Métodos y técnicas de caracterización de aditivos para el hormigón

Techniques and methods of characterization of admixtures for the concrete

M. PALACIOS*, C. SIERRA, F. PUERTAS***

***Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (Madrid) ,**
**** Repsol-YPF (Madrid)**

Fecha de recepción: 2-IX-02
Fecha de aceptación: 18-XI-02

ESPAÑA

RESUMEN

Se definen los aditivos como aquellos productos que son incorporados en el momento del amasado del hormigón en una cantidad no mayor del 5% en masa, con relación al contenido de cemento en el hormigón, con objeto de modificar las propiedades de la mezcla en estado fresco y/o endurecido.

El comportamiento de los aditivos depende de su composición química e iónica, de los grupos funcionales orgánicos presentes, de la estructura del polímero y de la distribución de pesos moleculares de los diferentes polímeros que lo constituyen.

En el presente trabajo se describen diferentes técnicas y métodos de caracterización físico-química, química e iónica, estructural, así como de los polímeros que constituyen dichos aditivos. Las técnicas empleadas son: la cromatografía iónica, la espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS), la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), la espectroscopía Raman con transformada de Fourier (FT-Raman), la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono (^{1}H-RMN, ^{13}C-RMN), la cromatografía de exclusión molecular (GPC). Se han seleccionado dos aditivos comerciales sobre los que se ha realizado esta caracterización, un superplastificante basado en policarboxilatos, y un reductor de la retracción derivado de polipropilenglicol.

SUMMARY

Admixtures are defined as those products that are incorporated in the moment of the process of mixture of the concrete in a quantity not bigger than 5 by mass of the cement %, with relationship to the cement content in the concrete, with object of modifying the properties of the mixture in state fresh and/or hardened.

The behaviour of the admixtures depends on its chemical and ionic composition, the organic functional groups present, and the structure of the polymer and the distribution of molecular weight of the different polymers.

In the present work the techniques and methods of characterization physical-chemistry, chemistry and ionic, structural, as well as of the polymers that constitute this admixtures, are described. A lot of techniques have been employed like: ionic chromatography, ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Fourier transform Raman spectroscopy (FT-Raman), nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{1}H-RMN and ^{13}C-RMN), gel permeation chromatography (GPC). Two commercial admixtures have been selected to carry out this characterization, a superplastificant based on policarboxilates, and a reducer of the shrinkage based on polipropilenglycol.

PALABRAS CLAVE: aditivos, técnicas y métodos de caracterización

KEYWORDS: *admixtures, techniques and methods of characterization*

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

1. INTRODUCCIÓN

Los aditivos son aquellos productos que se incorporan en el momento del amasado del hormigón en una cantidad no mayor del 5% en masa, con relación al contenido de cemento en el hormigón, con objeto de modificar las propiedades de la mezcla en estado fresco y/o endurecido (1). Estos aditivos pueden ser orgánicos o inorgánicos y adicionarse en estado sólido o líquido.

Existen diferentes tipos de aditivos, los cuales se pueden clasificar atendiendo a su efecto en el hormigón en masa o endurecido (1), a su solubilidad en agua (2) o a la interacción fisico-química (2) que experimentan en el sistema del cemento portland hidratado. Son muchos los beneficios que reporta el uso de aditivos en la preparación de hormigones, éstos incluyen los de tipo técnico (mejora en los procesos de ejecución, mejora en el comportamiento y propiedades del producto final, etc.) y también los de tipo económico (aunque los aditivos son materiales relativamente caros, su incorporación induce tales mejoras que compensan su coste). El papel de los aditivos en la mejora de las propiedades y comportamiento de los hormigones, en incluso en el desarrollo de los denominados nuevos hormigones (de muy altas prestaciones, reforzados con fibras, etc.) ha sido y será fundamental. La gama de aditivos en el mercado es tan amplia que con ellos se pueden resolver la gran mayoría de los problemas del hormigón (1, 3).

El comportamiento de un aditivo en el sistema del cemento portland depende de factores ligados al cemento, como su finura y composición, pero también depende de factores relacionados con el propio aditivo como son su dosificación, su modo de adición a la mezcla y su composición química. La caracterización fisico-química de un aditivo no sólo tiene interés por la identificación de dicho producto, sino también desde un punto de vista del control de su calidad y fundamentalmente como medio para poder conocer y explicar los mecanismos de actuación de dichos aditivos en el hormigón. Resulta, pues, fundamental, conocer en lo posible la naturaleza química del aditivo utilizado.

En un sistema cementicio ideal, el comportamiento del aditivo depende de su composición química e iónica, de los grupos funcionales orgánicos presentes, de la estructura del polímero y de la distribución y pesos moleculares de los diferentes polímeros presentes (4). En la caracterización del aditivo se pueden considerar cuatro grandes grupos:

- *Caracterización físico-química*: color, pH, peso específico, % sólido, tensión superficial, viscosidad, conductividad eléctrica, etc.
- *Caracterización química e iónica*: composición química elemental y determinación de la composición cualitativa y cuantitativa de los iones y grupos aniónicos.
- *Caracterización estructural*: determinación de los grupos funcionales, grupos aromáticos y estructura.
- *Caracterización del polímero*: determinación del peso molecular promedio y distribución

En este trabajo se presenta una metodología de caracterización de aditivos para el hormigón. Se describen diferentes métodos y técnicas de caracterización de dichos aditivos, incidiendo en torno a la información que los mismos aportan para la citada caracterización. Se han seleccionado dos aditivos comerciales sobre los que se ha aplicado esa metodología, un superplastificante basado en policarboxilatos y un reductor de la retracción basado en polipropilenglicol.

Los aditivos superplastificantes son polímeros de elevado peso molecular y solubles en agua que reducen en una elevada proporción la relación agua/cemento (a/c). Este efecto se debe a la adsorción de las moléculas de aditivo sobre la superficie de las partículas de cemento. Dicha adsorción impide su floculación debido a la generación de una fuerza repulsiva cuyo origen puede ser de tipo electrostático o por impedimento estérico (5). Los aditivos superplastificantes más conocidos son: los derivados de melamina y de naftalen-formaldehido, así como los vinílicos y los basados en policarboxilatos.

Los aditivos reductores de la retracción generalmente presentan formulaciones basadas en polipropilenglicol y en ceras. Estos aditivos reducen la tensión superficial del agua en los poros de hormigón y, consecuentemente, disminuyen las tensiones capilares dentro de la estructura de poros cuando el agua se evapora y, por tanto, la retracción (6).

2. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADITIVOS

2.1. Caracterización físico-química

Las propiedades físico-químicas de un aditivo nos dan información acerca de su naturaleza química. La mayoría de estas propiedades suelen ser fáciles de determinar, como el color, contenido en sólidos, pH, peso específico, tensión superficial, viscosidad y conductividad eléctrica.

A través de la caracterización físico-química de un aditivo podremos detectar, por ejemplo, la presencia de un componente aireante en un superplastificante cuando, a pesar de no ser un surfactante, presente una baja tensión superficial. Además una elevada viscosidad del aditivo indica que está constituido por un polímero de elevado peso molecular; o el hecho de que el aditivo tenga una elevada conductividad eléctrica significa que contiene una gran cantidad de electrolitos. (4)

En la actualidad existen una gran cantidad de normas que describen los métodos de ensayo para la determinación

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

de numerosas propiedades físico-químicas, como el pH (PNE 83-227); el peso específico, ya sea para aditivos líquidos (PNE 83-225) o para aditivos sólidos (PNE 83-226); así como el extracto seco de los aditivos líquidos (UNE-EN 480-8).

En el caso de los dos aditivos que se estudian en el presente trabajo, las características físico-químicas determinadas aparecen en la Tabla 1.

El comportamiento viscoelástico de ambos aditivos es newtoniano, es decir, su viscosidad no varía con la velocidad de cizalla.

A través de los datos obtenidos se deduce que el aditivo reductor de la retracción tiene una mayor fluencia que el aditivo superplastificante puesto que presenta una menor viscosidad rotacional, cuando el aditivo presenta una buena fluencia implica que la distribución del mismo a través de la matriz cementicia será muy homogénea. Por otra parte, el aditivo superplastificante está constituido por cadenas de polímero más largas y por grupos funcionales más voluminosos que el aditivo derivado de polipropilenglicol ya que presenta una menor fluencia y una mayor resistencia a la fuerza de cizallamiento.

TABLA 1
Caracterización físico química de los dos aditivos: superplastificante y reductor de la retracción

TIPO DE ADITIVO	COLOR	EXTRACTO SECO %	pH	PESO ESPECÍFICO (kg/l)	VISCOSIDAD ROTACIONAL (MPa)
Superplastificante	Líquido marrón amarillento	Aprox. 38	5.0	1.09	70.37
Reductor de la retracción	Líquido rojizo	-	10.7	1.00	26.93

De entre todas las propiedades físico-químicas mencionadas, a continuación se explicará más detalladamente la información que aporta la viscosidad rotacional acerca del polímero.

Muchos líquidos, como por ejemplo soluciones de polímeros con largas cadenas moleculares ramificadas y/o entrelazadas entre sí en estado de reposo tienden a mantener su estado altamente desordenado, lo cual origina una gran resistencia interna frente a un flujo forzado, es decir, una alta viscosidad.

Con un gradiente de velocidad creciente, las moléculas en forma de cadena en la solución se desenredan, se estiran o se orientan paralelas a la dirección de flujo. Gracias a la alineación de las moléculas, éstas pueden deslizarse mejor unas respecto a otras y esto se traduce en un menor rozamiento interno o viscosidad.

La disminución de la viscosidad en el caso de las soluciones de polímeros es reversible ya que cuando se reduce o cesa el cizallamiento, a consecuencia del movimiento molecular Browniano las cadenas moleculares vuelven a su estado de partida con su forma natural de ovillo (7).

