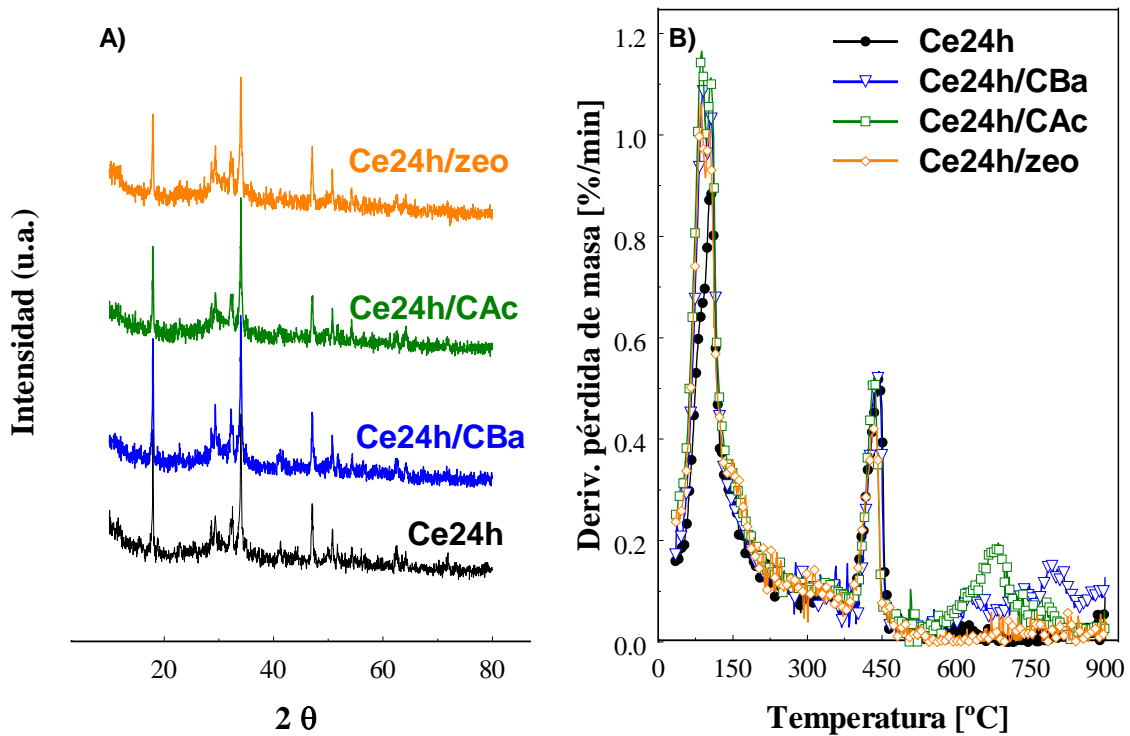
Este efecto es además ligeramente más pronunciado en el caso de los composites de carbones activados fraguados durante una semana (muestras Ce1s/CBa y Ce1s/CAC), especialmente en la zona de bajas presiones relativas (microporosidad). Esto sugiere que una pequeña parte de la microporosidad de los adsorbentes permanece no accesible en el composite. No obstante, la similitud de las isothermas es muy elevada, lo que sugiere que la dispersión de los adsorbentes es homogénea y que durante las reacciones de hidratación en el fraguado no se producen reacciones que inhiban la formación de las fases hidratadas del cemento Portland que dan lugar a la porosidad.



**Figura 3.11.** Comparación de las isothermas experimentales (símbolos llenos) y teóricas (símbolos huecos) de adsorción/desorción de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  de las mezclas cemento/adsorbente fraguadas durante 24 horas y durante 1 semana.

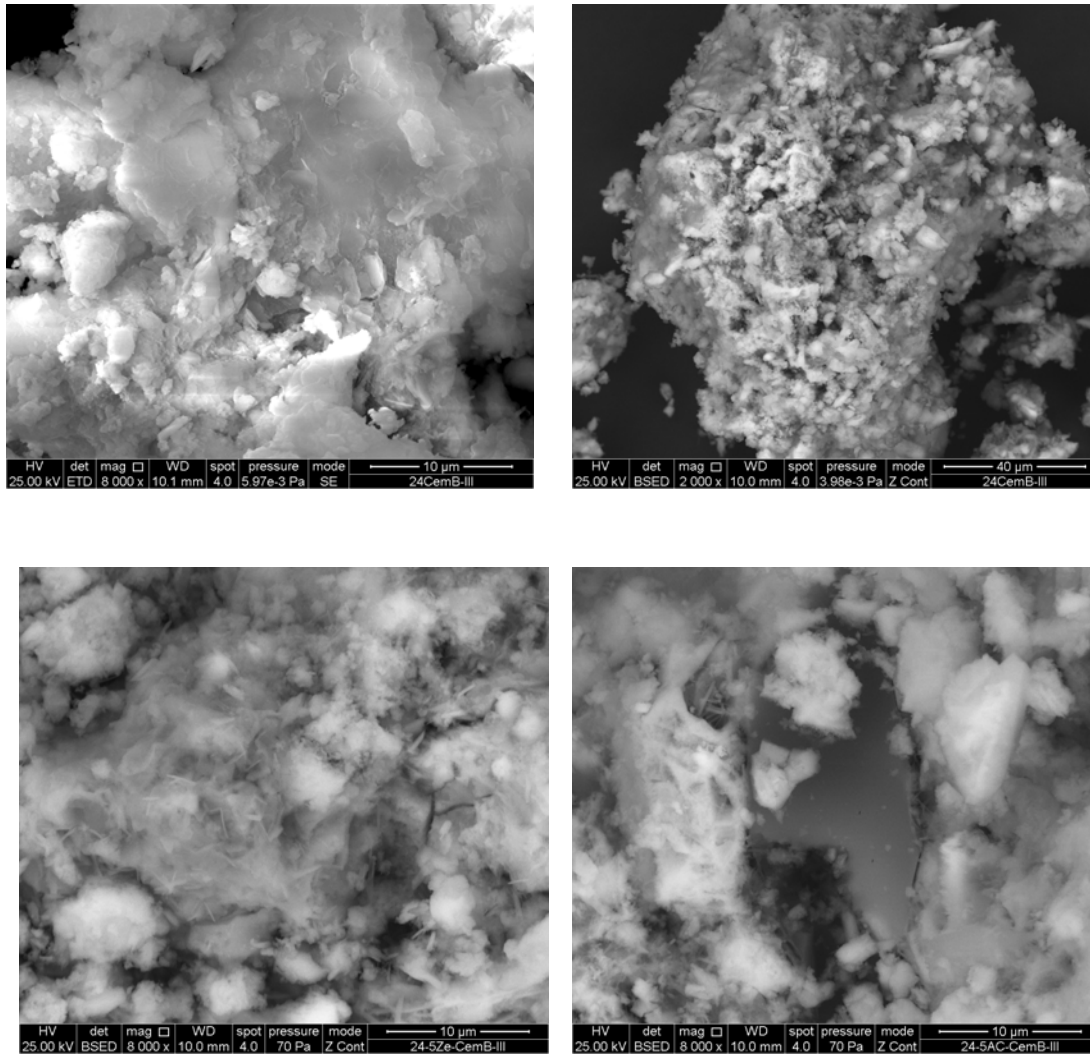
Asimismo, para conocer si la aportación de adsorbentes a la pasta de cemento interactúa químicamente creando nuevos compuestos, o afecta al desarrollo de las propias fases del cemento hidratado, se procedió al análisis de las muestras mediante la difracción de rayos X y análisis termogravimétrico. A modo de ejemplo en la Figura 3.12 se recogen los datos obtenidos para la serie fraguada 24 horas. Los difractogramas muestran el mismo perfil para todas las muestras, lo que confirma que se forman las mismas fases cristalinas durante la hidratación del cemento en presencia de un 5% de adsorbentes. De igual manera, los perfiles termogravimétricos muestran claramente que los composites cemento/adsorbente poseen los mismos picos de desorción atribuidos a

