

Trabajo Fin de Máster

Ingeniería de Caminos, Canales y Puertos

Morteros realizados con materiales captadores de CO₂
para su aplicación como sumideros urbanos de GEI

Autor: David Cantador Fernández

Tutores: Héctor Cifuentes Bulté y Antonio Martínez de la Concha

Tutor externo: José María Fernández Rodríguez (Universidad de Córdoba)

Dpto. de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras

**Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla**

Sevilla, 2019



Trabajo Fin de Máster
Ingeniería de Caminos, Canales y Puertos

Morteros realizados con materiales captadores de CO₂ para su aplicación como sumideros urbanos de GEI

Autor:

David Cantador Fernández

Tutores:

Héctor Cifuentes Bulté

Antonio Martínez de la Concha

Grupo de Mecánica de Materiales y Estructuras

Dpto. de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2019

Tutor externo:

José María Fernández Rodríguez

Grupo de Materiales y Aplicaciones

Dpto. de Química Inorgánica e Ingeniería Química

Escuela Politécnica Superior de Belmez

Universidad de Córdoba

Córdoba, 2019

Trabajo Fin de Máster: Morteros realizados con materiales captadores de CO₂ para su aplicación como sumideros urbanos de GEI

Autor: David Cantador Fernández

Tutores: Héctor Cifuentes Bulté y Antonio Martínez de la Concha

Tutor externo: José María Fernández Rodríguez (Universidad de Córdoba)

El tribunal nombrado para juzgar el Trabajo arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2019

El Secretario del Tribunal

Agradecimientos

En primer lugar, mi agradecimiento profundo a mis tutores D. Héctor Cifuentes Bulté y D. Antonio Martínez de la Concha que me han permitido realizar este trabajo con ellos y a mi tutor externo D. José María Fernández Rodríguez por su esfuerzo, dedicación y seguimiento en el desarrollo del mismo.

A todos mis profesores y maestros han hecho posible que pueda estar escribiendo estas palabras de agradecimiento, por su entrega y por enseñarme tanto a nivel académico como en lo personal.

Especial mención a mi compañero David Suescum Morales, al que le debo gran parte del esfuerzo de este trabajo y con el que he podido compartir muy buenos momentos, te deseo lo mejor en tus proyectos.

También agradecer a mi familia su apoyo continuo en todas mis etapas educativas y especialmente en los momentos más difíciles, no hay palabras para describir el amor recibido, de todo corazón, gracias.

Y a todas las personas que en esta etapa han pasado por mi vida y la han cambiado.

A todos,

Gracias por tanto.

David Cantador Fernández

Sevilla, 2019

Resumen

Desde mediados del siglo XX, el desarrollo de la economía, la industria y las nuevas tecnologías han transformado las condiciones de vida del ser humano. Se ha multiplicado exponencialmente la población mundial, el consumo energético, la producción de alimentos y la necesidad de bienes de consumo en general. Todo ello ha significado un incremento de la contaminación medioambiental, principalmente a través de la emisión de Gases de Efecto Invernadero (GEI). Este aumento de la contaminación se ha producido de forma acelerada y en poco tiempo, de tal forma que la sociedad parece abocada a sufrir las consecuencias del llamado Cambio Climático. Es, por tanto, urgente tomar medidas para mitigar estas consecuencias. El protocolo de Kyoto, las COP (Conferencias de las Partes de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático), el PECC (Programa Europeo sobre el Cambio Climático) o el Consejo Nacional del Clima en España son ejemplos de la puesta en marcha de planes para reducir los efectos nocivos de los GEI en los últimos años.

En la industria del cemento y la fabricación de hormigones y morteros también se están investigando y desarrollando tecnologías para reducir las emisiones de CO₂. Este gas, es emitido en la fabricación del cemento, y aunque se vuelve a fijar por los materiales base cemento en forma de CaCO₃ en una reacción conocida como carbonatación, la cantidad fijada es mucho menor que la emitida. Por ello, este trabajo ha tenido como objetivo estudiar el uso de un aditivo para mortero monocapa con la capacidad de capturar CO₂ durante su vida útil.

La adición escogida es la hidrotalcita, un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio que puede ser encontrado en la naturaleza en bajas proporciones o ser fabricado en laboratorio. Se trata de un hidróxido doble laminar que podría ser considerado como captador de CO₂, especialmente si se calcina a 450 °C - 500 °C ya que tiene la particularidad de recuperar la estructura laminar original incorporando aniones carbonato (CO₃²⁻) en su interlámina. Durante la fabricación de hidrotalcita se adsorbe CO₂, el cual es liberado en su calcinación, de tal manera que su coste de emisión es cero. La hidrotalcita calcinada presenta mejores propiedades de adsorción. La estructura porosa de la hidrotalcita calcinada es una combinación de microporosidad y mesoporosidad y alta superficie específica. Por otra parte, la hidrotalcita es compatible con materiales base cemento.

Este trabajo realizado en este TFM está estructurado en dos partes diferenciadas. Una primera parte que constituye la caracterización de 2 muestras de hidrotalcita que se han estudiado en su forma calcinada y no calcinada y una segunda parte en la que se estudia un mortero monocapa con adición de una de las hidrotalcitas.

El primer estudio ha proporcionado conocimiento sobre las características estructural y porosa de la hidrotalcita en su forma calcinada y no calcinada, realizando ensayos de difracción de rayos x, análisis termogravimétrico, isothermas de adsorción de nitrógeno, tamaño de partícula, microscopía de transmisión y barrido e isothermas de CO₂ a varias temperaturas. Se han ajustado las isothermas de adsorción a los modelos de Freundlich, Langmuir, Dubinin-Raduskevich y Temkin. Los resultados mostraron una clara mayor adsorción física de CO₂ en las muestras de hidrotalcita calcinadas, que está justificado por un aumento en el volumen de poros y de la superficie específica. De las dos familias de hidrotalcita, se ha escogido la de mayor adsorción (93,01 mg/g a 20 °C) en el rango de temperaturas de 0-35°C como aditivo añadido al mortero.

Respecto al mortero se han analizado dos aspectos, el primero relativo al efecto de la incorporación de la hidrotalcita a los mismos y el segundo relativo a la captura de CO₂. Los ensayos realizados al mortero han sido: consistencia, trabajabilidad, resistencia a flexión y compresión, humedad, densidad aparente y porosidad abierta. Los resultados han mostrado menor tiempo de trabajabilidad (35% menos) y un ligero empeoramiento de las resistencias con la adición de hidrotalcita, aunque se cumplen los límites indicados en el CTE para morteros monocapa. El estudio de captura de CO₂ en las probetas de mortero se ha realizado utilizando las técnicas de difracción de rayos X y de análisis termogravimétrico. Los resultados mostraron un aumento del 7,5% de la captura de CO₂ de las probetas a las que se ha adicionado un 2,44% de hidrotalcita con respecto a las probetas sin adición. Esto ha sido posible ya que, por unidad de masa, la hidrotalcita calcinada, como adición del mortero, capturó 4,95 veces más CO₂ que lo capturado por el mortero por unidad de masa.

En consecuencia, se puede concluir que la adición de hidrotalcita al mortero cumple con el Código Técnico de la Edificación respecto a resistencias mecánicas del mortero y aumenta la capacidad de captura de CO₂.

Abstract

Since the mid-twentieth century, the development of the economy, industry and new technologies have transformed the living conditions of the human being. The world population, energy consumption, food production and the need for consumer goods in general have multiplied exponentially. All this has meant an increase in environmental pollution, mainly through the emission of Greenhouse Gases (GHG). This increase in pollution has occurred rapidly and in a short time, so that society seems doomed to suffer the consequences of the so-called Climate Change. It is, therefore, urgent to take measures to mitigate these consequences. Kyoto Protocol, COP (Conferences of the Parties of the United Nations Framework Convention on Climate Change), PECC (European on Climate Change Programme) or the National Climate Council in Spain are examples of the plans to reduce the harmful effects of GHGs in recent years.

In the cement industry and the manufacture of concrete and mortar are also researching and developing technologies to reduce CO₂ emissions. This gas is emitted in the manufacture of cement and, although it is re-fixed by the cement-based materials in the form of CaCO₃ in a reaction known as carbonation, the amount fixed is much lower than that emitted. Therefore, this work has aimed to study the use of an additive for monolayer mortar with the ability to capture CO₂ during its useful life.

The chosen addition is the hydrotalcite, a magnesium and aluminum hydroxycarbonate that can be found in nature in low proportions or be manufactured in laboratory. It is a double laminar hydroxide that could be considered as a CO₂ collector, especially if it is calcined at 450 °C - 500 °C, since it has the peculiarity of recovering the original laminar structure incorporating carbonate anions (CO₃²⁻) in its interlayer. During the manufacture of hydrotalcite, CO₂ adsorbed is released in its calcination, in such a way that its emission cost is zero. Calcined hydrotalcite has better adsorption properties. The porous structure of the calcined hydrotalcite is a combination of microporosity and mesoporosity and high specific surface area. On the other hand, hydrotalcite is compatible with cement-based materials.

This work carried out in this TFM is structured in two different parts. A first part that constitutes the characterization of 2 samples of hydrotalcite that have been studied in its calcined and uncalcined form and a second part in which a monolayer mortar with addition of one of the hydrotalcites is studied.

The first study has provided knowledge on the structural and porous characteristics of the hydrotalcite in its calcined and uncalcined form, performing x-ray diffraction tests, thermogravimetric analysis, nitrogen adsorption isotherms, particle size tests, transmission and scanning electron microscopy and CO₂ isotherms at various temperatures. The adsorption isotherms have been adjusted to the Freundlich, Langmuir, Dubinin-Raduskevich and Temkin models. The results showed a clear greater physical adsorption of CO₂ in the calcined hydrotalcite samples, which is justified by an increase in the volume of pores and the specific surface area. Of the two families of hydrotalcite, the one with the highest adsorption (93.01 mg / g at 20 °C) was chosen in the temperature range of 0-35°C as additive added to the mortar.

Regarding the mortar, two aspects have been analyzed, the first concerning the effect of the incorporation of hydrotalcite on them and the second on the capture of CO₂. The tests carried out on the mortar have been: consistency, workability, compressive and flexural strength, humidity, bulk density and open porosity. The results have shown less workability time (35% less) and a slight worsening of the strength with the addition of hydrotalcite, although the limits indicated in the CTE for monolayer mortars are met. The study of CO₂

capture in the mortar prismatic specimens was carried out using X-ray diffraction and thermogravimetric analysis techniques. The results shown an increase of 7.5% of the capture of CO₂ of the specimens to which a 2.44% hydrotalcite has been added with respect to the specimens without addition. This has been possible since, per unit mass, the calcined hydrotalcite, as an addition of the mortar, captured 4.95 times more CO₂ than that captured by the mortar per unit mass.

Consequently, it can be concluded that the addition of hydrotalcite to the mortar complies with the Technical Building Code regarding mechanical resistance of the mortar and increases the CO₂ capture capacity.

Índice

Agradecimientos	vii
Resumen	ix
Abstract	xi
Índice	xiii
Índice de Tablas	xv
Índice de Figuras	xvii
1 Introducción	1
1.1. <i>Revisión histórica del Cambio Climático</i>	1
1.2. <i>Documentación estadística de emisiones GEI y Cambio Climático</i>	7
1.3. <i>España ante el Cambio Climático</i>	15
1.4. <i>Tecnologías de captura de CO₂</i>	18
1.5. <i>La Hidrotalcita como material captador de CO₂</i>	26
1.5.1 Propiedades estructurales de la hidrotalcita	27
1.5.2 Calcinación de la hidrotalcita y sus propiedades.....	29
1.5.3 Efecto memoria	30
1.5.4 Aplicaciones como intercambiadores aniónicos y/o adsorbentes	31
1.5.5 Influencia de la hidrotalcita natural y calcinada en las propiedades de resistecia del mortero..	32
1.6. <i>Morteros de revestimiento con materiales captadores de CO₂</i>	33
2 Objetivos	35
2.1. <i>Objetivos generales</i>	35
2.2. <i>Objetivos específicos</i>	37
3 Materiales y Métodos	39
3.1. <i>Materiales</i>	39
3.1.1 Mortero Monocapa	39
3.1.2 Hidrotalcita	40
3.1.3 Preparación de la hidrotalcita	40
3.1.4 Agua	41
3.2. <i>Métodos</i>	41
3.2.1 Técnicas de caracterización.....	41
3.2.1.1 Difracción de Rayos X	41
3.2.1.2 Análisis termogravimétrico (ATG-ATD)	43
3.2.1.3 Isotermas de adsorción de nitrógeno	46
3.2.1.4 Tamaño de partícula	53
3.2.1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	54
3.2.1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	55
3.2.1.7 Isotermas de adsorción de CO ₂	56
3.2.2 Modelos de ajuste de las isotermas de CO ₂	62

3.2.3	Ensayos en mortero	65
3.2.3.1	Preparación del mortero.....	66
3.2.3.2	Consistencia y humedad de control	70
3.2.3.3	Trabajabilidad	73
3.2.3.4	Resistencia a flexión y compresión.....	75
3.2.3.5	Humedad	76
3.2.3.6	Densidad aparente seca	77
3.2.3.7	Porosidad abierta	78
3.2.3.8	Difracción de rayos X y análisis termogravimétrico (Cálculo de adsorción de CO ₂)	79
4	Resultados	81
4.1.	<i>Caracterización de materiales adsorbentes</i>	<i>81</i>
4.1.1	Difracción de Rayos X.....	81
4.1.2	Análisis termogravimétrico (ATG-ATD)	82
4.1.3	Isotermas de adsorción de nitrógeno	83
4.1.4	Tamaño de partícula	85
4.1.5	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	86
4.1.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	88
4.2.	<i>Estudio de adsorción de CO₂ de los materiales adsorbentes</i>	<i>89</i>
4.3.	<i>Estudio de las propiedades del mortero en estado fresco</i>	<i>95</i>
4.3.1	Consistencia y humedad de control	95
4.3.2	Trabajabilidad.....	97
4.4.	<i>Estudio de las propiedades del mortero en estado endurecido.....</i>	<i>98</i>
4.4.1	Resistencia a flexión y compresión.....	98
4.4.2	Humedad	103
4.4.3	Densidad aparente seca.....	104
4.4.4	Porosidad abierta	105
4.5.	<i>Estudio de adsorción de los morteros.....</i>	<i>106</i>
5	Conclusiones	115
	Normativa	117
	Referencias	119
	Anexo.....	127

Índice de Tablas

<i>Tabla 1. Compromisos de reducción o limitación de emisiones en cada estado miembro de la Unión Europea de acuerdo al artículo 4 del Protocolo de Kyoto</i>	3
<i>Tabla 2. Aplicación del artículo 3 del Protocolo de Kyoto en la Unión Europea e Islandia</i>	6
<i>Tabla 3. Tecnologías emergentes de captura y almacenamiento en el cemento; Ali Hasanbeigi et al. (2012)</i>	22
<i>Tabla 4. Resumen de amasadas y planificación de ensayos para el mortero endurecido</i>	66
<i>Tabla 5. Ecurrimiento definido para cada tipo de mortero en función de la densidad aparente</i>	71
<i>Tabla 6. Ecurrimiento definido para cada consistencia de utilización</i>	71
<i>Tabla 7. Resultados de porosidad de las hidrotalcitas C1, C1 500, C2 y C2 500</i>	85
<i>Tabla 8a. Primera parte de los modelos de ajuste de las isothermas de adsorción de CO₂</i>	93
<i>Tabla 8b. Segunda parte de los modelos de ajuste de las isothermas de adsorción de CO₂</i>	94
<i>Tabla 9. Relación de amasadas y ensayos con sus referencias</i>	95
<i>Tabla 10. Resultados de consistencia del mortero fresco</i>	96
<i>Tabla 11. Resultados de trabajabilidad del mortero fresco</i>	97
<i>Tabla 12. Resultados de resistencia a flexión y compresión del mortero endurecido a 7, 14 y 28 días</i>	99
<i>Tabla 13. Resultados de humedad del mortero endurecido</i>	103
<i>Tabla 14. Resultados de densidad aparente seca del mortero endurecido</i>	104
<i>Tabla 15. Resultados de porosidad abierta del mortero endurecido</i>	105
<i>Tabla 16. Cálculo de la proporción de CO₂ en la hidrotalcita como adición del mortero</i>	110
<i>Tabla 17. Pérdidas de masa de los morteros en ATG</i>	111
<i>Tabla 18. Pérdidas de masa de los morteros en ATG sin humedad</i>	111
<i>Tabla 19. Resultados del cálculo de pérdidas de masa por compuesto en los morteros</i>	112
<i>Tabla A1. Estadillo 1 de amasadas</i>	127
<i>Tabla A2. Estadillo 2 de amasadas</i>	128
<i>Tabla A3. Estadillo 3 de amasadas</i>	129
<i>Tabla A4. Estadillo 4 de amasadas</i>	130
<i>Tabla A5. Estadillo 5 de amasadas</i>	131
<i>Tabla A6. Estadillo 6 de amasadas</i>	132

<i>Tabla A7. Estadillo de resistencias para mortero sin hidrotalcita</i>	133
<i>Tabla A8. Estadillo de resistencias para mortero con hidrotalcita</i>	134
<i>Tabla A9. Estadillo de humedades para mortero sin hidrotalcita</i>	135
<i>Tabla A10. Estadillo de humedades para mortero con hidrotalcita</i>	136

Índice de Figuras

<i>Figura 1. Posicionamiento de los países del mundo respecto al protocolo de Kyoto en 2012</i>	5
<i>Figura 2. Acuerdo de París dentro de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre Cambio Climático</i>	6
<i>Figura 3. Variación de la temperatura de la tierra en los últimos 140 años; Tercer Informe del IPCC</i>	8
<i>Figura 4. Variación de la temperatura de la tierra en los últimos 1000 años; Tercer Informe del IPCC</i>	9
<i>Figura 5. Concentración de gases atmosféricos en los últimos 1000 años; Tercer Informe del IPCC</i>	9
<i>Figura 6. Concentración de sulfatos depositados en el hielo de Groenlandia; Tercer Informe del IPCC</i>	10
<i>Figura 7. Simulación de las variaciones de la temperatura de la Tierra y comparación con las mediciones actuales; Tercer Informe del IPCC</i>	11
<i>Figura 8. Múltiples indicadores del cambio climático global desde 1850; Quinto Informe del IPCC</i>	12
<i>Figura 9. Emisiones de CO₂ antropogénicas anuales y su reparto entre la atmósfera, la tierra y el océano; Quinto Informe del IPCC</i>	13
<i>Figura 10. Objetivos alcanzados para el primer periodo de compromiso (PC1) 2008-2012 y proyección para el segundo periodo (PC2) 2013-2020 del protocolo de Kyoto (EU-28)</i>	14
<i>Figura 11. Cumplimiento de los objetivos europeos 2020 y 2030 en emisiones GEI</i>	14
<i>Figura 12. Variación del PIB, emisiones de GEI e intensidad en la UE en los últimos años</i>	15
<i>Figura 13. Emisiones de CO₂ en España (período de 1990 a 2015)</i>	16
<i>Figura 14. Distribución de emisiones de GEI en España</i>	17
<i>Figura 15. Reparto de emisiones de GEI por sectores en España</i>	17
<i>Figura 16. Evolución de emisiones de GEI por sectores en España entre 2014 y 2015</i>	18
<i>Figura 17. Procedimiento industrial utilizando el método de carbonatación acelerada; M. Fernández Bertos et al. (2004)</i>	24
<i>Figura 18. Esquema de los sistemas de captura de CO₂ en la industria del cemento</i>	26
<i>Figura 19. Representación de la estructura de un compuesto laminar</i>	27
<i>Figura 20. Representación en 3D de la estructura de una hidrotalcita Mg-Al y anión CO₃</i>	28
<i>Figura 21. Esquema de aplicaciones de la hidrotalcita en diferentes sectores</i>	28
<i>Figura 22. Descomposición y cambio estructural de la hidrotalcia a distintas temperaturas</i>	30

<i>Figura 23 (izq). Tiempo de inicio y finalización del endurecimiento de mortero con HT; Yueyue Wu et al. (2018)</i>	32
<i>Figura 24 (der). Resistencia a compresión de mortero con HT; Yueyue Wu et al. (2018)</i>	32
<i>Figura 25. Método de síntesis por coprecipitación de C1</i>	40
<i>Figura 26. Ejemplos de redes atómicas de un material</i>	42
<i>Figura 27. Equipo de Rayos X utilizado</i>	43
<i>Figura 28. Curvas características de análisis termogravimétricos; Sanchez, L. (2016)</i>	44
<i>Figura 29. Equipo ATG-ATD utilizado</i>	45
<i>Figura 30. Representación gráfica de la interacción gas-sólido en dos estructuras porosas</i>	47
<i>Figura 31. Curvas características de adsorción; Giles et al. (1960)</i>	48
<i>Figura 32. Curvas características de adsorción; deBoer</i>	49
<i>Figura 33. Curvas de histéresis típicas en isothermas de adsorción; deBoer</i>	50
<i>Figura 34. Equipo de adsorción de nitrógeno (N₂) utilizado</i>	52
<i>Figura 35. Equipo de tamaño de partícula utilizado y detalle del instrumento de ultrasonidos</i>	53
<i>Figura 36. Equipo de microscopía de transmisión utilizado</i>	55
<i>Figura 37. Equipo de microscopía de barrido utilizado</i>	56
<i>Figura 38. Equipo de adsorción de CO₂ utilizado y sistema de refrigeración</i>	57
<i>Figura 39. Equipo de adsorción de CO₂ utilizado con microdoser</i>	58
<i>Figura 40. Esquema de funcionamiento del equipo PCT de CO₂</i>	58
<i>Figura 41. Mortero utilizado en las amasadas</i>	67
<i>Figura 42. Preparación del agua de amasado</i>	67
<i>Figura 43. Calcinación de la hidrotalcita en mufla</i>	68
<i>Figura 44. Mezcla del mortero seco, hidrotalcita y agua y detalle de la amasadora utilizada</i>	68
<i>Figura 45. Detalle de un molde con tres compartimentos para probetas de mortero</i>	69
<i>Figura 46. Preparación de un molde con desencofrante y posterior relleno con mortero</i>	69
<i>Figura 47. Probetas en film y aire después de desmoldar y espacio de curado</i>	70
<i>Figura 48. Cámara de carbonatación utilizada</i>	70
<i>Figura 49. Relleno del molde troncocónico con mortero para realizar el ensayo de consistencia</i>	72
<i>Figura 50. Imágenes tomadas durante el ensayo de consistencia</i>	72
<i>Figura 51. Toma de muestra y medición de masa para la determinación de la humedad de control</i>	73
<i>Figura 52. Relleno de molde con mortero para el ensayo de trabajabilidad</i>	74
<i>Figura 53. Imágenes tomadas durante el ensayo de trabajabilidad</i>	74
<i>Figura 54. Equipo utilizado en la determinación de la resistencia del mortero con soporte para flexión</i>	75
<i>Figura 55. Equipo utilizado en la determinación de la resistencia del mortero con soporte para compresión</i>	76
<i>Figura 56. Restos de mortero después del ensayo a compresión y su uso en la determinación de la humedad</i>	77

<i>Figura 57. Estufa de secado a 110 °C y medición de masa en el ensayo de densidad aparente seca</i>	78
<i>Figura 58. Inmersión de las probetas en agua y equipo de vacío para la determinación de la porosidad</i>	79
<i>Figura 59. Resultados de difracción de Rayos X en C1, C1 500, C2 y C2 500</i>	81
<i>Figura 60. Resultados del análisis termogravimétrico ATG y ATD para C1</i>	82
<i>Figura 61. Resultados del análisis termogravimétrico ATG y ATD para C2</i>	83
<i>Figura 62. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las muestras sin calcinar</i>	83
<i>Figura 63. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las muestras calcinadas</i>	84
<i>Figura 64. Distribución de la porosidad en las muestras C1, C1 500, C2 y C2 500</i>	85
<i>Figura 65. Distribución de tamaño de partícula en las muestras C1, C1 500, C2 y C2 500</i>	86
<i>Figura 66. Imagen de TEM para la muestra C1 y C1 500</i>	87
<i>Figura 67. Imagen de TEM para la muestra C2 y C2 500</i>	87
<i>Figura 68. Imagen de SEM para la muestra C1 y C1 500</i>	88
<i>Figura 69. Imagen de SEM para la muestra C2 y C2 500</i>	88
<i>Figura 70. Isotermas de adsorción de CO₂ para C1 y C1 500 a 0 °C, 20 °C y 30 °C</i>	89
<i>Figura 71. Isotermas de adsorción de CO₂ para C2 y C2 500 a 0 °C, 20 °C y 30 °C</i>	89
<i>Figura 72. Cantidad máxima adsorbida por C1, C1 500, C2 y C2 500 en función de la temperatura</i>	90
<i>Figura 73. Cinéticos de adsorción de CO₂ para distintos métodos de preparación e la muestra</i>	91
<i>Figura 74. Cinético de adsorción de CO₂ de 50 ciclos (concentración-tiempo)</i>	92
<i>Figura 75. Cinético de adsorción de CO₂ de 50 ciclos (presión-tiempo)</i>	92
<i>Figura 76. Cinético de adsorción de CO₂ de 50 ciclos sintetizado</i>	93
<i>Figura 77. Resultados de consistencia del mortero fresco</i>	96
<i>Figura 78. Resultados de trabajabilidad del mortero fresco (fuerza aplicada-tiempo)</i>	97
<i>Figura 79. Resultados de trabajabilidad del mortero fresco</i>	98
<i>Figura 80. Resultados de resistencia a flexión en morteros con 0% de hidrotalcita</i>	100
<i>Figura 81. Resultados de resistencia a compresión en morteros con 0% de hidrotalcita</i>	100
<i>Figura 82. Resultados de resistencia a flexión en morteros con 2,5% de hidrotalcita</i>	101
<i>Figura 83. Resultados de resistencia a compresión en morteros con 2,5% de hidrotalcita</i>	101
<i>Figura 84. Resultados de resistencia a flexión</i>	102
<i>Figura 85. Resultados de resistencia a compresión</i>	102
<i>Figura 86. Resultados de humedad del mortero endurecido</i>	103
<i>Figura 87. Resultados de densidad seca del mortero endurecido</i>	104
<i>Figura 88. Resultados de porosidad abierta del mortero endurecido</i>	105
<i>Figura 89. Resultados de difracción de Rayos X en los morteros</i>	106
<i>Figura 90. Análisis termogravimétrico del mortero seco</i>	107
<i>Figura 91. Análisis termogravimétrico del mortero sin adición de hidrotalcita</i>	108
<i>Figura 92. Análisis termogravimétrico del mortero con adición de hidrotalcita</i>	109

1 INTRODUCCIÓN

Desde mediados del siglo XX, el desarrollo de la economía y la industria ha crecido exponencialmente hasta situarse en nuestros días en un pilar fundamental de la sociedad a nivel global. Todo ello ha supuesto un cambio radical en la sociedad. La forma en que afrontamos los conflictos económicos y políticos ya no es la misma que antes de esta revolución tecnológica y de globalización a todos los niveles. El ser humano se ha sensibilizado más aún con los problemas que le afectan y el mundo que les rodea gracias a los sistemas de comunicación.

Este incesante progreso tecnológico ha favorecido la transformación de las condiciones de vida del hombre, la multiplicación de la población mundial, el incremento del gasto de energía y de la producción de alimentos y la necesidad de bienes de consumo en general. Todo ello ha significado un incremento en la contaminación medioambiental a través de la polución del aire por efecto de Gases de Efecto Invernadero (GEI) o nocivos químicos de diverso tipo.

Este aumento de la contaminación se ha producido de forma acelerada y en poco tiempo, de tal manera que hasta hace pocos años la sociedad no se había percatado de ello, ni de las consecuencias que podría traer al planeta. Aparece, casi sin previo aviso, el concepto de *cambio climático*. El cambio climático se puede definir de una forma bastante esclarecedora como la variación a nivel global del clima en el planeta. Para afirmar que esto es así, se han llevado a cabo estudios científicos en los que se han utilizado diferentes factores que intervienen en el clima de una forma compleja.

De los resultados obtenidos se deduce que el problema tiene origen en la acción del ser humano. El aumento de un 30% de los gases de dióxido de carbono, óxido nitroso y metano, impiden a la naturaleza realizar su misión de equilibrar las concentraciones de estos gases, debido al abuso de la emisión de estos y dando lugar a un aumento de dicha concentración.

Cuando se habla de los problemas que causa el cambio climático, se ha de entender que su influencia va más allá de una repercusión ajena al ser humano que afectara solamente al medio que le rodea. Los problemas derivados pueden presentarse en la obtención de alimentos y en el aumento de defunciones a causa de fenómenos meteorológicos agresivos tales como tormentas, sequías, olas de calor e inundaciones. En definitiva, es un problema ambiental y de graves consecuencias sociales y económicas.

Cada vez existe menos margen de maniobra haciéndose necesaria una actuación conjunta y efectiva por parte de todos los países del mundo. El protocolo de Kyoto, las COP (Conferencias de las Partes de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático), el PECC (Programa Europeo sobre el Cambio Climático) o el Consejo Nacional del Clima en España son ejemplos de la puesta en marcha de planes para la reducción de los GEI.

1.1. Revisión histórica del Cambio Climático

Realizando un repaso histórico, se puede decir que el medio ambiente se convirtió en una cuestión de importancia internacional en 1972, cuando se celebró en Estocolmo la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Humano. En los años siguientes, aunque se avanzó algo respecto a cuestiones científicas y técnicas, se dejó a un lado la cuestión del medio ambiente en el plano político, agravándose entre otros problemas ambientales, el agotamiento del ozono de la atmósfera, el calentamiento de la Tierra y la

degradación de los bosques.

Cuando las Naciones Unidas establecieron la Comisión Mundial sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo en 1983, era evidente que la protección del medio ambiente iba a convertirse en una cuestión de supervivencia para todos. La Comisión presidida por Gro Harlem Brundtland (Noruega) llegó a la conclusión de que la protección del medio ambiente y el crecimiento económico habrían de abordarse como una sola cuestión para asegurar la supervivencia de las futuras generaciones.

Finalmente, en 1992, la Asamblea General de las Naciones Unidas convoca la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo (CNUMAD). La Conferencia, conocida como Cumbre para la Tierra, se celebró en Río de Janeiro del 3 al 14 de junio de aquel año. Fue un momento decisivo en las negociaciones internacionales sobre las cuestiones del medio ambiente y el desarrollo. Los objetivos fundamentales de la Cumbre eran lograr un equilibrio justo entre las necesidades económicas, sociales y ambientales de las generaciones presentes y de las generaciones futuras y sentar las bases para una asociación mundial entre los países desarrollados y los países en desarrollo.

En Río, 172 gobiernos aprobaron tres grandes acuerdos: el Programa 21 [1], la Declaración de Río sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo y una Declaración de principios relativos a los bosques. En relación al primer acuerdo, este contiene más de 2500 recomendaciones prácticas que tienen por objeto preparar al mundo para los retos del próximo siglo e incluye propuestas concretas en cuestiones sociales y económicas, como la lucha contra la pobreza, la evolución de las modalidades de producción y de consumo, la dinámica demográfica, la conservación y ordenación de nuestros recursos naturales, la protección de la atmósfera, los océanos y la diversidad biológica, la prevención de la deforestación y el fomento de la agricultura sostenible. En relación a la Declaración de Río se definen los derechos y las obligaciones de los Estados respecto a los principios básicos sobre el medio ambiente y el desarrollo, de tal forma que la incertidumbre en el ámbito científico no sea motivo de demora en la adopción de medidas de protección del medio ambiente.

Además, en esta convención se abrieron a la firma dos instrumentos con fuerza jurídica obligatoria: la Convención Marco sobre el Cambio Climático y el Convenio sobre la Diversidad Biológica.

La Cumbre para la Tierra +5 se celebraría en 1997, suponiendo que la Asamblea General de las Naciones Unidas, en un período extraordinario de sesiones, llevaría a cabo un examen de los adelantos alcanzados al cabo de cinco años. En ese período extraordinario de sesiones se evaluaría en qué medida habían respondido los países, las organizaciones internacionales y la sociedad civil al reto de la Cumbre para la Tierra de 1992.

La Cumbre para la Tierra +5 finalmente se tradujo en lo que se llamó "Protocolo de Kyoto". Se define como un protocolo de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), y un acuerdo internacional que tiene por objetivo reducir las emisiones de seis gases de efecto invernadero que causan el calentamiento global. Los gases son el dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH₄), el óxido nitroso (N₂O), y tres gases industriales fluorados: los hidrofluorocarbonos (HFC), los perfluorocarbonos (PFC) y el hexafluoruro de azufre (SF₆).

El 11 de diciembre de 1997 los países industrializados se comprometieron en Kyoto a un conjunto de medidas para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Los gobiernos de dichos países pactaron una reducción, a ser alcanzada entre 2008 y 2012, de al menos un 5% en promedio de las emisiones de los gases de efecto invernadero, tomando como referencia los niveles de 1990. El acuerdo entró en vigor el 16 de febrero de 2005. El protocolo de Kyoto establece dos periodos de compromiso, el primero entre 2008 y 2012 y el segundo entre 2013 y 2020.

Fue el instrumento legal que tradujo la CMNUCC en un acuerdo vinculante con compromisos de reducción de emisiones cuantificados para los países desarrollados. Se establecieron mecanismos de mercado para facilitar que los países que no alcanzasen la reducción comprometida pudieran compensarla comprando derechos de emisión a otros países.

La Unión Europea inició su integración en el Protocolo de Kyoto con el Programa Europeo sobre el Cambio Climático (PECC) en junio de 2000 a través de la Comisión Europea con el objetivo de reducir las causas del cambio climático [2].

La finalidad del PECC es identificar, desarrollar y poner en práctica todos los elementos necesarios de una estrategia de la UE para aplicar el Protocolo de Kyoto. La Unión Europea se comprometió a reducir sus emisiones totales medias durante el periodo 2008-2012 en un 8% respecto de las de 1990. No obstante, a cada país se le otorgó un margen distinto en función de diversas variables económicas y medioambientales según el principio de «reparto de la carga» (Tabla 1). España se comprometió a limitar el aumento de sus emisiones un máximo del 15% en relación al año base.

Tabla 1. Compromisos de reducción o limitación de emisiones en cada estado miembro de la Unión Europea de acuerdo al artículo 4 del Protocolo de Kyoto

Compromisos de reducción o limitación de emisiones de acuerdo con el artículo 4 del Protocolo de Kyoto (porcentaje respecto al año base)	
Comunidad Europea*	92%
Bélgica	92,5%
Dinamarca	79%
Alemania	79%
Grecia	125%
España	115%
Francia	100%
Irlanda	113%
Italia	93,5%
Luxemburgo	72%
Países Bajos	94%
Austria	87%
Portugal	127%
Finlandia	100%
Suecia	104%
Reino Unido	87,5%

*Compromisos de reducción de emisiones según se establece en el Anexo B del Protocolo de Kyoto

Las llamadas Partes (miembros de la CMNUCC) se reunieron por primera vez para realizar un seguimiento de las emisiones en Montreal, Canadá, en 2005, donde se estableció el llamado Grupo de Trabajo Especial sobre los Futuros Compromisos de las Partes del Anexo I en el marco del Protocolo de Kyoto (GTE-PK), orientado a los acuerdos a tomar para después de 2012.

Mientras tanto, se llevan a cabo reuniones de seguimiento llamadas COP o Cumbres del Clima. Algunas de ellas son bastante importantes, pues el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) evalúa de forma científica y exhaustiva la información científica, técnica y socioeconómica actual sobre el riesgo de cambio climático provocado por la actividad humana, sus potenciales consecuencias medioambientales y socioeconómicas, y las posibles opciones para adaptarse a esas consecuencias o mitigar sus efectos.

El IPCC no lleva a cabo su propia investigación original, ni lleva a cabo por sí mismo el trabajo de monitorización de fenómenos relacionados con el clima. La principal actividad del IPCC es publicar informes especiales sobre asuntos relevantes a la implementación de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. El IPCC ofrece autoridad internacionalmente aceptada sobre cambio climático, produciendo informes que gozan del acuerdo de todos los científicos dedicados al estudio del clima y el consenso de cada uno de los gobiernos participantes.

Los objetivos que persigue el IPCC son evaluar la información científica relativa a:

- El cambio climático inducido por el hombre
- El impacto del cambio climático inducido por el hombre.
- Opciones de adaptación y mitigación.

El IPCC fue el grupo que dio por vez primera evidencias reales del cambio climático. Estas evidencias no eran otras que observaciones de los sistemas físicos y biológicos, las cuales indicaban que el aumento de temperaturas en distintas zonas estaba afectando a distintas regiones de la tierra. Ya en el siglo XX la temperatura había aumentado en torno a 0,6 °C, con consecuencias en el aumento del nivel del mar entre 10 y 12 centímetros.

En España, el Consejo Nacional del Clima aprueba el 25 de octubre de 2007 [3] un documento que establece la estrategia a seguir por el estado español en materia de medio ambiente y energía.

En diciembre de 2007, en Bali, Indonesia, se lleva a cabo la 13ª cumbre del clima (COP13), con el foco puesto en las cuestiones post 2012. Se llegó a un acuerdo sobre un proceso de dos años, u hoja de ruta de Bali, con objetivo establecer un régimen post 2012 en la XV Conferencia sobre el Cambio Climático (COP15) en Copenhague, Dinamarca, y COP 16 en Cancún, México en 2010.

En la cumbre de Copenhague no se consigue adoptar el nuevo acuerdo climático global para sustituir al Protocolo de Kyoto una vez que este expire en 2013. Se crea el fondo Verde Climático, pero se emplazan los compromisos de financiación hacia 2020. No se establece por parte de los países compromisos que garanticen que no se superen los 2 °C de aumento de temperatura global y estos no se comprometen legalmente a reducir sus emisiones ni acciones de lucha contra el cambio climático, teniendo un carácter meramente voluntario.

Así, llegamos a 2012, a la decimoctava Conferencia de las Partes (COP 18) sobre cambio climático. Esta cumbre es de gran importancia, ya que se ratifica el segundo periodo de vigencia del Protocolo de Kyoto desde el 1 de enero de 2013 hasta el 31 de diciembre de 2020.

La duración de este segundo periodo del Protocolo es de ocho años, con metas concretas al 2020. En este caso algunos países como Estados Unidos o Canadá decidieron no ratificar la prórroga.

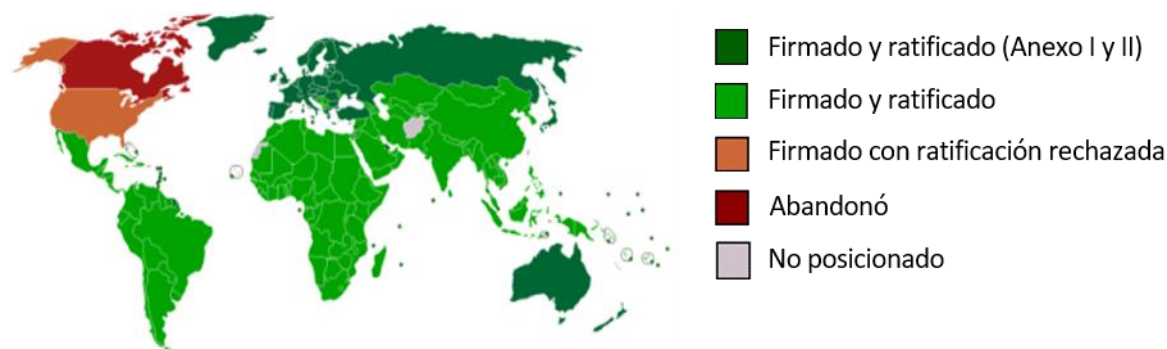


Figura 1. Posicionamiento de los países del mundo respecto al protocolo de Kyoto en 2012

En este periodo, la UE, otros países europeos y Australia han acordado realizar nuevas reducciones de sus emisiones. Por su parte, los países de la UE (más Islandia) se han comprometido a alcanzar, conjuntamente, un objetivo de reducción del 20% con respecto a 1990, en consonancia con el propio objetivo de la UE del 20% en 2020, el cual considera un paquete de medidas legislativas vinculantes para garantizar que la UE cumpla con sus objetivos de clima y energía para el año 2020 [4].

El paquete establece tres objetivos clave:

- Reducción del 20% en las emisiones de gases de efecto invernadero (desde los niveles de 1990).
- Obtener el 20% de la energía de la UE a partir de fuentes renovables.
- Mejora del 20% en eficiencia energética.

Los objetivos de la UE fueron establecidos por líderes de la UE en 2007 y promulgados en la legislación en 2009. También son objetivos principales de la estrategia Europa 2020 un crecimiento inteligente, sostenible e inclusivo.

El objetivo conjunto del 20% queda repartido entre estos 29 países y la UE siguiendo, en líneas generales, los compromisos ya vigentes en cada sector de la economía.

Se incorporan nuevas normas sobre el modo en que los países desarrollados han de llevar la contabilidad de las emisiones procedentes del uso de la tierra y la silvicultura. Además, se incorpora un séptimo gas de efecto invernadero, el trifluoruro de nitrógeno (NF₃).

La tabla 2 muestra las emisiones medias en la UE en 1990, que eran de 5790 Mt de CO₂ equivalente. El promedio de emisiones para alcanzar el primer objetivo del Protocolo de Kyoto fue de 4782 Mt y el estimado para llegar al 20% del segundo objetivo es de 4632 Mt, lo que nos indica que se alcanzó el primer objetivo sobradamente y nos hace pensar que para 2020 alcanzaremos también el segundo objetivo del Protocolo.

En relación a España como miembro de los países que forman la Unión Europea y firmante del protocolo, los datos de emisiones objetivo siguen siendo algo mayores en el segundo objetivo, ya que pasamos de 1.666.195.929 Mt de CO₂ equivalente a 1.766.877.232 Mt de CO₂. Esto se debe a la gran dificultad que tiene nuestro país para reducir las emisiones, y por tanto se permite un aumento que es compensado con la reducción en otros países.