Las medidas de viscosidad rotacional se han realizado en un viscosímetro Haake VT 550, con el vaso y el rotor MV-DIN (Norma DIN 53019 / ISO 3219), y se han llevado a cabo sobre los aditivos en estado líquido a una temperatura de 25 °C. Las viscosidades rotacionales de los aditivos superplastificante y reductor de la retracción se presentan en la Tabla 1.

2.2. Composición química e iónica

Para describir la composición química de un aditivo se debe hacer un análisis elemental completo, así como una determinación cualitativa y cuantitativa de los iones que lo componen.

2.2.1. Análisis elemental

Los elementos químicos que tienen un mayor interés en la caracterización de los aditivos son carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N), oxígeno (O), azufre (S) y elementos alcalinos como sodio, calcio y potasio.

Normalmente, los contenidos en C, H, N y O se determinan mediante métodos microanalíticos rutinarios de química orgánica que se realizan directamente sobre los aditivos sólidos (8). Mediante este análisis se obtiene el 80-90 % del total de los componentes de los aditivos. El contenido en azufre se determina mediante métodos específicos (8) o bien mediante análisis de disoluciones diluidas a través de ICP (Inductively Coupled Plasma).

El contenido en otros elementos, como iones metálicos, se puede determinar mediante ICP o espectroscopía de

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

absorción atómica (AA). Otra forma de determinar elementos como Ca, S y Cl, es a través de espectroscopía de fluorescencia de rayos X en líquido o en estado sólido (4).

Mediante el análisis elemental, se puede saber si un aditivo es orgánico o inorgánico, en función de su contenido en carbono; si se trata de un compuesto sulfonado, etc. Los resultados del análisis elemental deben complementarse con los obtenidos a través de diferentes técnicas instrumentales que se describen a continuación.

En el presente trabajo se ha realizado un análisis elemental de los aditivos superplastificante y reductor de la retracción. Para ello se ha empleado un analizador elemental CARLO ERBA (CHNS-O) EA 1100 y se ha llevado a cabo el microanálisis de los aditivos en estado sólido. El residuo seco del aditivo se obtuvo secándolo a vacío. Los resultados obtenidos del análisis elemental se encuentran recogidos en la Tabla 2

De estos resultados, se puede deducir que ambos aditivos son de naturaleza orgánica ya que contienen elevados porcentajes de carbono. En el caso del superplastificante el contenido en oxígeno es mayor que en el caso del reductor de la retracción. Además, el porcentaje de nitrógeno, en ambos aditivos es muy pequeño y puede corresponder bien a la presencia de este elemento en el aditivo o bien al nitrógeno del aire que queda atrapado en la cápsula de estaño en la que se realiza el análisis. Por último, hay que destacar la ausencia de azufre en los dos aditivos.

2.2.2. Composición iónica

La determinación de las especies iónicas presentes en un aditivo proporciona una información muy importante acerca de la funcionalidad del polímero y de la presencia de electrolitos. Existen diversos métodos analíticos para determinar las diferentes especies aniónicas y catiónicas presentes en el aditivo (4).

Las especies aniónicas más habituales que se pueden determinar y cuantificar por cromatografía iónica en los aditivos son: Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, NO_3^-, etc. Esta técnica es una variante de alta eficiencia de la cromatografía de intercambio iónico. La idea fundamental de esta técnica consiste en que una mezcla de iones, ya sean aniones o cationes, se separan por intercambio iónico y se detectan por medio de su conductividad eléctrica (8). También se pueden determinar especies aniónicas, como Cl^- y SO_4^{2-} mediante métodos potenciométricos (9, 10, 11).

Las especies catiónicas que forman parte de los aditivos se pueden detectar mediante espectroscopía de absorción atómica e ICP. También en este caso, se puede utilizar la cromatografía iónica para determinar cualitativa y cuantitativamente los iones metálicos, como Na^+, K^+ o Ca^{2+}. En cualquiera de estos tres métodos es necesario introducir el aditivo como una disolución muy diluida. Mediante cromatografía iónica también es posible determinar cationes moleculares como el ión amonio (NH_4^+) (4).

En el este trabajo se ha utilizado la cromatografía iónica para determinar y cuantificar las especies catiónicas y aniónicas presentes en los aditivos. Se introdujeron los aditivos como disoluciones muy diluidas, en el caso del superplastificante se utilizó una dilución 1/10.000, mientras que en el caso del reductor de la retracción se empleó una dilución 1/250, utilizando agua destilada para realizar dichas diluciones .

El cromatógrafo utilizado fue el modelo DX 500 de Dionex, con un detector de conductividad CD40. La columna intercambiadora que se utilizó en el análisis de cationes fue CS12, cuya resina estaba compuesta de un sustrato macroporoso (poliétilvinilbenceno/divinilbenceno) de 8μm, el cual estaba cubierto por una capa funcionalizada de grupos carboxilato. El resto de las condiciones del ensayo fueron:

- eluyente: disolución de ácido metanosulfónico (CH_4O_3S) 20 mM
- velocidad del regenerante: 1 ml/min
- conductividad del eluyente: 1,7 μs
- presión : 1.500 psi
- volumen máximo de loop: 25 μl

La columna intercambiadora utilizada para el análisis de aniones fue AS14, que al igual que la columna empleada en el análisis de cationes, estaba compuesta de

TABLA 2
Composición química de los aditivos

TIPO DE ADITIVO	% C	% H	% O	% N
Superplastificante	52.61	9.56	37.5	0.33
Reductor de la retracción	57.27	13.01	1.82	0.62

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

polietilvinilbenceno/divinilbenceno de 4 µm, pero en este caso la capa intercambiadora de aniones estaba funcionalizada por grupos amonio. El eluyente utilizado en este caso, fue una disolución de carbonato sódico(0.0035M)/bicarbonato sódico (0.001M). El resto de las condiciones de ensayo fueron las mismas que las utilizadas en la determinación de cationes.

Los cromatogramas obtenidos del análisis de los dos aditivos, tanto de aniones como de cationes se presentan en las Figuras 1, 2, 3 y 4.

También se utilizó la espectroscopía de absorción atómica para cuantificar las especies catiónicas Na^+ y K^+. En este caso se utilizó un espectrómetro PERKIN ELMER 1100B.

La composición iónica de los aditivos superplastificante y reductor de la retracción determinada por ambas técnicas se muestra en la Tabla 3.

En el aditivo superplastificante se han detectado las especies iónicas Na^+, K^+ y NO_3^-, mientras que en el reductor de la retracción no se han detectado iones. Los iones Cl^- identificados proceden del agua empleada en la preparación de las disoluciones.

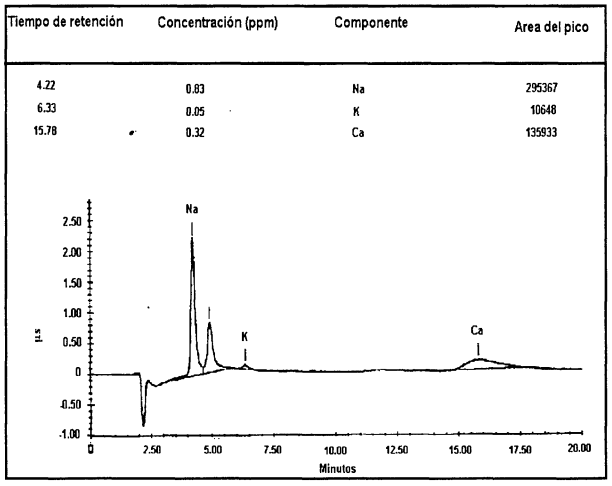

Figura 1.- Cromatograma de los cationes presentes en una disolución 1/10.000 del aditivo superplastificante.

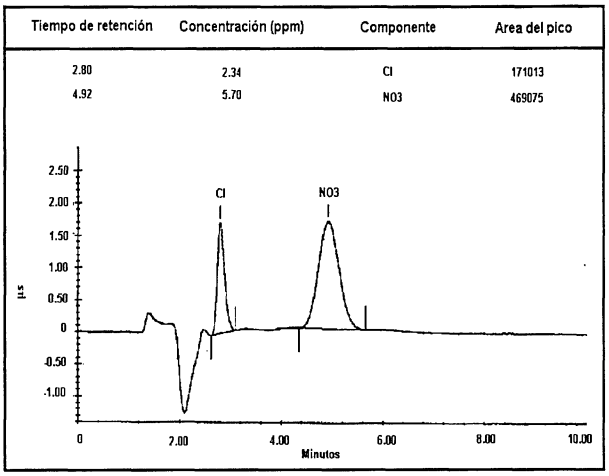

Figura 2.- Cromatograma de los aniones presentes en una disolución 1/10.000 del aditivo superplastificante.

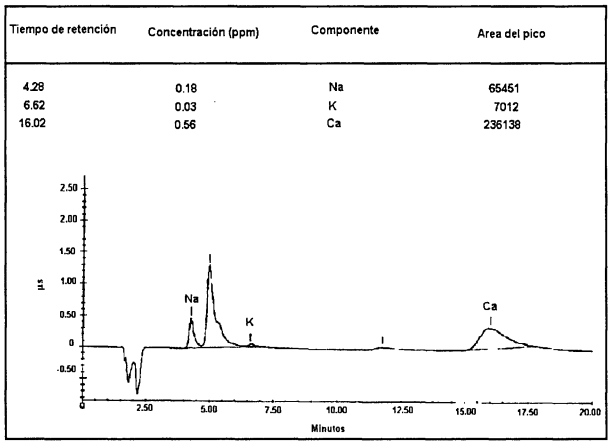

Figura 3.- Cromatograma de los cationes presentes en una disolución 1/250 del aditivo reductor de la retracción.