la pérdida de agua de las fases de hidratación y la descomposición de la portlandita. En el caso del composite cemento/CAC se observa además una pérdida de masa a temperaturas entre 600 y 850 °C, que se atribuye a la descomposición de los grupos funcionales del carbón activado (Figura 3.1). Para la serie obtenida mediante fraguado una semana se obtuvo la misma tendencia.



**Figura 3.12.** (A) Difractogramas de rayos X y (B) perfiles termogravimétricos de las muestras cemento/adsorbente preparadas tras 24 horas de fraguado. Los difractogramas se han desplazado para mayor claridad.

Al observar las muestras mediante microscopio electrónico de barrido (Figura 3.13), las que contenían carbón activado en su composición, mostraron pequeñas partículas con un alto contenido en carbono, por lo que se identificó como posibles partículas de carbón activado, y que se presentaban de forma que quedaban envueltas por las partículas del cemento, sin interactuar con este. En el caso de la zeolita no se pudieron identificar tan claramente partículas libres en la pasta de cemento.

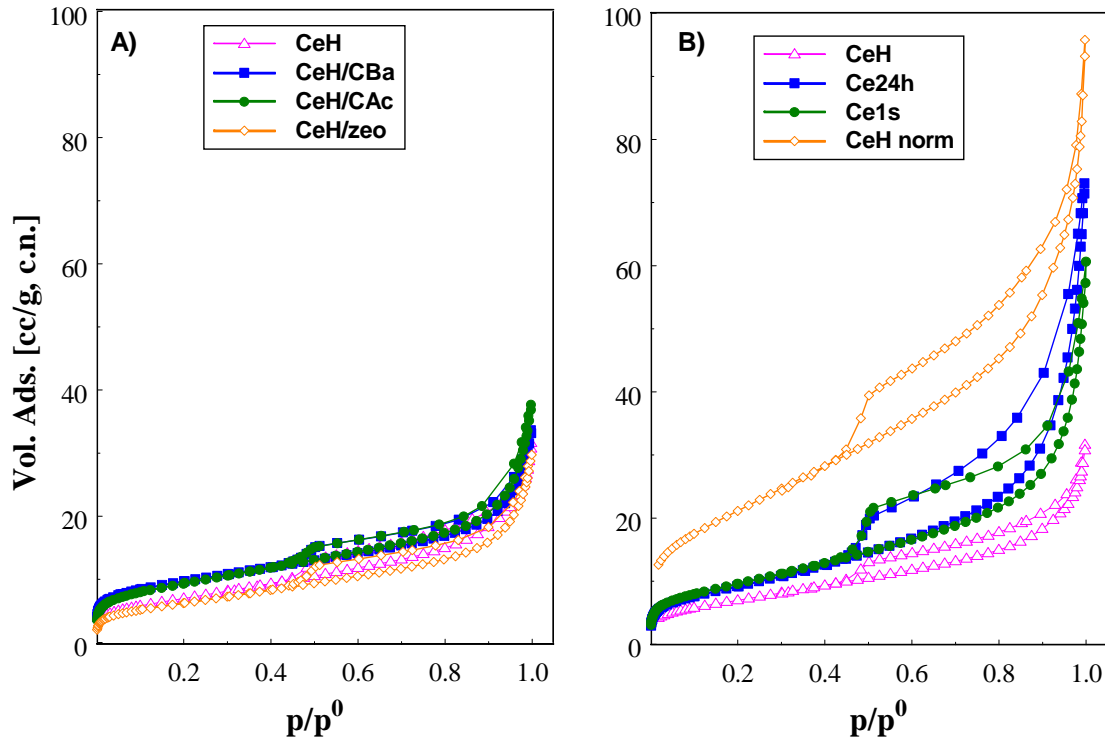


**Figura 3.13.** Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido del cemento (arriba) y los composites cemento/adsorbente empleando zeolita (abajo izquierda) y carbón activado (abajo derecha) como aditivos.

#### 3.1.4 CARACTERIZACIÓN DE HORMIGONES

Con objeto de comparar el procedimiento experimental llevado a cabo en nuestros laboratorios para la preparación de la pasta de cemento con el procedimiento normalizado [UNE 196-1], se realizó la caracterización de las muestras preparadas por Estabisol empleadas en los ensayos de compresión, y que incorporan arena como árido (proporción 450 g cemento Portland, 225 g de agua y 1350 g de arena) en la elaboración de la pasta de cemento y de las pastas cemento/adsorbente, para dar cierta cohesión.

La Figura 3.14 muestra las isothermas de adsorción de nitrógeno correspondientes a estas muestras; para facilitar su comparación con las muestras preparadas en nuestros laboratorios se han corregido los valores normalizando frente a la masa de cemento + adsorbente (eliminando así la contribución del árido).



**Figura 3.14.** (A) Isothermas de adsorción/desorción de  $N_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  de las muestras de hormigón preparadas en los laboratorios de Estabisol. (B) Comparación con los cementos fraguados preparados en el laboratorio normalizando frente a la masa de cemento + adsorbente.

En todos los casos el tipo de isoterma que se observa es el característico de cementos (tipo IIb), con el bucle de histéresis a presiones relativas por encima de 0.5, al igual que se obtuvo en las pastas de cemento preparadas en nuestros laboratorios. Nuevamente, la incorporación de los adsorbentes da lugar a un aumento del volumen de gas adsorbido, salvo en el caso de la zeolita.

