

1. Introducción

1.1. ANTECEDENTES

El hormigón es el material de construcción más empleado en el mundo. Es el resultado de la mezcla de cemento, áridos y agua, dando lugar a una masa resistente y de consistencia compacta. En la actualidad es el material no natural más utilizado por el ser humano.

La producción mundial de cemento en el año 2007 ascendió a unos 2,77 billones de toneladas anuales, de los cuales el 9,7% se producen en la Unión Europea. El cemento fabricado en Europa se utiliza fundamentalmente para producir unos 750 millones de metros cúbicos de hormigón, lo que equivale a un consumo de 4 toneladas de hormigón por habitante europeo (datos del año 2005 suministrados por la Agrupación de Fabricantes de Cemento de España - OFICEMEN). En España, estos datos tienden a aumentar, debido a que el consumo de cemento va unido al crecimiento del sector de la construcción, uno de los más dinámicos de la economía española, no sólo en edificación sino también en obra civil.

Desde hace unos años, junto al cemento, el agua y los áridos, los aditivos orgánicos son componentes básicos de ese hormigón y se estima que en Europa más del 90% de los hormigones preparados contienen algún tipo de aditivo, de los cuales, más del 70% son aditivos plastificantes o superplastificantes (datos del año 2005 suministrados por la European Cement Research Academy - ECRA).

Añadiendo pequeñas cantidades de aditivos superplastificantes (en cantidades no superiores al 1% en masa de cemento), al agua de amasado del hormigón, se pueden conseguir propiedades mejoradas sobre los morteros y hormigones, hasta tal punto que el uso de aditivos superplastificantes, ha revolucionado la tecnología del hormigón fundamentalmente en dos direcciones (1-5):

- En términos de la reducción de la relación agua/cemento que conlleva una mejora de las resistencias y la durabilidad, lo que ha permitido el desarrollo de hormigones de altas prestaciones y durabilidad. El empleo de estos aditivos permite reducir la cantidad de agua de amasado (entre un 30% y un 40%) lo que produce una mejora en las características microestructurales, al presentar una matriz más compacta, y por lo tanto menos permeable y más resistente que un hormigón convencional. Se consiguen así, desarrollar hormigones con una baja porosidad, elevadas resistencias mecánicas y alta durabilidad. Según ciertos autores estos

aditivos han jugado un papel más determinante en el desarrollo de los nuevos hormigones que el propio cemento (6).

- En términos de trabajabilidad y mejoras en las propiedades reológicas de los hormigones. Los aditivos superplastificantes han abierto una serie de nuevas posibilidades para la utilización y puesta en obra del hormigón. Se consigue una mayor trabajabilidad y por lo tanto, menor presión de bombeo del hormigón, y mejora del transporte, incluso a largas distancias o con temperaturas elevadas, así como la posibilidad de mejorar la puesta en obra en zonas de difícil acceso, mejor recubrimiento de armaduras, etc. Los hormigones autonivelantes y los autocompactantes son consecuencia directa del uso de este tipo de aditivos. El empleo de aditivos superplastificantes ha permitido un cambio radical en las prácticas constructivas, de modo que en ausencia de superplastificantes ciertas construcciones altamente reforzadas como las torres Petrona en Malasia o el puente Akasi Kaiko en Japón no hubieran sido posibles.

En consecuencia, se pueden conseguir puestas en obra más fáciles y rápidas, lo que redundará en una reducción de tiempo, de la vibración y de mano de obra y se pueden optimizar los contenidos en cemento y agua, por lo que es posible conseguir hormigones más económicos.

Los aditivos superplastificantes más utilizados hasta la década de los noventa fueron los basados en lignosulfonatos modificados (LS) y los derivados de melamina (SMF) y naftaleno (SNF). Sin embargo, el desarrollo de una nueva generación de aditivos a principios del siglo XXI, basados en polímeros sintéticos con formulaciones basadas en policarboxilatos (PCs) y poliéteres (PEs) han desplazado en gran medida a los superplastificantes convencionales por su gran versatilidad en la formulación y las propiedades mejoradas que confieren.

