



ADITIVOS Y ADICIONES PARA LA MEJORA DE MORTEROS DE CAL

Alvarez, J.I., Pérez-Nicolás, M., Navarro, I., Duran, A., Sirera, R., Fernández, J.M.

Departamento de Química, Grupo MIMED

UNIVERSIDAD DE NAVARRA

Lisboa, 24 de mayo de 2016

Introducción

Ventajas asociadas al empleo de morteros de cal

- ❑ La cantidad de sales solubles aportada por el mortero de cal es mucho menor que la del cemento Portland.
- ❑ Los morteros de cal son más compatibles con los métodos de edificación y materiales antiguos desde diversos puntos de vista: químico, estructural y mecánico.
- ❑ Más flexibilidad bajo determinadas condiciones mecánicas, aspecto esencial para los movimientos de las fábricas de mampostería.
- ❑ Los morteros de cal son capaces de mantener durante más tiempo la estabilidad estructural de un edificio, pues en el caso de que se originen fracturas en el mortero, éstas pueden subsanarse mediante un proceso de auto-sellado (relacionado con ciclos de disolución/reprecipitación de la calcita).



Problemas asociados al empleo de morteros de cal

- ❑ relativamente bajas resistencias para ciertas aplicaciones estructurales
- ❑ alta sensibilidad a los procesos de deterioro debidos a la baja cohesión interna y alta porosidad
- ❑ elevada capacidad de retención de agua, y pequeña resistencia a heladas y a la cristalización de sales
- ❑ largos tiempos de fraguado en el caso de cales aéreas

Introducción



Introducción



La incorporación de aditivos (agentes químicos) y/o adiciones minerales puzolánicas (también llamadas materiales cementicios suplementarios, del inglés Supplementary Cementitious Materials, SCMs) podría ser muy eficaz para subsanar, parcial o totalmente, algunos de estos problemas.

Introducción

Aditivos:

- compuestos químicos
- industria del cemento
- pequeñas cantidades (su proporción no puede ser superior al 5% en masa del contenido de conglomerante)
- aportar a las propiedades del mortero determinadas modificaciones adicionales (funciones secundarias)

Adiciones minerales:

- porcentajes generalmente más altos que los aditivos
- modificación de la mezcla, sea física, química o fisicoquímica
- materiales de relleno o reciclados, adiciones minerales, adiciones con actividad puzolánica (en ese caso SCMs), etc.

Introducción

En la química del cemento se utilizan **aditivos** hidrofugantes, reductores de agua y superplastificantes, retenedores de agua, aireantes, aceleradores de fraguado y retardadores, por ejemplo.

Entre las **adiciones minerales** más frecuentes se encuentran el humo de sílice, cenizas de cáscara de arroz, cenizas volantes, escorias metalúrgicas, tobas volcánicas, arcillas calcinadas, nanosílice, microsílice, etc.

Objetivos

1. Estudiar el comportamiento de diferentes agentes **superplastificantes**: éteres de policarboxilato, condensado de sulfonato de naftaleno y lignosulfonato, con y sin adiciones puzolánicas (metacaolín y nanosílice).

Mejoras esperadas:

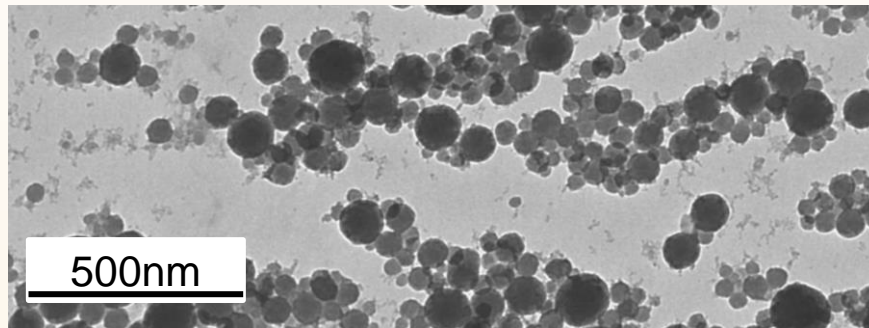
- Compactación
- reducción porosidad
- reducción del agua de amasado
- incremento resistencias
- acortamiento tiempos fraguado
- facilidad para la inyección (grouts)
- durabilidad

Objetivo 1

- **Materias primas:** Cal aérea (CL90) + árido calizo (1:3, peso:peso)
- **Adiciones puzolánicas:** Nanosílice o Metacaolín (6, 10 y 20% en relación al peso de cal)
- **Superplastificantes** (0.5 and 1% en relación al peso de cal):
 - **dos éteres de policarboxilato de diferente peso molecular (PCE1 and PCE2)**
 - **un polímero de sulfonato de condensados de naftaleno (PNS) polymer**
 - **lignosulfonato (LS)**

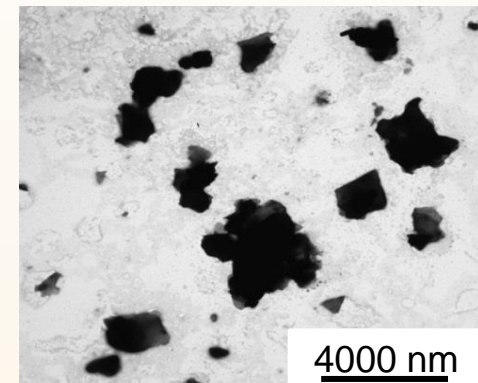
Las micrografías de TEM micrographs muestran la diferente forma y tamaño de partícula de las adiciones puzolánicas

Forma esférica, 500 m²/g



Nanosílice

aglomerados poliédricos, 20 m²/g



Metacaolín

La caracterización de las moléculas de superplastificantes es muy importante, y se utilizaron diversas técnicas: SEC, FTIR-ATR, MALDI-TOFF, densidad de carga aniónica, titulación ácido-base y análisis elemental.



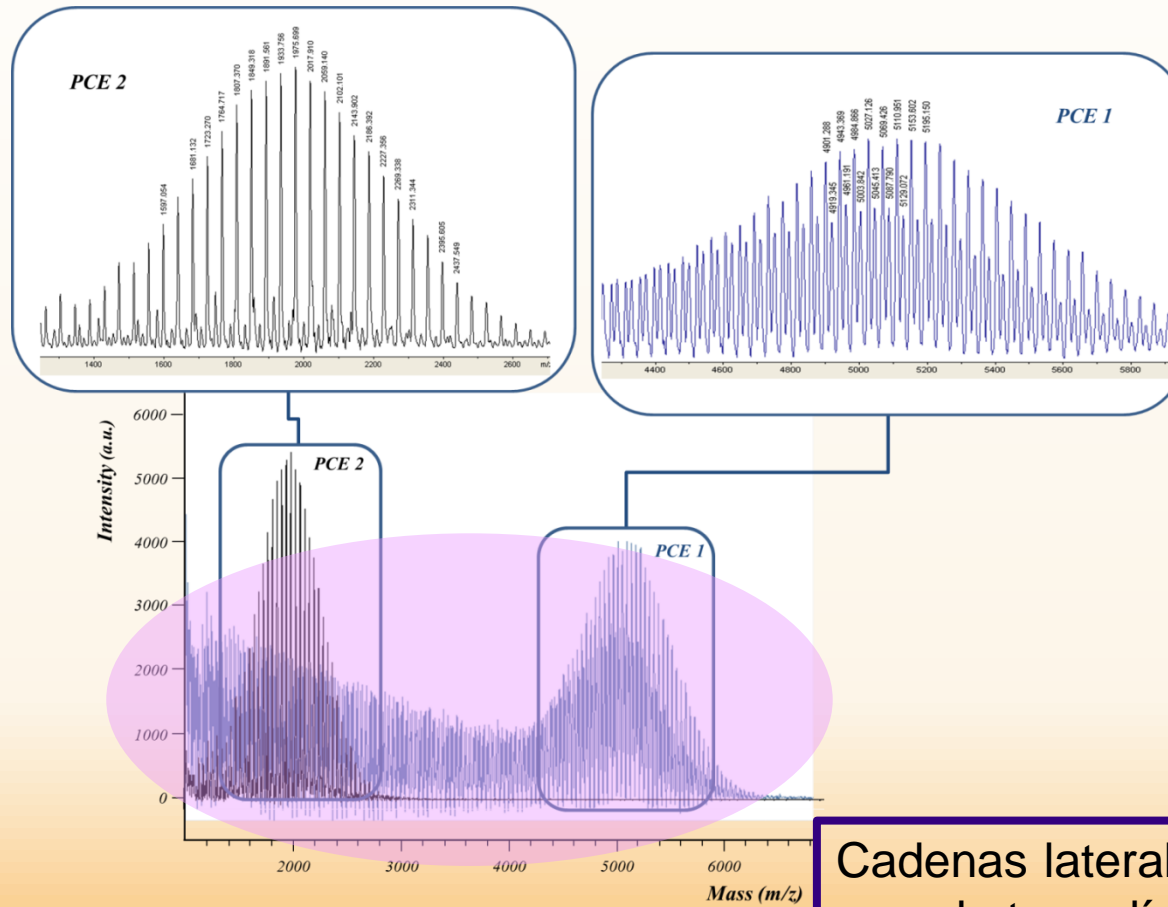
Objetivo 1

Resultados: Parte 1

***Elucidación de la arquitectura molecular de los
superplastificantes***

Resultados: elucidación arquitectura molecular SPs

Resultados de MALDI-TOFF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight) analysis



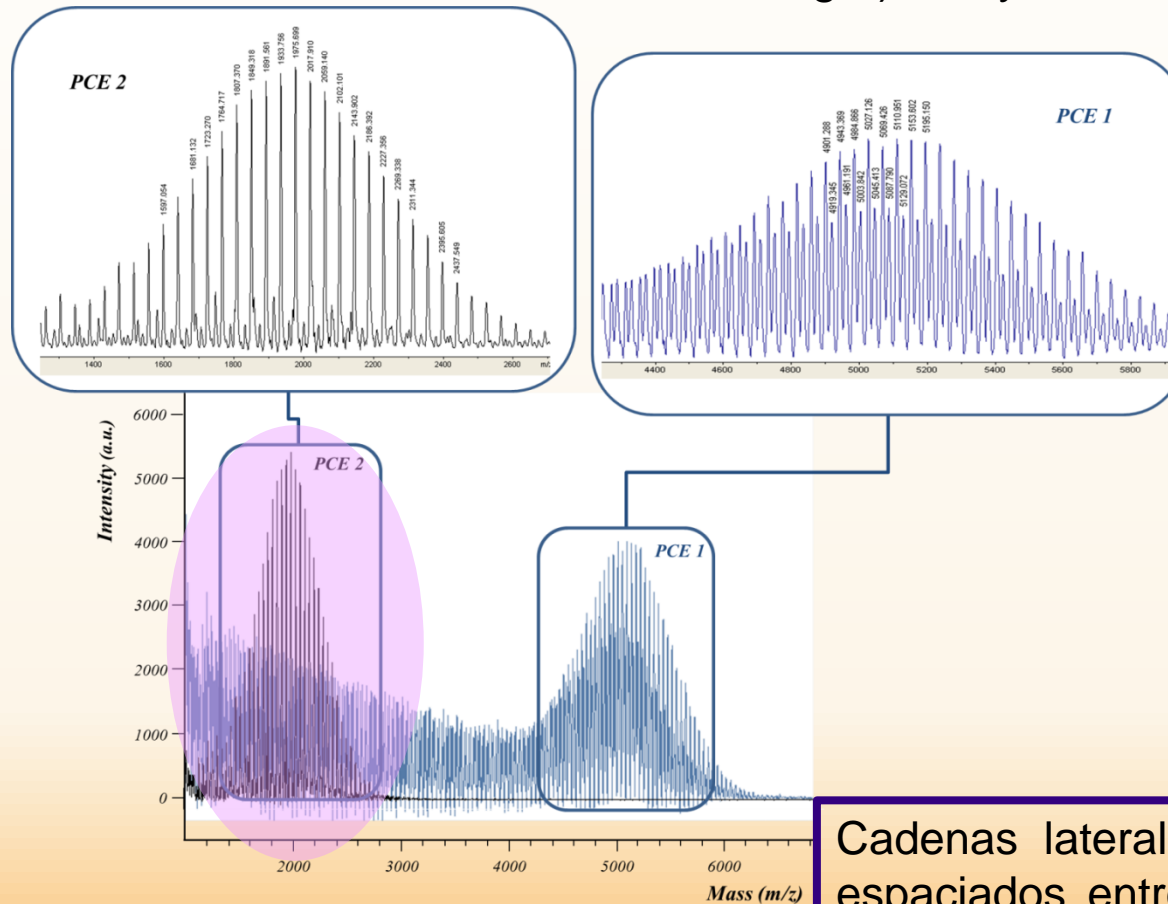
Para PCE1:

- Amplio rango de señales en función de la relación carga/masa – m/z –
- Posición de la señal más intensa de entre las registradas

Cadenas laterales más largas y mayor Mw que el otro polímero PCE2

Resultados: elucidación arquitectura molecular SPs

Resultados de MALDI-TOFF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight) analysis



Para PCE2:

- distribución de las señales m/z más estrecha
- relación m/z más baja en la señal más intensa



Cadenas laterales más cortas con idéntico espaciado entre los picos de oligómeros y menor Mw.

Resultados: elucidación arquitectura molecular SPs

Para PCE1:

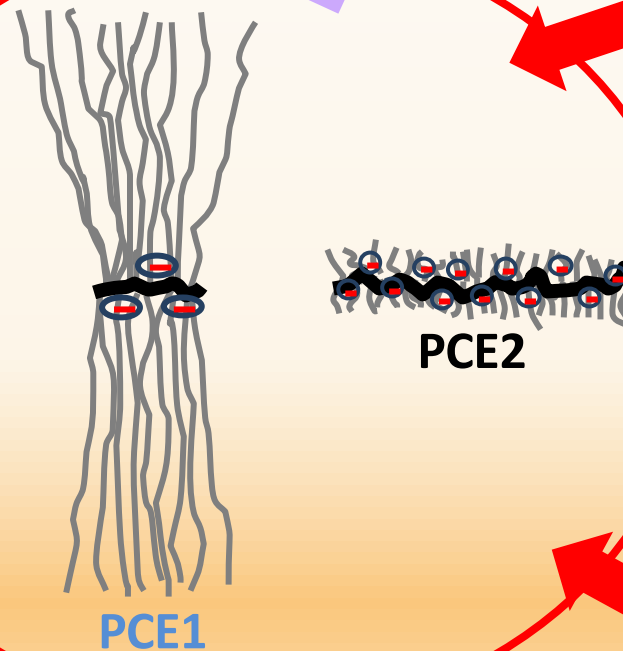
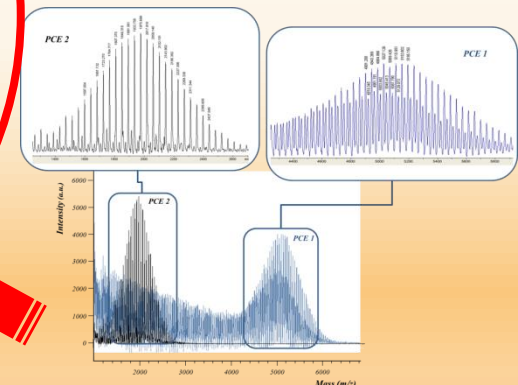
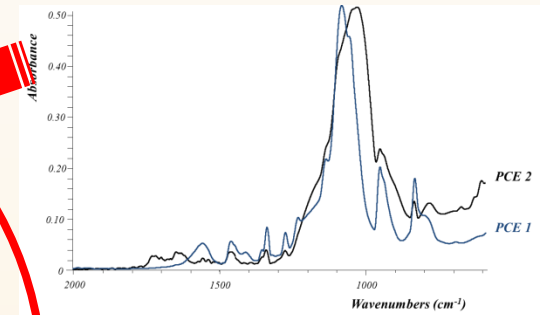
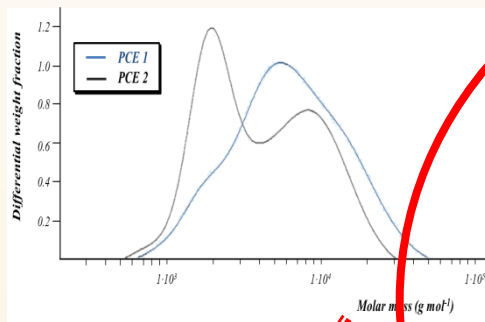
- Baja densidad de carga aniónica
- Mayor Mw
- Cadenas laterales más largas

Para PCE2:

- Alta densidad de carga aniónica
- Menor Mw
- Cadenas laterales cortas

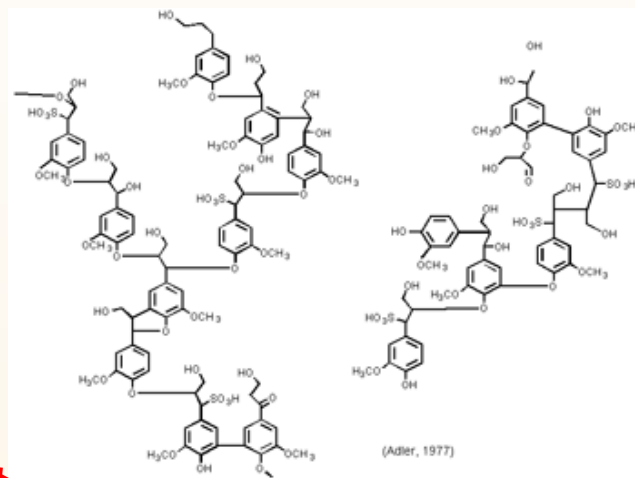
Corto esqueleto central, estimado por la baja cantidad de grupos COO⁻

Eje central más largo (mayor cantidad de grupos COO⁻)