Por otro lado, el volumen de gas adsorbido en los hormigones es inferior al de las pastas preparadas sin árido, como consecuencia de la adición de este material no poroso (Tabla 3.5). No obstante, la normalización de los datos frente a la cantidad de cemento + adsorbente muestra un mayor desarrollo textural en los hormigones, en comparación con las muestras de cemento y composites cemento/adsorbente preparadas en el laboratorio, lo cual podría atribuirse al mejor control de la humedad y temperatura en la

síntesis de los hormigones. Es interesante destacar que también se observó un mejor desarrollo de la cristalinidad de estas muestras, con picos más intensos y definidos (ver Figuras 3.12 y 3.15 para los composites cemento/adsorbente y los hormigones, respectivamente).

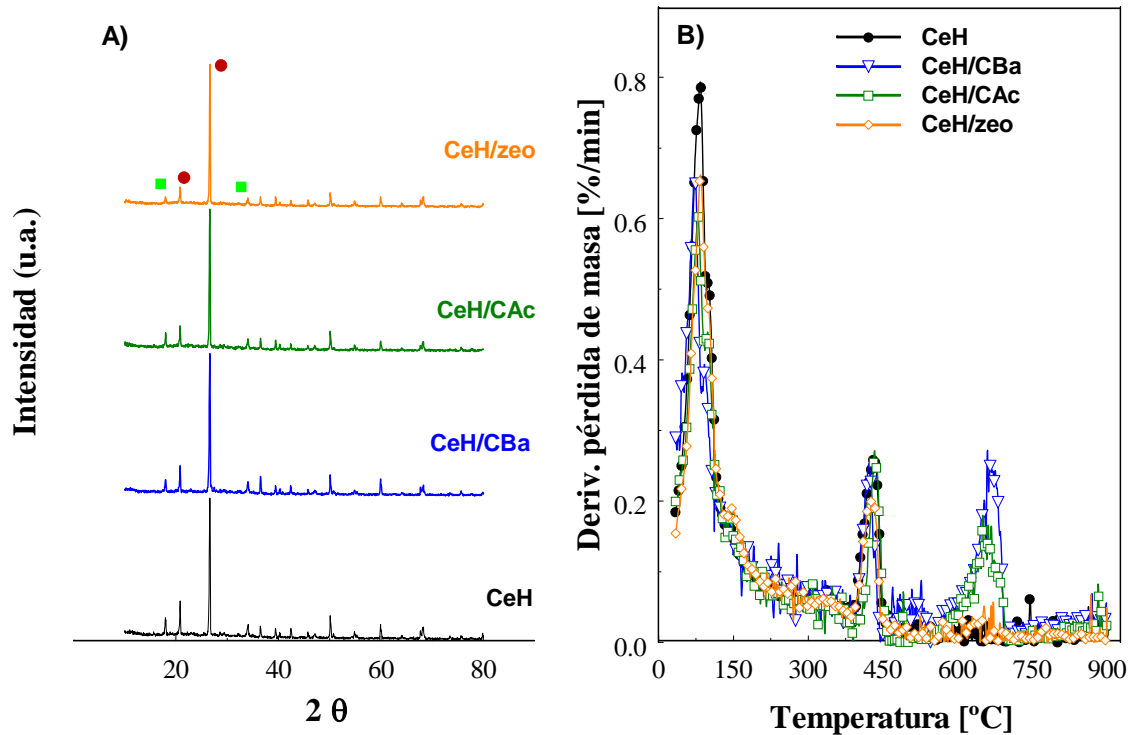
**Tabla 3.5.** Parámetros texturales de las muestras de hormigón preparadas en los laboratorios de Estabisol.

	$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{total\ poros}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{microporos}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{mesoporos}$ [cm <sup>3</sup> /g]
<b>CeH</b>	25	0.049	0.011	0.038
<b>CeH/CBa</b>	34	0.052	0.014	0.038
<b>CeH/CAc</b>	33	0.058	0.013	0.045
<b>CeH/zeo</b>	22	0.046	0.009	0.037

En el difractograma que presentan los cementos combinados con árido predomina la fase del cuarzo (SiO<sub>2</sub>), con su mayor intensidad para un ángulo de 26°, se identifica además portlandita con picos de menor intensidad. En la Figura 3.15 se muestran los perfiles para los casos en los que se usó cemento portland, y cemento con cada uno de los adsorbentes, nuevamente no se observan diferencias en las fases al igual que con las pastas de cemento. De igual manera, los perfiles termogravimétricos son similares a los de los composites preparados en los laboratorios del INCAR, observándose los picos de eliminación de agua de hidratación y de descomposición de la portlandita.

Además, para algunas de las muestras se observa un pérdida de masa adicional a temperaturas comprendidas entre 600 y 700 °C, que se identifica con la descomposición de productos de carbonatación [VILLAIN, 2007], ya que estas muestras no han sido protegidas del CO<sub>2</sub> atmosférico durante su elaboración. Estas muestras presentan además un mayor contenido en Portlandita, con valores oscilando entre el 38-44%, en comparación con el 35 % de media para las pastas preparadas sin árido en nuestros laboratorios.





**Figura 3.15.** (A) Difractogramas de rayos X y (B) perfiles termogravimétricos de las muestras de hormigón preparadas en los laboratorios de Estabisol. Los difractogramas se han desplazado verticalmente para mayor claridad. Los símbolos indican la asignación de los picos principales: círculo (sílice), cuadrado (portlandita).

## 3.2 ENSAYOS MECÁNICOS

### 3.2.1. TIEMPO INICIAL Y FINAL DE FRAGUADO Y ENSAYO DE CONSISTENCIA NORMAL

A la hora de preparar pastas de cemento con aditivos es necesario evaluar si la incorporación del aditivo modifica las necesidades de agua de la mezcla para llevar a cabo las reacciones de hidratación, así como las propiedades mecánicas finales del material resultante. Para ello se determinaron las cantidades de agua necesarias en cada una de las diferentes pastas de cemento para obtener una consistencia óptima, siguiendo el procedimiento experimental descrito en el capítulo 2. En la Tabla 3.6 se muestran los valores obtenidos, junto con los resultados del ensayo de tiempos de fraguado. Se puede observar como la relación de agua de pasta normal (A.P.N.) es ligeramente superior en todos los composites cemento/adsorbente, si bien este efecto es más acusado en los carbones activados que en la zeolita. Además, el carbón activado de naturaleza ácida es el que presenta mayor valor de APN, lo que indica que es necesario un mayor aporte de

agua en esta mezcla para llevar a cabo el fraguado hasta la consistencia normalizada. De cualquier manera este incremento no es demasiado negativo en ninguno de los casos.

**Tabla 3.6.** Parámetros del ensayo de determinación de tiempos de fraguado según norma UNE-EN 196-3, en las muestras de hormigón preparadas en los laboratorios de Estabisol.

