



# 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:

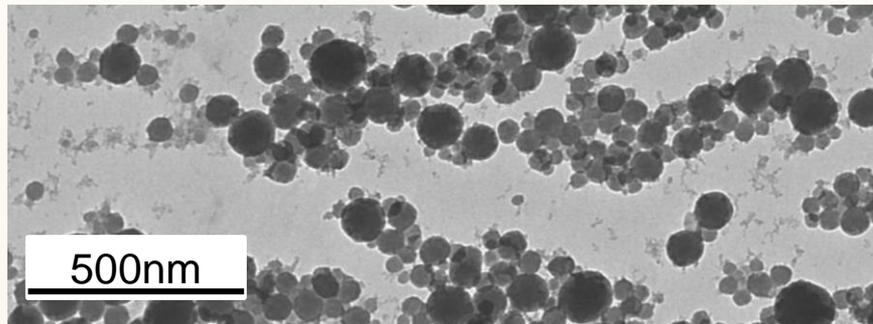
- Compactación
- reducción porosidad
- reducción del agua de amasado
- incremento resistencias
- acortamiento tiempos fraguado
- facilidad para la inyección (grouts)
- durabilidad

## **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)**

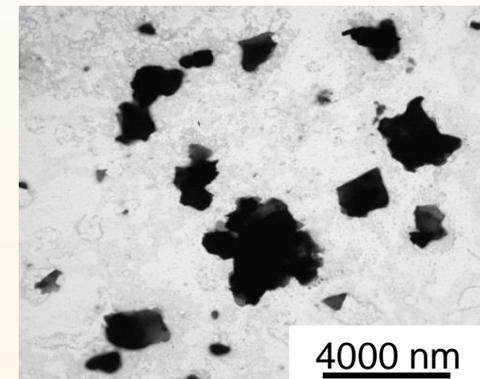
**Las micrografías de TEM micrographs muestran la diferente forma y tamaño de partícula de las adiciones puzolánicas**

Forma esférica, 500 m<sup>2</sup>/g



**Nanosílice**

aglomerados poliédricos, 20 m<sup>2</sup>/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.



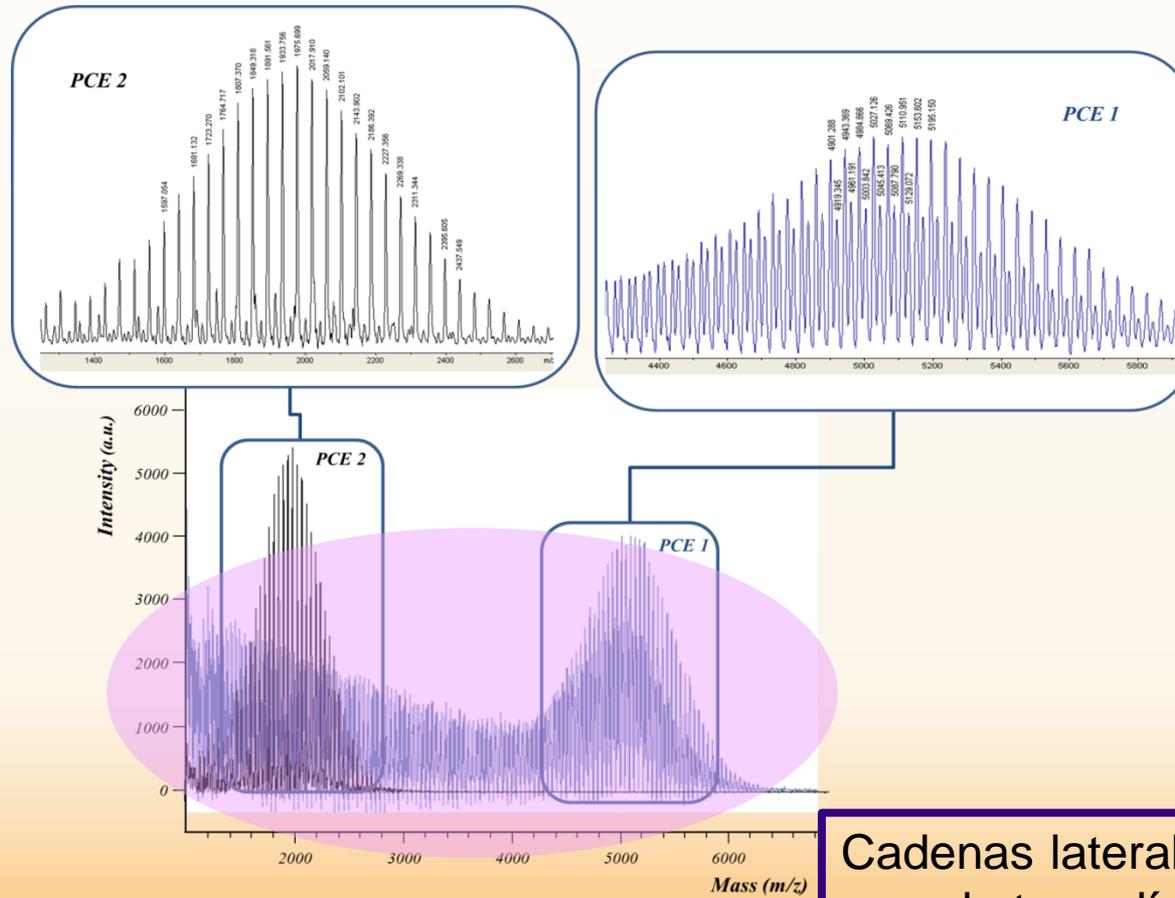
## ***Objetivo 1***

### ***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:

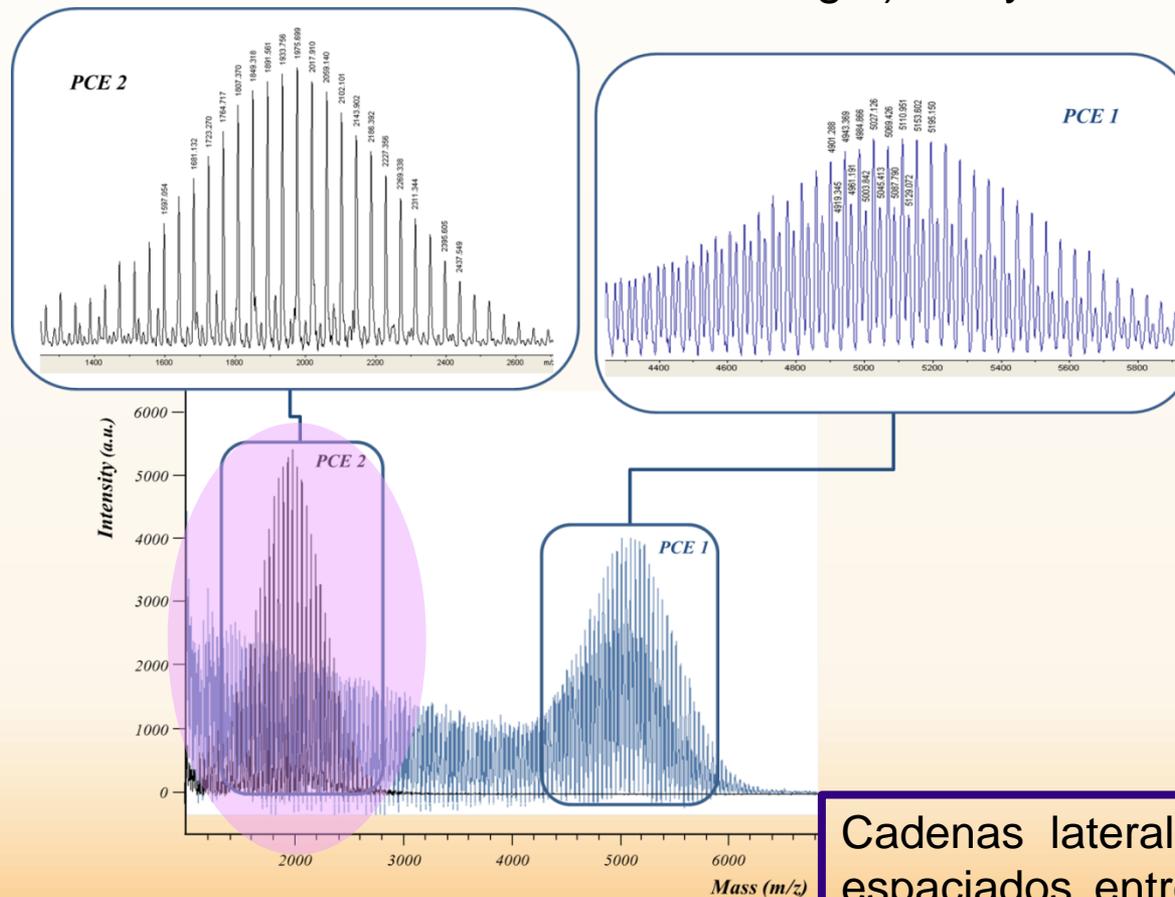
- Amplio rango de señales en función de la relación carga/masa –  $m/z$  –
- Posición de la señal más intensa de entre las registradas



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:

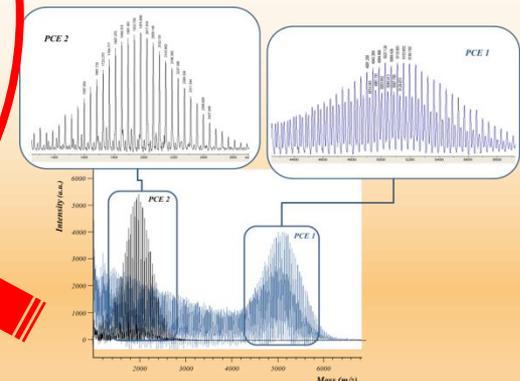
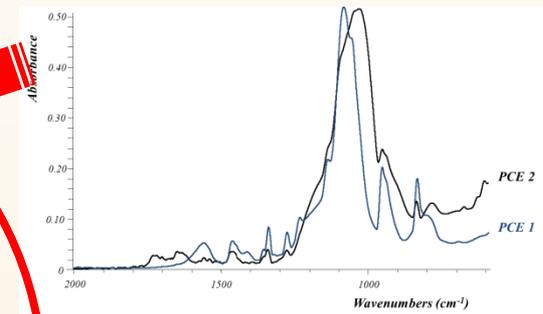
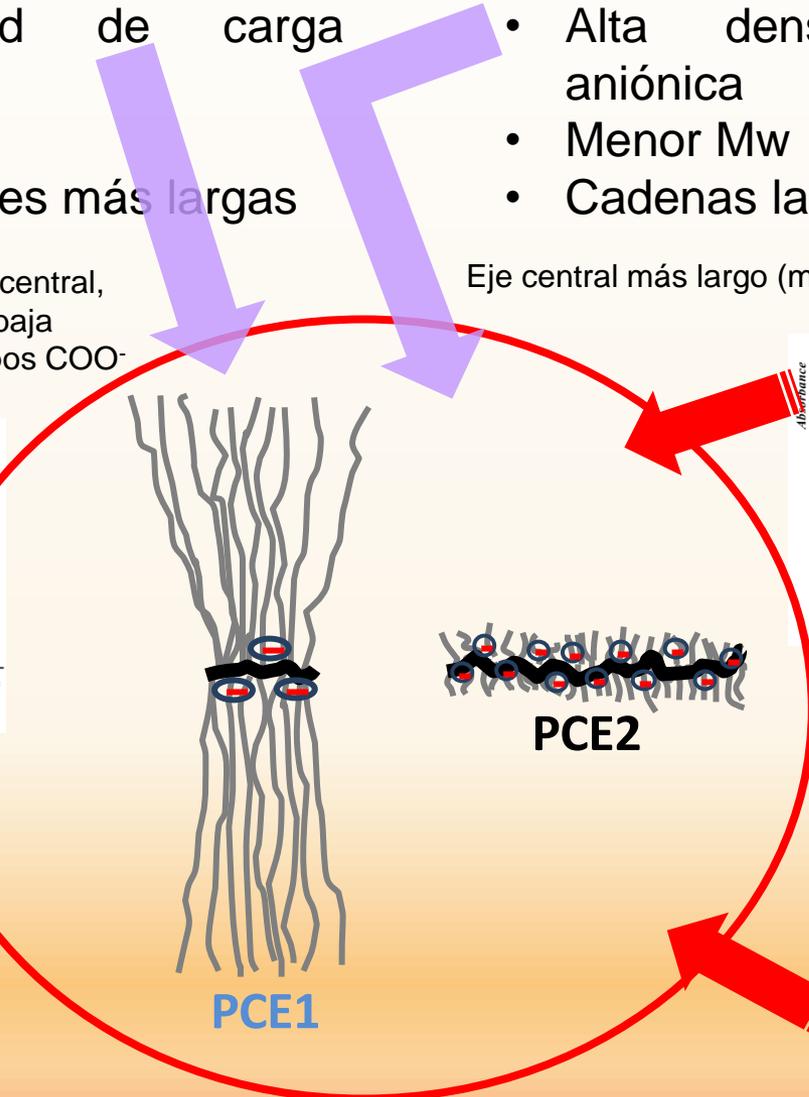
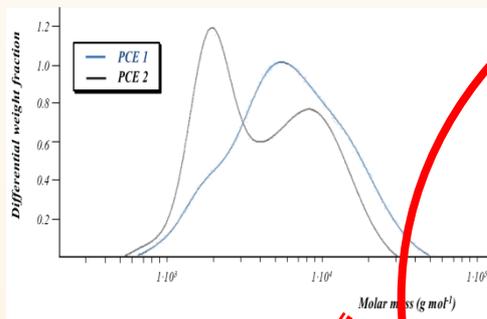
- Baja densidad de carga aniónica
- Mayor Mw
- Cadenas laterales más largas

Corto esqueleto central, estimado por la baja cantidad de grupos  $\text{COO}^-$

### Para PCE2:

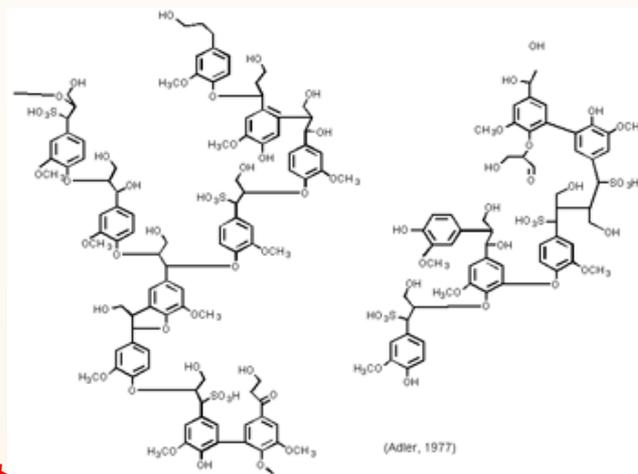
- Alta densidad de carga aniónica
- Menor Mw
- Cadenas laterales cortas

Eje central más largo (mayor cantidad de grupos  $\text{COO}^-$ )