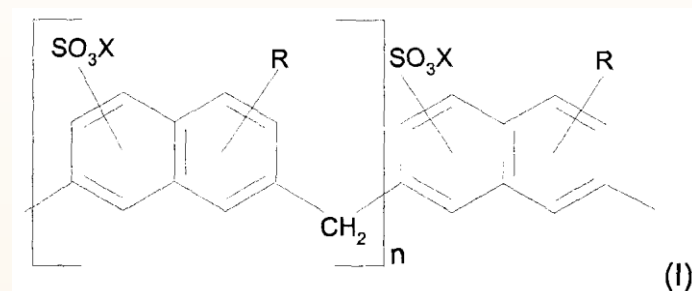


Resultados: elucidación arquitectura molecular SPs

LIGNOSULFONATO



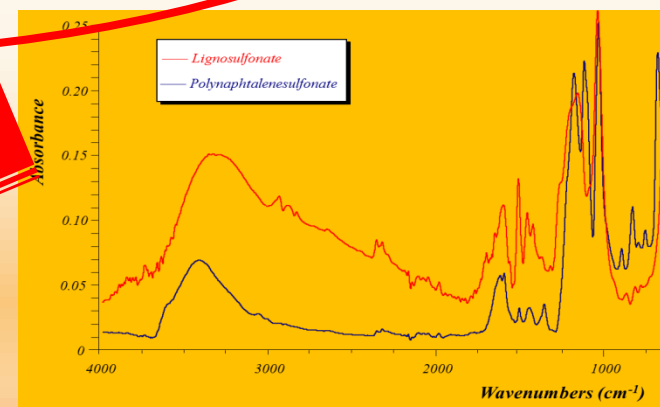
SULFONATO DE POLINAFTALENO



SEC: Mw

TITULACIÓN ACIDO-BASE:

- PNS 2.44 meq de carga aniónica/g de polímero
- LS 1.04 meq de carga aniónica/g de polímero





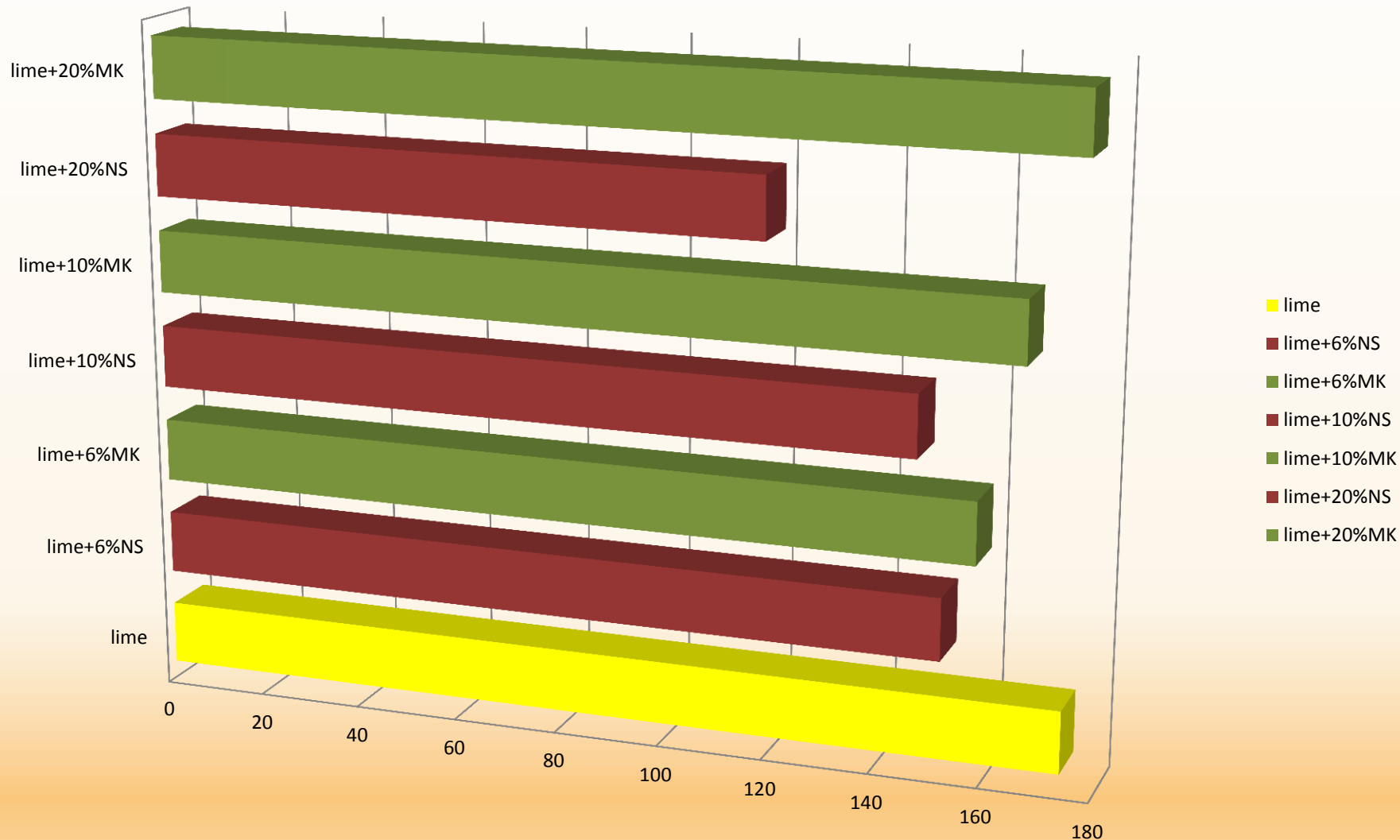
Objetivo 1

Resultados: Parte 2

Propiedades en estado fresco de las muestras de pastas y morteros de cal aérea con SPs

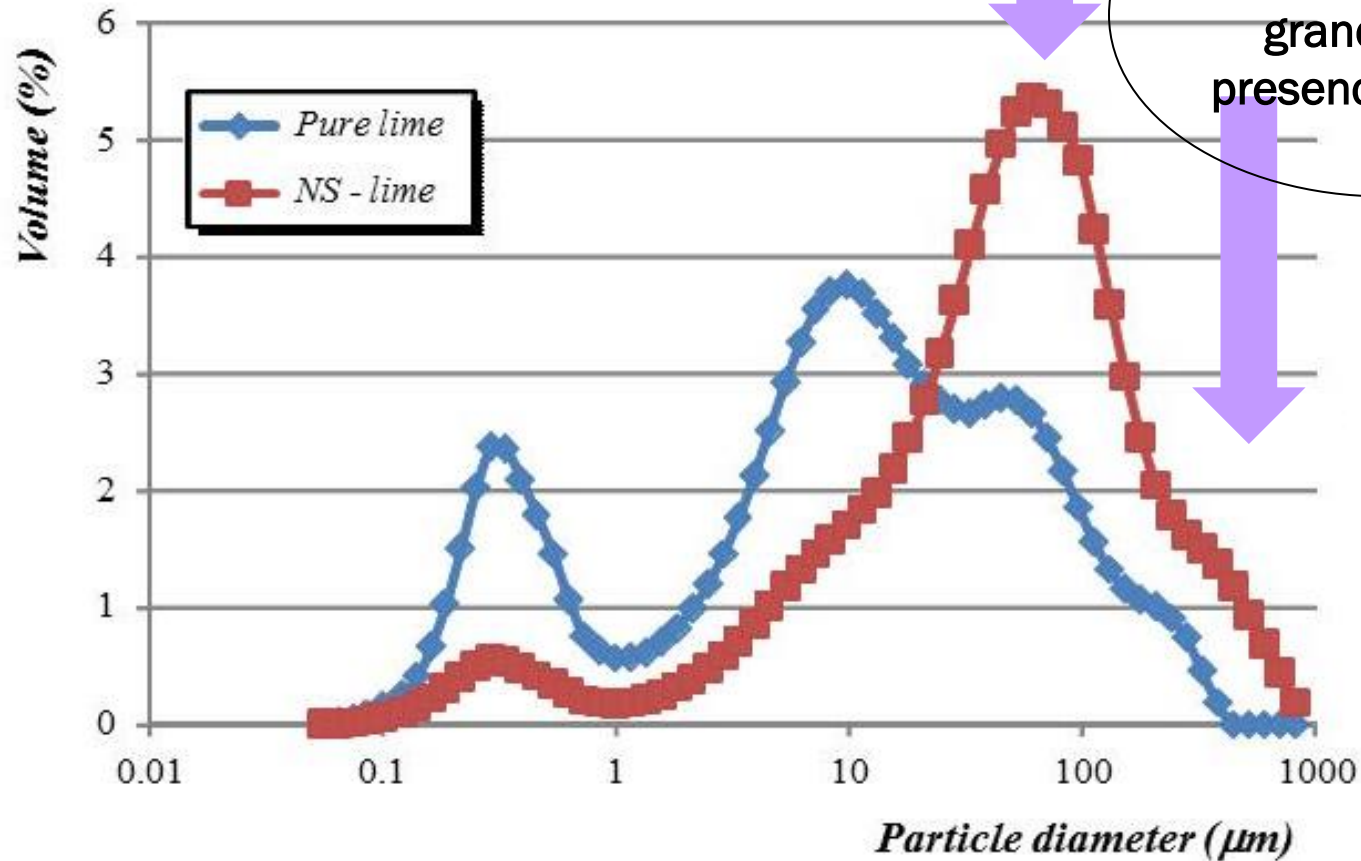
Resultados: propiedades en fresco

Ecurrimiento de muestras de morteros con adiciones minerales



Resultados: propiedades en fresco

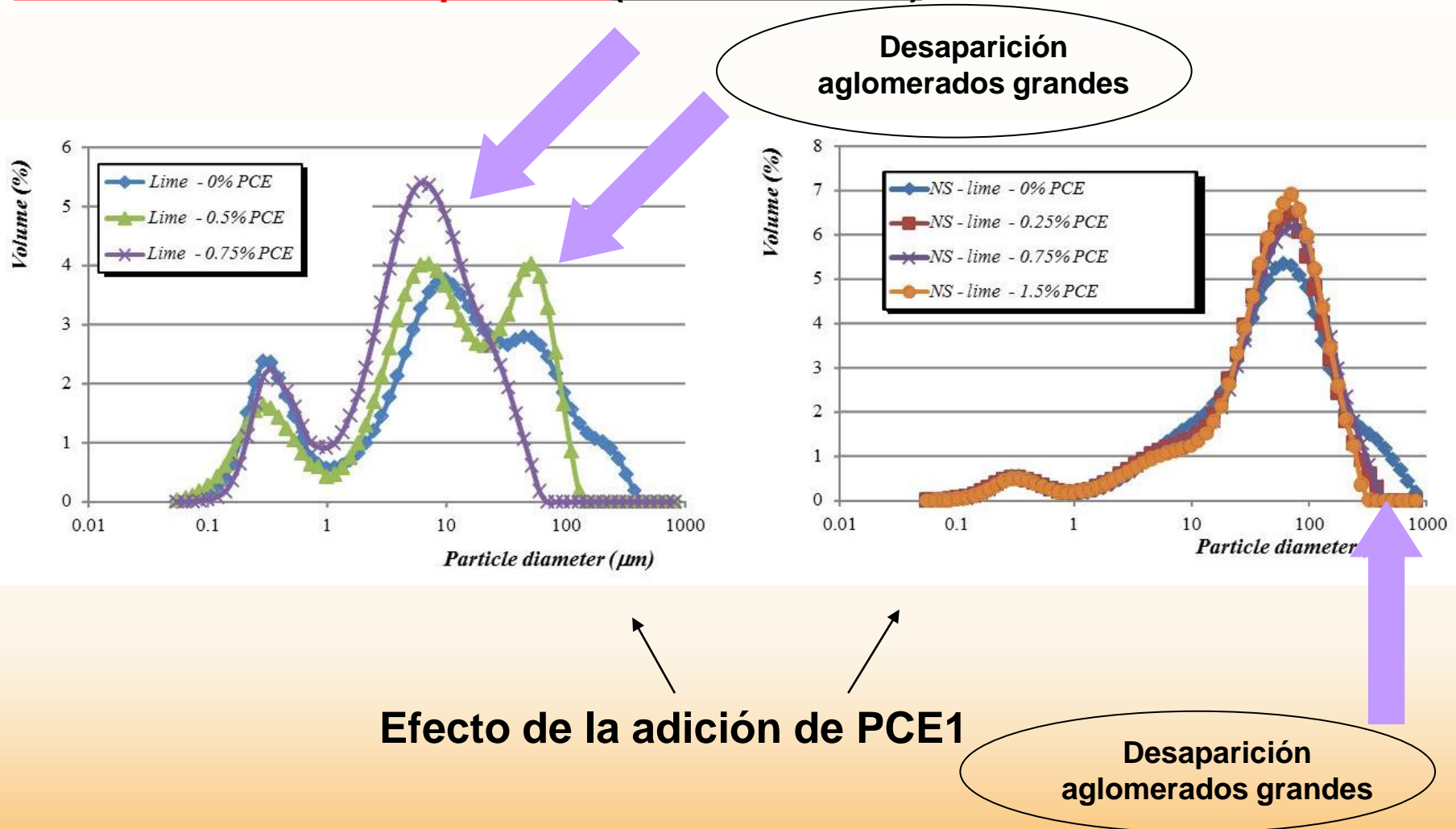
Medidas de tamaño de partícula (difracción laser)



Formación de
aglomerados
grandes en
presencia de NS

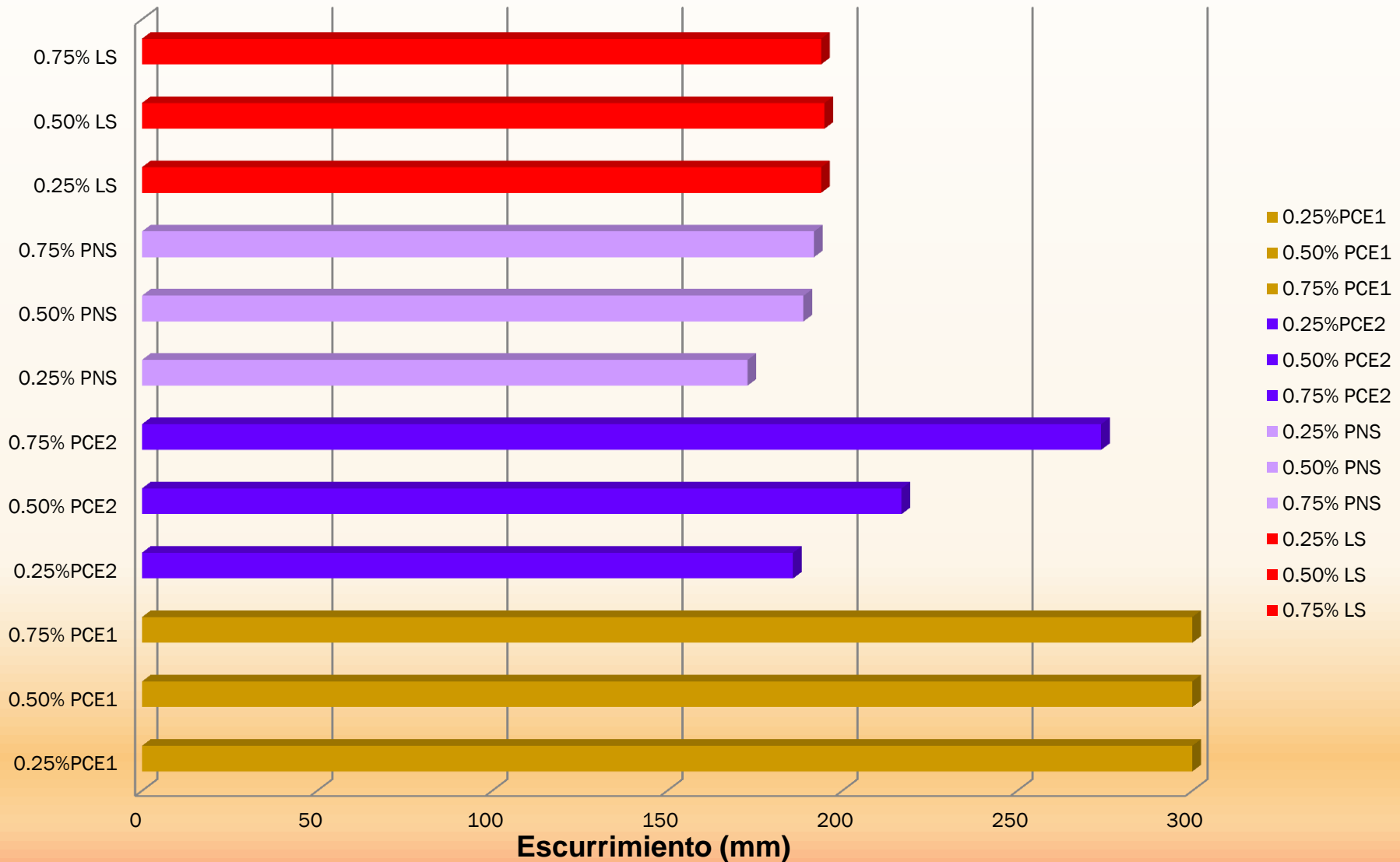
Resultados: propiedades en fresco

Medidas de tamaño de partícula (difracción laser)



