

# Estudio por espectroscopía de absorción infrarroja de algunos aditivos para hormigones

T. VAZQUEZ, Dr. en Ciencias Químicas

IETec

## 1. INTRODUCCION

A finales de 1975 ha aparecido una publicación de la RILEM que es el informe final del grupo de trabajo "ADITIVOS" (1).

El informe puede dividirse en dos partes:

1. Clasificación y definición de los aditivos.
2. Control de calidad de los aditivos.

La definición que se da del aditivo es la siguiente:

"Todo producto añadido a los componentes normales de los morteros y de los hormigones, en el momento de la mezcla y con el fin de modificar ciertas características de esos morteros y hormigones, bien en estado fresco o bien en el transcurso de su paso del estado fresco al endurecido".

La clasificación propuesta está basada, esencialmente, en el propósito para el cual es utilizado el aditivo, es decir, la acción o efecto principal del mismo.

Sin embargo, algunos aditivos pueden tener otras acciones o efectos importantes, por lo que se incluyen también en otros apartados, con referencia al punto donde se ha definido.

La clasificación dada por RILEM es la siguiente: (\*).

### 1.1. Aditivos que modifican la reología de los morteros y hormigones frescos.

- 1.1.1. Reductores de agua.
- 1.1.2. Aireantes (ver 1.5.1.1.).
- 1.1.3. Polvos minerales plastificantes.
- 1.1.4. Agentes floculantes.
- 1.1.5. Aditivos de retención de agua.

(\*) Se omiten las definiciones que están incluidas en el trabajo de RILEM

## **1.2. Aditivos que modifican la cantidad de aire contenido en el hormigón y el mortero.**

1.2.1. Aireantes (ver 1.5.1.1.).

1.2.2. Desaireantes o anti-espumantes.

1.2.3. Generadores de gas.

1.2.4. Generadores de espuma.

## **1.3. Aditivos que modifican el fraguado y el endurecimiento.**

1.3.1. Retardadores de fraguado.

1.3.2. Aceleradores de fraguado.

1.3.3. Aceleradores de endurecimiento.

## **1.4. Aditivos generadores de expansión de los morteros y hormigones.**

1.4.1. Generadores de expansión.

## **1.5. Aditivos que mejoran la resistencia a las acciones físicas.**

1.5.1. Aditivos que mejoran la resistencia al hielo.

1.5.1.1. Aireantes.

1.5.1.2. Aceleradores del fraguado y endurecimiento.

1.5.2. Aditivos que mejoran la resistencia a la congelación.

1.5.3. Aditivos que reducen la penetrabilidad del agua.

1.5.3.1. Reductores de permeabilidad.

1.5.3.2. Hidrófugos.

## **1.6. Aditivos que mejoran la resistencia a las acciones mecánicas.**

1.6.1. Aditivos adhesivos.

## **1.7. Aditivos que mejoran la resistencia a la agresión química.**

- 1.7.1. Inhibidores de corrosión.
- 1.7.2. Modificadores de la reacción álcali-árido.
- 1.7.3. Productos resistentes a los agentes agresivos.

## **1.8. Aditivos que mejoran la resistencia a la agresión biológica.**

- 1.8.1. Fungicidas, bactericidas, germicidas e insecticidas.

## **1.9. Aditivos que modifican el color de los morteros y hormigones.**

- 1.9.1. Aditivos coloreantes.

### **Control de calidad de los aditivos**

La parte segunda del informe de RILEM se refiere al control de calidad de los aditivos. La comisión de trabajo destaca que “teniendo en cuenta el número cada vez más elevado de productos que se registran, por una u otra razón, como aditivos, es indispensable que previamente a cualquier control de calidad, el fabricante y/o el vendedor den sobre el producto un cierto número de indicaciones”.

A continuación en el informe RILEM se da una lista relativa a la información que el fabricante y/o el vendedor han de dar sobre el producto.

En la tabla 1 se indican 20 ensayos que son capaces de caracterizar suficientemente a un aditivo, así como de controlar eventuales modificaciones de su composición a lo largo del tiempo.