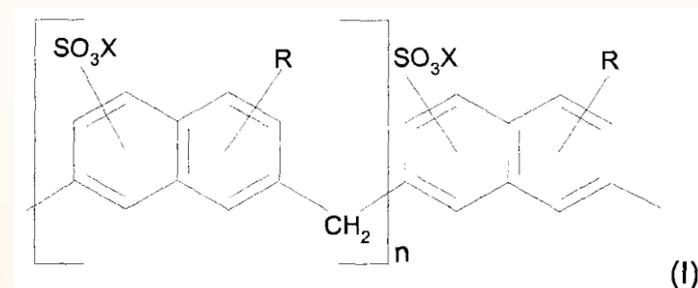


# Resultados: elucidación arquitectura molecular SPs

## LIGNOSULFONATO



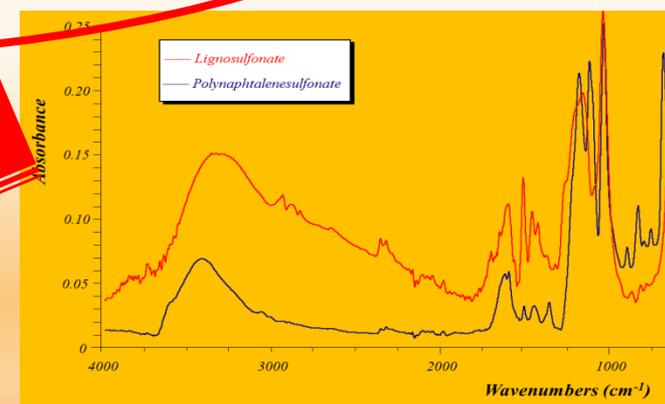
## SULFONATO DE POLINAFTALENO



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





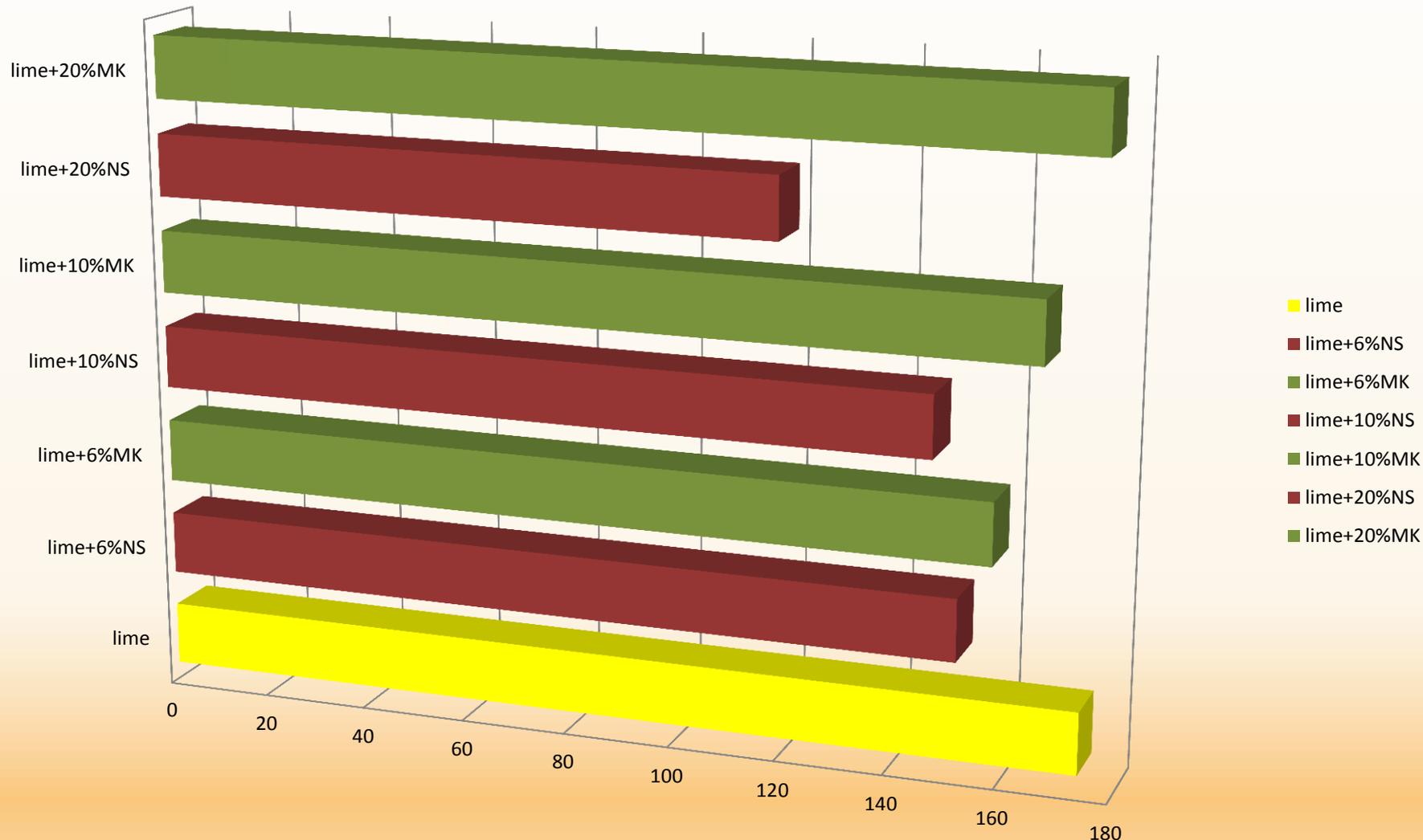
## ***Objetivo 1***

### ***Resultados: Parte 2***

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

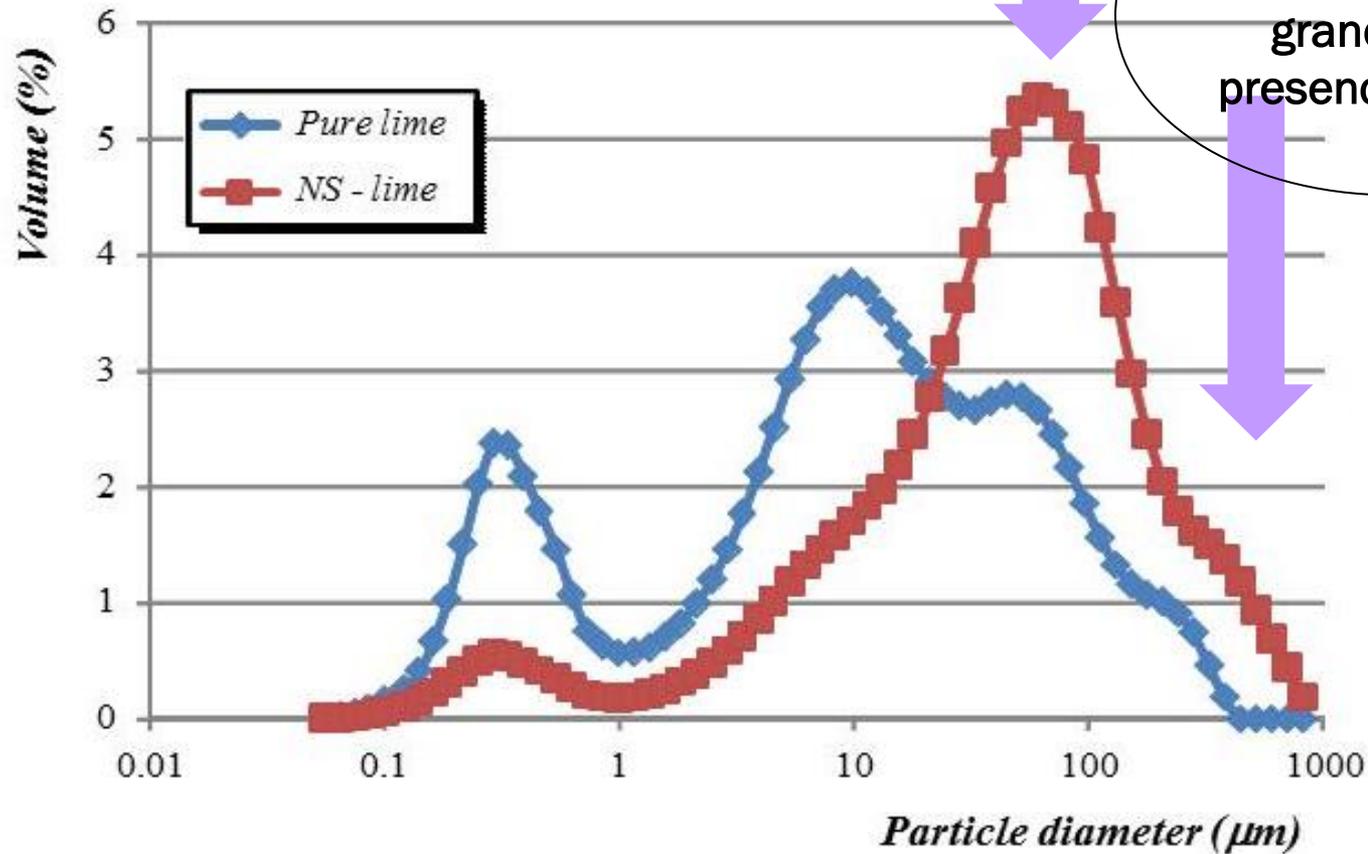
## Resultados: propiedades en fresco

### Ecurrimiento de muestras de morteros con adiciones minerales



## Resultados: propiedades en fresco

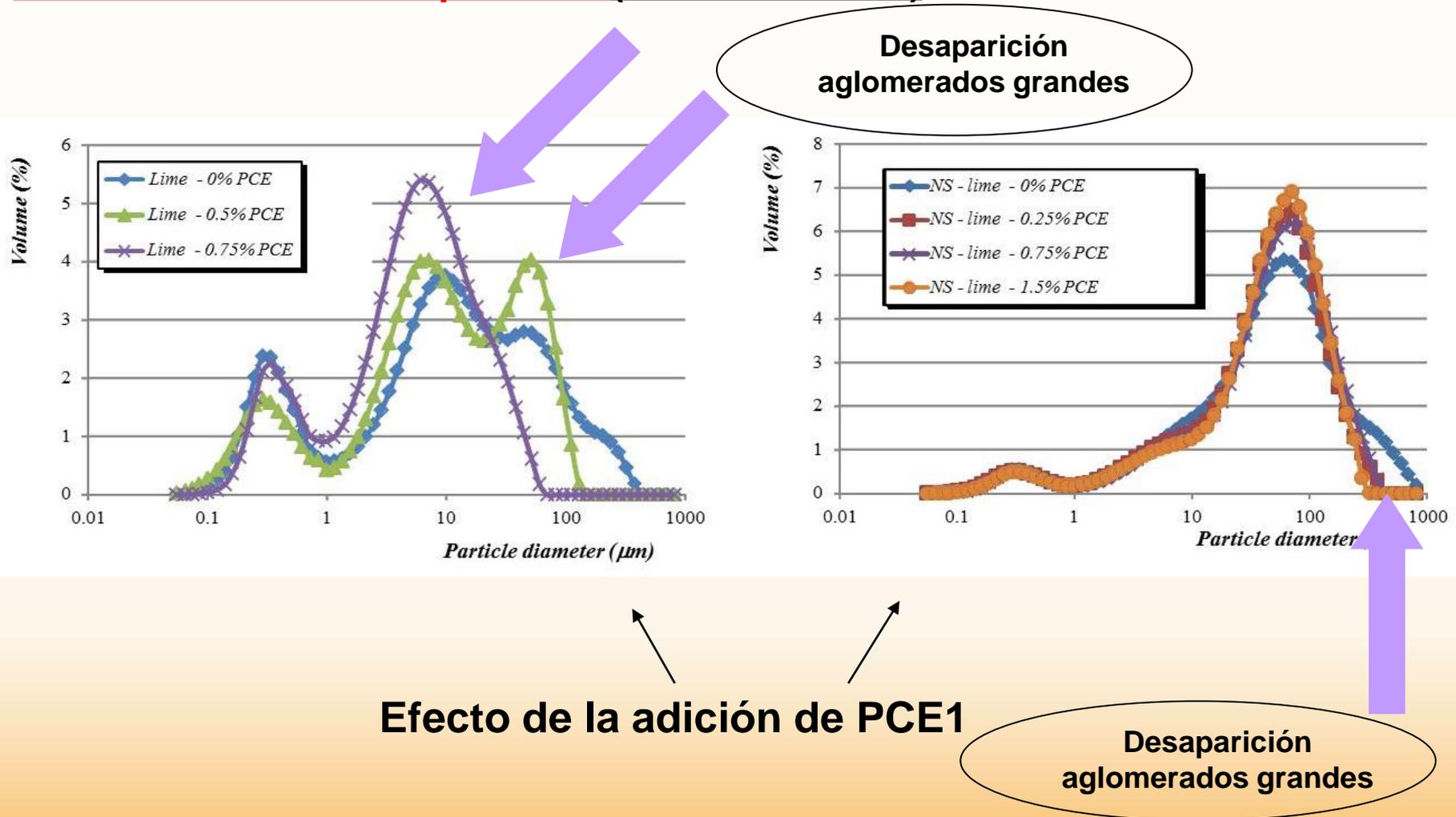
### Medidas de tamaño de partícula (difracción laser)