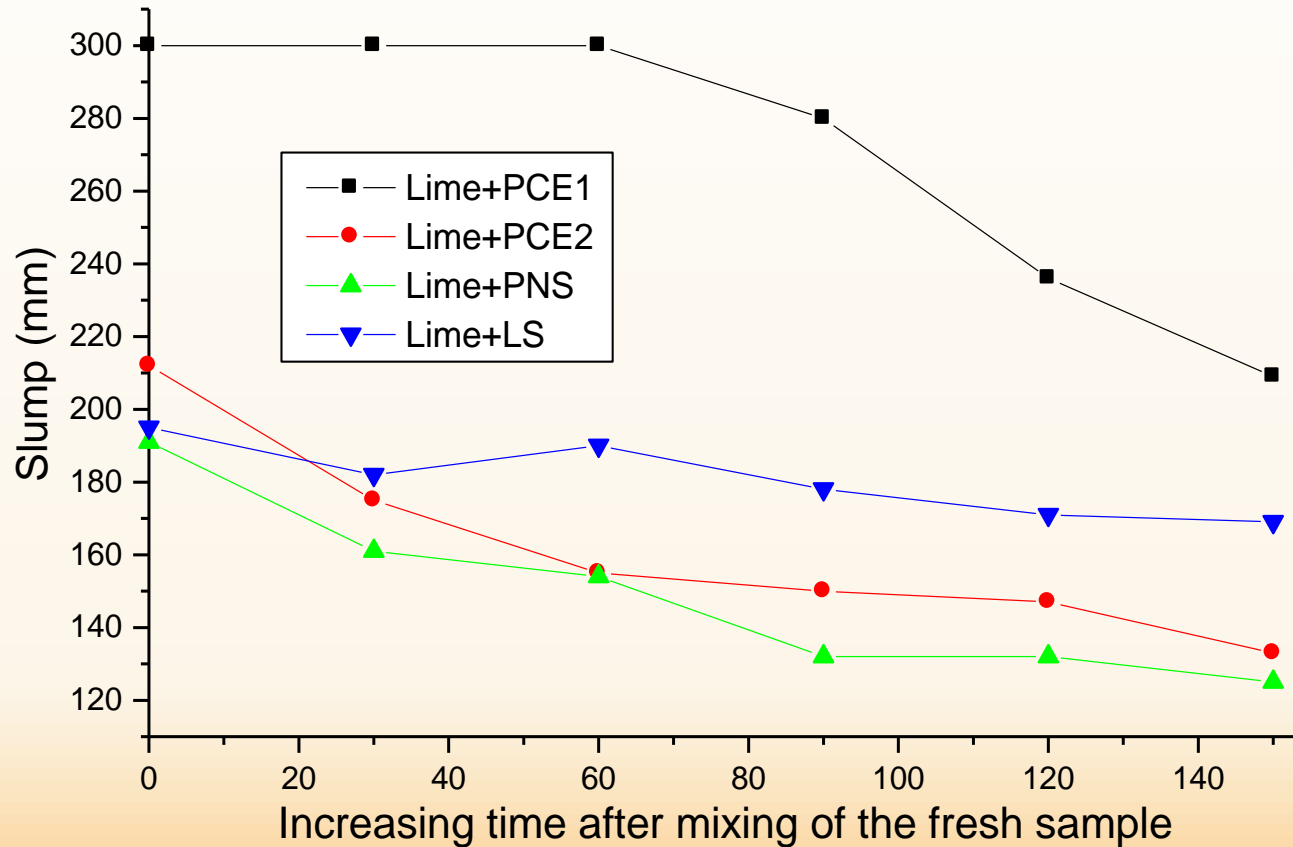
Resultados: propiedades en fresco

Escurecimiento en morteros de cal aérea



Resultados: propiedades en fresco

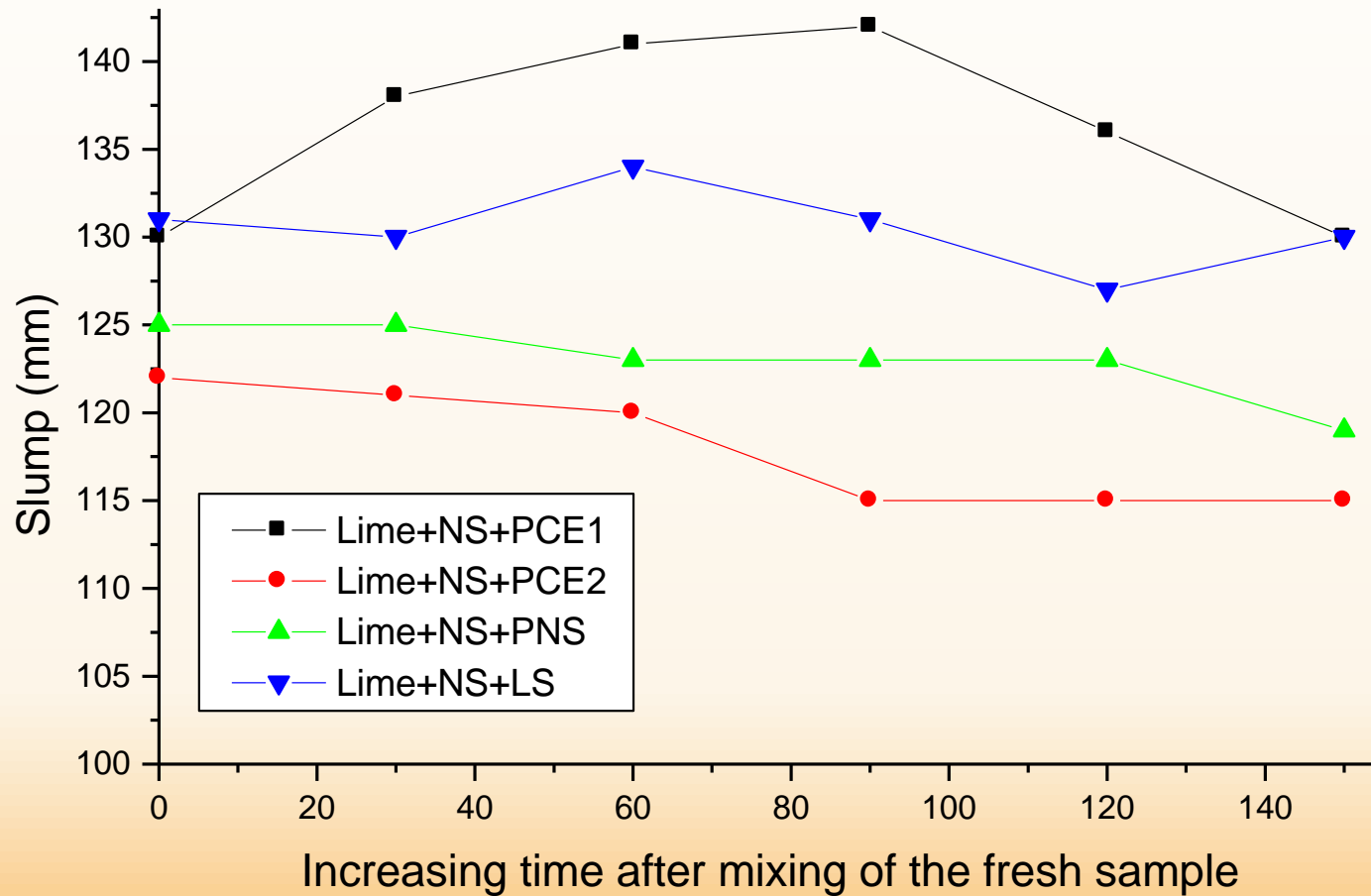
Pérdida de escurrimiento a lo largo del tiempo: pastas de cal aérea



PCE1 y LS mostraron la mejor retención de fluidez

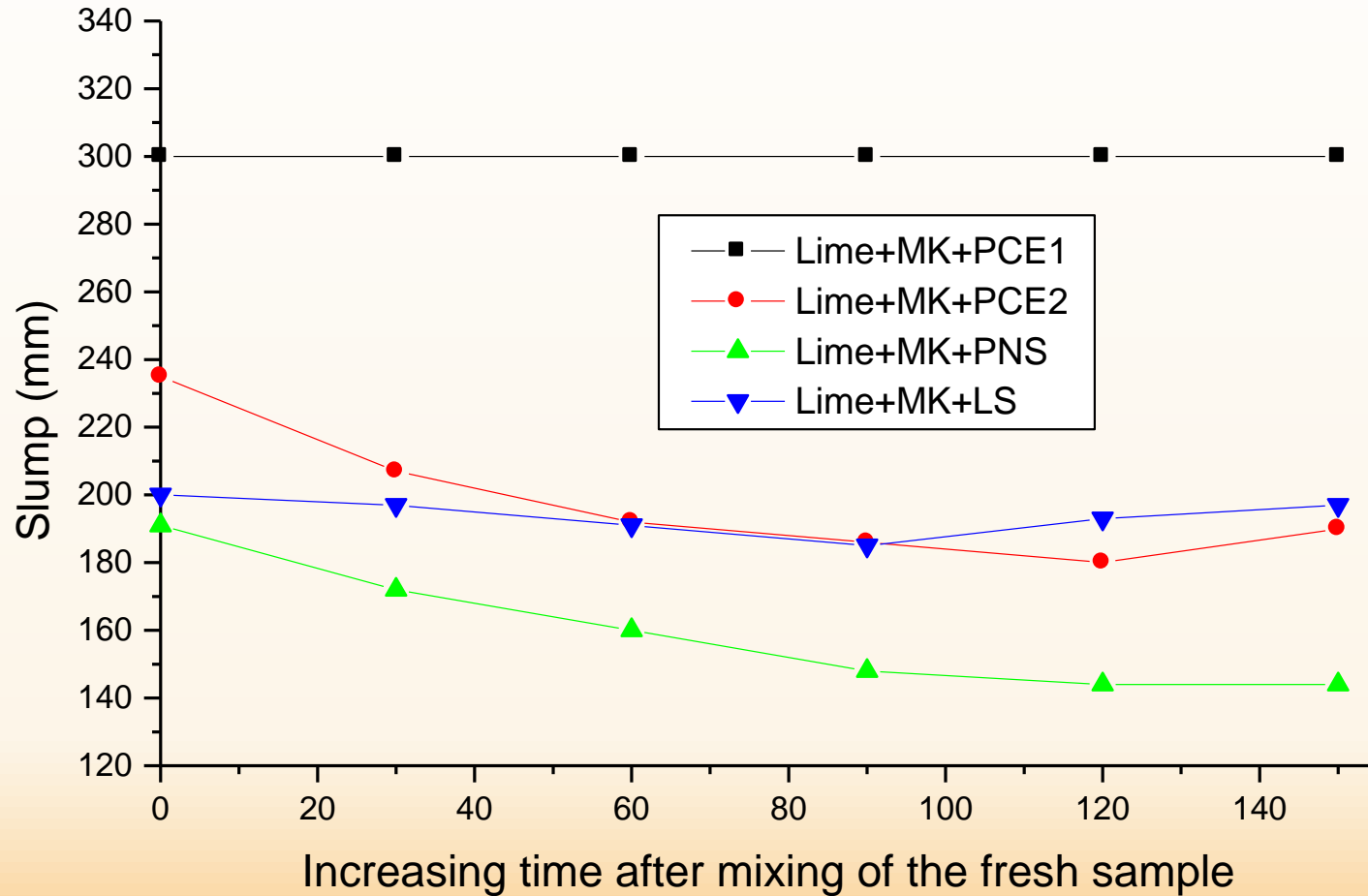
Resultados: propiedades en fresco

Pérdida de escurrimiento a lo largo del tiempo: pastas de cal aérea con NS



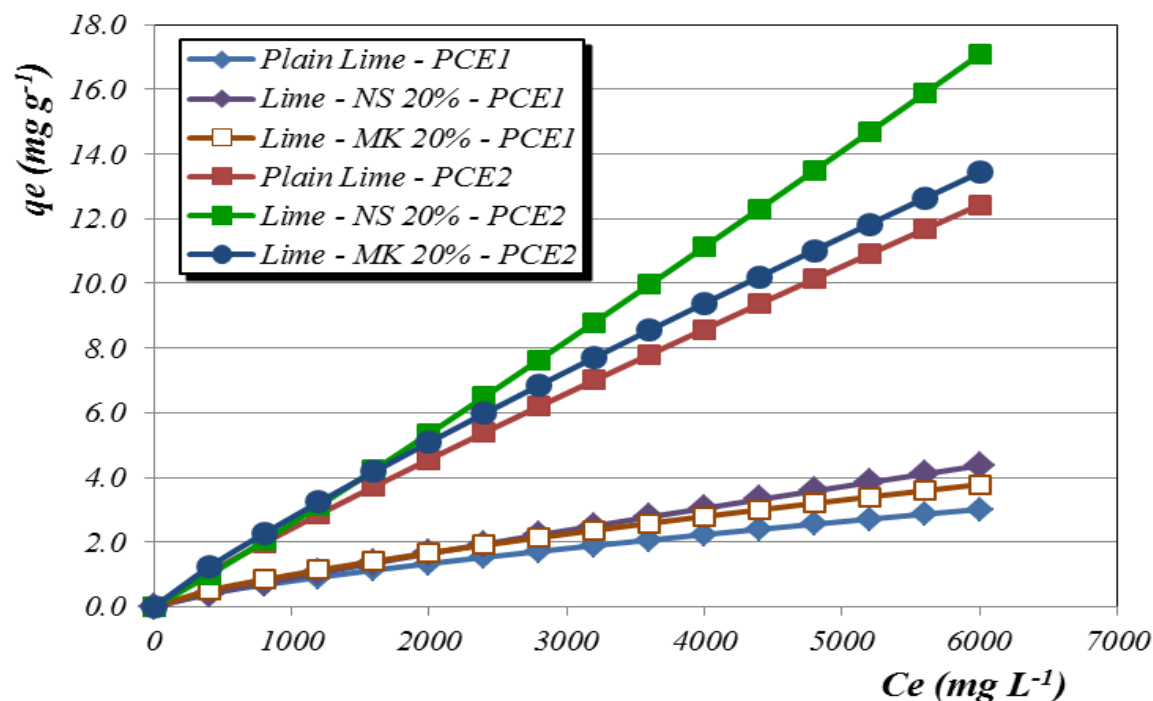
Resultados: propiedades en fresco

Pérdida de escurrimiento a lo largo del tiempo: pastas de cal aérea con MK



Resultados: propiedades en fresco

Isotermas de adsorción de **PCEs** sobre pastas de cal, cal+NS y cal+MK (20% adición puzolánica) ajustadas de acuerdo al modelo de Freundlich.



- PCE2 se adsorbió de 3 a 4 veces más en comparación con PCE1, en muestras de sólo cal.
- Alto consumo de policarboxilatos en presencia de aditivos puzolánicos: alta superficie específica (500 m² g⁻¹ NS).

Resultados: propiedades en fresco

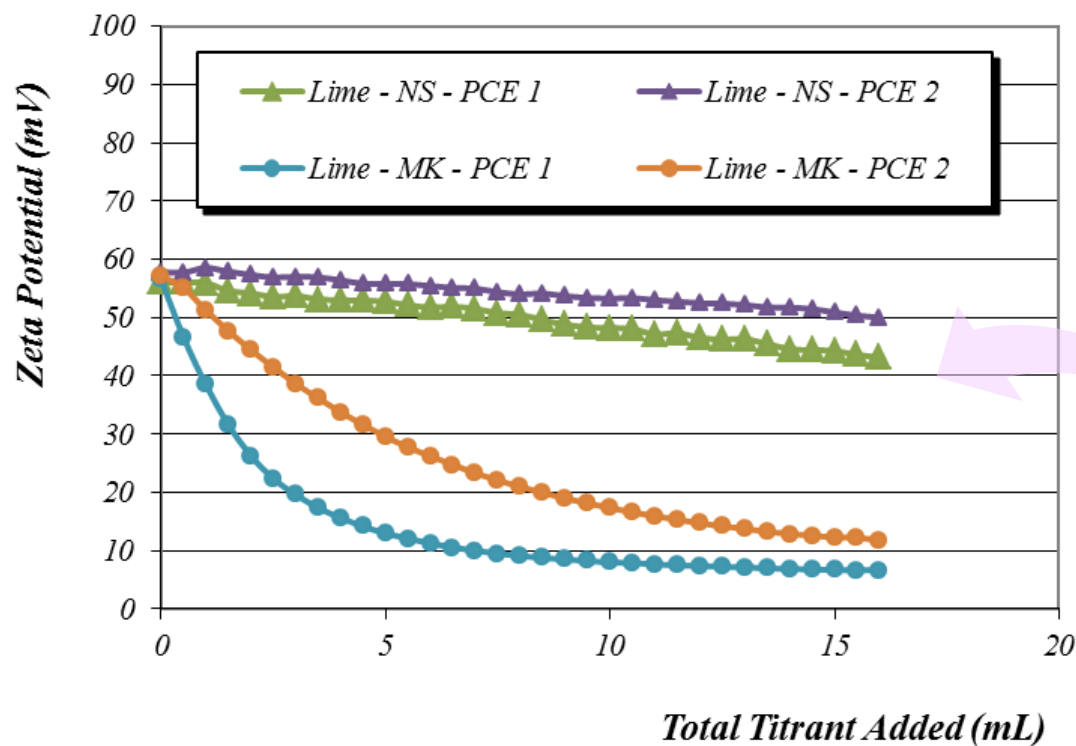
Parámetros de adsorción de Langmuir y Freundlich para PNS y LS

<i>Polynaphthalenesulfonate</i>						
<i>Langmuir model</i>			<i>Freundlich model</i>			
	q_m ($mg\ g^{-1}$)	b ($dm^3\ mg^{-1}$)	R^2	K ($mg^{1-1/n}dm^{3/n}g^{-1}$)	$1/n$	R^2
<i>0%NS</i>	52.08	$1.07 \cdot 10^{-4}$	0.831	$1.29 \cdot 10^{-2}$	0.859	0.998
<i>6%NS</i>	285.71	$1.77 \cdot 10^{-5}$	0.966	$1.01 \cdot 10^{-2}$	0.898	0.987
<i>10%NS</i>	3174.60	$1.51 \cdot 10^{-6}$	0.878	$6.6 \cdot 10^{-3}$	0.954	0.998
<i>20%NS</i>	3311.26	$1.44 \cdot 10^{-6}$	0.450	$4.9 \cdot 10^{-3}$	0.996	1.000
<i>Lignosulfonate</i>						
<i>Langmuir model</i>			<i>Freundlich model</i>			
	q_m ($mg\ g^{-1}$)	b ($dm^3\ mg^{-1}$)	R^2	K ($mg^{1-1/n}dm^{3/n}g^{-1}$)	$1/n$	R^2
<i>0%NS</i>	22.94	$2.72 \cdot 10^{-4}$	0.937	$3.61 \cdot 10^{-2}$	0.703	0.955
<i>6%NS</i>	88.50	$5.12 \cdot 10^{-5}$	0.982	$8.32 \cdot 10^{-3}$	0.904	0.998
<i>10%NS</i>	151.52	$2.92 \cdot 10^{-5}$	0.987	$6.46 \cdot 10^{-3}$	0.941	0.999
<i>20%NS</i>	303.03	$1.46 \cdot 10^{-5}$	0.958	$5.44 \cdot 10^{-3}$	0.968	1.000

- Alta afinidad de PNS por la cal aérea
- Gran adsorción de PNS sobre partículas sólidas
- Fuerte interacción de PNS con medios de cal