La utilización de los aditivos superplastificantes puede implicar importantes problemas asociados a variaciones en la fluidez, fraguados no controlados, comportamiento reológico, etc, debidos, en la gran mayoría de las ocasiones, a problemas de compatibilidad cemento-aditivo. El comportamiento y la compatibilidad de los aditivos convencionales basados en melamina y naftaleno con los componentes del cemento Pórtland ha sido objeto de numerosos estudios (6-8). Sin embargo, aunque hay trabajos al respecto (9), el conocimiento sobre la influencia que los aditivos tipo PCs y PEs tienen en la hidratación del cemento, su desarrollo microestructural, propiedades reológicas, etc., es hoy en día insuficiente. Hasta la fecha existe una carencia de conocimiento científico preciso sobre el mecanismo de actuación de estos aditivos sobre las pastas de cemento y sobre su compatibilidad, puesto que depende no sólo de la formulación y estructura molecular de los mismos, sino también de la composición de los cementos utilizados, sobre todo cuando se emplean cementos con diferente composición química y mineralógica y que contienen adiciones de distinta naturaleza y en diferentes proporciones (ceniza volante, escorias granuladas de horno alto, caliza, etc.).

A continuación se presentan de manera más detallada los aspectos básicos de los componentes del hormigón: cemento y aditivos, incidiendo en las incógnitas existentes en torno a su compatibilidad en un sistema cementante.

1.2. CEMENTO PÓRTLAND

1.2.1. Fabricación y composición

El cemento Pórtland es un conglomerante hidráulico, es decir, un material inorgánico finamente dividido, que amasado convenientemente con agua, forma una pasta que fragua y endurece en función de una serie de reacciones y procesos de hidratación y, que una vez endurecido, conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua (10).

El cemento Pórtland se obtiene por molienda conjunta del *clinker*, un regulador de fraguado generalmente el sulfato cálcico dihidrato o yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y adiciones. Los materiales utilizables, que están normalizados como adiciones, son las escorias de horno alto, los esquistos calcinados, el humo de sílice, las puzolanas naturales, las cenizas volantes y la caliza.

El *clinker*, componente fundamental del cemento Pórtland, está formado por una mezcla de silicatos, aluminatos y ferrito aluminatos de calcio, que se obtiene por cocción hasta sinterización de una mezcla homogénea y debidamente dosificada de calizas y arcillas denominada crudo, en un horno hasta temperaturas de 1450-1500° C. En el proceso de fabricación del *clinker*, las calizas aportan principalmente el óxido de calcio (CaO), las arcillas los óxidos de silicio (SiO_2), de aluminio (Al_2O_3) y de hierro (Fe_2O_3) y además se utilizan arena y cenizas de pirita como correctores de las proporciones necesarias de SiO_2 y Fe_2O_3 , respectivamente.

La composición química y mineralógica del *clinker* se presentan en las Tablas 1 y 2, respectivamente.

TABLA 1
Composición química del *clinker* de cemento Pórtland

Óxidos	Proporción en el <i>clinker</i>
CaO	60-69%
SiO ₂	18-24%
Al ₂ O ₃	4-8%
Fe ₂ O ₃	1-8%
MgO	1-5%
Minoritarios (Óxidos de Ti, Zn, Na, K, Mn...)	<8,5%

TABLA 2
Fases mineralógicas que componen el *clinker* de cemento Pórtland

Nombre	Composición	Proporción en el <i>clinker</i> de cemento Portland
Silicato tricálcico o C_3S (Alita)	$3CaO \cdot SiO_2$	50-70%
Silicato bicálcico o C_2S (Belita)	$2CaO \cdot SiO_2$	15-25%
Aluminato tricálcico o C_3A	$3CaO \cdot Al_2O_3$	5-15%
Ferrito-aluminato tetracálcico o C_4AF	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	5-15%

Los componentes minerales principales del *clinker* se encuentran formando una masa de cristales microscópicos incluidos en una masa vítrea que varía entre el 8 y el 20%. El porcentaje de fase amorfa es variable según la composición y velocidad de enfriamiento que haya sufrido el *clinker*.

Ninguna de las fases mayoritarias del *clinker* tiene una composición definida, sino que están modificadas por disolución sólida de otros elementos, tales como óxidos de sodio y potasio u otros componentes minoritarios (11). La fase principal del *clinker* de cemento Pórtland es el silicato tricálcico (C_3S_{ss}), que puede presentarse con diferentes formas polimórficas y con incorporación de óxidos como Al_2O_3 y MgO , denominándose entonces «alita». Lo mismo ocurre con el silicato bicálcico (C_2S_{ss}) que puede encontrarse en diferentes formas polimórficas (α, α', β o γ) y que en el *clinker* se encuentra generalmente estabilizada en la forma metaestable β por la inclusión de iones extraños en la red cristalina (principalmente Mg^{2+} y Al^{3+}) y que generalmente se denomina «belita».