En el informe RILEM se describen ensayos sobre pastas de cemento y sobre morteros y hormigones. Estos ensayos tienen el propósito de obtener información para una mayor eficacia del aditivo en las condiciones experimentales.

En la tabla 1 se observan dos tipos de símbolos ( $x$  y  $o$ ) a los que se ha dado el significado siguiente:

Ensayos marcados con  $x$ : Dan informaciones generales sobre el aditivo y los efectos que pueden esperarse tanto desde el punto de vista de la acción principal como de las secundarias.

Ensayos marcados con  $o$ : Estos ensayos son útiles para controlar tanto el aditivo propiamente dicho, como la acción principal que ejerce en condiciones de aplicación a pie de obra.

TABLA 1 - ENSAYOS SOBRE LOS ADITIVOS

Ensayo a realizar	Aditivos														
Objeto del ensayo  Naturaleza del ensayo	Reductos de agua (1.1.1)	Aireantes (1.1.2.-1.1.5.1.)	Plastificantes minerales (1.1.3.)	Floculantes (1.1.4.)	Retenedores de agua (1.1.5.)	Desaireantes (1.2.2.)	Retardadores de fraguado (1.3.1.)	Aceleradores de fraguado (1.3.2.)	Aceleradores de endurecimiento (1.3.3.)	Generadores de expansión (1.4.1.)	Anti-hielo (1.5.2.)	Reductores de permeabilidad (1.5.3.1.)	Hidrófugos (1.5.3.2.)	Adhesivos (1.6.1.)	Colorantes (1.9.1.)
	<b>1. General</b>														
A <sub>1</sub> Estado físico	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<b>2. Contenido de constituyentes particulares</b>															
A <sub>2</sub> Contenido de sustancias secas (residuo a 105°(± 3°C))	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A <sub>3</sub> Pérdida al fuego (residuo a 1000°C)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A <sub>4</sub> Residuo insoluble en agua después de la pérdida al fuego	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A <sub>5</sub> Presencia de azúcares	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A <sub>6</sub> Contenido de cloruros	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A <sub>7</sub> Contenido de sulfatos	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A <sub>8</sub> Contenido de nitratos y de amoníaco	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A <sub>9</sub> Contenido de fosfatos	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<b>3. Características especiales</b>															
A <sub>10</sub> pH	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A <sub>11</sub> Tensión superficial	x	x		x	x	x					x	x			
A <sub>12</sub> Estabilidad de espuma		x													
A <sub>13</sub> Superficie específica			x												
A <sub>14a</sub> Masa específica	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A <sub>14b</sub> Volumen específico															
A <sub>15</sub> Punto de congelación											x				
A <sub>16</sub> Comportamiento electroquímico	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<b>4. Identificación</b>															
A <sub>17a</sub> Espectro IR y/o RX	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A <sub>17b</sub> Fluorescencia de rayos X															
A <sub>18</sub> Control de los métodos de identificación indicados por el productor	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Por otra parte, con motivo de una encuesta de carácter orientativo realizada en 1975 en diversos países por un Organismo Internacional, se formularon en la misma, preguntas encaminadas a establecer posibles métodos de determinación cualitativa y cuantitativa de aditivos en hormigones frescos y endurecidos, con vistas a la implantación de una normalización sobre aquéllos.

Las respuestas que se obtuvieron de los diferentes países fueron, al parecer, muy escasas.

Algunas de las cuestiones que planteaba la encuesta eran las siguientes:

- ¿Cómo se controla el producto?
- ¿Contiene el aditivo algunos componentes fáciles de analizar? ¿Cuáles?
- ¿Métodos de análisis que pueden adoptarse para estos componentes?
- ¿Recomendaciones acerca de los métodos para controlar la proporción de aditivos en el hormigón?

En resumen, algunas de las respuestas obtenidas, en el caso español, fueron:

- La producción se controla por: pH; peso específico o densidad; finura; viscosidad; tiempo de fraguado; estabilidad de volumen...