Tabla 2. Aplicación del artículo 3 del Protocolo de Kyoto en la Unión Europea e Islandia

Emisiones año base **	Emisiones GEI 2008	Emisiones GEI 2009	Emisiones GEI 2010	Media de emisiones GEI 2008, 2009 y 2010	Media anual estimada para 2013-2020*
5790	4989	4623	4734	4782	4632

* Basado en inventario de datos de 2013 y potencial calentamiento global según el segundo informe de evaluación del IPCC.

** Asumiendo 1990 como año base para Chipre y Malta.

Unidades expresadas en Mt de CO₂ equivalente.

Después de la Cumbre de 2012, en la de 2013 en Varsovia (COP19), la industria de los combustibles fósiles, especialmente la del carbón adquiere relevancia y voz en esta cumbre, obteniendo como resultado un estancamiento en las negociaciones.

Después de 2 años, llega el acuerdo de París (COP21) en 2015. El Acuerdo de París es el mayor logro climático a nivel global acordado hasta la fecha. Dibuja las medidas necesarias y compromete a la gran mayoría de países (ratificado por 200 países) para tomar acciones climáticas concretas para evitar una subida de las temperaturas mundiales por encima de los 2 °C hasta finales de siglo.

El 1 de junio de 2017, el presidente Donald Trump anunció la retirada de Estados Unidos de este acuerdo, dadas sus promesas de campaña en pro de los intereses económicos de la nación. Todos los demás países del mundo reiteraron su compromiso y comunicaron que no se iban a retirar del acuerdo, aunque Estados Unidos lo hiciese.

El Acuerdo de París [5] establece medidas para la reducción de las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) a través de la mitigación, adaptación y resiliencia de los ecosistemas a efectos del Calentamiento Global y su aplicabilidad sería para el año 2020. La mitigación pretende reducir las emisiones de GEI y mejorar los sumideros de captación y almacenamiento de estos gases.

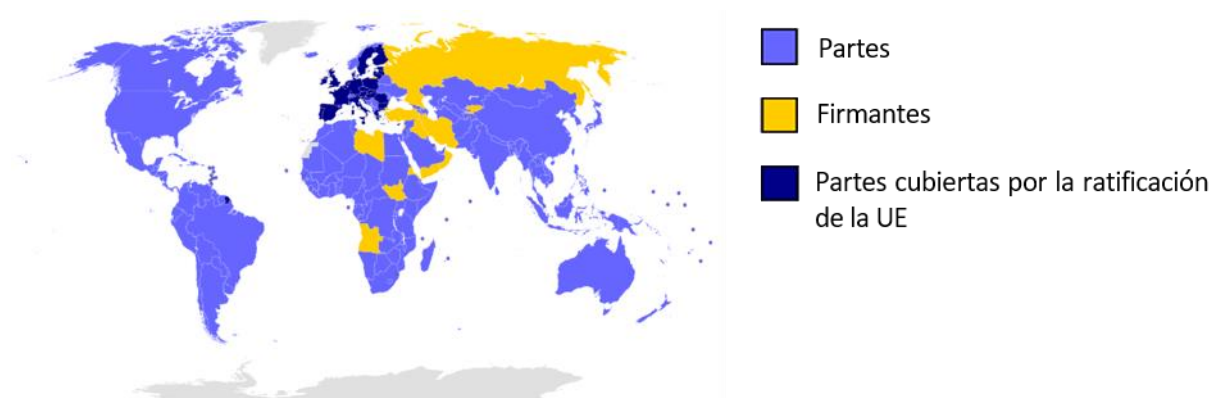


Figura 2. Acuerdo de París dentro de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre Cambio Climático

Conforme al propio texto del instrumento internacional, el acuerdo tiene como objetivo "reforzar la respuesta mundial a la amenaza del cambio climático, en el contexto del desarrollo sostenible y de los esfuerzos por erradicar la pobreza" para lo cual determina tres acciones concretas (Artículo 2 del Acuerdo de París):

- Mantener el aumento de la temperatura media mundial muy por debajo de 2 °C con respecto a los niveles preindustriales, y proseguir los esfuerzos para limitar ese aumento de la temperatura a 1,5 °C con respecto a los niveles preindustriales, reconociendo que ello reduciría considerablemente los riesgos y los efectos del cambio climático.
- Aumentar la capacidad de adaptación a los efectos adversos del cambio climático y promover la resiliencia al clima y un desarrollo con bajas emisiones de gases de efecto invernadero, de un modo que no comprometa la producción de alimentos
- Elevar las corrientes financieras a un nivel compatible con una trayectoria que conduzca a un desarrollo resiliente al clima y con bajas emisiones de gases de efecto invernadero.

La Unión Europea ha priorizado en los últimos años la lucha contra el cambio climático. El marco climático y energético 2030 aprobado por el Parlamento Europeo incluye como objetivo vinculante reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) en el territorio de la UE en un 40% con respecto a los niveles de 1990. Este objetivo también forma parte del acuerdo de París de 2015, junto con el de mantener el aumento de la temperatura global este siglo muy por debajo de 2 °C.

Además, como objetivos fundamentales también se encuentran alcanzar una cuota en energías renovables del 27% y una mejora en la eficiencia energética también del 27%. Este marco tiene como base el paquete de medidas sobre clima y energía hasta 2020.

La reducción de emisiones en un 40% para 2030 significará por un lado conseguir el objetivo a largo plazo de disminuir las emisiones un 80-95% para 2050, y por otro lado contribuir de forma ambiciosa al Acuerdo de París.

El desarrollo del PNACC, a través de sus Programas de Trabajo, se traduce en numerosos resultados que se han materializado, de acuerdo a su estructura, en cuatro ejes de actuación [6]: en los ámbitos de la evaluación sectorial de impactos, la integración en normativa, la movilización de actores y el establecimiento de un sistema de indicadores.

La elaboración del PNACC se basó en los resultados de un trabajo previo, publicado por el Ministerio de Medio Ambiente en 2005, que consistió en la revisión del estado del conocimiento en materia de impactos, vulnerabilidad y adaptación al cambio climático en España, y que contó con la participación de más de 400 expertos.

La integración de la adaptación al cambio climático en la normativa estatal española ha progresado en los últimos años. Algunos de los documentos legales más importantes que han resultado son los relacionados con la Planificación y gestión del agua, la conservación de la biodiversidad, El medio marino, la agricultura y la pesca y el medio rural.

Además de todo ello, por otra parte, se ha realizado un documento con observaciones y señales relativas a impactos del cambio climático que apuntan en una dirección determinada y que, consideradas conjuntamente, constituyen la evidencia de los impactos del cambio climático en España, ya que son consecuentes y coherentes con el cambio climático observado y proyectado.

1.2. Documentación estadística de emisiones GEI y Cambio Climático

Se podría decir que las dos fuentes de información más importantes con respecto a la observación del Cambio Climático son: el Panel Intergubernamental del Cambio Climático y los informes de la Comisión para el Parlamento Europeo que analizan la progresión y el alcance de los objetivos marcados por los organismos internacionales.

Relativos al Panel Intergubernamental del Cambio Climático, se han realizado hasta 5 informes cuyos autores son un grupo de expertos internacionales.

Primer Informe: denominado FAR, se publicó en 1990. Este informe confirmó evidencias de la existencia del cambio climático. A raíz de su publicación, la Asamblea General de las Naciones Unidas decidió preparar una Convención Marco sobre el Cambio Climático, que fue la de 1994. Un informe complementario se presentó en Río de Janeiro en 1992 para reforzar la aprobación de la Convención Marco sobre el cambio Climático.

Segundo Informe: denominado SAR y también "Cambio climático 1995". Se puso a disposición de la Segunda Conferencia de las Partes en la CMCC, y proporcionó material para las negociaciones del Protocolo de Kyoto derivado de la Convención cuya redacción comenzó en 1997.

Tercer Informe: Denominado TAR o "Cambio climático 2001" [7]. Este tercer informe supuso la necesidad de un nuevo protocolo más severo y de mayor participación y ratificación. Así, la negociación en Montreal conllevó la redacción de unas bases para la futura negociación de un nuevo protocolo, el cual entraría en vigor en 2012.

Este informe es quizás el de mayor relevancia, y es por ello que se describen a continuación algunos de los datos estadísticos que se proporcionaron en aquel momento y que sirvieron como base para llegar a un acuerdo. Los siguientes fragmentos de texto son recogidos directamente del informe para mayor fidelidad con el texto original.

- La temperatura media mundial de la superficie ha aumentado de $0,6^{\circ}\text{C}$ aproximadamente en el siglo XX. Los nuevos análisis de datos indirectos del hemisferio norte indican que el aumento de la temperatura en el siglo XX probablemente haya sido el mayor de todos los siglos en los últimos mil años.
- Las temperaturas han aumentado durante los cuatro últimos decenios en los 8 kilómetros inferiores de la atmósfera. El aumento de la temperatura mundial general en los 8 kilómetros inferiores de la atmósfera y en la temperatura de la superficie ha sido similar a $0,1^{\circ}\text{C}$ por decenio.

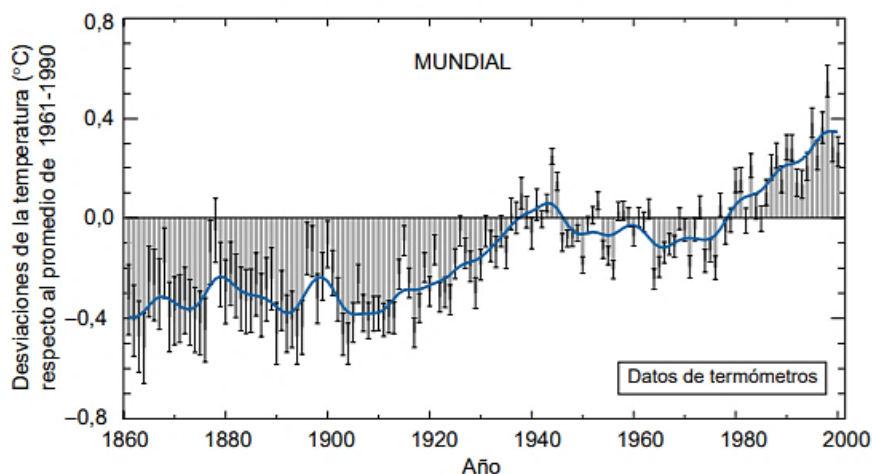


Figura 3. Variación de la temperatura de la tierra en los últimos 140 años; Tercer Informe del IPCC

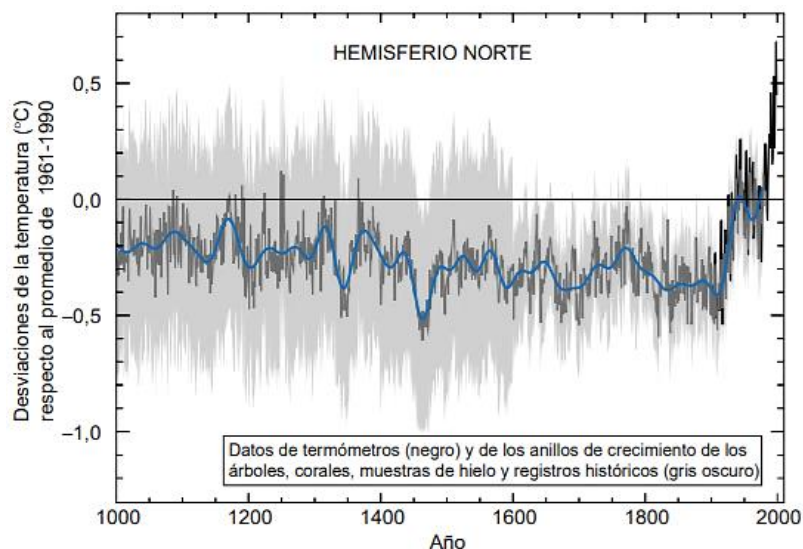


Figura 4. Variación de la temperatura de la tierra en los últimos 1000 años; Tercer Informe del IPCC

- La extensión del hielo y de la capa de nieve ha disminuido. Los datos de los satélites muestran que es muy probable que haya habido disminuciones de un 10 % en la extensión de la capa de nieve desde finales de los años 60, y las observaciones en tierra muestran que es muy probable que haya habido una reducción de unas dos semanas en la duración anual de la capa de hielo en lagos y ríos en latitudes medias y altas del hemisferio norte durante el siglo XX.
- El nivel medio del mar en todo el mundo ha subido y el contenido de calor de los océanos ha aumentado. Los datos de los mareógrafos muestran que el nivel medio del mar en el mundo subió entre 0,1 y 0,2 metros durante el siglo XX. El contenido de calor mundial de los océanos ha aumentado desde finales de los años cincuenta.
- Las concentraciones de gases atmosféricos de efecto invernadero y su forzamiento radiativo siguen aumentando como consecuencia de las actividades humanas. La concentración atmosférica de dióxido de carbono ha aumentado en un 31 % desde 1750. Dicha concentración actual no se había superado en los últimos 420.000 años y es probable que tampoco en los últimos 20 millones de años. El ritmo actual de crecimiento no tiene precedentes, al menos en los últimos 20.000 años y unas tres cuartas partes de las emisiones antropogénicas de CO₂ en la atmósfera durante los últimos 20 años se deben a la quema de combustibles de origen fósil.

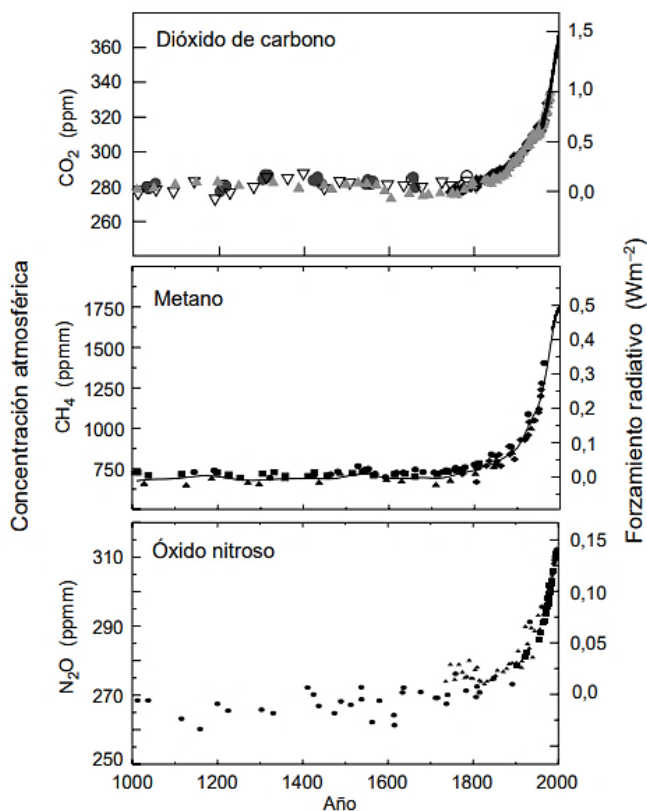


Figura 5. Concentración de gases atmosféricos en los últimos 1000 años; Tercer Informe del IPCC

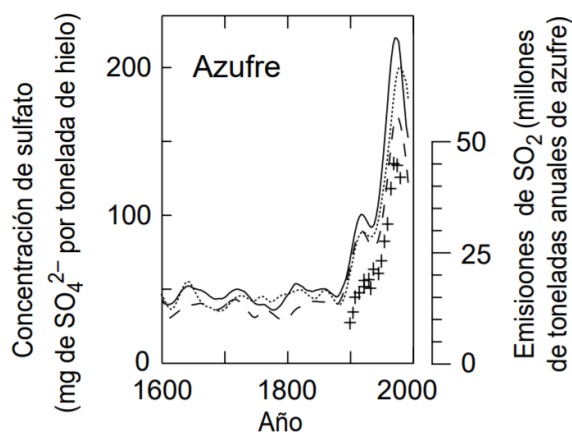


Figura 6. Concentración de sulfatos depositados en el hielo de Groenlandia; Tercer Informe del IPCC

La figura 5 representa las concentraciones atmosféricas de tres gases de efecto invernadero. La figura 6 representa los aerosoles depositados en el hielo de Groenlandia por la influencia de las emisiones industriales.

Hay pruebas fehacientes de que la mayor parte del calentamiento observado en los últimos 50 años se debe a las actividades humanas. Además, en este informe, se presentó una simulación de las variaciones de la temperatura de la Tierra y la comparación de los resultados con los cambios medidos.

Se hicieron dos modelos, uno para los forzamientos naturales y otro para los antropogénicos (gases de efecto invernadero). En la figura 7 se muestran las variaciones de temperatura medias globales anuales. Los resultados fueron convincentes, pues como se observa en b), la inclusión de forzamientos antropogénicos proporciona una explicación verosímil de una parte importante de los cambios de temperatura observados en el último siglo, pero la mejor correspondencia con las observaciones se logra en c), al incluir tanto los factores naturales como los antropogénicos. Estos resultados muestran que los forzamientos incluidos son suficientes para explicar los cambios observados, aunque no excluyen la posibilidad de que hayan intervenido también otros forzamientos.

Para la mayoría de los gases antropogénicos importantes de efecto invernadero, los modelos del ciclo del carbono indican que la estabilización de las concentraciones atmosféricas de CO₂ en 450, 650 ó 1.000 ppm exigiría que las emisiones antropogénicas mundiales bajasen por debajo de los niveles de 1990 en unos decenios, en un siglo o en dos siglos, respectivamente, y siguiesen disminuyendo constantemente después. A la larga, las emisiones de CO₂ tendrían que disminuir y alcanzar el nivel de una pequeña fracción de las emisiones actuales.

Según el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático, la captura y almacenamiento de CO₂ contribuiría entre un 15 y un 55% al esfuerzo global de mitigación acumulativa hasta el 2100, presentándose, así como una tecnología de transición que contribuirá a mitigar el cambio climático.

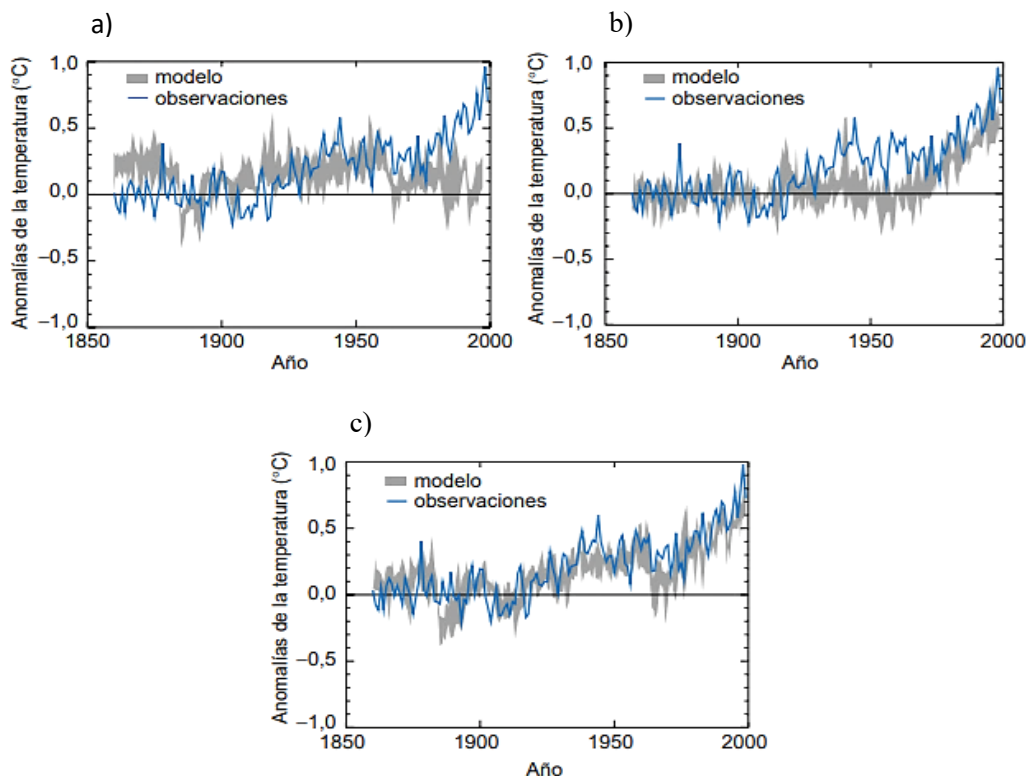


Figura 7. Simulación de las variaciones de la temperatura de la Tierra y comparación con las mediciones actuales; Tercer Informe del IPCC

Cuarto Informe: Denominado AR4, se publicó en noviembre de 2003. En este se señaló una tendencia creciente en los eventos extremos observados en los pasados cincuenta años, considerando probable que las altas temperaturas, olas de calor y fuertes precipitaciones continúen siendo más frecuentes en el futuro, pudiendo ser desastroso para la humanidad.

Quinto Informe: Denominado AR5, finalizado en 2014 [8]. Este informe aumenta la certeza de que la actividad humana está detrás del calentamiento del planeta, pasando de un 90% a un 95%.

Este informe aporta resultados más detallados que el que se hizo en 2001, con el fin de aumentar la convicción de que el cambio climático tan severo se debe al ser humano. Se tratan de forma especial los resultados en cuanto a temperaturas, un ejemplo de ello son los cálculos promedios que en este caso se han hecho. Tal es el ejemplo: el aumento total entre el promedio del período 1850–1900 y el período 2003–2012 es de 0.78 (0.72 a 0.85) °C; a su vez, el calentamiento de 1850–1900 a 1986–2005 es de 0.61 (0.55 a 0.67) °C, lo que demuestra un aumento de las temperaturas máximas y mínimas a escala global desde 1950.

De lo más interesante que se observa es uno de los gráficos que se aportan en el documento. En ella se puede relacionar de forma rápida la temperatura en la superficie de la tierra, la temperatura en la superficie del mar, la temperatura de las corrientes de aire marinas y el nivel del mar con respecto a dichas temperaturas y la masa glaciar.

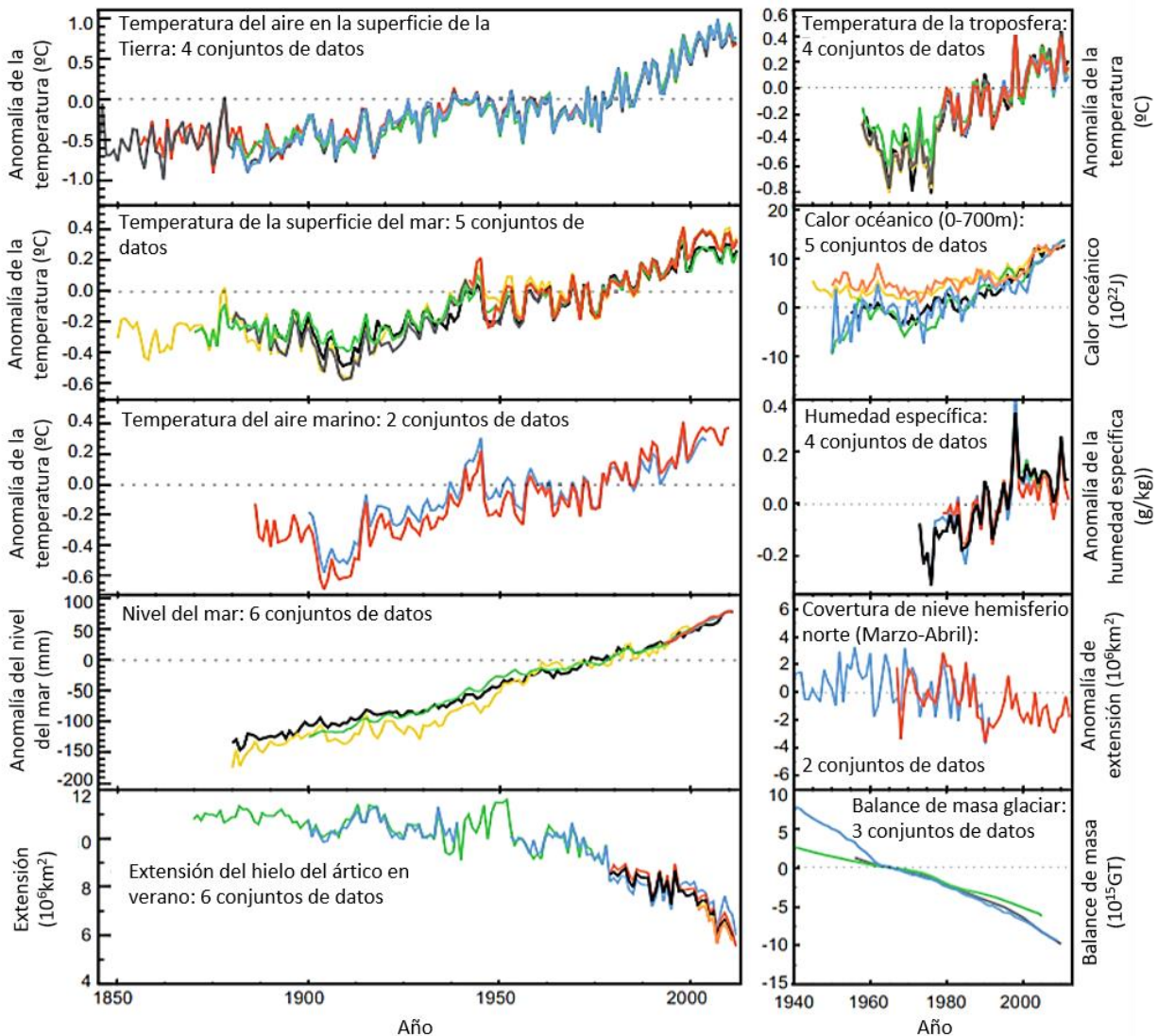


Figura 8. Múltiples indicadores del cambio climático global desde 1850; Quinto Informe del IPCC

Cada línea de la figura 8 representa una estimación derivada independientemente del cambio en cada fenómeno climático. En cada panel, todos los conjuntos de datos están normalizados a un período de registro común.

Otro de los resultados que se dan en este informe y que para este trabajo es de gran importancia, es el de las emisiones antropogénicas anuales de CO_2 y su partición entre la atmósfera, la tierra y el océano de 1750 a 2011.

En la figura 9, el gráfico superior estima las emisiones de CO_2 , tanto para los combustibles fósiles e industria del cemento, como para el CO_2 proveniente del cambio neto en el uso de la tierra, principalmente la deforestación. Además, se detalla la repartición del gas entre la atmósfera, el océano como sumidero y la tierra residual como sumidero, que es calculado como el residuo de los otros dos términos. El gráfico inferior refleja las emisiones de CO_2 de combustibles fósiles y cemento por categoría, estimadas por el Centro de Análisis de Información de Dióxido de Carbono (CDIAC).

Las conclusiones derivadas de estos datos se pueden resumir en dos: la primera es que se generan unas emisiones en el transporte, industria y construcción cada vez mayores y casi de forma exponencial, y la segunda es que los océanos no son capaces de absorber tal cantidad de CO_2 , siendo creciente la concentración de este gas en la atmósfera. Un objetivo claro es la reducción de emisiones en este campo,

siendo también éste uno de los objetivos del presente documento.

Otra de las fuentes de información, pero esta vez de los avances que se han logrado para revertir el cambio climático entre los países miembros de la UE, es el informe de la Comisión para el Parlamento Europeo de 2014 [9]. Dicho documento pretende revisar el cumplimiento de los objetivos de Kyoto y los propios de UE 2020.

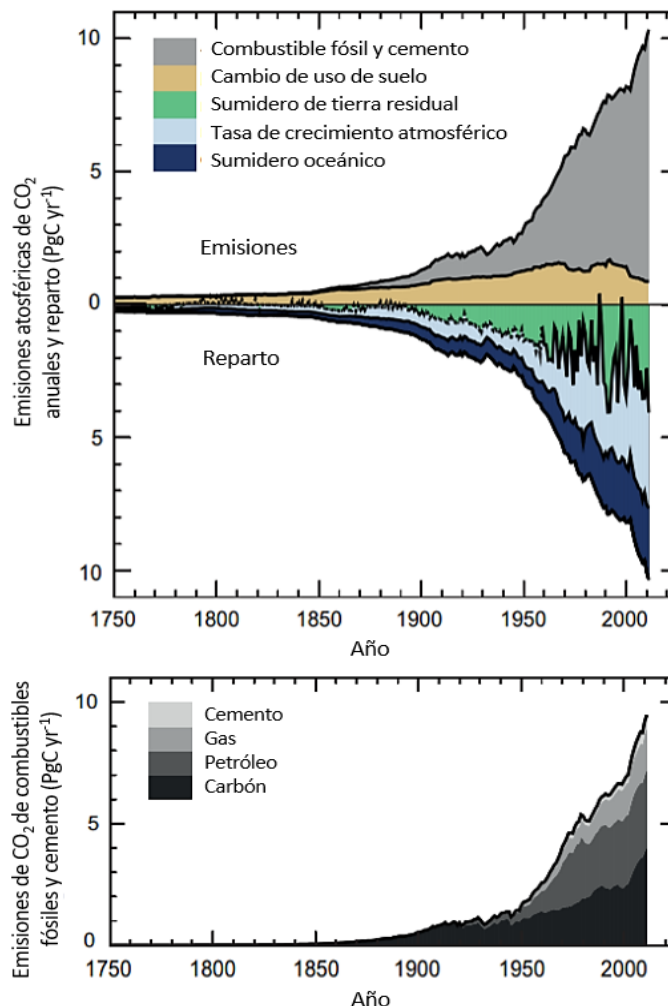


Figura 9. Emisiones de CO₂ antropogénicas anuales y su reparto entre la atmósfera, la tierra y el océano; Quinto Informe del IPCC

Con respecto a los objetivos del protocolo de Kyoto, en 2012 las emisiones alcanzaron sus niveles más bajos desde 1990. Las emisiones totales de gases de efecto invernadero (GEI) de la UE1 (sin contar la aviación internacional y uso de la tierra, cambio de uso de la tierra y silvicultura (LULUCF)) fueron un 19,2% por debajo de los niveles de 1990 y un 21,6% por debajo del nivel de los años base de Kyoto. Durante el primer período de compromiso (2008-2012), los 28 Estados miembros de la UE superaron sus objetivos por un total de 4,2 Gt CO₂-eq. En promedio, durante el segundo período de compromiso (2013-2020), se espera que las emisiones totales (excluyendo LULUCF y aviación internacional) sean un 23% más bajas que los niveles del año base según las proyecciones de los Estados miembros. Por consiguiente, la UE está en camino de cumplir su objetivo de Kyoto para el segundo período de compromiso con un posible exceso de 1,4 Gt CO₂-eq.

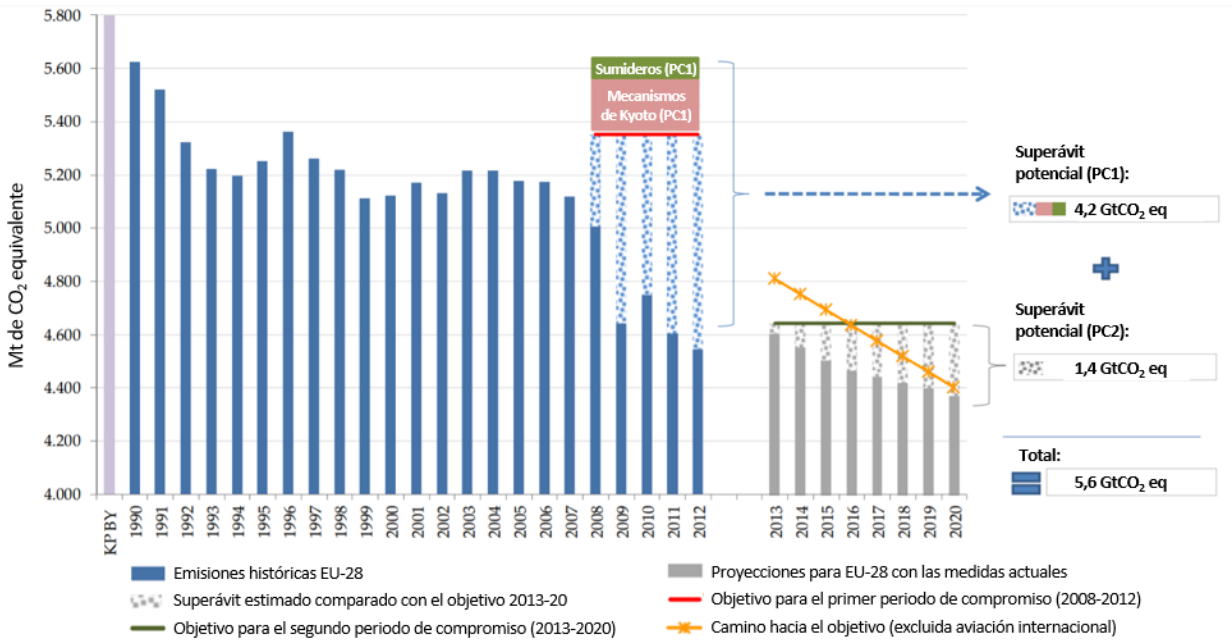


Figura 10. Objetivos alcanzados para el primer periodo de compromiso (PC1) 2008-2012 y proyección para el segundo periodo (PC2) 2013-2020 del protocolo de Kyoto (EU-28)

El superávit total acumulado para superar los objetivos en el periodo 2008-2020 se estima en alrededor de 5,6 Gt CO₂ eq. Esta cantidad representa más que las emisiones totales de la UE en 2012.

En el caso de las emisiones totales de la UE en relación al paquete de medidas sobre el Clima y Energía (excluyendo el LULUCF y la aviación internacional), estas se encontraban ya en 2012, un 18% por debajo del nivel de 1990. Según las proyecciones proporcionadas por los Miembros Según las medidas existentes, las emisiones serán un 21% más bajas en 2020 que en 1990. Por lo tanto, la UE está en vías de cumplir su objetivo de reducción de emisiones de GEI.

Durante el período 1990-2012, el PIB combinado de la UE creció en un 45%, mientras que las emisiones totales de GEI (excluyendo LULUCF y la aviación internacional) disminuyeron en un 19%. Como resultado, la intensidad de las emisiones de gases de efecto invernadero de la UE se redujo casi a la mitad entre 1990 y 2012. Este desacoplamiento se produjo en todos los Estados miembros.

El último informe publicado en 2017 por la Unión Europea [10] nos deja las figuras 11 y 12.

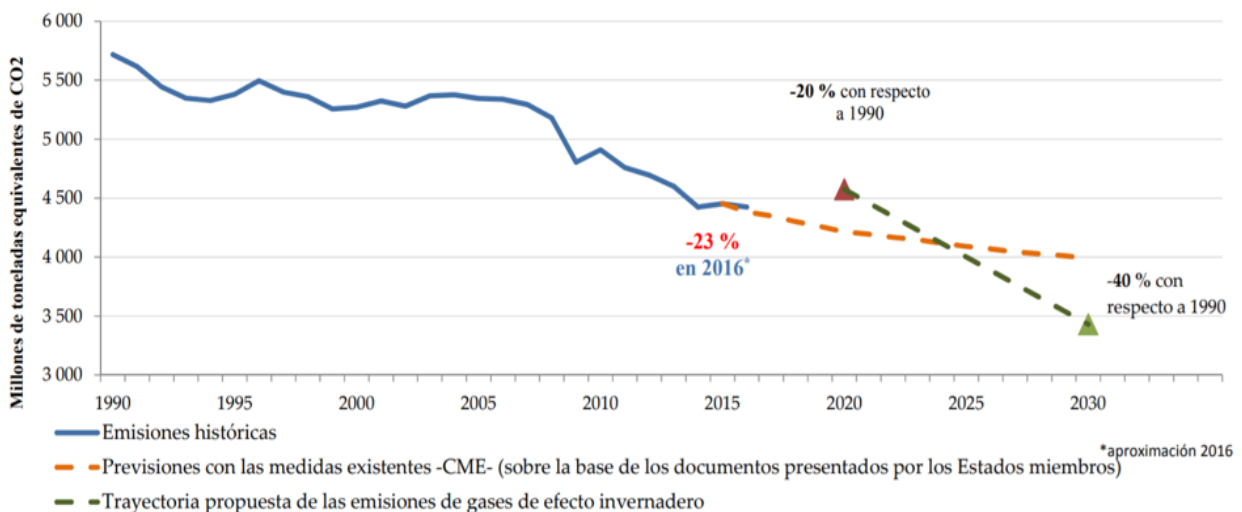


Figura 11. Cumplimiento de los objetivos europeos 2020 y 2030 en emisiones GEI

De acuerdo con las últimas previsiones de los Estados sobre la base de las medidas existentes, se cumplirá el objetivo del 20 % para 2020. En 2030, se espera que las emisiones sean un 30 % menores que en 1990 si no se aplican políticas adicionales. Por tanto, la UE está negociando actualmente una nueva legislación que garantice que cumplirá su objetivo de reducción de las emisiones en al menos un 40 % entre 1990 y 2030.

Asimismo, la UE continúa desvinculando con éxito su crecimiento económico de sus emisiones. Desde 1990 hasta 2016, el PIB de la UE creció un 53 %, mientras que las emisiones totales cayeron un 23 %. La intensidad de las emisiones de gases de efecto invernadero de la economía, definida como la relación entre las emisiones y el PIB, se redujo a la mitad en dicho periodo.

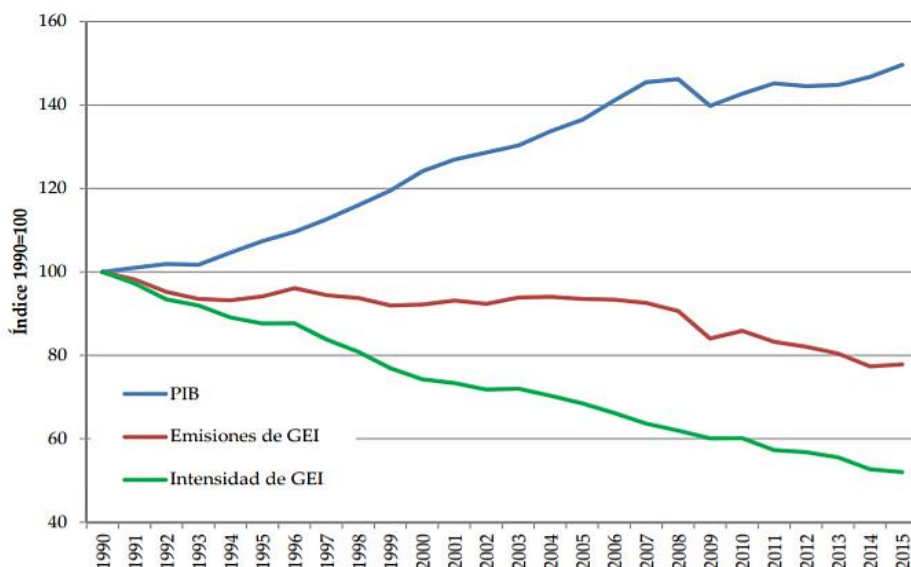


Figura 12. Variación del PIB, emisiones de GEI e intensidad en la UE en los últimos años

1.3. España ante el Cambio Climático

España, por su situación geográfica y sus características socioeconómicas, es un país muy vulnerable al cambio climático, como así se viene poniendo de manifiesto en las más recientes evaluaciones e investigaciones. Los graves problemas ambientales que se ven reforzados por efecto del cambio climático son: la disminución de los recursos hídricos y la regresión de la costa, las pérdidas de la biodiversidad biológica y ecosistemas naturales y los aumentos en los procesos de erosión del suelo.

Desde la Estrategia Española de Cambio Climático y Energía Limpia se presentan una serie de políticas y medidas para mitigar el cambio climático, paliar los efectos adversos del mismo, y hacer posible el cumplimiento de los compromisos asumidos por España, facilitando iniciativas públicas y privadas encaminadas a incrementar los esfuerzos de lucha contra el cambio climático en todas sus vertientes y desde todos los sectores, centrándose en la consecución de los objetivos que permitan el cumplimiento del Protocolo de Kyoto.

Por otro lado, se plantean medidas para la consecución de consumos energéticos compatibles con el desarrollo sostenible. Esta Estrategia cuenta como marco de referencia con la "Estrategia Española para el cumplimiento del Protocolo de Kioto" aprobada por el Pleno del Consejo Nacional del Clima el 5 de febrero de 2004 [11].

El Gobierno, en el marco competencial del Estado, ha adoptado un Plan de Medidas Urgentes que, con el Plan de Acción de Ahorro y Eficiencia energética 2008-2012, aspira a consolidar el cambio de tendencia de las emisiones de gases de efecto invernadero en España iniciado en 2006.

La Estrategia Española de Cambio Climático y Energía Limpia [12] persigue el cumplimiento de los compromisos de España en materia de cambio climático y el impulso de las energías limpias, al mismo tiempo que se consigue la mejora del bienestar social, el crecimiento económico y la protección del medio ambiente. Los objetivos operativos son:

- Asegurar la reducción de las emisiones de GEI en España, dando especial importancia a las medidas relacionadas con el sector energético. Según el inventario nacional, siguiendo la clasificación IPCC, en el año 2005, el total de las emisiones relacionadas con el procesado de la energía fueron el 78,87% de las emisiones nacionales.
- Contribuir al desarrollo sostenible y al cumplimiento de nuestros compromisos de cambio climático fortaleciendo el uso de los mecanismos de flexibilidad basados en proyectos.
- Impulsar medidas adicionales de reducción en los sectores difusos.
- Aplicar el Plan Nacional de Adaptación al Cambio Climático (PNACC) promoviendo la integración de las medidas y estrategias de adaptación en las políticas sectoriales.
- Aumentar la concienciación y sensibilización pública en lo referente a energía limpia y cambio climático.
- Fomentar la investigación, el desarrollo y la innovación en materia de cambio climático y energía limpia.
- Garantizar la seguridad del abastecimiento de energía fomentando la penetración de energías más limpias, principalmente de carácter renovable, obteniendo otros beneficios ambientales (por ejemplo, en relación a la calidad del aire) y limitando la tasa de crecimiento de la dependencia energética exterior.
- Impulsar el uso racional de la energía y el ahorro de recursos tanto para las empresas como para los consumidores finales.