Formación de aglomerados grandes en presencia de NS

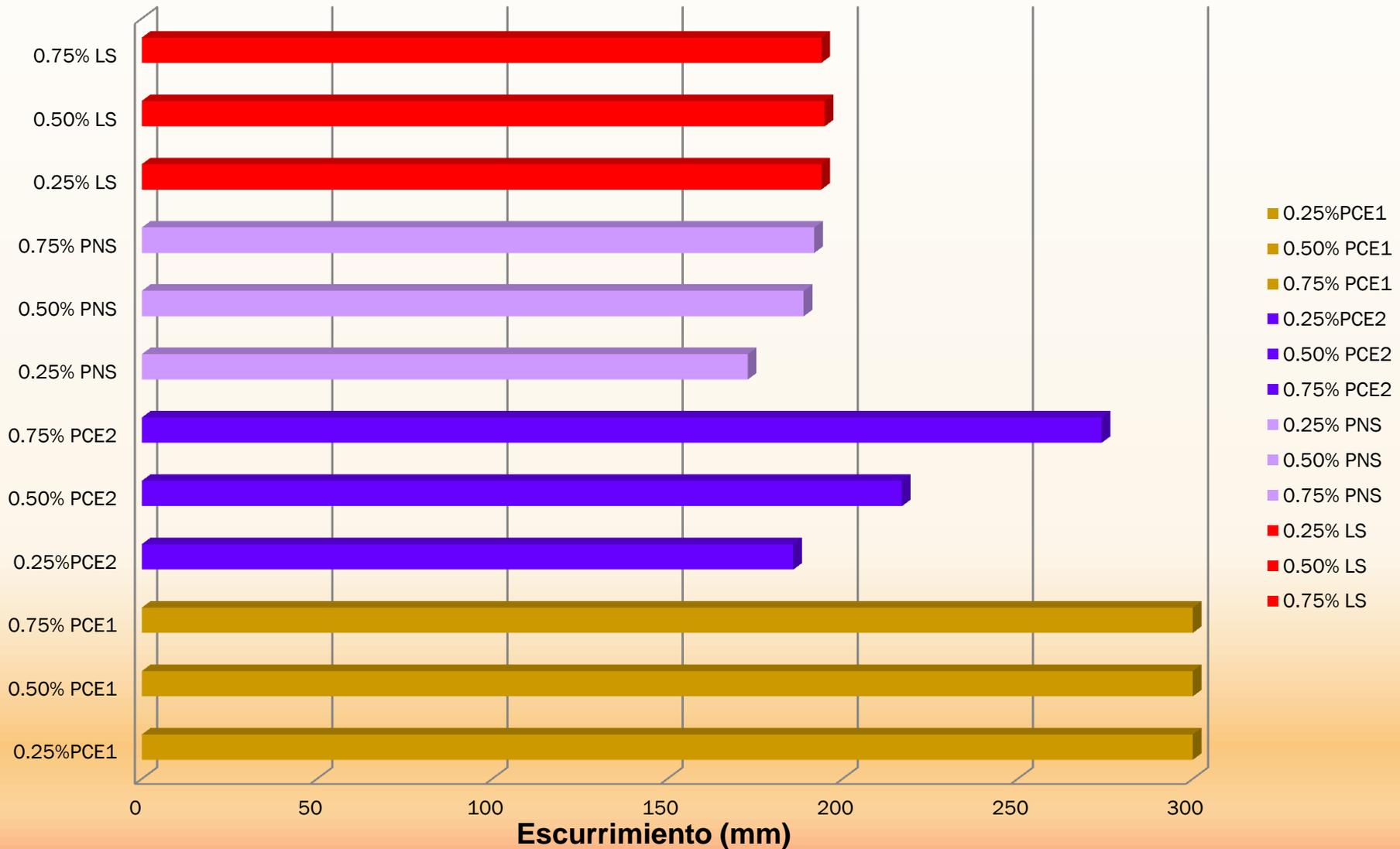
## Resultados: propiedades en fresco

### Medidas de tamaño de partícula (difracción laser)



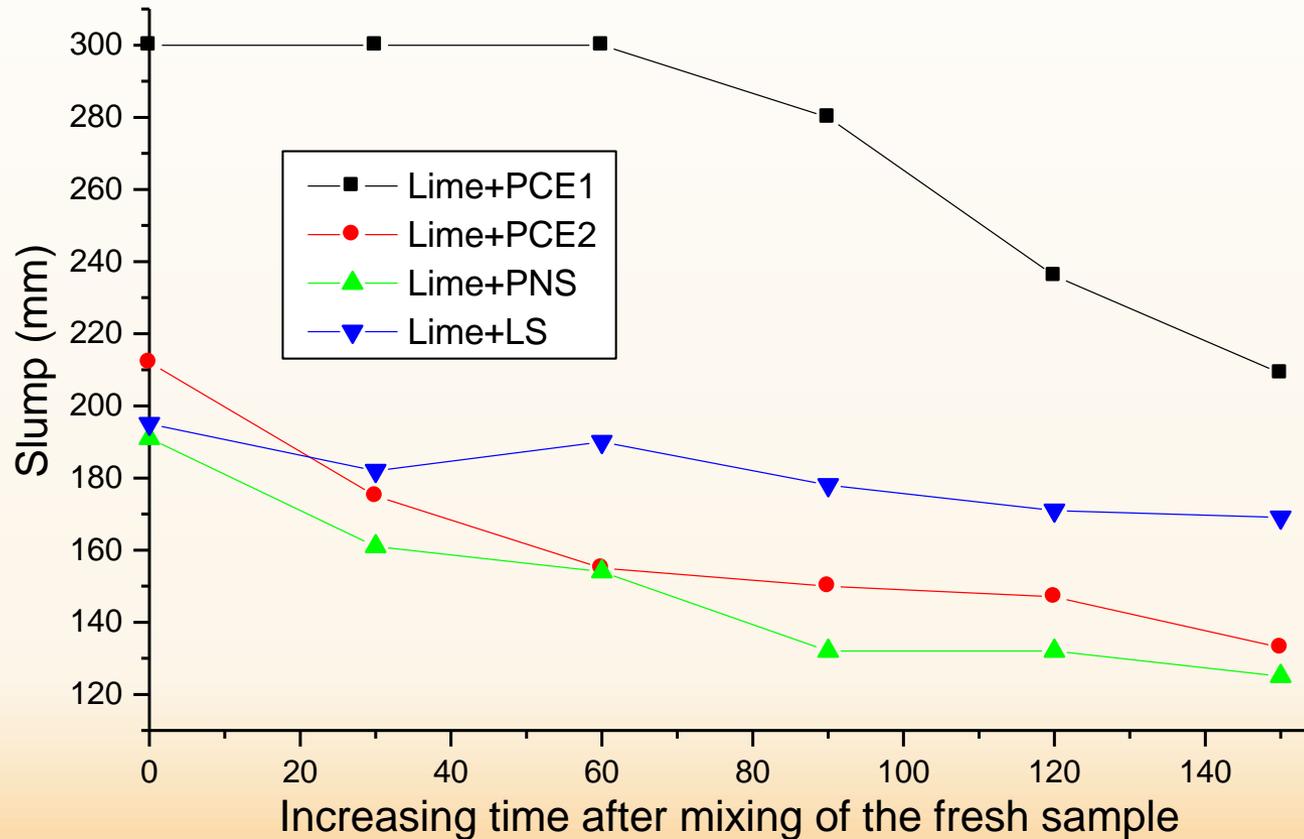
## Resultados: propiedades en fresco

### Escurecimiento en morteros de cal aérea



## Resultados: propiedades en fresco

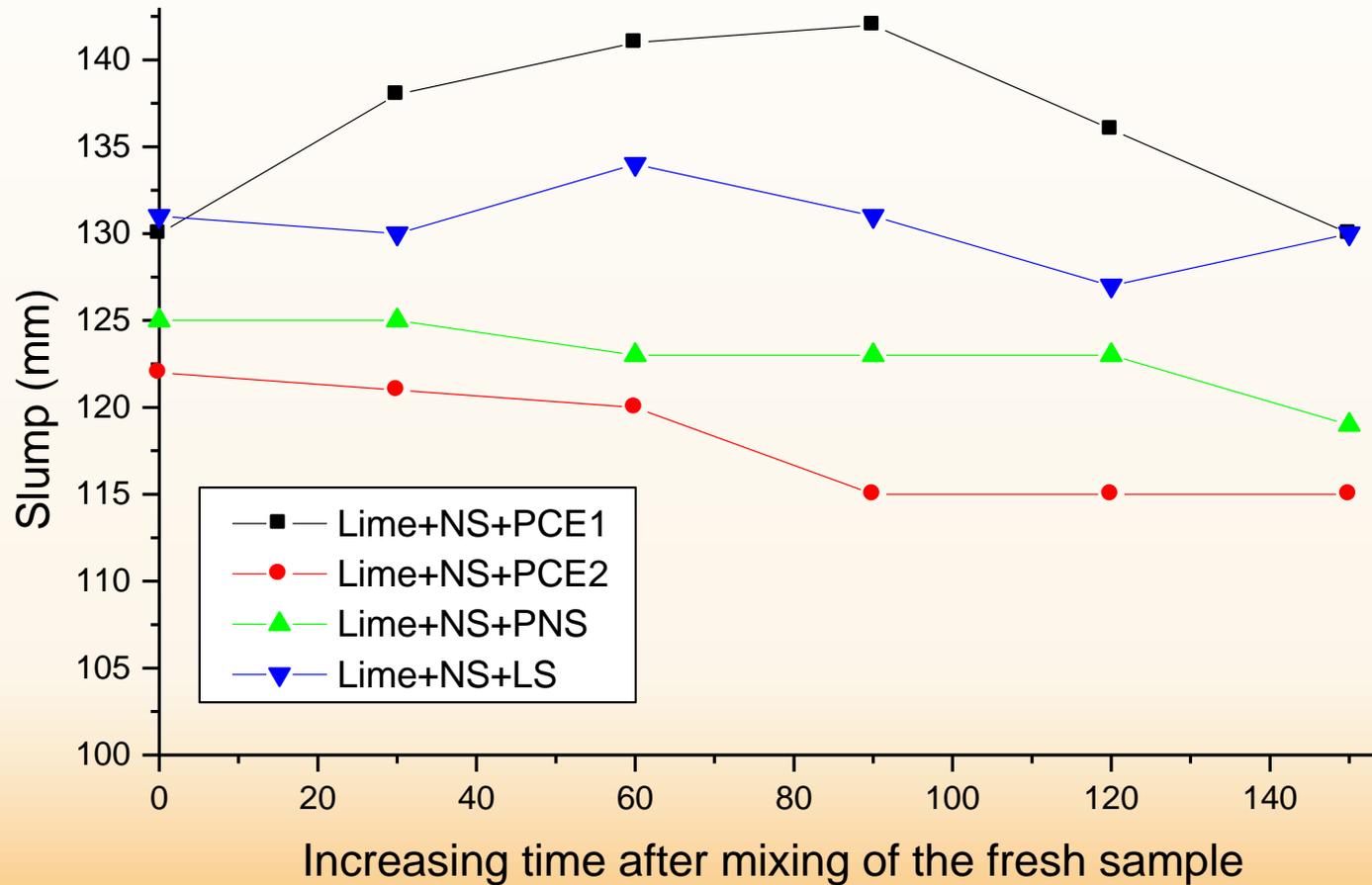
### Pérdida de escurrimiento a lo largo del tiempo: pastas de cal aérea



**PCE1 y LS mostraron la mejor retención de fluidez**

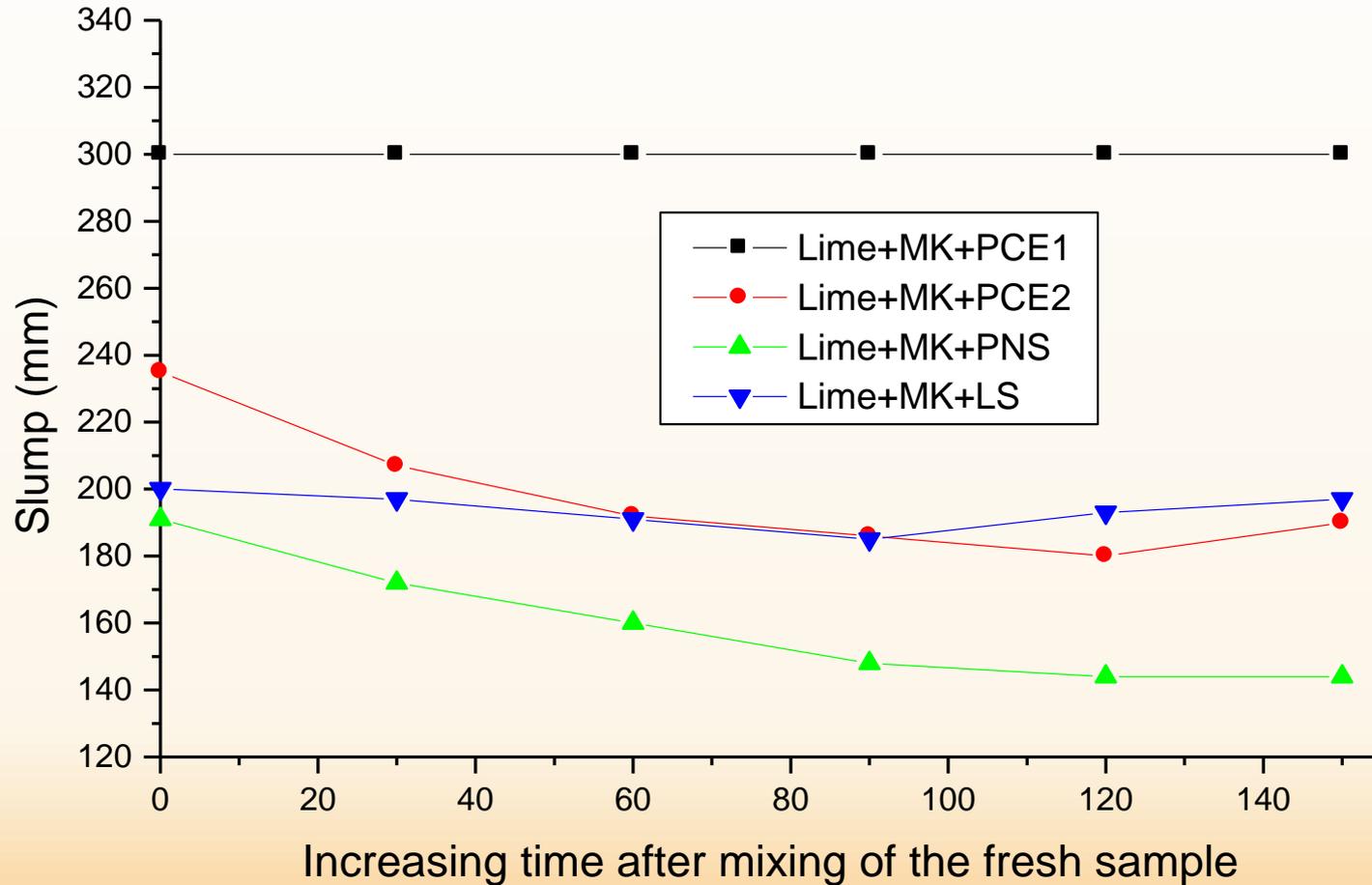
## Resultados: propiedades en fresco

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



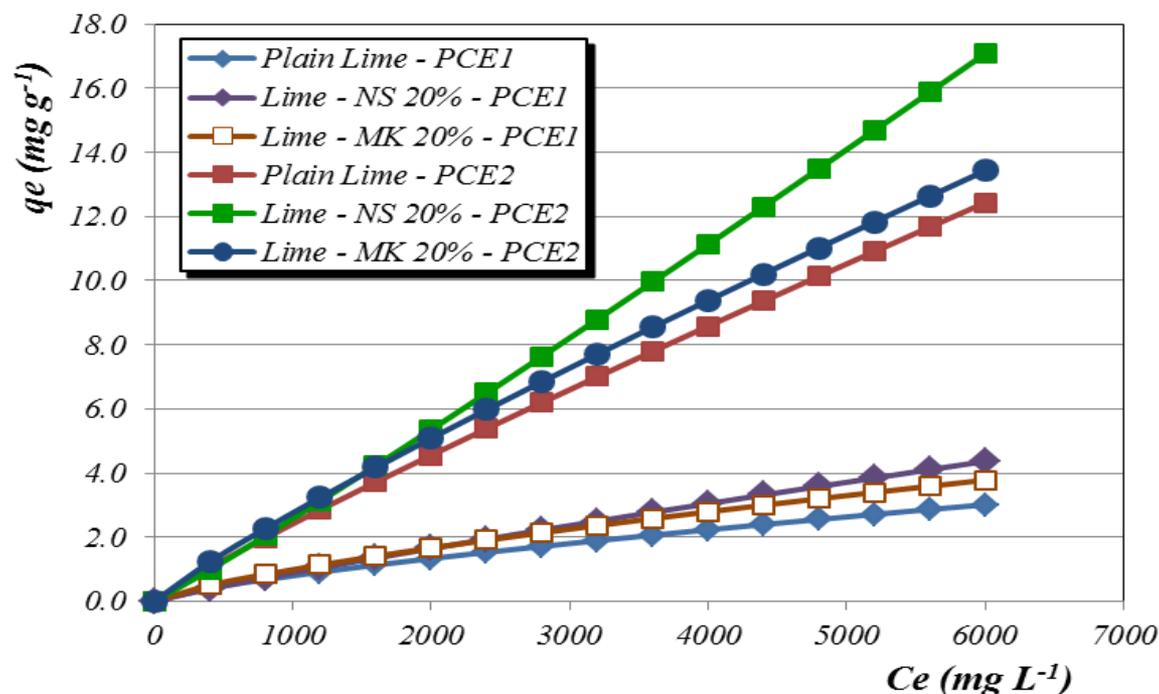
## Resultados: propiedades en fresco

### 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 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> NS).

## Resultados: propiedades en fresco

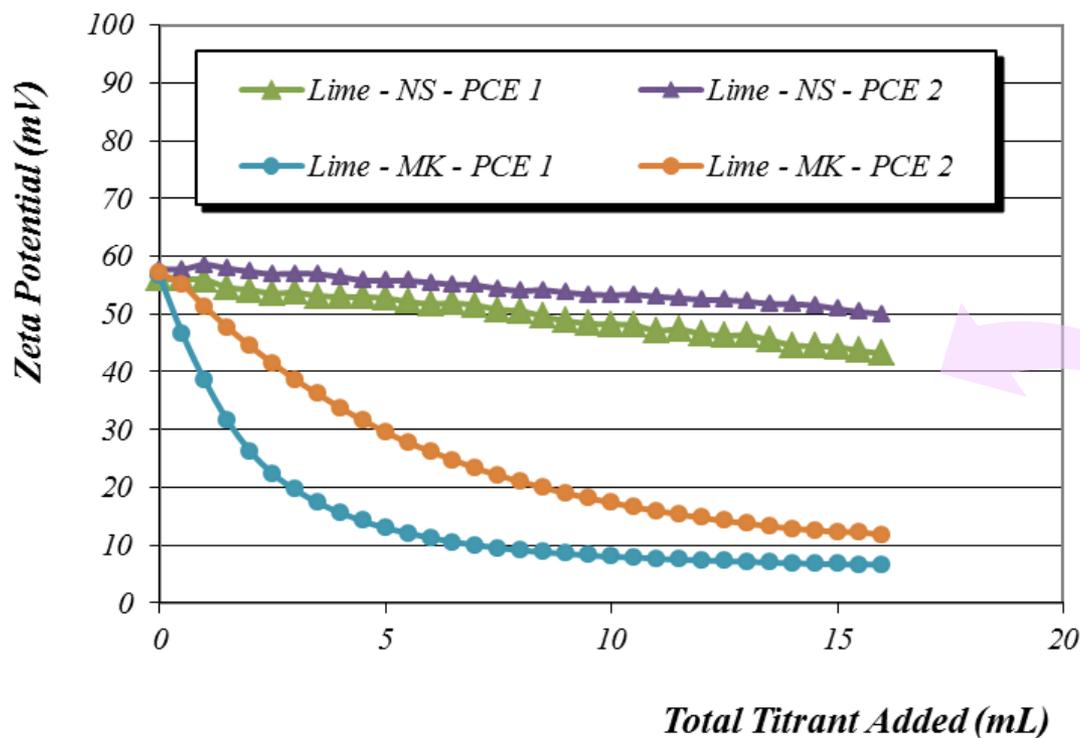
### Parámetros de adsorción de Langmuir y Freundlich para PNS y LS