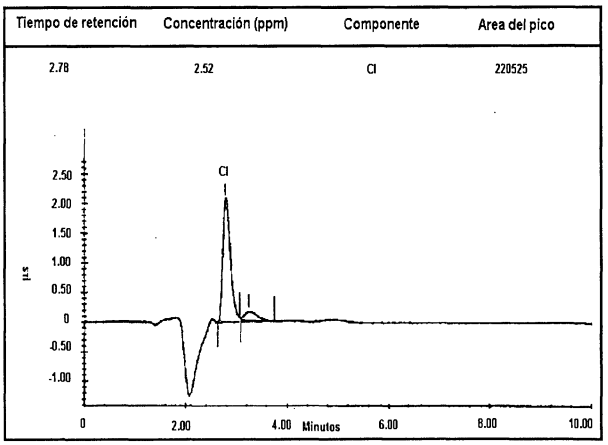

Figura 4.- Cromatograma de los aniones presentes en una disolución 1/250 del aditivo reductor de la retracción.

TABLA 3
Composición iónica de los aditivos

TIPO DE ADITIVO	Na^+	K^+	NO_3^-
Superplastificante	0.29 M	4.1010^{-3} M	0.92 M
Reductor de la retracción	-	-	-

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

2.3. Caracterización estructural

Una vez conocida la composición química e iónica de los aditivos es importante llevar a cabo una identificación de los grupos funcionales y de las estructuras características de los mismos.

En el presente trabajo se han utilizado: espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman por transformada de Fourier (FT-Raman) y espectroscopía por resonancia magnética nuclear (RMN), como técnicas de caracterización estructrural.

2.3.1. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS)

La espectroscopía UV-VIS es una técnica rápida y decisiva en la detección de compuestos aromáticos y de grupos con enlaces conjugados presentes en los aditivos (8).

La absorción de radiación ultravioleta o visible se debe a una excitación de un electrón desde un orbital del estado fundamental a otro del estado excitado, y muestra la energía asociada a la transición (representada por la longitud de onda λ_{max}) y la probabilidad o intensidad de la misma (ε_{max}). Las longitudes de onda de los picos de absorción pueden ser correlacionadas con los diferentes tipos de enlaces presentes en las especies objeto de estudio.

En el presente trabajo se utilizó un espectrómetro SHIMADZU modelo UV-2100. Esta técnica se aplicó sobre disoluciones muy diluidas de los aditivos objeto de estudio, utilizando como diluyente agua destilada. En el caso del superplastificante se preparó una dilución 1/10.000, mientras que en el caso del aditivo reductor de la retracción se preparó una dilución 1/500.

En la Figura 5 se presenta el espectro del aditivo superplastificante. En este caso podemos observar una banda de absorción a 213 nm. Esto se debe a que las moléculas que constituyen el polímero de este aditivo tienen electrones sin compartir, u otros electrones de relativa alta energía (electrones débilmente unidos), de esta forma, la excitación de estos electrones de valencia requiere menor energía que la excitación de los electrones σ enlazantes, y el espectro resultante muestra una absorción a longitudes de onda superiores a 200 nm. Más concretamente, la banda de absorción que se observa en la Figura 5 corresponde a la transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ del grupo carbonilo (C=O) presente en el aditivo superplastificante basado en policarboxilato.

En la Figura 6 se muestra el espectro del aditivo reductor de la retracción no observándose ninguna banda de absorción por encima de 200nm. Esto es debido a que en las moléculas que constituyen el aditivo, los electrones de valencia están implicados en la formación de enlaces sencillos, de manera que no absorben luz en las regiones del espectro ultravioleta cercano y medio. La excitación que ocurre en estas moléculas implica la promoción de electrones σ hacia orbitales σ^* o a capas más altas que la de valencia. La energía de estas excitaciones es alta, y por tanto la absorción se produce a longitudes de onda inferiores a 200 nm.

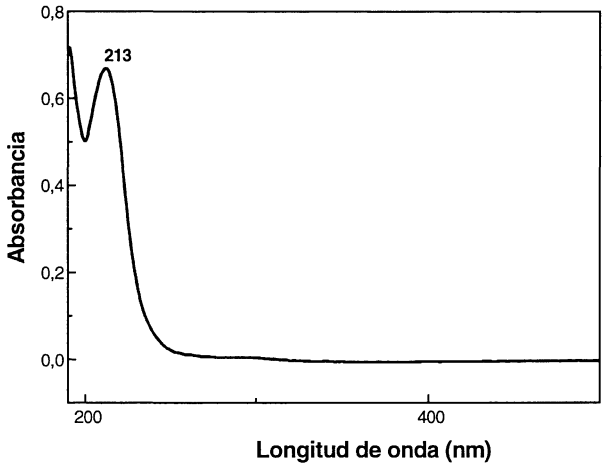

Figura 5.- Espectro de absorción de una disolución del aditivo superplastificante diluido 1/10.000.

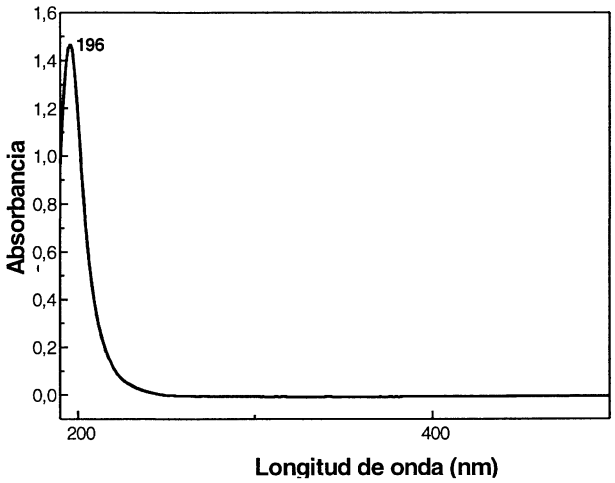

Figura 6.- Espectro de absorción de una disolución del aditivo reductor de la retracción diluido 1/250.

2.3.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La característica principal de la espectroscopía infrarroja es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la posición (número de onda) a la que distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR.

La mayor parte de las especies moleculares con pequeñas diferencias de energía entre los estados vibracionales y rotacionales son capaces de absorber radiación infrarroja.

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

La interacción entre la radiación infrarroja y la molécula se produce cuando el vector de campo eléctrico de la radiación electromagnética oscila con la misma frecuencia que el momento dipolar de la molécula al vibrar. Por ello, para que una vibración sea activa en IR, debe producirse un cambio en el momento dipolar neto de la molécula (8).

En el caso de compuestos orgánicos, se pueden clasificar las vibraciones en dos clases: vibraciones de esqueleto, en las cuales participan todos los átomos de la molécula, y vibraciones características de grupos.

Las frecuencias de las vibraciones de esqueleto están en el intervalo 1.400-700 cm^{-1} y depende de la estructura lineal o ramificada de la cadena hidrocarbonada del compuesto. Intervienen sobretodo los enlaces C-C en las vibraciones. No es posible asignar las bandas correspondientes a cada modo vibracional, pero el conjunto de las bandas de esta región es característica de cada estructura molecular y por tanto equivale a su "huella dactilar" (8).

El espectrómetro utilizado ha sido un ATIMATTSON GENESIS con transformada de Fourier (FTIR). Los espectros se realizaron sobre el aditivo seco que se obtuvo, como ya se ha dicho anteriormente, introduciendo una pequeña cantidad del aditivo en un desecador y sometiéndolo a vacío. El rango espectral fue de 4.000 a 400 cm^{-1}. Los registros se realizaron sobre pastillas de KBr, para lo cual se pesaron 300 mg de KBr y 1 mg del aditivo seco.

La caracterización de aditivos para el hormigón por espectroscopía infrarroja es recogida en la norma UNE-EN 480-6. T. Vázquez (12) caracterizó mediante esta técnica muchos aditivos orgánicos.

Los espectros infrarrojos de los aditivos superplastificante y reductor de la retracción se presentan en las Figuras 7 y 8, respectivamente. A su vez, en las Tablas 4 y 5 se muestra la asignación de las bandas de dichos espectros.

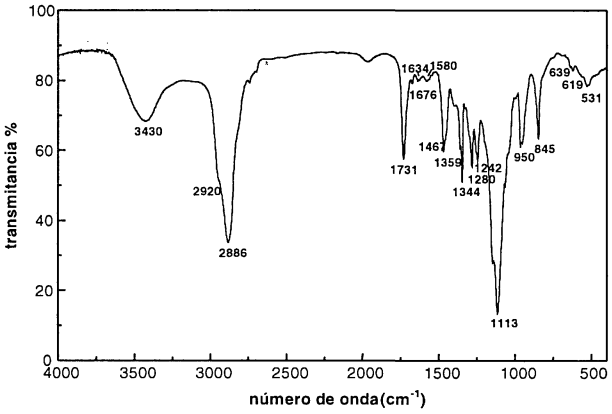

Figura 7.- Espectro infrarrojo del aditivo superplastificante.

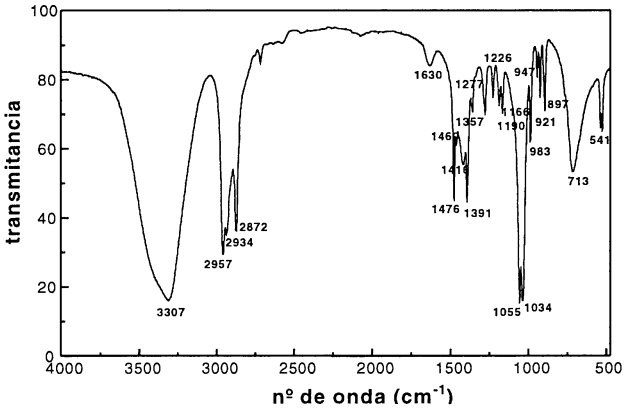

Figura 8.- Espectro IR del aditivo reductor de la retracción derivado de polipropilenglicol.