	<b>CeH</b>	<b>CeH/CBa</b>	<b>CeH/CAc</b>	<b>CeH/zeo</b>
<b>Agua de Pasta Normal (% APN)</b>	29.6	33.6	36.0	31.2
<b>Penetración Sonda (mm)</b>	32	30	34	32
<b>Inicio Fraguado (min)</b>	160	180	430	170
<b>Final de fraguado (min)</b>	200	230	500	240

En cambio, si se aprecian diferencias muy significativas en los tiempos inicial y final de fraguado con respecto a la pasta de cemento sin aditivos. En el caso de los composites cemento/zeolita y cemento/CBa, se produce un incremento de apenas 20-40 min en el inicio y fin del fraguado, siendo esta variación no significativa con respecto al cemento. Esta misma tendencia se ha observado para otro tipo de inclusiones en cementos, como ferroaleaciones de subproductos industriales [FRÍAS, 2008].

En cambio, la pasta cemento/carbón activado ácido presentó un tiempo inicial de fraguado casi 3 veces superior al del cemento sin aditivos (Tabla 3.6). Esta diferencia de casi 5 horas indica que este carbón activado ejerce un efecto retardante en el fraguado. Este efecto se ha descrito también para otro tipo de aditivos tales como el yeso, y se emplean por ejemplo en climas de alta temperatura o para transportar el cemento largas distancias con objeto de disminuir la velocidad de endurecimiento de la pastas de cemento durante el fraguado.

Estos resultados contrastan con otros estudios de la literatura donde se empleó un 10 % de carbones activados procedentes de desechos industriales como aditivos de cemento Portland, obteniéndose pocas diferencias en cuanto al tiempo inicial de fraguado [FRÍAS, 2012]. No obstante, los autores no proporcionan información acerca de la porosidad o la química superficial de los carbones activados empleados, parámetros que parecen ser de gran importancia. De hecho, nuestros resultados indican una tendencia similar en el caso del carbón activado de naturaleza básica, siendo el adsorbente de carácter ácido el que muestra un comportamiento diferente.

Otras investigaciones basadas en el empleo de residuos de kaolinita activada como aditivo han descrito una disminución del tiempo inicial de fraguado del 24 % [VEGAS, 2006], en contraste con el aumento del 170, 12 y 6 % observado en este trabajo para CAc, CBa y zeo, respectivamente. Según Labahn et al., la tendencia de los cementos a presentar tiempos de fraguado más cortos, así como mayores resistencias tempranas y mayores velocidades de desprendimiento de calor a corto plazo, se puede relacionar como regla general con una mayor superficie disponible para reaccionar, y por tanto de la molienda del cemento [LABAHN, 1985]. En este caso, el aumento en el tiempo de fraguado se ha de relacionar con el elevado carácter hidrófilo del carbón activado CAc, que estaría actuando como reductor del agua (compitiendo por la captación del agua), y por tanto retrasando las reacciones de hidratación. Este efecto en cambio no se observa en la zeolita, adsorbente también de elevado carácter hidrófilo, lo que sugiere que la zeolita se encontraría saturada de agua y por tanto no compite en la reducción de agua durante el fraguado.

### 3.2.2. RESISTENCIA A COMPRESIÓN UNIAXIAL

Los ensayos de resistencia a compresión se llevaron a cabo por estudios de rotura de probetas con edades de 2, 7 y 28 días (Tabla 3.7). Las resistencias obtenidas para 2 y 7 días muestran una disminución de la resistencia del composite cemento/zeolita en comparación con el cemento sin aditivo, si bien los valores son similares en el ensayo a 28 días. En cambio, ambos carbones activados presentan valores notablemente superiores a todas las edades, siendo la tendencia más acusada en el caso de la rotura a 28 días. Con independencia del carácter ácido/base de los carbones activados, ambos composites cemento/carbón activado presentan una mejora substancial en la resistencia a compresión uniaxial de las probetas en comparación con el cemento sin aditivo.

Otras investigaciones, por el contrario, indicaron que la adición de carbones activados disminuyen la resistencia del cemento [FRÍAS, 2012]. Nuevamente, no se proporcionan detalles acerca de las características de los carbones activados utilizados en dicho estudio, por lo que es difícil establecer una comparación. Por otro lado, otros autores han empleado una zeolita cálcica como aditivo, obteniéndose en dicho estudio una mejora de las propiedades mecánicas del cemento (CEM III/A, 32,5 N) para una relación de agua/cemento de 0.45 [BALDINO, 2014]. En este caso, se ha empleado una relación agua/cemento de 0.5, por lo que la comparación no es viable.

Para poder establecer una relación entre las características de los adsorbentes y su efecto en las propiedades mecánicas, sería necesario emprender un estudio sistemático de numerosas variables tales como el efecto de relación agua/cemento, la proporción y la naturaleza del aditivo, etc. Asimismo sería necesario realizar los ensayos de compresión con la relación de APN necesaria para cada uno de los aditivos (Tabla 3.6), en lugar de fijar este parámetro en 0,5 para las mezclas.

**Tabla 3.7.** Resistencias a compresión (MPa) según norma UNE-EN 196-1, en las muestras de hormigón preparadas en los laboratorios de Estabisol.

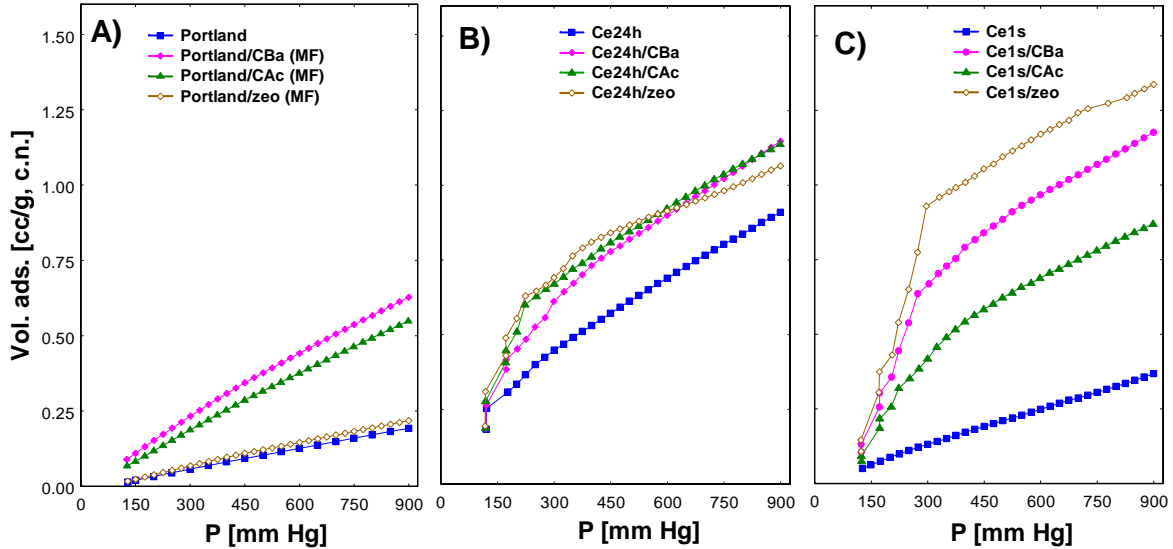
Edad de Rotura	CeH	CeH/CBa	CeH/CAC	CeH/zeo
2 días	38.7 ± 1.1	40.4 ± 1.2	41.0 ± 1.2	35.0 ± 0.6
7 días	48.6 ± 1.3	51.1 ± 0.6	54.5 ± 1.5	45.2 ± 0.8
28 días	55.2 ± 1.6	62.1 ± 1.2	61.9 ± 1.5	54.8 ± 0.1
28 días (repetición)	56.2 ± 1.0	62.8 ± 1.1	63.1 ± 1.1	56.0 ± 1.3