<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

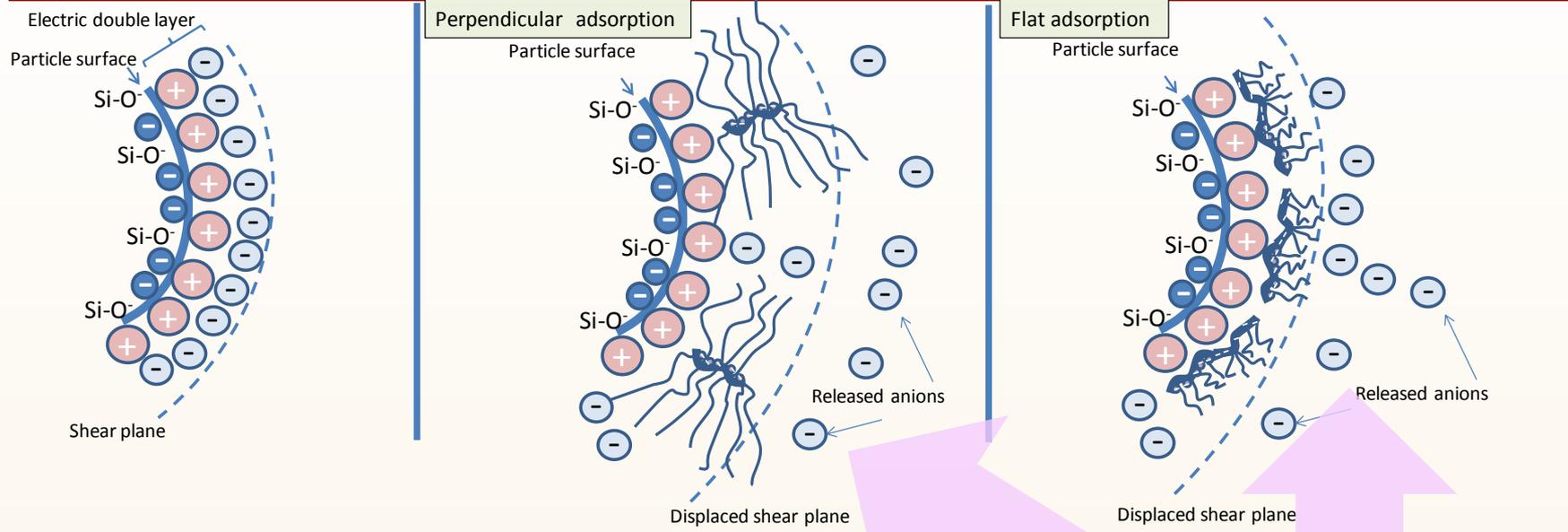
### Potencial zeta de cal-NS y cal-MK en pastas tituladas con PCE



- 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



PCE1: star-shaped polymer with negatively charged backbone

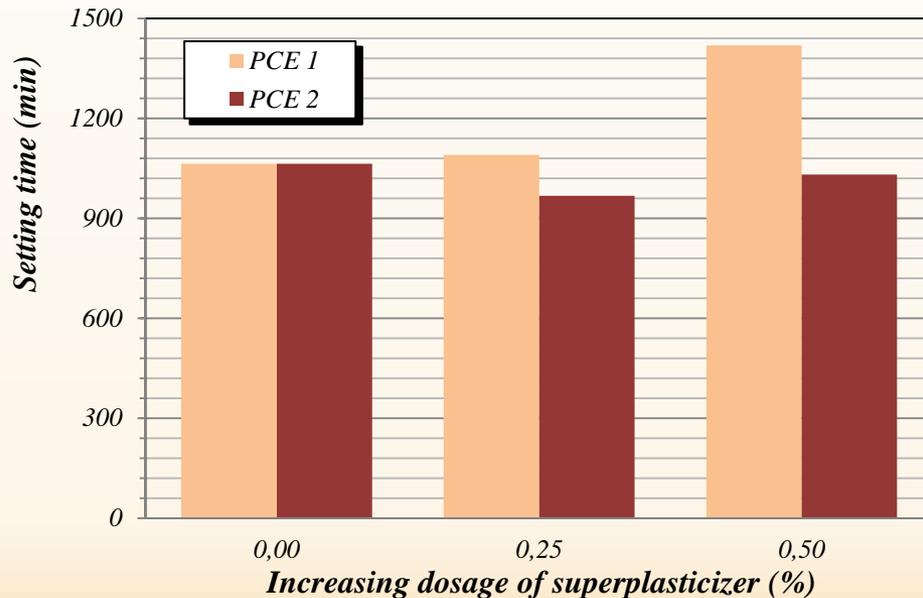
PCE2: worm-like polymer (larger negatively charged backbone)

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

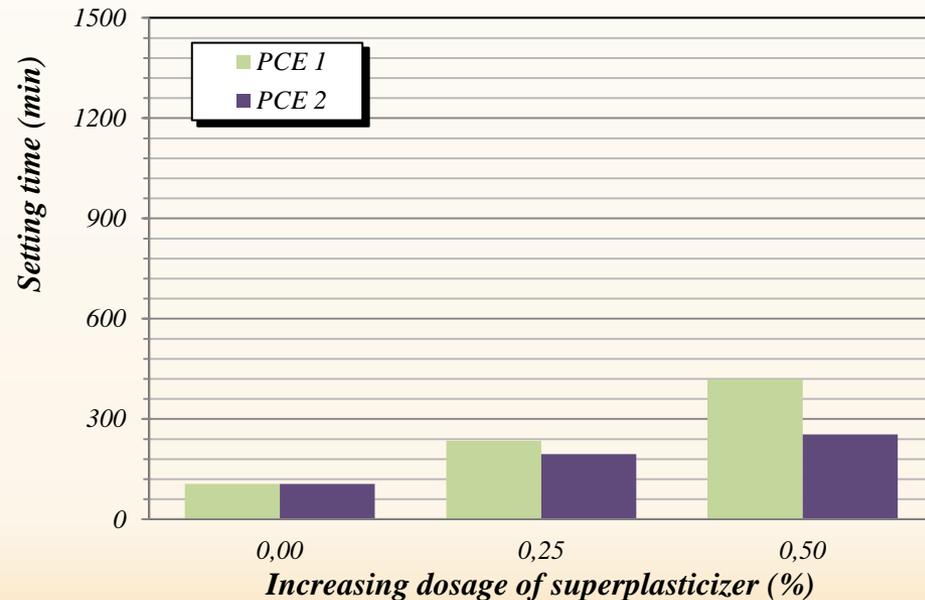
- **Es el desplazamiento de la carga positiva externa de la molécula debido a las puentes oxilaterales del polímero**

## 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**

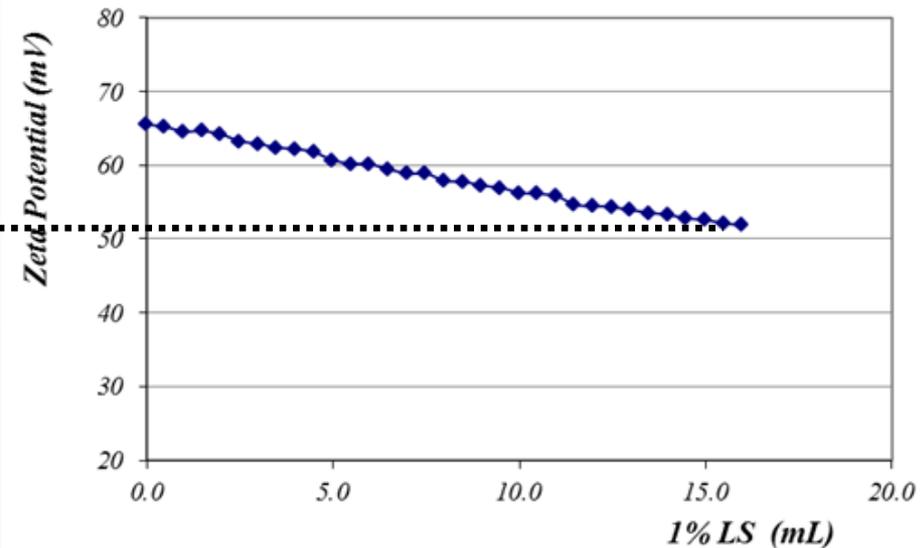
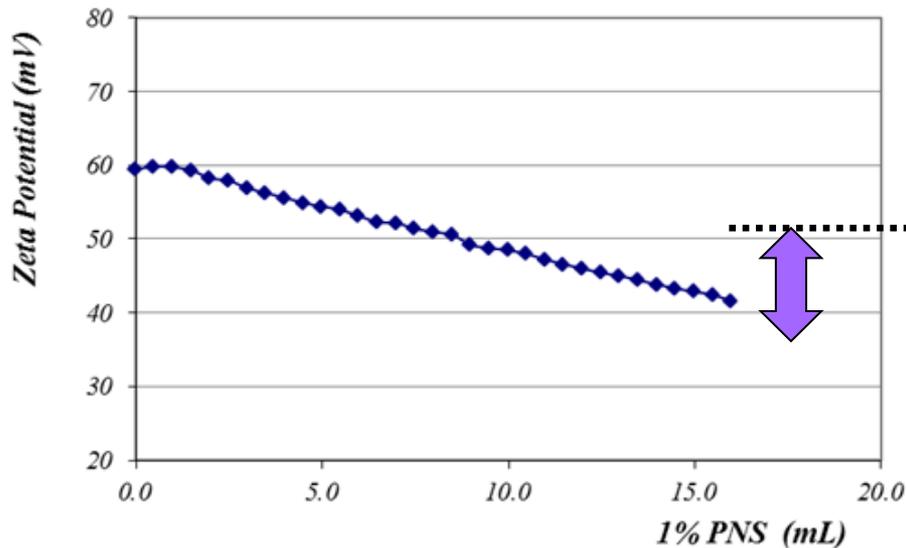


Cal aérea con **10% de MK**

- 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  $\text{Ca}^{2+}$ , 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.



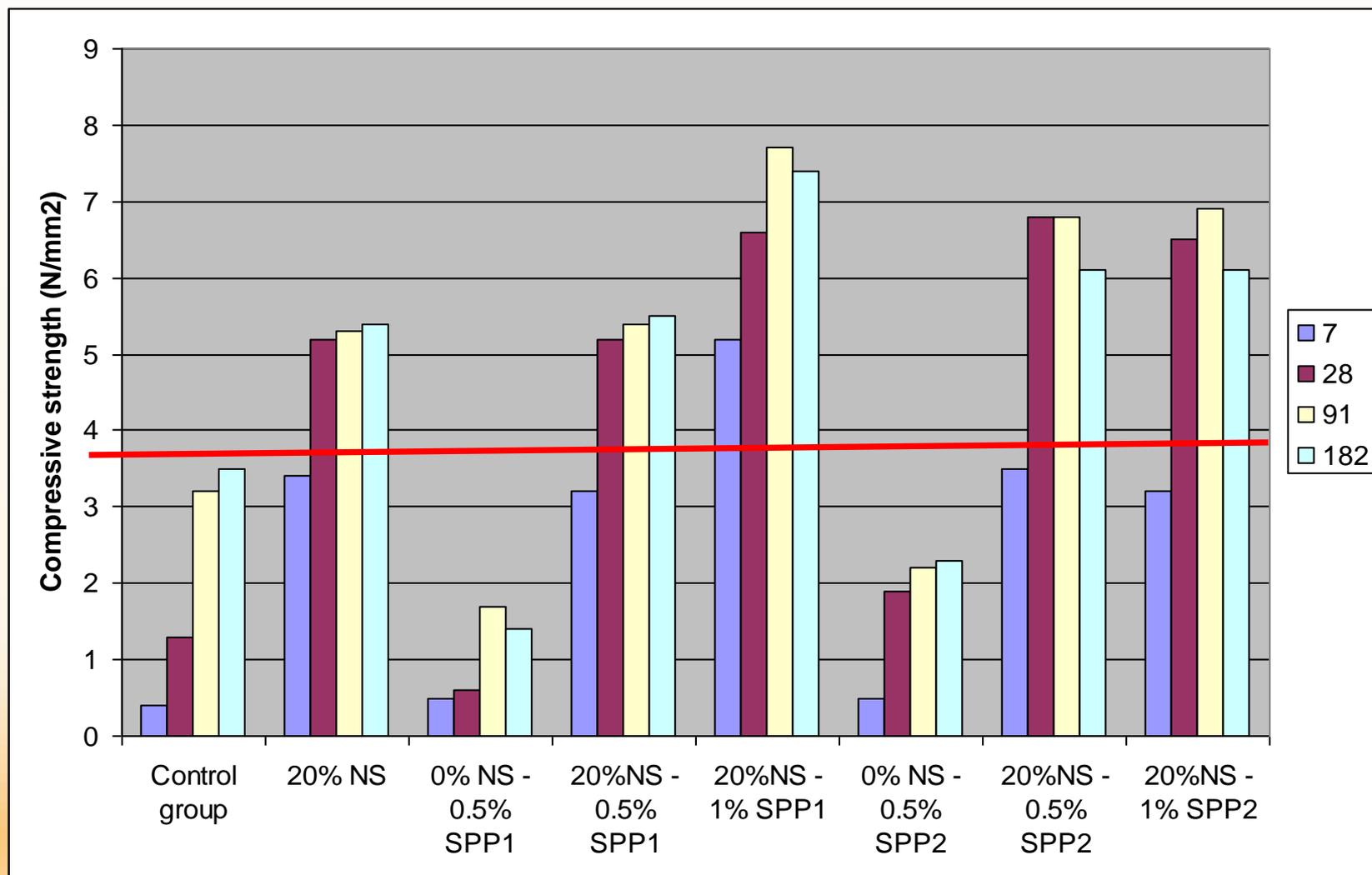
## ***Objetivo 1***

### ***Resultados: Parte 3***

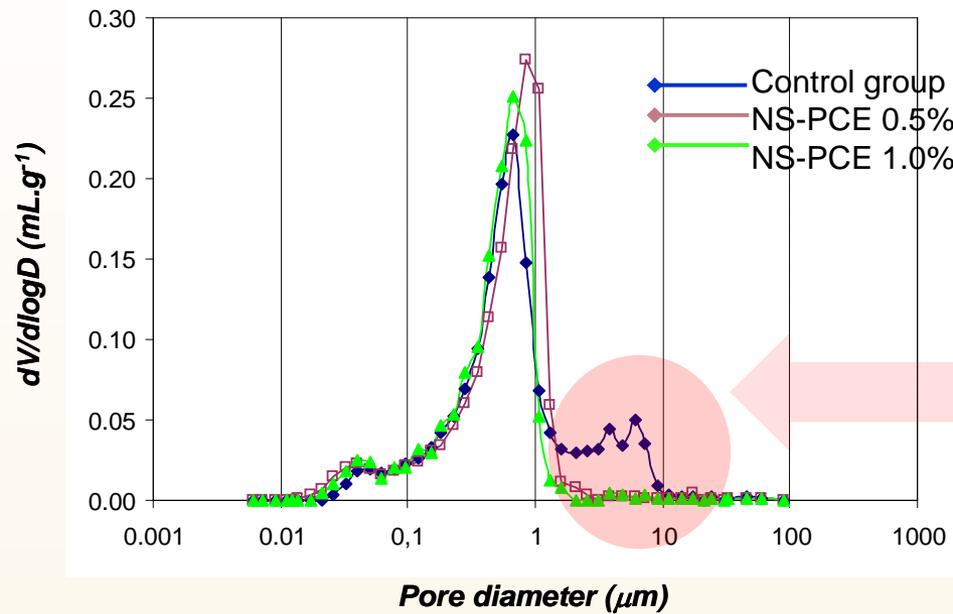
***Influencia de los SPs en la resistencia mecánica y durabilidad de los morteros de cal***

## Resultados: impacto en la resistencia mecánica

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



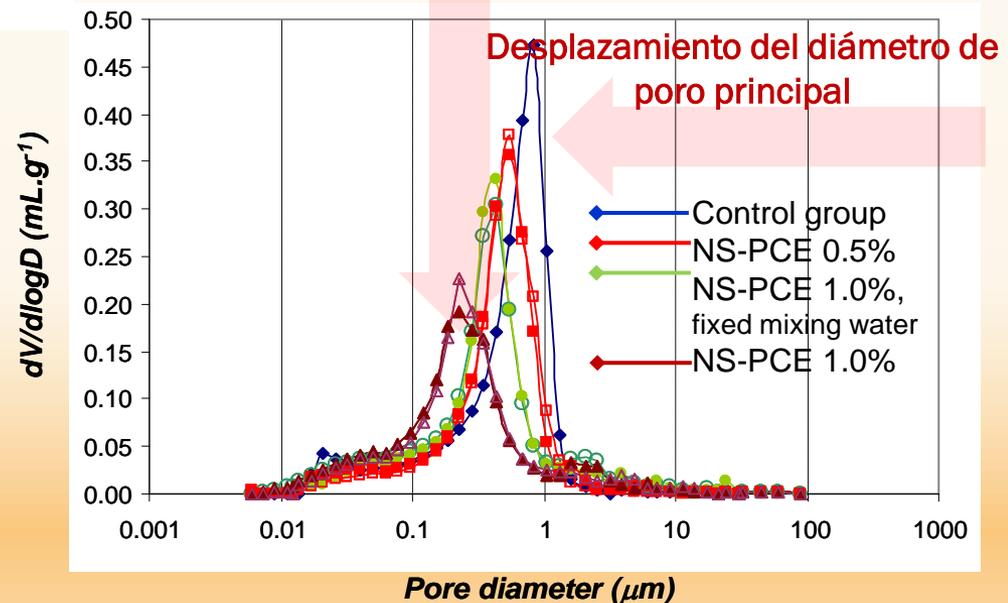
## Resultados: impacto en la resistencia mecánica