A la pregunta de si contenía el aditivo algún componente fácil de analizar, las respuestas mayoritarias fueron: ninguno;  $\text{CaCl}_2$ ; sales del ácido esteárico; de lignosulfonato; de hidrocarburos sulfonados, etc. Y no hubo prácticamente contestaciones a las preguntas que se referían a los métodos de análisis ni a las recomendaciones sobre los métodos con los que se podría controlar la proporción de aditivos en el hormigón.

Efectivamente, en nuestra opinión, la contestación afirmativa acerca de esta última cuestión sería arriesgada en la mayor parte de los casos. Las considerables fuerzas de adsorción de ciertos aditivos sobre algunos de los materiales del hormigón hacen, a veces, muy difícil la separación total de los mismos a fines cuantitativos e incluso cualitativos, sobre todo cuando tales aditivos se hallan presentes en cantidades muy pequeñas.

A pesar de esto existen trabajos que abordan este problema, aunque creemos que los resultados no han sido, en general, suficientemente satisfactorios.

## 2. ESPECTROSCOPIA IR DE ADITIVOS

Diversos investigadores han abordado el estudio de los aditivos del hormigón por espectroscopía infrarroja. El objeto de los trabajos publicados se refieren, en general, a una de estas facetas:

- Análisis y reconocimiento de aditivos, con trabajos, entre otros autores, de Halstead y Chaiken (2) (3), Diem y Krehl (4), Grieb (5), Mouton y Katz (6) (7).
- Extracción de aditivos en el hormigón endurecido y su identificación posterior. Entre otros autores citaremos a Hime, Mivelaz y Connolly (8), y Lachaud (9) y recientemente Connolly e Hime (10).
- Acción de los aditivos sobre distintas fases del cemento hidratado. El número de estos trabajos es elevado. Entre otros investigadores han trabajado en este campo Ramachandran y Feldman (11), Diamond (12) (13) (14), Ben-Dor y Pérez (15), Collepardi, Marcialis y Solinas (16), Vázquez, Calleja y Triviño (17), etc...

En el presente trabajo vamos a exponer (y en algún caso comentar) los espectros IR de 10 productos químicos (pureza R.A.) —figuras 1 a 10 —que según la bibliografía (18) actúan como aditivos para el cemento portland, 2 espectros IR de lignosulfonatos (magnésico y amónico) y de 22 aditivos comerciales que existen en el mercado español.

El espectro infrarrojo de una sustancia se puede considerar como “la huella dactilar” de esa sustancia. Esta técnica espectroscópica es adecuada para identificar y controlar aditivos. Es conveniente, y a menudo necesario, tener previamente dispuesta una colección lo más amplia posible de espectros IR de aditivos, lo que facilitará en gran medida el trabajo.

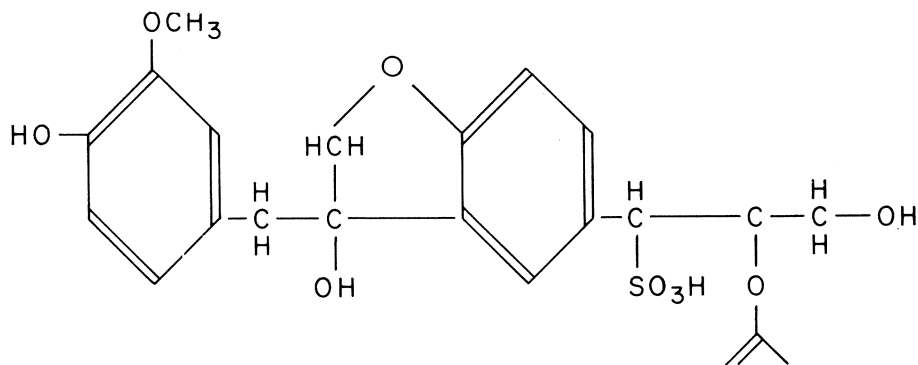
Se debe tener en cuenta que el espectro IR de una mezcla de sustancias es la superposición de los espectros individuales de cada una de ellas, en los que las intensidades de las bandas de absorción están en relación con la cantidad de sustancia presente. Dado que, en general, los aditivos comerciales no son compuestos puros, sino mezclas de diversos componentes, esa superposición de espectros se da con frecuencia. Por ello, a menudo se hará necesario una separación previa al registro espectroscópico si se pretende realizar una identificación completa. Y, por supuesto, la espectroscopía IR debe ir acompañada de otras determinaciones (ver tabla 1) para un estudio profundo del aditivo en cuestión.