Resultados: propiedades en fresco

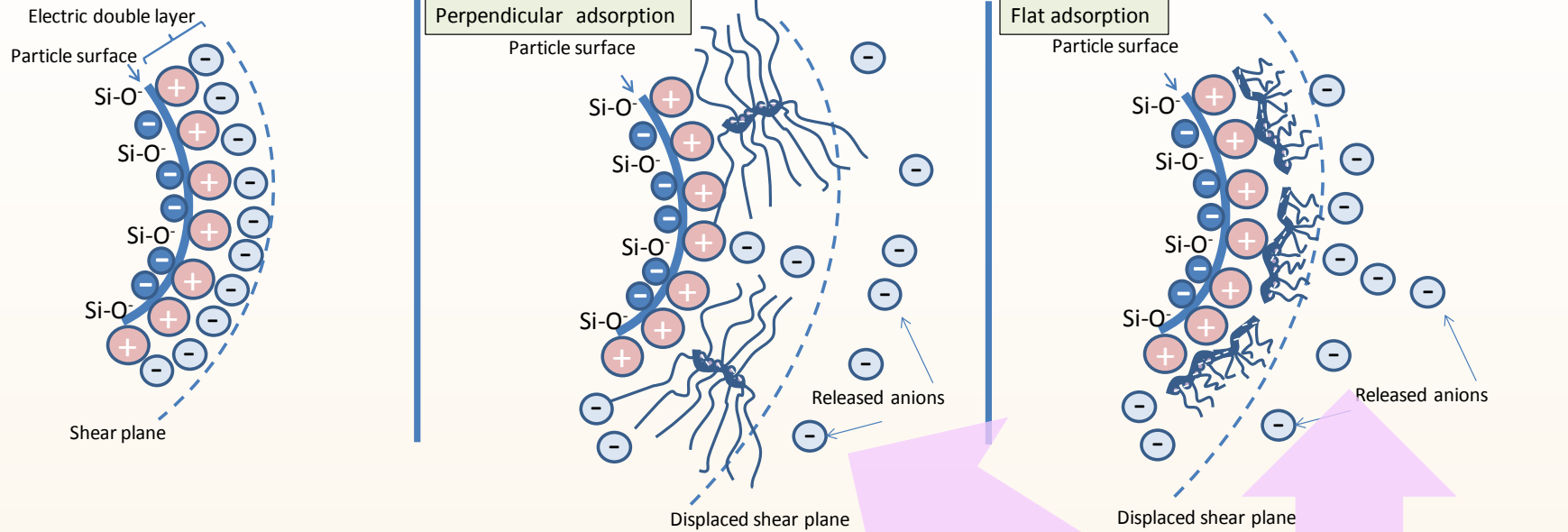
Potencial zeta de cal-NS y cal-MK en pastas tituladas con PCE



- NS presenta sitios de adsorción “no activos” en relación con la dispersión de CSH
- El polímero adsorbido sobre NS no está disponible para ser adsorbido sobre C-S-H

El potencial zeta cambió poco en muestras con NS

Resultados: propiedades en fresco



OH⁻ anions
 positive ions (e.g. Na⁺)

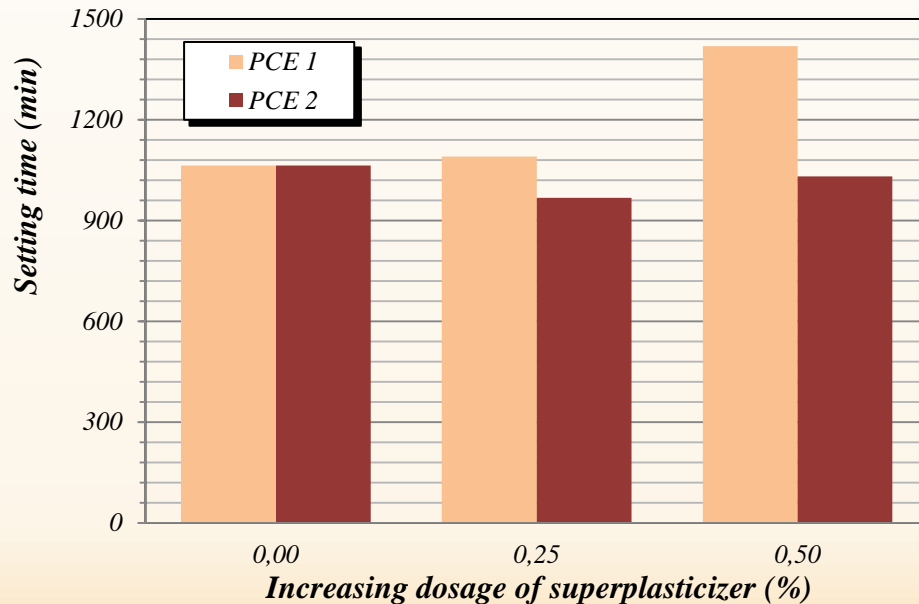
PCE1: star-shaped polymer with negatively charged backbone
 PCE2: worm-like polymer (larger negatively charged backbone)

El descenso en el potencial zeta en PCE2 se debió a::

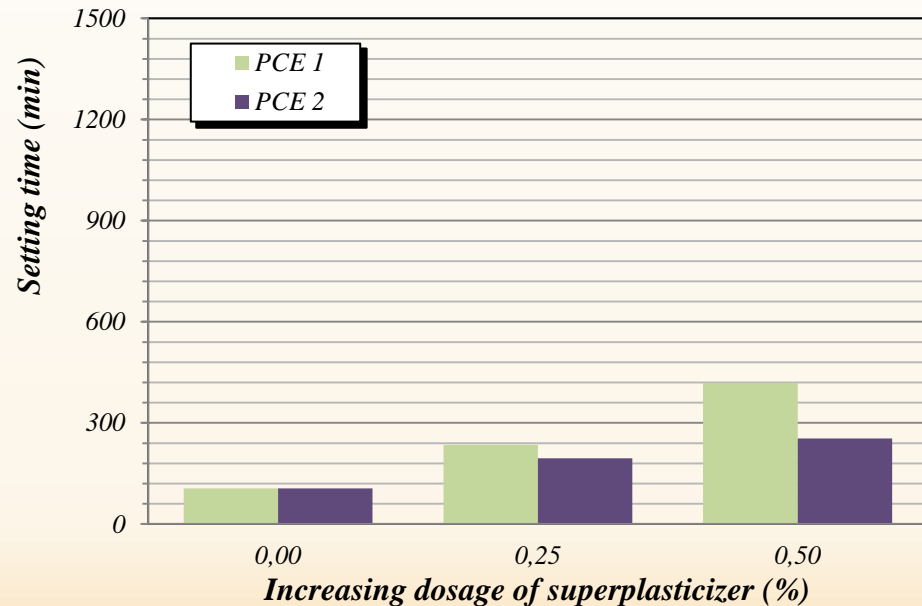
- **Es el desplazamiento de la carga positiva externa de la molécula debido a las pectinas oxilaterales del polímero**

Resultados: propiedades en fresco

- El anclaje de **PCEs** sobre NS retarda la reacción puzolánica entre NS y $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- Cantidades mayores de PCE1 retardan el fraguado, siendo más acusado en las pastas con NS



Cal aérea con **10 % de NS**

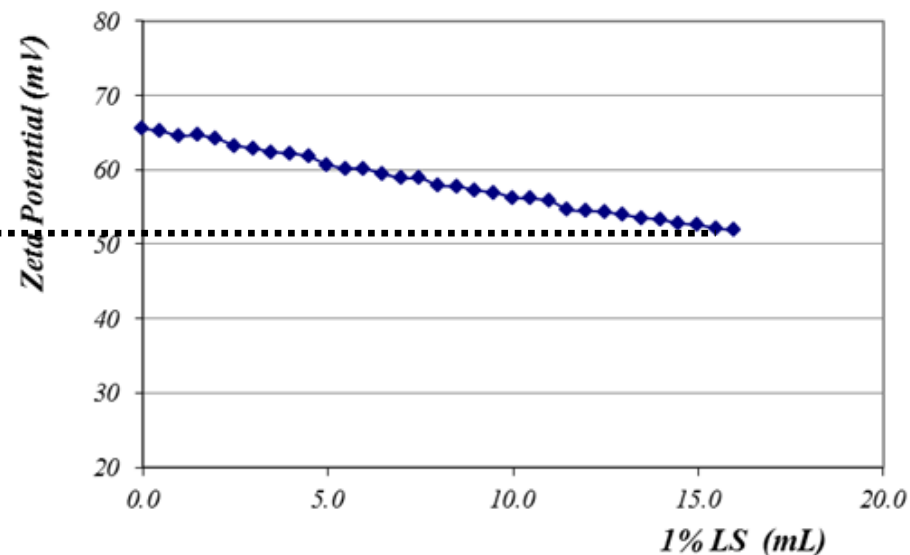
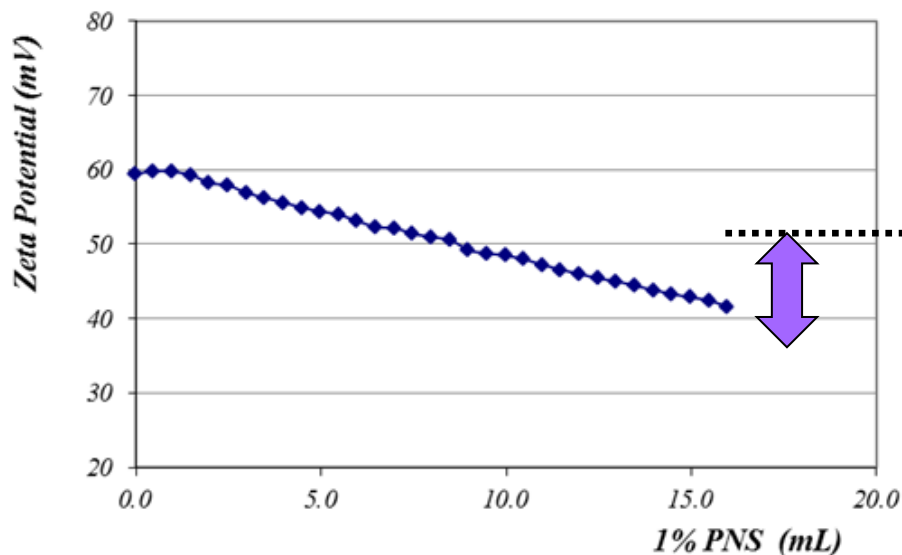


Cal aérea con **10% de MK**

- PCE1 se adsorbió en menor cantidad
- PCE1 mostró mejor eficacia plastificante
- PCE1 requirió menor dosis para la misma acción fluidificante
- La repulsión estérica fue el principal mecanismo de acción de los PCEs

Resultados: propiedades en fresco

Potencial Zeta de pastas de cal+NS y cal+MK tituladas con **PNS and LS**



- PNS da lugar a un descenso más acusado del potencial zeta
- LS genera complejos con Ca^{2+} , reduciendo su adsorción sobre portlandita o CSH
- LS muestra mayores valores de escurrimiento y presenta menor pérdida de fluidez a lo largo del tiempo



Moléculas libres de LS en la solución intersticial podrían actuar como impedimento estérico reduciendo la aglomeración de las partículas

Resultados: propiedades en fresco

Polinaftalensulfonato

- Mayor densidad de carga aniónica
- Forma lineal

adsorción plana



Las moléculas fijadas se rodean de productos de carbonatación/hidratación, dando lugar a fases organominerales.



Menor eficacia en la dispersión, peor mantenimiento de la fluidez a lo largo del tiempo

Lignosulfonato

- Adsorción perpendicular a la superficie de las partículas.



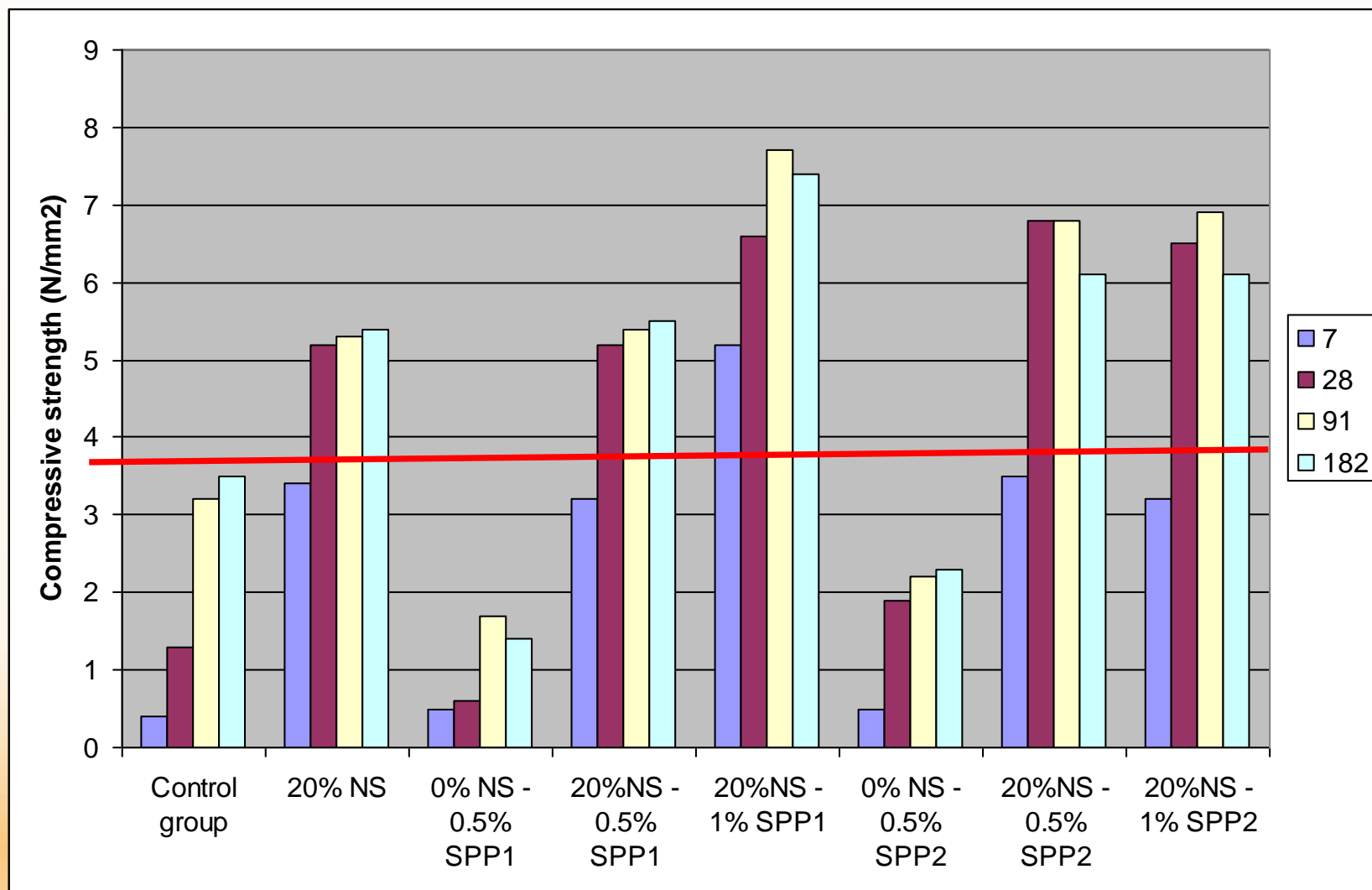
Objetivo 1

Resultados: Parte 3

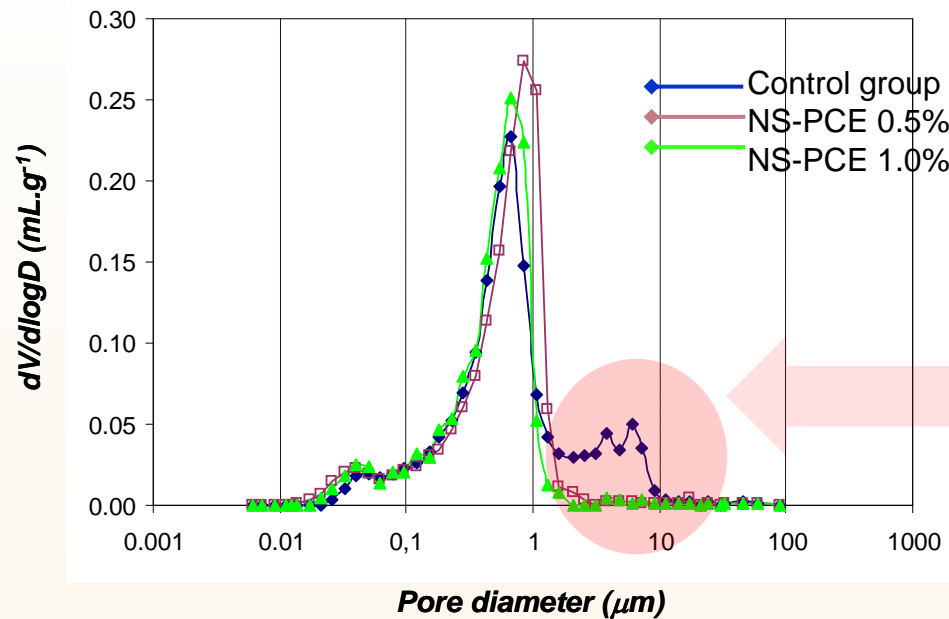
Influencia de los SPs en la resistencia mecánica y durabilidad de los morteros de cal

Resultados: impacto en la resistencia mecánica

Resistencias a compresión de morteros de cal con **PCEs**



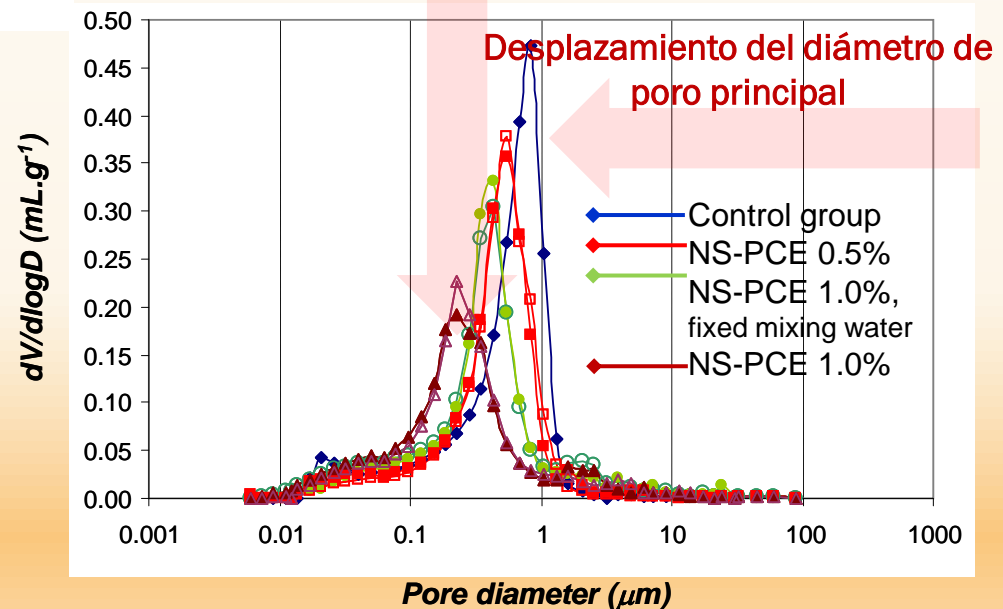
Resultados: impacto en la resistencia mecánica