Los últimos resultados publicados en cuanto a emisiones de GEI y concretamente en CO₂ datan del año 2015 [13] (figura 13).

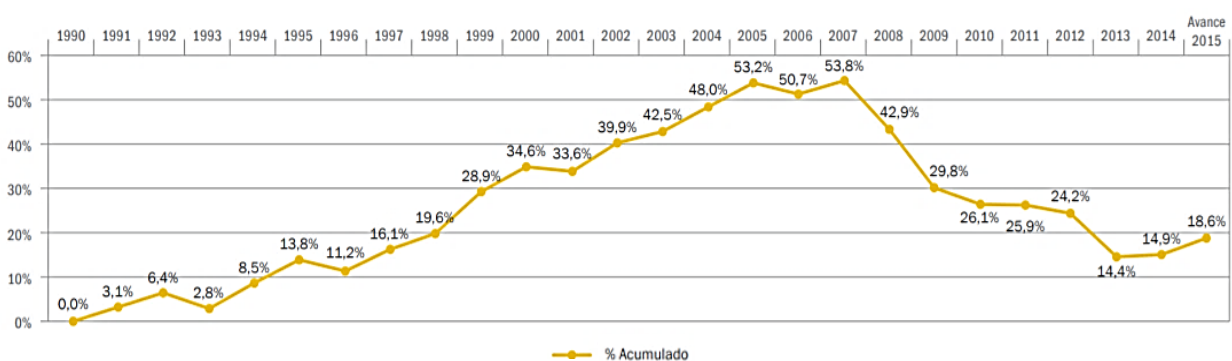


Figura 13. Emisiones de CO₂ en España (período de 1990 a 2015)

Si consideramos solamente el último dato a fecha de 2015, existe un aumento de emisiones totales en España del 3,6 % con respecto al objetivo del 15% de aumento para 2020 propuesto por la UE. Al mismo tiempo se ha producido una tendencia positiva desde 2007, que hace prever que se pueda alcanzar finalmente el límite impuesto.

Por otro lado, también es importante conocer el porcentaje de CO₂ emitido en España con respecto otros gases de efecto invernadero.

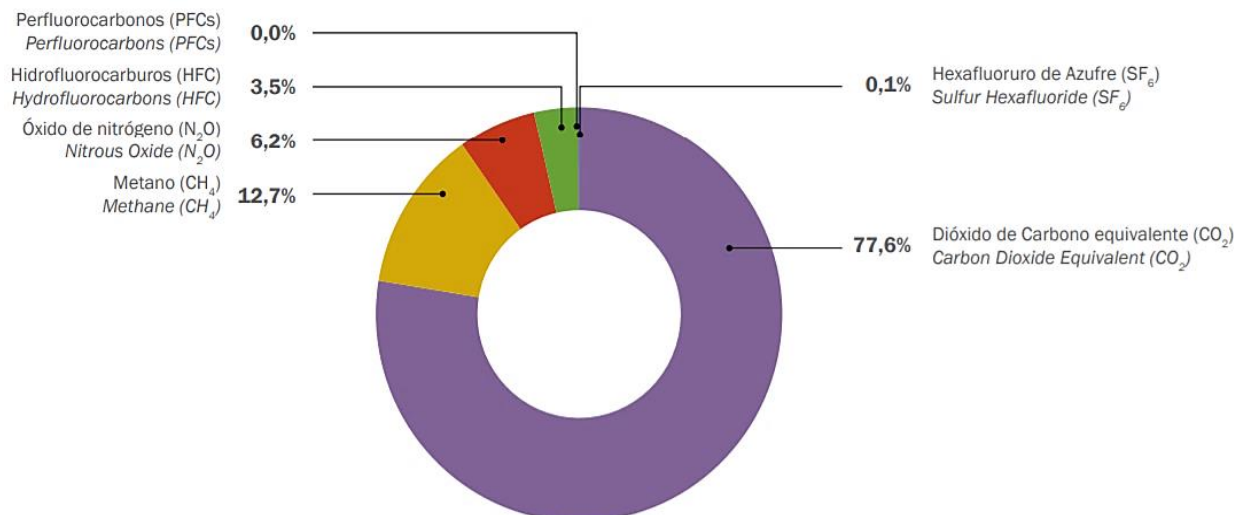


Figura 14. Distribución de emisiones de GEI en España

Como se puede observar en la figura 14, el dióxido de carbono es el principal responsable del efecto invernadero (77,6 %), y por tanto deberá ser el objetivo principal.

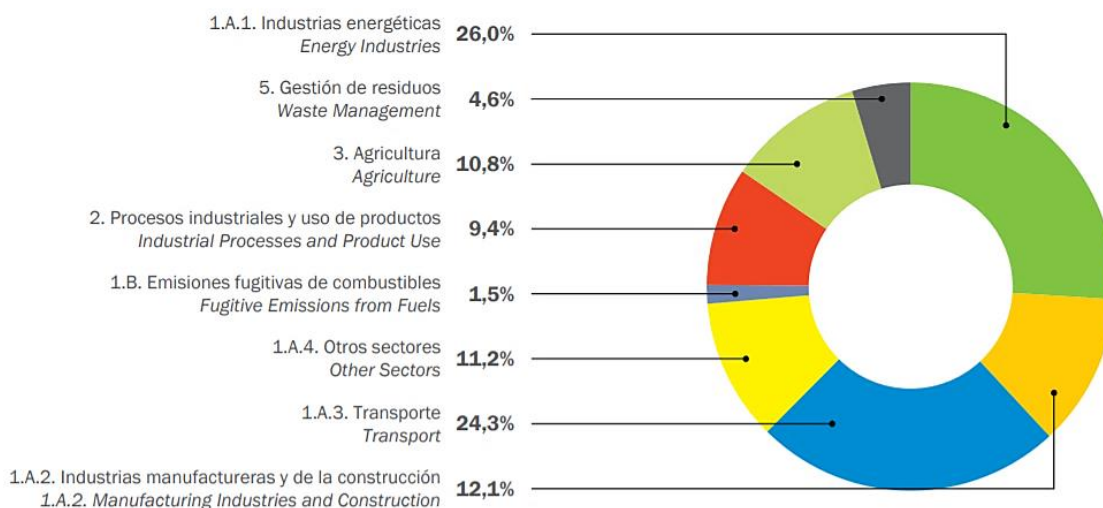


Figura 15. Reparto de emisiones de GEI por sectores en España

En la figura 15 se observa que el conjunto de la industria de la construcción y energéticas supone un porcentaje de emisión respecto al total del 38,1%. Esto indica la importancia de desarrollar técnicas que eviten la emisión o consigan la captura del gas en estos sectores.

Por último, destacar que las industrias energéticas, además de ser una parte importante en la emisión de GEI con el 26,0%, también es el sector que más incremento de emisión tuvo en 2015 con un 17,6%, lo que nos permite tener una idea de la evolución en los últimos años (figura 16).

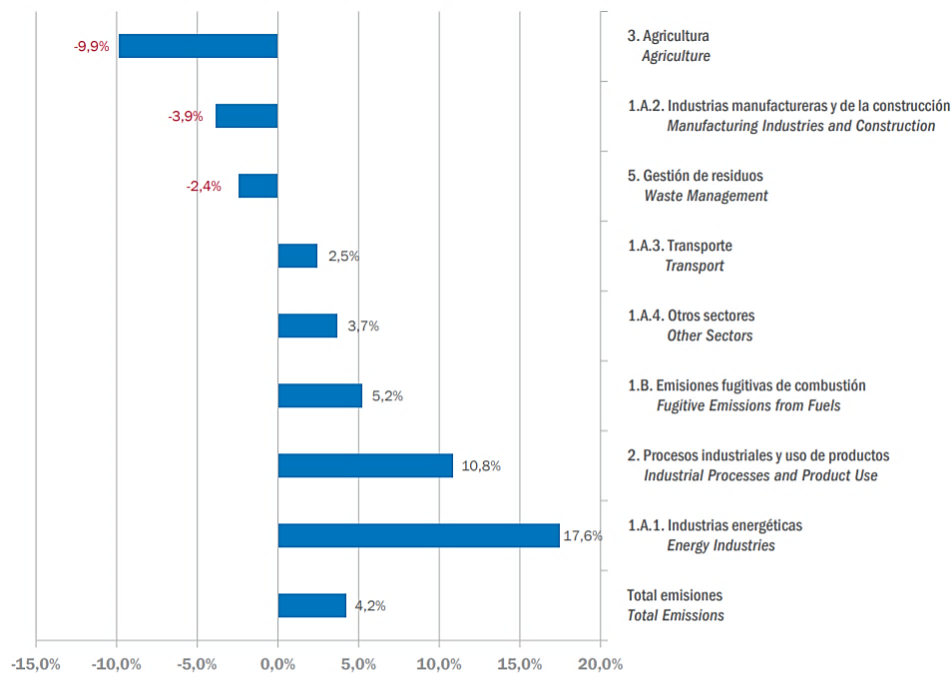


Figura 16. Evolución de emisiones de GEI por sectores en España entre 2014 y 2015

1.4. Tecnologías de captura de CO₂

Las tres vías que se han planteado los países para reducir la cantidad de CO₂ en la atmósfera son:

- Reducción de energía utilizada y mejora en la eficiencia de su producción
- Reducción del uso de combustibles fósiles
- Tecnología de captura, transporte y almacenamiento de CO₂

De estas tres, la que mayor interés suscita hoy en día es la última. Ello se debe al potencial que tiene de dar mejores resultados a corto plazo, además de que su viabilidad parece ser mayor que la de las otras vías. En este apartado, la captura de CO₂ forma parte del conjunto de tecnologías que intentan separar el CO₂ de las grandes fuentes de emisión (centrales térmicas, cementeras, acerías, cerámicas, etc.) evitando su emisión a la atmósfera.

Ello se puede hacer de dos formas diferenciadas; la primera de ellas es la tecnología CCS, que implica la necesidad de vincular inseparablemente la captura con el transporte y el almacenamiento geológico (tecnologías de captura, transporte y almacenamiento geológico (CCS) [14]). La segunda es la tecnología de captura y utilización de carbono (CCU).

Bui et al. (2018) [15] revisaron el estado actual de la captura, transporte, utilización y almacenamiento de CO₂ desde una perspectiva de escala múltiple. La implementación de tecnologías CCS requiere de una demostración a gran escala. Actualmente, de los 37 proyectos principales de CCS a gran escala, 17 de ellos están en operación, cuatro en construcción y el resto se encuentran en diferentes etapas de desarrollo [15,16]. Además, Bui et al. (2018) han contextualizado las tecnologías CCS en modelos de evaluación integrados (IAM).

La vía CCS tiene dos variantes en cuanto al almacenamiento final del CO₂. Una vez que el dióxido de carbono es capturado, debe ser almacenado de tal manera que reduzca su concentración. Existen diversas técnicas de secuestro entre las que destacan dos:

- Secuestro geológico

El almacenamiento geológico de CO₂ es hasta ahora el más completo y estudiado. Consiste en el confinamiento de este gas en formaciones geológicas. Los mejores emplazamientos son: yacimientos de petróleo o gas, almacenes de pizarra, capas de carbón no explotables con posible recuperación de metano y formaciones profundas con agua salada o no potable.

Las últimas investigaciones llevadas a cabo se dirigen hacia la generación de un Red de transporte y almacenamiento geológico del CO₂. Esta red uniría diferentes puntos geográficos de almacenamiento geológico con suficiente capacidad y permitiría desacoplar la captura de CO₂ del transporte y el almacenamiento geológico.

En algunos casos se puede utilizar el CO₂ para extraer el gas o petróleo del depósito en el que se encuentra.

- Secuestro oceánico

El dióxido de carbono es soluble en el agua del océano, existiendo un proceso natural de intercambio del gas entre el mar y la atmósfera. El CO₂ que es capaz de capturar el mar es muy superior al terrestre. El problema que existe en este método es que la captura es muy lenta y se está estudiando como acelerar este proceso.

La otra tecnología emergente de captura consiste en dar uso al CO₂ capturado; son las denominadas tecnologías de captura y utilización de carbono (CCU) [17]. Una de las ventajas de CCU sobre CCS es la utilización que se puede hacer del CO₂, una actividad que sería muy rentable ya que los productos pueden venderse. Además, el potencial de almacenamiento puede estar limitado o alejado de las fuentes de CO₂.

En este sentido se han llevado a cabo algunos estudios centrándose en la captura y utilización directa del CO₂. Las tecnologías de emisión negativa (NET), por ejemplo, consisten en combinar CCS con bioenergía baja en carbono o libre de carbono (BECCS) [15,18], las cuales tienen el doble beneficio de mitigar las emisiones y generar energía.

Baena-Moreno et al. (2015) [19] presentó una lista de tecnologías para la captura y utilización de carbono (CCU) desde la escala de laboratorio hasta aplicaciones de CO₂ establecidas comercialmente, como las materias primas para la fabricación de combustibles, polímeros, productos químicos o como agentes de recuperación en técnicas como Recuperación de petróleo mejorada (EOR) y metano de lecho de carbón mejorado (ECBM). Estas tecnologías no solo buscan reducir el volumen de emisiones de CO₂ a la atmósfera, sino que también obtienen un beneficio al usar CO₂ en diferentes tipos de procesos industriales que reemplazan a las materias primas convencionales y reducen el consumo de combustibles fósiles.

Otra forma de CCU sería la mitigación biológica del carbono (BCM), que consiste en la captura de CO₂ por parte de organismos fotosintéticos para convertirlo en carbono orgánico utilizando energía solar y produciendo una cantidad significativa de biomasa.

La forma más extendida de captura de CO₂ en plantas de energía se realiza en el proceso de postcombustión. En el caso de la tecnología de captura posterior a la combustión, la más ampliamente utilizada es la absorción química con monoetanolamina (MEA), que sin embargo es una importante contribuyente a las emisiones de CO₂ y al calentamiento global. Otras formas son:

- Adsorción en un sólido por presión para bajas temperaturas
- Destilación a baja temperatura
- Membrana de separación de gases
- Mineralización

Actualmente, estas formas de captura no son suficientemente rentables y el coste de la captura de CO₂ oscila en torno a 30€/ton de carbón [20], lo cual supone la mitad del coste del sistema completo de captura, transporte y almacenamiento. Así, la mayoría de las veces se opta por un tipo de combustión que reduzca la emisión a fin de no tener que disponer de estos sistemas. Es por esto que existe un gran interés en la

investigación de nuevos materiales y procesos de adsorción de bajo coste.

El secuestro mineral es un método que consiste en la transformación del gas en un compuesto mineral estable y benigno. Se trata de una alternativa a largo plazo pero que lleva muy poco tiempo en estudio y hasta ahora es poco viable en la mayoría de casos. En el secuestro mineral, se da al mismo tiempo la captura y el almacenamiento. Estos sistemas de captura pueden llegar a reducir las emisiones en un 80% generando una corriente de CO₂ de elevada pureza, aunque el mayor problema de estos procesos es la elevada demanda de energía, ya sea a través de calor, frío, regeneración del solvente, etc. Esto hace que se produzca más dióxido de carbono en la generación de dicha energía.

Es por ello que Bui et al. (2018) han estudiado estos problemas y destacan tres aspectos de la captura después de la combustión de los ciclos de calcinación/carbonatación con calcita en comparación con otras tecnologías: uno, que el carbonatador/calcinador puede servir como fuente de calor para que un ciclo de vapor produzca energía adicional, otro, que el absorbente utilizado, la calcita, está disponible en cantidades industriales y es un producto químico no peligroso, y finalmente, que existe la posibilidad de usar absorbentes gastados en procesos industriales como la fabricación de cemento, con la consiguiente descarbonización parcial de esta industria. Se podría incluso lograr emisiones cercanas a cero al incorporar esta tecnología en su proceso de fabricación.

Entre los procesos de captura y almacenamiento mineral por carbonatación que existen hoy en día se encuentran dos vertientes: directa e indirecta.

La forma directa tiene a su vez dos procedimientos:

1. Carbonatación gas-sólido (seca).

Se trata de un proceso en el que se produce una reacción directa entre el silicato y el dióxido de carbono gas. Se necesitan presiones de 340 bares y temperaturas de 250 °C para obtener velocidades de reacción razonables trabajando con CO₂ supercrítico. Estas condiciones de trabajo no justificarían los objetivos.

2. Carbonatación acuosa.

El dióxido de carbono reacciona a una presión elevada (150 bares) en suspensión acuosa de mineral. El tiempo se reduce en comparación con la forma anterior. Requiere de un control de pH. El CO₂ se disuelve en agua a altas presiones y se disocia en bicarbonato (HCO₃⁻) y protones. Con pH 5 los iones de magnesio se liberan del mineral. Elevando el pH a 10 se aumenta la concentración de CO₃²⁻ favoreciendo la reacción entre estos y el magnesio, obteniendo carbonato de magnesio.

Se ha comprobado que una mezcla de bicarbonato y sal en disolución se puede utilizar en sustitución de agua destilada para acelerar la reacción.

La forma indirecta tiene también dos procedimientos, y de manera resumida se explica como la inclusión de un paso previo a la reacción de carbonatación, que es la extracción del reactivo de la matriz mineral para proceder posteriormente a una reacción mas sencilla.

1. Extracción con HCl

El proceso de extracción de Mg(OH)₂ utilizando HCl se divide en diversas etapas y es bastante complejo. En primer lugar, se disuelve el mineral en ácido dando lugar a cloruro de magnesio, agua y óxido de silicio. El cuarzo queda sólido y se puede extraer dejando el magnesio en disolución. Mediante calor se forma MgCl(OH) y HCl, permitiendo la recuperación del ácido clorhídrico pudiendo ser reutilizado. Añadiendo agua a MgCl(OH) precipita en Mg(OH)₂, que al ser sólido puede ser extraído. También queda un compuesto acuoso de Magnesio y Cloro. Finalmente el Mg(OH)₂ puede ser carbonatado absorbiendo CO₂.

2. Extracción con ácido acético

Se aplica el mismo principio que para HCl. En primer lugar, se forman iones de Ca²⁺ mediante un agente extractor para a continuación realizar la carbonatación. La principal ventaja de este sistema

es la no utilización de HCl, evitando problemas medioambientales.

A continuación, se detallan los trabajos de investigadores que propusieron este método de trabajo, documentando valores de absorción y costes, en relación a la energía consumida en el proceso. W.J.J. Huijgen y R.N.J. Comans [21] exponen en un trabajo la utilización de este método en captura de CO₂ con residuos, que más adelante se verá en profundidad, y detalla la labor de dichos investigadores que desarrollaron esta técnica.

W.J.J. Huijgen y R.N.J. Comans publicaron un trabajo en 2005 titulado "Mineral CO₂ Sequestration by carbonation of industrial residues". En él dan las claves de captura y almacenamiento de CO₂ en residuos potencialmente adecuados para esta labor. Se hace una distinción entre minerales obtenidos directamente de la corteza terrestre y residuos, pues estos últimos tienen la ventaja de estar en los propios lugares industriales y energéticos, aunque los principios de captura de CO₂ son los mismos en los dos casos. Para producirse una captura química por carbonatación, es necesario al menos, que el residuo sea alcalino, con un pH mayor de 8, y que contenga calcio no carbonatado y/o mineral de magnesio. Se pretende, lógicamente, que los medios logísticos sean de bajo coste y que el producto carbonatado sea utilizable en construcción; estas son las premisas para conseguir beneficios medioambientales efectivos.

Se han diseñado muy pocos procesos de carbonatación para residuos industriales con el objetivo de la captura de este gas. Fujii et al. (2001) [22] propuso un proceso artificial de captura simulando un medio natural para residuos de hormigón en la captura de dióxido de carbono, basado en un procedimiento con ácido acético mineral (Kakizawa et al. (2001) [23]). En este proceso se extrae primero el calcio de la matriz con ácido acético y después se carbonata. Se calculó un consumo de 13,9 MW en la captura de CO₂ de una central térmica de petróleo de 100 MW con una eficiencia del 40% y un coste de 35€/ton CO₂. Este estudio mejoró el proceso seguido por Kakizawa et al. con wollastonita (57€/ton CO₂).

Con procesos similares se ha intentado mejorar el coste y rendimiento en la utilización de residuos de cemento (Iizuka et al. (2004) [24]). La reducción de costes se produjo en la utilización de agua en lugar de ácido acético. Los costes asociados a la energía consumida fueron de 22,6 €/ton CO₂.

Estos procesos de carbonatación conllevan alcanzar elevadas temperaturas y presiones que suponen equipos especializados de alto coste. Una solución a este problema la propuso Stolaroff en 2005 [25], en un proceso en el que se hacía rociar con agua escorias de acero y residuos de cemento. Los costes estimados fueron de 8 €/ton CO₂, sin embargo, la captura fue mucho menor, por lo que los costes no son comparables a los otros casos.

Estudios de todo el mundo identifican una variedad de tecnologías de eficiencia energética transversales y específicas que ya se han comercializado, pero la información es escasa o dispersa en relación con las tecnologías de eficiencia energética emergentes o avanzadas y las tecnologías con bajas emisiones de carbono que aún no están comercializadas.

Con todo ello, y volviendo al interés que suscita la captura y almacenamiento en la industria del cemento, Ali Hasanbeigi et al. (2012) [26] recopilan un compendio de 18 tecnologías emergentes para esta industria. En la tabla 3 se pueden observar las tecnologías de captura emergentes utilizadas en la producción del cemento y hormigón. Aparecen, entre otros, aspectos importantes en cuanto a los beneficios obtenidos por cada categoría, ya sea en reducción de emisiones de CO₂ o de forma energética.

El estado comercial se divide en 5 categorías, diferenciando entre el estudio de una nueva tecnología, pasando por el desarrollo de un prototipo en laboratorio, en una planta piloto, y su puesta en marcha a escala industrial en algunas plantas a modo de prueba o ya de forma comercial en un mercado aun pequeño.

Tabla 3. Tecnologías emergentes de captura y almacenamiento en el cemento; Ali Hasanbeigi et al. (2012)

No.	Category/Technology name	(Potential) Benefits		Commercial status				
		Energy saving	CO ₂ reduction	Research	Development	Pilot	Demo	Semi-commercial
	Emerging grinding technologies							
1	High activation grinding	X	X					X
	Emerging kiln technologies							
2	Fluidized bed kiln	X	X				X	
	Emerging alternative raw material technologies							
3	Calcareous oil shale as an alternative raw material	X	X			X		
4	Use of steel slag as kiln raw material - CemStar® Technology	X	X					X
5	Non-carbonated raw material for cement production		X					X
6	Cement with low lime saturation factor	X	X					X
	Emerging alternative cement products							
7	Cement and construction materials based on magnesium oxide	X	X			X		
8	Geopolymer cement	X	X				X	
9	Cement primarily of fly ash and recycled materials	X	X					X
	Emerging carbon capture technologies for the cement industry							
10	Capturing the CO ₂ resulting from limestone precalcination		X	X				
11	CO ₂ sequestration in concrete curing technology	X	X		X			
12	Carbonate looping technology		X		X			
13	Bio-technological carbon capture		X		X			
14	Oxy-fuel technology	X	X				X	
15	Post-combustion carbon capture using absorption technologies		X				X	
16	Calera process		X				X	
17	Industrial recycling of CO ₂ from cement process into high-energy algal biomass		X					X
18	Use of nanotechnology in cement and concrete production	X	X	X				

La adición de materiales o residuos, tales como cenizas volantes o escorias de metales como el acero, como se verá más adelante, se han propuesto para la captura de CO₂, el problema es que se reduce la resistencia a compresión del producto final. Para evitar esto se llevaría a cabo una molienda de alta activación para aumentar mecánicamente la reacción de los componentes de la mezcla (High-activation grinding).

La tecnología Fluidized Bed Kiln (FBK) se centra en un ahorro de costos con menores temperaturas de operación, bajas emisiones de NO_x, menor uso general de energía y capacidad de utilización de gran variedad de combustibles. Esto es posible gracias a un sistema que sustituye el tradicional horno rotatorio por un reactor vertical cilíndrico, donde las materias primas son calcinadas en un lecho fluidificado. La quema de materia prima se hace en polvo con tamaño de grano de 1,5 a 2,5 mm, formando núcleos de material donde se van agregando más partículas alrededor suyo en el proceso.

Una alternativa sería utilizar el esquisto calcáreo como una materia prima alternativa y como sustituto parcial del combustible en la producción de clinker. El esquisto calcáreo descarbonatado se puede utilizar para reducir las emisiones del proceso de calcinación.

En la manufactura de acero, se agrega el óxido de calcio (CaO) a acero fundido a 1650 °C para eliminar impurezas como la sílice, magnesio, aluminio y otros tóxicos. Estas impurezas flotan en la parte superior y se vierten como escoria. CemStar® lleva a cabo un proceso en el que se utiliza escoria de horno de arco eléctrico para añadirlo en el horno de cemento en sustitución de caliza. Debido a que ya hay cal calcinada en la escoria, se produce una reducción de las emisiones de CO₂ de la calcinación. Las condiciones de menor energía de combustión y las temperaturas de la llama también conducen a una disminución de las emisiones de NO_x [27].

La escoria de carburo, también conocida como residuo de carburo de calcio (CCR, por sus siglas en inglés), es un desecho sólido inevitable derivado de la producción industrial de etino, cloruro de polivinilo, alcohol polietileno y otros productos. Una gran cantidad de escoria de carburo de la producción industrial causa una grave contaminación en el medio ambiente circundante, especialmente en el agua. Debido a que no existen otros métodos de eliminación apropiados, la escoria de carburo se elimina actualmente en rellenos de tierra. En la producción de cemento convencional, la piedra caliza es descarbonatada en la etapa de piropcesamiento para producir CaO (el contenido principal de clinker) y CO₂; esto representa más de la mitad de las emisiones de CO₂ durante la producción de clinker. Para disminuir las emisiones de CO₂, El CCR puede usarse para reemplazar parcialmente la piedra caliza como materia prima. El hidróxido de calcio, el contenido principal de CCR, produce CaO y agua durante el piropcesamiento (por ejemplo, en un horno de cemento) sin emisiones de CO₂. Por lo tanto, el uso de CCR reduce sustancialmente las emisiones de CO₂ de la producción de cemento [28].

Antes de la expansión del cemento Portland en el siglo XX, los cementos a base de óxido de magnesio (MgO) y cloruro de magnesio eran muy populares. Hoy en día, se sabe que los cementos a base de magnesio tienen resistencias a la compresión que varían de 62 a 310 MPa [29], valores mucho mayores que los convencionales. Combinado arcillas y celulosa, el óxido de magnesio forma un cemento que puede respirar los vapores de agua. La arcilla en el óxido de magnesio también equilibra y mejora el movimiento de la humedad, lo que permite que el cemento que se elabora con ella expulse continuamente la humedad. Varias entidades, tales como Novacem, El laboratorio nacional Argonne de Estados Unidos o Eco-Cement, están produciendo materiales de construcción de cemento a base de MgO con grandes beneficios medioambientales. Novacem, una de ellas, aprovecha este tipo de cementos con aditivos minerales que bloquean el CO₂ atmosférico. El proceso utiliza silicatos de magnesio en lugar de caliza para eliminar las emisiones producidas en la calcinación. Esto supone que el sistema trabaja a baja temperatura reduciendo aun más las emisiones por combustión.

Otras compañías como TecEco han desarrollado un tipo de cemento incorporando magnesia cáustica (un tipo de óxido de magnesio calcinado entre 700 °C y 1000 °C) y residuos que puede usarse para crear hormigones que absorban CO₂ y agua de la atmósfera. Estos hormigones serían reciclables, pues en la fabricación se captura CO₂. Su fabricación es simple, la magnesita se calienta a temperatura de unos 750 °C con molienda en el proceso. El MgO reactivo se añade posteriormente a un cemento hidráulico como el Portland.

En relación a lo anterior, Johan Fagerlund et al. 2012 [30] presentó unos estudios cinéticos de carbonatación gas-sólido en MgO y Mg(OH)₂ para captura de CO₂ en presencia y ausencia de vapor para determinar las condiciones óptimas de carbonatación rápida y lo más completa posible. Los resultados mostraban que la carbonatación de Mg(OH)₂ era mucho más rápida (≈50% en 4 min) en un PFB (pressurised fluidised bed) que la carbonatación de MgO más fino (<44 μm) en una PTGA (pressurised thermogravimetric analysers) (≈50% en 30 min). La presencia de vapor de agua era fundamental, dando lugar a una clara distinción entre la carbonatación de MgO y Mg(OH)₂. En el caso del MgO, el vapor (>10%) aceleraba considerablemente la carbonatación. Sin embargo, en el caso de Mg(OH)₂, la adición de vapor al CO₂ era menos importante, ya que se proporciona intrínsecamente, como resultado de la deshidroxilación del Mg(OH)₂ a temperaturas elevadas. La carbonatación acelerada es un procedimiento aplicable en plantas de generación de residuos o en la adición de aditivos al hormigón o cemento en su fabricación como se verá a continuación.

El uso de aglutinantes alternativos en lugar del cemento Portland en hormigones, también puede reducir el consumo de energía y el impacto de los gases de efecto invernadero asociados a la producción de hormigón. Una variante del hormigón, fabricado con cenizas volantes como aglomerante o vidrio pulverizado, reduce aún más los impactos ambientales de la producción.

Las cenizas volantes son un producto de la quema de carbón que puede tener características de cemento similares a las del cemento Portland. Las propiedades de unión de las cenizas volantes dependen del tipo de carbón quemado y de la naturaleza del proceso de combustión que produce las cenizas. Las cenizas volantes generalmente reemplazan no más del 25% del cemento Portland en el hormigón. El aumento de la cantidad de cenizas volantes utilizadas en el hormigón pondría en uso práctico grandes cantidades de este residuo que no se utiliza. [31, 32, 33 y 34] Se está investigando para un mayor porcentaje de uso como sustituto.

Ana Isabel Torres-Gómez et al. 2016 [34] evaluaron los efectos del uso de cenizas volantes no conformes generadas en una planta de energía termoeléctrica como filler para morteros hechos con arena natural y arena reciclada de desechos de albañilería. Mediante el diseño de tres familias de morteros, reemplazando la sílice por cenizas volantes o residuos de albañilería en polvo. En el primer caso, se determinó que es una alternativa viable ya que aumenta la resistencia mecánica, la trabajabilidad y durabilidad, y en el segundo caso, empeoraron las propiedades del mortero en todos los aspectos. El objetivo fue reducir el consumo de cemento y recursos naturales, así como aumentar la tasa de reciclaje de las cenizas volantes o de los desechos de albañilería.

El uso de cenizas volantes como aglutinante y los materiales reciclados como agregado tiene un doble beneficio: reduce la necesidad de eliminar las cenizas volantes en rellenos de tierra, así como la demanda de áridos extraídos.

Catarina Brazão Farinha et al. 2018 [35] hizo un análisis de siete desechos industriales: cenizas de biomasa, fibra de vidrio, polvo de polímero reforzado, artículos sanitarios, fluidos catalíticos de craqueo, fibra acrílica, fibra textil y fibra de vidrio realizando una caracterización química, física y mecánica de los desechos industriales y la identificación del tipo de incorporación potencialmente más ventajoso como una opción de reciclaje en materiales base cemento, evitando su envío a vertedero.

Varias empresas producen cemento o materiales de construcción de hormigón a partir de desechos industriales reciclados. Una empresa es RecoCement, que ha desarrollado una tecnología para producir cemento hecho completamente a partir de materiales reciclados, principalmente cenizas volantes. Los productos mostraron una resistencia a la compresión satisfactoria [36].

Un trabajo muy interesante con respecto al potencial de captura de CO₂ en residuos de tipo alcalino fue publicado por Renato Baciocchi et al. en 2006 [37]. Investigó la carbonatación directa gaseosa en residuos alcalinos provenientes de sistemas de control de la contaminación del aire (APC) con el objetivo de evaluar su contribución como opción de almacenamiento de CO₂, así como su efecto en las propiedades de los residuos, como el comportamiento de lixiviación, que puede afectar en su disposición o reutilización. Se hicieron experimentos de carbonatación con CO₂ puro a temperaturas de reacción en el rango de 200 a 500 °C. El grado de conversión de calcio a la forma de carbonato fue despreciable por debajo de 300 °C, mientras que la conversión máxima del 57% se midió a 400 °C lo que supone una capacidad de almacenamiento de 0,12 kg de CO₂/kg de sólido seco.

Se determinó que podría ser adecuado para aplicaciones especializadas, como en plantas de acero, donde están presentes tanto residuos como CO₂. Además, los resultados indicaron que la carbonatación acelerada de residuos alcalinos podría ser adecuada para abordar el problema de almacenamiento de CO₂.

Dos años antes, en 2004, M. Fernández Bertos et al. [38] hacían una revisión sobre la carbonatación acelerada en plantas donde se producen residuos. El estudio mostraba que este sistema podía resultar muy interesante; con una gran aplicabilidad potencial, no solo para estabilizar una amplia gama de materiales de desecho, sino también para generar productos con propiedades físicas y químicas específicas. Aspectos como la composición del residuo y condiciones de exposición podían determinar en gran forma la carbonatación. También se ponía de manifiesto que algunos materiales residuales habían consumido más del 50% de CO₂ en peso, lo que indica el gran potencial para su utilización en captura de emisiones de CO₂.

La figura 17 muestra un esquema del proceso de carbonatación acelerada.

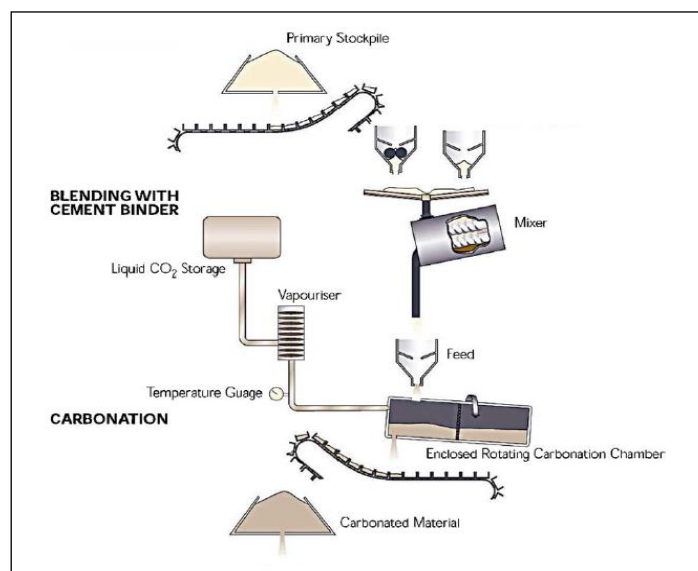


Figura 17. Procedimiento industrial utilizando el método de carbonatación acelerada; M. Fernández Bertos et al. (2004)

Algunos autores han trabajado en la adición de agregados a morteros y hormigones para reducir las emisiones de CO₂ son los siguientes.

Keun-Hyeok Yang et al. 2015 [39] examinaron la efectividad de materiales de cemento suplementarios como la escoria granulada de alto horno, las cenizas volantes y el humo de sílice, para reducir las emisiones de CO₂ del cemento Portland. El análisis se llevó a cabo mediante el uso de conceptos como intensidad de aglomerante e intensidad de CO₂ por resistencia unitaria, basado en los datos de 5294 mezclas de hormigón de laboratorio y 3915 mezclas de plantas. Los resultados fueron que la intensidad del aglutinante tiende a disminuir con un aumento en la resistencia a la compresión y la tendencia de intensidad de CO₂ era muy parecida a la del aglutinante. Asimismo, la intensidad de CO₂ disminuye considerablemente a medida que el nivel de sustitución aumenta hasta aproximadamente el 15-20%, más allá de lo cual la tasa de disminución disminuye gradualmente. Al mismo nivel de sustitución, las escorias eran más favorables que las cenizas volantes para reducir las emisiones de CO₂ del hormigón.

Chaichan Siriruang et al. 2016 [40] hizo un estudio alternativo en la utilización de cenizas volantes como material absorbente sólido para la captura de CO₂ mediante la adsorción superficial y reacción de carbonatación. Los resultados mostraron que las cenizas volantes de una central eléctrica de carbón podían capturar CO₂ hasta 13,4 mg/g de cenizas volantes, 0,127 mg/g correspondientes a adsorción y el resto a carbonatación. También se evaluó la carbonatación con CaO libre, dando lugar a que la reacción consumiera la mayor parte de CaO libre de las cenizas. En aplicación como aditivo mineral a hormigones se comprobó que la expansión de las muestras de mortero que utilizan cenizas volantes después de la captura de CO₂ se redujo en gran medida debido a la reducción del contenido de CaO libre en comparación con la expansión de las muestras que utilizan cenizas volantes frescas. No hubo diferencias significativas en el requerimiento de agua y la resistencia a la compresión de las muestras que utilizan cenizas volantes, antes y después del proceso de captura de CO₂. En consecuencia, se evaluó como una técnica de reducción de CO₂ económicamente viable.

En la industria del cemento, en la producción del mismo, el CO₂ se emite principalmente de la combustión del combustible y de la calcinación de la caliza. Existen tres tecnologías básicas para la captura del CO₂: captura de precombustión, combustión de oxifuel y captura de postcombustión.

Debido a que la mayoría de las emisiones de CO₂ provenientes de la producción se deben a la calcinación de piedra caliza, las tecnologías de precombustión no disminuyen significativamente las emisiones de CO₂ de las plantas de cemento; por lo tanto, esta tecnología de captura no es adecuada para la industria del cemento. Es más apropiado considerar las tecnologías de captura de CO₂ en el contexto del proceso de producción de cemento. La tecnología oxifuel utiliza oxígeno en lugar de aire en los hornos de cemento, lo que resulta en una corriente de CO₂ puro. La tecnología de oxifuel se está ensayando actualmente en plantas a pequeña escala. Se requiere investigación adicional para hacer de esta tecnología una opción viable para la industria del cemento. Las tecnologías de postcombustión son los procedimientos de adsorción utilizados al final de proceso de obtención del Clinker.

Barker et al. 2009 [41] afirmó que el uso de oxicomustión solo en el precalcinador evitaría aproximadamente el 61% de las emisiones de CO₂ que resultan de la producción de cemento tradicional. La implementación de la oxicomustión tanto en el precalcinador como en el horno podría lograr evitar en un 100% las emisiones de CO₂ que se producen en ese lugar, aunque existen importantes incertidumbres técnicas acerca de esto. Además, la oxicomustión requiere un fuerte aumento en el consumo de energía en comparación con el proceso tradicional. Este aumento se debe principalmente a la producción de oxígeno y la compresión y purificación de CO₂. En definitiva, si tenemos en cuenta las emisiones de CO₂ de la generación de energía y la reducción general de las emisiones de CO₂ atribuibles a la oxicomustión instalada solo en el precalcinador, estas disminuirían de un 61 a un 52 por ciento. Estas tecnologías están en desarrollo y es difícil determinar su viabilidad.

La figura 18, obtenida del trabajo de Ali Hasanbeigi et al. [26], muestra un esquema de las tecnologías que se han descrito.

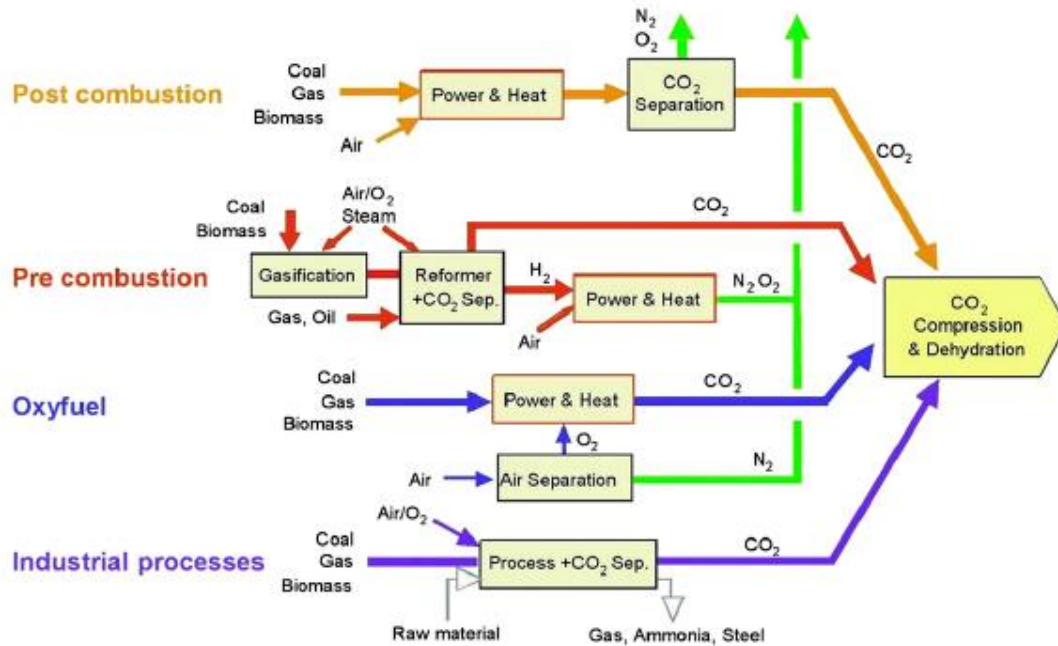


Figura 18. Esquema de los sistemas de captura de CO₂ en la industria del cemento

Por último, es necesario comentar que actualmente las nanotecnologías están teniendo un gran interés por parte de los investigadores debido a la posibilidad de trabajar a esta escala. Además, los materiales como el cemento o el hormigón son macroestructuras fuertemente influenciadas por las propiedades de sus componentes a escala nanométrica. De modo, que sería de gran interés entender mejor el comportamiento de captura de CO₂ en estos materiales utilizando nanopartículas como aditivo.

1.5. La Hidrotalcita como material captador de CO₂

La Hidrotalcita es un mineral descubierto en Suecia en 1842, el cual es un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio que se puede encontrar en la naturaleza en placas foliadas y contorsionadas y/o masas fibrosas. Es un mineral que se puede triturar fácilmente en un polvo blanco similar al talco.