El C_3A presenta formas polimórficas, cúbica, ortorrómbica y monoclinica de las cuales las dos últimas sólo se presentan si el C_3A está dopado por iones Na^+ . Es la fase más reactiva con el agua y tiene una importancia fundamental en las primeras fases de la hidratación y en la reología del cemento Pórtland (12). La fase ferrítica es una disolución sólida de composición variable donde su principal componente es el término C_4AF aunque puede estar acompañado también por C_2F , C_6AF_2 , y C_6A_2F .

Como fases minoritarias se presentan, el CaO presente en todos los *clinkers* de cemento Pórtland debido a un exceso de caliza en la dosificación del crudo de cemento; el MgO o periclasa, no deseable porque su hidratación provoca expansión en el cemento endurecido y los sulfatos alcalinos (13).

1.2.2. Cementos comunes: tipos y componentes

Los cementos comunes están formados por *clinker* Pórtland, regulador de fraguado y en su caso adiciones generalmente activas, que son materiales inorgánicos con características puzolánicas o con hidraulicidad latente. Además podemos encontrar adiciones no activas como el *filler* calizo. Las adiciones se incorporan a los cementos sustituyendo parcialmente al *clinker* lo que contribuye positivamente a reducir las elevadas emisiones de CO_2 generadas en su producción, así como

disminuir el consumo energético que su fabricación implica, pero además, éstas adiciones pueden conferir a los cementos, propiedades mejoradas con respecto al cemento Pórtland puro.

Entre las adiciones, las puzolanas son materiales de naturaleza silíceo y aluminosa que por sí solos no poseen valor cementante, pero que combinadas en presencia de agua con el hidróxido cálcico que proviene de la hidratación del *clinker*, forman compuestos con propiedades cementantes. Dentro de los materiales puzolánicos podemos encontrar las puzolanas naturales (generalmente rocas de origen volcánico) y las artificiales entre las que destacan las cenizas volantes y el humo de sílice. Otras puzolanas artificiales usadas como adiciones activas pueden ser arcillas activadas o calcinadas artificialmente (esquistos calcinados) y cenizas de residuos agrícolas como la cáscara de arroz o la caña de azúcar (14).

Las cenizas volantes resultan de la combustión del carbón mineral pulverizado en las centrales térmicas. Están compuestas fundamentalmente por silicatos vítreos, silicoaluminatos y por pequeñas cantidades de Fe_2O_3 y otros óxidos, mientras que el contenido de CaO puede ser variable. También contienen fases cristalinas como el cuarzo o la mullita.

Las escorias granuladas de horno alto son un material vítreo resultado de la combinación de la ganga ácida fundida procedente de procesos siderúrgicos y de las cenizas de azufre del coque con la cal y la magnesia procedentes de las calizas utilizadas como fundentes. Posee una composición similar al *clinker* de cemento Pórtland pero con una menor cantidad de CaO . Las escorias de horno alto poseen actividad hidráulica latente, es decir, que finamente molidas y amasadas con agua son capaces de fraguar y endurecer, pero esta capacidad hidráulica está muy atenuada y se manifiesta con lentitud.

El humo de sílice es el resultado de la reducción de cuarzo muy puro con carbón mineral en un horno de arco eléctrico, durante la producción del silicio o de aleaciones de ferrosilicio, y consiste fundamentalmente en SiO_2 (más de 90%) en forma no cristalina, con una elevada superficie específica.

Los *filleres* calizos están compuestos principalmente de carbonato de calcio en forma de calcita, y que molidos junto con el *clinker* Pórtland en las proporciones adecuadas, pueden afectar favorablemente a las propiedades y comportamiento de los morteros y hormigones. Su acción principal es de carácter físico-químico, modificando la dispersión, trabajabilidad, hidratación, retención de agua, etc., de los sistemas cementantes (14).

Los cementos Pórtland (CEM) se clasifican según su composición en cinco tipos establecidos por la norma europea UNE-EN 197-1:2000 (10), y se presentan en la Tabla 3.

Además de estos cementos, la norma UNE-EN 197-1:2000 recoge los cementos comunes blancos, que son aquellos tipos y subtipos de los cementos comunes especificados en dicha norma que cumplen con la característica adicional de blancura ($L^* \geq 85.0$) (UNE 80117) y que presentan bajos contenidos de Fe_2O_3 en su composición (15).