Valores del análisis por MIP de morteros con **PCE1**

Reducción de macroporos

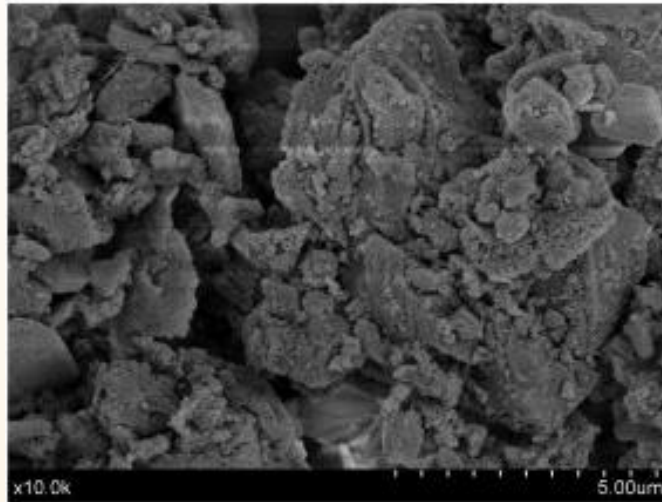
Reducción de la porosidad total (AUC)



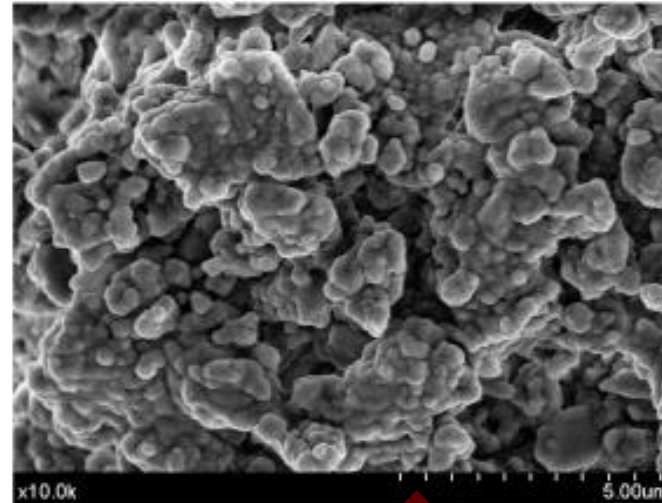
Resultados: impacto en la resistencia mecánica

SEM de morteros con PCE1

Mortero sin aditivos



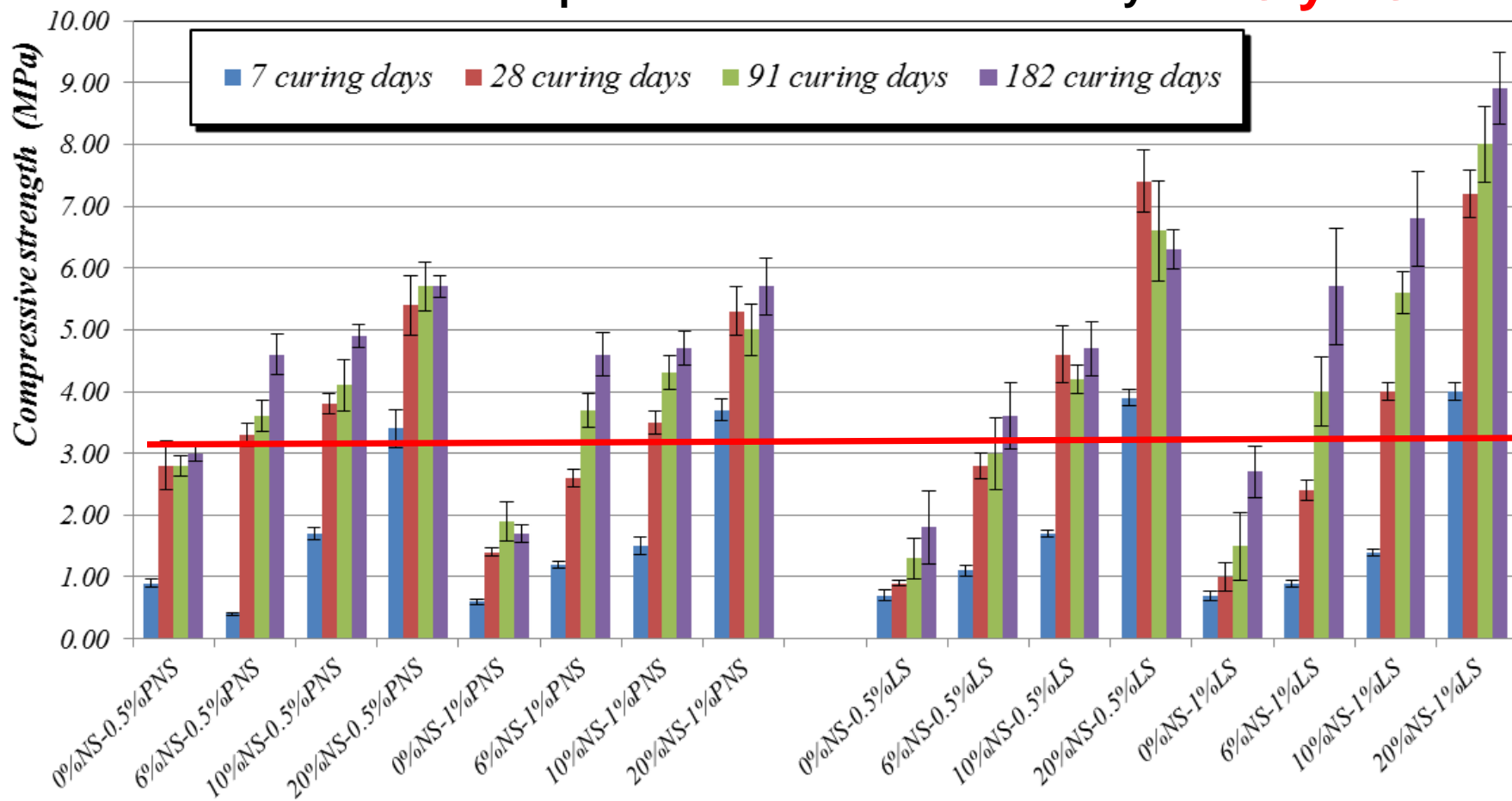
Mortero con PCE-NS



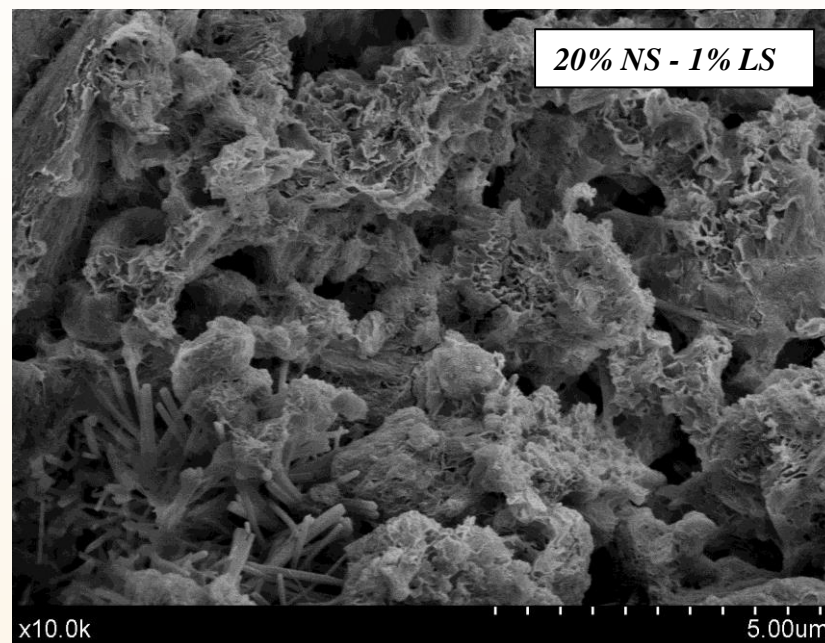
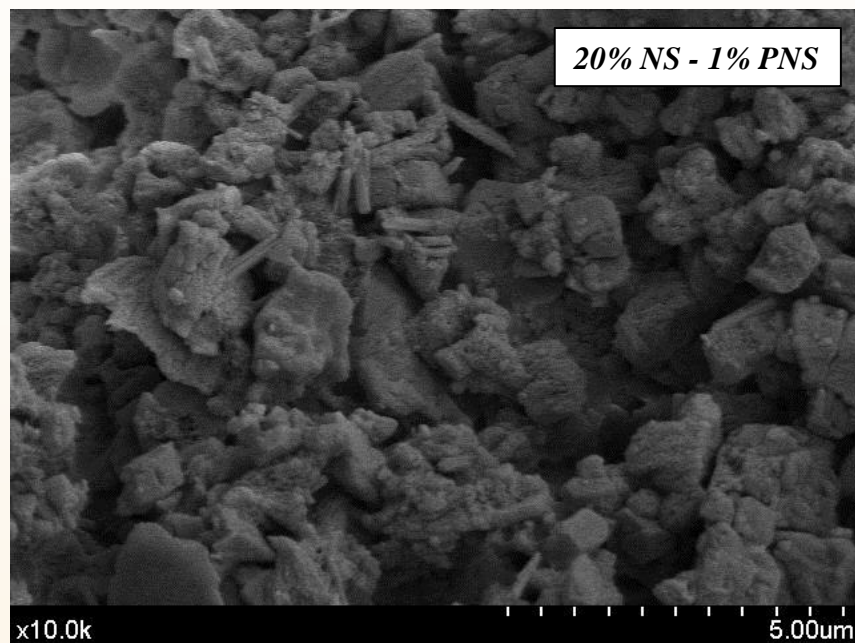
Características texturales: porosidad reducida, crecimiento de cristales de calcita en forma de matriz más homogénea y continua, con partículas del agregado embebidas.

Resultados: impacto en la resistencia mecánica

Resistencia a compresión de morteros con NS y PNS y LS



Resultados: impacto en la resistencia mecánica

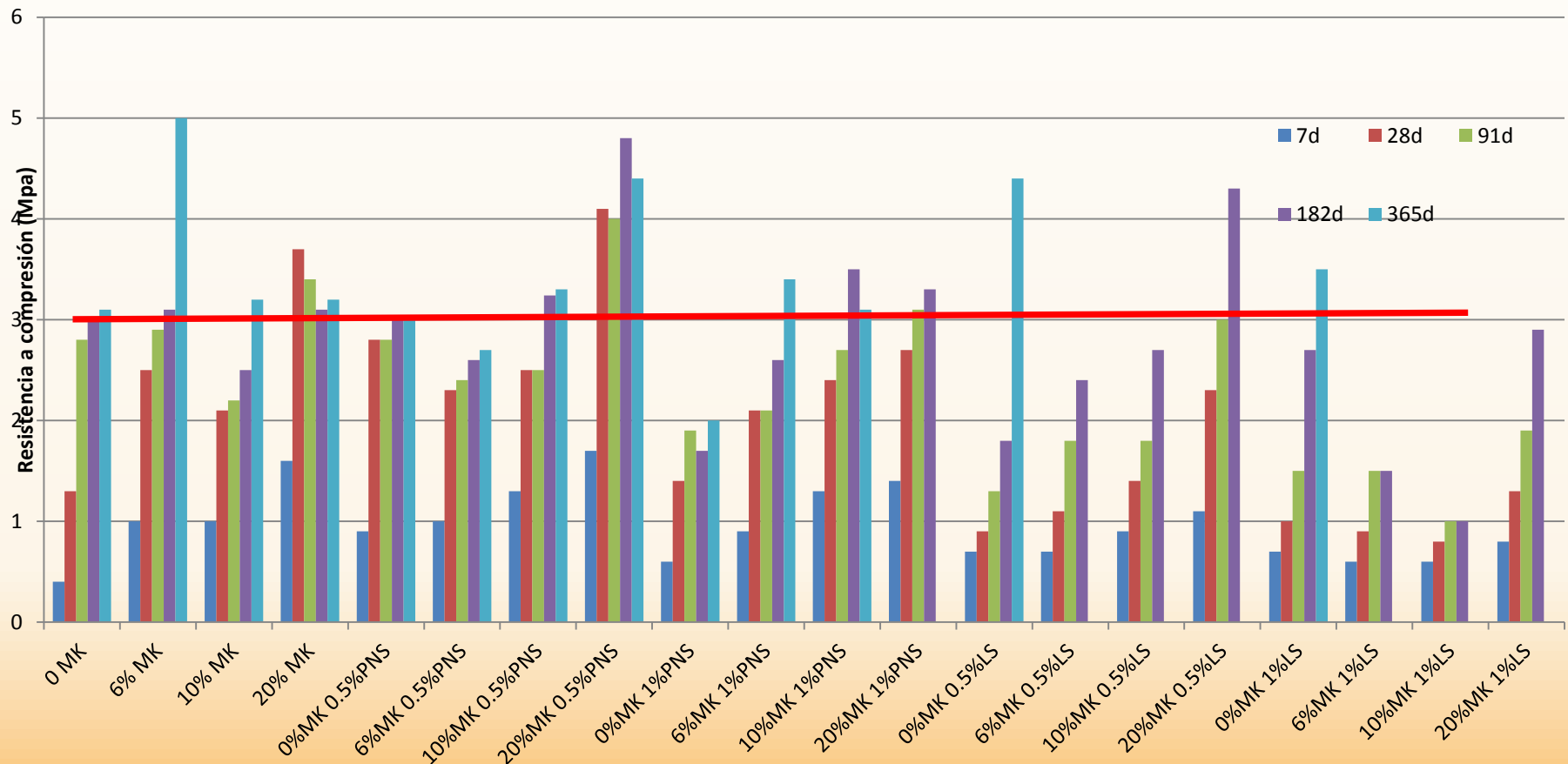


Se observa que las áreas del mortero con LS están ampliamente cubiertas con cristales de C-S-H

Resultados: impacto en la resistencia mecánica

Resistencia a compresión de morteros con MK y **PNS** y **LS**

¡¡ Resultados distintos a los datos con NS !!

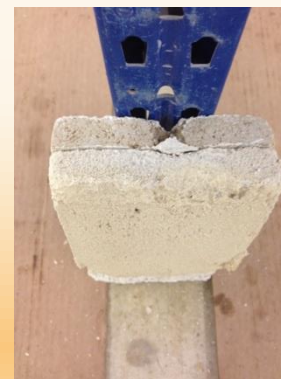
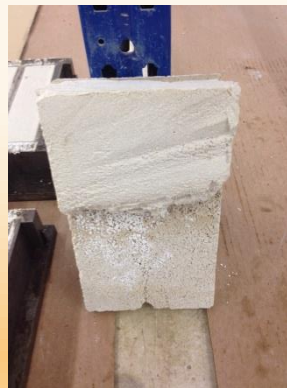


Resultados: impacto en la adherencia



Con LS, si la adición es de NS, la adherencia no es buena salvo cantidades mayores de superplastificante

Con MK, la adherencia es mucho mejor, aunque hay formación de fisuras de retracción



Resultados: impacto en la adherencia



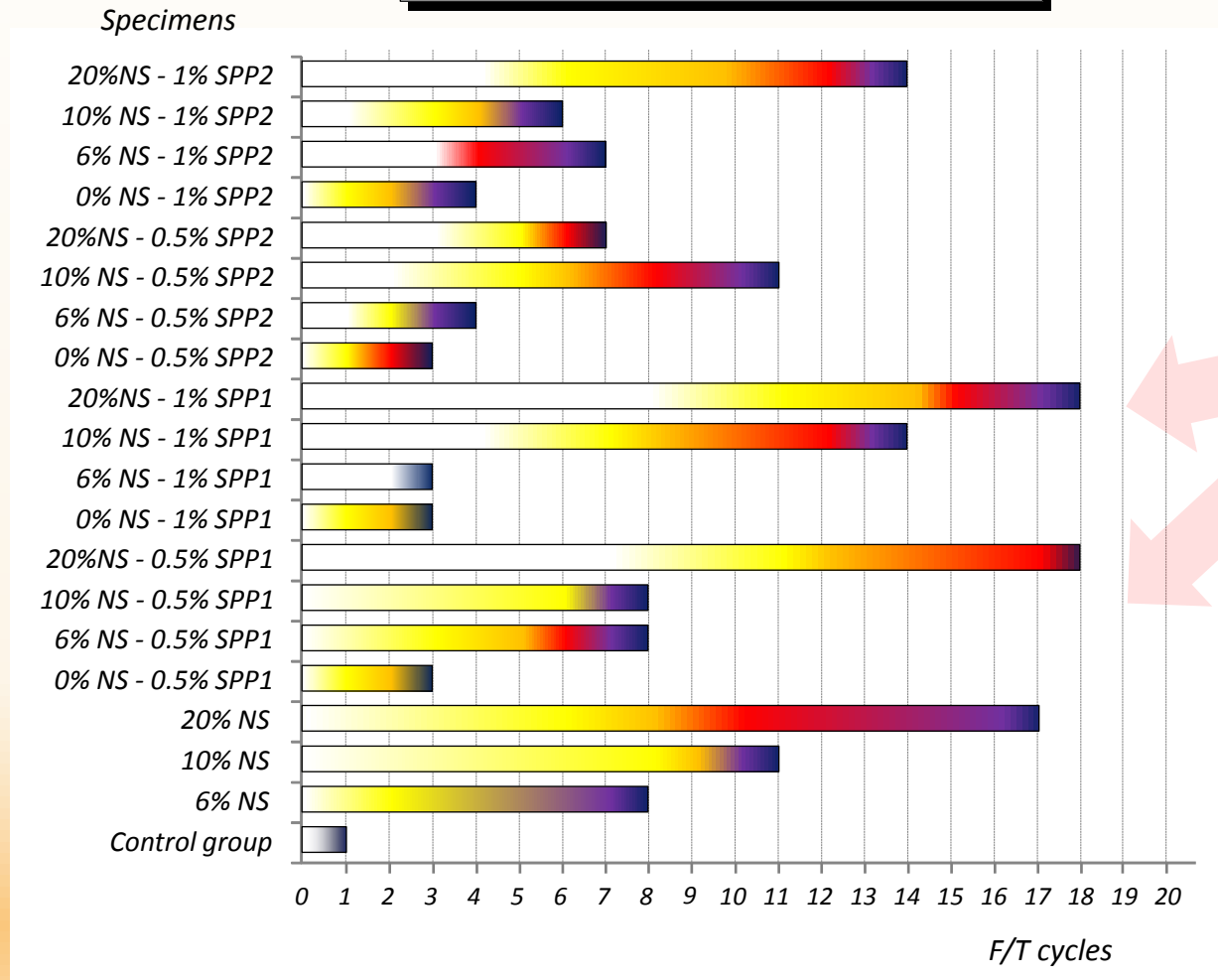
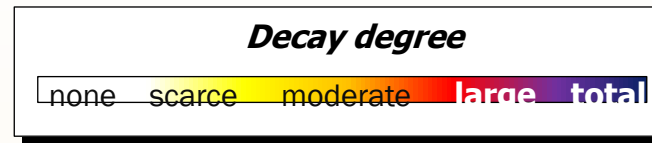
En el caso del **PNS**, con **dosis bajas del aditivo y NS** la adherencia es aceptable, aunque en **dosis altas** se reduce drásticamente



En morteros de **metacaolín con PNS**, la adherencia en general es buena aunque hay fisuras de retracción.