Al mismo tiempo que se descubrió la hidrotalcita, se encontró un hidroxicarbonato mixto de magnesio y hierro, llamado piroaurita (debido a su semejanza con el oro al ser calentado) el cual fue posteriormente reconocido como isoestructural a la hidrotalcita y a otros minerales que en su composición contienen diferentes elementos; estos minerales tenían características muy similares.

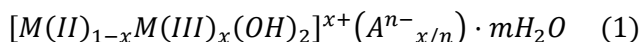
La fórmula exacta y simplificada para hidrotalcita: $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, y de los otros minerales isomorfos fueron presentados por E. Manasse, profesor de Mineralogía en la Universidad de Florencia (Italia), que también fue la primera persona en reconocer que los iones de carbonato eran esenciales para este tipo de estructura [42].

En 1942, Feitknecht sintetizó un gran número de compuestos con una estructura similar a la hidrotalcita, a la que dio el nombre de hidróxido doble laminar. La idea de Feitknecht era que los compuestos sintetizados estaban constituidos por una capa de hidróxido de un catión, intercalada con una capa del segundo. Esta hipótesis fue refutada definitivamente por Allmann [43] y Taylor [44] mediante el análisis de rayos X de monocristales. De hecho, concluyeron que los dos cationes están localizados en la misma capa y solo los iones de carbonato y el agua están ubicados en una capa intermedia. Pasó un tiempo considerable desde el descubrimiento de la hidrotalcita hasta la publicación de su estructura, debido a su naturaleza no estequiométrica y a la falta de disponibilidad de cristales suficientemente grandes para el análisis de rayos X.

De hecho, los primeros trabajos de Allmann y Taylor utilizaron los minerales sjogrenita y piroaurita (monocristales que estaban disponibles en ese momento), la hidrotalcita como tal se estudió posteriormente.

Las arcillas aniónicas, hidróxidos mixtos laminares naturales y sintéticos que contienen aniones intercambiables son menos conocidos y difusos en la naturaleza que las arcillas catiónicas. La hidrotalcita, en este caso, pertenece al grupo de arcillas aniónicas, cuyo nombre se utiliza como referencia en otros muchos compuestos isomorfos.

La fórmula general de la hidrotalcita se puede expresar mediante la ecuación:



donde M(II) y M(III) son cationes divalentes o trivalentes respectivamente y A^{n-} es el anion interlaminar que compensa la carga positiva originada por la presencia de M(III) en las láminas. La carga laminar es determinada por la relación molar $x=M(III) / [M(III)+M(II)]$ y puede variar entre 0,2 y 0,4 (Cavani et al., 1991 [45]; Costantino et al., 2009 [46]). El principal interés de estos materiales radica en su estructura, alta capacidad de intercambio aniónico y síntesis directa [47, 48, 49, 50].

1.5.1 Propiedades estructurales de la hidrotalcita

Las investigaciones estructurales más detalladas sobre HTlcs fueron llevadas a cabo por Allmann [43, 51] y por Ingram y Taylor [52] en sjogrenita y piroaurita con la composición aproximada $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot H_2O$, y más tarde por Allmann [53] en hidrotalcita;

Para entender la estructura de estos compuestos es necesario partir de la estructura de la brucita, $Mg(OH)_2$, donde los octaedros de Mg^{2+} comparten bordes para formar láminas infinitas. Estas láminas se apilan unas sobre otras y se mantienen juntas mediante unión por puentes de hidrógeno.

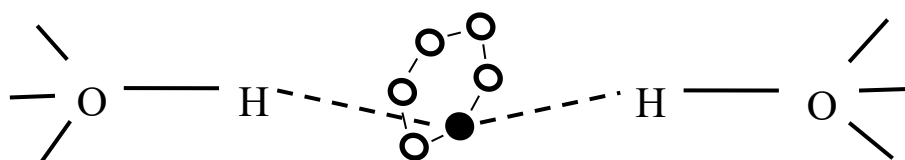


Figura 19. Representación de la estructura de un compuesto laminar

Cuando los iones Mg^{2+} se sustituyen por un ion trivalente que no tiene un radio muy diferente, como Fe^{3+} para la piroaurita y Al^{3+} para la hidrotalcita, respectivamente, se genera una carga positiva en la lámina hidroxilo. Esta carga positiva neta es compensada por el anión $(CO_3)^{2-}$, que se encuentra en la región intermedia entre dos láminas similares a la brucita. En el espacio libre de esta región intermedia también se encuentran localizadas moléculas de agua (figura 19 y 20).

Las características principales de las estructuras de HTlc, por lo tanto, están determinadas por la naturaleza de la lámina brucita, por la posición de los aniones y el agua en la región interlaminar y por el tipo de apilamiento de las láminas de brucita. Las láminas que contienen cationes se construyen como la brucita, donde los cationes ocupan al azar los huecos octaédricos en la configuración empaquetada de los iones OH^- . El anión y el agua, por su parte, se localizan al azar en la interlámina, pudiéndose mover libremente rompiendo sus enlaces y formando otros nuevos, como ocurre en el agua líquida. Los átomos de oxígeno de las moléculas de agua y de los grupos CO_3 se distribuyen cerca y alrededor de los ejes simétricos que pasan a

través de los grupos hidroxilo de la lámina brucita adyacente. Estos hidroxilos están vinculados a los grupos $(CO_3)^{2-}$ directamente ($OH - CO_3 - HO$) o a través de moléculas H_2O intermedias a través de puentes de hidrógeno ($OH - H_2O - CO_3 - HO$) [54]. Los grupos $(CO_3)^{2-}$ están situados en el plano de la interlámina y el agua está débilmente ligada, de tal manera que se pueden eliminar sin romper la estructura.

Las láminas de tipo brucita pueden apilarse una sobre otra con dos simetrías diferentes, romboédricas o hexagonales. Se han encontrado principalmente especímenes de simetría romboédrica en la naturaleza; el tipo hexagonal corresponde con la forma anterior a alta temperatura. De hecho, la simetría hexagonal se ha descubierto en el interior de algunos cristales minerales, mientras que el tipo romboédrico se mantiene en la parte más externa. Esta transformación se produce durante el enfriamiento del mineral, pero debido a la barrera energética, la forma hexagonal ya no puede transformarse a baja temperatura.

Las aplicaciones de las hidrotalcitas son muy numerosas como queda reflejado en la figura 21.

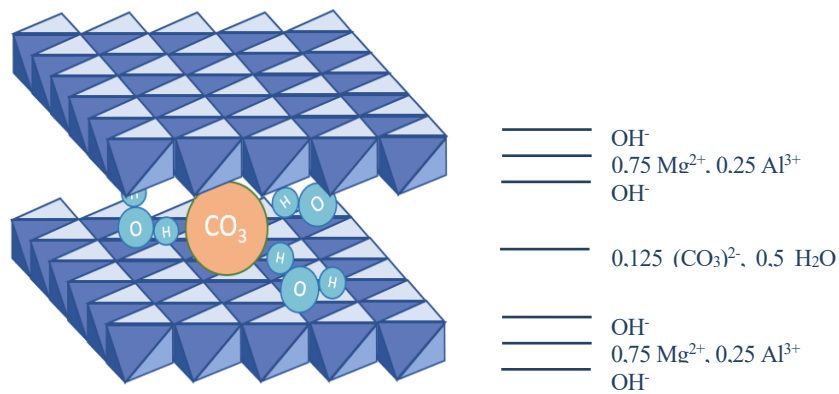


Figura 20. Representación en 3D de la estructura de una hidrotalcita Mg-Al y anión CO_3

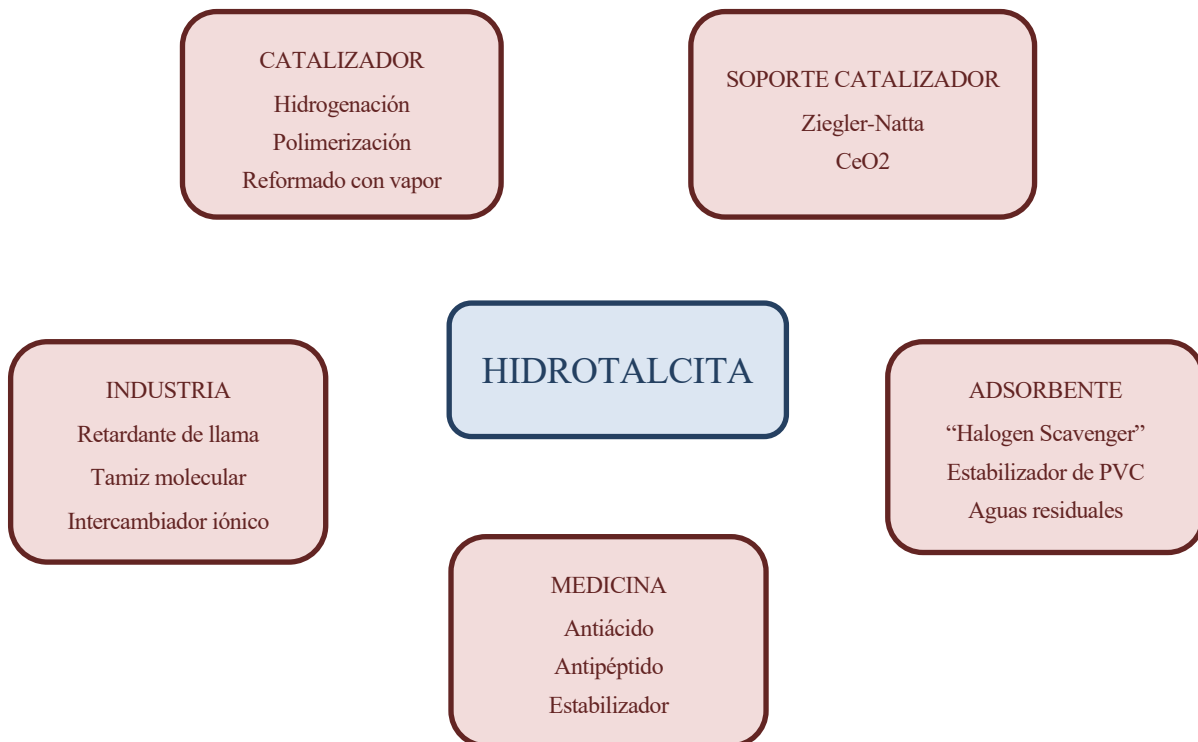


Figura 21. Esquema de aplicaciones de la hidrotalcita en diferentes sectores

1.5.2 Calcinación de la hidrotalcita y sus propiedades

Mediante la calcinación se produce una rotura de su estructura, formando un óxido que estructuralmente nada tiene que ver con la hidrotalcita. Las propiedades más interesantes de los óxidos obtenidos por calcinación son las siguientes:

- Gran área superficial (BET)
- Propiedades básicas
- Formación de mezclas homogéneas de óxidos con tamaño de cristal muy pequeño, estables a tratamientos térmicos, que por reducción forman cristales metálicos pequeños y estables térmicamente.
- “Efecto memoria”, que permite su reconstrucción bajo condiciones suaves para volver a obtener la estructura original de la hidrotalcita. Esto se produce cuando el compuesto que ha sufrido un tratamiento térmico para formar óxidos entra en contacto con soluciones acuosas o ambientes relativamente húmedas que contiene varios aniones.

La hidrotalcita calcinada puede ser aprovechada para la introducción de moléculas de gas CO₂. En la reconstrucción, las moléculas de CO₂ vuelven a entrar en los poros del óxido formando de nuevo una estructura ordenada con CO₃ y agua que sirve a su vez de enlace entre las láminas catiónicas y el anión.

Para entender mejor el proceso analizaremos las fases presentes en función de la temperatura de calcinación. La hidrotalcita MgAlCO₃ (Mg²⁺ y Al³⁺ en la lámina y CO₃²⁻ en la interlámina) se modifica en la calcinación, así como sus propiedades. La figura 22 [55] muestra algunas de ellas (área de superficie, volumen de poro y pérdida de peso) según la temperatura de calcinación.

La principal transformación ocurre entre 296,85 °C y 396,85 °C, donde los valores de “d” de la reflexión de MgO empiezan a aparecer en el diagrama de Rayos X. Entre 396,85 °C y 496,85 °C se producen pequeñas variaciones de porosidad y pérdida de peso, de tal manera que a temperaturas más altas no ocurren aparentemente otras modificaciones. La formación de MgAl₂O₄ se completa.

El gran aumento en la superficie de MgO y, posiblemente, las fases amorfas que contiene iones aluminio son el producto de la descomposición de MgAlCO₃. Por encima de los 449,85 °C el calentamiento no causa ningún cambio en la morfología cristalina. Se forman numerosos poros de pequeño tamaño, con su correspondiente incremento en el área de superficie y en el volumen de poro.

Miyata [56] investigó los productos de la descomposición de una hidrotalcita MgAlCO₃ con x = 0,287, tratado hidrotérmicamente a 199,85 °C, la HT se calcinó a varias temperaturas en el rango de 296,85 °C a 896,85 °C. Después de la calcinación a 299,85 °C durante 2 horas, tanto la hidrotalcita como el MgO se podían detectar mediante rayos X, mientras que después de la calcinación entre 396,85 °C y 796,85 °C solo se pudo detectar MgO. Para 899,85 °C se detectó la presencia de MgO y MgAl₂O₄ y trazas de la fase gamma Al₂O₃.

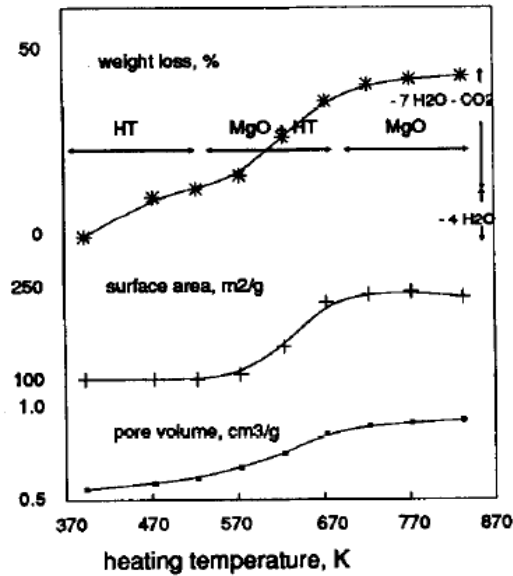


Figura 22. Descomposición y cambio estructural de la hidrotalcita a distintas temperaturas

En el rango entre la temperatura a la cual la descomposición de la HT comienza (alrededor de 346,85 °C) y a la que se produce la formación de la espinela, se forman una serie de fases metaestables, las cuales pueden ser tanto cristalinas como amorfas.

Las propiedades de estas fases dependen de:

- Los elementos que constituyen la fase de HTlc original (cationes y anión).
- Pequeñas diferencias en la preparación de la hidrotalcita, tales como el tiempo de envejecimiento o la temperatura de precipitación. Estas desigualdades no suelen conducir a diferencias significativas en el patrón de difracción de rayos X del HTlc precipitado.
- La temperatura, tiempo y atmósfera de tratamiento térmico, así como la velocidad de calentamiento.
- La presencia de impurezas (residuos de la etapa de precipitación)

De las propiedades de los productos de calcinación de las hidrotalcitas, el efecto memoria es un factor importante cuando se quiere utilizar la hidrotalcita como capturador de CO₂ e incluso como almacenamiento del mismo. Es un indicador de reversibilidad de los procesos térmicos y a su vez químicos en la estructura.

1.5.3 Efecto memoria

El término "efecto memoria" se refiere a la capacidad de las muestras obtenidas por descomposición de precursores tipo hidrotalcita, que contiene un anión volátil como el carbonato, para reconstituir la estructura en láminas original por la adsorción de varios aniones [57] o, simplemente, por exposición al aire [58].

Esta propiedad depende en gran medida de la temperatura de calentamiento y desaparece para temperaturas mayores de 723-873K (449,85 °C - 599,85 °C), en función de la composición. Esto se puede interpretar teniendo en cuenta el mecanismo de descomposición térmica de los precursores de tipo hidrotalcita [55]. De hecho, la descomposición térmica de estos precursores generalmente tiene lugar en dos etapas, con una pérdida preliminar de las moléculas de agua intersticiales en aproximadamente 473K (199,85 °C). Adicionalmente, el calentamiento de 550K (276,85 °C) a 723K (449,85 °C) conduce a la pérdida simultánea de grupos hidroxilo y carbonato en agua y dióxido de carbono, respectivamente, que dan lugar a formas sólidas de óxidos mixtos.

Sin embargo, en los sistemas de Mg y Al, este último calentamiento no causa ningún cambio en la morfología del cristal, ni exfoliación de la estructura en capas [59]. Por lo tanto, permite la reconstitución de los precursores de tipo hidrotalcita [60].

Además, la tendencia de los diferentes elementos a formar fases estables similares a la espinela puede ser un factor clave en este proceso, teniendo en cuenta el hecho de que solo las fases de óxidos mixtos cuasi-amorfas, obtenidas primero por calentamiento a temperaturas más bajas, dan lugar a la reconstitución de la estructura original [55, 57].

1.5.4 Aplicaciones como intercambiadores aniónicos y/o adsorbentes

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) o hidrotalcitas (HT) pueden usarse como intercambiadores de aniones teniendo en cuenta la accesibilidad a la región interlamina, que depende de la naturaleza del anión presente [61, 62]. Éstos parecen mostrar una capacidad de intercambio de 2-3 meq/g [55, 63], que es similar a la de las resinas de intercambio aniónico, pero caracterizándose por una mayor resistencia a la temperatura. Las HT se utilizan como intercambiadores de iones en algunas aplicaciones de alta temperatura, o para el tratamiento del agua de refrigeración de reactores nucleares [64].

Cabe destacar que la síntesis de HT se puede aplicar directamente al tratamiento de aguas residuales, como quedó demostrado en la eliminación de aluminio de los sistemas de recuperación de una planta de celulosa Kraft [65].

En cuanto a la introducción de aniones orgánicos en la interlámina, se hace posible por el “efecto memoria” de la HT; se sabe que la exposición de las HT calcinadas a agua carbonatada da lugar a la formación de la estructura original de HT, y el anión carbonato es adsorbido dentro de la interlámina. Del mismo modo, el tratamiento de HT calcinadas en soluciones adecuadas puede dar lugar a la introducción de grandes aniones orgánicos, como el ácido sebácico o el anión p-toluenosulfonato, así como de moléculas fotoactivas (como el ácido cinámico). Las propiedades de adsorción de las HT calcinadas encuentran aplicación en muchos campos, como en la adsorción de óxidos de azufre [66].

Por tanto, debido a las propiedades de intercambio aniónico, las HT son estudiadas como adsorbentes para una gran variedad de contaminantes en agua, tanto orgánicos (pesticidas) como inorgánicos (cromatos, arseniatos). La buena admisión de estos contaminantes durante la reconstrucción de la hidrotalcita calcinada ha sido estudiada. Por otra parte, su propiedad como tampón ácido base produce la precipitación de iones metálicos pesados como hidróxidos.

Este concepto de adsorción en hidrotalcitas se ha intentado reproducir desde hace unos años en la captura de CO₂ con resultados dudosos, especialmente con el objetivo de ser viables comercialmente o escalables. Algunos trabajos muestran avances en técnicas de captura, aunque la mayoría se basa en la quimisorción a altas temperaturas. Así, Berker Ficcilar [67] analiza las capacidades de absorción en dos sorbentes regenerables diferentes, uno de ellos hidrotalcita. Se hizo la investigación en el rango de 400-527,8 °C y se demostró que a 452,8 °C, en ausencia de vapor de agua, las capacidades de adsorción de CO₂ totales eran de 51 mg/g. En presencia de exceso de vapor de agua, la capacidad total de sorción de CO₂ no se vio afectada mucho. Dado que los procesos de adsorción física son exotérmicos, la eliminación de CO₂ a alta temperatura se puede lograr mediante quimisorción o mediante una reacción química gas-sólido. Como resultado de la calcinación de la hidrotalcita, ésta se activa eliminando el agua libre y el CO₂ de su estructura.

La clave de estos estudios es la adsorción química del CO₂ en la hidrotalcita con capacidad de regeneración, es decir, pudiendo aplicar ciclos de adsorción y desorción activando la hidrotalcita mediante calcinación. Se está investigando el uso de hidrotalcitas ya que presentan buena estabilidad en presencia de vapor de agua y en operación cíclica [68]. Para desarrollar buenos adsorbentes de CO₂ es necesario analizar las cinéticas de adsorción y desorción de CO₂, lo que permitirá seleccionar las condiciones óptimas para la industria. [69]. Como ejemplo podemos citar los resultados obtenidos Luis Quesada Carballo et al. (2019) [70] que analizaron el efecto del tamaño de partícula en la adsorción de CO₂ para calcitas originales, calcinadas o rehidratadas, consiguiendo una efectividad máxima para un tamaño de partícula menor de 30 µm en la que

la formación de CaCO_3 es prácticamente total bajo condiciones de $550\text{ }^\circ\text{C}$ y un flujo de CO_2 de 20 mL/min , consiguiendo una adsorción de 577 mg/g .

En este estudio se pretende comprobar la capacidad de regeneración de una hidrotalcita calcinada en un ambiente acuoso como es el del mortero fresco y en presencia de los óxidos de calcio propios del mortero a utilizar.

1.5.5 Influencia de la hidrotalcita natural y calcinada en las propiedades de resistencia del mortero

La hidrotalcita es un material tecnológicamente interesante. Debido a su estructura molecular y la alta capacidad de intercambio iónico, las hidrotalcitas tienen potencial para ser modificadas y hechas a medida como un componente activo del mortero. Algunos estudios se han centrado hasta ahora en la durabilidad de hormigones y morteros en ambientes agresivos utilizando este material como aditivo, y aunque sí ha suscitado gran interés comercial, casi ningún trabajo se ha enfocado en su comportamiento resistente en cementos y morteros o la capacidad de adsorción de CO_2 [71].

Un trabajo relativo a la inmovilización de Pb procedente de residuos purulentos de hornos eléctricos de arco mediante una técnica de doble barrera utilizando diferentes hidrotalcitas como adición [72] pone de manifiesto las interacciones de las hidrotalcitas con los materiales base cemento, analizando entre otras propiedades el comportamiento resistente a compresión a 28 días. Los resultados de este estudio muestran que la resistencia era disminuye cuando se incorporaban las hidrotalcitas. Cao et al. [73] hace un estudio en este sentido con hidróxidos dobles laminares de Ca/Al. Estos autores atribuyen la pérdida de resistencia a compresión a la formación de una cubierta protectora sobre las partículas de cemento impidiendo la reacción de hidratación en el cemento.

Yang et al. [74] utilizaron hidrotalcitas modificadas con dos niveles de dosificación, reemplazando un 5% o un 10% del peso del cemento por hidrotalcitas para estudio de su influencia en la difusión de cloruros. Los resultados indicaron que utilizando una dosificación del 5% se produjo una resistencia a la difusión del cloruro notablemente mejorada sin una influencia notablemente negativa en el desarrollo de la resistencia mecánica y de la trabajabilidad.

Respecto a hidrotalcitas calcinadas como aditivo en pasta de cemento y su aportación a la resistencia mecánica, Yueyue Wu et al. [75] analizaron la influencia de añadir una hidrotalcita de Mg-Al-CO_3 a la pasta de cemento en cantidades del 1% al 3%. En él se concluye que esta adición mejora la resistencia de la pasta y que cuanto mayor es la cantidad de aditivo aportada, mejores son los resultados. Esto se puede comprobar en el tiempo de inicio y finalización del endurecimiento y en su resistencia a compresión (figura 23 y 24).

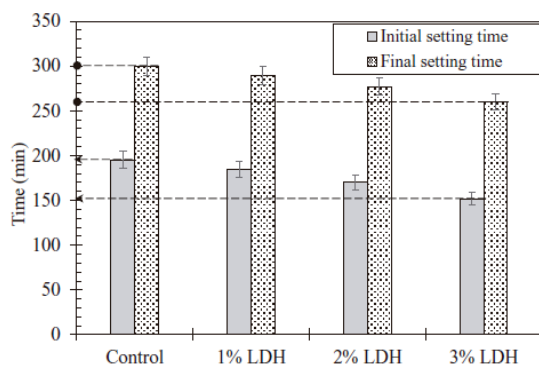


Figura 23 (izq). Tiempo de inicio y finalización del endurecimiento de mortero con HT; Yueyue Wu et al. (2018)

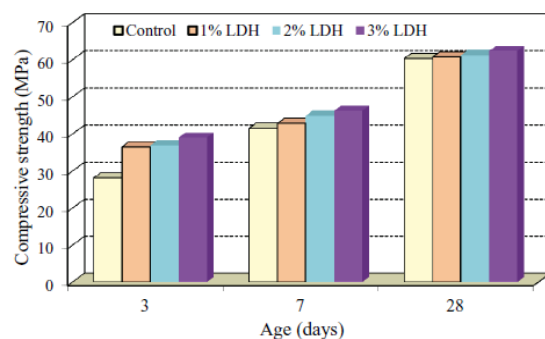


Figura 24 (der). Resistencia a compresión de mortero con HT; Yueyue Wu et al. (2018)

La resistencia a compresión aumenta para todas las edades y especialmente para un 3% de aditivo. Además, este aumento de resistencia es más notable a edades tempranas.

1.6. Morteros de revestimiento con materiales captadores de CO₂

En los últimos años se han realizado trabajos de investigación en busca de nuevos materiales de construcción que reduzcan las emisiones de GEI a la atmósfera, muchos de estos estudios han ido encaminados en la eficiencia energética en la fabricación, mejorando los procesos. Otros estudios han querido profundizar en el material constructivo: cemento, mortero, hormigón y piezas de mampostería, analizando las emisiones en la producción y el dióxido de carbono absorbido en la carbonatación.

Casi todos los estudios relacionados con la captura y almacenamiento de CO₂ van en la dirección de la reacción química de la pasta de cemento y muy pocos trabajos tratan de la adsorción física o química de este gas con aditivos introducidos, al efecto, en hormigones o morteros. Otros trabajos proponen como aditivos, no como absorbentes, el uso de material reciclado, como pueden ser los residuos industriales, que evite más emisiones de GEI a la atmósfera tanto en su tratamiento posterior a su producción como en la fabricación del mortero u hormigón al que se aplica el residuo. Existen muy pocos estudios acerca de materiales constructivos que incorporen aditivos captadores de CO₂.

SangHyun Lee et al. [76] publicaron en 2013 un estudio sobre construcción sostenible en Corea de Sur, investigando un método de desarrollo sostenible del material, la vida útil y la reutilización del hormigón en términos de balance de CO₂ (emisión y adsorción) y ciclo de vida del CO₂. El balance de CO₂ se determinó en apartamentos reales de diferente tipo calculando la emisión de CO₂ del uso del hormigón y la adsorción de CO₂ en la carbonatación durante la vida útil del edificio para 20, 40, 60, 80 y 100 años. Como revisión del método para mejorar el balance de CO₂ del hormigón se desarrolló una estrategia con varios puntos. Para la reducción de emisiones, se propuso la reducción de las materias primas y del cemento utilizado en una nueva construcción, para lo cual se propuso reemplazar parte del cemento en el hormigón por cemento mezclado con cenizas volantes o escoria de alto horno. Para el aumento de adsorción, se propuso un aumento de la profundidad carbonatada del hormigón, reciclando el hormigón residuo como subbase de materiales o agregados después de la deconstrucción para aumentar el volumen carbonatado al aumentar la superficie del hormigón expuesto al aire. Otra conclusión fue la de llevar al menos hasta los 60 años la vida útil de las estructuras para reducir las emisiones en la reconstrucción de estos edificios.

Otros autores [77, 78, 79, 80] analizaron el efecto sumidero de CO₂ de los materiales base cemento teniendo en cuenta que parte del CO₂ emitido en la producción del mismo es vuelto a fijar por los materiales derivados del cemento en forma de CaCO₃ en la carbonatación a lo largo de la vida útil de una estructura de hormigón armado. Los resultados mostraban que las cantidades de CO₂ que se absorberán al cabo de 50 años en las estructuras de edificación representarán un porcentaje entre el 1,4% y el 2,2% de las cantidades de CO₂ que se emitirán en la fabricación de cemento para la construcción de las mismas. En obra civil, estos valores van del 1,1% al 2% para 100 años.

C.K. Chau et al. 2012 [81], aplicaron el método de Monte Carlo para calcular la huella de CO₂ de la superestructura de un edificio de oficinas de gran altura construyendo un perfil de distribución con otros 13 grandes edificios de Hong Kong. El promedio resultante fue de 215,1 kg CO₂/m², teniendo la mayor huella las paredes externas y el piso superior. Además, este estudio también evaluó los impactos en la reducción de emisiones de cinco opciones diferentes de uso de materiales de construcción del edificio después de una vida útil de 60 años. Entre todas las opciones estudiadas, la opción más efectiva era mantener entre el 15 y el 30% de los elementos de construcción estructurales y no estructurales existentes, reduciendo la huella de CO₂ en un 17,3%. En el caso de llevar todos los materiales de construcción a vertederos de reciclado se reduciría la huella de CO₂ en un 5,9%.

Jannik Giesekam et al. [82] hicieron en 2014 un estudio del impacto de la renovación y ampliación de gran parte de la infraestructura del reino Unido, teniendo presente los objetivos de reducción de GEI para 2050 en este país. Concluyeron que las estrategias que se centran únicamente en mejorar el rendimiento operativo de los edificios y las eficiencias de producción de materiales dentro del país son insuficientes para cumplir los objetivos de reducción de emisiones del sector. De tal manera que la reducción del 80% objetivo requeriría una disminución sustancial en el uso de materiales que conlleven un suministro y transporte de uso intensivo de carbono.

Los resultados de las pocas experiencias que existen en las que se incorporan aditivos a los cementos, morteros u hormigones para la captura de CO₂ muestran poca efectividad en comparación con la huella de emisiones que dejan la fabricación y puesta en obra estos materiales. Aunque esto es así, se sigue experimentando para encontrar un material que sea realmente efectivo y viable.

Byung Wan Jo et al. 2015 [83], tienen como objetivo producir un material de cemento alternativo que libere menos cantidad de CO₂. Se trataría de un material de baja emisión de dióxido de carbono utilizando carbonato de calcio en la síntesis hidrotermal de un material de cemento. El procedimiento consiste en una síntesis hidrotermal de un material cementoso que utiliza cal carbonatada y una aportación de humo de sílice y alúmina hidratada. Los resultados obtenidos son exitosos para la producción de un cemento de baja emisión, con una resistencia a compresión de 34 MPa.

Takayuki Higuchi et al. 2014 [84] desarrollaron un nuevo hormigón que utiliza el CO₂ en su fraguado. Utiliza un aditivo especial (la fase γ del silicato dicálcico: γ -2CaO·SiO₂) y cenizas de carbón en lugar de cemento. Estos materiales tienen un nivel muy bajo de emisiones de CO₂, y el γ -2CaO·SiO₂ endurece el hormigón por reacción con el CO₂. Después de la fabricación de este hormigón, se coloca en una cámara, donde el gas de escape emitido por una central de energía es capturado por el material. El método para evaluar la cantidad de CO₂ en el hormigón fue desarrollado por el mismo equipo investigador, analizando las concentraciones de CO₂ utilizando un dispositivo de análisis de carbono inorgánico. Concluyeron que las cantidades de CO₂ emitidas durante la preparación del hormigón fueron cero.

Guangbo Wang et al. 2017 [85] preparó un conjunto de nuevas estructuras de triazina covalente mediante trimerización de 4,4',4'',4'''-(1,4-fenilenobis (piridina-4,2,6-triil))-tetrabenzonitrilo en ZnCl₂ fundido bajo condición ionotermal. Hicieron una caracterización completa, evaluando su rendimiento en la adsorción de H₂ y CO₂, así como su selectividad de CO₂ sobre N₂. En el mejor de los casos, para unas condiciones y proporciones seleccionadas, se produce una capacidad de adsorción de CO₂ de 3,48 mmol/gr a 1 bar y 273 K, así como un H₂ significativamente alto, con una captación de 1,5% en peso a 1 bar y 77 K. La selectividad de CO₂ respecto de N₂ fue alta. Estos resultados suponen que sea un material potencial como absorbente y separador de gases.

Algunos trabajos empiezan a ser prometedores en cuanto a captura y almacenamiento de CO₂ en materiales de base cemento, pero son pocos los que obtienen unos resultados medianamente buenos en cuanto a que sean viables de forma industrial o comercial y en materiales base cemento con hidrotalcita no se ha encontrado nada respecto a la captura de este gas. Aún queda recorrido para llegar a obtener un material que realmente revolucione de alguna manera el sector y sea lo suficientemente atractivo en todos los sentidos para su uso práctico, no solo por la efectividad del material, sino por su aceptación. Aun habiendo ciertas barreras difíciles de superar para llegar al objetivo, éste se plantea alcanzable en no mucho tiempo.

Este trabajo supone una aportación a toda la investigación realizada previamente, y que se espera sirva para llegar cuanto antes a una solución que revierta las altas emisiones de GEI a la atmósfera, tanto en el sector industrial en general, como específicamente en el de la producción de materiales base cemento y la construcción.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivos generales

Las evidencias de un deterioro ambiental global a causa de las emisiones de gases de efecto invernadero ha llevado a todas las naciones del mundo y, concretamente, la Unión Europea a tener como prioridad la lucha contra el cambio climático. El parlamento europeo aprueba reducir las emisiones de GEI para 2030 en un 40% respecto a 1990. Este, junto con el acuerdo de París de 2015 marcan también como objetivo reducir el aumento de la temperatura por debajo de 2º C.

La Estrategia Española de Ciencia y Tecnología y de Innovación, establece como áreas prioritarias de I+D+i la búsqueda de métodos de reducción, captura y almacenamiento de carbono, la investigación y desarrollo de tecnologías bajas en carbono y el fomento de ciencia ciudadana y cambio climático.

Según el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático, la captura y almacenamiento de CO₂ contribuiría entre un 15 y un 55% al esfuerzo global de mitigación acumulativa hasta el 2100, presentándose, así como una tecnología de transición que contribuirá a mitigar el cambio climático.

La industria del cemento representa aproximadamente el 5% de las emisiones de CO₂ de origen antropogénico [26]. La producción de una tonelada de cemento Portland emite entre 0,6 y 1 toneladas de CO₂, lo que supone una emisión de 0,2 a 0,4 toneladas de CO₂ por metro cúbico de hormigón [84]. El hormigón es el material de construcción más empleado a nivel global, su producción se estima en 4 toneladas por habitante y año, lo que pone de manifiesto la magnitud del problema.

Recordando la introducción de este trabajo, parte del CO₂ emitido en la fabricación del cemento se vuelve a fijar por los materiales base cemento en forma de CaCO₃ en una reacción conocida como carbonatación. El CO₂ penetra a través de los poros capilares del hormigón, de ahí que los principales factores que influyen en la carbonatación son el tipo de árido, la porosidad, la cantidad de cemento, el tiempo de curado y las condiciones ambientales.

Esto ocurre en todos los materiales de base cemento, pero ya en la bibliografía [76, 77, 78] se observa que esta cantidad es mucho menor que la que se emite en su fabricación. La cantidad máxima teórica de CO₂ capturado por el hormigón o mortero utilizado puede estimarse en función de la composición química del cemento. Esto ocurrirá así para un material base sin aditivos y, además, las reacciones de carbonatación y la formación de carbonato cálcico en superficie impide que la carbonatación profundice.

No se han encontrado trabajos de investigación relativos al efecto sumidero de CO₂ en materiales base cemento con hidrotalcita por lo que su estudio será innovador.

La razón de utilizar hidrotalcita es que se trata de un material que podría ser considerado como captador de CO₂, especialmente si se calcina a 450 °C - 500 °C ya que tiene la particularidad de recuperar la estructura laminar original incorporando aniones (CO₃²⁻ es uno de ellos) en la interlámina [86]. Las propiedades de la hidrotalcita le permiten ser usadas en materiales base cemento [74]. En la obtención de hidrotalcita se adsorbe CO₂ que posteriormente es liberado en su calcinación, siendo el coste de emisión cero. Hoy en día, la hidrotalcita de Mg y Al con carbonato en la interlámina se comercializa, pudiendo adquirirse grandes cantidades de manera comercial. No existen estudios de su uso como adición en materiales base cemento destinados a la captura de CO₂ por lo que este trabajo será innovador en este aspecto.

La mesoporosidad de la hidrotalcita o combinación de microporosidad y mesoporosidad puede suponer una

ventaja para adsorber CO₂ gracias a su estructura porosa y a su alta superficie específica. Uno de los objetivos del trabajo es determinar esto especialmente en su forma calcinada para obtener mayor capacidad de captura.

La clave en la mitigación y adaptación al cambio climático está en las ciudades; especialmente en Europa, donde el 74% de la población vive en área urbanas. Las superficies de revestimiento en edificios de todo tipo con morteros monocapa suponen un gran porcentaje de readsorción de CO₂, por lo que la investigación y desarrollo de morteros con alta capacidad de captura y almacenamiento de CO₂ (especialmente con la incorporación de aditivos captadores) ayudaría a mitigar el cambio climático.

Para ello se buscará obtener un mortero que sea poroso si quiere emplearse como sumidero de CO₂, de tal forma que tenga una alta capacidad de intercambio gaseoso. El desarrollo de este tipo de mortero de revestimiento exterior de edificios con capacidad captadora de CO₂ orientaría a nuestras ciudades a la sostenibilidad y mitigación del cambio climático y contribuiría de una manera clara a la implementación de la economía circular en el sector de la construcción.

El objetivo principal de este trabajo es aportar a esta línea de investigación resultados experimentales de captura de CO₂ en materiales que puedan ser añadidos a morteros o cementos para mejorar la readsorción.

Para ello se han propuesto dos fases:

- **Fase 1**

Caracterización de dos hidrotalcitas de Magnesio y Aluminio "C1" y "C2". La primera, sintetizada en laboratorio, y la segunda comercial. La caracterización se hará tanto en forma natural (hidrotalcita) como después de calcinación a 500 °C.

Los ensayos de caracterización serán los siguientes:

1. Isotermas de adsorción de N₂
2. Difracción de Rayos X (DRX)
3. Análisis Termogravimétrico (ATG-ATD)
4. Análisis de Tamaño de partícula mediante laser
5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)
7. Isoterma de adsorción de CO₂ y cinéticos de adsorción

En esta primera fase se seleccionará la mejor hidrotalcita para ser añadida a un mortero monocapa.

- **Fase 2**

Estudios en mortero fresco de la consistencia y trabajabilidad.

Comportamiento resistente de un mortero con adición al 2,5% de la hidrotalcita seleccionada anteriormente. El mortero será de tipo comercial y los detalles del producto se comentan en el punto de materiales. Para alcanzar este objetivo se realizarán ensayos de flexión y compresión a probetas de mortero con 0% y 2,5% de adición de hidrotalcita a 7, 14 y 28 días, con dos repeticiones. Este procedimiento se hará para tres formas de conservación de las probetas:

1. Envueltas en una película de plástico que no permita o evite, en la medida de lo posible, la carbonatación, conservando un alto porcentaje de humedad que no puede evaporarse.
2. Al aire; conservación que permite la carbonatación y el intercambio gaseoso.
3. En cámara de CO₂, permitiendo una carbonatación acelerada.

La conservación se hará acorde a la norma UNE-EN 1015-11:2000. En todos los casos el ambiente de conservación de probetas será del 60% de humedad aproximadamente y 21^o C de temperatura, con la condición adicional de una concentración del 5% de CO₂ en la cámara de carbonatación.

2.2. Objetivos específicos

- Obtener resultados de porosidad (tamaño de poro) y área superficial de las partículas de hidrotalcita, prestando especial atención a las diferencias de tamaño de poro después de la calcinación.
- Tener la composición de las dos hidrotalcitas y sus correspondientes calcinadas, observando diferencias en la composición química después del tratamiento térmico.
- Analizar la degradación de la hidrotalcita por termogravimetría, reducción de masa y pérdida de su estructura química.
- Observar el tamaño de partícula de hidrotalcita, así como sus diferencias con las calcinadas en un ensayo por láser y microscopía de barrido. También el tamaño de poro a través de microscopía de transmisión.
- Realizar ensayos de adsorción de CO₂ en hidrotalcitas calcinadas y sin calcinar a diferentes temperaturas con el fin de determinar el potencial de adsorción en seco, el tipo de adsorción que se produce y poder predecir el comportamiento de adsorción o absorción en morteros.
- Discriminar el mejor aditivo para absorción en morteros, permitiendo tener la mayor capacidad de captura y almacenamiento.
- Conseguir resultados de resistencia a flexión y compresión de morteros con aditivo, así como otros ensayos característicos del mortero fresco con el fin de compararlos con un mortero de referencia y observar su viabilidad resistente y competitividad con los convencionales cumpliendo los márgenes normativos.
- Determinación de humedad, densidad aparente y porosidad del mortero endurecido.
- Estudio de la captura de CO₂ en los morteros sin aditivo y con aditivo, pudiendo realizar una comparación entre ambos casos. Se obtendrán resultados a partir de ensayos de rayos x y ATGs del polvo de mortero endurecido.

3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales

3.1.1 Mortero Monocapa

El mortero utilizado para realizar las probetas de estudio es del tipo monocapa para revestimiento de fachadas de la empresa GECOL. Se trata de un mortero fabricado por la empresa mencionada y cuyo documento de idoneidad técnica presenta una evaluación favorable en consideración al artículo 5.2, apartado 5, del Código Técnico de la Edificación. Es un mortero de revestimiento continuo para fachadas en albañilería u hormigón. El fabricante garantiza que los materiales empleados para su fabricación cumplen las características previstas por el mismo, según lo indicado en la vigente Instrucción de hormigón armado estructural (EHE).

Los materiales empleados en su fabricación han sido:

- Conglomerantes:
Cemento Portland Blanco BL II/A-LL 52,5 R, según la norma UNE 80 305:2001. Dicho cemento posee el marcado CE. Contenido total aproximado en peso: $19 \pm 2 \%$.
- Áridos:
Calizos de granulometría compensada con marcado CE. El contenido total aproximado en peso es del $78 \pm 2\%$.
- Aditivos:
Áridos ligeros (densidad aparente 60 kg/m^3), retenedores de humedad, hidrófugos de masa, fibras celulósicas, aireantes plastificantes y pigmentos inorgánicos. Contenido total aproximado en peso: $3 \pm 0,5 \%$.