### 3.3. APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO

En las vías públicas existen numerosos agentes contaminantes cuyo control, o mejor eliminación, sería muy deseable. De entre esos contaminantes los óxidos de nitrógeno y el monóxido de carbono se encuentran entre los más destacables, por lo que uno de los objetivos de este trabajo es evaluar la capacidad de los composites cemento/adsorbente para eliminar gases contaminantes. Los ensayos preliminares de adsorción de monóxido de carbono con algunos de los materiales preparados se han realizado a 25 y 0 °C mediante isothermas de adsorción en el equilibrio (empleando tiempos de exposición muy largos, para asegurar el equilibrio de adsorción y presiones entre 100 y 900 Torr).

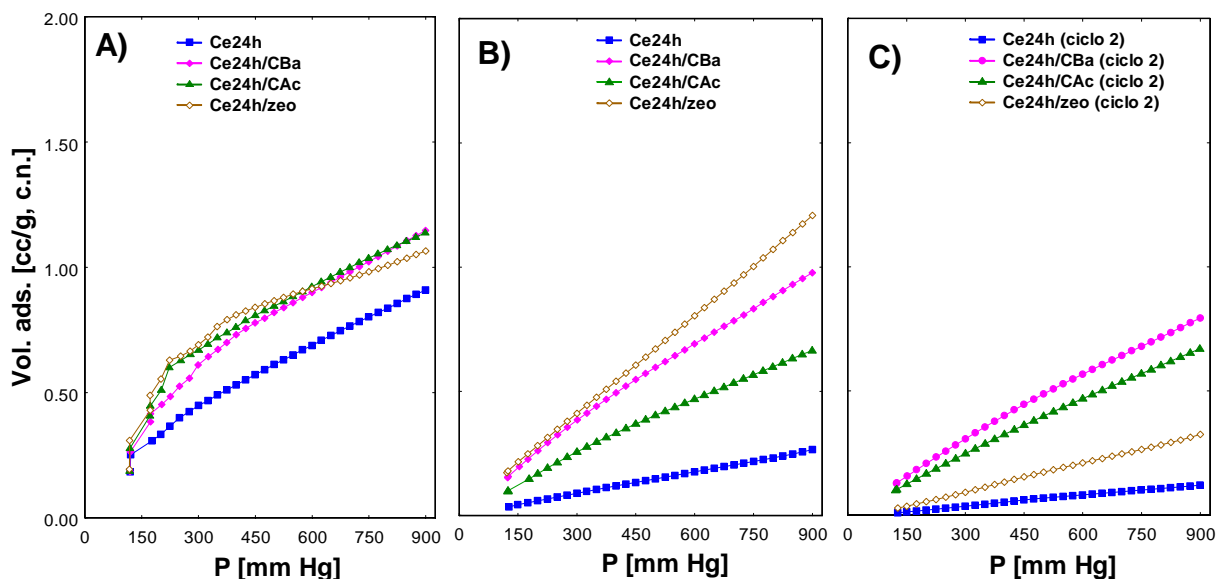
La figura 3.16 muestra las isothermas de adsorción de CO a 25 °C de los composites cemento/adsorbente en comparación con las muestras obtenidas por mezcla física (antes del fraguado). Se puede observar como la capacidad de adsorción de las muestras fraguada aumenta significativamente en todos los casos, como consecuencia del desarrollo textural del cemento. El efecto es menos pronunciado en las mezclas cemento/carbón activado (al igual que se observó en la adsorción de nitrógeno) puesto que la capacidad de adsorción de CO en las mezclas físicas no se ve mermada por las condiciones de desgasificación (ca. 40 °C) como en el caso de la zeolita. El fraguado del

cemento durante una semana no mejora la capacidad de adsorción de CO del cemento sin aditivo (Figura 3.16 C), lo que contrasta con el similar desarrollo textural de ambas muestras observado a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno (Figura 3.9).



**Figura 3.16.** Isothermas de adsorción de CO a 25 °C de los composites cemento/adsorbente obtenidos por (A) mezcla física antes del fraguado, (B) fraguado a 24 horas y (C) fraguado una semana.

Por otro lado, la capacidad de retención de CO de los composites fraguados una semana es substancialmente diferente, siendo el composite cemento/zeolita el que presenta mayor capacidad de adsorción y mayores diferencias con respecto a los composites cemento/carbón activado. Las isothermas de adsorción a 0 °C se muestran en la Figura 3.17 B. A diferencia de la tendencia obtenida a temperatura ambiente, se observan comportamientos distintos en función de la naturaleza del adsorbente. En primer lugar, las capacidades de adsorción de CO a 0 °C son inferiores o similares que las obtenidas a 25 °C con excepción del cemento sin aditivo y del composite cemento/CAc. Este comportamiento llama la atención al ser la adsorción un proceso endotérmico, y estar por tanto favorecida a temperaturas bajas. Este resultado sugiere que el mecanismo de retención de CO no discurre solamente a través de un proceso de adsorción física (endotérmico) sino que podría involucrar reacciones específicas entre el gas y el adsorbente (quimisorción), de manera análoga al mecanismo de interacción entre el dióxido de carbono y el cemento [THOMAS, 1996].