Resultados: impacto en la durabilidad

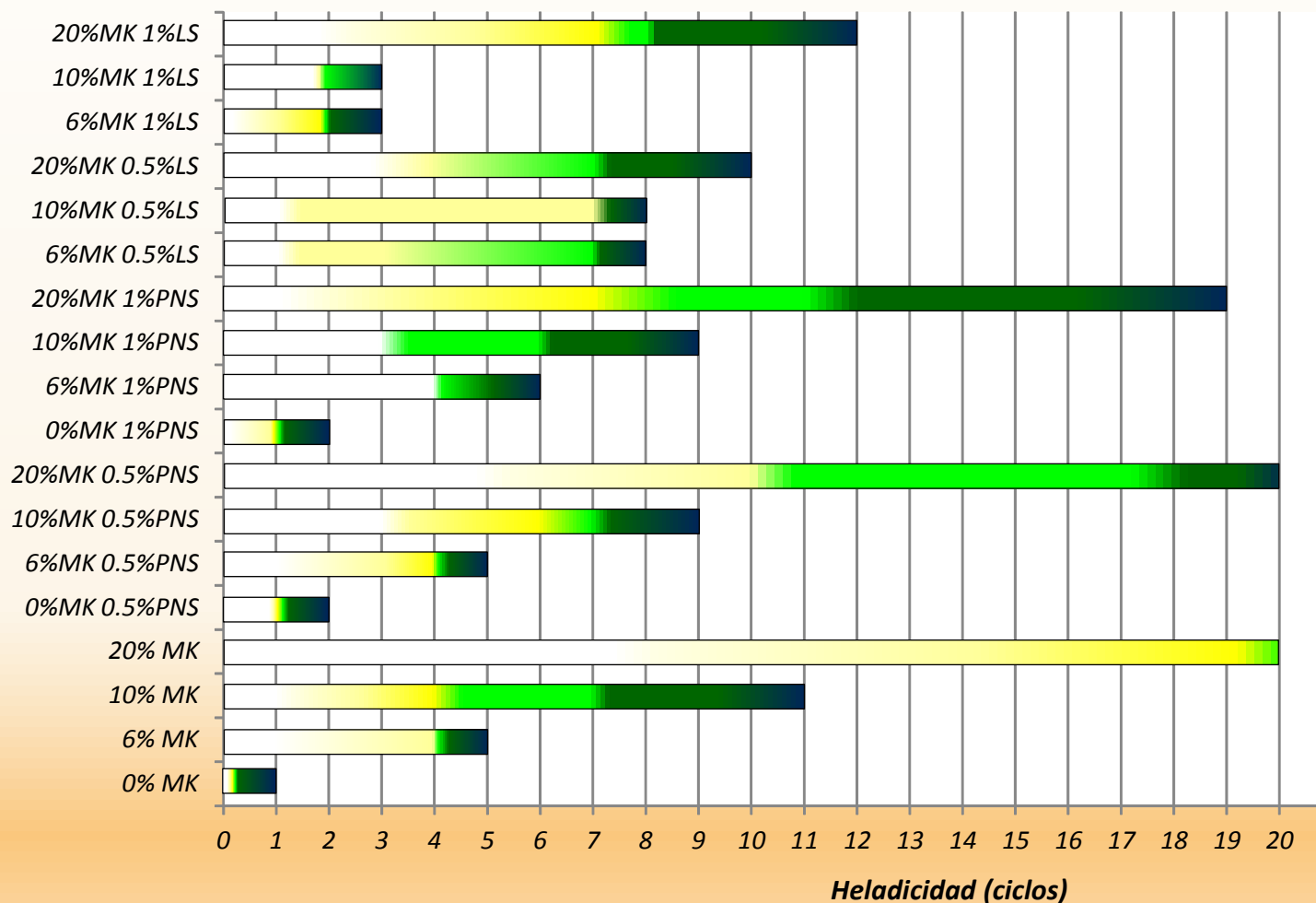
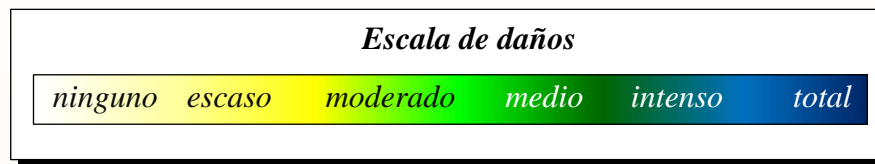
Ciclos de hielo/deshielo





Resultados: impacto en la durabilidad

Ciclos hielo/deshielo



Resultados: impacto en la durabilidad

MORTEROS DE CAL TRAS 9 CICLOS DE HELADICIDAD



**Mortero de cal
con MK 20%**



**Mortero de cal
con MK 20% +
0,5% PNS**



**Mortero de cal
con MK 20% +
0,5% LS**

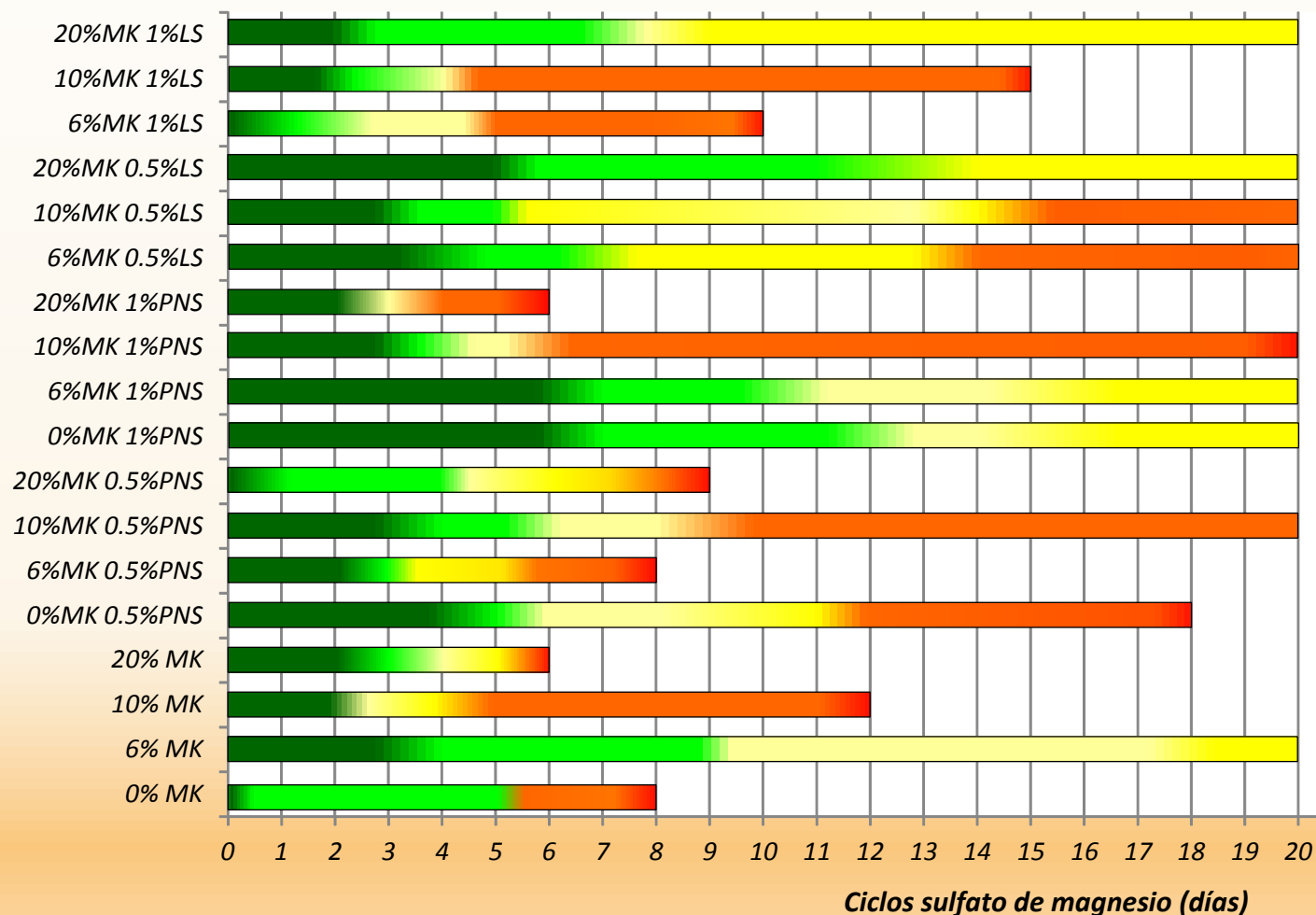
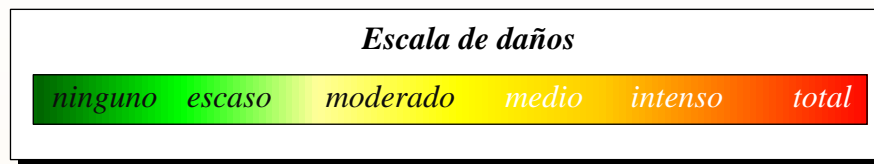


Alto grado de deterioro



Resultados: impacto en la durabilidad

Ciclos inmersión en sulfato de magnesio



Resultados: impacto en la durabilidad

MORTEROS DE CAL TRAS 6 CICLOS DE $MgSO_4$



Mortero de cal
con MK 20%



Mortero de cal
con MK 20% +
0,5% PNS



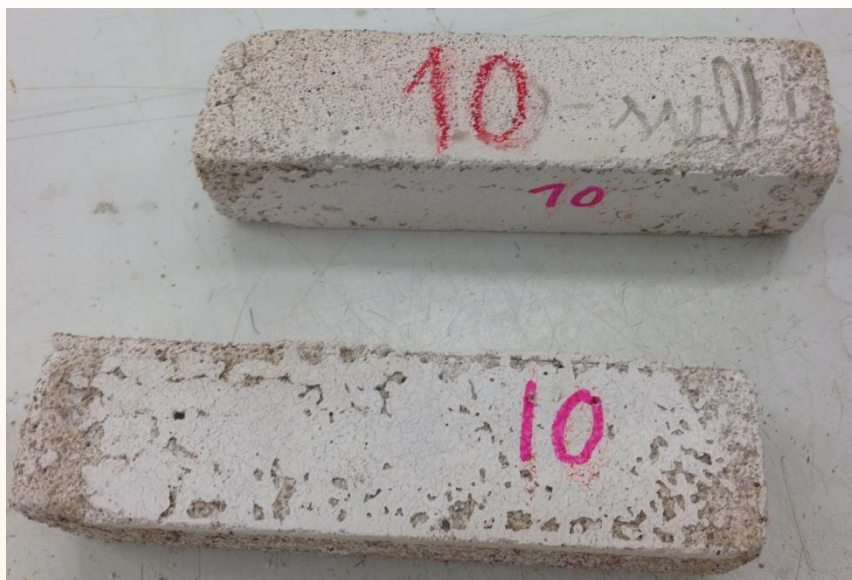
Mortero de cal
con MK 20% +
0,5% LS



Alto grado de deterioro

Resultados: impacto en la durabilidad

MORTEROS DE CAL TRAS 12 CICLOS DE $MgSO_4$



**Mortero de cal con MK
10% + 0,5% PNS**



**Mortero de cal con
NS 10% + 0,5% PNS**

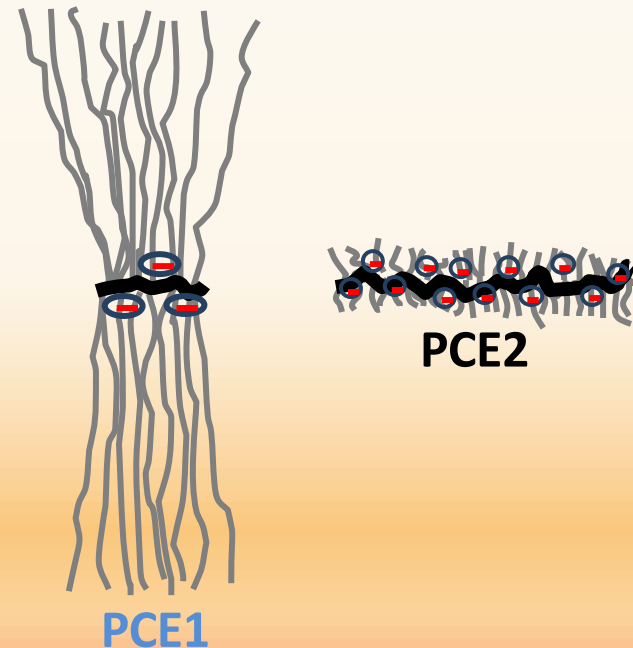


Conclusiones, Objetivo 1

Conclusiones

1) El polímero con forma de estrella PCE1 en comparación con el polímero con forma de oruga PCE2

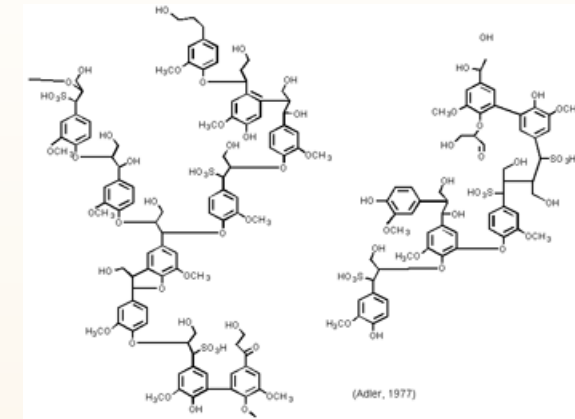
- Presenta menor carga aniónica
- Tiene el mejor efecto plastificante en sistemas de cal
- Baja tasa de consumo (poca adsorción)
- Adsorción perpendicular
- Impedimento estérico como mecanismo de dispersión
- Con MK dio lugar a la mejor fluidez con vistas a su uso como mortero de inyección
- Mejor resistencia mecánica y durabilidad



Conclusiones

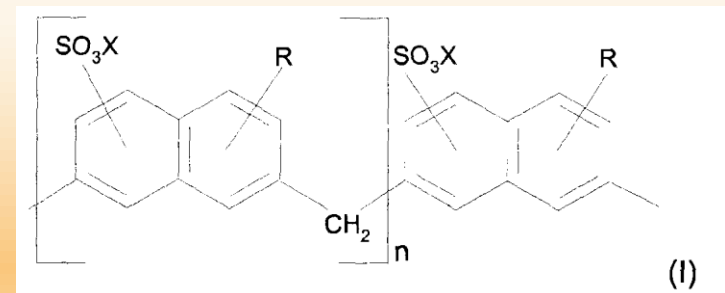
2) LS en comparación con PNS

- Más efectivo en dispersión en morteros de cal
- Forma complejos con ión Ca^{2+}
- Alto número de moléculas libres en la suspensión
- Fuerte efecto estérico
- Con NS, se favorece la formación de C-S-H



3) PNS

- Formación de fases organo-minerales que aumentan su consumo
- Pobre efecto plastificante
- Baja capacidad de retención de la fluidez
- Repulsión electrostática como principal mecanismo repulsivo



Objetivo 2

Aditivos fotocatalíticos en morteros de cal:

- ***Sistemas activos en el visible***
- ***Recubrimientos optimizados***

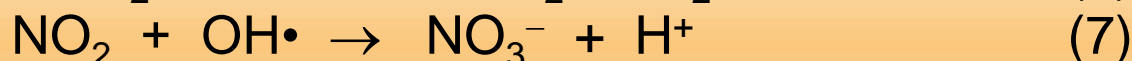
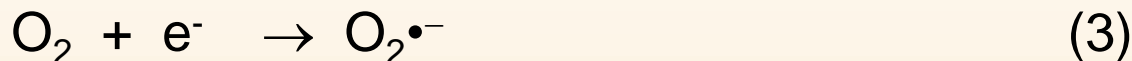
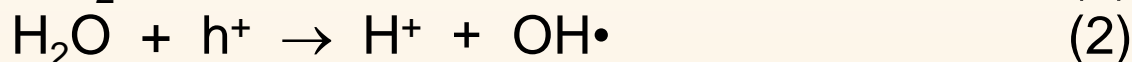
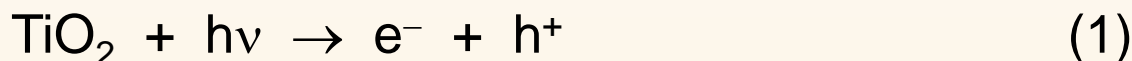
Objetivo 2

Además de los mencionados, cabe destacar a los **aditivos fotocatalizadores**:

- ❑ TiO_2
- ❑ semiconductores basados en óxidos de los elementos de transición
- ❑ acción de luz (en el caso del TiO_2 en el espectro ultravioleta, UV)
- ❑ descomposición/oxidación química de contaminantes y depósitos de materia orgánica
- ❑ eficacia biocida, evitando la colonización biológica sobre los morteros, tanto de algas, como por ejemplo de líquenes o cianobacterias

Objetivo 2

- reacción fotoquímica en la superficie del fotocatalizador
- descomposición química y eliminación de los contaminantes
- destrucción de los enlaces formados entre los microorganismos y los sustratos (piedras y morteros)
- TiO_2 especialmente eficaz contra depósitos de hidrocarburos en superficie.