El fabricante facilita unas características del mortero que servirán de referencia en la comprobación de resultados en los ensayos realizados de este trabajo.

- Densidad aparente del producto en polvo: $1450 \pm 100 \text{ kg/m}^3$
- Agua de amasado: $23 \pm 2 \%$
- Resistencias a compresión (28 días): $7,5 \pm 2 \text{ MPa}$
- Resistencias a flexotracción (28 días): $3 \pm 1 \text{ MPa}$

El producto ha sido fabricado en España y la empresa suministradora tiene implantado un sistema de calidad según las Norma UNE-EN ISO 9001:2015, certificado por AENOR.

La fabricación se realiza por procedimientos mecánicos, mezclando los componentes mayoritarios y parte de los minoritarios, previamente dosificados en una báscula automática controlada por ordenador, a los que se añade manualmente en el mezclador, a través de una tolva-pesadora de control, el resto de los componentes minoritarios. Una vez concluida la mezcla, controlada por temporizador automático, el producto se vierte en tolvas de producto acabado que alimenta las ensacadoras donde se envasa el material.

Los pigmentos empleados en la formulación son de naturaleza inorgánica, estables a la luz y compatibles con el resto de los componentes del monocapa.

Los controles aplicados al material en fábrica una vez acabado y de forma diaria son: color lote, densidad en polvo, granulometría, consistencia, densidad en pasta y retención de agua. Estos controles nos aportan la confianza suficiente para la utilización del material en esta investigación. En el caso de la humedad de la carga mineral (arena) antes de su incorporación al mezclador, no debe rebasar, en ningún caso, el 2%, a fin de evitar fenómenos de hidratación del cemento. Con respecto al envasado del producto, éste se almacena en local cubierto y ventilado. El tiempo máximo de conservación del producto en envase original al abrigo de la humedad es de 12 meses. El producto final es conservado en sacos de papel de Kraft de dos hojas, con una lámina intermedia de polietileno de alta densidad. El contenido neto del saco es de 25 kg (\pm 2%). El mortero utilizado en la preparación de las amasadas en la elaboración de las probetas de ensayos es recogido directamente del saco de 25 Kg dicho anteriormente. Éste es conservado en el saco cerrado y protegido de la humedad ambiente y evitando el contacto con el suelo.

3.1.2 Hidrotalcita

Se han utilizado dos hidrotalcitas, que se diferencian en su procedimiento de síntesis y que se han denominado "C1" y "C2", Su caracterización permitirá determinar cual es la más conveniente para su utilización como aditivo captador de dióxido de carbono.

La primera de ellas (C1) se ha sintetizado en laboratorio, y su preparación se comenta a continuación. La segunda hidrotalcita (C2) es comercial, suministrado por la empresa SIGMA-ALDRICH, Co., con PCode: 1002750088, y fabricado en USA. Se trata de un Hidroxicarbonato de Magnesio y Aluminio ($\text{CH}_{16}\text{Al}_2\text{Mg}_6\text{O}_{19} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) con densidad: 2 g/cm^3 .

Los dos hidrotalcitas tienen la misma composición, el peso molecular es $603,98 \text{ g/mol}$. El proceso de síntesis, como se describirá en el siguiente punto de este documento, determinará sus características como material de adición y por tanto su utilización en el mortero monocapa.

3.1.3 Preparación de la hidrotalcita

El método de síntesis realizado para la obtención de la hidrotalcita (C1) en laboratorio ha sido el de coprecipitación o síntesis directa.

Este método es muy común y consiste en añadir de forma continua por goteo una disolución mezcla de dos sales metálicas, como son en este caso Mg^{2+} y Al^{3+} (0,075 moles de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0,025 moles de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y 100 mL de agua destilada, a una disolución que contiene un medio acuoso (0,2 moles de NaOH y 0,04 moles de Na_2CO_3). El goteo se hace durante 2 horas con agitación continua. El pH debe ser controlado para que se produzca la coprecipitación de las dos sales.

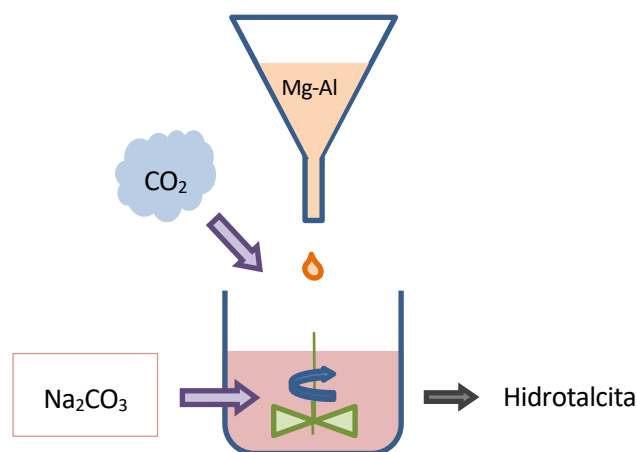


Figura 25. Método de síntesis por coprecipitación de C1

El anión que se quiere introducir, CO₃²⁻, es aportado a través de Na₂CO₃ y también directamente por contacto atmosférico, es decir, la disolución en contacto con el CO₂ del aire incorporará el anión carbonato a la interlámina de Mg y Al. La suspensión resultante se somete a tratamiento hidrotermal a 80°C durante 24 horas, se separa el precipitado por centrifugación (8000 r.p.m. durante 5 minutos) y finalmente se lava con agua destilada tres veces para eliminar nitratos u otros carbonatos libres, secando posteriormente a 60 °C durante otras 24 horas. La muestra se muele y se caracteriza mediante difracción de rayos X y espectroscopía IR para asegurarse de haber obtenido la hidrotalcita. La hidrotalcita resultante es: [Mg₆Al₂(OH)₁₆]CO₃·4H₂O.

Es importante tener en cuenta que la temperatura, el pH, la concentración de las sales metálicas y la velocidad de adición van a influir en las características texturales de la hidrotalcita sintetizada. Este método propuesto por Cavani et al. en 1991 [45] y Crepaldi y col. en 2000 [87] permite obtener materiales con un alto grado de cristalinidad, pequeño tamaño de partícula y área superficial y valor medio de diámetro de poro elevados.

La hidrotalcita comercial (C2) es un Hidroxicarbonato de Magnesio y Aluminio con fórmula química (CH₁₆Al₂Mg₆O₁₉ · 4H₂O).

3.1.4 Agua

El agua utilizada en las amasadas es agua corriente de grifo de las instalaciones donde se han realizado. La empresa suministradora es EMPROACSA y la regulación de calidad de estas aguas viene asegurada por el Decreto 70/2009, de 31 de marzo, por el que se aprueba el reglamento de vigilancia sanitaria y calidad del agua de consumo humano de Andalucía.

3.2. Métodos

3.2.1 Técnicas de caracterización

Se han utilizado 6 técnicas para determinar la composición y estructura del material, así como su capacidad de adsorción de CO₂.

3.2.1.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica analítica no destructiva que se utiliza para la identificación y acuantificación de las fases cristalinas presentes en diversos materiales. En el presente trabajo las distintas muestras se analizaron en forma de polvo.

La identificación se consigue comparando el difractograma de rayos X obtenido, de una muestra en estudio, con una base de datos internacional (ICDD, 2003) [88] que contiene patrones de más de 120000 compuestos.

Cada fase cristalina tiene asociado un difractograma de rayos X distinto y único. La estructura cristalina tiene una distribución en tres dimensiones que puede ser cúbica, romboédrica, etc. y en la que los átomos se posicionan en el espacio. Los átomos se organizan de tal manera que forman una serie de planos paralelos separados por una distancia *d*, que varía según la naturaleza del material. Para cualquier cristal, además, existen diferentes planos según la orientación.

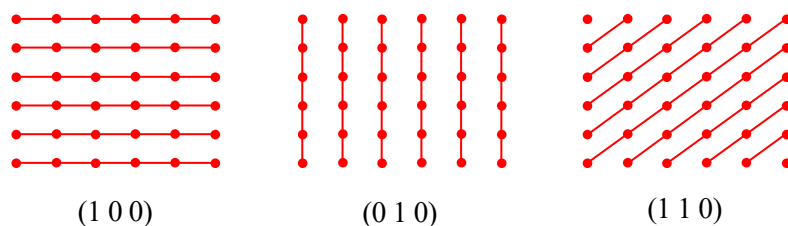


Figura 26. Ejemplos de redes atómicas de un material

Cuando un haz de rayos X monocromático con una longitud de onda λ incide en los planos de átomos del cristal con un ángulo θ , la difracción ocurre solo cuando la distancia recorrida por los rayos reflejados desde planos sucesivos difiere en un número completo de longitudes de onda. Esta restricción se expresa mediante la ley de Bragg de acuerdo a la expresión:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta$$

Conforme el ángulo θ cambia, las condiciones de la Ley de Bragg se satisfarán para diferentes espaciados d del material policristalino. La representación de las posiciones angulares y las intensidades de los picos de la difracción resultante dan lugar al difractograma característico de la muestra. Cuando una muestra presenta diferentes fases, el difractograma será la suma de los difractogramas individuales.

El análisis de los resultados se hace a través del software DIFFRAC.EVA versión 3.1 de la empresa Bruker. Para la identificación de la muestra se utiliza la base de datos (ICDD, 2003). Además de la identificación de las fases, existen otros aspectos que pueden ser identificados; la anchura de los picos en cada fase particular nos da una indicación del promedio del tamaño del cristal. Cristales de gran tamaño dan lugar a picos afilados, en cambio, picos anchos muestran una reducción del tamaño de cristal. El ensanchamiento del pico también se puede producir como resultado de una variación en el espaciado d causada por microtensiones.

En resumen, el resultado de un experimento de difracción de rayos X es un difractograma donde se muestran las fases presentes (posición de los picos), concentración de las fases (área de los picos), contenido de material amorfo (ruido de fondo) y tamaño/tensiones de los cristales (anchura de picos).

Equipos

Se ha utilizado un equipo Bruker D8 Discover A 25 de radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.54050 \text{ \AA}$; 40 Kv; 30 mA). Los difractogramas se han obtenido de un escaneo del goniómetro en el rango de los 3° y 70° (2θ) a una velocidad de $0,006 \theta/\text{min}$.

Este instrumento utiliza un detector 1-D de energía dispersiva con un filtro de fluorescencia y radiación K-beta. El detector LINXEYE EX proporciona resultados precisos de intensidad, relación pico-fondo, límites más bajos de detección y un ajuste preciso de perfil.

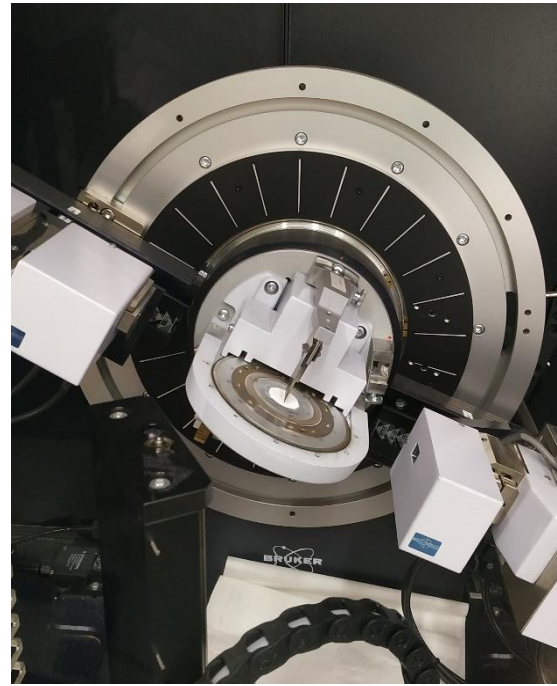
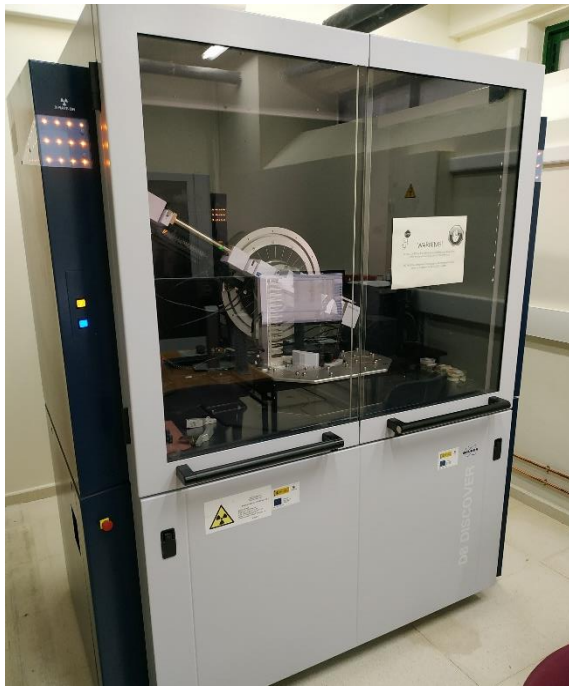


Figura 27. Equipo de Rayos X utilizado

Ensayos realizados

- Difracción de Rayos X a la muestra C1
- Difracción de Rayos X a la muestra C1 500
- Difracción de Rayos X a la muestra C2
- Difracción de Rayos X a la muestra C2 500

3.2.1.2 Análisis termogravimétrico (ATG-ATD)

El análisis térmico comprende un conjunto de técnicas que analizan el cambio de comportamiento de una muestra cuando ésta es sometida a un proceso programado de temperatura en atmósfera controlada.

El objetivo es establecer una relación entre la temperatura y las propiedades del material. Como resultado se obtienen las curvas de análisis térmico. Sus características (picos, discontinuidades, cambios de pendiente, etc.) se relacionan con los eventos térmicos de la muestra.

La técnica de *Análisis Termogravimétrico* (ATG) mide la cantidad y rapidez del cambio en peso de una muestra en función de la temperatura o del tiempo en una atmósfera controlada. Normalmente, este ensayo se utiliza para determinar su estabilidad a temperaturas de hasta 1500 °C, lo que permite caracterizar la pérdida o ganancia de masa en función de las diferentes reacciones que pueden darse, tales como descomposición, oxidación, deshidratación, etc. Estos resultados permiten justificar la composición de los materiales y predecir su estabilidad.

Existen diferentes etapas que se pueden asociar al mismo fenómeno. Hasta los 150 °C se suele observar una pérdida de peso asociada al agua libre y disolventes orgánicos de bajo peso molecular. Entre los 150 °C y 250 °C se puede observar una pérdida asociada a la presencia de aditivos o agua de cristalización. Entre 250 °C y 500 °C pueden existir procesos de degradación térmica y descomposición termo-oxidativa. A partir de 500 °C se puede producir la carbonización de los compuestos hidrocarbonados.

De todas las técnicas que existen, en este trabajo se van a utilizar dos: la termogravimetría (TG o ATG) y el análisis térmico diferencial (ATD).

En la termogravimetría (TG) se mide la variación de masa en función de la temperatura. Mediante el uso de una atmósfera de aire o nitrógeno, es posible conocer las condiciones en que se oxidan o se descomponen ciertos materiales. En este estudio los ensayos se han llevado a cabo en una atmósfera de aire, siendo el gas de purga argón. La muestra utilizada no debe ser muy grande (20-30 mg), ya que la temperatura podría no ser homogénea y, además, se pueden prevenir explosiones o deflagraciones fortuitas.

Las curvas TG de materiales complejos, minerales y polímeros, no son fáciles de interpretar, pero sin embargo se utilizan como patrones de identificación que constituyen una base de datos. Algunas de las curvas más características aparecen en la figura 28 [89]:

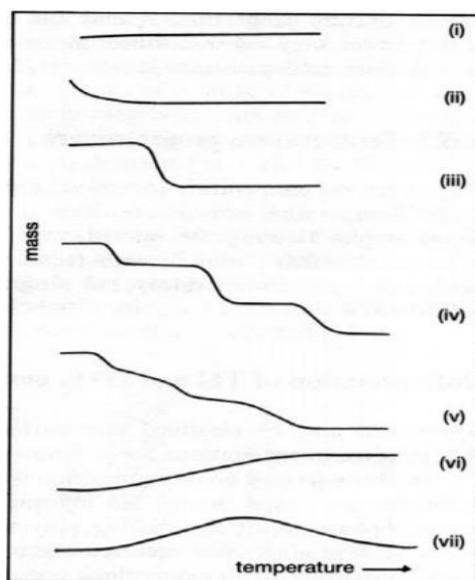


Figura 28. Curvas características de análisis termogravimétricos; Sanchez, L. (2016)

Tipo I:

La muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el rango de temperatura mostrado. Pudiera ocurrir reacciones tipo: transición de fase, fundido, polimerización.

Tipo II:

Se produce una pérdida rápida de masa inicial que es característica de procesos de desorción o secado.

Tipo III:

Esta curva representa la descomposición de la muestra en un proceso simple. La curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad del reactante, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.

Tipo IV:

Ocurre una descomposición multietapa con intermedios relativamente estables. Se pueden definir los límites de estabilidad del reactante e intermedios, y de forma más compleja la estequiometría de la reacción.

Tipo V:

También indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables, y poca información se obtiene de la estequiometría de la reacción.

Tipo VI:

Se observa una ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.

Tipo VII:

Se produce una reacción de oxidación cuyo producto, finalmente, se descompone a temperaturas más elevadas.

La técnica de *Análisis térmico diferencial* (ATD) mide la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia, ambos sometidos a los mismos procesos de calentamiento. En el caso de que ocurra un proceso endotérmico (ΔH positivo), la temperatura de la muestra sufrirá un retraso respecto a la de la referencia mientras continúa el programa de calentamiento. Si ocurre un proceso exotérmico en la muestra (ΔH negativo), la respuesta será en sentido contrario.

El material de referencia debe de cumplir ciertas características, tales como no exhibir fenómeno térmico en el rango de temperatura seleccionado, no reaccionar con el portamuestras y termopar o presentar una conductividad térmica y capacidad calorífica similar a los de la muestra. Para cumplir con estas características, se ha utilizado un portamuestras vacío de alúmina (Al₂O₃), que es el mismo material del que está hecho el portamuestras que contiene la muestra. Es conveniente que, en la programación de la temperatura a alcanzar en el estudio, el valor máximo de esta sobrepase la temperatura del último proceso térmico de la muestra. Se ha optado por considerar una temperatura máxima de ensayo de 1000 °C con un incremento de temperatura de 5 °C/min.

En este trabajo se van a caracterizar dos familias de materiales. La primera, correspondiente a cuatro tipos de hidrotalcitas; ya que es de gran interés saber cuál es la temperatura de calcinación más adecuada para obtener una hidrotalcita capaz de adsorber CO₂ de la forma más eficiente, tanto de forma física como química (reconstrucción de la estructura). La segunda familia corresponde a los morteros realizados con o sin hidrotalcita. Se analizará la capacidad de adsorción de CO₂ cuando el mortero ha sido sometido a un proceso de fraguado sin CO₂, con CO₂ a presión atmosférica y con CO₂ de forma acelerada. Esto nos permitirá conocer el comportamiento del mortero ante un ambiente de dióxido de carbono y determinar si es capaz de adsorber mayor cantidad de CO₂ cuando se ha añadido hidrotalcita después de 28 días de curado.

Equipos

El instrumento utilizado es Setsys Evolution 16/18 de la empresa Setaram; con una resolución de 0,002 μg - 0,02 μg para ATG y 0,4 μW para ATD, y temperaturas máximas de 2400 °C para ATG y ATD.



Figura 29. Equipo ATG-ATD utilizado

Ensayos realizados

- ATG y ATD de la muestra C1
- ATG y ATD de la muestra C2
- ATG y ATD de la muestra de mortero; conservación: Film; 0% HT
- ATG y ATD de la muestra de mortero; conservación: Film; 2,5% HT
- ATG y ATD de la muestra de mortero; curado: Aire; 0% HT
- ATG y ATD de la muestra de mortero; curado: Aire; 2,5% HT
- ATG y ATD de la muestra de mortero; curado: cámara de CO₂; 0% HT
- ATG y ATD de la muestra de mortero; curado: cámara de CO₂; 2,5% HT

3.2.1.3 Isotermas de adsorción de nitrógeno

Se han desarrollado técnicas para la determinación de la adsorción o(y) absorción de gases en muestras de diferente tipología y características físico-químicas. Estas técnicas permiten ampliar la caracterización de materiales de cara a su utilización como agentes adsorbentes o absorbentes, los cuales pueden servir de adición a otro tipo de materiales para diversas aplicaciones de captura de compuestos.

Es importante entender la diferencia entre adsorción y absorción. La **adsorción** es definida como la acumulación de moléculas en la superficie de un material sólido impermeable que se encuentra en contacto con un líquido o gas (adsorbato). La llamada desorción es el proceso contrario: es la liberación de ese gas que ha quedado en la superficie del material. La **absorción** es definida como la acumulación de moléculas dentro del sólido, es decir, en el interior del volumen del sólido que se encuentra en contacto con el líquido o gas (absorbato).

Además, se distingue en dos tipos según la interacción molecular que exista: fisisorción o/y quimisorción. La **fisisorción** se produce cuando la interacción molecular es débil, es decir, no existe una reacción química que produzca un nuevo compuesto. Así, las moléculas de gas, por ejemplo, quedarán adheridas al sólido en su superficie sin formar un nuevo compuesto. Este fenómeno es reversible. La **quimisorción** en cambio no es reversible, pues parte del gas ha reaccionado químicamente con el compuesto sólido, formando uno nuevo que no puede ser desorbido. La estructura del material habrá cambiado y por ello se habrá producido una alta energía de interacción.

Es común encontrar en muchos estudios referencias a tres tipos de sorción: adsorción, quimisorción y cambio iónico. Las dos primeras ya han sido comentadas. El cambio iónico, sin embargo, es el proceso por el cual solutos cargados se intercambian por iones en las partículas de la muestra.

El estudio realizado en este TFM se corresponde con una interacción gas-sólido, por lo que en adelante se hará mención a este supuesto.

Las características adsorbentes de los materiales que se estudian de forma habitual se basan en 3 pilares:

- Capacidad de adsorción físico-química del material, o potencial de adsorción. Es la capacidad máxima que tiene el sólido de albergar en su estructura, ya sea de forma física o química, las moléculas de gas.
- Capacidad de desorción. Nos indica la capacidad que tiene el sólido de liberar el gas introducido en su estructura con respecto al tiempo y como indicador de una posible quimisorción. La determinación de la quimisorción se realiza mediante la medida de energía de interacción en el proceso de adsorción.
- Estructura del material. Elemento fundamental de la caracterización que nos permite mediante isotermas determinar la estructura porosa de un material.

Estas mediciones se realizan a través de las isothermas de adsorción, los cuales son diagramas que representan el equilibrio entre la cantidad de adsorbato en interacción con el adsorbente en función de la presión a una temperatura constante. Las llamadas PCT (Pressure-Concentration Temperature), en las cuales tenemos dos variables en función de una constante que es la temperatura.

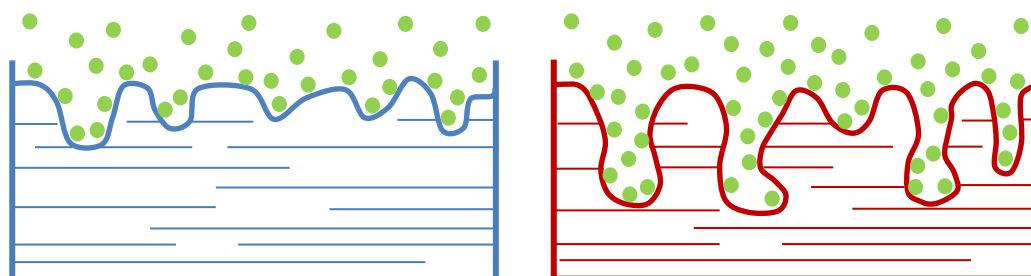


Figura 30. Representación gráfica de la interacción gas-sólido en dos estructuras porosas

El término "isoterma de adsorción" se usa frecuentemente en la literatura en un sentido general para incluir la totalidad del proceso actuando para alcanzar el equilibrio. Esto es verdad, pero teniendo en cuenta que pueden existir numerosos procesos sumados a la adsorción y que no pueden ser observados en el experimento. Un caso de este tipo puede ser el de la precipitación secundaria (Veith and Sposito, 1977 [90]) en condiciones de alta concentración de H₂S o polisulfuros como los indicados en Davis y Kirkland (1970) [91] y Ruckmick et al. (1979) [92]. Estos casos no aparecerán en este estudio pues la naturaleza de las muestras no se corresponde con estas condiciones, pero se describen de forma informativa como excepciones bibliográficas.

Los tipos de isothermas que nos podemos encontrar, según el adsorbente y su interacción con el adsorbato, pueden ser clasificados de dos formas:

La primera de ellas se corresponde con la clasificación de Giles et al. 1960 [93]. Se puede obtener información del mecanismo de adsorción, de la naturaleza del adsorbato y de la superficie del adsorbente. Describe un sistema de clasificación para todas las isothermas de adsorción.

El sistema divide todas las isothermas en cuatro clases principales de acuerdo con la pendiente inicial, y se describen los subgrupos para cada clase, según las formas de las partes superiores de las curvas.

Las cuatro clases principales de isothermas se denominan S, L (tipo "Langmuir"), H (Alta afinidad) y C ("equilibrio constante"), y las variaciones de cada clase se dividen en subgrupos. Las curvas L son las más conocidas; de hecho, la curva L2 se produce en muchos de los casos de adsorción estudiados hasta la fecha.

- Tipo S

La dirección de curvatura inicial muestra que la adsorción se vuelve más fácil a medida que aumenta la concentración. En la práctica, la curva S suele aparecer cuando se cumplen tres condiciones: cuando la molécula de adsorbato es monofuncional, cuando esta tiene una atracción intermolecular moderada, lo que hace que se coloquen verticalmente en la matriz o cuando exista una fuerte competencia por los sitios de ocupación en la matriz adsorbente.

- Tipo L

La curvatura inicial muestra que a medida que se llenan los sitios de la superficie adsorbente, se vuelve cada vez más difícil para una molécula encontrar un sitio vacío disponible. Esto implica que la molécula de soluto adsorbida no está orientada verticalmente o que no hay una fuerte competencia. Existe una gran afinidad entre el soluto y el adsorbente a bajas concentraciones y va disminuyendo a medida que aumenta la concentración.

- Tipo H

Este es un caso especial de la curva L, en la que el soluto tiene una afinidad tan alta que se produce una adsorción completa, o al menos no queda ninguna cantidad medible. Es por ello que la primera parte de la isoterma es vertical.

- Tipo C

Se caracteriza por un equilibrio constante entre la presión de equilibrio y la concentración, hasta la máxima adsorción posible, donde se produce un cambio abrupto a una meseta horizontal. Este tipo de isotermas se obtiene con la mayoría de compuestos químicos en un rango de concentraciones bajas.

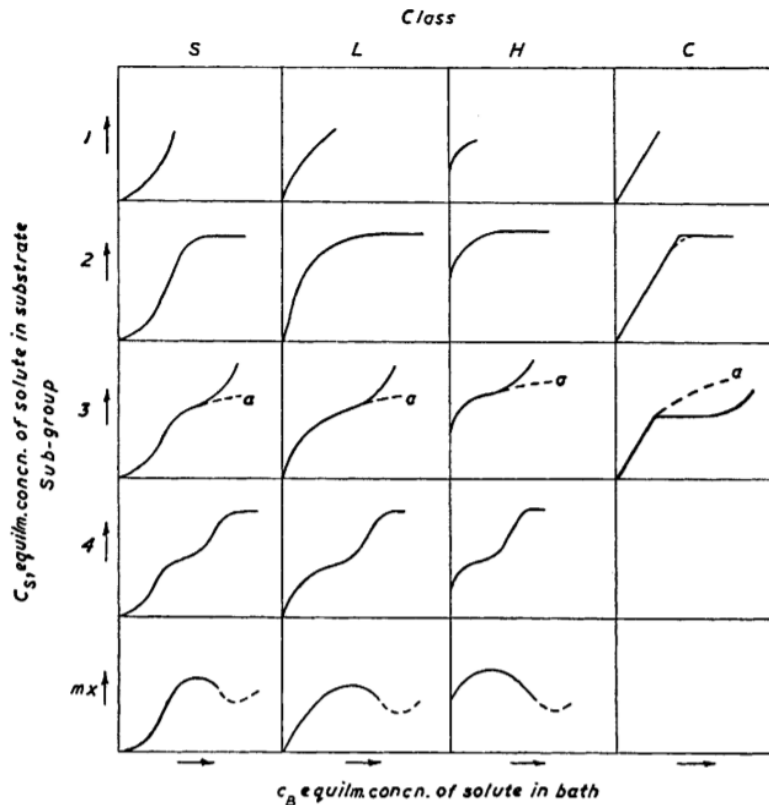


Figura 31. Curvas características de adsorción; Giles et al. (1960)

La forma del tramo inicial depende de la velocidad de intercambio en el sitio disponible de la matriz de adsorción con un aumento de la cantidad de moléculas adsorbidas. A medida que se absorbe más soluto, generalmente hay menos posibilidades de que una molécula de soluto encuentre un sitio adecuado en el que pueda ser adsorbida, es decir, para causar la adsorción de una cantidad adicional dada de soluto, la concentración de la solución externa debe incrementarse en cantidades cada vez mayores.

Casi todas las curvas suficientemente completas tienen una meseta o plateau. Las que no lo hacen (Subgrupo 1) están claramente incompletas, es decir, que no se ha alcanzado la saturación de la superficie. En la zona inicial de la meseta o sobre el punto de inflexión se representa la saturación de primer grado de la superficie, es decir, la condición en la cual todos los sitios posibles en la superficie original están llenos y solo puede haber una mayor adsorción en superficies nuevas. A este grado de cobertura se le denomina formación de una capa monomolecular (monocapa) completa, pero esto no implica necesariamente que sea una capa compacta de moléculas individuales o iones. En el caso de que así sea, fácilmente se pueden hacer determinaciones de superficies específicas. Esto sucede en las curvas L normales y en las etapas posteriores de las curvas S y H. Sin embargo, en la parte inicial de las curvas S se aplica la condición opuesta, y cuanto más soluto ya haya adsorbido, más fácil será que se fijen cantidades adicionales.

deBoer (1929); Brunauer et al (1940); Gregg y Sing (1982)

La segunda de ellas se corresponde con la clasificación desarrollada por deBoer [94], recopilada por Brunauer et al. [95] y complementada por Gregg y Sing [96]. De Boer realiza una división en 5 tipos, de I a V. Al igual que la clasificación de Giles, su uso en la literatura ha sido normalmente para fisisorción. La isoterma tipo VI es más reciente y se la conoce como isoterma escalonada, es una clase poco común pero interesante desde el punto de vista teórico. La clasificación final es recogida por la IUPAC.

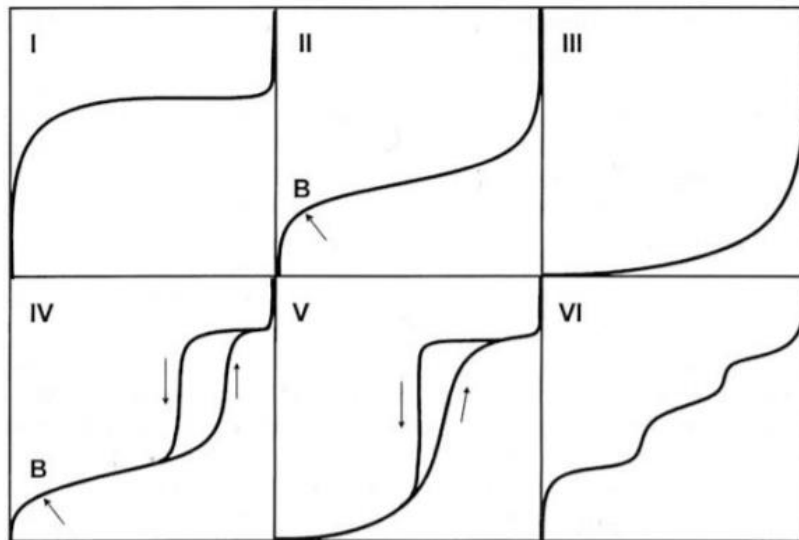


Figura 32. Curvas características de adsorción; deBoer

- Tipo I

Isoterma de forma cóncava respecto al eje de presión relativa (P/P_0). Se produce un aumento rápido de la concentración a baja presión y posteriormente se alcanza un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce el citado plateau.

- Tipo II

Isoterma de forma cóncava a bajas presiones respecto al eje de presión relativa (P/P_0), aumentando linealmente. Finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor se incrementa progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la inflexión de la isoterma antes del plateau (punto B) es pronunciada, se asume que se ha completado en ese momento la formación de la monocapa y empieza la formación de las capas multimoleculares (multicapas). La ordenada del punto B da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir la superficie del sólido con una capa monomolecular. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

- Tipo III

Isoterma de forma convexa respecto al eje de presión relativa (P/P_0) en todo el rango de presión.

Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isothermas

- Tipo IV

Este tipo de isoterma se comporta como la del tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. Aparece un ciclo de histéresis que se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos se produce por un fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

- Tipo V

Este tipo de isoterma es como la del tipo III, con interacciones débiles entre adsorbato y adsorbente, pero con la diferencia de tener histéresis debido al mecanismo de llenado y vaciado de los poros. Es muy poco frecuente encontrar este tipo.

- Tipo VI

Isoterma de forma escalonada. Es la menos común de todas las isothermas y se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

Las curvas de histéresis se clasifican en cuatro tipos. La IUPAC las designa como H1, H2, H3 y H4. Cada una de estas isothermas está asociada con una o varias estructuras porosas.

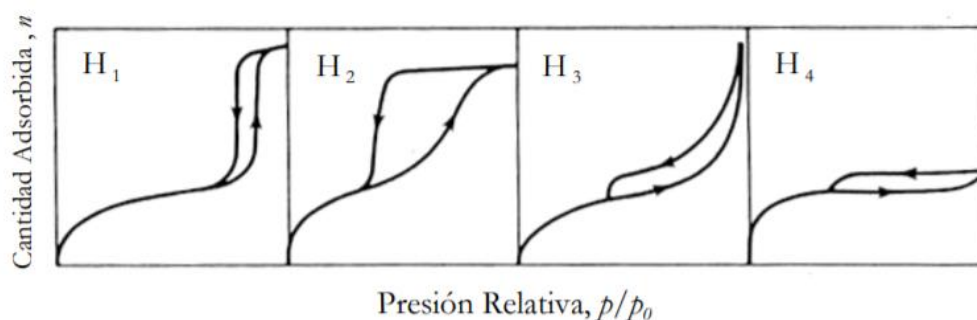


Figura 33. Curvas de histéresis típicas en isothermas de adsorción; deBoer

La interpretación que se hace de la forma de las curvas, al menos para los tipos H1 y H2, es que dependen de dos factores: uno es la diferencia de tamaño entre las cavidades esféricas y las conexiones del material poroso y otro el número de conexiones frente a las cavidades.

La curva de histéresis H1 es obtenida de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. Una interpretación frecuente es que existen poros sin canales de interconexión.

La curva H2 es la más común y la mayoría de los óxidos inorgánicos la producen. Existen poros con secciones estrechas y anchas y posibles canales de interconexión.

Las de tipo H3 y H4 no presentan un plateau a presiones altas, por lo que a veces es dificultoso determinar la rama de desorción. Concretamente la de tipo H3 presenta poros en hendidura para los cuales el par adsorbente-adsorbato daría una isoterma de tipo II sin poros. Por otro lado, la curva H4 también presenta la

misma estructura porosa, pero considerando la microporosidad de una isoterma tipo I, poros estrechos de rendija o hendidura.

A través de la isoterma de adsorción, también es posible determinar características del material a nivel microscópico tales como el diámetro de poro promedio, distribución de tamaño de poros, el volumen de poro y el área superficial.

De acuerdo con la IUPAC, el rango de microporos va de 0 a 2 nm, el rango de los mesoporos de 2 a 50 nm y el rango de macroporos de 50 nm en adelante.

Para obtener distribuciones de tamaño de poro precisas y fiables en todo el rango de micro y mesoporos es necesaria la aplicación de métodos basados en la mecánica estadística y la simulación molecular, como por ejemplo el método DFT (Density Functional Theory) [97]. Actualmente, este método para el análisis de tamaño de poro (DFT) es usado de manera amplia en sistemas de adsorción, ya que describe con precisión la adsorción y el comportamiento de los gases confinados en estructuras porosas.

Otros métodos clásicos para el análisis del tamaño de poros, como por ejemplo el BJH, HK o SF, además de no ser aplicables en todo el rango de tamaño de poros, no tratan de manera realista el comportamiento de las moléculas adsorbidas en la estructura de los poros y pueden subestimar significativamente el tamaño de los poros, incluso hasta un 20–30% en tamaño de poros menores de 10nm [97].

La metodología DFT, aplicada al análisis del tamaño de poros de materiales microporosos y mesoporosos, es recomendada por la IUPAC y aparece estandarizada en la norma ISO 15901-3:2007. Asimismo, es posible encontrar este método de cálculo y métodos basados en la simulación de Monte-Carlo en software comercial como el AsiQwin (Quantachrome instruments) que permite la caracterización porosa de materiales adsorbentes.

Por otro lado, la evaluación de la isoterma para la determinación del área superficial es importante, ya que nos permite tener una idea del potencial de adsorción. Esto no implica necesariamente que un material con mucha superficie vaya a adsorber más que otro con menos área superficial, pero en muchos casos sí que se produce un efecto correlativo entre ambos parámetros. Es evidente que la adsorción depende de otros factores, pero cuanto mayor superficie haya, más moléculas podrían ser capturadas, al menos como parte de la monocapa. Su evaluación se hace a través del método BET (Brunauer-Emmet-Teller), que, a pesar de las deficiencias en sus fundamentos teóricos, sigue siendo el procedimiento más moderno y más utilizado para evaluar el área de superficie de materiales porosos [98].

Generalmente el rango clásico para la aplicación del método BET en isotermas, especialmente en las de Tipo II y IV es $P/P_0 = 0,05 - 0,25$. Donde aparecen problemas es en su aplicación a materiales microporosos; es decir, si el método BET se aplica a las isotermas de Tipo I, solo se puede determinar un área aparente, que es característica del material. Para una determinación fiable del rango BET lineal para las isotermas Tipo I, se recomienda el método Rouquerol. El método BET no es aplicable a las isotermas Tipo III o Tipo V.

El concepto del método BET es una extensión de la teoría de Langmuir, la cual explica la adsorción molecular en monocapa, y para la adsorción en múltiples capas con las siguientes hipótesis:

- Las moléculas de gas se adsorben físicamente en un sólido en capas de forma infinita.
- Las moléculas de gas solo interactúan con las capas adyacentes.
- La teoría de Langmuir se aplica a cada capa.

La ecuación BET resultante es:

$$\frac{1}{v[(p_0/p) - 1]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left(\frac{p}{p_0}\right) + \frac{1}{v_m c}, \quad (2)$$

donde p y p_0 son las presiones de equilibrio y saturación del adsorbato a temperatura de adsorción, v es el volumen de gas adsorbido, v_m es el volumen de gas adsorbido de la monocapa y c es la constante de BET.

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right), \quad (3)$$

donde E_1 es la energía de adsorción de la monocapa, y E_L es la energía de adsorción de la segunda capa y sucesivas que se corresponde con la energía de licuación del gas.

La ecuación BET es una recta donde el eje y es $1/v[(p_0/p)-1]$ y el eje x es (p_0/p) . Así, la pendiente (m) sirve para calcular v_m y el valor de corte con el eje y (n) la constante c .

$$v_m = \frac{1}{m + n} \quad (4) \quad c = 1 + \frac{m}{n} \quad (5)$$

El area de superficie total es:

$$S_{Total} = \frac{v_m \cdot N \cdot s}{V}, \quad (6)$$

y el area de superficie específica es:

$$S_{BET} = \frac{S_{Total}}{a}, \quad (7)$$

Donde N es el número de Avogadro, s la sección transversal (cross section) del material adsorbente, V el volumen molar del gas adsorbato y a la masa de la muestra adsorbente.

Equipos

Los análisis se realizaron en un analizador Autosorb iQ₂ de la empresa Quantachrome Instruments. Su sensibilidad es de 2×10^{-9} moles adsorbidos/desorbidos de gas. Antes de realizar el estudio, las muestras fueron desgasificadas a 60°C durante 24h a un vacío de 5×10^{-10} mbar para eliminar el agua adsorbida. Las isotermas de nitrógeno fueron realizadas a 77 K con presiones de 0 a 1 atm.

Para el análisis de datos, es decir, superficie BET y método DFT para cálculos de volumen y diámetro de poros, se ha utilizado el software AsiQwin (versión 3.0) de la empresa Quantachrome instruments.