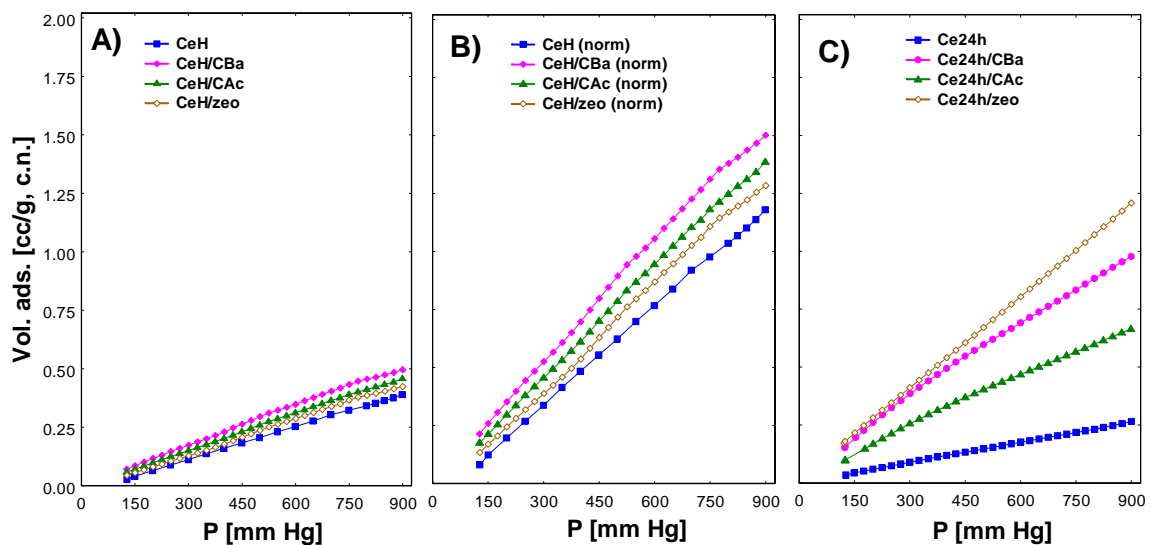
**Figura 3.17.** Isothermas de adsorción de CO a 25 y 0 °C de los composites cemento/adsorbente fraguadas 24 horas: (A) isothermas a 25 °C sobre muestras frescas; (B) isothermas a 0°C sobre muestras frescas; (C) isothermas a 0 °C sobre muestras expuestas a un ciclo de adsorción de CO seguido de desgasificación a 40 °C durante 17 h.

Para comprobar esta hipótesis se determinó la capacidad de adsorción de CO en muestras previamente expuestas al gas (en un segundo ciclo de adsorción previa desgasificación). De esta manera, si el proceso discurre a través de interacciones de tipo físico, la desgasificación entre dos medidas consecutivas debería eliminar el gas adsorbido obteniéndose así isothermas similares a las de las muestras de partida (no expuestas a CO). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.17 B y C, observándose claramente dos comportamientos diferentes; en todos los casos la capacidad de retención de monóxido de carbono es superior en las muestras frescas que en las muestras expuestas a un ciclo de adsorción/desgasificación, lo que indica una contribución de quimisorción en la retención de CO. Por otro lado, el efecto es mucho más acusado para la zeolita y el carbón activado básico, sugiriendo que en ambos casos la quimisorción de CO es el mecanismo dominante frente a la eliminación por fisisorción (proceso reversible).

Este comportamiento, en el caso de la zeolita, es similar al descrito para la retención de dióxido de carbono en zeolitas catiónicas, donde la interacción del gas con los cationes de la zeolita da lugar a complejos tipo carbonato gas-cación, con calores de adsorción elevados que no se eliminan fácilmente a temperaturas bajas [BUSCA, 2010; ZUKAL, 2011]. En la literatura también se han descrito interacciones CO-Ca<sup>2+</sup> para

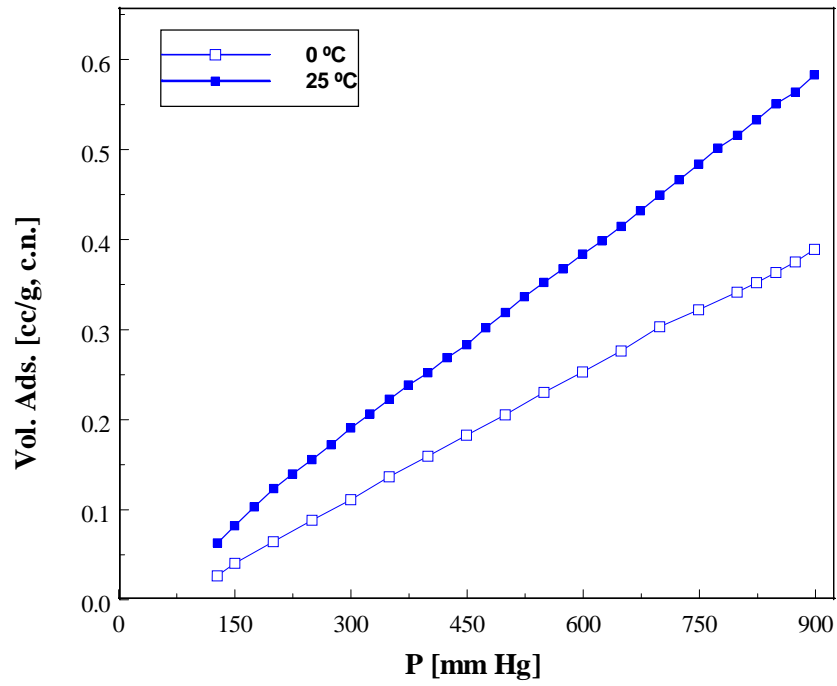
zeolitas catiónicas [KULPRATHIPANJA, 2010; XU, 2007], que confirman la formación de interacciones específicas con este gas.

Finalmente en la Figura 3.18 se muestran de manera comparativa las isothermas de adsorción de CO de los hormigones y de los composites cemento/adsorbente preparados en nuestro laboratorio. Los datos de los hormigones se representan también normalizados frente a la masa de cemento + adsorbente, eliminando así el efecto de dilución másica del árido (Figura 3.18 B). Se puede observar que la capacidad de adsorción de CO de los hormigones aumenta con respecto a los composites cemento/adsorbente, indicando la mayor accesibilidad del gas a la estructura porosa.



**Figura 3.18.** (A) Isothermas de adsorción de CO a 0 °C en las muestras de hormigón preparadas en los laboratorios de Estabisol; (B) normalizadas para eliminar la contribución del árido; (C) Isothermas de adsorción de CO a 0 °C en los composites cemento/adsorbente fraguados durante 24 horas.

Por otro lado, con la incorporación del árido todas las muestras se comportan de manera similar; si bien la mayor capacidad de adsorción se obtuvo para la muestra CeH/CBa, las diferencias no son tan acusadas como las de los composites cemento adsorbente (Figura 3.18 C). Por otro lado, es interesante destacar que la capacidad de retención de monóxido de carbono del hormigón se incrementó substancialmente a temperatura ambiente (Figura 3.19), siendo este efecto característico de procesos de quimisorción.



**Figura 3.19.** Isothermas de adsorció de CO a 0 y 25 °C en las muestras de hormigón preparadas en los laboratorios de Estabisol.



## **4. CONCLUSIONES**



En este Trabajo Fin de Master se muestran los resultados del estudio realizado sobre la preparación y caracterización de materiales compuestos basados en mezclas cemento/adsorbente, así como su empleo en la eliminación de gases contaminantes. Las principales **conclusiones** que se derivan de los resultados obtenidos se presentan a continuación:

- La caracterización textural de las pastas de cemento indicó que la desgasificación previa a temperaturas de hasta 120 °C no produce un colapso textural o estructural del cemento, observado mediante isotermas de adsorción de nitrógeno a -196 °C y difracción de rayos X al presentar todas las muestras analogía en sus resultados. Sin embargo, el estudio termogravimétrico mostró que cuando la desgasificación se lleva a cabo a temperaturas por encima de 40 °C se produce la descomposición de silicatos y monosulfatos hidratados presentes en la pasta del cemento, si bien esto no causa modificación en la estructura cristalina de las muestras.