Los espectros que se dan en el presente trabajo se han realizado en la mayor parte de los casos con la técnica de “comprimidos de KBr”. Los aditivos que se encontraban en disolución acuosa se sometieron a secado por vacío (\*), y el residuo sólido se registró en comprimidos de KBr. Los casos en los que el aditivo (o el producto resultante de su tratamiento o vacío) era un producto viscoso; el registro espectroscópico se realizó entre placas de NaCl.

## 2.1. Lignosulfonatos

Son productos que se obtienen mediante tratamiento de residuos industriales de la fabricación de papel.

Los lignosulfonatos son tensoactivos. Se comportan como plastificantes y aireantes. También retardan el comienzo del fraguado. Este efecto suele incrementarse a causa de los azúcares que acompañan en general a los lignosulfonatos. Estos se consideran como polímeros de alto peso molecular. El monómero ha sido representado (2) como sigue:



A. STRUCTURAL UNIT OF LIGNOSULFONIC ACID

(\*) Es posible que con este tratamiento pueda desaparecer algún componente del aditivo comercial, pero no el principal o mayoritario, al menos en su totalidad. La finalidad del trabajo consiste principalmente en detectar estos componentes mayoritarios.

Los espectros de las figuras 11 y 12 corresponden, respectivamente, a lignosulfonato magnésico y amónico. Las bandas de absorción más características son —entre otras— las correspondientes a OH asociados, en  $3.390\text{ cm}^{-1}$  (banda ancha e intensa que enmascara las de tensión de enlace  $-\text{CH}_2$ ); del anillo bencénico en  $1.600$  y  $1.510\text{ cm}^{-1}$ . Hacia  $1.420$ - $1.450\text{ cm}^{-1}$  aparecen unas bandas probablemente debidas a vibración de tensión  $\text{S} = \text{O}$ , de deformación  $-\text{CH}_2$  y del propio anillo bencénico. Las bandas de absorción de los grupos  $-\text{OH}$  de alcoholes están alrededor de  $1.030$ ,  $1.220$  y  $1.420\text{ cm}^{-1}$ . Los grupos  $\text{SO}_3\text{H}^-$  serán los responsables de las bandas que aparecen alrededor de  $1.380$ ,  $1.260$ ,  $1.170$  y probablemente  $650\text{ cm}^{-1}$ .

Como se observa en las figuras correspondientes, las diferencias entre los espectros de los lignosulfonatos magnésico y amónico son escasas. Lo más significativo es la banda ancha, muy intensa (en el lignosulfonato amónico) en  $3.230\text{ cm}^{-1}$ . Otras bandas existentes en el espectro de este compuesto y que no se observan en el del magnésico aparecen en  $1.775$ ,  $1.320$  y  $775\text{ cm}^{-1}$ . (Vibraciones de flexión antisimétrica, simétrica y “rocking”). Además se observan diferencias en los intervalos de frecuencia comprendidos entre  $1.060$ - $1.200\text{ cm}^{-1}$  y  $700$ - $750\text{ cm}^{-1}$ .

Los espectros IR que se dan en las figuras 13 a 20 corresponden a otros tantos aditivos (comercializados con diferentes nombres) en los que se observan las bandas de absorción características de lignosulfonatos. El empleo de este compuesto como aditivo está muy extendido. Los aditivos en los que se identifica claramente —los que corresponden a las mencionadas figuras 13 a 20— no son los únicos entre los aquí estudiados que poseen lignosulfonatos, pero sí son los que lo tienen mayoritariamente, por lo que al ser fácilmente reconocible hacen innecesaria una previa separación del producto original para una posterior identificación.