Objetivo 2

La elección de TiO_2 como fotocatalizador se basa en:

- su baja toxicidad
- elevada compatibilidad con materiales de construcción
- gran actividad fotocatalítica en comparación con otros óxidos metálicos

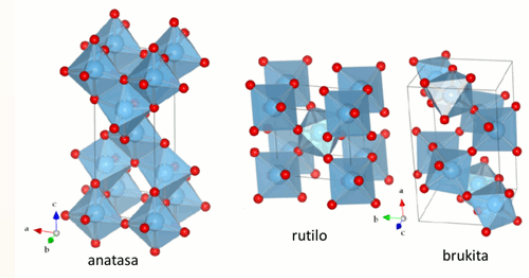
Inconvenientes

- coste económico
- deficiente capacidad para absorber luz solar: su actividad fotocatalítica sólo ocurre con la luz UV de longitud de onda menor de 387 nm debido a su band-gap (3,2 eV), que únicamente permite aprovechar el 4,5% de energía de la luz solar.

Objetivo 2

Esto hace que en las zonas oscuras de las urbes (sombras de edificios; calles estrechas sin luz directa) en las que no existe una incidencia directa de luz solar, el rendimiento fotocatalítico de materiales de construcción que usan TiO_2 disminuya mucho.





Sensibilizar químicamente el óxido de titanio para hacer uso de una mayor fracción de luz visible, mediante dopados con metales de transición, como Fe o V.

- nanopartículas de TiO_2 dopadas con Fe y con V
- proceso de FSP (Flame-assisted Spray Pyrolysis)
- mayor superficie de contacto disponible
- átomos dopantes de Fe y de V sensibilizan al TiO_2 permitiendo su actividad también en el espectro visible

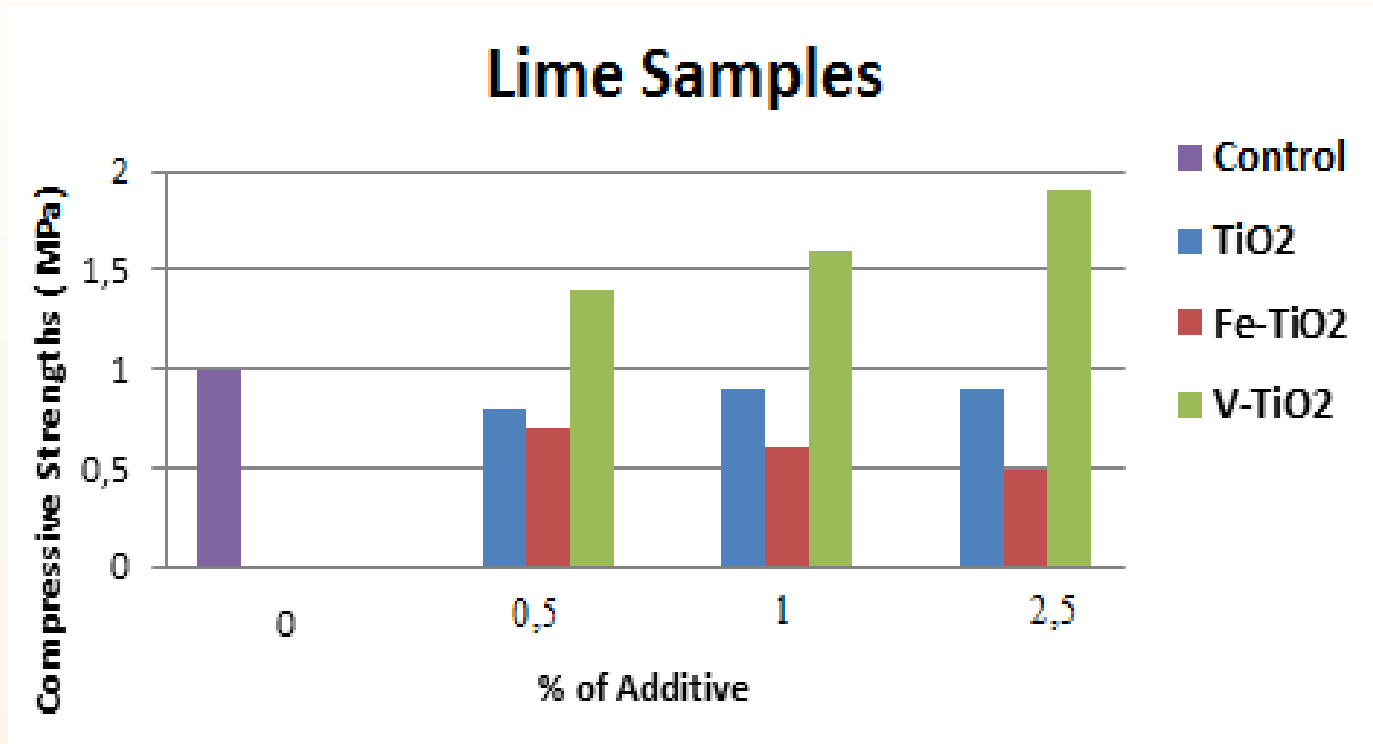
Objetivos

2. Estudiar el efecto de aditivos fotocatalíticos sobre morteros de cal. Aplicación en masa y en recubrimiento. Eficiencia fotocatalítica. TiO_2 dopado con Fe y con V.

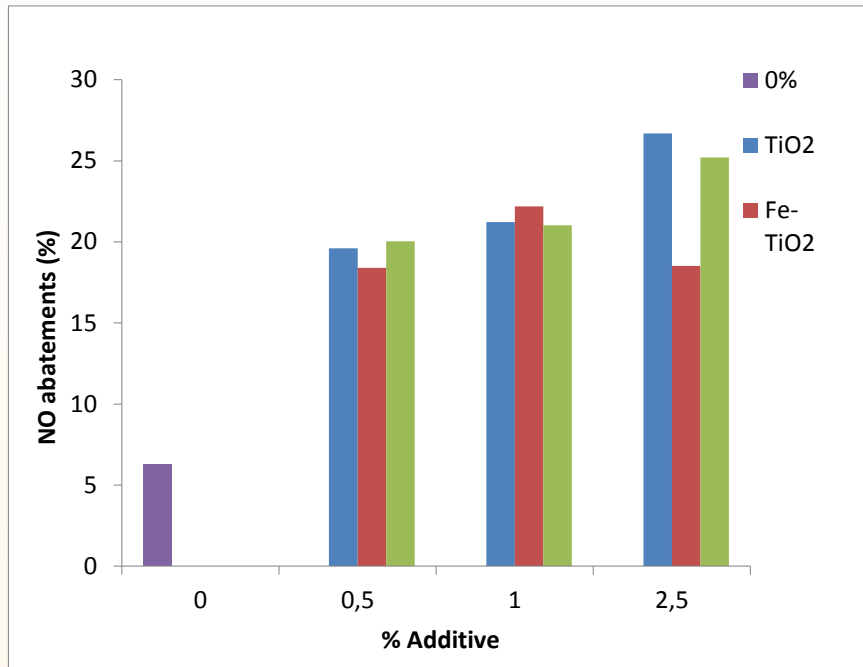
Mejoras esperadas:

- autolimpieza (materiales self-cleaning)
- capacidad de descontaminación
- durabilidad

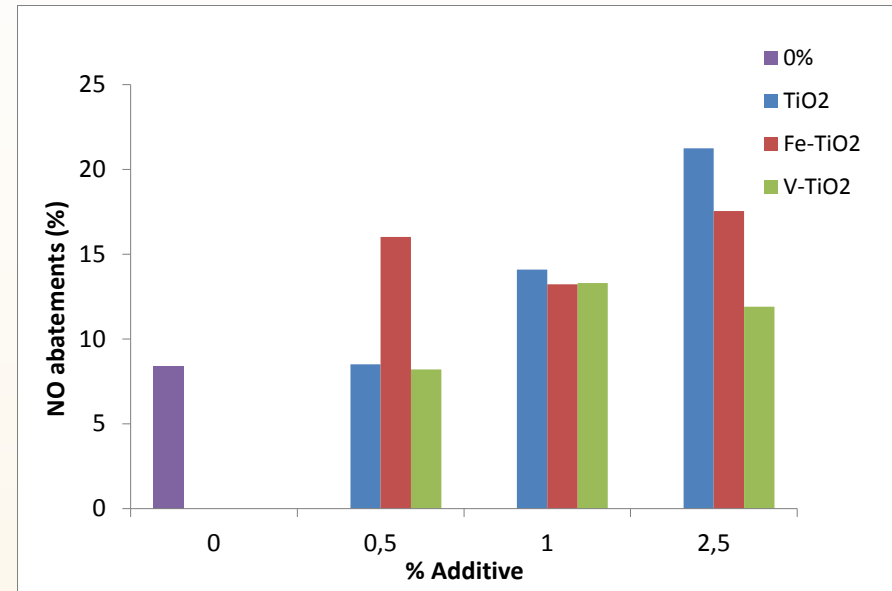
Resultados: resistencia a compresión



Resultados: actividad fotocatalítica



Mortero de cal

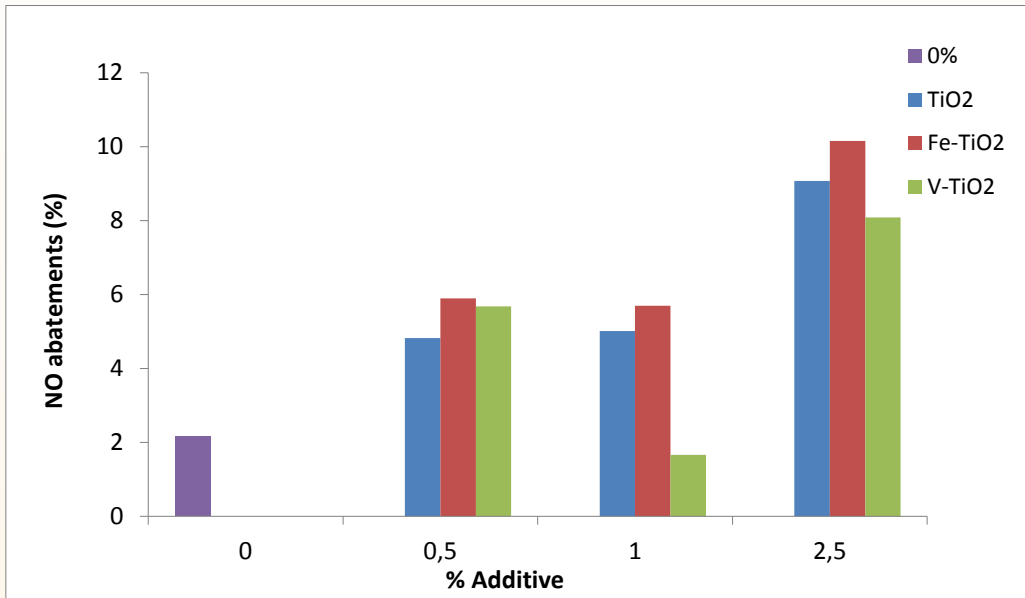


Mortero de cemento Portland

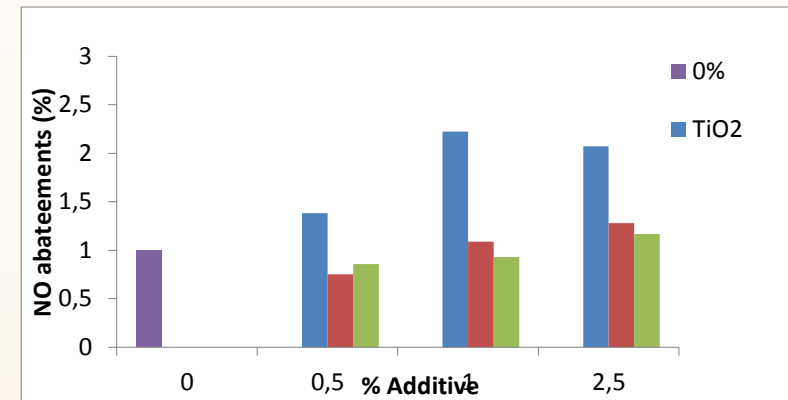
Degradación de NOx bajo luz UV

Actividad de aditivos fotocatalíticos incorporados en masa en el mortero

Resultados: actividad fotocatalítica



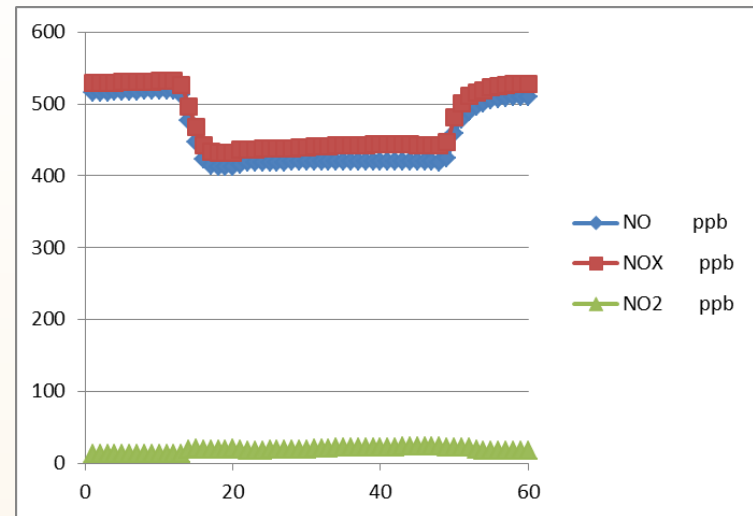
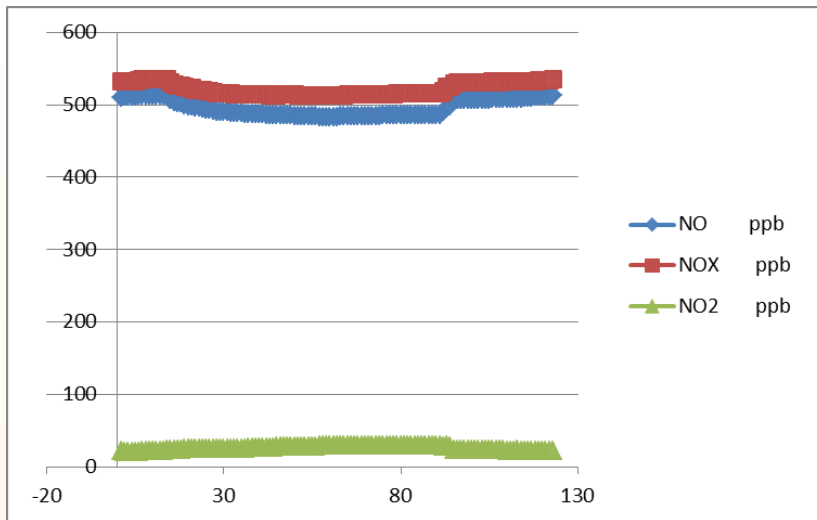
Mortero de cal



Mortero de cemento Portland

Degradación de NOx bajo luz solar

Resultados: actividad fotocatalítica

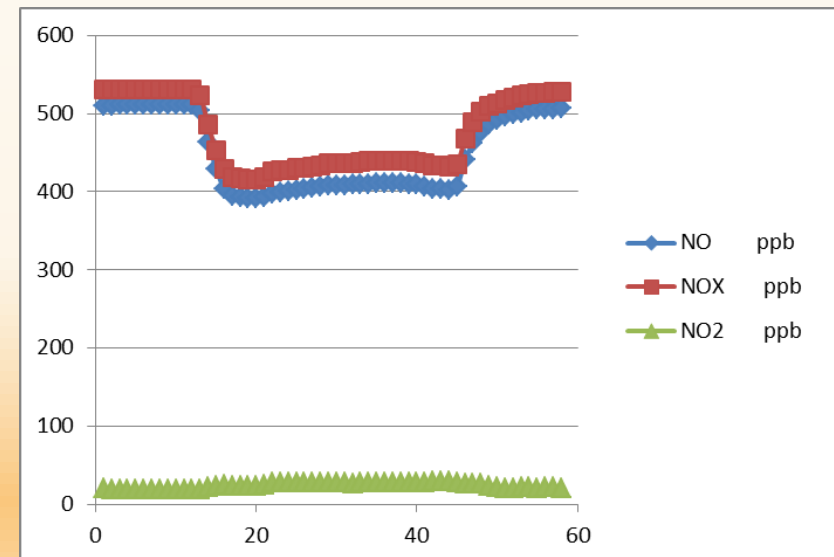


Recubrimientos activos. Luz solar

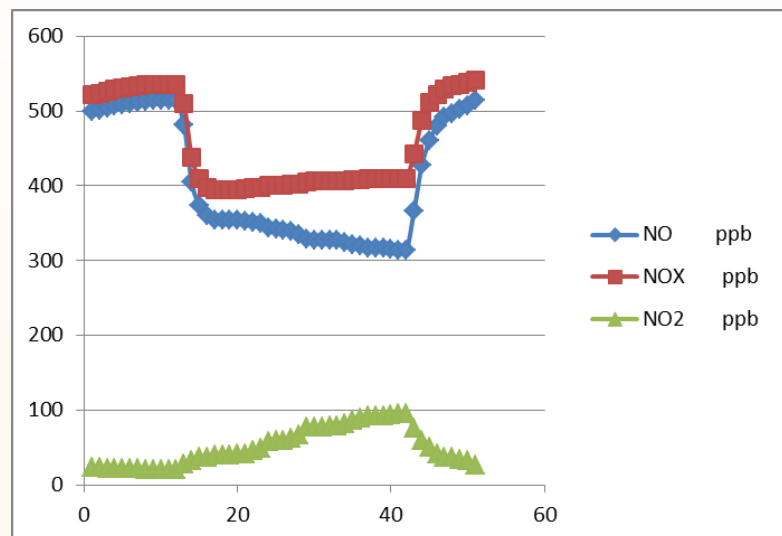
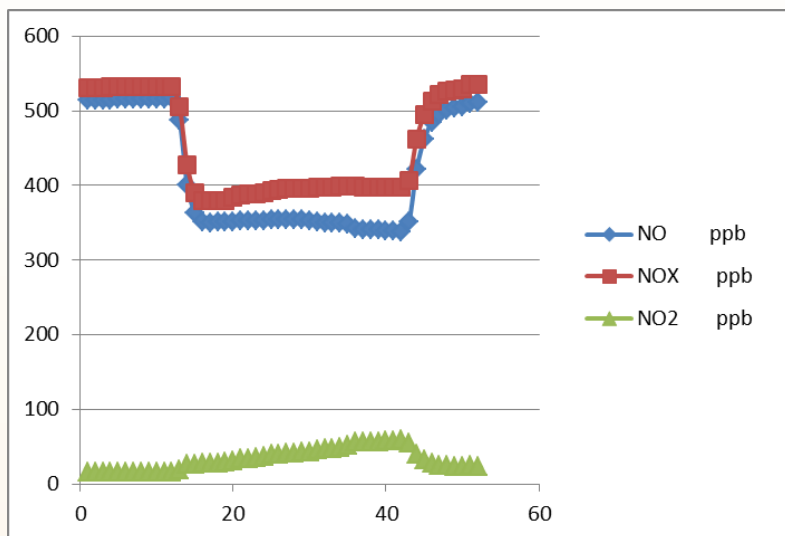
Mortero de cal sin aditivos: **5,3%** de degradación

Con 1% de TiO₂: **20,6%**

Con 1% de TiO₂-Fe: **23,5%**



Resultados: actividad fotocatalítica

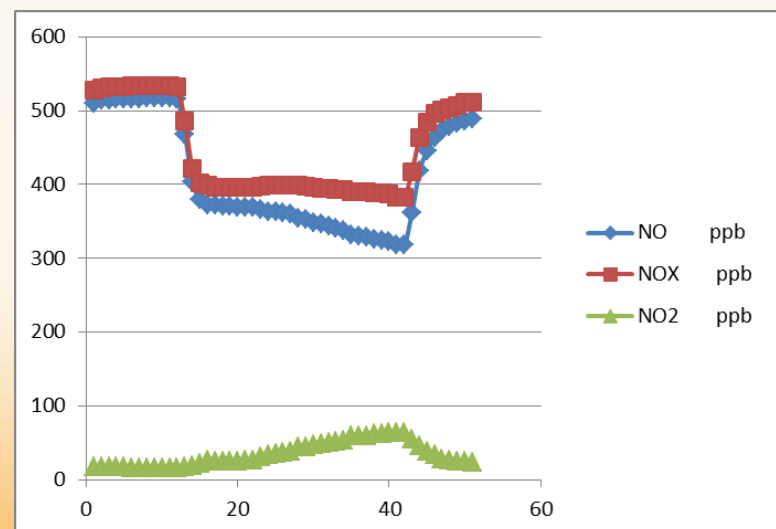


Recubrimientos activos. Luz UV. Importancia de los dispersantes. Muestras con TiO₂ 0,5%.