TABLA 4
Asignación de las bandas del espectro infrarrojo del aditivo superplastificante

ASIGNACIÓN DE BANDAS		
Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Referencia
3430	-OH, del H_2O	(13)
2920, 2886	CH_2, CH_3	(13)
1731	C=O	(13)
1676	C=O (COO^-)	(13)
1634	-OH, del H_2O	(13)
1580	COO^-	(13)
1467	CH_2, CH_3	(13)
1359, 1344	CH_2	(13)
1280, 1242	C-O	(13)
1113	C-O-C	(13)
950	C-C en un grupo éster	(14)
845	CH_3	(13)
639	O-C-O	(14)
619	C=O, grupo ester	(14)
531	C=O	(14)

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

TABLA 5
Asignación de las bandas del espectro infrarrojo del aditivo reductor de la retracción

ASIGNACIÓN DE BANDAS		
Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Referencia
3307	O-H	(13)
2957, 2937, 2872	CH_2, CH_3	(13)
1630	-OH, del H_2O	(13)
1476	CH_2	(13)
1460	CH_3	(13)
1416	O-H	(13)
1391	CH_3	(13)
1357	CH_2	(13)
1277, 1226, 1190	CH_2	(13)
1166	C-O (alcohol terciario)	(13)
1055, 1034	C-O stretching (CH_2-OH)	(13)
983, 921, 897	CH_3	(13)
713	CH_2	(13)
541		

Del espectro infrarrojo del aditivo superplastificante (Figura 7), se deduce que este aditivo está constituido por un polímero cuya unidad estructural son moléculas derivadas del ácido carboxílico, más concretamente ésteres. Esto se deduce por la presencia de las bandas que aparecen a 1731cm^{-1}, correspondiente al enlace C=O; a 1.280 y 1.242 cm^{-1}, correspondiente al enlace C-O, así como las bandas a 1113 y 639 cm^{-1} y que corresponden a los enlaces C-O-C y O-C-O, respectivamente. Estos ésteres contienen cadenas hidrocarbonadas puesto que se observan en el espectro intensas bandas a 2.920, 2.886, 1.467, 1.359 y 1.344 cm^{-1} debidas a grupos CH_2 y CH_3.

De acuerdo con el espectro infrarrojo del aditivo reductor de la retracción (Figura 8), se puede deducir que está constituido por moléculas de alcohol, puesto que en dicho espectro aparecen bandas muy intensas a 1.166 cm^{-1}, correspondiente a alcoholes terciarios, y a 1.055 y 1.034 cm^{-1}, correspondientes a alcoholes primarios. El resto de las bandas que se observan, excepto la que aparece a 541 cm^{-1}, corresponden a los grupos CH_2 y CH_3 que constituyen la cadena hidrocarbonada del alcohol. En la bibliografía consultada (13, 14) no se encontró una posible asignación de la banda que aparece a 541 cm^{-1}.

2.3.3. Espectroscopía Raman

Cuando una radiación monocromática es dispersada por moléculas, una pequeña fracción de aquélla se observa que tiene una frecuencia distinta a la de la radiación incidente; este efecto se conoce como efecto Raman. Este efecto Raman constituye un método importante para la elucidación de la estructura molecular, para localizar diferentes grupos funcionales o enlaces químicos en las moléculas. La información que se obtiene de los espectros vibracionales Raman es a menudo complementaria a la que proporcionan los espectros de infrarrojo (15).

En espectroscopía Raman, la muestra se irradia con un haz láser cuya longitud puede ser cualquiera entre ultravioleta, visible, infrarrojo cercano o infrarrojo, y se estudia la luz dispersada que presenta una frecuencia que varía con respecto a la línea excitante. De modo que en la espectroscopia Raman se miden frecuencias vibracionales como un desplazamiento entre la energía del haz incidente y el dispersado. Esta diferencia con respecto a la línea excitante no depende de la longitud de onda de dicha línea excitante.

Mientras que en IR son activas las vibraciones que suponen una modificación en el momento dipolar del enlace, en Raman son activas las vibraciones que suponen una modificación de la polarizabilidad de los enlaces.

En espectroscopía Raman la presencia de agua no es un problema, lo que permite realizar estudios en disoluciones acuosas y en condiciones supercríticas.

En este trabajo se ha utilizado un espectrómetro Raman de transformada de Fourier de BRUKER modelo RFS 100. Los aditivos se introdujeron en estado líquido en la celda y no fue necesario preparar diluciones. En este caso se empleó un láser de 50mW de potencia y se realizaron 1.000 scans para cada muestra.

Los espectros Raman de los aditivos superplastificante y reductor de la retracción objeto de estudio se presentan en las Figuras 9 y 10 respectivamente, mientras que la asignación de bandas se encuentra recogida en las Tablas 6 y 7.

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

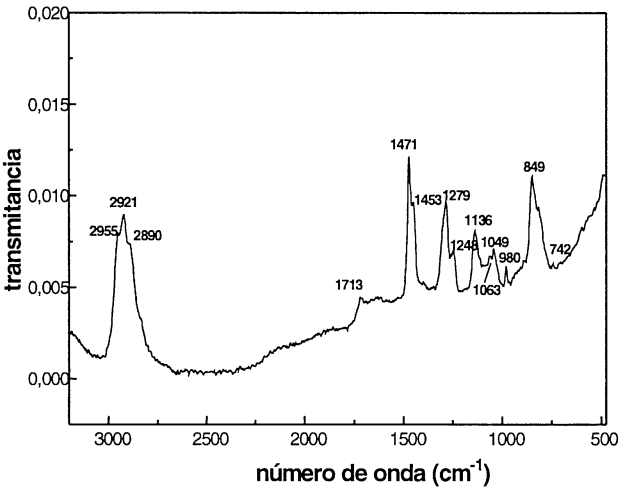

Figura 9.- Espectro Raman del aditivo superplastificante.

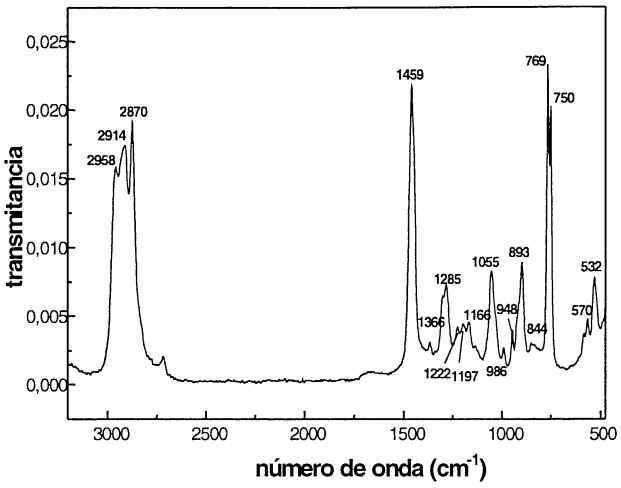

Figura 10.- Espectro Raman del aditivo reductor de la retracción..

TABLA 6
Asignación de las bandas del espectro Raman del aditivo superplastificante

ASIGNACIÓN DE BANDAS		
Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Referencia
2955, 2921, 2890	CH_2, CH_3	(16)
1713	C=O	(16)
1471, 1453	CH_2, CH_3	(16)
1279, 1248	C-O	(16)
1136, 1063	C-C	(16)
1049	C-O-C	(16)
980	CH_3	(16)
849	CH_3	(16)
742	CH_2	(16)

TABLA 7
Asignación de las bandas del espectro Raman del aditivo reductor de la retracción

ASIGNACIÓN DE BANDAS		
Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Referencia
2958, 2934, 2870	CH_2, CH_3	(16)
1459	CH_3	(16)
1366	CH_2	(16)
1285, 1222, 1197	CH_2	(16)
1166	C-O (alcohol terciario)	(16)
1055	C-O (CH_2-OH, alcohol primario)	(16)
986, 948, 893	CH_3	(16)
844	CH_3	(16)
769, 750	CH_2	(16)
570		
532		

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Analizando el espectro Raman del aditivo superplastificante (Figura 9) se deduce que este aditivo está formado por moléculas de ésteres, ya que se observa una banda muy débil a 1713 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo (C=O) y dos bandas a 1.279 y 1.248 cm^{-1} debida a la vibración del enlace C-O. También pueden observarse numerosas bandas, como las que aparecen en torno a 2.900 cm^{-1} y a 1.471 y 1.453 cm^{-1}que corresponden a los grupos CH_2 y CH_3 que forman el éster.

Existe, como era de esperar, una buena correlación entre los resultados obtenidos mediante espectroscopía infrarroja y Raman. Sin embargo, en el espectro infrarrojo aparecen las bandas correspondientes a la vibración de los enlaces del agua mientras en que los espectros Raman dichas bandas no aparecen. La banda del grupo carbonilo (C=O) (Figura 9) que en infrarrojo en muy intensa, en Raman es muy débil. Además se observa que hay bandas correspondientes a vibraciones de grupos CH_2 y CH_3, a 1.359 y 1.344 cm^{-1} activas en infrarrojo pero que no aparecen en los espectros Raman.

En el espectro del aditivo reductor de la retracción (Figura 10) se observan dos bandas a 1.166 y 1.055 cm^{-1} que corresponden a la presencia en la molécula de enlaces C-O de alcoholes terciarios y primarios, respectivamente. Estos datos coinciden con los resultados obtenidos mediante espectroscopía infrarroja. El resto de las bandas que aparecen en el espectro Raman, excepto las que aparecen a 570 y 532 cm^{-1}, corresponden a los grupos CH_2 y CH_3 que forman la cadena hidrocarbonada del alcohol. La mayoría de estas vibraciones de los grupos CH_2 y CH_3 son activas también en infrarrojo como se puede apreciar de los resultados obtenidos anteriormente (Tabla 7). De acuerdo a la bibliografía consultada no se pudieron asignar las bandas que aparecen a 570 y 532 cm^{-1}.

2.3.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón, carbono, sodio, fósforo, etc., también se utiliza en la identificación y control de calidad de los aditivos orgánicos (4).

La resonancia magnética nuclear está basada en la medida de la absorción de radiación electromagnética en la región de radiofrecuencias (4 a 900 MHz). En contraste con la absorción ultravioleta, visible e infrarroja, el núcleo de los átomos está bastante más involucrado en el proceso de absorción que los electrones más externos (8).

En la espectroscopía de resonancia magnética nuclear, la absorción característica de energía por núcleos que giran dentro de un potente campo magnético, después de irradiarlos con otro campo secundario más débil y perpendicular al primero, permite identificar las configuraciones atómicas en las moléculas. La absorción ocurre cuando esos núcleos participan en transiciones desde un estado alineado al campo aplicado hasta otro estado diferente.