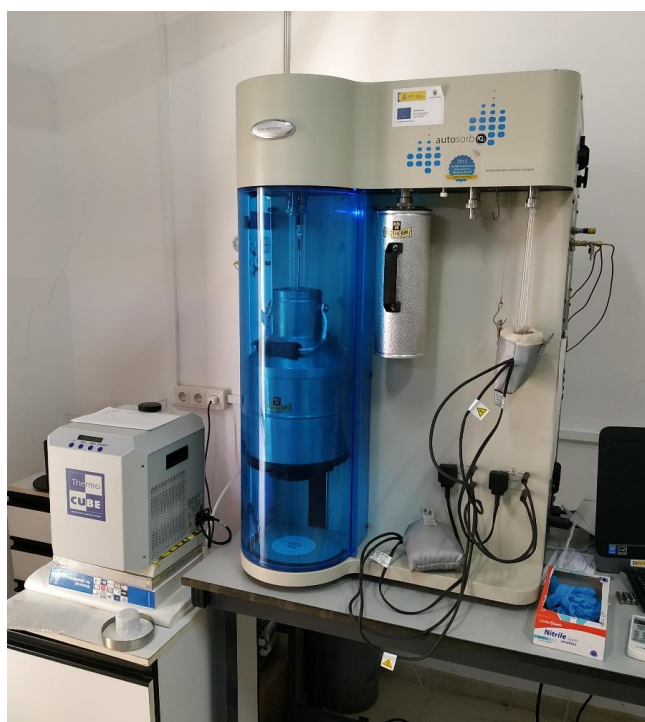


Figura 34. Equipo de adsorción de nitrógeno (N₂) utilizado

Ensayos realizados

- Isoterma de adsorción de N₂ a la muestra C1
- Isoterma de adsorción de N₂ a la muestra C1 500
- Isoterma de adsorción de N₂ a la muestra C2
- Isoterma de adsorción de N₂ a la muestra C2 500

3.2.1.4 Tamaño de partícula

Una partícula puede describirse como una subporción discreta de una sustancia; pueden ser partículas sólidas, gotas líquidas o burbujas de gas. La difracción laser es una técnica que permite medir las partículas en el rango de tamaños desde los nanómetros a los milímetros. Un instrumento por difracción laser medirá diferentes tamaños hasta obtener una distribución de los tamaños de esas partículas en la muestra.

El tamaño de las partículas se puede medir de distintas formas: longitud máxima o mínima, velocidad de sedimentación, apertura de tamiz, área superficial o volumen. Las medidas mediante difracción laser producen una distribución de tamaño de partícula basada en el volumen. Se hace incidir un haz de luz laser sobre las partículas formando un patrón de difracción cuya forma depende del tamaño de las partículas.

La Teoría de Mie o modelo de difracción de Mie interpreta la interacción de la luz con la materia, asumiendo que las partículas son esféricas y que se trata de un sistema de dos fases. Es una solución completamente analítica a las ecuaciones de Maxwell para la dispersión de la radiación electromagnética por partículas esféricas. La solución de Mie es válida para todas las longitudes de onda de luz y todos los tamaños de partícula. Predice la dependencia de intensidad de dispersión en el tamaño de partícula y la dispersión secundaria para pequeñas partículas [99]. En partículas menores de 50 μm , la teoría de Mie ofrece la mejor solución general [100].

Equipos

El equipo utilizado para la medición de tamaño de partícula es Mastersizer S analyser (Malvern Instruments). Como dispersante se ha utilizado etanol, aplicando previamente un baño con ultrasonidos durante 10 minutos para asegurar una disgregación correcta de la muestra y una valoración lo más cercana al tamaño real de las partículas. El rango de medida de este instrumento va desde los 0,05 μm hasta los 900 μm .



Figura 35. Equipo de tamaño de partícula utilizado y detalle del instrumento de ultrasonidos

Ensayos realizados

- Difracción Laser a la muestra C1
- Difracción Laser a la muestra C1 500
- Difracción Laser a la muestra C2
- Difracción Laser a la muestra C2 500

3.2.1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Un microscopio electrónico de transmisión aprovecha los fenómenos físico-atómicos producidos por la colisión de un haz de electrones en una muestra convenientemente preparada. Cuando el haz de electrones colisiona con la muestra y, en función del grosor de las partículas y el tipo de átomos, parte de los electrones del haz serán dispersados selectivamente, de tal manera que existe una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Los electrones difractados, al pasar a través de la muestra, generan un diagrama de interferencia que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas. Se pueden obtener imágenes de miles de aumentos. El grado de dispersión de los electrones incidentes corresponde a una imagen con distintas intensidades de gris.

La cantidad de muestra a utilizar debe ser muy pequeña. Se obtiene previamente una suspensión en tetracloruro de carbono de las partículas de muestra y se disponen en un pequeño portamuestras mallado, de tal manera que la muestra esté dispersa y las partículas de menor tamaño queden aisladas para una correcta visualización.

La imagen del TEM tal como se ha descrito ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina. Además, si la muestra es cristalina, es decir, hay una estructura de planos consecutivos, puede cumplirse la condición de Bragg. Esto da lugar a un diagrama de difracción de distintos puntos ordenados que nos aportan información sobre la orientación y estructura de los cristales que componen el material. Hay dos opciones para conseguir observar el material; la primera es utilizar los electrones difractados, generando una imagen de campo oscura, la otra opción es utilizar los electrones que han atravesado la muestra, generando una imagen de campo clara. En las mejores condiciones y con buenos microscopios de este tipo se puede obtener una resolución de aproximadamente 1.5 Å.

Una limitación de la técnica TEM es que algunos materiales no sobreviven a las condiciones que existen en la cámara del microscópico: alto vacío e impacto de los electrones acelerados. Sin embargo, una ventaja fundamental es que permite mostrar los defectos en los materiales, algo muy difícil de estudiar con otras técnicas.

Es por ello que con esta técnica se va a observar la geometría (hábito) de las partículas, tamaño, agrupación de las mismas y, principalmente, porosidad y cambio de morfología después del proceso de calcinación.

Equipos

Se dispone de un equipo JEOL 1400 TEM, con tensión de aceleración de 40 kV a 120 kV. Resolución de 0,38 nm entre puntos y 0,2 nm entre líneas y la magnificación varía entre 50x y 1200000x aumentos.



Figura 36. Equipo de microscopía de transmisión utilizado

Ensayos realizados

- Microscopía electrónica de transmisión a la muestra C1
- Microscopía electrónica de transmisión a la muestra C1 500
- Microscopía electrónica de transmisión a la muestra C2
- Microscopía electrónica de transmisión a la muestra C2 500

3.2.1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para la caracterización de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido se hace uso de electrones secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos por la superficie de la muestra y que permiten generar una imagen tridimensional de la superficie de las partículas. La muestra es sometida a vacío dentro del equipo, posteriormente se genera un haz de electrones que generalmente es concentrado en una zona pequeña de la muestra; los electrones secundarios se detectan por encima de la misma y la imagen muestra la intensidad de los electrones secundarios emitidos por las diferentes partes de ésta. Para facilitar esta emisión de electrones se suele recubrir la muestra con una pequeña capa de un metal conductor como el oro (Au), tal es el caso de este trabajo.

En cuanto a la preparación de la muestra, además del recubrimiento de Au, no es tan necesario dispersar las partículas en el portamuestras, pues uno de los objetivos es observar la agrupación de partículas en grupúsculos más grandes; además, es habitual tener una buena visión de las mismas, aunque estén muy agrupadas, pues solo se reflejan los electrones secundarios y, por tanto, serán visibles las partículas que se encuentren en la superficie y las que están por debajo no.

Esta técnica permite observar, como se ha dicho antes, agrupaciones y tamaño de partículas, en algunos casos tamaño de poro si estos son grandes, morfología en general y especialmente la estructura laminar de ciertos materiales como los hidróxidos dobles laminares.

Equipos

El equipo utilizado es JEOL JSM 7800. El voltaje utilizado va desde los 0,01 kV a los 30 kV. Tiene una resolución de 0,8 nm para un voltaje de 15 kV y de 1,2 nm para 1 kV. La magnificación puede ir desde 25x a 1000000x aumentos.



Figura 37. Equipo de microscopía de barrido utilizado

Ensayos realizados

- Microscopía electrónica de barrido a la muestra C1
- Microscopía electrónica de barrido a la muestra C1 500
- Microscopía electrónica de barrido a la muestra C2
- Microscopía electrónica de barrido a la muestra C2 500

3.2.1.7 Isotermas de adsorción de CO₂

La teoría de adsorción y realización de isotermas es la misma para cualquier gas, si bien es cierto, es recomendable hacer previamente un estudio de porosidad del material con isotermas de N₂. Las isotermas de CO₂ nos permiten, por otro lado, obtener la capacidad máxima de adsorción y velocidad de llenado de poros intuyendo el comportamiento del gas en la formación de la monocapa y el resto de capas. El tipo de isoterma de CO₂ resulta bastante parecido al tipo de isotermas de N₂, aunque como es lógico, no tienen por qué coincidir, pues son dos gases diferentes que reaccionan de forma diferente con el material adsorbente.

La realización de una isoterma tipo PCT tiene dos objetivos principales, el primero es obtener una curva de llenado de poros, obteniendo la capacidad de adsorción e intensidad de la adsorción a través de introducción de dosis de gas de forma escalonada, alcanzando una alta presión. Esto último es muy importante, pues se puede observar el comportamiento de adsorción de una forma acelerada en el tiempo, de hasta meses en condiciones atmosféricas en pocas horas de ensayo. Asimismo, se puede saber de forma indirecta si se produce quimisorción. El segundo objetivo es poder diferenciar comportamientos en base a la temperatura de adsorción; con esto conseguimos determinar que tipo de hidrotalcita será mejor para introducir en morteros.

Las isotermas de las hidrotalcitas calcinadas y no calcinadas se realizaron después de someter a las mismas a un alto vacío previo a 80 °C para eliminar la humedad no estructural. Las condiciones de este ensayo tienen

como objetivo conocer la capacidad máxima de adsorción en las condiciones más favorables.

Por otro lado, las cinéticas, además de conseguir resultados de adsorción máxima a presión determinada, que en principio sería la máxima de las isothermas PCT, en distintas condiciones de forma rápida, también nos aporta resultados de capacidad de retención del gas, es decir, de la cantidad máxima de adsorción, cuánto queda gas retenido en la estructura porosa del material sin posibilidad de escapar en condiciones atmosféricas. Esto puede deberse a una adsorción química o una adsorción física en la que las fuerzas intermoleculares son suficientes para que las moléculas no puedan escapar. Además, un ensayo cinético con gran cantidad de ciclos permite saber si el material pierde capacidad de adsorción con el tiempo, ya sea debido a una adsorción muy lenta de llenado de poros pequeños o una degradación del material que reduce su capacidad.

Como ya se ha dicho, para entender cómo se produce la adsorción, además de estudiar la capacidad e intensidad de la adsorción, es definitivo estudiar la energía de adsorción, pues, cuando es elevada, el adsorbato forma enlaces fuertes con el adsorbente, que además incrementa con la temperatura; es lo que define si se ha ocurrido un adsorción física o química y que en muchos casos es combinación de las dos. Todo lo anterior es resultado de un estudio de las isothermas que se obtienen de forma experimental y cuyo estudio, aplicando modelos de ajuste, se verá en el apartado 3.2.2.

Equipos

Las isothermas de adsorción de CO₂ se realizaron a temperatura constante y a una presión que va desde las 0 a las 35 atm, que es el punto de licuación del dióxido de carbono a 0 °C.

El sistema de funcionamiento del instrumento es distinto al utilizado para una isoterma de nitrógeno, y algo más complejo, ya que permite medir adsorción en distintos tipos de muestra de masa muy variable (desde mg hasta Kg de material), acoplando portamuestras de distintos tamaños donde se introduce esta.

El equipo utilizado PCTPro 2000 es de tipo Sievert, pudiendo ser utilizado para presiones de vacío a 200 atm y unas temperaturas desde -196 °C hasta 500 °C. Para poder obtener isothermas con tanto rango en todos sus apartados y especialmente en muestras de gran masa, utiliza reservorios de 5 ml hasta 1200 ml. Este equipo utiliza medidas de la variación de presión del gas dentro del recipiente donde es depositada la muestra, cuya precisión es del 1% de la lectura del instrumento y su sensibilidad es del 0,3% de la cantidad adsorbida de gas por cada mg de muestra en el caso mas favorable (utilizando el módulo microdoser).



Figura 38. Equipo de adsorción de CO₂ utilizado y sistema de refrigeración

Para el caso de las muestras de hidrotalcita, se utiliza el módulo llamado microdoser cuya presión máxima de utilización permitida es de 60 atm. Se trata de un sistema de alta precisión para el cálculo de adsorción en muestras de pequeña masa o muestras cuya adsorción va a ser muy pequeña; esta precisión se obtiene de utilizar un volumen pequeño de medida. Se ha comprobado que en muestras que adsorben menos de 3 mg/g, a alta presión, las curvas de las isothermas son poco precisas y se produce el fenómeno de exceso de adsorción, en el que parece que la muestra empieza a desorber aunque la presión se mantenga o siga aumentando. Esto es debido a un efecto en las moléculas adsorbidas que quedan en la zona de interacción y por tanto el punto máximo de adsorción de la curva será el máximo real. La utilización del microdoser permite, por tanto, obtener curvas de mayor precisión.



Figura 39. Equipo de adsorción de CO_2 utilizado con microdoser

Para el cálculo de adsorción, este equipo utiliza la técnica Sievert, la cual se utiliza en la caracterización de propiedades de adsorción de gases de un material en equilibrio termodinámico (PCT) y la evolución cinética de la reacción. No se trata pues, de una técnica volumétrica, sino manométrica, que como se ha dicho utiliza diferencias de presión.

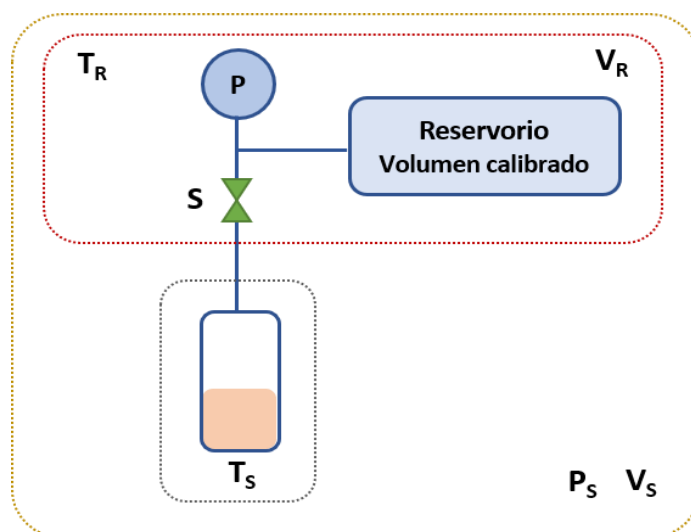


Figura 40. Esquema de funcionamiento del equipo PCT de CO_2

La muestra introducida en el portamuestras está conectada a un reservorio cuyo volumen es conocido. La muestra se encuentra a una temperatura determinada (temperatura de medida del ensayo), la cual se mantiene utilizando un sistema de refrigeración por circuito cerrado que envuelve al portamuestras (figura 38), y el reservorio se encuentra a otra temperatura que es siempre la misma (30 °C). Inicialmente la válvula S está cerrada y la muestra se encuentra a presión de vacío. Una vez los parámetros iniciales están establecidos, se introduce CO₂ en el reservorio de volumen (V_R) conocido a una presión también medida (P_R).

La cantidad de gas en el sistema puede expresarse según la Ley de Gases Ideales:

$$n_{gas}^i = \frac{P_R^i \cdot V_R + P_S^i \cdot V_S}{RT} \quad (8)$$

El sistema opera introduciendo una dosis de gas al reservorio y a continuación se abre la válvula introduciendo la cantidad de gas del reservorio en todo el sistema (reservorio + portamuestras), procediendo a introducir dosis sucesivas de este modo.

Cuando la válvula S está abierta, la presión se equilibra en todo el sistema (P_{sist}). La expresión de la Ley de los Gases Ideales pasa a ser:

$$n_{gas}^f = \frac{P_{sist}^f \cdot (V_R + V_S)}{RT} \quad (9)$$

En estas expresiones, la temperatura T_R y T_S son la misma para simplificar.

La sorción de gas supone un cambio de presión que decrece en el caso de la adsorción y crece en el caso de la desorción. La expresión simplificada del cambio de presión es:

$$\Delta n_{gas} = \frac{P_{sist}^f \cdot (V_R + V_S)}{RT} - \frac{P_R^i \cdot V_R + P_S^i \cdot V_S}{RT} \quad (10)$$

Esta última expresión se complica cuando hay que introducir temperaturas distintas entre el reservorio y el portamuestras. A su vez hay que tener en cuenta que se ha de utilizar la Ley de Gases Reales y no la de los Gases Ideales y que la masa y densidad del gas varían durante la medida.

La cantidad de gas adsorbida durante una dosis (k) es igual a la diferencia entre la variación de la cantidad de gas en reservorio y la variación de la cantidad de gas en el portamuestras. Esta variación responde a la apertura de la válvula.

En la expresión final se introduce, lógicamente, el factor de compresibilidad $Z(P,T)$ que es función de la temperatura y la presión. Por último, es necesario incorporar la masa y la densidad real del gas que llenará el portamuestras.

$$\Delta n_{gas}^k = \left(\frac{P_R^k}{Z(P_R^k, T_R^k) \cdot R \cdot T_R^k} - \frac{P_{sist}^k}{Z(P_{sist}^k, T_R^k) \cdot R \cdot T_R^k} \right) \cdot V_R - \left(\frac{P_{sist}^k}{Z(P_{sist}^k, T_S^k) \cdot R \cdot T_S^k} - \frac{P_{sist}^{k-1}}{Z(P_{sist}^{k-1}, T_S^{k-1}) \cdot R \cdot T_S^{k-1}} \right) \cdot \left(V_S - \frac{m(n_{gas}^k)}{\rho(n_{gas}^k)} \right) \quad (11)$$

La variación de presión y cantidad de gas adsorbido calculado son medidas y almacenadas en memoria de forma continuada durante cada dosis, obteniendo gran cantidad de datos.

El sistema con microdoser funciona de forma automática en el proceso de obtención de la isoterma de adsorción y en la introducción del gas y de forma semiautomática en los pasos previos de desorción.

Antes de iniciar el proceso de isoterma PCT o Cinético, se debe realizar un calibrado del portamuestras para obtener su volumen V_S a temperatura de ensayo. Para ello se utiliza Helio, el cual no reaccionará con el material adsorbente.

Este calibrado ha de realizarse para cada temperatura de ensayo, pues se trata de determinar el gradiente de

temperatura del gas entre el reservorio y el portamuestras.

Para temperaturas de portamuestras superiores a la temperatura de reservorio se utiliza el método directo y para temperaturas inferiores el método directo adaptado a bajas temperaturas.

El método directo considera dos zonas de temperatura: T_R y T_S , la primera zona desde el reservorio hasta la última válvula del equipo que separa la parte donde se encuentra el portamuestras del resto del equipo, y la segunda zona, desde dicha válvula hasta el portamuestras.

Se realiza un primer calibrado con $T_S = T_R$ que determina V_{SO} . A continuación, se realiza otro calibrado con T_S a temperatura de ensayo que determina V_{sa} . Estos calibrados se realizan con la muestra dentro del portamuestras.

Para incluir estos últimos cálculos en la ecuación general se utilizarán dos parámetros: V_{sm} y V_h .

$$V_{sm} = \frac{V_{SO} \cdot \frac{T_R}{T_S} - V_{sa}}{\frac{T_R}{T_S} - 1} \quad (12)$$

V_{sm} se corresponde con el volumen de gas a T_R en la muestra entre la válvula y el portamuestras.

$$V_h = \frac{V_{sa} - V_{SO}}{\frac{T_R}{T_S} - 1} \quad (13)$$

V_h es el volumen de gas en el portamuestras que está a T_S .

Así, la ecuación final combina la ley de gases reales y la ley de conservación de masa:

$$\Delta n_{gas}^k = \left(\frac{P_R^k}{Z(P_R^k, T_R^k) \cdot R \cdot T_R^k} - \frac{P_{sist}^k}{Z(P_{sist}^k, T_R^k) \cdot R \cdot T_R^k} \right) \cdot V_R - \left(\frac{\frac{P_{sist}^k}{Z(P_{sist}^k, T_S^k) \cdot R \cdot T_S^k} \cdot V_h + \frac{P_{sist}^k}{Z(P_{sist}^k, T_R^k) \cdot R \cdot T_R^k} \cdot V_{sm}}{\frac{P_{sist}^{k-1}}{Z(P_{sist}^{k-1}, T_S^{k-1}) \cdot R \cdot T_S^{k-1}} \cdot V_h + \frac{P_{sist}^{k-1}}{Z(P_{sist}^{k-1}, T_R^{k-1}) \cdot R \cdot T_R^{k-1}} \cdot V_{sm}} \right) \cdot \left(1 - \frac{m(n_{gas}^k)}{\rho(n_{gas}^k)} \right) \quad (14)$$

El método directo aplicado a temperaturas bajas previene de la adsorción de Helio a bajas temperaturas. Es por ello que en este caso se calculará igualmente V_{SO} y V_{sa} pero con el siguiente procedimiento.

Se realizan tres calibrados. El primero sin muestra a T_R ; se determinará V_{re} . El segundo sin muestra a T_S , determinando V_{se} . El tercero se realizará con muestra a T_R , obteniendo V_{rf} .

$$V_{sf} = V_{se} - (V_{rf} - V_{re}) \quad (15)$$

En este caso V_{SO} es V_{rf} y V_{sa} es V_{sf} . Esta ecuación no está implementada en el software del instrumento y los volúmenes se han calculado manualmente.

La automatización del equipo se realiza a través del programa Hy-Data desarrollado por Setaram en la plataforma Labview.

Las isothermas PCT de las muestras de hidrotalcita se han realizado de la siguiente forma:

- Se realiza una purga con Helio de las conducciones del equipo para eliminar restos de gas de otros ensayos.
- Se realizan los cuatro calibrados previos: V_{re} y V_{se} a 0, 20 y 35 °C.

- Se realiza el calibrado con muestra V_{rf} , con purga de conducciones y alto vacío previo de 2 horas a 80 °C. Previamente se ha determinado la masa de la muestra mediante pesada.
- Se realiza un alto vacío de 2 horas a 80 °C y se procede a programar la isoterma.
- La isoterma se realiza desde 0 atm de presión con incrementos de presión de 3,5 atm hasta una presión máxima de 35 atm.

El equipo dispone de dos bombas de vacío, una es Pfeiffer D 35614 Asslar/MVP 070-3 de 1 mbar de presión mínima, la otra es Pfeiffer D 35614 Asslar/HiCube 80 Eco de 1×10^{-7} de presión mínima y 90000 rpm.

El volumen del reservorio se ha calculado de forma independiente para el microdoser, siendo de 1,01 ml. El volumen del portamuestras es el resultado de V_{re} de calibración.

Las presiones de equilibrio se han alcanzado con una variación de presión del 0,1 % en el último minuto hasta ese momento del proceso de equilibrado.

Para obtener las cinéticas de adsorción se ha utilizado el equipo sin microdoser, puesto que era necesaria una mayor capacidad de reservorio. El procedimiento previo es el mismo, a excepción de casos determinados donde se realizan distintos tipos de vacío para determinar la viabilidad de adsorción de hidrotalcitas en distintos supuestos. El caso extremo, sin realizar vacío previo, será lo más próximo a lo que ocurrirá si se introduce la hidrotalcita en morteros.

Se ha realizado cada ciclo con una adición de dosis de 30 atm de presión y una posterior desorción hasta presión de 2 atm, aproximadamente. Esto se ha hecho utilizando un reservorio de 177,4 ml. El volumen del portamuestras ha sido de 17,89 ml. Las presiones de equilibrio se han alcanzado con una variación de presión del 0,01 %.

Ensayos realizados

- Isotherma de adsorción de CO₂ a la muestra C1 a 0 °C.
- Isotherma de adsorción de CO₂ a la muestra C1 a 20 °C.
- Isotherma de adsorción de CO₂ a la muestra C1 a 35 °C.
- Isotherma de adsorción de CO₂ a la muestra C1 500 a 0 °C.
- Isotherma de adsorción de CO₂ a la muestra C1 500 a 20 °C.
- Isotherma de adsorción de CO₂ a la muestra C1 500 a 35 °C.
- Isotherma de adsorción de CO₂ a la muestra C2 a 0 °C.
- Isotherma de adsorción de CO₂ a la muestra C2 a 20 °C.
- Isotherma de adsorción de CO₂ a la muestra C2 a 35 °C.
- Isotherma de adsorción de CO₂ a la muestra C2 500 a 0 °C.
- Isotherma de adsorción de CO₂ a la muestra C2 500 a 20 °C.
- Isotherma de adsorción de CO₂ a la muestra C2 500 a 35 °C.
- Cinético de adsorción de CO₂ de 1 ciclo a la muestra C2 500 a 20 °C, realizando un alto vacío previo a 80 °C durante 2h el mismo día de calcinación de la muestra.
- Cinético de adsorción de CO₂ de 3 ciclos a la muestra C2 500 a 20 °C, realizando un alto vacío previo a 80 °C durante 2h, 5 días después de haber calcinado la muestra.
- Cinético de adsorción de CO₂ de 3 ciclos a la muestra C2 500 a 20 °C, realizando un vacío con bomba normal de 1 mbar previo a temperatura de 30 °C durante 2h, 1 día después de haber calcinado la muestra.
- Cinético de adsorción de CO₂ de 3 ciclos a la muestra C2 500 a 20 °C, sin realizar vacío previo, 5 días después de haber calcinado la muestra.
- Cinético de adsorción de CO₂ de 50 ciclos a la muestra C2 500 a 20 °C, realizando un alto vacío previo a 80 °C durante 2h el mismo día de calcinación de la muestra.

3.2.2 Modelos de ajuste de las isothermas de CO₂

Las isothermas de CO₂ que son determinadas mediante el ensayo experimental pueden ser ajustadas a modelos que reproduzcan en una ecuación la forma de la curva y algunas de sus características.

Para cuantificar y cualificar los procesos de adsorción y dichas características, se han revisado diferentes modelos. El más simple de todos es la **adsorción lineal**, que es dada por una relación lineal entre la cantidad de gas adsorbido por el adsorbente (C_s) (mg/g) y la presión de equilibrio alcanzada para esa adsorción (C_e) (atm).

$$C_s = K_d \cdot C_e \quad (16)$$

donde K_d , es una medida de la interacción entre adsorbente y adsorbato.

Este tipo de isoterma lineal se ha utilizado frecuentemente para describir el transporte de material radioactivo a través de un medio poroso (Duguid and Reeves (1976) [101], Van De Pol et al. (1977) [102]). Este modelo, aunque no es el más idóneo para nuestro estudio, supone la base para otros modelos que explican el fenómeno de adsorción entre gas y sólido.

Los modelos más utilizados son los de Langmuir y Freundlich, pero otros importantes son los de Temkin, Dubinin-Raduskevich o el modelo BET sujeto a la teoría con el mismo nombre definida por Brunauer, Emmett y Teller.

El modelo de **Freundlich** es definido por la relación no lineal:

$$C_s = K_f \cdot C_e^{n_f} \quad (17)$$

En 1909, Freundlich propuso una expresión experimental que representa la variación de la cantidad adsorbida de un gas por unidad de masa por un sólido adsorbente respecto a la presión. n ($1/n_f$) se refiere a la intensidad de adsorción y K_f ($(\text{mg/g}) \cdot (\text{1/atm})^{1/n}$) es una constante que indica de forma aproximada la capacidad de adsorción. Estos son valores referidos a la pendiente e intersección de la curva con el eje de ordenadas.

Conforme la temperatura aumenta, las constantes K_f y n_f reflejan la observación empírica de que la cantidad adsorbida se alcanza más lentamente y se requieren mayores presiones para saturar la superficie.

Experimentalmente, se determinó que la extensión de la adsorción variaba directamente con la presión hasta alcanzar la presión de saturación P_s . Más allá de ese punto, la tasa de adsorción se saturaba incluso después de aplicar una mayor presión.

La isoterma de Freundlich tiene una limitación, la cual es la misma que aparece en isothermas lineales, y es que no implica una cantidad máxima de adsorción. Es comúnmente usada para describir las características de adsorción de una superficie heterogénea. Muchos resultados se ajustan a este modelo propuesto.

Habitualmente, la ecuación utilizada en los ajustes será en forma logarítmica:

$$\log C_s = \log K_f + n_f \cdot \log C_e \quad (18)$$

La isoterma de adsorción de **Langmuir** fue desarrollada por Langmuir en 1918 para describir la adsorción de gases en sólidos. Langmuir asumió que la superficie de un sólido tenía un número finito de sitios de adsorción. Si las moléculas de un gas ocupan uno de estos sitios, es adsorbida, sin embargo, si el sitio ya está ocupado, se reflejará volviendo a la fase del gas. Esto implica que, a diferencia del modelo anterior, existe un concepto de límite de adsorción, de tal forma que la máxima cantidad adsorbida ocurre cuando la superficie del sólido está cubierta por una capa cerrada de moléculas del gas.

La forma estándar de la isoterma de Langmuir es:

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{1}{C_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{C_m} \quad (19)$$

y,

$$C_s = \frac{C_m \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (20)$$

o, lo que es lo mismo:

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{C_m \cdot K_L \cdot C_e} \quad (21)$$

En cualquier caso, K_L (1/atm) es una medida de la fuerza de unión entre las moléculas del gas y la superficie del adsorbente. C_m (mg/g) es la cantidad máxima de gas que puede ser adsorbido.

La teoría de adsorción de monocapa de Langmuir no funciona cuando la energía libre de adsorción no es constante (Brunauer et al. 1967 [103]) y ha sido usada extensivamente en la literatura para describir la adsorción de solutos en el suelo, aunque es posible utilizarla para gases.

El modelo de isoterma de **Dubinin-Raduskevich** fue desarrollado para explicar el efecto de la estructura porosa de adsorbentes [104]. Se basa en la teoría del potencial de adsorción, asumiendo que el proceso de adsorción está relacionado con el llenado de volumen de microporos en lugar de la adsorción capa por capa en las paredes de los poros [105]. Este modelo se considera superior al de Langmuir, ya que no considera una superficie homogénea o un potencial de adsorción constante.

Su expresión es:

$$C_s = C_m \cdot \exp(-K\varepsilon^2) \quad (22)$$

Como en los modelos anteriormente mencionados, C_s (mg/g) es la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente en equilibrio, C_m (mg/g) es la capacidad máxima de adsorción, K (mol^2/kJ^2) es una constante relacionada con la energía de adsorción y ε (kJ/mol) es el potencial de adsorción.

La determinación del potencial de adsorción ε es requisito esencial para utilizar el modelo de isoterma Dubinin-Raduskevich. ε es el potencial de Polanyi, propuesto en la teoría de adsorción de Polanyi que se basa en el supuesto de que las moléculas cercanas a la superficie se mueven de acuerdo con un potencial, similar al de la gravedad o los campos eléctricos [106]. Este modelo es aplicable en el caso de gases en una superficie a temperatura constante. Las moléculas de gas se mueven más cerca de esa superficie cuando la presión es más alta que la presión de vapor de equilibrio. Considerando que la presión parcial de los gases se relaciona con la concentración, el potencial de adsorción se puede escribir como:

$$\varepsilon = RT \cdot \ln \frac{P_s}{C_e} \quad (23)$$

donde P_s (atm) es la presión de vapor de saturación y C_e (atm) la presión de equilibrio de las moléculas de adsorbato a la temperatura T ; R (8,314 J/mol*K) es la constante de gas universal y T (K) es la temperatura absoluta.

Todas las curvas isotérmicas para distintos valores de K pasan a través de un punto (C_s) por el que se obtiene la capacidad máxima de adsorción q_{\max} cuando la concentración de equilibrio es igual a la solubilidad ($C_e = C_s$), este resultado se corresponde con el modelo de isoterma de Langmuir modificado.

Este modelo es capaz de representar bastante bien tres tipos de curvas isotérmicas que se corresponden con las formas S, L y H según la clasificación de isotermas de adsorción propuesta por Giles et al. (1974) [107].

La versatilidad de la isoterma de Dubinin-Raduskevich supone poder describir diferentes sistemas adsorbato-adsorbente. Tal es el hecho que, además, el parámetro K se puede usar para estimar la energía libre E , pudiendo distinguir el tipo de proceso de adsorción.

$$E = (2K)^{-0,5} \quad (24)$$

Cuando la magnitud de E es <8 kJ/mol, el proceso de adsorción es de tipo físico, y cuando E está entre 8 kJmol⁻¹ y 16 kJ/mol, el proceso de adsorción es químico.

Temkin y Pyzeev [108] formularon una ecuación cinética para la síntesis de amoníaco, asumiendo que la etapa de determinación de la velocidad fue el proceso de activación de adsorción de nitrógeno. Así, se postuló una fórmula sobre una base semiempírica cuyo desarrollo terminó dando lugar al denominado modelo de **Temkin** [109].

Éste se basa en que el calor de adsorción de las moléculas de la lámina podría disminuir linealmente debido a las interacciones entre adsorbente y adsorbato. Esto implica su utilización en sistemas en los cuales la entalpía de adsorción (magnitud termodinámica definida como el flujo de energía térmica en los procesos químicos efectuados a presión constante cuando el único trabajo es de presión-volumen) es inversamente proporcional a C_s , es decir, decrece linealmente con C_s ; este es un factor que no se tiene en consideración en la isoterma de Langmuir.

La expresión general para este modelo es:

$$C_s = B_T \cdot \ln K_T + B_T \cdot \ln C_e \quad (25)$$

K_T y B_T son constantes relativas a la capacidad e intensidad de adsorción respectivamente, donde K_T (1/atm) y B_T (adimensional).

$$B_T = \frac{R \cdot T}{b_T}, \quad (26)$$

siendo b_T (KJ/mol).

Mientras más grande sea el valor de B_T mayor será el grado de recubrimiento a una presión de equilibrio dada. En esta ecuación se considera que todos los sitios en la superficie son energéticamente equivalentes, lo cual es muy raro en la práctica. El parámetro b_T que indica la energía de activación aparente y que está ligado a la fuerza de enlace entre adsorbato y adsorbente disminuye al aumentar el grado de recubrimiento.

En la interpretación de los resultados de ajuste de las isotermas de nitrógeno hay que tener en cuenta, en primer lugar, la afinidad de ajuste de dichas curvas de adsorción con las ecuaciones de las rectas formuladas para cada método (R^2), ya que no todas se ajustarán de igual manera y dependerá de la forma de la curva de adsorción el motivo por el que sea mejor aplicar el método de Langmuir o Freundlich o que los valores de energía de Dubinin-Raduskevich sean precisos.

Tal y como se explicó en el punto del método de Freundlich, los resultados que se obtengan de las isotermas se ajustarán en su mayoría bastante bien. En el caso de Langmuir, los resultados serán mejores para materiales mesoporosos y peores para materiales con un volumen de microporos mayor. Esto también ocurre con Temkin, pues su ecuación está basada en la Langmuir y es por ello que se podrían encontrar bastantes correlaciones. Para hacer una comparativa de resultados de capacidad máxima de adsorción es recomendable observar la ecuación de Dubinin-Raduskevich, la cual ayudaría a determinar que la capacidad ajustada se aproxima a la realidad, especialmente en materiales microporos. Es posible encontrar casos en los que no se ajuste bien este parámetro a la realidad y es más importante observar si la linealidad de capacidad de adsorción con respecto a la temperatura es ascendente o descendente; en este sentido puede haber problemas en la ecuación de D-R para ciertos materiales mesoporosos, aunque también puede ser válido en otros casos.

Los parámetros de K_f y n ($1/nf$) son una media de la capacidad de adsorción y de la intensidad de adsorción. Para que la adsorción sea favorable, el valor de n debe ser mayor que 1 [110]. De forma teórica un aumento de K_f debe corresponder con un aumento de capacidad de adsorción, aunque esto no es del todo cierto, pues lo que realmente indica es que se requieren cantidades cada vez mayores de presión para una adsorción que es cada vez mas lenta. Esto supone que una isoterma con un plateau ascendente y poco horizontal de lugar a valores de K_f menores de lo que deberían ser si lo considerásemos solo como una medida de la capacidad de adsorción.

En el caso de Langmuir, K_L , que es una medida de la relación entre adsorbato y adsorbente, hay que considerar que su valor debe estar por encima de 0,1 para que se ajuste a este modelo, y cuanto mayor sea mayor será la curvatura inicial y mayor adsorción en la monocapa.

En Dubinin-Raduskevich, como ya se ha indicado, el parámetro E indica la energía media libre que está relacionada con el potencial de adsorción de Polanyi; cuando el resultado de E es menor de 8 KJ/mol, se produce una adsorción física.

Para Temkin, es normal obtener valores de B_T mayores cuanto mayor sea la superficie de recubrimiento y valores de energía de activación menores pues se reparte de forma equivalente en todos los sitios de recubrimiento, lo cual, como ya se ha comentado, puede no ser muy realista.

3.2.3 Ensayos en mortero

Este punto comprende los métodos de ensayo con mortero fresco y endurecido que se han llevado a cabo. Se han realizado amasadas en dos fracciones de proporciones de material equivalente entre ellas. En total han sido 12 amasadas, divididas en dos partes cada una, con objeto rellenar dos moldes en cada amasada y poder realizar los ensayos en fresco. Cada molde está diseñado para 3 probetas de mortero. En la tabla 4 se recogen las distintas amasadas, probetas y ensayos a realizar, donde R es resistencia a flexión y compresión y P y D los ensayos de porosidad abierta y densidad aparente seca.

En total se han realizado 8 ensayos de mortero, más uno de control. De entre ellos, 2 de los ensayos han sido para mortero fresco: consistencia, trabajabilidad; además se ha hecho un control de humedad de las amasadas. El resto de ensayos han sido para las probetas de mortero endurecido: rotura a flexión, rotura a compresión, humedad, porosidad abierta, densidad aparente seca y análisis termogravimétrico y difracción de rayos X del polvo de mortero.

La cronología de estos ensayos ha sido la siguiente:

Se ha realizado una amasada en amasadora para mortero según norma especificada en el punto "Preparación del mortero". Para ello se ha mezclado mortero en polvo proveniente de fábrica con agua, o en su caso, primero con hidrotalcita y posteriormente con agua. Después del conveniente amasado se han realizado dos ensayos de consistencia y seguidamente dos de trabajabilidad como especifica la norma en cada caso. También se ha tomado muestra para humedad de control. Se han rellenado los moldes necesarios para cada ensayo y a los días especificados se han realizado los ensayos correspondientes. Resistencia a flexión y compresión a 7, 14 y 28 días con ensayo de humedad correspondiente, porosidad y densidad a 28 días y termogravimetría y rayos X a 28 días.

Tabla 4. Resumen de amasadas y planificación de ensayos para el mortero endurecido

	Hidrotalcita 0%						Hidrotalcita 2,5%					
	Repetición 1			Repetición 2			Repetición 1			Repetición 2		
Tratamiento: Envoltura Film	R 7 días	R 14 días	R 28 días	R 7 días	R 14 días	R 28 días	R 7 días	R 14 días	R 28 días	R 7 días	R 14 días	R 28 días
	P y D 28 días	Reserva	Reserva	P y D 28 días	Reserva	Reserva	P y D 28 días	Reserva	Reserva	P y D 28 días	Reserva	Reserva
Sin tratamiento especial (al aire)	R 7 días	R 14 días	R 28 días	R 7 días	R 14 días	R 28 días	R 7 días	R 14 días	R 28 días	R 7 días	R 14 días	R 28 días
	P y D 28 días	Reserva	Reserva	P y D 28 días	Reserva	Reserva	P y D 28 días	Reserva	Reserva	P y D 28 días	Reserva	Reserva
Tratamiento: Cámara de Carbonatación	R 7 días	R 14 días	R 28 días	R 7 días	R 14 días	R 28 días	R 7 días	R 14 días	R 28 días	R 7 días	R 14 días	R 28 días
	P y D 28 días	Reserva	Reserva	P y D 28 días	Reserva	Reserva	P y D 28 días	Reserva	Reserva	P y D 28 días	Reserva	Reserva

3.2.3.1 Preparación del mortero

Los morteros fabricados a partir de los componentes secos y de agua se han amasado de acuerdo con la Norma UNE-EN 1015-2:1999.

La cantidad mínima de la muestra total para los ensayos según la norma debe ser de 10 Kg; en este caso tenemos una muestra de 25 kg. La muestra de mortero para la realización de la amasada ha sido generalmente de 2 Kg. La recogida de muestra se ha llevado a cabo utilizando una pala en tomas unitarias uniformemente repartidas mezclando cuidadosamente. La toma de muestras unitarias se ha efectuado debajo de la superficie del material a una profundidad mínima de 100 mm en tres puntos diferentes, distribuidos de forma regular de tal modo que se garantiza que la muestra final para la amasada es

perfectamente representativa.

El mortero utilizado para realizar los correspondientes ensayos ha sido sometido a un examen visual para comprobar si se ha producido fraguado.



Figura 41. Mortero utilizado en las amasadas

Una vez que al mortero se le ha añadido el agua, comienza el tiempo de fraguado y la duración del amasado comienza a partir del momento en el que todos los componentes se han introducido en la amasadora.



Figura 42. Preparación del agua de amasado

En el caso de añadir hidrotalcita calcinada, primero se adiciona la proporción de hidrotalcita al mortero en seco y, después de mezclar, se añade el agua, momento en que empieza el fraguado.



Figura 43. Calcinación de la hidrotalcita en mufla

La amasadora usada está de acuerdo con la Norma UNE-EN 196-1:2018. Después de introducir la cantidad de agua predeterminada en la amasadora, se añaden los componentes sólidos de la mezcla del mortero seco, según la normativa mencionada en este párrafo: 1,8-3,0 Kg de contenido en sólidos, durante un periodo de tiempo de 30 segundos, con la amasadora funcionando a velocidad lenta. El mezclado se completa a la misma velocidad durante 60 segundos suplementarios. En el caso de tener hidrotalcita, como se ha mencionado, se han mezclado previamente los sólidos en amasadora durante 90 segundos y posteriormente se ha añadido agua y se ha mezclado en amasadora como se ha indicado.



Figura 44. Mezcla del mortero seco, hidrotalcita y agua y detalle de la amasadora utilizada

Una vez realizada la amasada, se rellenan moldes metálicos compuestos de un cuadro abierto de paredes móviles que forman tres compartimentos cuando están montados. Estos compartimentos albergan probetas de 160 mm x 40 mm x 40 mm. Los moldes deben estar limpios y lubricados en sus caras interiores con aceite mineral para evitar la adhesión del mortero.



Figura 45. Detalle de un molde con tres compartimentos para probetas de mortero

El molde se rellena, siguiendo el procedimiento señalado en el punto 7.2.2 de la norma UNE-EN 1015-11:2000, en dos capas aproximadamente iguales y cada capa se compacta con 25 golpes de pistón. Se ha eliminado el exceso de mortero y enrasado hasta obtener una superficie plana y nivelada con respecto al borde superior del molde.