- La caracterización textural de varias fracciones granulométricas indicó que para valores menores de 3 mm de diámetro en el cemento fraguado, la molienda del cemento fraguado no destruye su porosidad. Las isotermas realizadas con diferente granulometría muestran resultados similares y corroboran la forma de las isotermas de adsorción de nitrógeno (e.g. el bucle de histéresis) se debe a porosidad intraparticular y no a condensación entre partículas de pequeño tamaño.

- La adición de un 5 % de adsorbentes carbonosos en el cemento antes del fraguado evidencia un aumento de adsorción de nitrógeno en las mezclas físicas, y consecuentemente de su área superficial. Para la zeolita no se observa este efecto debido a la baja temperatura de desgasificación empleada y la gran afinidad de este material por el agua.

- La incorporación de los adsorbentes como aditivos no modifica la forma de las isotermas de adsorción de nitrógeno, si bien los composites presentan mayor desarrollo textural. De igual manera, en ningún caso se produce un cambio en la estructura cristalina del composite resultante, indicando que la presencia de los adsorbentes no influye de manera negativa en las reacciones de hidratación del clínker para dar lugar a la formación de las fases hidratadas y generación de porosidad.

- La adición de 5 % de adsorbente produce de manera generalizada un aumento en el tiempo de inicio de fraguado y en la demanda de agua de las mezclas (APN). Si bien

estos valores apenas son significativos para el carbón activado de naturaleza básica y la zeolita, en el caso del carbón activado ácido se produce un incremento del tiempo de inicio de fraguado de casi 5 horas, indicando que este material actúa como retardante del fraguado.

- Las resistencias a compresión muestran una mejora de los valores en los composites con aditivos de carbón activado, con independencia de las propiedades físico-químicas de éstos. En el caso de la zeolita se obtienen valores similares a los del hormigón usado como referencia.

- Los resultados de adsorción de monóxido de carbono a temperatura ambiente indican que aumenta la capacidad de adsorción del gas para todos los adsorbentes. En el caso de la zeolita, la eliminación discurre a través de un mecanismo de quimisorción (irreversible) debido a las interacciones específicas entre el gas y los cationes calcio de la zeolita. En el caso de los carbones activados, el proceso es una combinación de fisisorción y quimisorción, siendo parcialmente reversible.

## **5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**



- Airy GB, 1835. On the diffraction of an object glass with circular apertura. Trans. Cambridge Phil. Soc., 5, 283-290.
- Aligizaki KK, 2006. Pore structure of cement-based materials. Ed. Taylor & Francis, 1st Ed., ISBN 0-419-22800-4.
- Álvarez D, 2000. Aplicación de distintas técnicas de microscopía al estudio de sistemas particulados. Curso de Tecnología de partículas y análisis granulométrico, Instituto Nacional del Carbón, Oviedo.
- Ania CO, 2014. Surface chemistry of green carbons, en Green Carbon Materials: Advances and Applications. Eds. T.E. Rufford, J. Zhu y Hulicova-Jurkahova D, Chapter 1. Ed. PAN Stanford Publishing, 1-26. ISBN: 9789814411134.
- Ania CO, Cabal B, Parra JB, Pis JJ, 2007. Importance of hydrophobic character of activated carbons on the removal of naphthalene from aqueous phase. Adsorption Science and Technology, 25, 155-168.
- Baerlocher Ch, McCusker LB, Olson DH, 2007. Atlas of Zeolite framework types, 6th Ed. Elsevier, Amsterdam.
- Baldino N, Gabriele D, Lupi FR, Seta L, Zinno R, 2014. Rheological behaviour of fresh cement pastes: Influence of synthetic zeolites, limestone and silica fume. Cement and Concrete Research, 63, 38-45.
- Barret EP, Joyner LG, Halenda PP, 1951. The determination of pore volumen and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen Isotherms. J. Amer. Chem Soc. 73(1), 373-380.
- Biscoe J, Warren BE, 1942 An X-ray study of carbon black, J. Appl. Phys., 13, 364.
- Bragg WH, Bragg WL, 1913. The reflection of X-rays by crystals. Proc. R. Soc. Lond. A., 88, 428-438.
- Broekhoff JCP, 1969. Tesis doctoral. Universidad Tecnológica de Delft, Holanda.
- Brunauer S, Deming LS, Deming WE, Teller E, 1940. On the theory of the van der Waals adsorption of gases. Journal of American Chemical Society, 62, 1723-1732.
- Brunauer S, Emmett PH, Teller E, 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319.
- Busca G, 2010. Bases and Basic Materials in Chemical and Environmental Processes. Liquid Versus Solid Basicity. Chemical Reviews, 110 (4), 2217-2249.
- Cejka J, Corma A, Zones S, 2010. Zeolites and catalysis. Synthesis, reactions and applications. Ed. Wiley-CVH, Alemania, ISBN 978-3-527-32514-6.

- Cembureau, 2008. Informe: Construyendo el futuro con cemento y hormigón, editado por Cembureau. Protecting Health in Europe from Climate Change, 2008: <http://www.euro.who.int/document.e91865.pdf>
- Chen QY, Hills CD, Tyrer M, Slipper I, Shen HG, Brough A, 2007. Characterization of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 817-825.
- Clifton RA, 1987. Natural and synthetic zeolites. United States Department of the Interior, Bureau of Mines information circular, IC 9140.
- Dubinin MM, 1960. Investigation of the porous structure of solids by sorption methods. 5. The application of various methods in studies of the structure of intermediate and macropores of activated carbon. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 34, 2019-2029.
- EUPAVE, 2009. European Concrete Paving Association, Concrete roads: a Smart and sustainable choice, EUPAVE newsletter, nº 7, 30 septiembre, 2009. <http://www.eupave.eu/newsletter/newsletter7-30092009.xml?lang=en>
- Farage MCR, Sercombe J, Gallé C, 2003. Rehydratación and microstructure of cement paste after heating at temperatures up to 300°C. *Cement and Concrete Research*, 33, 1047-1056.
- Fitzer E, Köchling KH, Boehm HP, Marsh H, 195. Recommended terminology for the description of carbon as a solid, *Pure Applied Chemistry*, 67, 473.
- Frías M, Rodríguez C, 2008. Effect of incorporating ferroalloy industry wastes as complementary cementing materials on the properties of blended cement matrices. *Cement and Concrete Composites*, 30, 212-219.
- Frías M, Sánchez de Rojas MI, García R, Juan Valdés A, Medina C, 2012. Effect of activated coal mining wastes on the properties of blended cement. *Cement & Concrete Composites*, 34, 678-683.
- García Juenger MC, Jennings HM, 2001. The use of nitrogen adsorption to assess the microstructure of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 31, 883-892.
- Goñi S, Guerrero A, Puertas F, Hernández MS, Palacios M, Dolado JS, Zhu W, Howind T, 2011. Textural and mechanical characterization of C-S-H gels from hydration of synthetic T1-C3S & beta-C2S and their blends. *Materiales de Construcción*, 61, 169-183.
- Harmathy TZ, 1970. Thermal properties of concrete at elevated temperatures. *Journal of Materials*, JMLSA, 5 (1), 47-74.
- Hill JO, 1991. *For better Thermal Analysis and Calorimetry*”, 3rd Ed., ICTA.
- Horgnies M, Dubois-Brugger I, Gartner ME, 2012. NO<sub>x</sub> de-pollution by hardened concrete and the influence of activated charcoal additions. *Cement and Concrete Research*, 42, 1348-1355.