La aplicación de los RMN al análisis estructural se basa principalmente en las correlaciones empíricas de las estructuras con los desplazamientos químicos observados y con las constantes de acoplamiento. Se han publicado numerosos estudios al respecto y las tablas contenidas (13) se utilizan para predecir las posiciones de las líneas de resonancia de un compuesto postulado. Tales predicciones se comparan con los resultados obtenidos en el espectro de la muestra.

En este trabajo se utilizó un espectrómetro de RMN modelo INOVA 300 MHz de VARIAN. En este caso, se realizaron los RMN de protón y carbono, para lo cual se secaron los aditivos en un desecador a vacío y después se disolvieron en agua deuterada (D_2O), y en el caso del aditivo reductor de la retracción también se disolvió en dimetilsulfóxido deuterado (d_6-DMSO). Los espectros de ^1H-RMN y ^{13}C-RMN de los aditivos superplastificante y reductor de la retracción se presentan en las Figuras 11, 12, 13, 14, 15 y 16.

En el espectro ^1H-RMN del superplastificante (Figura 11) se observan dos señales a 3,1 y 3,4 ppm correspondientes a los hidrógenos de los CH_2 unidos a oxígeno. Por otra parte, en el espectro ^{13}C-RMN (Figura 12) se observan varias señales de manera que aquellas que aparecen entre 20 y 60 ppm corresponden a los carbonos de la cadena hidrocarbonada del éster mientras que aquéllas que se encuentran entre 60 y 80 ppm corresponden a los carbonos unidos a oxígeno mediante un enlace sencillo.

El aditivo reductor de la retracción se estudió mediante RMN utilizando dos disolventes diferentes, D_2O y d_6-DMSO. En el espectro ^1H-RMN del aditivo disuelto en D_2O (Figura 13), se observan dos señales, una a 0,6 ppm correspondiente a los hidrógenos de los grupos CH_3 y otra señal a 3,1 ppm debida a los hidrógenos de los grupos CH_2 unidos a oxígeno. En este caso no es posible detectar los hidrógenos de los grupos –OH debido al rápido intercambio de estos hidrógenos por el deuterio del D_2O y que no absorbe en la región espectral protónica (15). Por otro lado, en el espectro del mismo aditivo utilizando d_6-DMSO como disolvente (Figura 15), se observa un desplazamiento de las señales correspondientes a los hidrógenos de los grupos CH_3 a 0,8 ppm. Además, los hidrógenos de los grupos CH_2 unidos a oxígeno aparecen entre 3,2 y 3,5 ppm aunque la señal que se observa a 3,3 ppm se debe a restos de agua en el d_6-DMSO. Por último, en este espectro sí es posible detectar los hidrógenos de los grupos OH a 4,2 ppm (13, 15, 17).

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

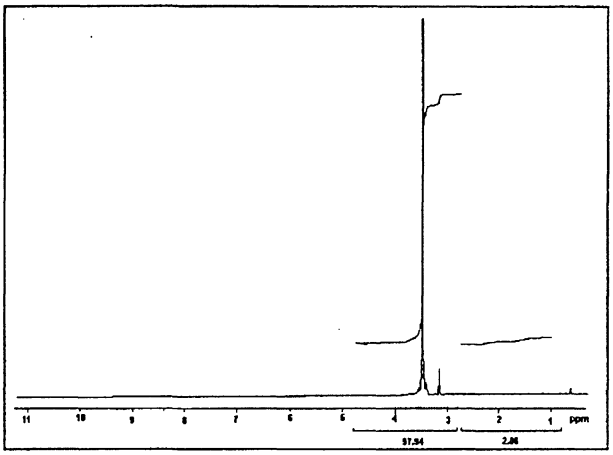

Figura 11.- Espectro ^{1}H-RMN del aditivo superplastificante en D_2O.

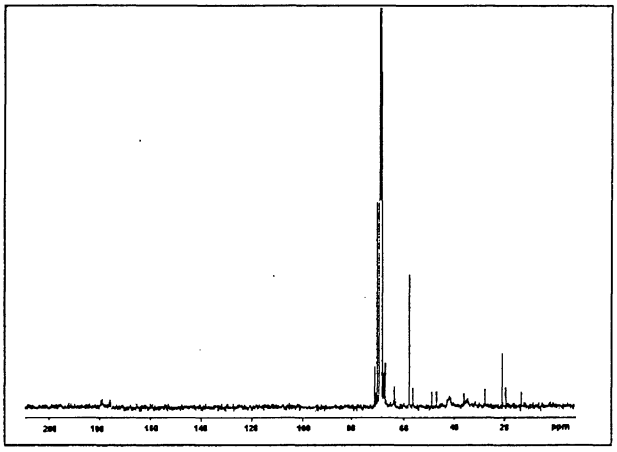

Figura 12.- Espectro ^{13}C-RMN del aditivo superplastificante en D_2O.

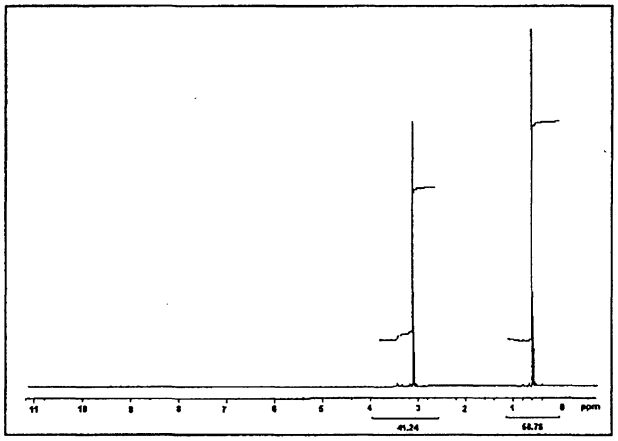

Figura 13.- Espectro ^{1}H-RMN del aditivo reductor de la retracción en D_2O.

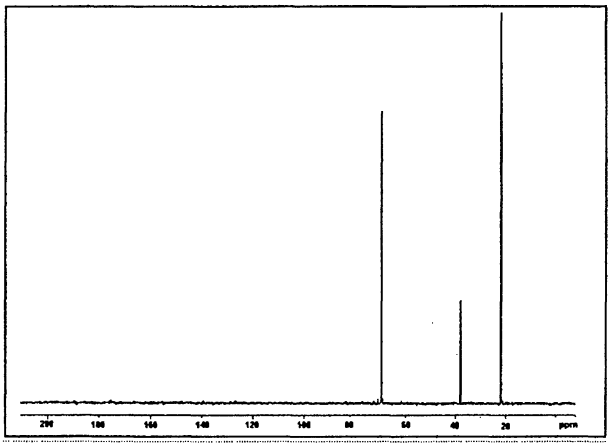

Figura 14.- Espectro ^{13}C-RMN del aditivo reductor de la retracción en D_2O.

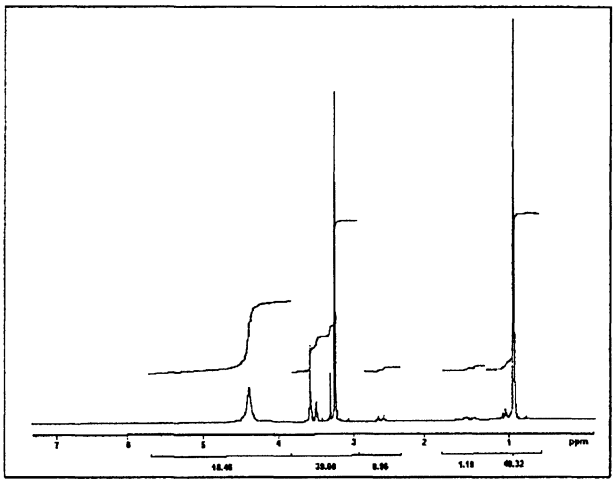

Figura 15.- Espectro ^{1}H-RMN del aditivo reductor de la retracción en DMSO.

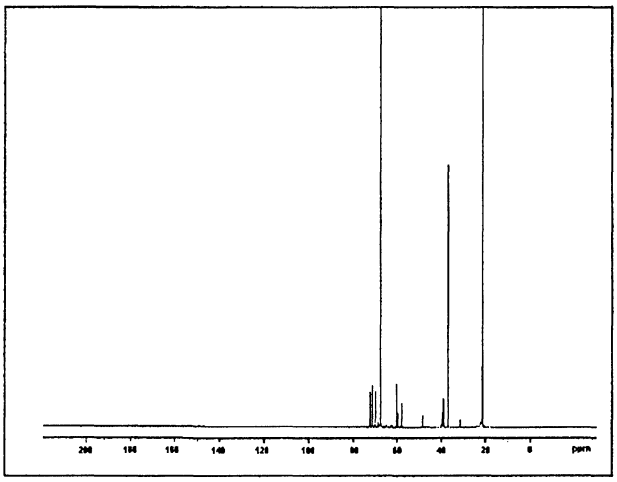

Figura 16.- Espectro ^{13}C-RMN del aditivo reductor de la retracción en DMSO.

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

En los espectros de ^{13}C-RMN del mismo aditivo tanto en el que se empleó como disolvente D_2O (Figura 14), como aquél en el que se utilizó d_6-DMSO (Figura 16) se observan tres señales, una a 21 ppm que corresponde a los carbonos de los grupos CH_3, otra a 69 ppm que corresponde a los carbonos de los CH_2 unidos al oxígeno de los grupos CH_2OH y por último otra señal a 37 ppm que corresponde a los carbonos cuaternarios que se encuentran unidos a los CH_3 y a los grupos CH_2OH (13).

2.4. Caracterización del polímero que constituye el aditivo

Las propiedades dispersantes de un polímero dependen de una serie de características de dichos polímeros, principalmente de su peso molecular medio, grado de disociación y carga iónica, flexibilidad y conformación así como del balance hidrofílico/hidrofóbico.