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

Reducción de macroporos

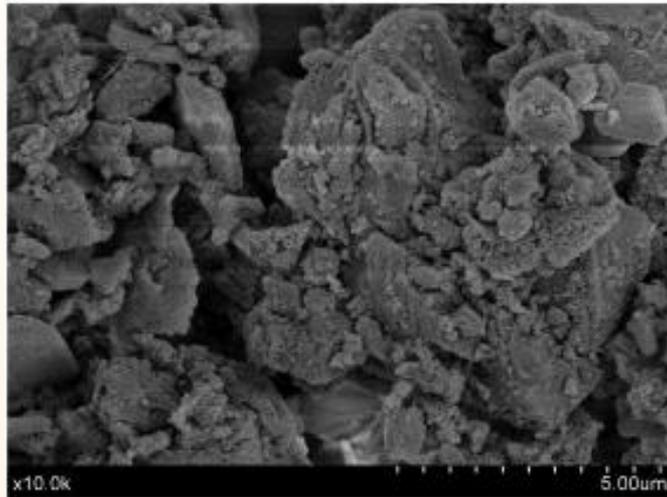
Reducción de la porosidad total (AUC)



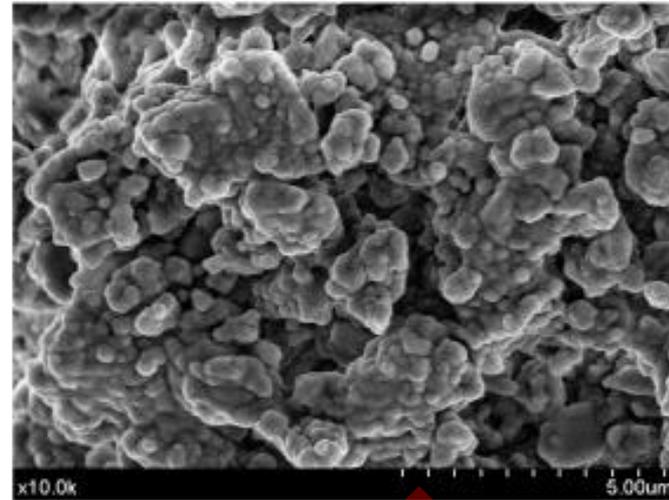
## Resultados: impacto en la resistencia mecánica

### SEM de morteros con PCE1

Mortero sin aditivos



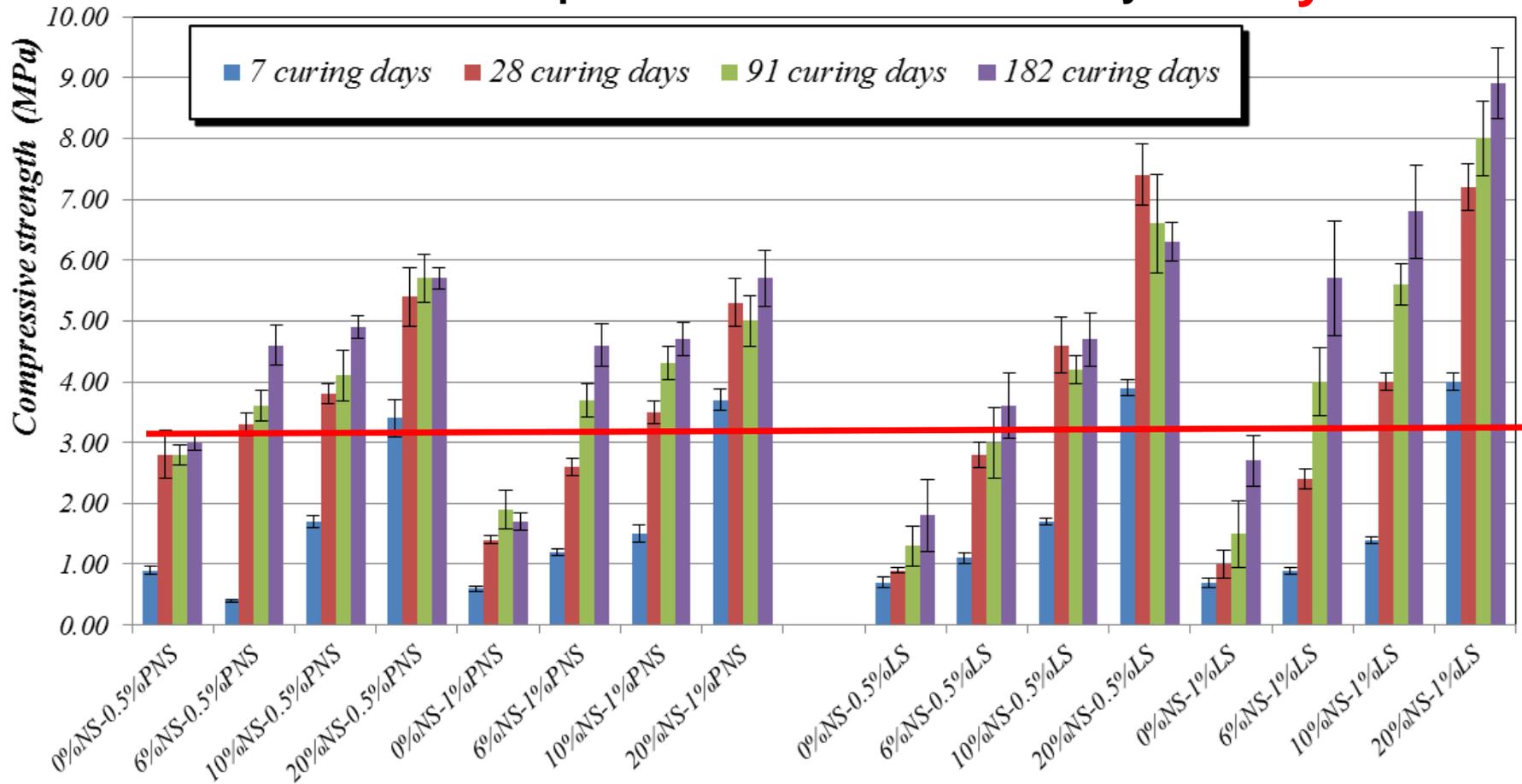
Mortero con PCE-NS



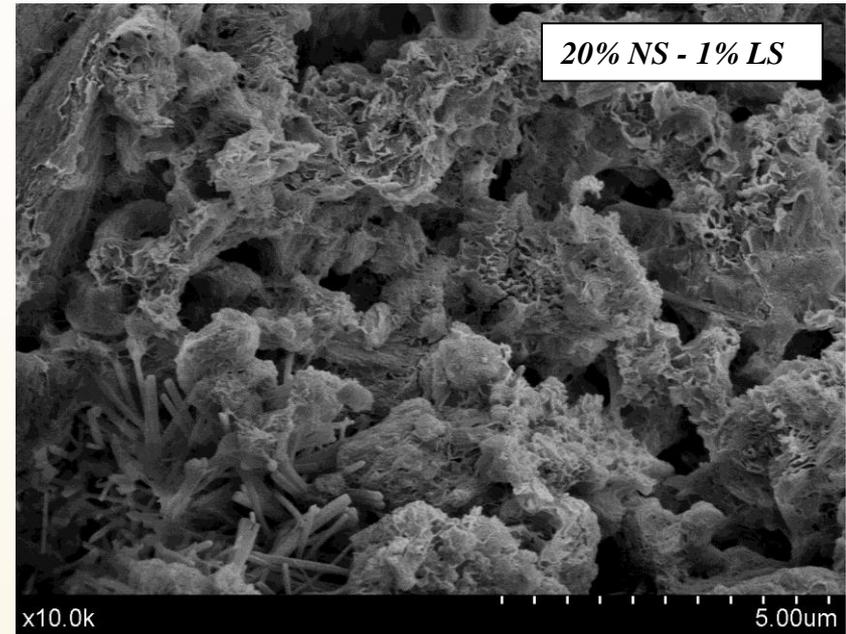
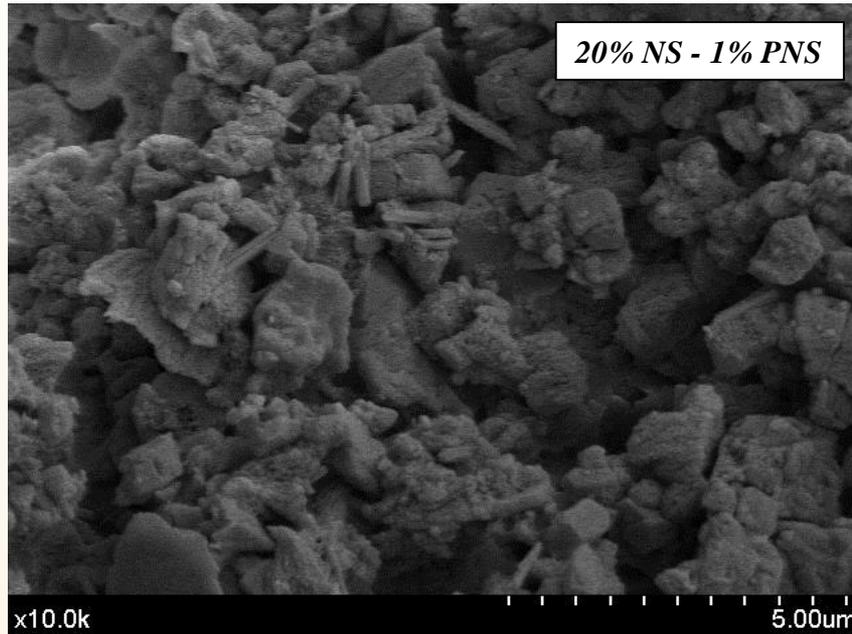
**Características texturales: porosidad reducida, crecimiento de cristales de calcita en forma de matriz más homogénea y continua, con partículas del agregado embebidas.**

# Resultados: impacto en la resistencia mecánica

## Resistencia a compresión de morteros con NS y PNS y LS



## Resultados: impacto en la resistencia mecánica

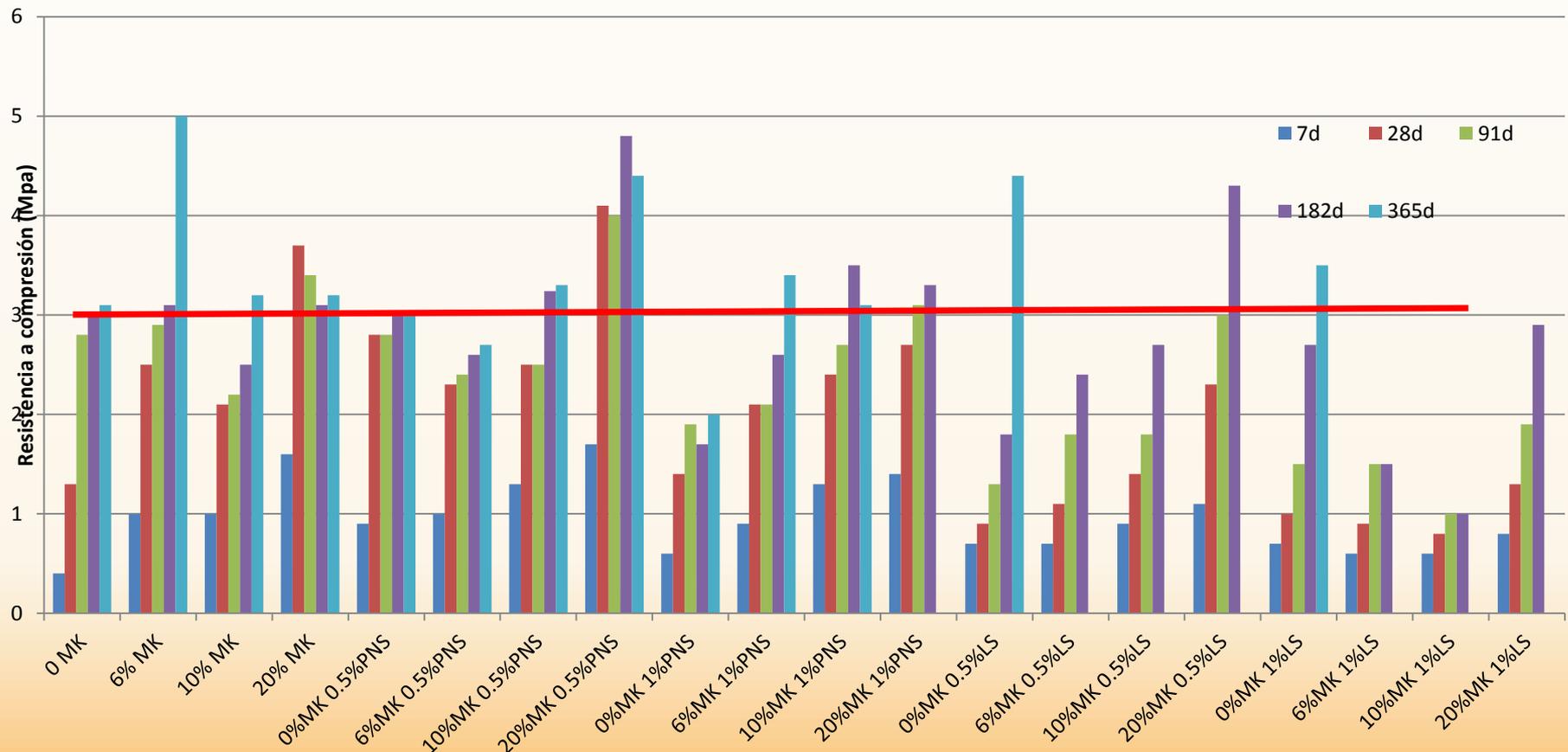


**Se observa que las áreas del mortero con LS están ampliamente cubiertas con cristales de C-S-H**

## 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



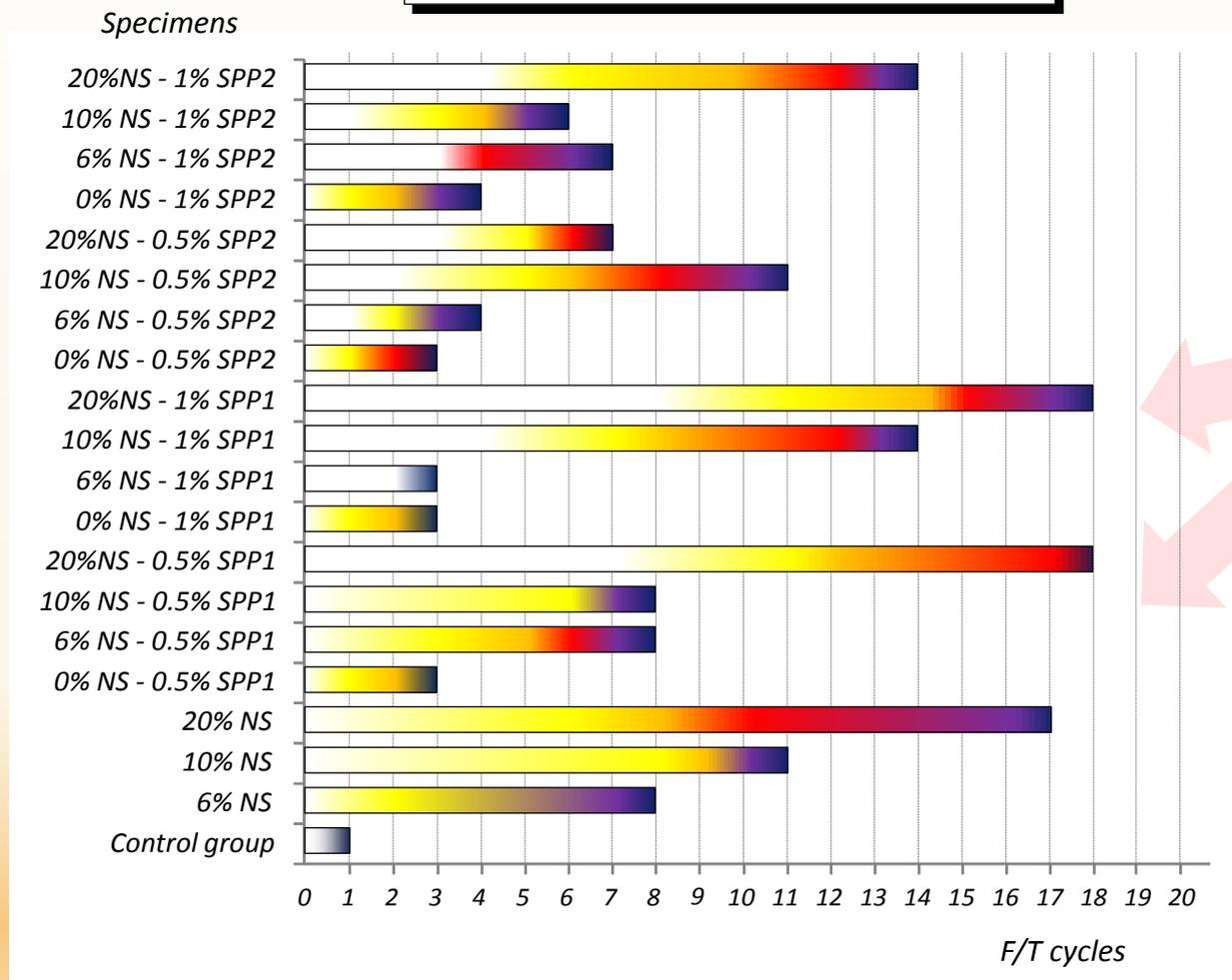
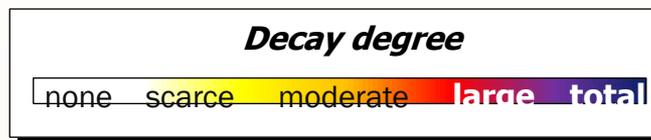
En el caso del **PNS**, con **dosis bajas del aditivo y NS** la adherencia es aceptable, aunque en **dosis altas** se reduce drásticamente