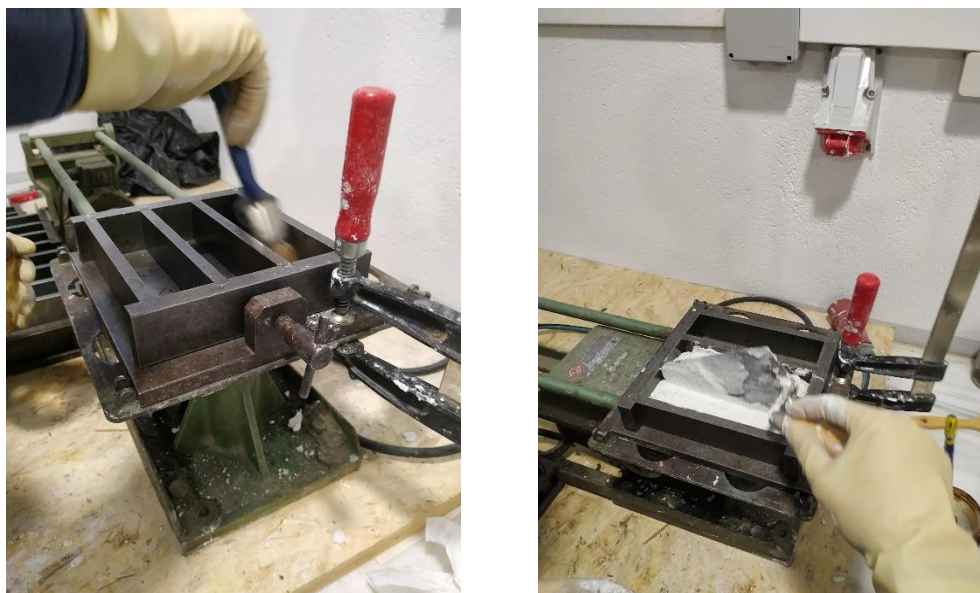


Figura 46. Preparación de un molde con desencofrante y posterior relleno con mortero

De acuerdo con la norma UNE-EN 1015-11:2000 (tabla 1), el molde se ha colocado en una cámara húmeda durante 2 días a temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ y humedad del $95\% \pm 5\%$. Una vez retirados los moldes, las probetas se conservan durante 5 días más con las mismas condiciones de temperatura y humedad. Pasados los 5 días, se conservan a la misma temperatura y a un $65\% \pm 5\%$ de humedad.



Figura 47. Probetas en film y aire después de desmoldar y espacio de curado

Las probetas han sido conservadas de tres formas diferentes. En la cámara húmeda se han introducido la mitad de las probetas envueltas en una película plástica con el objetivo de no permitir o al menos dificultar la carbonatación y la otra mitad en condiciones habituales. Un tercer lote de probetas se ha conservado en una cámara de carbonatación acelerada con CO_2 , en las mismas condiciones de humedad y temperatura que la cámara húmeda, pero con un 5% de gas CO_2 . La cámara de carbonatación acelerada utilizada ha sido una Cimacell 707 – EVO line de la marca MMM Group de 704 litros.



Figura 48. Cámara de carbonatación utilizada

3.2.3.2 Consistencia y humedad de control

En el presente proyecto se pretende obtener una consistencia plástica. Teniendo presente que la humedad recomendada por el fabricante del mortero debe ser del $23\% \pm 2\%$, se ha determinado que la consistencia requerida para obtener una humedad óptima debe ser de 165 ± 10 en valor de escurrimiento. Por tanto, el estudio del escurrimiento se ha realizado como un control para obtener una consistencia plástica en cada amasada, teniendo en cuenta las distintas proporciones de mortero, hidrotalcita y agua que correspondan en cada caso.

En las tablas 5 y 6, se recogen respectivamente los valores de escurrimiento definidos para diferentes tipos de morteros en función de la densidad aparente, así como con el tipo de consistencia de utilización (UNE-EN 1015-6:1999).

Tabla 5. Escurrimiento definido para cada tipo de mortero en función de la densidad aparente

Densidad aparente del mortero fresco (Kg/m ³)	Valor de escurrimiento (mm)
> 1200	175 ± 10
> 600 a ≤ 1200	160 ± 10
> 300 a ≤ 600	140 ± 10
≤ 300	120 ± 10

Tabla 6. Escurrimiento definido para cada consistencia de utilización

Consistencia de utilización	Valor de escurrimiento (mm)
Mortero seco	< 140
Mortero plástico	140 a 200
Mortero fluido	> 200

En cada amasada se realiza el ensayo de consistencia y humedad para verificar que todas las probetas sean iguales y que los resultados que se obtengan no tengan errores en la dosificación o procedimiento de amasada.

La **consistencia** es una medida de la fluidez y/o de humedad del mortero fresco y proporciona una medida de la deformabilidad cuando se somete a un determinado esfuerzo. La norma utilizada ha sido la UNE-EN 1015-3:2000. El valor del escurrimiento se determina midiendo el diámetro medio de una muestra de mortero fresco colocado, con ayuda de un molde, sobre el disco de una mesa de sacudidas, al que se ha sometido a un determinado número de sacudidas verticales, levantando la mesa de sacudidas y dejándola caer libremente desde una altura determinada.

El molde troncocónico es de acero inoxidable, de 60 mm ± 0,5 mm de altura, con un diámetro interior de 100 mm ± 0,5 mm en la base y de 70 mm ± 0,5 mm en la parte superior. La superficie interior y los bordes del molde están pulidos. El espesor del molde es mayor de 2 mm.

Antes de comenzar cada ensayo, se limpia el disco de la mesa de sacudidas, así como la superficie interior y los bordes del molde, con ayuda de un paño húmedo y dejando secar. El molde se coloca en el centro del disco de la mesa de sacudidas, introduciendo el mortero en dos capas y compactando cada capa con diez golpes de pistón, de tal forma que se puede llenar uniformemente. Antes de colocar el mortero, se agita suavemente la masa de mortero durante 5 a 10 segundos para evitar cualquier falso fraguado. Una vez llenado, se enrasa limpiando el exceso de mortero. Se limpia y seca la superficie libre del disco sin eliminar el agua que pudiera quedar alrededor del borde inferior del molde.



Figura 49. Relleno del molde troncocónico con mortero para realizar el ensayo de consistencia

Después de 15 segundos se levanta lentamente y de forma vertical el molde dejando la pasta de mortero fresco sobre el disco. Se realizan 15 sacudidas a la mesa con una frecuencia de una sacudida por segundo. Posteriormente se mide el diámetro dejado por el mortero extendido en dos direcciones perpendiculares entre sí. Los resultados se han anotado con una exactitud de 1 mm. Se han hecho dos repeticiones para este ensayo por cada amasada.

El resultado de la consistencia es el valor medio de las dos medidas. Cuando los valores individuales del escurrimiento de dos muestras difieren en más del 10%, se repite el ensayo utilizando otras dos muestras de mortero.



Figura 50. Imágenes tomadas durante el ensayo de consistencia

El ensayo de control de humedad se ha realizado después del ensayo de consistencia. Se ha recogido una porción de muestra de mortero fresco de unos 40 g. y se ha metido en estufa a 105 °C durante un mínimo de 24 horas y hasta masa constante, es decir, hasta que dos pesadas sucesivas medidas cada hora, no difieren más del 0,2% en masa.



Figura 51. Toma de muestra y medición de masa para la determinación de la humedad de control

3.2.3.3 Trabajabilidad

La norma utilizada en la determinación del periodo de trabajabilidad es la UNE-EN 1015-9:2000: *Determinación del periodo de trabajabilidad y del tiempo abierto del mortero fresco* (método de ensayo A, para morteros de albañilería de uso corriente).

El periodo de trabajabilidad de una muestra de mortero fresco, llevado inicialmente a un valor de escurrimiento definido, se determina midiendo el tiempo en minutos, a partir del cual alcanza un límite definido de rigidez o resistencia a la penetración de una sonda normalizada durante un ensayo definido.

Se utilizan para el ensayo, moldes rígidos y abiertos por su parte superior de 75 mm de diámetro interior y una altura de entre 50 mm y 100 mm. La sonda de penetración está compuesta de una varilla redonda de latón de unos 5 mm de diámetro y 65 mm de longitud cuya extremidad inferior tiene un diámetro de $6,175 \text{ mm} \pm 0,025 \text{ mm}$ y una longitud de $25 \text{ mm} \pm 0,25 \text{ mm}$. Entre las dos partes de la sonda de distintos diámetros se encuentra una arandela de latón de unos 20 mm de diámetro exterior. La sonda se mantiene verticalmente en todo momento permitiendo un descenso controlado a través de un sistema de palanca. La determinación de la trabajabilidad se hace hasta alcanzar una fuerza medida en una balanza sobre la que se sitúa el molde con mortero fresco.

Para realizar el ensayo, se procede a rellenar hasta enrasar con mortero dos moldes, con objeto de obtener una zona adecuada de la superficie para el número requerido de penetraciones de la sonda. Cada molde se ha llenado en 10 etapas y en cada una se golpea cuatro veces sobre la mesa de trabajo. La superficie se ha enrasado y limpiado de excedente de mortero. El molde se ha conservado en un ambiente a temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ y humedad del 95%. Se han ensayado 2 muestras.



Figura 52. Relleno de molde con mortero para el ensayo de trabajabilidad

El molde se coloca sobre la balanza, debajo de la sonda de penetración, de forma que la superficie de la muestra queda a unos 20 mm de dicha sonda. Se realiza una tara del molde con la muestra de mortero y se comienza a bajar lentamente la sonda con la ayuda de la palanca hasta que, una vez penetrada en la muestra, la arandela roza la superficie. El valor en kilogramos obtenido se divide entre 3 para expresar la resistencia a la penetración en N/mm^2 . El tiempo en minutos requerido para alcanzar una resistencia a la penetración de $0,5 \text{ N/mm}^2$ se determina por interpolación de los resultados obtenidos, inmediatamente por encima y por debajo de este valor. Teniendo en cuenta la conversión de kgf a newton y el diámetro de sonda, la resistencia a la penetración será de 1,5269 Kg.



Figura 53. Imágenes tomadas durante el ensayo de trabajabilidad

El periodo de trabajabilidad se ha determinado a partir del momento en el que se adicionó agua a los componentes secos. El tiempo se ha controlado cada 30 minutos o 1 hora al principio del ensayo, y unos 30 minutos antes de llegar a la resistencia de penetración aproximada se ha realizado un control cada 15, 10 o 5 minutos según cercanía al valor de resistencia límite. El valor medio de las dos muestras es el periodo de trabajabilidad del mortero.

3.2.3.4 Resistencia a flexión y compresión

Los ensayos de resistencia a flexión y compresión se han realizado con la misma máquina, utilizando en cada caso dos programas de ensayo con dos sistemas de aplicación de carga específicos, de acuerdo con la norma UNE-EN 1015-11:2000.

La resistencia a flexión del mortero se ha determinado aplicando una carga en tres puntos de los prismas de mortero endurecido. La resistencia a compresión se ha determinado en cada una de las dos mitades resultantes del ensayo de resistencia a flexión.

La determinación de la resistencia a flexión se ha realizado con una máquina de ensayo capaz de aplicar una carga de entre 10 N/s y 50 N/s sin aceleraciones bruscas y velocidad uniforme. La máquina utilizada cumple las exigencias de la tabla 2 de la norma mencionada.

El soporte de probetas para flexión está provisto de dos rodillos de apoyo en acero, con una longitud comprendida entre 45 mm y 50 mm y un diámetro de 10 mm \pm 5 mm, con un espaciado entre sí de 100 mm \pm 0,5 mm. Un tercer rodillo, que será el que aplique la carga, de la misma longitud y diámetro, está situado en el centro entre los dos rodillos de apoyo. Antes de colocar la probeta, se han limpiado los apoyos para eliminar partículas de otros ensayos. La probeta se sitúa de tal forma que una de las caras que ha estado en contacto con las paredes del molde se encuentre sobre los rodillos de apoyo.

La carga máxima aplicada en el momento de la rotura se registra en N. La resistencia a flexión en N/mm² viene definida por la ecuación:

$$f = 1,5 \frac{Fl}{bd^2} \quad (27)$$

F es la carga máxima aplicada a la probeta en newtons, l es la distancia entre los ejes de los rodillos de apoyo en milímetros, b y d son el ancho y grosor de la probeta respectivamente en milímetros.

El valor de la flexión es la media de las medidas de cada repetición en las probetas con las mismas condiciones de conservación y amasado.

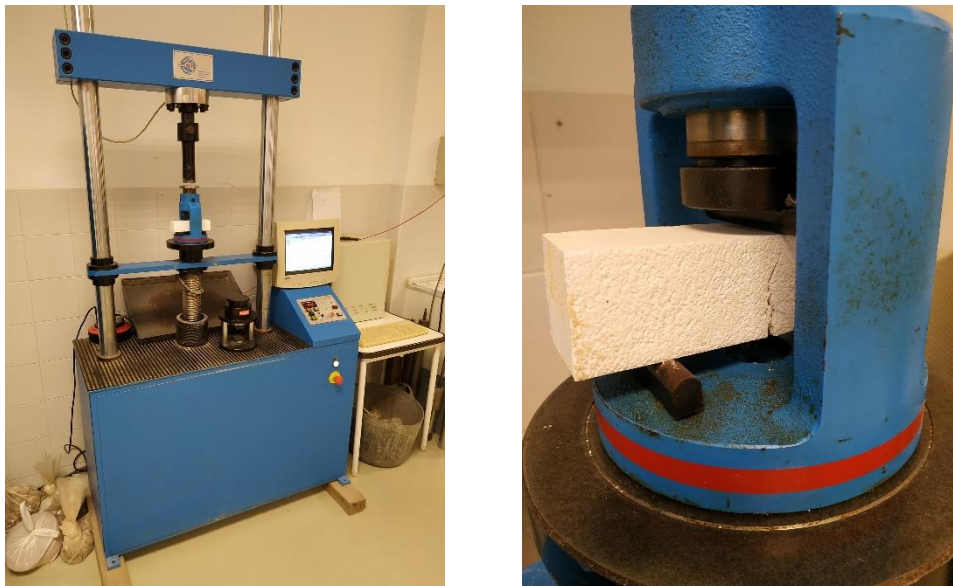


Figura 54. Equipo utilizado en la determinación de la resistencia del mortero con soporte para flexión

Para la resistencia a compresión se ha utilizado la misma máquina con un programa que permite la aplicación de una carga a un ritmo de 50 N/s y 500 N/s sin aceleraciones.

El adaptador de las probetas para el ensayo de compresión cumple con lo indicado en la Norma UNE-EN ISO

6507-1:2018. Los platos de aplicación de carga tienen 40 mm de longitud, 40 mm de ancho y 10 mm de espesor. El ensayo de compresión se ha realizado después del ensayo a flexión utilizando las dos mitades generadas. Por cada ensayo a flexión se tienen dos ensayos a compresión. Antes de realizar el ensayo se han limpiado las caras de los platos de aplicación de carga.

La probeta se coloca de tal manera que se forma un cubo de material sólido entre los platos superior e inferior. Se observa que la carga va a ser repartida en toda la superficie de contacto. La resistencia es calculada dividiendo la carga máxima soportada entre su sección transversal.

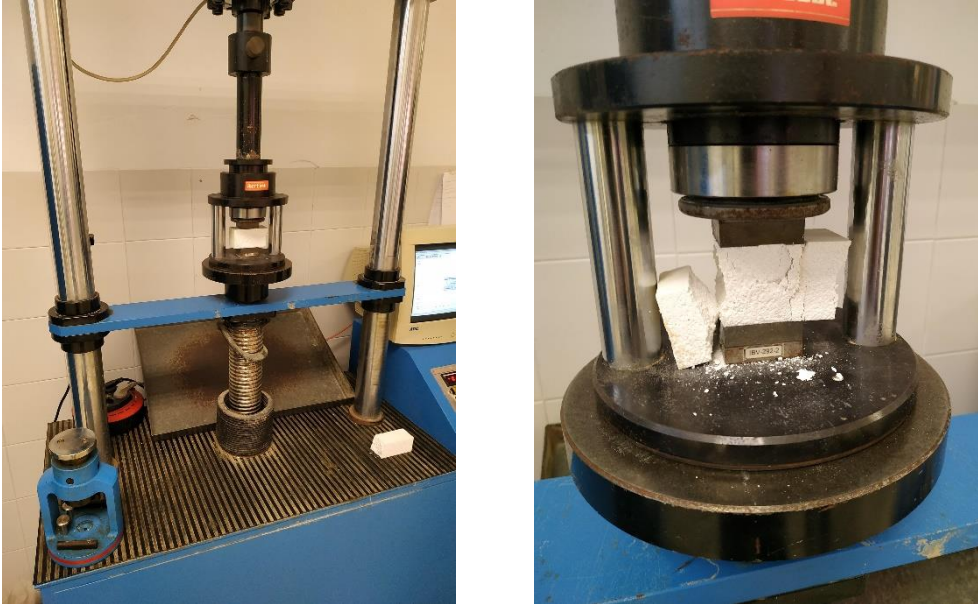


Figura 55. Equipo utilizado en la determinación de la resistencia del mortero con soporte para compresión

3.2.3.5 Humedad

La humedad de las probetas a 28 días se ha realizado siguiendo la norma UNE-EN-1015-10:2000 *Determinación de la densidad aparente en seco del mortero endurecido*, ya que no existe una normativa específica para esta medición. Es importante decir que, como no existe norma, los resultados de este ensayo están sujetos a una interpretación más abierta, aunque es posible obtener datos que nos permitan comprender el comportamiento del mortero para los diferentes tipos de conservación y pérdida o ganancia de agua por evaporación, carbonatación o fraguado propio del cemento.

Para realizar el ensayo se procedió a pesar e introducir en estufa a 105 °C durante 24 horas la zona intermedia de la probeta que ha sido sometida al ensayo de compresión, de tal manera que obtenemos una medida para cada repetición, correspondiente a las dos mitades de cada probeta. La humedad se calcula después de obtener una masa constante en pesadas sucesivas cada hora, de tal forma que cada medida no difiera en más del 0,2% en masa.



Figura 56. Restos de mortero después del ensayo a compresión y su uso en la determinación de la humedad

3.2.3.6 Densidad aparente seca

La norma utilizada en este ensayo ha sido la UNE-EN 1015-10: *Determinación de la densidad aparente en seco del mortero endurecido*. Este ensayo se ha realizado junto con el de porosidad abierta a una probeta con edad de 28 días.

La densidad aparente en seco de una probeta de mortero endurecido se determina dividiendo su masa en estado seco en estufa entre el volumen que ocupa.

El procedimiento de ensayo ha sido el siguiente: se ha secado la probeta en estufa a una temperatura de 105 °C (105 °C ± 5 °C en normativa) hasta alcanzar una masa constante (alrededor de 24 horas). Se ha pesado la probeta después de dejar enfriar hasta 20 °C, anotando una masa $m_{s,sec}$. Se ha sumergido, seguidamente, la probeta en agua a unos 20 °C (20 °C ± 2 °C en normativa) hasta que se ha alcanzado una masa constante (alrededor de 24 horas); el peso se ha realizado eliminando el exceso de agua con un paño húmedo, siendo este $m_{s,sat}$. El volumen de la probeta se determina por pesada hidrostática, para ello se ha vuelto a sumergir en agua dejando suspendida la probeta del estribo de la balanza hidrostática. Una vez que la pesada ha alcanzado el equilibrio y se han eliminado las burbujas de las caras de la probeta se ha anotado la masa $m_{s,i}$, que es la masa aparente de la probeta saturada sumergida en agua.

El volumen es el siguiente:

$$V_s = \frac{m_{s,sat} - m_{s,i}}{\rho_w} \quad (28)$$

La **densidad aparente en seco** se ha calculado dividiendo la masa de la probeta secada en estufa ($m_{s,sec}$) entre el volumen de la probeta V_s . El valor final de la densidad es la media de las dos repeticiones que se ha hecho para cada caso (en función del porcentaje de hidrotalcita y de la forma de conservación).



Figura 57. Estufa de secado a 110 °C y medición de masa en el ensayo de densidad aparente seca

3.2.3.7 Porosidad abierta

Se ha utilizado la norma UNE-EN 83980:2014 para determinar la absorción de agua, la densidad y la porosidad accesible al agua en las probetas de mortero endurecido a 28 días. Aunque esta norma está elaborada para ser usada con hormigones. Este ensayo se ha realizado junto con el de densidad aparente seca, ya que comparten procedimientos.

La probeta se seca en estufa a unos 105 °C hasta alcanzar masa constante (alrededor de 24 horas), dejando enfriar previamente; la masa obtenida es m_1 . Posteriormente se sumerge en agua a unos 20 °C hasta alcanzar masa constante (diferencia de peso entre medidas consecutivas menor del 0,5%). Antes de cada pesada se ha eliminado el agua sobrante con un paño húmedo; la masa obtenida es m_2 . El método de ensayo para el segundo cálculo de masa después de inmersión ha sido el de vacío; la probeta se ha colocado en un recipiente de vacío, reduciendo gradualmente la presión hasta aproximadamente 15 mm Hg y manteniendo durante 2 horas para eliminar el aire de los poros abiertos de la probeta. Seguidamente se ha introducido agua destilada hasta cubrir por completo la probeta, manteniendo las condiciones de vacío y, una vez hecho esto, se ha restaurado la presión atmosférica, dejando la probeta otras 24 horas sumergida. Finalmente se ha pesado de la misma forma que para m_2 , anotando la masa m_3 . Por último, se ha colocado la probeta en la balanza hidrostática (previa tara del estribo y cesta donde se sitúa), sumergiéndola completamente; una vez que la pesada ha alcanzado el equilibrio se ha determinado el peso m_4 .

La formulación para determinar las absorciones, densidades y porosidad son las siguientes:

$$\text{Absorción después de inmersión, \%} = \left[\frac{m_2 - m_1}{m_1} \right] \cdot 100 \quad (29)$$

$$\text{Absorción después de inmersión y vacío, \%} = \left[\frac{m_3 - m_1}{m_1} \right] \cdot 100 \quad (30)$$

$$\text{Densidad en seco, } \rho_{seca} = \left[\frac{m_1}{m_3 - m_4} \right] \cdot \rho_{agua} \quad (31)$$

$$\text{Densidad aparente, } \rho_{ap} = \left[\frac{m_1}{m_1 - m_4} \right] \cdot \rho_{agua} \quad (32)$$

$$\text{Porosidad accesible al agua, \%} = \left[\frac{\rho_{ap} - \rho_{seca}}{\rho_{ap}} \right] \cdot 100 = \left[\frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_4} \right] \cdot 100 \quad (33)$$

El valor final de la porosidad accesible al agua es la media de las dos repeticiones que se ha hecho para cada caso (en función del porcentaje de hidrotalcita y de la forma de conservación).



Figura 58. Inmersión de las probetas en agua y equipo de vacío para la determinación de la porosidad

3.2.3.8 Difracción de rayos X y análisis termogravimétrico (Cálculo de adsorción de CO₂)

Se ha realizado un ensayo de difracción de Rayos X y un análisis termogravimétrico en los morteros con edad de 28 días para distinguir, en primer lugar, los procesos químicos de hidratación y fraguado que se producen y determinar la captura de CO₂ asociada a estos procesos.

Los métodos de trabajo para estos ensayos son los mismos que para el caso de las muestras de hidrotalcita, pero utilizando porciones de las probetas ensayadas a compresión a 28 días. Se han escogido dos partes de cada probeta, una de cada mitad ensayada a compresión, de tal manera que una parte corresponda a la zona central de la muestra y otra a la zona exterior donde la carbonatación debiera haber sido algo mayor. De esta manera se obtiene una representación de la probeta lo mas precisa posible. Estas porciones previamente se han molido y se han preservado sin aire hasta los respectivos ensayos de Rayos X y ATG.

4 RESULTADOS

4.1. Caracterización de materiales adsorbentes

4.1.1 Difracción de Rayos X

Los difractogramas de rayos X (figura 59) de las hidrotalcita estudiadas (comercial y sintetizada en laboratorio), presentan una serie de picos que se corresponden a los espaciados (00l), típicos de un compuesto laminar. Por otra parte, para las hidrotalcitas calcinadas (C1 500 y C2 500), se observan dos picos ($d=2.08-2.09\text{\AA}$ y $d=1.46-1.47\text{\AA}$) que ponen de manifiesto el colapso de la estructura laminar y la formación de una fase de MgO (Periclusa) [45-0946] (JCPDS, 2003). Estos resultados están de acuerdo con el obtenido por diversos autores [111], [112], [113], [114].

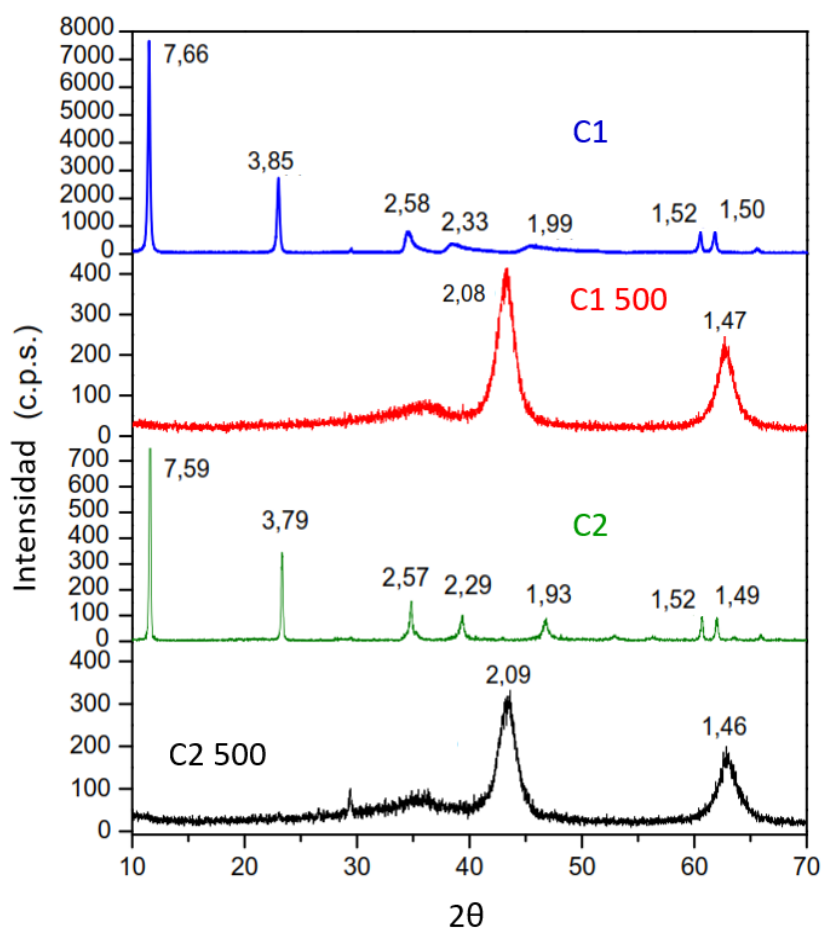


Figura 59. Resultados de difracción de Rayos X en C1, C1 500, C2 y C2 500

4.1.2 Análisis termogravimétrico (ATG-ATD)

El análisis térmico mediante ATG y ATD de la hidrotalcita comercial y sintetizada se muestra en la figura 60 y 61. Se observa una pérdida de masa total prácticamente igual para ambas e hidrotalcitas, siendo de un 44,91% para C1 y de un 44,95% para C2. El agua de humedad se pierde hasta los 110 °C, siendo un 2,08% para la C1 y un 0,85% para la C2. En ambos casos es posible dividir la curva termogravimétrica en 3 etapas: la primera de ellas desde los 110 °C hasta unos 260 °C en el caso de la C1 y 270 °C en el caso de la C2, con una pérdida total de peso del 13,48% y 12,60%, para C1 y C2 respectivamente, siendo esta la pérdida de agua de hidratación ($4\text{H}_2\text{O}$) de la estructura de la hidrotalcita, [115], [116]. La segunda etapa ocurre entre 260 °C - 580 °C y 270 °C - 540 °C para C1 y C2, respectivamente, donde se produce la deshidroxilación del sólido y la pérdida del anión carbonato de la interlámina en forma de CO_2 , para C1 un total de 27,76% y para C2 un 29,17%. El punto de deshidroxilación se puede utilizar como un indicador de la estabilidad térmica de la hidrotalcita, donde un retraso en la deshidroxilación (temperatura más alta) indica mayor estabilidad térmica [117]. La tercera etapa ocurre entre 580 °C - 1000 °C o 540 °C - 1000 °C, donde se pierde un total de 1,57% y 2,31% para C1 y C2 respectivamente. Está pérdida es debida a la pérdida de grupos OH^- residuales que se deben al colapso de la estructura de la hidrotalcita.

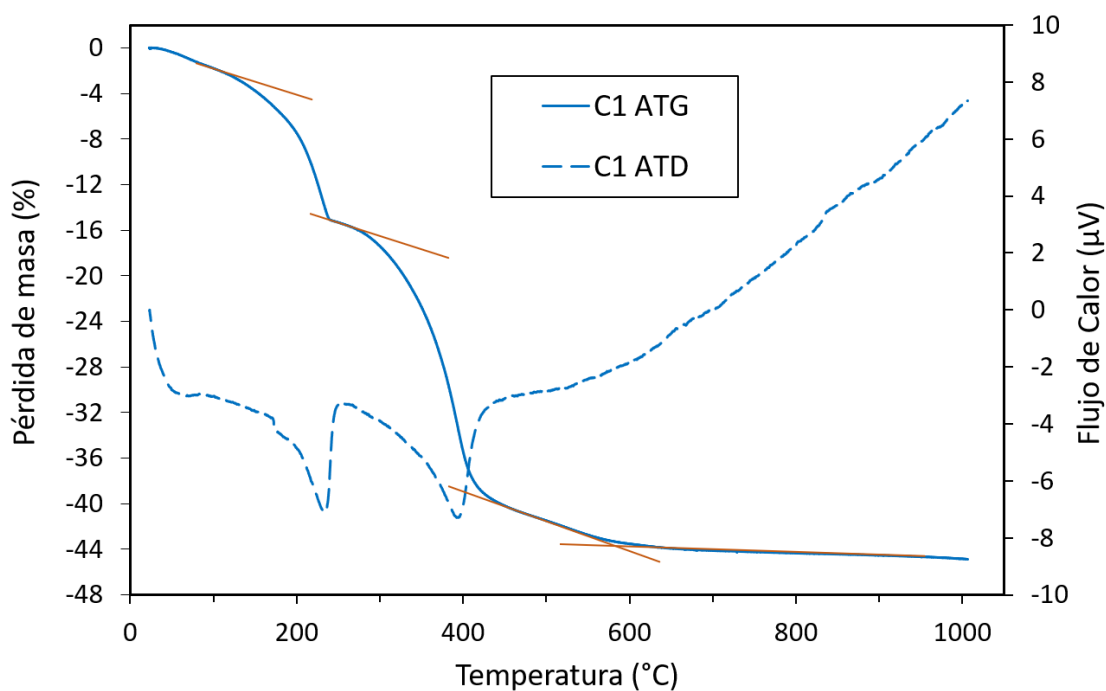


Figura 60. Resultados del análisis termogravimétrico ATG y ATD para C1

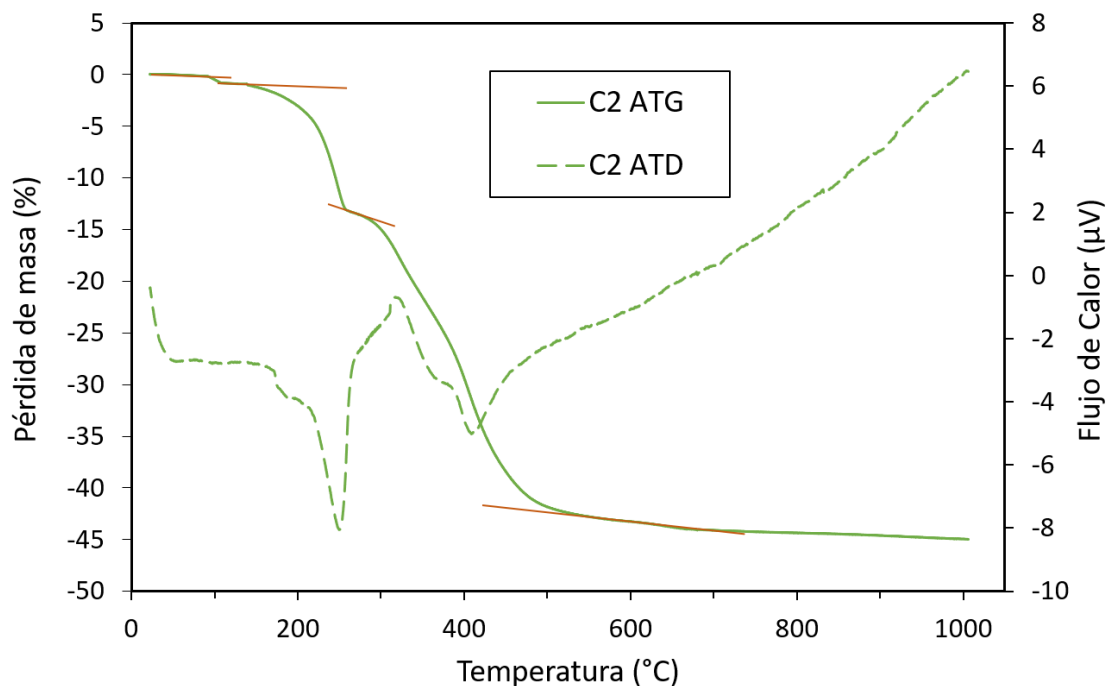


Figura 61. Resultados del análisis termogravimétrico ATG y ATD para C2

4.1.3 Isotermas de adsorción de nitrógeno

Las figuras 62 y 63 muestran las isotermas de adsorción de nitrógeno (N_2) para las hidrotalcitas C1 y C2 (figura 62), tanto en su forma calcinada como no calcinada (figura 63).

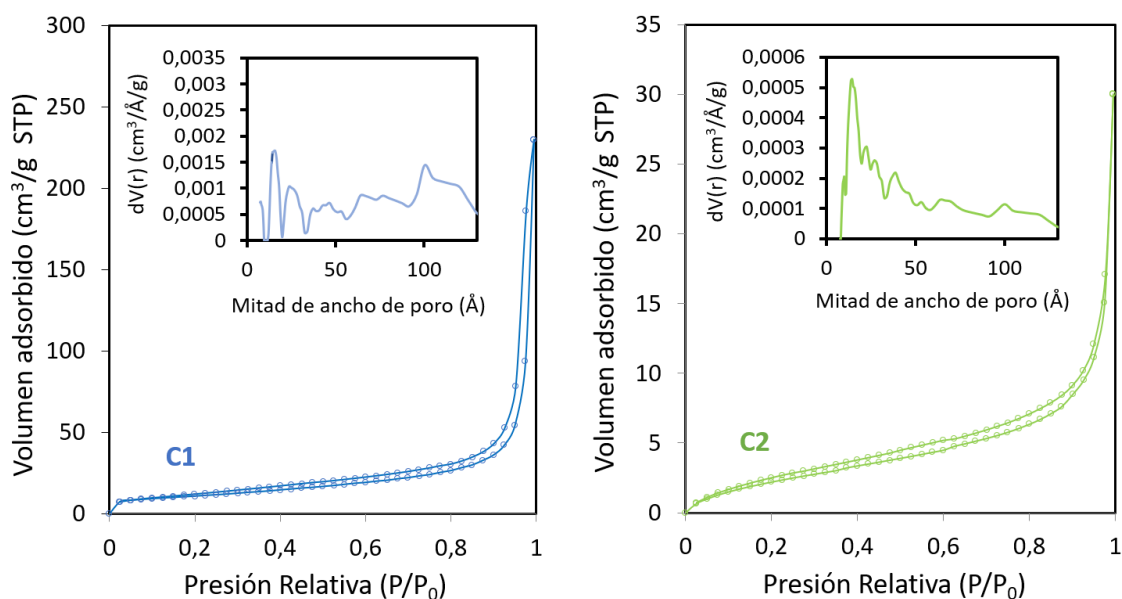


Figura 62. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las muestras sin calcinar

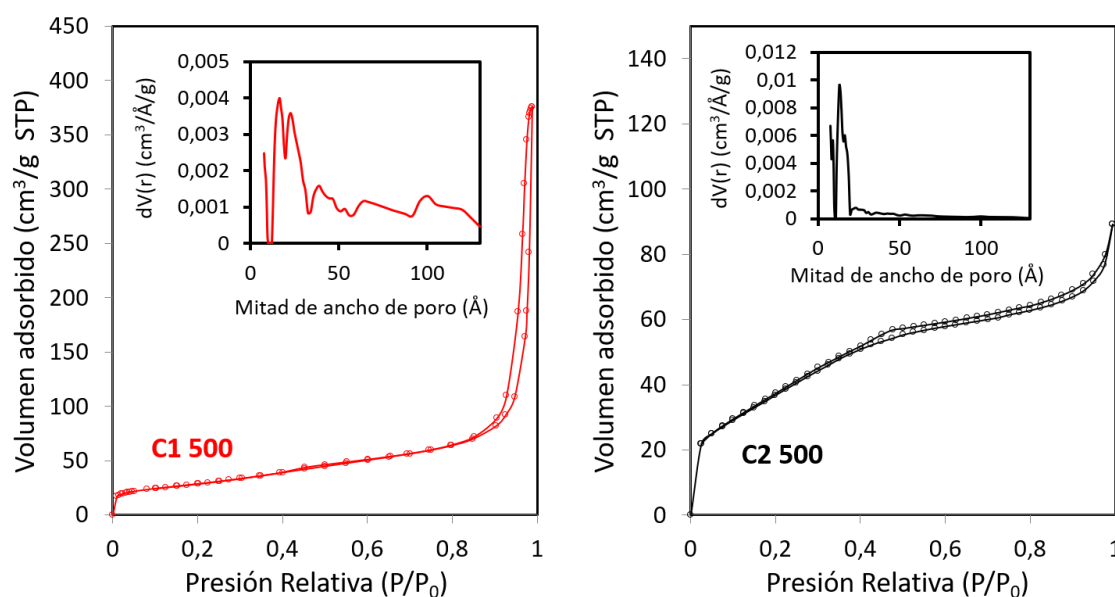


Figura 63. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las muestras calcinadas

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC para isothermas de adsorción, se observa que en las muestras C1 y C1 500 la curva se ajusta a una isoterma de tipo IV, característica de los sólidos mesoporos, que está de acuerdo con la distribución de tamaño de poro calculado por el método DFT (picos destacables en 32 Å y 48 Å de diámetro de poro para la hidrotalcita sintetizada natural, y picos de 35 Å y 46 Å para la hidrotalcita calcinada) (figura 64). El tipo de histéresis encontrado para estas muestras sintetizadas en laboratorio es H3, que es característico de agregados de partículas similares a placas que dan lugar a poros con forma de hendidura. Este mismo resultado fue encontrado por Kannan [118] y Ramírez-Moreno [114]. Para la hidrotalcita comercial natural (C2), la isoterma es de tipo IV, ya que se encuentran principalmente mesoporos pequeños (28 Å) y la capacidad de adsorción es muy pequeña, obteniéndose los peores valores de volumen de poro de las 4 muestras. El tipo de histéresis encontrado para C2 es H4, que es característico de agregados de partículas similares a placas que dan lugar a poros estrechos con forma de hendidura. Para la hidrotalcita comercial calcinada (C2 500), tenemos una isoterma tipo I con algunos rasgos de tipo IV, típica de los sólidos microporosos con mesoporos pequeños, lo que está de acuerdo con el tamaño de poro calculado por el método DFT (16 Å y 28 Å). Las isothermas muestran para todas las muestras una mesoporosidad cercana a microporos, por lo que se ha estudiado el volumen de microporos y la superficie de microporos. Se aplicó el método DFT que es adecuado para estudiar poros pequeños. A partir de las isothermas anteriores, y con el método DFT, fueron calculados el volumen de poro, el diámetro de poro medio, el volumen de microporos, la superficie de microporos y superficie específica BET, los cuales son mostrados en la tabla 7. Se pone de manifiesto que la calcinación da lugar a una disminución del diámetro de poro, pues se abren nuevos microporos que bajan la media de esta medida. Se observa un incremento de la superficie específica cuando se calcinan las muestras, sobre todo en la hidrotalcita comercial, sin embargo, el volumen de poro es mayor en la hidrotalcita sintetizada calcinada (C1 500) que en la muestra calcinada comercial (C2 500), lo que da lugar a que sea la que más potencial de adsorción tiene, tal y como se observa en las isothermas de N₂ (figuras 62 y 63) y CO₂ (figuras 70 y 71). Los parámetros de la estructura porosa de C1 500 están de acuerdo con los valores encontrados en Xuancan et al. [119]. Por otro lado, el volumen de poro y superficie de la muestra C2 es acorde a la baja porosidad descrita por la isoterma de N₂. El mayor diámetro de poro y de volumen de poro de la muestra C1, es acorde a su mayor porosidad, aunque inferior en todo caso a las muestras calcinadas, como es razonable teniendo en cuenta su menor superficie.