Así, en las moléculas de superplastificantes, se ha comprobado que el rendimiento de los polímeros dispersantes depende del tamaño y naturaleza de los grupos hidrofóbicos, del tipo y número de grupos iónicos, del grado de condensación medio (peso molecular medio) del polímero y de la naturaleza de los elementos que se disponen entre las diferentes subunidades del polímero.

Una adecuada caracterización de las moléculas de los aditivos debe incluir los resultados relacionados con todas estas características moleculares (4).

2.4.1. Determinación de la distribución de peso molecular

Existen varios métodos para determinar la distribución de peso molecular de las especies presentes en un aditivo determinado.

2.4.1.1. Ultracentrifugación

Una de los métodos más complicados que existen para la determinación de los pesos moleculares de altos polímeros es la ultracentrifugación. En la ultracentrifugación se utilizan una serie de membranas con tamaños de poros calibrados que permiten la separación de las moléculas del polímero en subgrupos de acuerdo con su forma y peso molecular. De esta forma, las membranas son capaces de separar pesos moleculares entre 500 y 500.000 Dalton (1 Dalton=1 g/mol) (4).

2.4.1.2. Métodos cromatográficos

La cromatografía líquida permite caracterizar los polímeros en solución, utilizando diferentes principios físico-químicos que nos llevan a una clasificación molecular de acuerdo con la carga molecular, tamaño y forma. Dentro de la cromatografía líquida, para el análisis de los polímeros dispersantes se utiliza la cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) de pares iónicos con gradiente de eluyente y la cromatografía de exclusión molecular (*Gel Permeation Chromatography, GPC*) (4).

La cromatografía de pares iónicos es un método relativamente rápido (de aproximadamente una hora por muestra), y se usa en la caracterización cualitativa y cuantitativa de los diferentes grupos funcionales de los aditivos.

La cromatografía de exclusión molecular *(GPC)* consiste en hacer pasar una disolución diluida de polímero a través de una columna rellena de un gel microporoso, por lo que la separación o clasificación de los componentes del polímero se realiza por tamaño molecular o volumen hidrodinámico. A medida que avanza la disolución, las moléculas del polímero pueden penetrar en los microporos del gel o avanzar entre las partículas de éste. Las moléculas pequeñas tendrán acceso a una gran cantidad de poros por lo que tardarán mucho en salir de la columna, mientras que las más grandes apenas tendrán acceso a dichos poros y pasarán sencillamente entre las partículas del gel. Por lo tanto, los pesos moleculares altos eluyen antes que los inferiores. De esta forma, si se consigue relacionar el tiempo de elución con el peso molecular, mediante el calibrado correspondiente se podrán determinar pesos moleculares y distribuciones. Para relacionar el tiempo de elución con el peso molecular es necesario disponer de patrones monodispersos del compuesto correspondiente, lo que no siempre es fácil de obtener (8).

Con ello se consigue, pues, obtener el cromatograma que representa la proporción relativa de especies en función del peso molecular, es decir, la distribución completa, a partir de la cual es posible calcular los pesos moleculares promedios y el índice de polidispersidad. Cuanto más aguda sea la curva de distribución, es decir, cuanto menor sea el intervalo de pesos moleculares menor será el índice de polidispersidad, asignando el valor 1 para un compuesto monodisperso (Mw/Mn=1).

La caracterización de los polímeros de los aditivos objeto de estudio en el presente trabajo se realizó a través de GPC. Para ello, se utilizó un cromatógrafo WATERS modelo 1515, con detector de índice de refracción (Waters 2410).

Las muestras inicialmente se secaron y después se disolvieron en tetrahidrofurano (THF), de forma que la concentración de la muestra fuese del 0,16 %.

Las condiciones de ensayo fueron las siguientes:

- Temperatura: 35 °C
- Velocidad de flujo: 1 ml/min
- Concentración de la muestra: 0,16% aprox.

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

- Volumen de inyección: 150 µl
- Disolvente: THF
- Constantes de Mark-Houwink de los patrones de polietilen-glicol: K= 5.5 10^{-4}; α=0,620

Los cromatogramas correspondientes al aditivo superplastificante y reductor de la retracción se presentan en las Figuras. 17 y 18, respectivamente.

A través del cromatograma (Fig. 17) se han determinado los siguientes parámetros:

- M_v = 15.625 Daltons
- Índice de polidispersidad = 1,82

Por la forma que presenta la curva de la Figura 17 se puede deducir que el aditivo superplastificante está constituido por dos polímeros de diferente peso molecular. Además el tiempo de elución de dichos polímeros es bajo, de manera que se puede concluir que este aditivo está formado por largas cadenas de polímero.

A partir del cromatograma de la Fig. 18, se obtienen los siguientes valores:

- Mv = 136,0 Daltons
- Índice de polidispersidad = 1,03

En este caso se deduce que este aditivo está compuesto por moléculas de un mismo peso molecular ya que sólo se observa una señal en el cromatograma. Además el tiempo de elución de estas moléculas es alto por lo que, a diferencia del aditivo superplastificante anteriormente tratado, este aditivo no está formado por largas cadenas de polímero, sino por moléculas de bajo peso molecular, resultado relacionado con los valores obtenidos por viscosimetría rotacional.

2.4.1.3. Medidas de viscosidad

La viscosidad es una propiedad de los fluidos que refleja la resistencia, debida al rozamiento, que unas partes del fluido oponen al desplazamiento relativo de otras. Cuan-

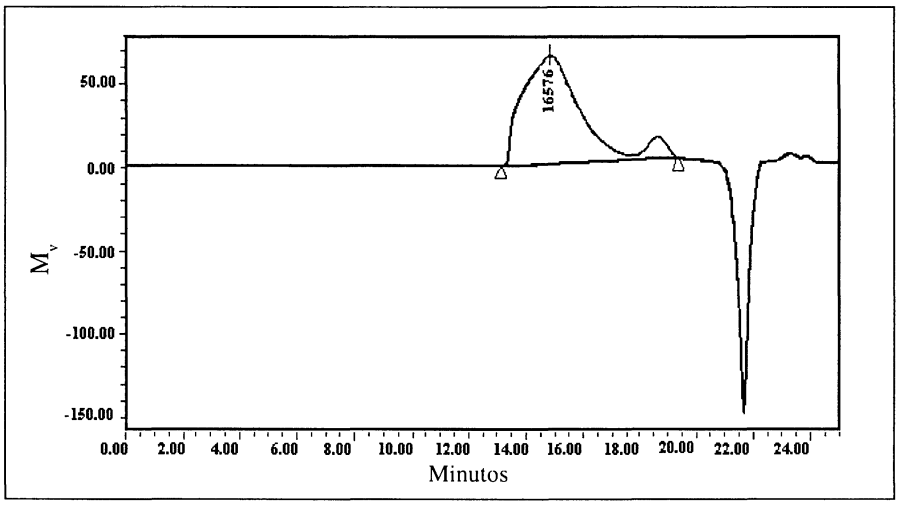

Figura 17.- Cromatograma del aditivo superplastificante basado en policarboxilato.

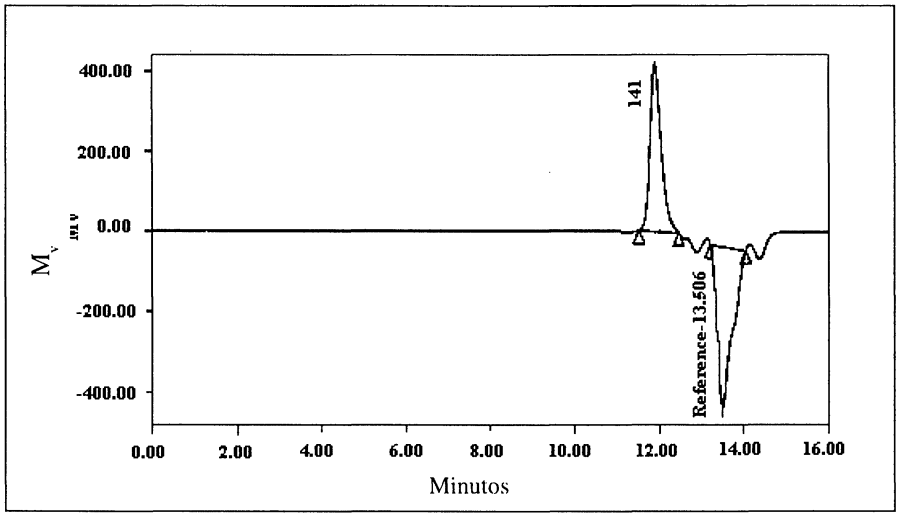

Figura 18.- Cromatograma del aditivo reductor de la retracción derivado de propilenglicol.

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

do el fluido se encuentra en movimiento, con un gradiente de velocidad, sus partes más veloces rozan con las más lentas, resultando que las primeras se ven frenadas y las segundas aceleradas, como consecuencia de dicho roce (15).

A nivel microscópico, son las fuerzas intermoleculares del fluido las que se oponen al desplazamiento y dan origen a la viscosidad. La viscosidad depende del peso molecular del polímero, de la conformación que su cadena adopta en disolución y de sus interacciones con el disolvente. Todos estos factores son de importancia para caracterizar al polímero y, de ahí, que la medida de la viscosidad sea útil como técnica de caracterización (18).

La viscosidad intrínseca [η] es independiente de la concentración, pero es una función del disolvente utilizado.

Además, para un determinado sistema, la viscosidad intríseca es función del peso molecular del polímero (M_v) de acuerdo con la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada,

$$[\eta] = KMv^{\alpha} \qquad [1]$$

donde K y α son las constantes específicas de cada sistema polímero-disolvente-temperatura.

Por lo tanto, la viscosidad intrínseca es una disolución que nos da idea del peso molecular del polímero puesto que cuanto mayor sea la viscosidad mayor será el peso molecular.