## 2.2. Aditivos derivados de resinas vegetales

Aireantes y plastificantes utilizados con frecuencia se obtienen por tratamiento químico de pinenos, que son los principales componentes de la esencia de trementina (“aguarrás”) procedentes de la resina de los pinos.

En las figuras 21 y 22 se dan dos espectros IR de aditivos que consideramos tienen como base compuestos de ese tipo. En ellos aparecen bandas de absorción hacia  $1.700$ ,  $1.600$ ,  $1.510$  y  $1.450\text{ cm}^{-1}$  debidas probablemente a vibraciones del anillo. En  $2.880$  y  $2.920\text{ cm}^{-1}$  hay bandas que interpretamos como debidas al grupo  $\text{C} = \text{O}$  de éster.

## 2.3. Compuestos inorgánicos en aditivos

Un gran número de aditivos contienen en su composición compuestos inorgánicos, en ocasiones no detectables con suficiente garantía por espectroscopía IR, en el intervalo de frecuencias utilizado en este trabajo. Es el caso del  $\text{CaCl}_2$ , uno de los acelerantes de mayor importancia. No obstante, y a causa de su naturaleza higroscópica, aparecen en el espectro las bandas correspondientes a la vibración de valencia y de deformación del agua (hacia  $3.400$  y  $3.600\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente). Por supuesto estas bandas son útiles tan sólo a título orientativo siendo necesario además, análisis específicos.

Un ejemplo de aditivo en el que se sospecha la existencia de  $\text{CaCl}_2$  se da en la figura 23, que corresponde a un acelerante del fraguado y endurecimiento.

En la figura 24 se representa el espectro IR de otro acelerante y plastificante; en él aparecen las bandas citadas, además de una aguda e intensa, debida seguramente a  $\text{NaNO}_2$ . Aparecen, asimismo otras débiles, cuya asignación es dudosa (¿lignosulfonato?).

Otro ejemplo significativo de aditivo que contiene en su composición compuestos inorgánicos se ve en la figura 25. En ella se representa el espectro de un aditivo adhesivo. Se observan en él bandas de absorción características del espectro del sulfato cálcico dihidrato: 3.440, 3.404 y 1.685, 1.622  $\text{cm}^{-1}$ , de valencia y deformación del agua, respectivamente. De vibración  $\nu_3\text{-SO}_4$  en 1.152, 1.142 y 1.115  $\text{cm}^{-1}$ ; de  $\nu_1\text{-SO}_4$  en 1.002  $\text{cm}^{-1}$ ; de  $\nu_4$  en 668 y 662  $\text{cm}^{-1}$ ; de  $\nu_2\text{-SO}_4$  en 468 y 425  $\text{cm}^{-1}$  y en 312  $\text{cm}^{-1}$  de asignación incierta (quizás Ca-O). Se observa también en el espectro una banda aguda en 3.640  $\text{cm}^{-1}$  que es característica de OH libres del  $\text{Ca(OH)}_2$ .

La presencia de calcita en ciertos tipos de aditivos es también frecuente. Sus principales bandas de absorción aparecen en 1.420, 875, 842, 710 y 318  $\text{cm}^{-1}$ . En los espectros correspondientes a las figuras 24, 26 y 27 aparecen estas bandas con mayor o menor nitidez.

Asimismo, silicatos más o menos complejos (puzolanas preferentemente) entran a formar parte de determinados aditivos. Las zonas de absorción de estos compuestos está hacia 950-1.200  $\text{cm}^{-1}$  y 400-600  $\text{cm}^{-1}$ . En las figuras 32 y 34 aparecen bandas que interpretamos como pertenecientes a estos compuestos.