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

# Resultados: impacto en la durabilidad

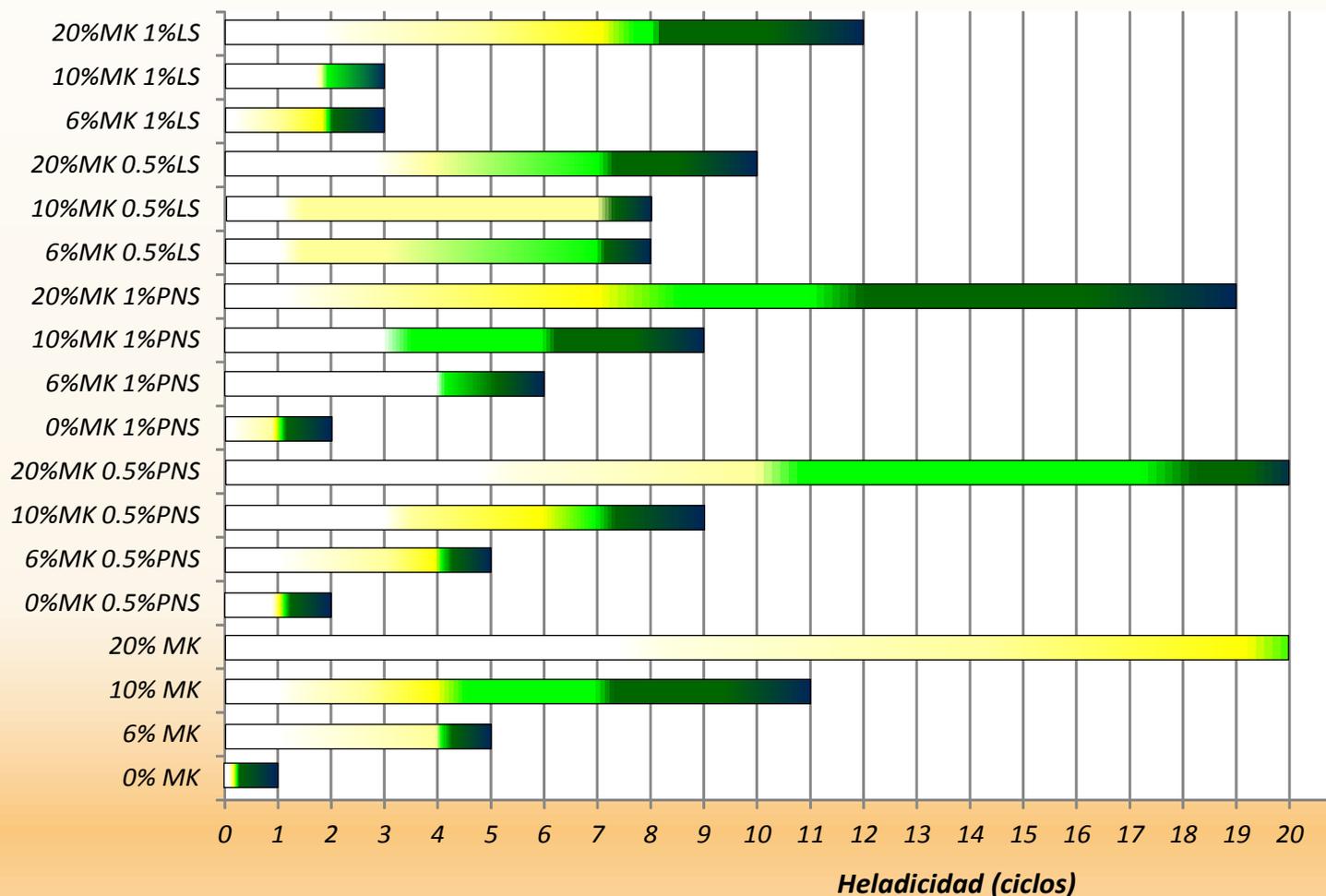
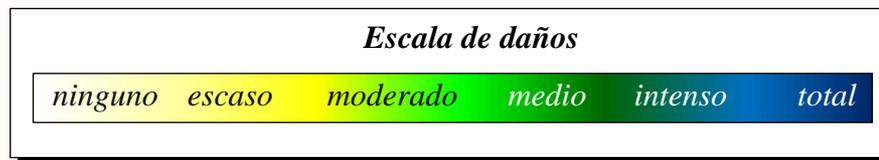
## Ciclos de hielo/deshielo





# 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**



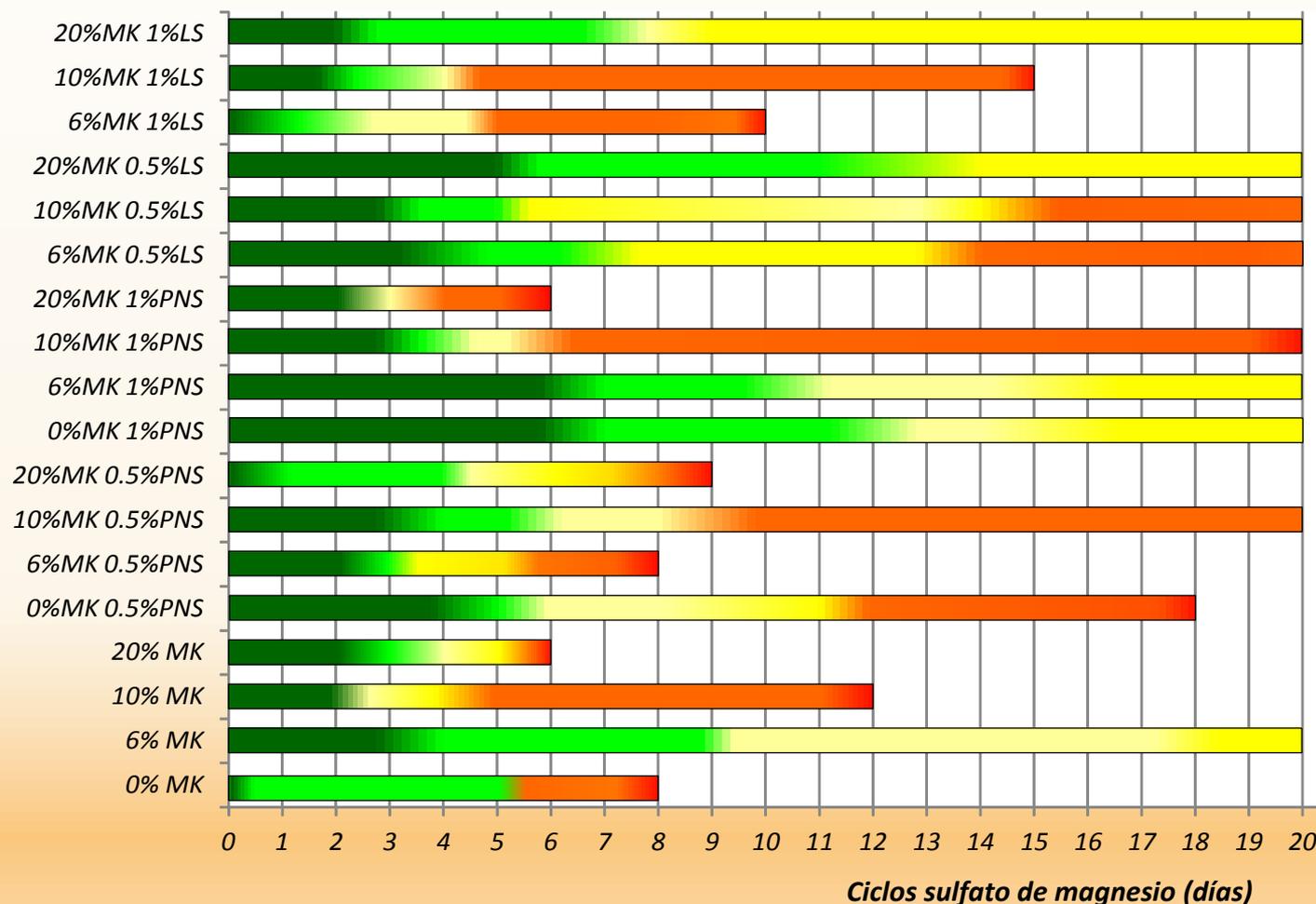
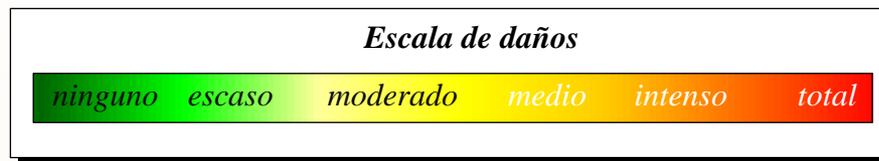
**Mortero de cal  
con MK 20% +  
0,5% LS**



**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**

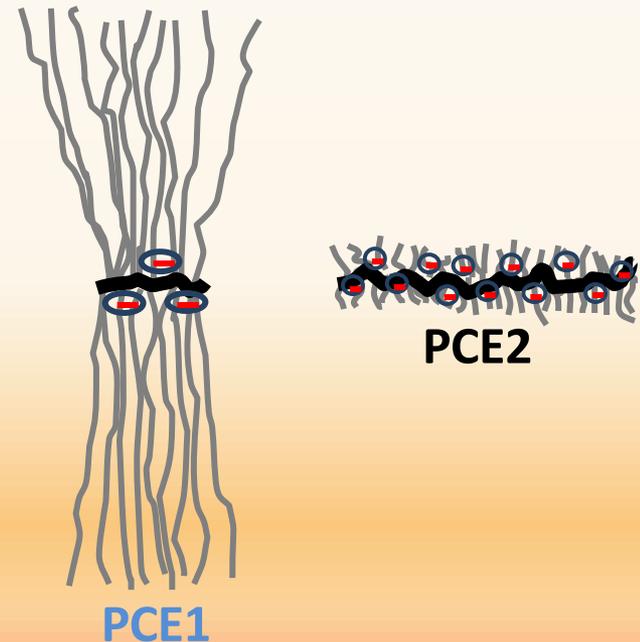


## ***Conclusiones, Objetivo 1***

## Conclusiones

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

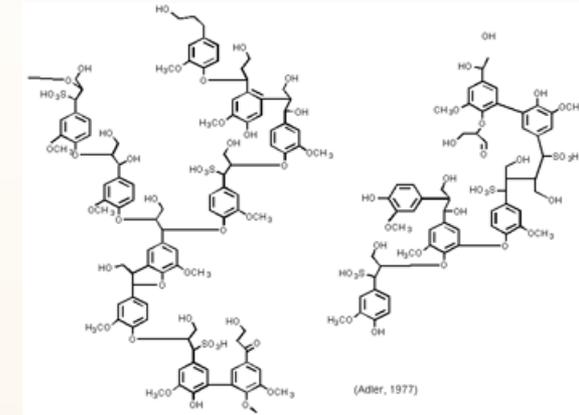
- Presenta menor carga aniónica
- Tiene el mejor efecto plastificante en sistemas de cal
- Baja tasa de consumo (poca adsorción)
- Adsorción perpendicular
- Impedimento estérico como mecanismo de dispersión
- Con MK dio lugar a la mejor fluidez con vistas a su uso como mortero de inyección
- Mejor resistencia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



## Conclusiones

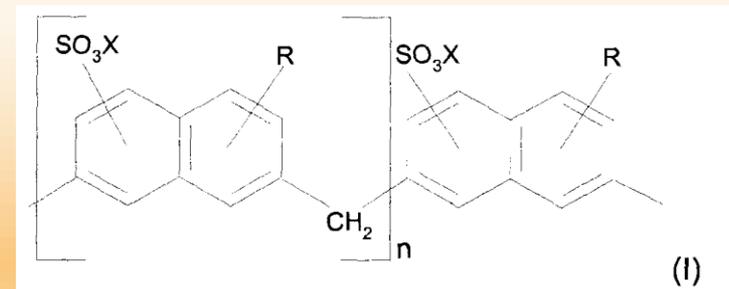
### 2) LS en comparación con PNS

- Más efectivo en dispersión en morteros de cal
- Forma complejos con ión  $\text{Ca}^{2+}$
- 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

---

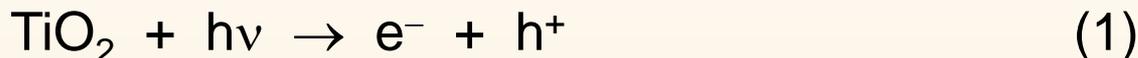
Además de los mencionados, cabe destacar a los **aditivos fotocatalizadores**:

- ❑  $\text{TiO}_2$
- ❑ semiconductores basados en óxidos de los elementos de transición
- ❑ acción de luz (en el caso del  $\text{TiO}_2$  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)
- $\text{TiO}_2$  especialmente eficaz contra depósitos de hidrocarburos en superficie.