La viscosidad intrínseca se calcula a partir de la viscosidad relativa y de la viscosidad específica. La viscosidad relativa se define como:

$$\eta_r = \eta/\eta_o \qquad [2]$$

donde η y η_o son las viscosidades de la disolución y del disolvente puro respectivamente. A partir de la viscosidad relativa se calcula la viscosidad específica:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \qquad [3]$$

Una vez conocidas la viscosidad específica y relativa, se puede conocer la viscosidad intrínseca en condiciones de dilución infinita, por medio de la ecuación de Huggins [4] y la ecuación de Kraemer [5] (17).

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \qquad [4]$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + k''[\eta]^2 c \qquad [5]$$

en donde k´, es una constante para una serie de polímeros de pesos moleculares diferentes en un disolvente dado y además se cumple que:

$$k' - k'' = ½ \qquad [6]$$

De la representación de η_{sp}/c vs c y $\ln\eta_r$ vs. c se obtiene la viscosidad intrínseca que corresponde con el valor de la ordenada en el origen de dicha representación.

La viscosidad de una disolución diluida se mide en viscosímetros de Ubbelohde (ver Figura 19). Para lograr una precisión muy elevada las medidas de viscosidad deben realizarse en un baño a temperatura constante y el tiempo de flujo debe ser normalmente largo (con preferencia mayor de 100 segundos) (19).

Para la determinación de la viscosidad intrínseca del polímero que constituye los aditivos se prepararon cuatro disoluciones de cada uno de los aditivos de manera que estas disoluciones tenían que cumplir la condición de dilución infinita deben poseer una viscosidad relativa comprendida entre 1,1 y 1,5 (19). Las disoluciones se prepararon utilizando como disolvente agua destilada. Antes de realizar las medidas, fue necesario termostatizar la disolución siendo preciso introducir el viscosímetro Ubbelohde en un baño de agua, que en este caso se encontraba a 25 °C.

Los resultados obtenidos para el polímero superplastificante aparecen recogidos en la Tabla 8. De acuerdo a estos resultados, se representó η_{sp}/c vs. c y $(\ln \eta_r)/c$ vs. c, obteniendo de esta forma el valor de la viscosidad intrínseca del polímero, ya que corresponde con el valor de la ordenada en el origen. De manera que:

$$[\eta] = 21{,}62 \text{ ml/g}$$

En la Figura 20 se muestra esta representación.

En el caso del aditivo reductor de la retracción, los resultados obtenidos al realizar las medidas de viscosidad se presentan en la Tabla 9. De la misma manera que en el caso anterior, de la representación η_{sp}/c vs. c y $(\ln \eta_r)/c$ vs. c (Figura 21) se obtuvo el valor de la viscosidad intríseca:

$$[\eta] = 4{,}29 \text{ ml/g}$$

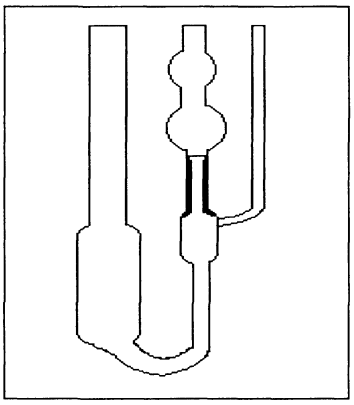

Figura 19.- Viscosímetro capilar Ubbelohde.

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

TABLA 8

Valores de concentración (c), ln η_r/c y η_{sp}/c del aditivo superplastificante

c (g/ml)	0.025	0.0215	0.016	0.012
ln η_r/c	16.85	17.49	18.48	19.17
η_{sp}/c	20.96	21.16	21.50	21.46

TABLA 9

Valores de concentración (c), ln η_r/c y η_{sp}/c del aditivo reductor de la retracción

c (g/ml)	0.14	0.06	0.05	0.04
ln η_r/c	3.00	3.73	3.85	3.68
η_{sp}/c	3.77	4.22	4.25	4.046

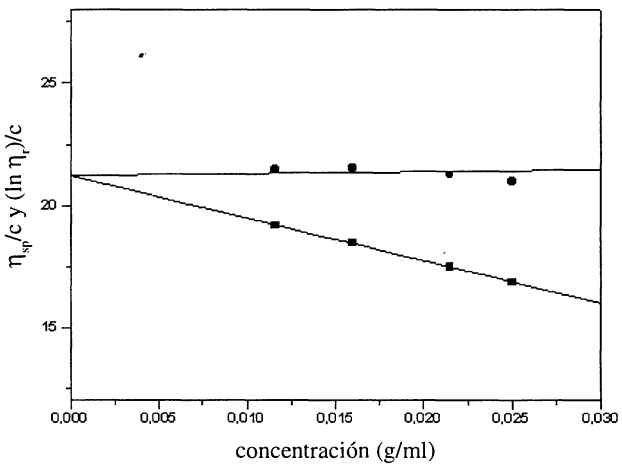

Figura 20.- Representación de η_{sp}/c vs. c y (ln η_r)/c vs. c del superplastificante.

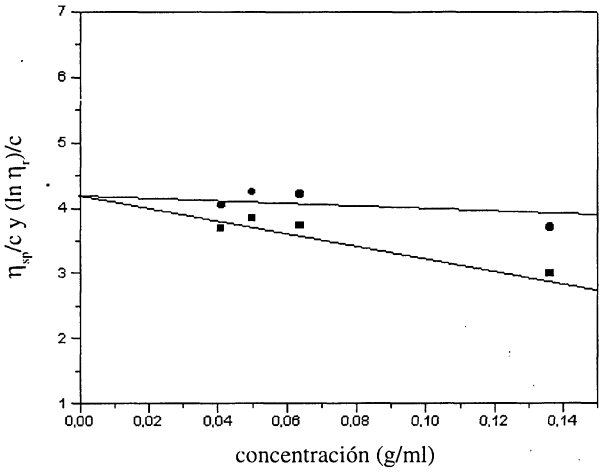

Figura 21.- Representación de η_{sp}/c vs. c y (ln η_r)/c vs. c del reductor de la retracción.

Si comparamos los resultados obtenidos, se deduce que el polímero que forma parte del aditivo superplastificante tiene un peso molecular muy elevado, mucho mayor que el del aditivo reductor de la retracción. A esta conclusión ya se había llegado a través de los resultados obtenidos de la cromatografía de exclusión molecular (GPC) y corroborado por los valores de viscosimetría rotacional.

3. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

En el presente trabajo se utilizaron diferentes métodos y técnicas de caracterización de aditivos. A continuación, se analizan los resultados obtenidos para cada uno de los aditivos estudiados.

3.1. Aditivo superplastificante

Mediante FTIR se determinó que la formulación del polímero que constituye el aditivo es la de un éster, puesto que en su espectro IR aparece una banda a 1.731 cm^{-1} que corresponde a la vibración del enlace C=O, a 1.280 y 1.242 cm^{-1} aparece un doblete que se asigna al enlace C-O. Estos resultados coinciden con los obtenidos mediante FT-Raman. En este caso se observa a 1.713 cm^{-1} la banda del grupo carbonilo (C=O) y a 1.279 y 1.248 cm^{-1} otras bandas debidas a la vibración del enlace C-O.

A través de UV-VIS, también se detectó la presencia del enlace C=O del ester. El espectro del aditivo superplastificante presenta una única banda de absorción a 213 nm debida a la transición $n \rightarrow \pi$ del grupo carbonilo.

En los espectros de infrarrojo y Raman también se observan las bandas correspondientes a los grupos CH_2 y CH_3 presentes en el ester. En el caso del espectro IR, las bandas debidas a estos grupos aparecen a números de ondas próximos a 2.900, 1.467, 1.359 y 1.344 cm^{-1}. La presencia de estos grupos metilo y metileno se pueden detectar

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

también mediante RMN. Así, en el espectro ^{1}H-RMN, la señal de los hidrógenos de los CH_2 unidos a oxígenos aparecen a 3,1 y 3,4 ppm, mientras que en el espectro ^{13}C-RMN los carbonos de los grupos CH_2 de la cadena hidrocarbonada dan varias señales entre 20 y 60 ppm, y los carbonos unidos a oxígeno mediante un enlace sencillo aparecen entre 60 y 80 ppm.

El hecho de que la formulación de este aditivo sea la de un éster, está apoyado por los resultados obtenidos mediante el análisis químico elemental, en donde se encontró que el elemento presente en mayor porcentaje era el carbono, seguido del oxígeno.

Mediante cromatografía iónica, se detectaron grupos nitrato cuya carga negativa es compensada por la presencia de especies catiónicas Na^+ y K^+.

Una vez estudiado química y estructuralmente el aditivo, se analizarán los resultados obtenidos de la caracterización del polímero. Así mediante GPC, se observa que el cromatograma presenta dos modas, es decir, el aditivo está constituido por dos cadenas moleculares de diferente peso molecular. También mediante esta técnica se deduce que el polímero que constituye el aditivo tiene un elevado peso molecular medio de 16.576 Dalton, conclusión a la que también se había llegado al realizar las medidas de viscosidad intrínsea, puesto que se comprobó que este polímero presentaba una elevada viscosidad intrínseca y, por lo tanto, un elevado peso molecular al ser ambas medidas directamente proporcionales.

El polímero que constituye el aditivo presenta una elevada fluencia, si se compara con la del aditivo reductor de la retracción, lo cual puede deberse a que contiene sustituyentes de elevado volumen o que está formado por cadenas muy largas y posiblemente muy ramificadas, lo que explicaría la elevada resistencia del polímero a una flujo externo, o, lo que es lo mismo, explicaría la elevada viscosidad rotacional.

3.2. Aditivo reductor de la retracción

Mediante FTIR se demuestra que la formulación de este aditivo es la de un alcohol. En el espectro IR se observan las bandas a 1.166, 1.055 y 1.034 cm^{-1} correspondientes a la vibración del enlace C-O de un alcohol. También, en el espectro IR aparecen numerosas bandas debidas a grupos metilo y metileno que constituyen la cadena hidrocarbonada del alcohol.