## 2.4. Otros aditivos

A continuación se interpretan sucintamente algunos de los espectros IR de los aditivos incluidos en el presente trabajo. Se debe tener en cuenta la observación citada de que encierra una gran dificultad (en ocasiones imposibilidad) interpretar correctamente las bandas de absorción de compuestos tan complejos como los que suelen ser los aditivos: máxime si se trata, como en la mayoría de los casos, de mezclas de sustancias. Por todo ello, las identificaciones se realizan a título provisional con ejemplo de las posibilidades que tiene la espectroscopía infrarroja en el estudio de los aditivos del cemento.

Figura 26.—El aditivo es un plastificante-impermeabilizante, que se utiliza para hormigones de inyección. De su espectro se deduce que en la composición forman parte carbonatos cálcicos y lignosulfonatos.

Figura 27.—El aditivo es un hidrófugo. Las bandas de absorción de su espectro IR hace suponer que el aditivo es un estearato.

Figura 28.—El aditivo es un impermeabilizante. Da un espectro IR de cierta complejidad. No obstante parece deducirse de sus bandas de absorción que se trata de una mezcla de estearatos, carbonatos y algún tipo de silicatos.

Figura 29.—El aditivo es un aireante. Tiene bandas de absorción coincidentes con las de lignosulfonatos y de carbonatos. Desde luego en este aditivo hay también algún otro compuesto no identificado.

Figura 30.—En realidad el compuesto que da el espectro IR de la figura no se trata de un verdadero aditivo; es un desencofrante. Se incluye aquí en razón de su posible persistencia en el hormigón endurecido. Las bandas de absorción IR son bastante significativas, e indican que el producto es una mezcla de parafinas.

Figura 31.—Plastificante. El aditivo es una hidroxiethylcelulosa.

Figura 32.—El aditivo es un impermeabilizante. Por el espectro de absorción IR deducimos la posible existencia de estearatos y de silicatos complejos (puzolana). Por otra parte aparecen bandas agudas entre 3.600 y 3.700  $\text{cm}^{-1}$  que indican grupos OH reticulares.



Figura 33.—El aditivo es un fluidificante. Las fuertes bandas de absorción en 1.600-1.700  $\text{cm}^{-1}$  y 3.400-3.600  $\text{cm}^{-1}$ , así como alrededor de 500  $\text{cm}^{-1}$  hacen sospechar la existencia de  $\text{CaCl}_2$ . También aparecen las características a lignosulfonatos.

Figura 34.—El aditivo es un hidrófugo. El espectro IR es similar al correspondiente al de la figura 32. Parecen deducirse estearatos, carbonatos cálcicos, posiblemente  $\text{CaCl}_2$  y, en bastante proporción, puzolana. Hay bandas de absorción que nos indican OH libres.

## RESUMEN

El presente trabajo consta de dos partes bien diferenciadas. En la primera se trata de transcribir parcialmente el informe RILEM del grupo "aditivos", así como la respuesta a la encuesta hecha por otro Organismo internacional.