- Industria Cementera, 2014. Optimización de la producción del cemento mediante análisis inteligente. Último acceso 01 de Julio de 2014. <http://www.sick.com/es/es-es/home/solutions/industries/cement/Pages/cement.aspx>
- Jennings HM, Bullard JW, 2011. From electrons to infrastructure: Engineering concrete from the bottom up. *Cement and Concrete Research*, 41, 727-735.
- Knapen E, Cizer O, van Balen K, van Gemer D, 2009. Effect of free water removal from early-age hydrated cement pastes on thermal analysis, *Construction and Building Materials* 23, 3431–3438
- Krou NJ, Batonneau I, Belin T, Mignard S, Horgnies M, Dubois-Brugger I, 2013. Mechanisms of NO<sub>x</sub> entrapment into hydrated cement paste containing activated carbón – Influences of the temperatura and carbonation. *Cement and Concrete Research*, 53, 51-58.
- Kulprathipanja S, 2010. Zeolites in industrial separation and catalysis, Ed. Wiley-VCH, Great Britain, ISBN 978-3-527-32505-4.
- Labahn O, 1985. *Prontuario del cemento*, Ed. Editores Técnicos Asociados S.A., 5ª Ed., Barcelona, ISBN 84-7146-248-6.
- Ma H, Hou D, Lu Y, Li Z, 2014. Two-scale modeling of the capillary network in hydrated cement paste. *Construction and Building Materials*, 64, 11-21.
- Noh JS, Schwarz, JA, 1989. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid Interface Science*, 130, 157-164.
- Oficemen, 2014. Agrupación de Fabricantes de Cemento de España. Último acceso 10 de Julio de 2014. <https://www.oficemen.com>
- Ok YS, Yang JE, Zhang YS, Kim SJ, Chung DY, 2007. Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 91-96.
- Parra JB, de Sousa JC, Bansal RC, Pis JJ, Pajares JA, 1995. Characterization of activated carbons by BET equation. An alternative approach. *Adsorption Science & Technology*, 12, 51-66.
- Piasta J, Sawicz Z, Rudzinski L, 1984. Changes in the structure of hardened cement paste due to high temperature. *Matériaux et Constructions*, 7 (100), 291-296.
- Pompeu Correa P, 2010. Estudio Mediante Trazadores de la Disolución de Hidratos de Cemento Portland y sus Implicaciones en la Durabilidad e Impacto Ambiental de los Materiales de Construcción. Tesis Fin de Master (Ingeniería Ambiental), Escuela Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de Barcelona, Universidad Politénica de Cataluña.
- Radovic LR, Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J, 2000. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions”, *Chemistry and Physics of Carbon*, 27, Marcel Dekker, 227-405.
- Rodriguez-Reinoso F, Marsh H, 2006. *Activated Carbon*, first ed., Elsevier, Oxford.

- Rouquerol F, Rouquerol J, Sing KSW, Llewellyn P, Maurin G, 2014. Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications, Ed. Elsevier Ltd., ISBN 978-0-08-097035-6.
- Schumacher G, Juniper L, 2013. The coal handbook: Towards cleaner production: Coal utilisation. Woodhead Publishing Series in Energy, 2, 387-426, ISBN 978-1-78242-116-0.
- Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RS, Rouquerol J, Siemieniowska, T, 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure and Applied Chemistry, 57, 603-619.
- Skoog DA, Leary JJ, 1993. Análisis Instrumental. Ed. Mc-Graw Hill.
- Soin AV, Catalan LJJ, Kinrade SD, 2013. A combined QXRD/TG method to quantify the phase composition of hydrated Portland cements. Cement and Concrete Research, 48, 17-24.
- Taylor HFW, 1978. La química de los cementos, Ed. Urmo S.A., Bilbao, Vol. I y II. ISBN 84-314-0007-2.
- The New Encyclopaedia Britannica Inc., 2007 Edition Hardcover, 2007.
- Thomas JJ, Biernacki JJ, Bullard JW, Bishnoi S, Dolado JS, Scherer GW, Luttge A, 2011. Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development. Cement and Concrete Research, 41, 1257-1278.
- Thomas JJ, Hsieh H, Jennings HM, 1996. Effect of Carbonation on the Nitrogen BET Surface Area of Hardened Portland Cement Paste, Advn Cem Bas Mat, 3, 76-80.
- UNE EN 196-1:2005, Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.
- UNE EN 196-3:2005+A1: 2009, Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen.
- Vegas I, Frías M, Urreta J, San José JT, 2006. Obtención de una adición puzolánica a partir de la calcinación controlada de lodos de destintado de papel: estudio de prestaciones en matrices de cemento. Materiales de Construcción, 64 (283), 49-60.
- Velasco LF, Parra JB, Ania CO, 2010. Phenol adsorption and photo-oxidation on porous C/Ti composites, Adsorpt. Sci. Technol. 28, 726-739.
- Villain G, Thiery M, Platret G, 2007. Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. Cement and Concrete Research, 37, 1182-1192.
- Walker PL, Shyam J, Verma K, Rivera-Utrilla J, Davis A, 1988. Densities, porosities and surface areas of coal macerals as measured by their interaction with gases, vapours and liquids. Fuel, 67, 1615-1623.

- Winter NB, 2012. Understanding Cement, Ed. WHD Microanalysis Consultants Ltd, Woodbridge, ISBN 978-0-9571045-2-5.
- Xu R, Pang W, Yu J, Hou Q, Chen J, 2007. Chemistry of zeolites and related porous materials. Synthesis and structure, Ed. Wiley, China, ISBN 978-0-740-82233-3(HB).
- Zukal A, Arean CO, Delgado MR, Nachtigall P, Pulido A, Mayerova J, Cejka J, 2011. Combined Volumetric, Infrared Spectroscopic and Theoretical Investigation of Co (2) Adsorption on Na-A Zeolite. Microporous and Mesoporous Materials, 146 (1-3), 97-105.