Existe una buena correlación entre los resultados obtenidos mediante FTIR y FT-Raman, de manera que en el espectro Raman se observan la mayor parte de las bandas correspondientes a la vibración de los grupos CH_2, CH_3 y a los enlaces C-O del alcohol, que se observan en el correspondiente espectro IR.

Mediante UV-VIS se demostró que este aditivo era un alcohol ya que el espectro no presenta ninguna banda de absorción por encima de 200 nm.

A través de ^{1}H-RMN no se detectan los hidrógenos del alcohol debido al rápido intercambio que se producía con los átomos de deuterio del D_2O que se utilizaba como disolvente. Sin embargo sí es posible detectar dichos hidrógenos cuando se utiliza d_6-DMSO como disolvente. En los dos espectros se detectan los hidrógenos de los CH_3 en torno a 0.8 ppm y los de los grupos CH_2 unidos directamente a átomos de oxígeno a 3.1 ppm cuando el disolvente es D_2O y a 3,2 y 3,5 cuando el aditivo se disuelve en d_6-DMSO. En el caso del ^{13}C-RMN (en D_2O y d_6-DMSO), los espectros presentan una señal a 21 ppm correspondiente a los carbonos de los grupos CH_3, otra señal a 37 ppm debida a los carbonos cuaternarios y, por último, otra señal a 69 ppm y que corresponde a los carbonos que están directamente unidos a oxígeno.

De acuerdo con los resultados del análisis químico elemental se deduce que el aditivo reductor de la retracción es de naturaleza orgánica, ya que el elemento mayoritario es el carbono. Por otro lado, no se han detectado grupos nitrato, nitrito o amonio que puedan justificar el 0,62 % de nitrógeno presente en el aditivo, por lo que este nitrógeno puede corresponder al contenido en el aire que queda en la cápsula de estaño donde se realiza el análisis. También mediante el análisis químico se comprueba que este aditivo carece de azufre. Por cromatografía iónica y espectroscopia de absorción atómica no se detectó la presencia ninguna especie iónica.

De la caracterización del polímero a través de GPC se deduce que las moléculas que constituyen este aditivo son de bajo peso molecular. A esta misma conclusión se llega a través de las medidas de viscosidad intrínseca. Además este aditivo presenta una viscosidad rotacional menor que la del superplastificante, por lo que se deduce que las moléculas de alcohol que forman el aditivo son más cortas y con grupos funcionales menos voluminosos que en el caso del otro aditivo.

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo se deduce que la conjunción de diferentes técnicas instrumentales y métodos de caracterización permiten conocer con mayor precisión la composición y estructura de los aditivos orgánicos. La espectroscopía IR es la única técnica reconocida en la normativa actual como método de caracterización. Sería conveniente apuntar el interés de incluir otras técnicas para completar dicha caracterización.

4. AGRADECIMIENTOS

Las autoras agradecen al Ministerio de Ciencia y Tecnología, la concesión del proyecto MAT 2001-1490, con

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

cuya financiación se ha realizado este trabajo. También quieren expresar su agradecimiento al Profesor Demetrio Gaspar sus valiosos comentarios y sugerencias al manuscrito. También agradecemos a M. M. Alonso y a la Dra. R. Valenzuela por su colaboración en la realización de los espectros ultravioleta-visible y FT-Raman. A Eutiquio Barbero y a Mª Luisa Jimeno por la realización de los análisis químicos y espéctros de RMN respectivamente. Por último, agradecemos a M. Málaga, B. Montalbo, A. Castro, A. Perea y S. Neira de Repsol YPF por su ayuda en la realización de los cromatogramas GPC y medidas de viscosidad intrínseca y rotacional.

BIBLIOGRAFÍA

(1) UNE-EN 934:2:02. Aditivos para hormigones, morteros y pastas. Parte 2: Aditivos para hormigones. Definiciones y requisitos (2001)
(2)R. M., Edmeades, P.C. Hewlett. "Cement Admixtures". LEA´S. Chemistry of Cement and Concrete. IV Edition. Ed. P. C. Hewlett, p. 838. (1998)
(3) D. Gaspar-Tébar. «Aditivos para hormigones. Tipos y clasificación. Acciones e interacciones». Nuevas Tendencias en el Campo de los Hormigones, XV Curso de Estudios Mayores de la Construcción (2001)
(4) V. S. Ramachandra, V.M. Malhotra, C. Jolicoeur, N. Spiros "Superplasticizers: Properties and applications in concrete". Ed. CANMET, pp. 59-90 (1998)
(5) Sakai, E., Daimon, M., "Mechanism of superplastification" Materials Science of Concrete IV, ed. J.P. Skalny and S. Mindess, The American Ceramic Society, Westerville, EEUU, pp. 91-111 (1995)
(6) J. Roncero, R, Gettu, M.A. Martín. "Influencia de los superfluidificantes y aditivos reductores de la retracción en el comportamiento diferido del hormigón estructural". V Simposium AFNA (2001)
(7) Introducción a la viscosimetría práctica. Haake
(8) Skoog, Holler and Nieman, Principles of Instrumental Analysis, 5th ed., Saunders Brace College Publishing (1998)
(9) Collepardi, M. And Ramachandran, V. S., Effect of Admixtures, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, Vol. I, 529-568 (1992)
(10) Vogel, A. I., Vogel´s. Testbook of Quantitative Inorganic Análisis, 4th ed., Longman (1978)
(11) Handbook of Electrode Technology, Orion Research (1982)
(12) T. Vázquez. "Estudio por espectroscopía de absorción infrarroja de algunos aditivos para hormigones". Mater Construcc, nº 169, pp. 75-94 (1978).
(13) Pretsch, E., Clerc. T., Seibl. J., Simon. W. Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos. 2ª edición. Ed. Alambra (1985
(14) D. A. Silva, H. R. Roman and P. J. Gleize. "Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement"
(15) Willard, Merrit, Dean and Settle. Métodos Instrumentales de análisis. Grupo Editorial Iberoamérica (1991)
(16) Hans-Ulrich Gremlich. Ulmann´s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B 5. pp. 429-469.
(17) R. Sanromá Llenas, P. Weschler Blecher. "Estudios de identificación de aditivos para el hormigón mediante resonancia magnética nuclear" II Simposio sobre Aditivos para el Hormigón (1985)
(18) Horta Subyaga. A. Macromoléculas, UNED, Ed. Grefol, S. A.(1982)
(19) Billmeyer. Ciencia de los polímeros. Ed. Reverté S. A. (1978)

* * *

NOTICIA

La Dra. Mª Carmen Andrade recibe el Premio de Investigación "Manuel Rocha"

El pasado día 7 de noviembre, la Dra. Mª Carmen Andrade Perdrix ha recibido de manos del Primer Ministro de Portugal el Premio de Investigación "Manuel Rocha" por "haberse distinguido de modo excepcional en actividades de investigación relacionadas con la ingeniería civil".

El solemne acto de entrega se efectuó en el Salón de Actos del Laboratorio de Ingeniería Civil, LNEC de Lisboa con la asistencia también del Ministro de Obras Públicas y del Ministro de Educación. Estos premios no se concedían desde 1992. Manuel Rocha fue uno de los fundadores del LNEC y durante muchos años, su Presidente, y durante un breve período de tiempo Ministro de Obras Públicas de Portugal.

La Dra. Mª Carmen Andrade es la actual Directora del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja del CSIC y Presidente de la RILEM. Ha sido, igualmente, Presidente de la UEATC, de la WFTAO y del Comité de la Liaison que agrupa a la IABSE, CIB, IASS, fib, ECCE y RILEM.

Recientemente ha sido elegida para ser investida Dr. Honoris Causa por la Universidad de Ciencia y Tecnología de Trondheim (Noruega).

Con el premio "Manuel Rocha" se han reconocido sus aportaciones en el ámbito internacional, dentro del campo científico de la corrosión de la armadura y de la durabilidad del hormigón.

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

BIBLIOTECA DEL IETCC

RECURSOS DE INFORMACIÓN PARA EL ÁREA DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y CONSTRUCCIÓN

La Biblioteca del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (http://www.ietcc.csic.es/biblioteca.html) creada desde la fundación del Instituto en el año 1952, está integrada dentro de la red de bibliotecas del CSIC (http://www.csic.es/cbic/cbic.htm). Es una biblioteca de investigación especializada en temas de ingeniería, arquitectura, construcción, ciencias de los materiales, normativa, etc. Su fondo bibliográfico está formado por más de 19.000 volúmenes y 684 títulos de revistas nacionales y extranjeras, disponible dentro de los Catálogos Informatizados de las Bibliotecas del CSIC (http://sauco.csic.es:4505/ALEPH). Integra también este fondo la colección de *"Monografías del Instituto Eduardo Torroja"* con 400 títulos publicados y un fondo especializado de folletos, cartillas y manuales que recogen trabajos de investigación especializados en el área de la ingeniería, arquitectura y construcción.

Su sala cuenta con 10 puestos de lectura y dispone de 3 ordenadores para consulta de bases de datos, catálogos, revistas electrónicas y recursos de información científica en Internet

La biblioteca ofrece sus servicios de información a la comunidad científica española y profesionales del área de la ingeniería, arquitectura y construcción.

Servicios de referencia e información bibliográfica:

Acceso a la información electrónica:

Catálogos CIRBIC: (http://www.csic.es/cbic/acceso.htm)
Bases de Datos de la Red de CD-ROM del CSIC
Revistas Electrónicas

Acceso a la información especializada disponible en Internet:

Servicio de búsquedas bibliográficas:

Este servicio facilita la obtención de referencias bibliográficas sobre cualquier tema de interés para el usuario.

Servicio de suministro de documentos:

Obtención de Documentos:

Búsqueda y suministro de artículos, libros, normas, manuales, etc. Además del envío de documentos por medios convencionales (correo, fax, etc.) la biblioteca del Instituto dispone de un servicio de envío de documentos por correo electrónico.

Para más información sobre los servicios y tarifas de los mismos:
imendoza@ietcc.csic
Bib_Torroja@bib.csic.es
http://www.ietcc.csic.es/biblioteca.html

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)