La segunda parte, experimental, presenta los espectros IR de 34 aditivos comerciales y productos químicos (R.A.) que actúan como aditivos.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) RILEM: Commission 11A. Matériaux et Constructions. Vol. 8, n.º 48, pág. 451 (1975).
- (2) HALSTEAD, J. W. y CHAIKEN, B.: Public Roads, págs. 126; febrero (1961).
- (3) HALSTEAD, J. W. y CHAIKEN, B.: Public Roads, pág. 192; junio (1963).
- (4) DIEM, P. y KREHL, K.: Betonwerk + Fertigteile-Technik, n.º 6, pág. 299, (1975).
- (5) GRIEB, W. E.: Public Roads, pág. 214; August (1963).
- (6) MOUTON, Y. y DATZ, L.: Bull. Liaison Lab. Rout. P. et Ch. n.º 28. Nov. Déc. (1967).
- (7) MOUTON, Y.: Colloque int. RILEM sur les Adjuvants des Mortiers et Bétons. Bruxelles. 1-IX-67. Rapp. V/12. Ten. V, p. 213.
- (8) HIME, W. G.; MIVELAZ y CONNOLLY, J. D.: Analytical Techniques for Hydraulic Cement and Concrete, ASTM STP n.º 395, 18 (1966).
- (9) LACHAUD, R.: Bâtir, pág. 41. Mayo (1973).
- (10) CONNOLLY, J. D. e HIME, W. G.: Cement and Concrete Research. Vol. 6, pág. 741 (1976).
- (11) RAMACHANDRAN, V. S. y FELDMAN, R. F.: Cement Technology, pág. 121, July/August (1971).
- (12) DIAMOND, S.: J. Amer. Ceram. Soc. 54 (6), pág. 273 (1971).
- (13) DIAMOND, S.: J. Amer. Ceram. Soc. 55, (4) pág. 177 (1972).
- (14) DIAMOND, S.: J. Amer. Ceram. Soc. 55 (8) pág. 405 (1972).
- (15) BEN-DOR, L. y PEREZ, D.: Thermochemica Acta 12, pág. 81 (1975).
- (16) COLLEPARDI, M.; MARCIALIS, A. y SOLINAS, V.: Il Cemento, 1, pág. 3 (1973).
- (17) VAZQUEZ, T.; CALLEJA, J. y TRIVIÑO, F.: Materiales de Construcción, Octubre, Noviembre, Diciembre (1976).
- (18) VENUAT, M.: Aditivos y tratamientos de morteros y hormigones ETASA. Barcelona (1972).

## OTRA BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

NAKAMOTO, K.: Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. Ed. John Wiley and Sons. New York, London 1963.

BELLANY, L. J. The infrared spectra of complex molecules. London, Methuen and Co. Ltd. New York, John Wiley and Sons Ing. (1964).

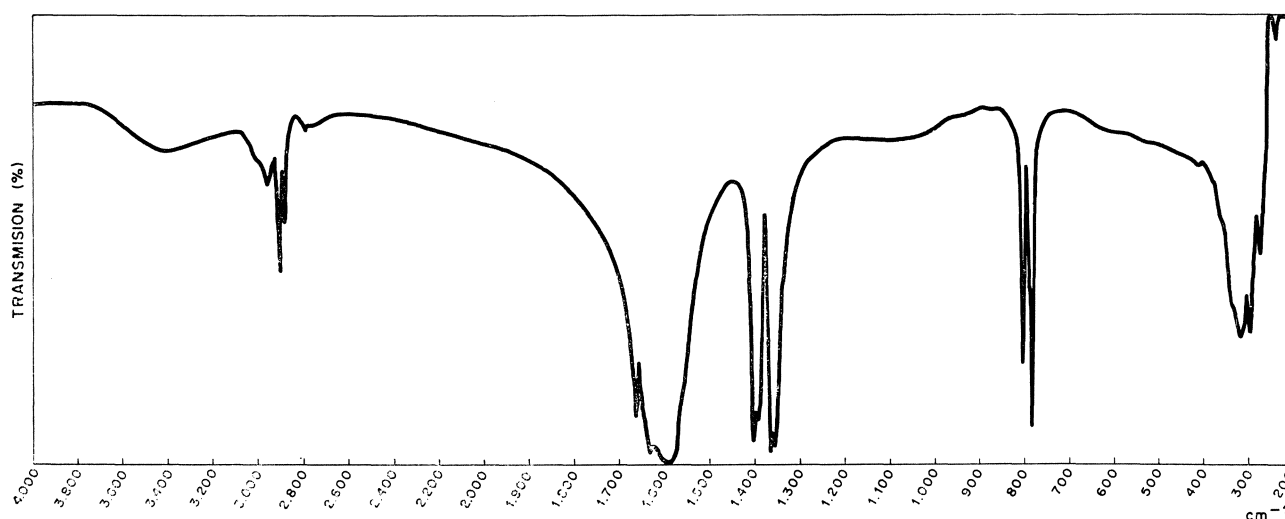


Fig. 1