## **Objetivo 2**

---

La elección de  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador se basa en:

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

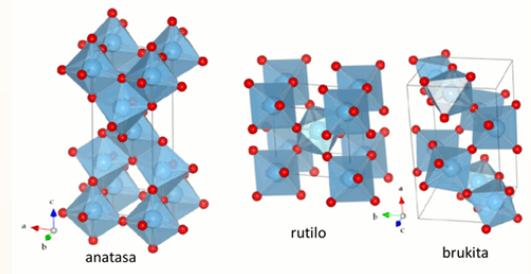
### **Inconvenientes**

- 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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  permitiendo su actividad también en el espectro visible

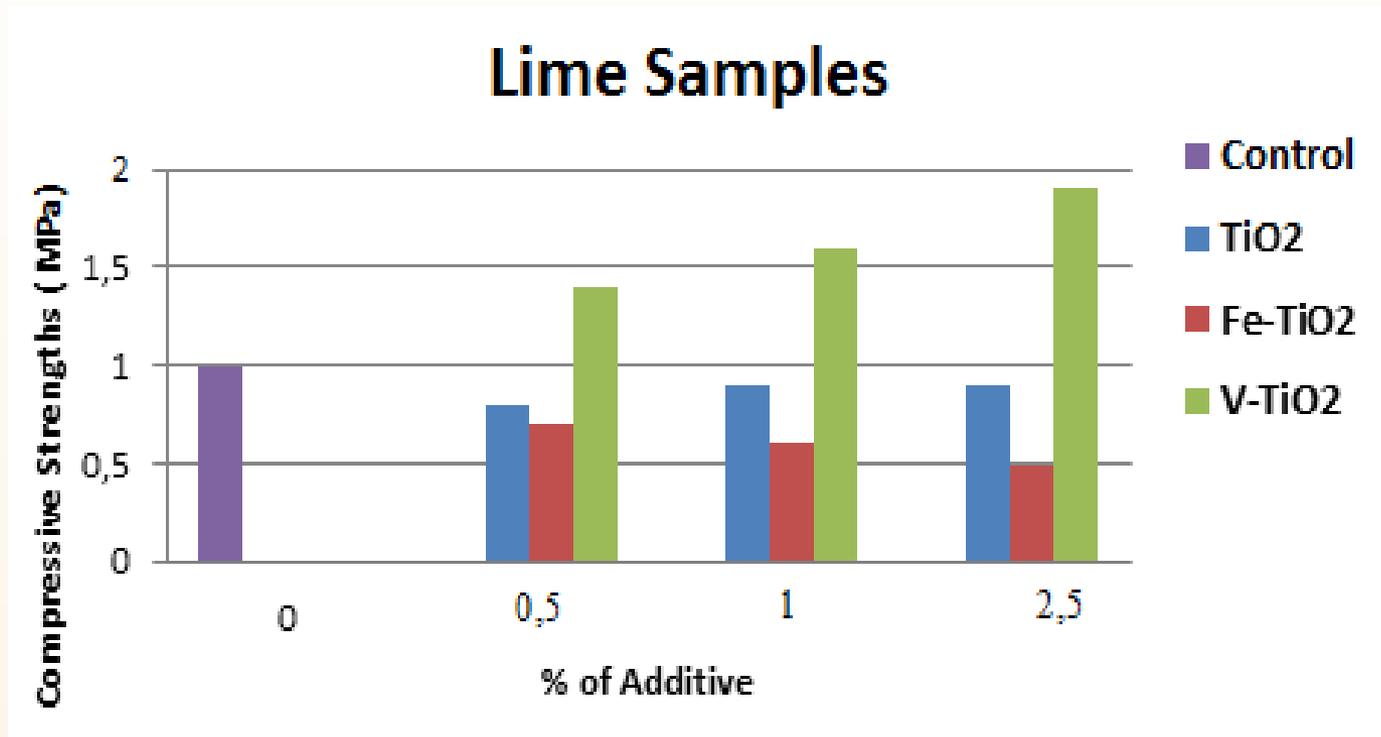
### Objetivos

2. Estudiar el efecto de aditivos fotocatalíticos sobre morteros de cal. Aplicación en masa y en recubrimiento. Eficiencia fotocatalítica.  $\text{TiO}_2$  dopado con Fe y con V.

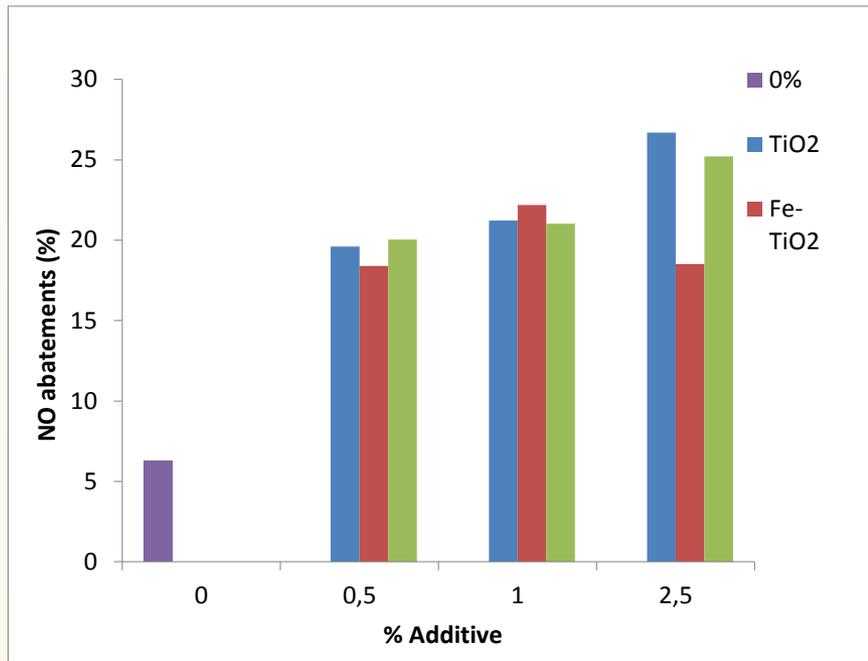
#### Mejoras esperadas:

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

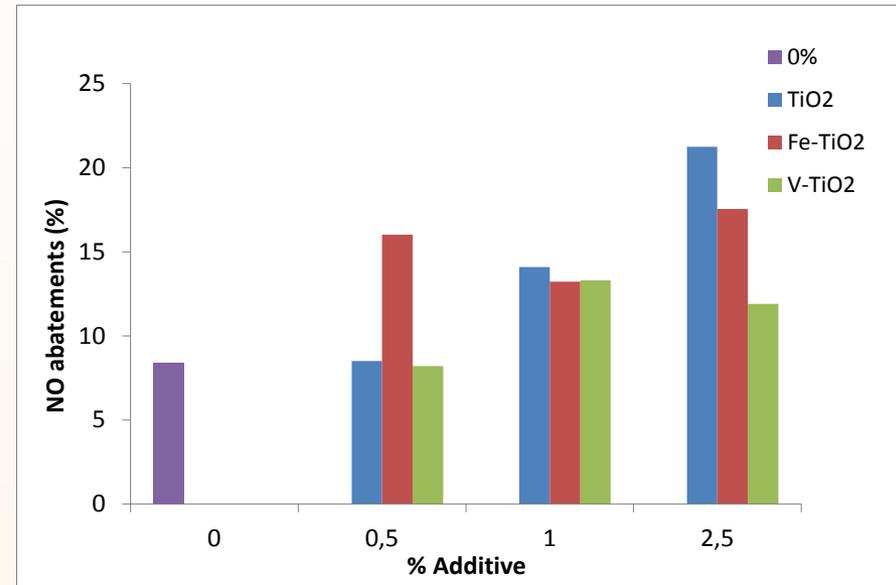
## Resultados: resistencia a compresión



## Resultados: actividad fotocatalítica



**Mortero de cal**

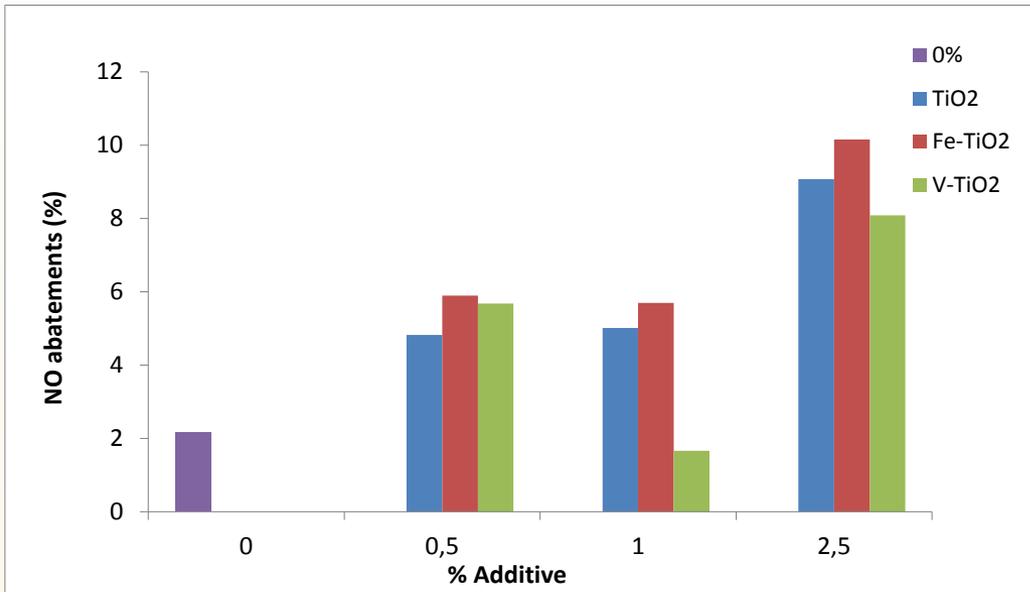


**Mortero de cemento Portland**

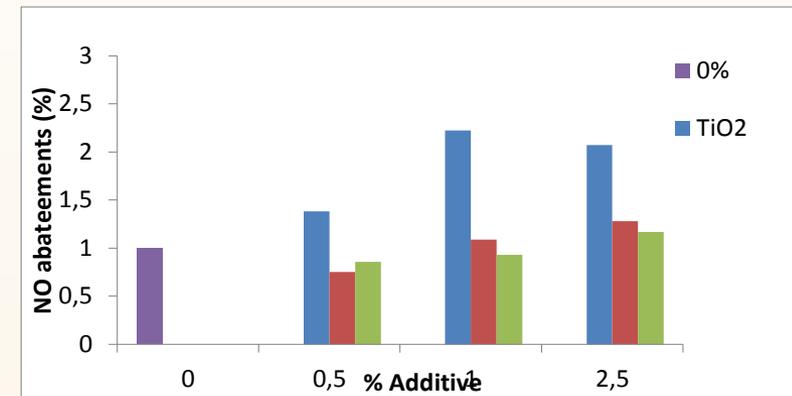
Degradación de NOx **bajo luz UV**

**Actividad de aditivos fotocatalíticos incorporados en masa en el mortero**

## Resultados: actividad fotocatalítica



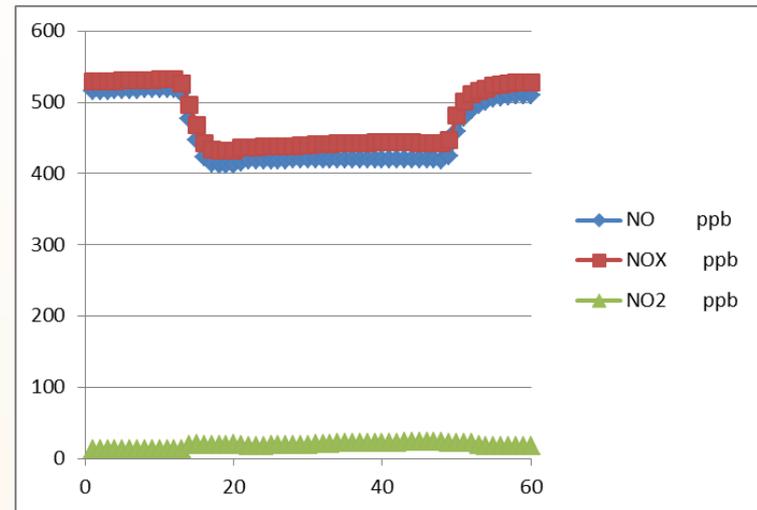
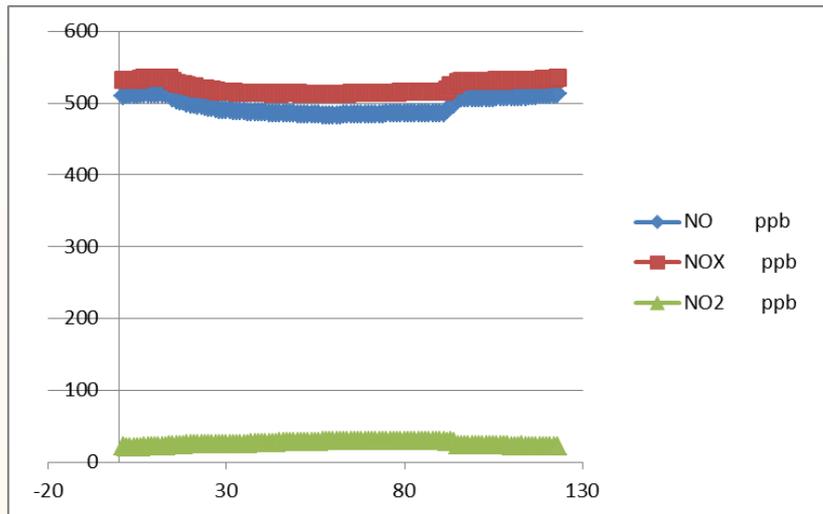
**Mortero de cal**



**Mortero de cemento Portland**

Degradación de NOx **bajo luz solar**

## Resultados: actividad fotocatalítica

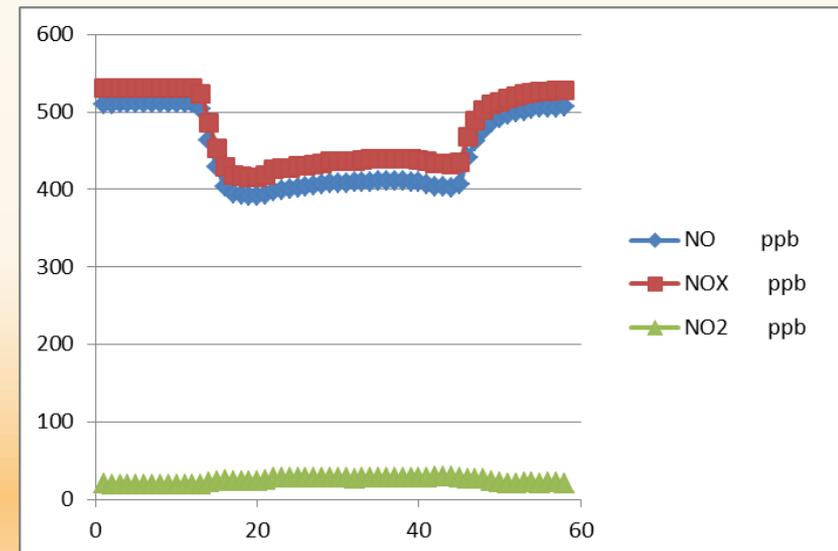


## Recubrimientos activos. Luz solar

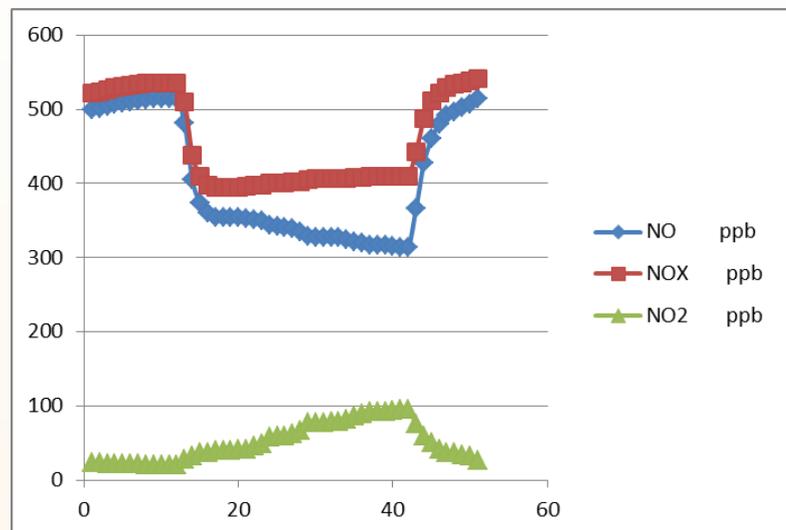
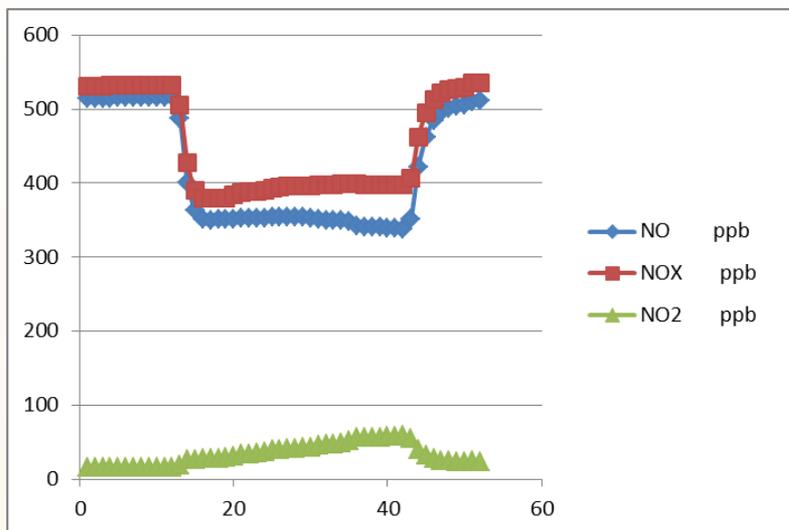
Mortero de cal sin aditivos: **5,3%** de degradación