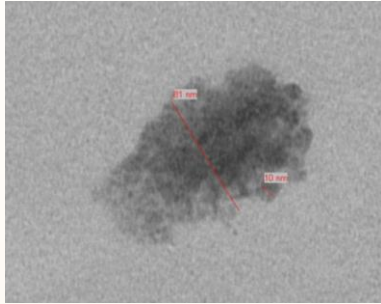
Recubrimiento sin dispersante: **34,5%** de degradación

Con 1% PAA: **39,9%**

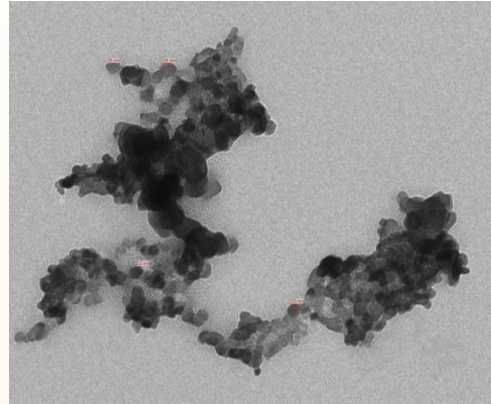
Con 1% de Tween 80: **38,5%**



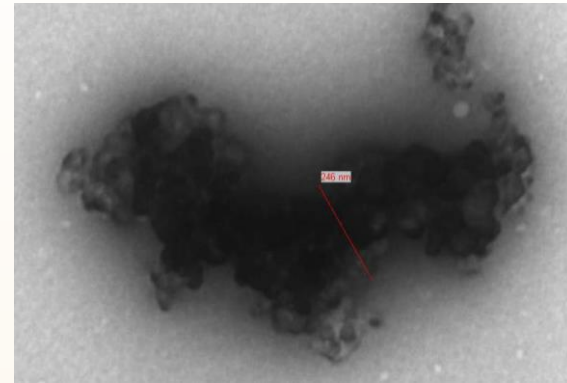
Resultados: actividad fotocatalítica



PAA



Tween



Control

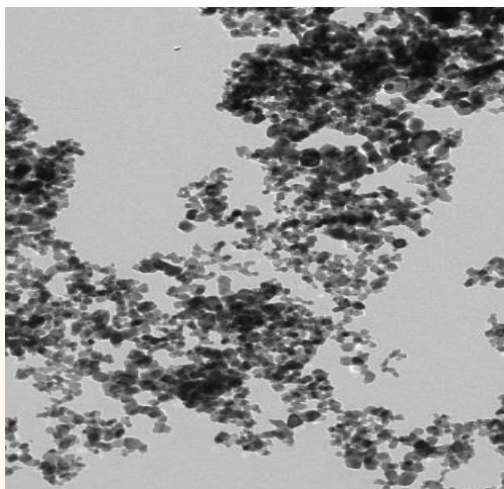
Suspensión Tamaño (nm)

Recubrimientos activos. Luz UV. Importancia de los dispersantes. Muestras con TiO₂ 0,5%.

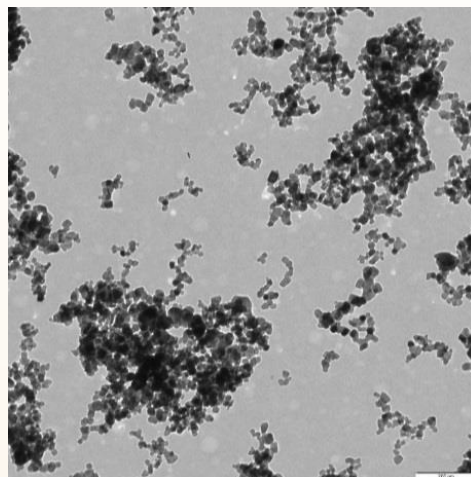
PAA	80
Tween	200
Control	239
SN	291

Resultados: actividad fotocatalítica

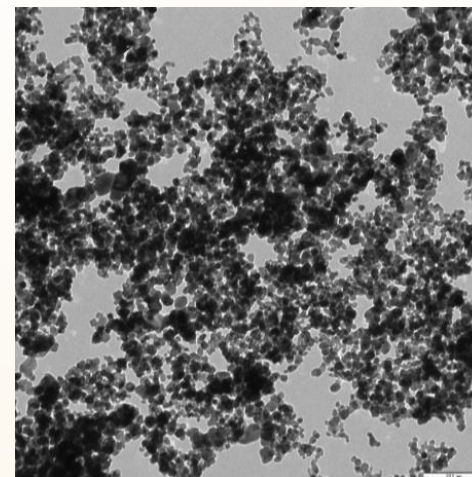
Recubrimientos activos. Medios con efecto dispersante



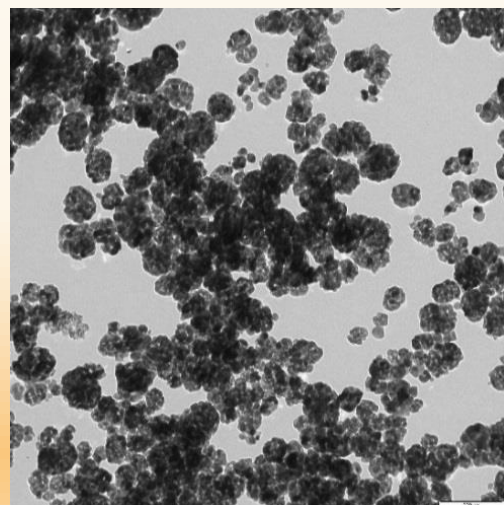
Ti 21 en: (a) agua tipo 1,



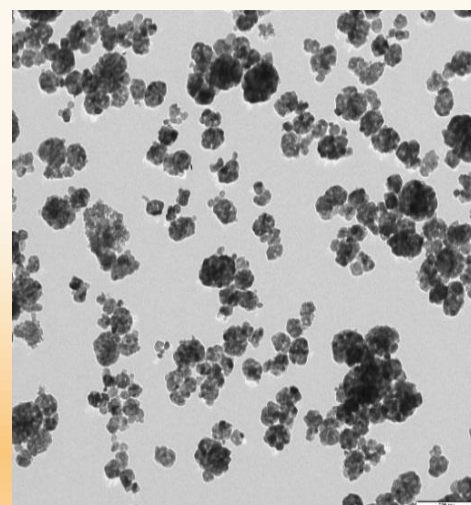
(b) isopropanol al 50%V/V,



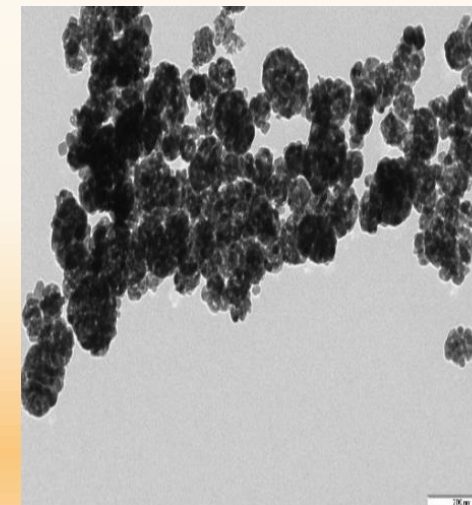
(c) isopropanol al 95%V/V.



Ti 100 en: (a) agua tipo 1,

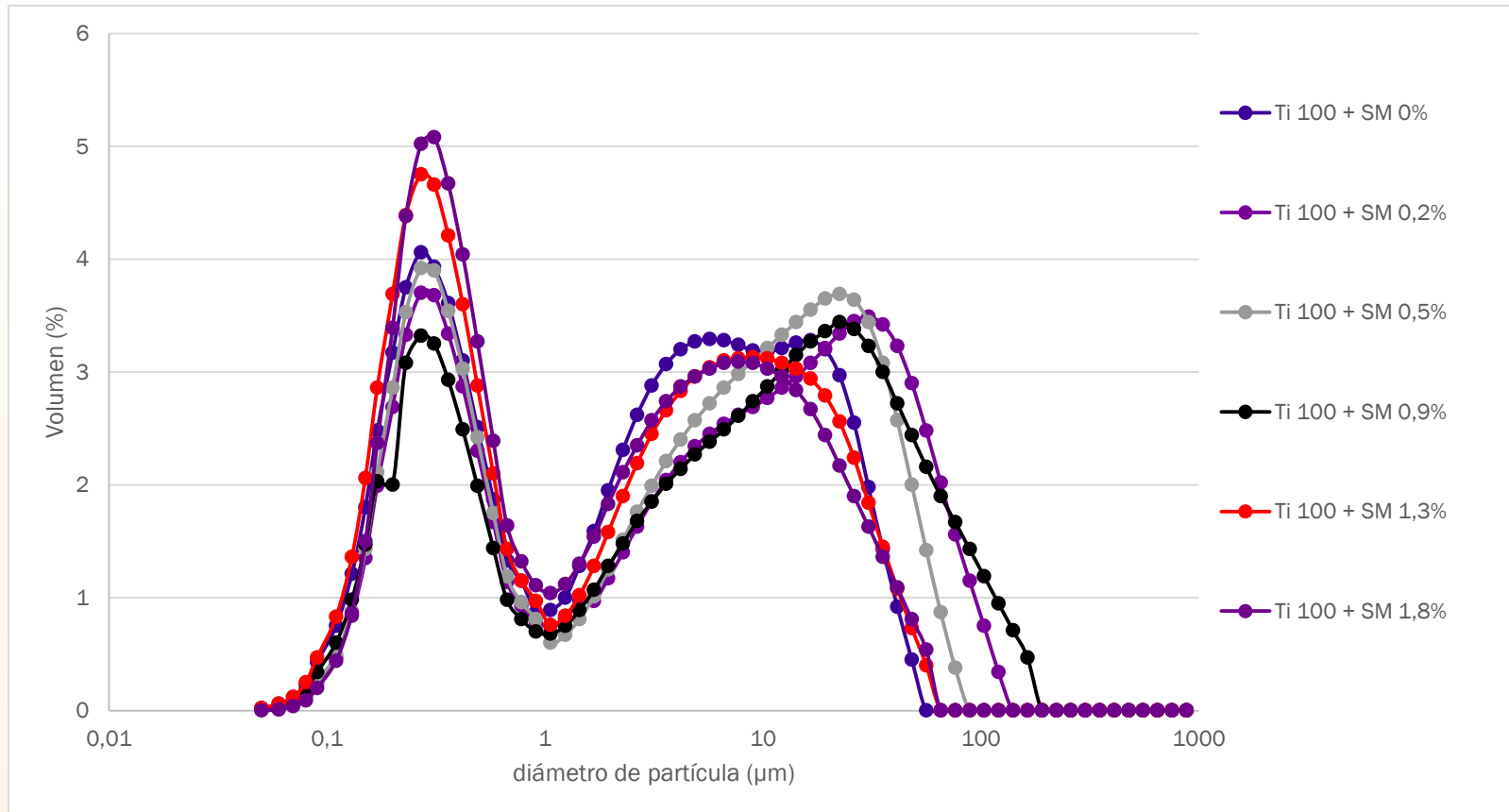


(b) isopropanol al 50%V/V,



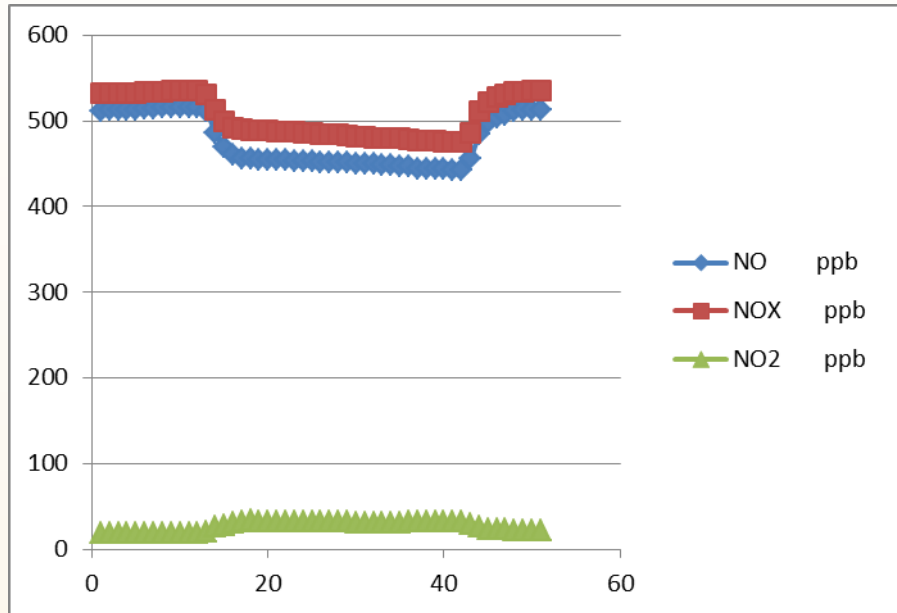
(c) isopropanol al 95%V/V.

Resultados: actividad fotocatalítica

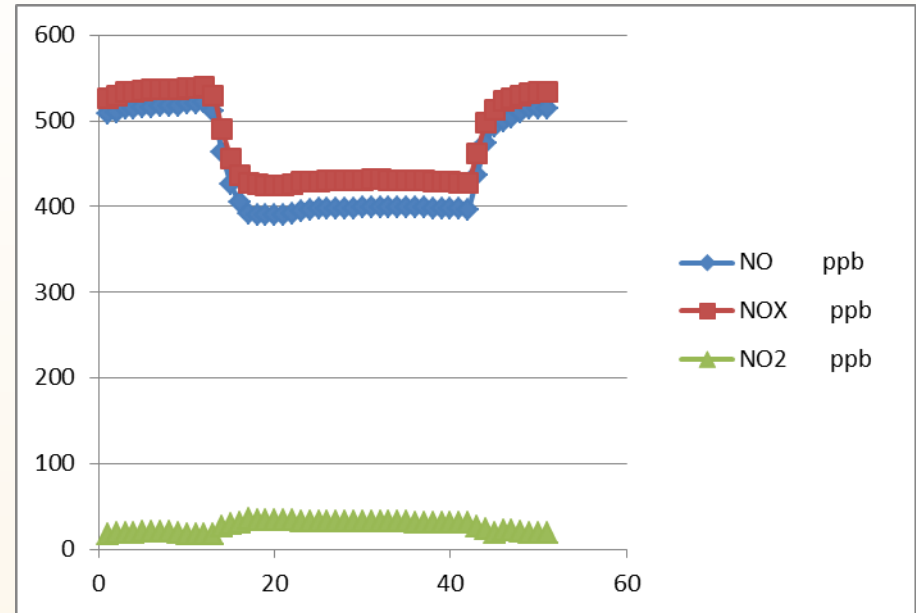


Distribución del tamaño de partícula de Ti 100 en isopropanol al 50% V/V con dosis crecientes de sulfonato de melamina

Resultados: actividad fotocatalítica



Control de recubrimiento activo
en mortero de cal sin dispersante,
14,3% de abatimiento



Recubrimiento activo en mortero
de cal con sulfonato de melamina
25,1% de abatimiento



Conclusiones, Objetivo 2

Conclusiones

- 1) Morteros de cal presentan una interesante capacidad de admitir aditivos fotocatalíticos sin detrimento de otras características:**
 - Se mantienen adecuadas resistencias**
 - La estructura porosa no se modifica de forma sustancial**
 - No hay cambios aparentes de color o brillo**

- 2) TiO_2 dopado presenta sensibilidad mejorada hacia la luz solar y es una interesante vía de aplicación**

- 3) Los recubrimientos activos son una manera muy prometedora de mejorar las prestaciones de autolimpieza de los morteros de cal**

- 4) el uso de aditivos dispersantes y/o de medios de dispersión adecuados puede mejorar notablemente la eficacia fotocatalítica de los morteros de cal tratados**



GRACIAS POR SU ATENCIÓN

MUITO OBRIGADO