Con 1% de TiO<sub>2</sub>: **20,6%**

Con 1% de TiO<sub>2</sub>-Fe: **23,5%**



## Resultados: actividad fotocatalítica

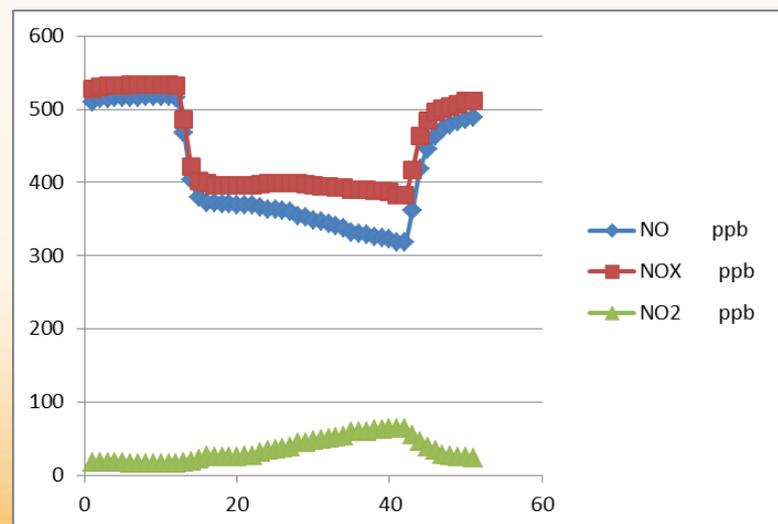


## Recubrimientos activos. Luz UV. Importancia de los dispersantes. Muestras con TiO<sub>2</sub> 0,5%.

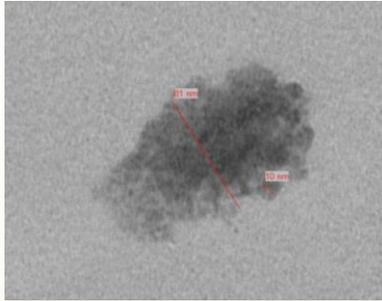
Recubrimiento sin dispersante: **34,5%** de degradación

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

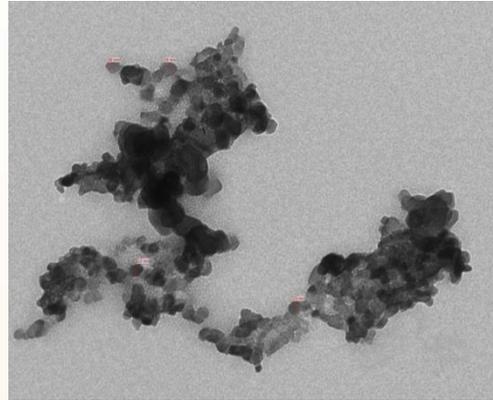
Con 1% de Tween 80: **38,5%**



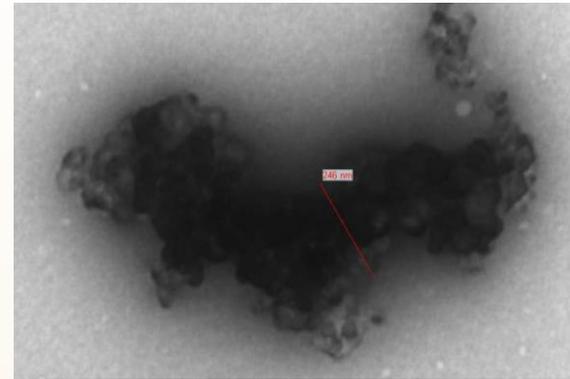
## Resultados: actividad fotocatalítica



PAA



Tween



Control

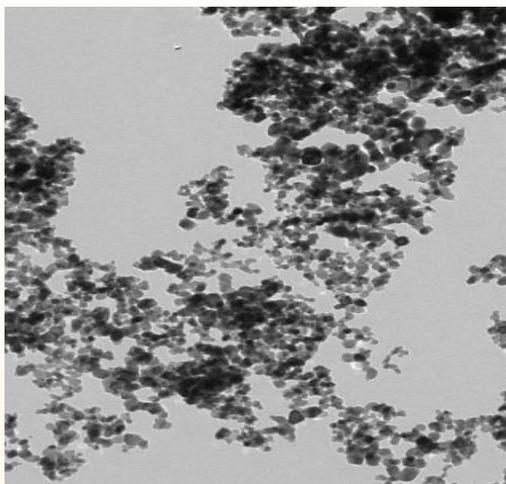
### Suspensión Tamaño (nm)

PAA	80
Tween	200
Control	239
SN	291

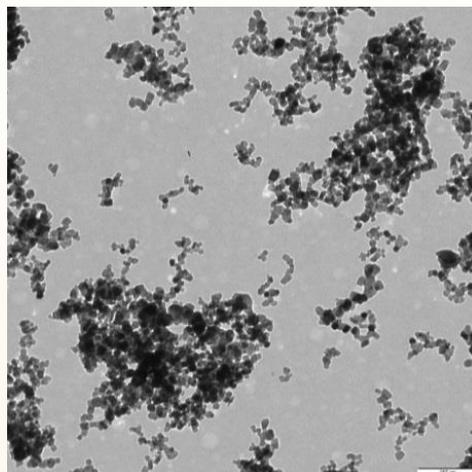
**Recubrimientos activos. Luz UV. Importancia de los dispersantes. Muestras con TiO<sub>2</sub> 0,5%.**

## Resultados: actividad fotocatalítica

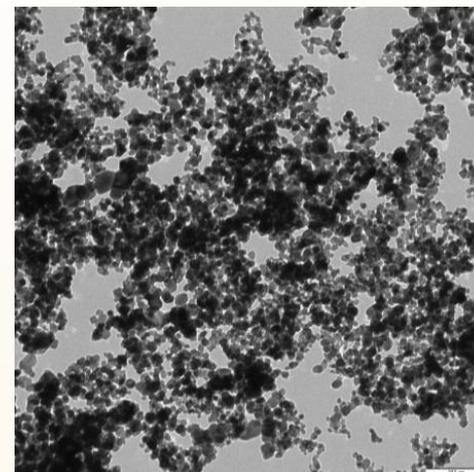
### Recubrimientos activos. Medios con efecto dispersante



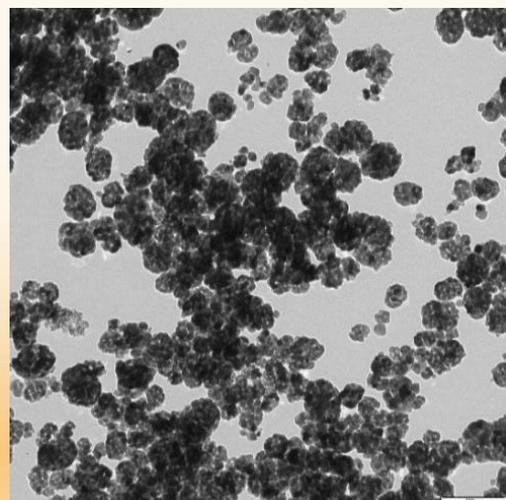
Ti 21 en: (a) agua tipo 1,



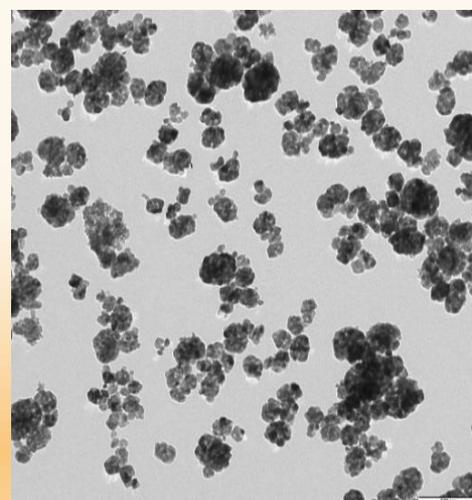
(b) isopropanol al 50%V/V,



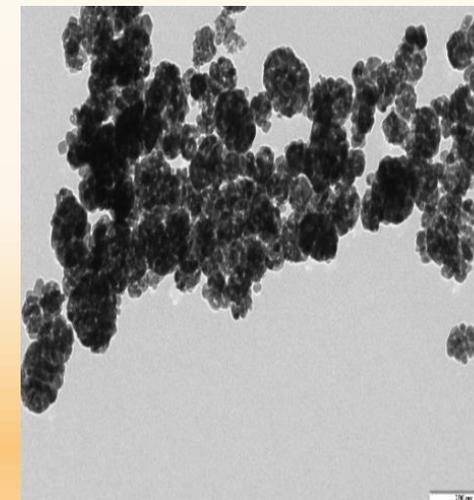
(c) isopropanol al 95%V/V.



Ti 100 en: (a) agua tipo 1,

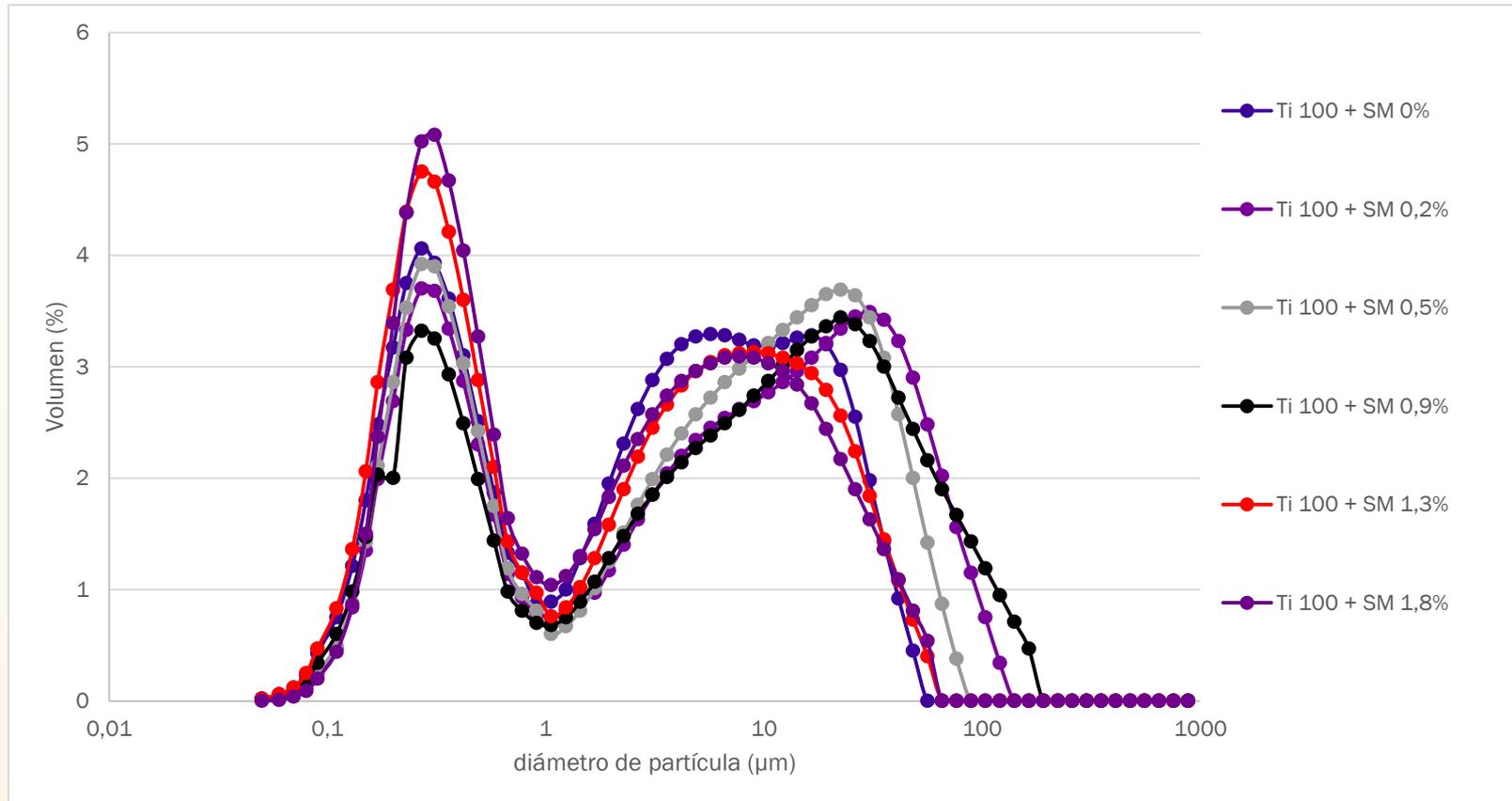


(b) isopropanol al 50%V/V,



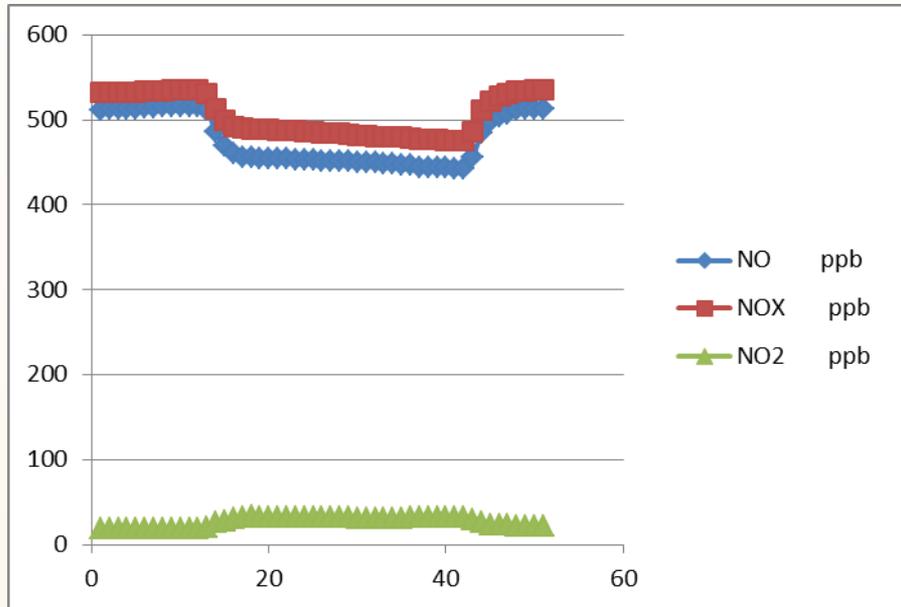
(c) isopropanol al 95%V/V.

## Resultados: actividad fotocatalítica

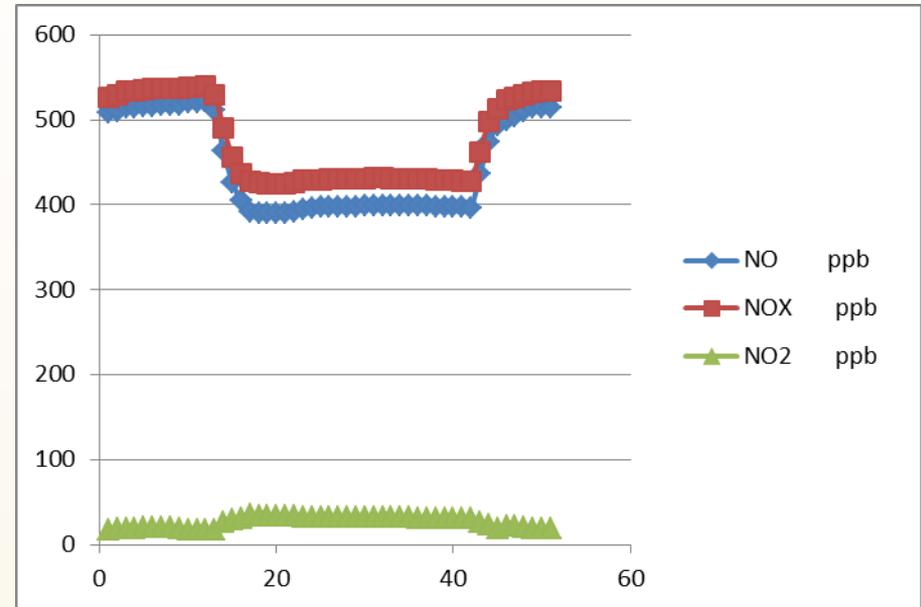


Distribución del tamaño de partícula de Ti 100 en isopropanol al 50% V/V con dosis crecientes de sulfonato de melamina

## 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)  $\text{TiO}_2$  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**