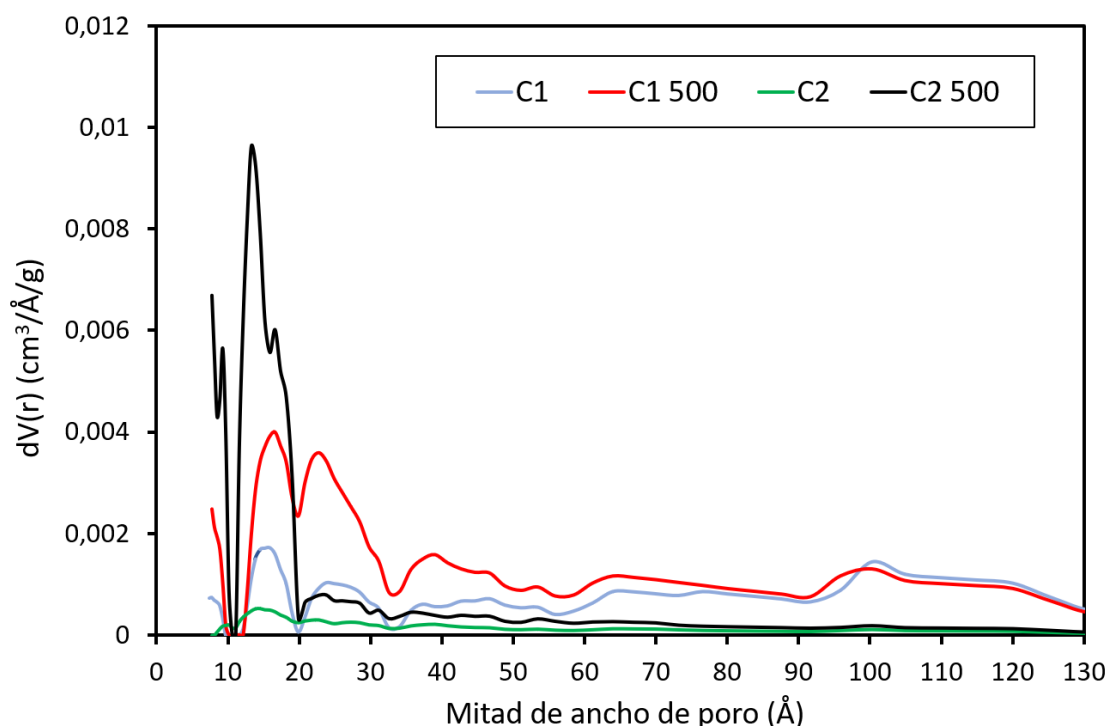


Figura 64. Distribución de la porosidad en las muestras C1, C1 500, C2 y C2 500

Tabla 7. Resultados de porosidad de las hidrotalcitas C1, C1 500, C2 y C2 500

Hidrotalcita	S_{bet} (m ² /g)	S_{micp} ^a (m ² /g)	V_{micp} ^b (cm ³ /g)	V_p ^c (cm ³ /g)	D_p ^d (nm)
C1	36,4	6,9	0,00	0,19	3,60
C1 500	104,2	26,6	0,01	0,26	3,32
C2	10,1	0,3	0,00	0,02	2,90
C2 500	146,5	49,3	0,03	0,11	2,64

^a Micropore Surface area, calculado por el método DFT

^b Micropore volume, calculado por el método DFT

^c Single-point pore volume, calculado por el método DFT

^d Diameter pore average size, calculado por el método DFT

4.1.4 Tamaño de partícula

Observando los resultados obtenidos en las curvas de distribución de tamaño de partícula mediante difracción láser (figura 65), se puede apreciar que las hidrotalcitas sintetizadas (C1 y C1 500), tienen los mayores tamaños. Es muy poco probable tener tamaños de partícula tan grandes (1-100 μ m) en este tipo de muestras, por lo que una interpretación a la ligera podría resultar en un error de interpretación de los resultados. Estos resultados se deben a la formación de aglomerados de partículas; aunque las muestras fueron sometidas antes del ensayo a un baño ultrasónico durante 10 minutos, como se indicó en el punto de métodos, no fue posible disgregar las partículas para obtener un tamaño real. Son varios los autores los que hacen referencia a esta formación de aglomerados de partículas en las hidrotalcitas sintetizadas por el método de coprecipitación de MgAl-CO₃ [118]-[120]. Estos agregados se forman por fuertes interacciones

“plaquetarias” lado-superficie, también llamada morfología “rosa del desierto” o “rosa de arena”. Este tipo de morfología es inducida por las altas concentraciones de la base, para asegurar al menos un pH de 9 en toda la precipitación. Estos aglomerados, son muy resistentes a la disgregación incluso con tratamientos de ultrasonidos [121].

En la figura 65 se observa que la hidrotalcita comercial tiene un alto contenido de partículas alrededor de 0,3 μm y 0,5 μm y la hidrotalcita sintetizada forma aglomerados de partículas de 7 μm en su estado natural y de 15 μm calcinada.

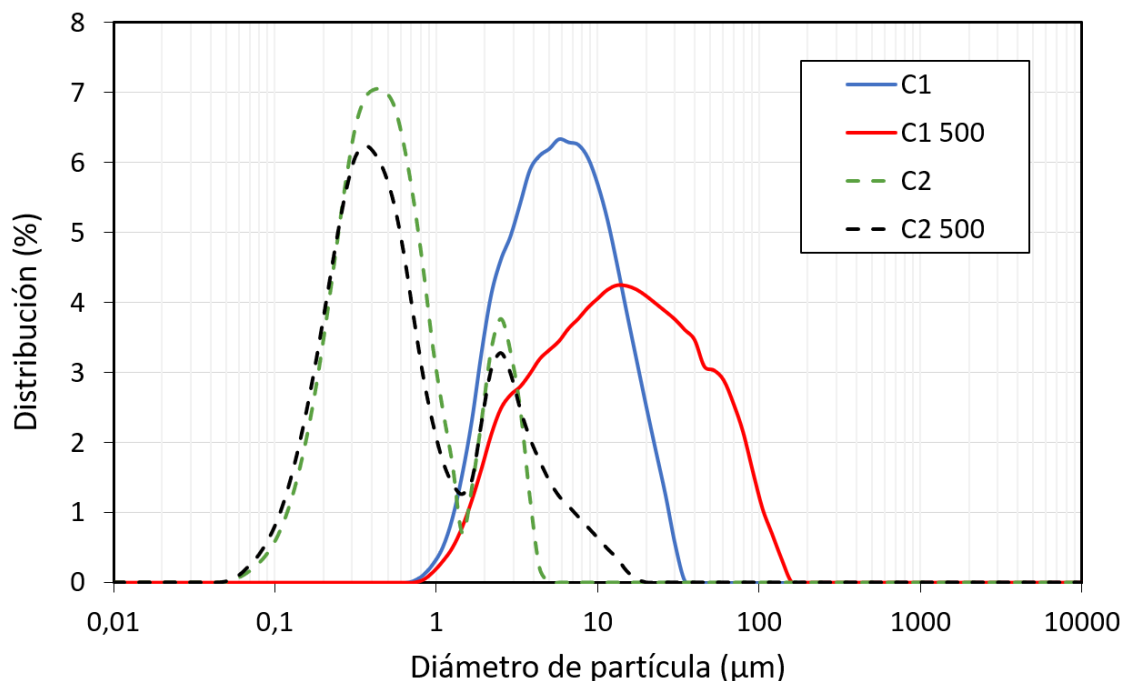


Figura 65. Distribución de tamaño de partícula en las muestras C1, C1 500, C2 y C2 500

4.1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes TEM (figuras 66 y 67), muestran que las partículas de la hidrotalcita C1 y C1 500 sin aglomerar (figura 66) son menores que la hidrotalcita C2 y C2 500 (figura 67). Además, en las muestras calcinadas, se observa la formación de pequeños agujeros (poros). La formación de estos pequeños agujeros, puede ser atribuida a la deshidratación de agua entre capas, a la deshidroxilación de los grupos OH^- y a la eliminación del carbonato de la interlámina, tal y como ha sido observado por Kou et al. [122]. Esta estructura porosa permite la exposición a la superficie de más sitios activos, facilitando la adsorción de CO_2 y la reconstrucción de la hidrotalcita, como consecuencia de su efecto memoria [123]. La morfología de la hidrotalcita sintetizada, tanto calcinada (C1 500) como no (C1), tiene forma de partículas planas de hábito hexagonal. La hidrotalcita comercial (C2 y C2 500) también tiene hábito hexagonal con contornos más suaves que para C1 y C1 500, estando de acuerdo con los resultados obtenidos por Mekdad et al [124].

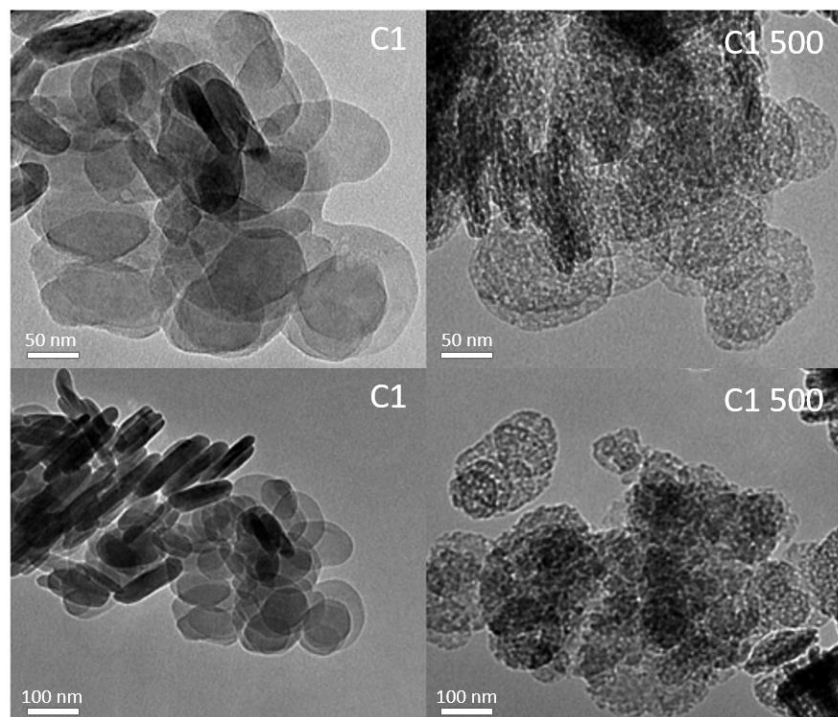


Figura 66. Imagen de TEM para la muestra C1 y C1 500

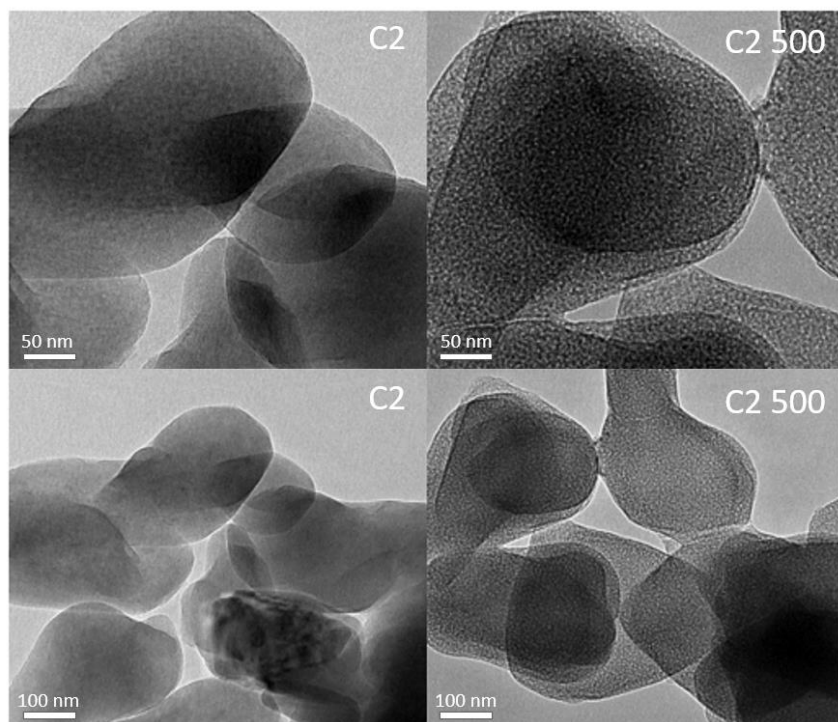


Figura 67. Imagen de TEM para la muestra C2 y C2 500

4.1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes de microscopio de barrido están de acuerdo con lo comentado en el punto de tamaño de partícula, de tal manera que se pueden observar imágenes SEM a baja magnificación donde aparecen aglomerados de partículas que explican el fenómeno ocurrido en el equipo de difracción láser (figuras 68 y 69). En figura 68 se observan aglomeraciones de tamaño entre $1\ \mu\text{m}$ y $20\ \mu\text{m}$, tal como se ha comentado en figura 65.

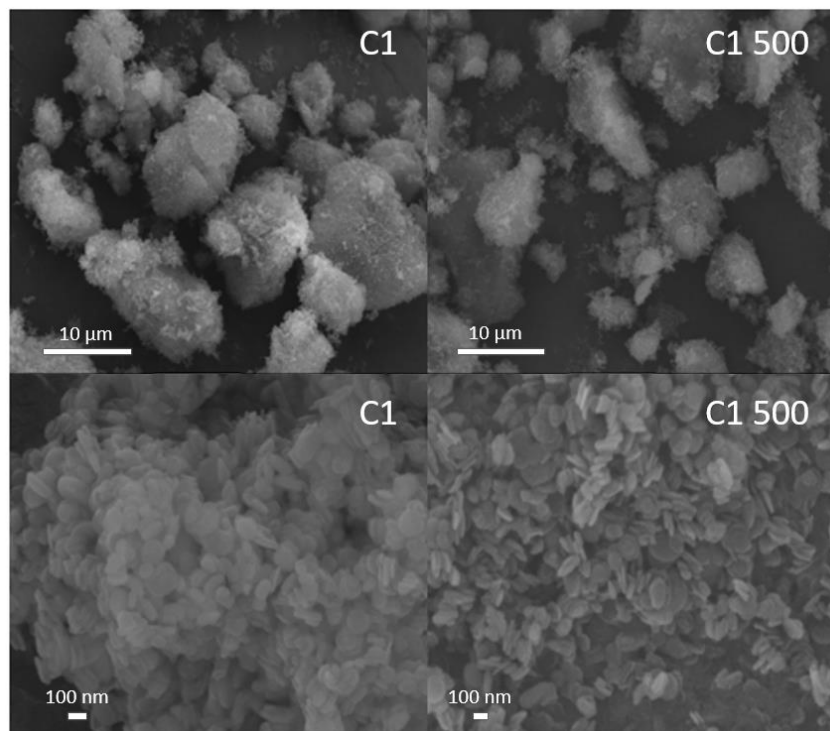


Figura 68. Imagen de SEM para la muestra C1 y C1 500

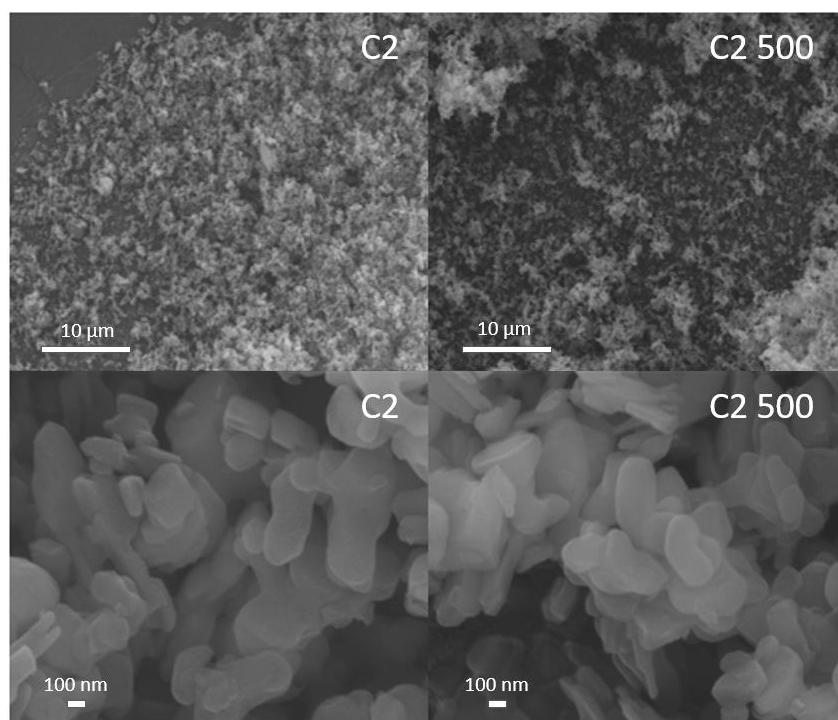


Figura 69. Imagen de SEM para la muestra C2 y C2 500

4.2. Estudio de adsorción de CO₂ de los materiales adsorbentes

Las figuras 70 y 71 presentan los resultados de las isothermas de CO₂ tipo PCT realizadas a las hidrotalcitas sintetizada y comercial, en su forma calcinada y no calcinada, para las temperaturas de 0 °C, 20 °C y 35 °C, y hasta presiones de 35 bares. De acuerdo con la clasificación de Giles [93], todas las isothermas de adsorción de CO₂ en su etapa inicial se corresponden a isothermas tipo L2, en las que existe una gran afinidad entre el adsorbato y el adsorbente a bajas concentraciones, la cual va disminuyendo a medida que aumenta la concentración. Estas isothermas se caracterizan por una disminución de la pendiente a medida que se incrementa la concentración de adsorbato, debido a una disminución de los sitios de adsorción. En el caso de la isoterma de la muestra C1 500 a 0°C, sería una isoterma de tipo L3.

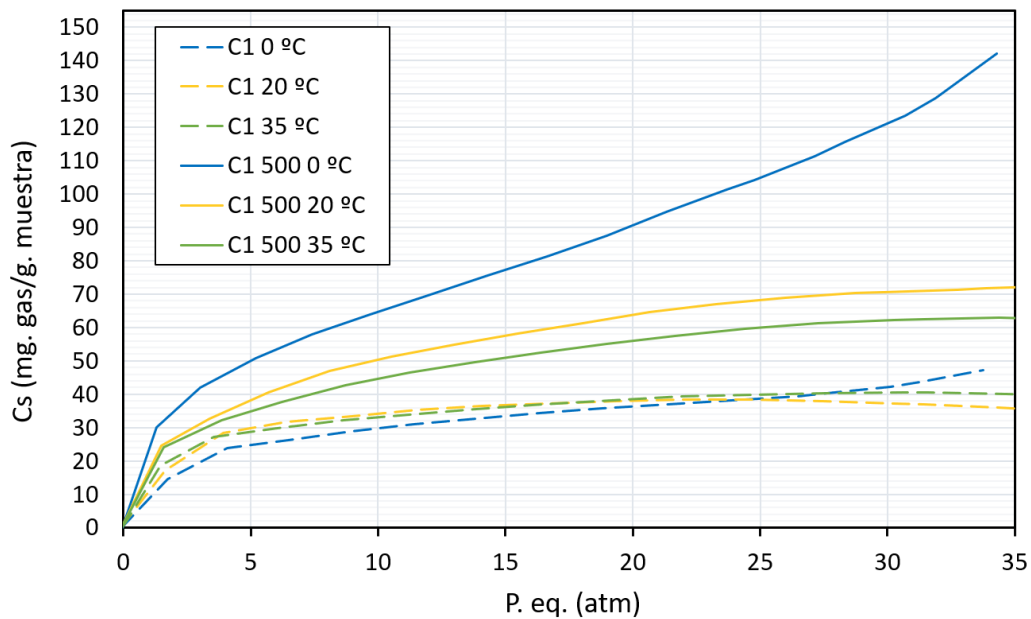


Figura 70. Isothermas de adsorción de CO₂ para C1 y C1 500 a 0 °C, 20 °C y 30 °C

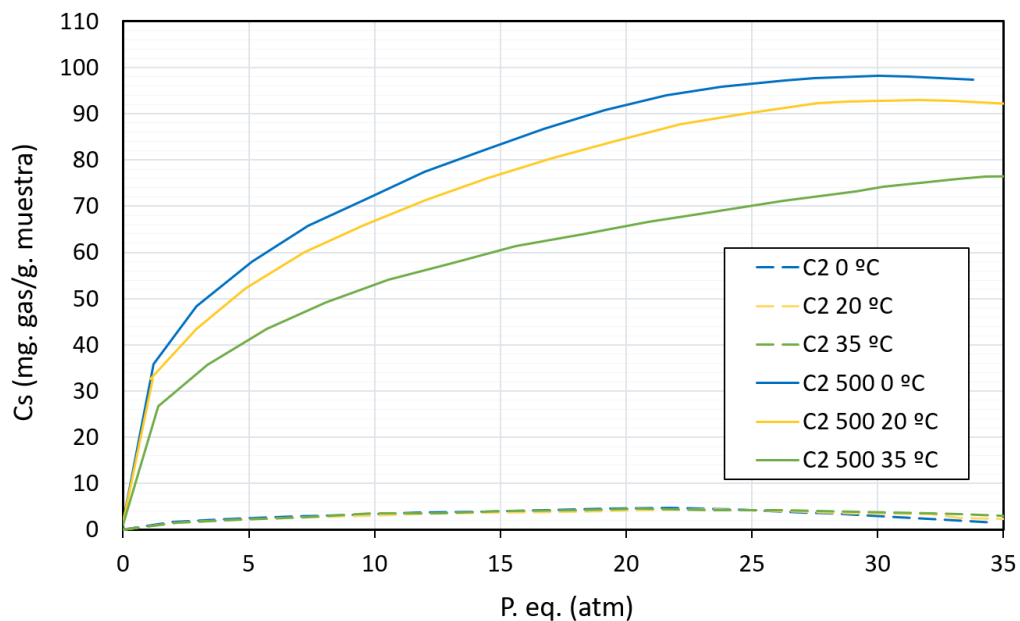


Figura 71. Isothermas de adsorción de CO₂ para C2 y C2 500 a 0 °C, 20 °C y 30 °C

La mayor capacidad de captura de dióxido de carbono se produce a la temperatura de 0 °C, tanto para la hidrotalcita C1 500 (142,02 mg/g) como para C2 500 (98,16 mg/g). Los resultados de adsorción con N₂ ya indicaban una adsorción mayor para las muestras calcinadas. Aunque la superficie BET de la hidrotalcita comercial calcinada C2 500 es mayor que la de la hidrotalcita sintetizada C1 500 (146,54 m²/g y 104,15 m²/g, respectivamente), su capacidad de adsorción es menor debido a que el volumen de poro (Vp) es mayor en la hidrotalcita sintetizada C1 500 que en la comercial C2 500 (tabla 7), estando este resultado de acuerdo con lo afirmado por Yong et al [125], que identificaba el volumen de poro como uno de los principales factores de los que depende la adsorción de CO₂ en la hidrotalcitas, entre otros factores influyentes como el espaciado entre láminas y la densidad de carga de la lámina de los compuestos tipo hidrotalcita. En este mismo sentido Wang et al [126], observaron una mayor adsorción de CO₂ en muestras con menor superficie BET, 165 m²/g frente a 190 m²/g, debido al menor ratio Mg/Al de las muestras de mayor superficie, lo que suponía pocos sitios Mg-O para la adsorción de CO₂.

La capacidad de adsorción de las hidrotalcitas en su forma no calcinada es, aproximadamente, la misma para todas las temperaturas de ensayo. Como era razonable después del estudio de las isothermas de adsorción de N₂ la muestra C2 (tabla 7) es la que tiene la menor capacidad de adsorción de CO₂. En todas las isothermas se alcanza un plateau horizontal, lo cual indica la formación de la monocapa, excepto en C1 500 donde se forma multicapa, que es debida a un mayor volumen de poro y un alto porcentaje de mesoporos pequeños, lo que propicia esa formación de multicapa y un aumento de la capacidad de adsorción, de ahí su clasificación como L3. El hecho de que las hidrotalcitas calcinadas (C1 500 y C2 500) tengan una mayor capacidad de adsorción puede explicarse por el aumento del volumen de poro y de superficies BET que favorecen la aparición de sitios activos, como puede observarse en la microscopia de transmisión (figuras 66 y 67).

La figura 72 indica la capacidad de adsorción máxima de cada una de las hidrotalcitas estudiadas para las diferentes temperaturas de ensayo. Se observa que, para un aumento de temperatura, la capacidad de adsorción disminuye, tal y como le ocurre a Ramírez-Moreno et al [114] para un rango de temperaturas de entre 30 °C y 300 °C. Aunque se aprecia una mayor capacidad de captura de la muestra C1 500 0°C, la estabilidad térmica, es decir, la variación de capacidad de adsorción en función de la temperatura es mayor en la hidrotalcita C2 y por tanto su capacidad de adsorción se mantiene de forma más constante en C2 500 [117]. Así, aunque a 0 °C, la adsorción de C1 500 era mayor, a 20 °C y 35 °C la de C2 500 la supera. La mayor adsorción a temperaturas superiores a 13 °C hasta 35 °C podría indicar un mejor funcionamiento como aditivo en morteros.

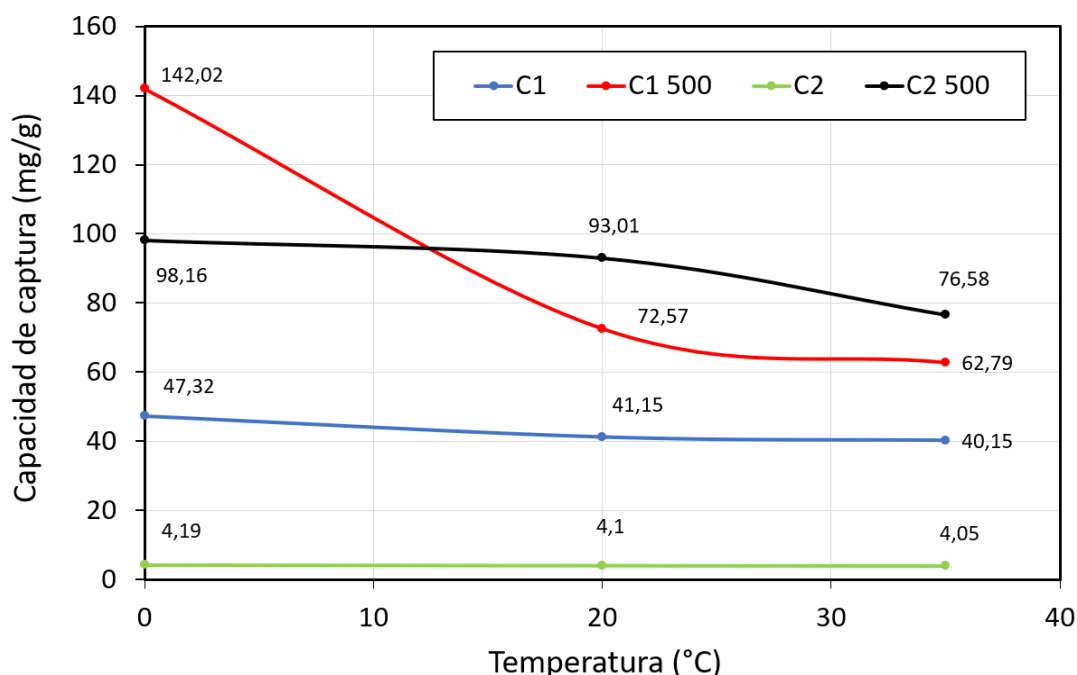


Figura 72. Cantidad máxima adsorbida por C1, C1 500, C2 y C2 500 en función de la temperatura

Se han realizado, pues, ensayos cinéticos en la muestra de hidrotalcita comercial calcinada (C2 500) a 20 °C, que ha sido la escogida para introducir en el mortero. Su elección se debe a su buena capacidad de adsorción a todas las temperaturas. La elección de realizar el ensayo a 20 °C se debe a varios factores: se obtiene una buena adsorción antes de empezar a decrecer por efecto de la temperatura, la temperatura media en la tierra es de unos 20 °C y podría ser un valor medio para referirse a la temperatura de trabajo, la temperatura a la que se han conservado y curado las probetas es de 20 °C.

En la figura 73 se muestran cuatro experiencias que permiten detectar, en primer lugar, una pérdida de capacidad de adsorción de entre un 25% y un 30% cuando la muestra se ensaya sin vacío previo para eliminar los gases que pudiera haber del interior de los poros mas pequeños, ya que así se va a utilizar en la práctica el aditivo; en segundo lugar, que a un máximo de 5 días después de calinar y no habiendo utilizado vacío previo, habrá una pérdida de capacidad de entorno al 30%; por último, una pérdida de hasta el 50% cuando se realizan varios ciclos. Todo ello implica que la adsorción real que podría tener la hidrotalcita como aditivo en el mortero podría ser del 70% aproximadamente del potencial de adsorción máximo.

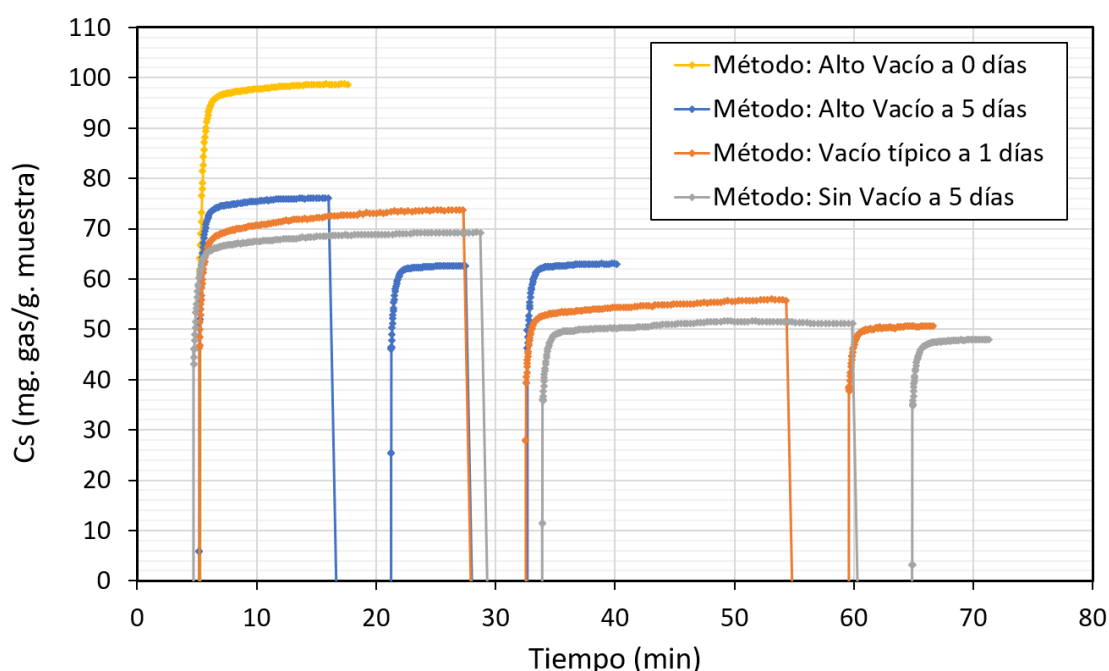


Figura 73. Cinéticas de adsorción de CO₂ para distintos métodos de preparación e la muestra

Las figuras 74 y 75 muestran un ensayo cinético de 50 ciclos para la muestra C2 500 a 20 °C. La figura 74 representa el tiempo de duración del ensayo y la adsorción alcanzada, la figura 75 el tiempo de duración respecto a las presiones de equilibrio. La presión residual después de cada proceso de desorción fue de 2 atm de presión aproximadamente, para así evitar arrancar las moléculas de CO₂ adheridas al adsorbente cuyas fuerzas de atracción son débiles. Se deduce una pérdida de adsorción, a priori física, que se mantiene a lo largo de los ciclos estudiados. Se entiende esta pérdida por captura del gas y llenado de los sitios activos, especialmente los poros de menor tamaño, ya que una gran pérdida se produce desde el segundo ciclo (del orden de un 60%) previsiblemente por un llenado inicial de los microporos [104], y una ligera pérdida de hasta un 8% después de 50 ciclos (alcanzándose una reducción de la capacidad de adsorción del 68%) debido a un llenado final de microporos y mesoporos de pequeño tamaño. (figura 76).

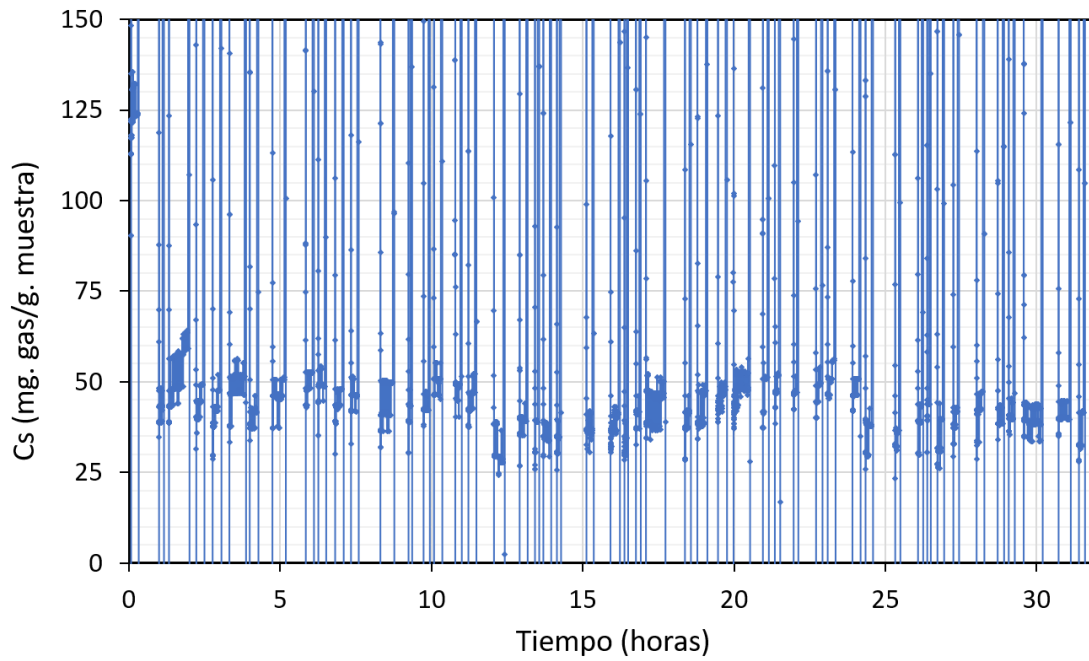


Figura 74. Cinético de adsorción de CO_2 de 50 ciclos (concentración-tiempo)

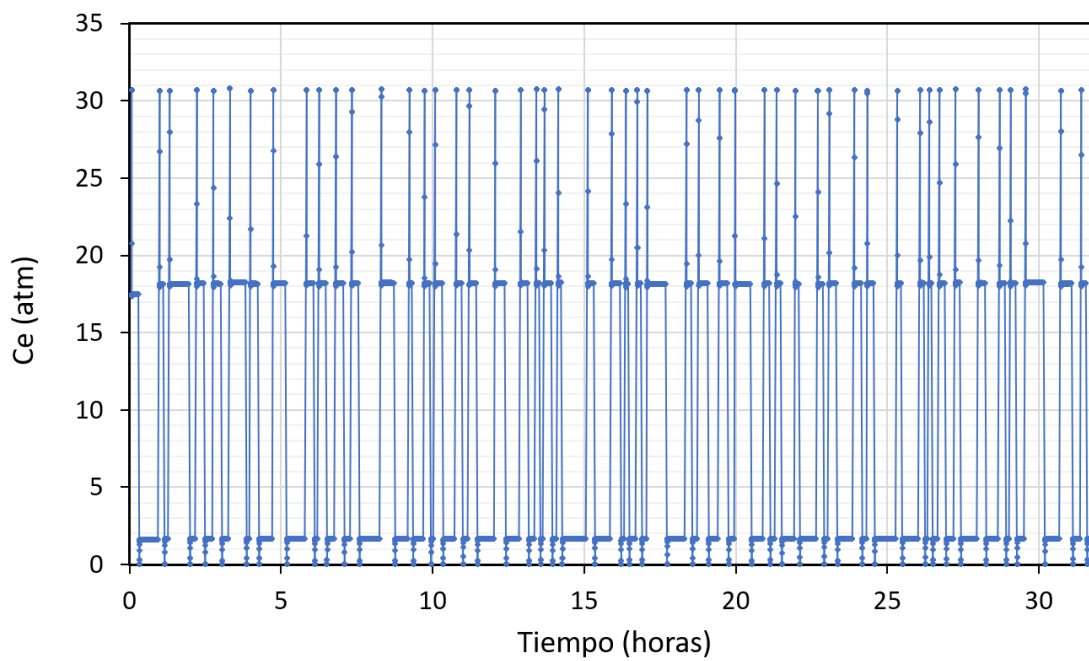


Figura 75. Cinético de adsorción de CO_2 de 50 ciclos (presión-tiempo)

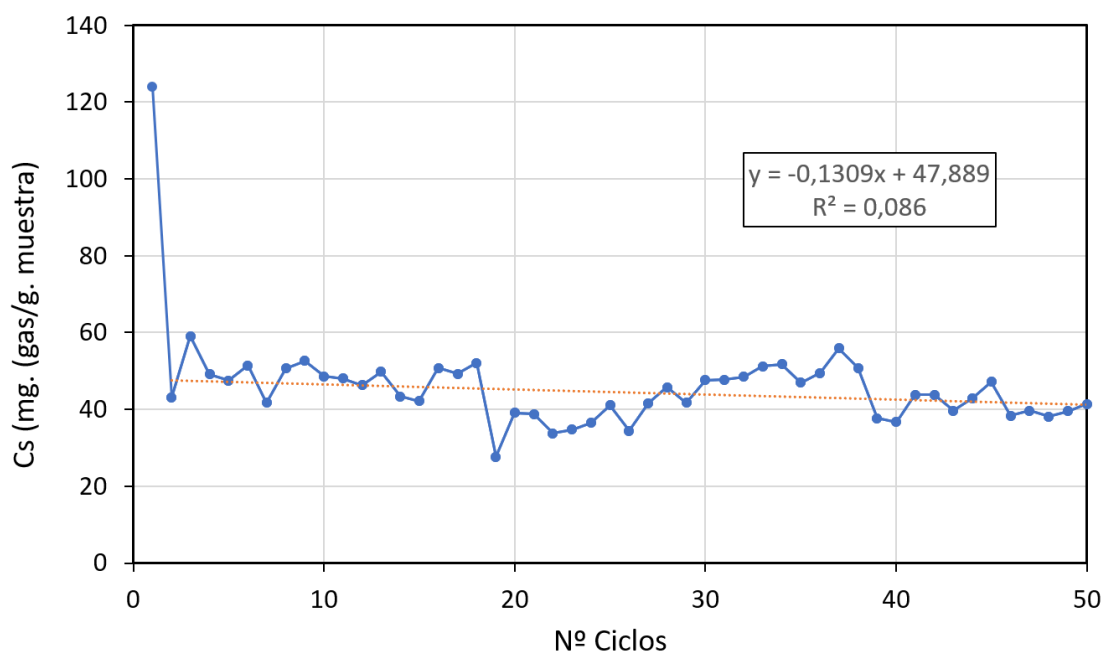


Figura 76. Cinético de adsorción de CO₂ de 50 ciclos sintetizado

Los resultados de las isothermas de adsorción PCT fueron ajustados con los modelos lineales de Freundlich [127], Langmuir [128], Dubinin-Raduskevich [129] y Temkin [130] (tabla 8).

Tabla 8a. Primera parte de los modelos de ajuste de las isothermas de adsorción de CO₂

Ajuste por:		Modelo de Freundlich				Modelo de Langmuir		
		Kf ($(\text{mg/g}) \cdot (1/\text{atm})^{1/n}$)	nf	R ²	n=1/nf	qm (mg/g)	Kl (1/atm)	R ²
C1	0°C	13,349	0,341	0,969	2,930	40,71	0,323	0,991
	20°C	17,587	0,269	0,890	3,718	42,92	0,420	0,992
	35°C	18,264	0,253	0,966	3,949	40,54	0,566	0,986
C1 500	0°C	24,255	0,457	0,973	2,187	107,11	0,269	0,882
	20°C	22,207	0,343	0,992	2,912	71,67	0,322	0,939
	35°C	21,246	0,317	0,994	3,158	62,17	0,364	0,929
C2	0°C	1,296	0,413	0,983	2,423	5,05	0,238	0,969
	20°C	1,149	0,435	0,999	2,297	4,83	0,218	0,970
	35°C	1,178	0,442	0,966	2,262	5,17	0,200	0,969
C2 500	0°C	34,895	0,312	0,990	3,203	96,69	0,446	0,929
	20°C	31,549	0,320	0,993	3,124	88,64	0,480	0,937
	35°C	24,552	0,325	0,997	3,074	73,56	0,372	0,929

Tabla 8b. Segunda parte de los modelos de ajuste de las isotermas de adsorción de CO₂

Ajuste por:		Modelo de Dubinin-Raduskevich			Modelo de Temkin			
		qm	K	R ²	E	b _T (KJ/mol)	K _T	R ²
		(mg/g)	(mol ² /KJ ²)		(KJ/mol)		(1/atm)	
C1	0°C	36,612	2,24E-08	0,923	4,727	0,262	3,293	0,994
	20°C	39,446	1,09E-08	0,922	6,773	0,327	8,952	0,948
	35°C	41,728	7,92E-09	0,990	7,946	0,352	9,829	0,992
C1 500	0°C	89,932	2,24E-08	0,876	4,719	0,070	1,060	0,863
	20°C	70,225	1,47E-08	0,965	5,840	0,150	2,432	0,989
	35°C	63,230	1,10E-08	0,968	6,752	0,188	2,974	0,987
C2	0°C	4,413	2,47E-08	0,959	4,496	1,832	1,703	0,970
	20°C	4,543	1,75E-08	0,974	5,353	1,976	1,432	0,981
	35°C	5,020	1,46E-08	0,970	5,862	2,009	1,470	0,954
C2 500	0°C	91,302	1,80E-08	0,936	5,276	0,109	3,751	0,985
	20°C	89,923	1,20E-08	0,962	6,462	0,128	3,973	0,983
	35°C	75,284	1,11E-08	0,968	6,724	0,156	2,845	0,988

Para el modelo de Freundlich, las isotermas que peor se ajustan son las C1 0°C, C1 20 °C, C1 35°C, C1 500 0 °C, C2 0 °C y C2 35 °C, ya que sus R² son bajos, aunque en general no se ajustan mal, pues el propio modelo permite su utilización en la mayoría de isotermas. Si bien se sabe que las más apropiadas son las de tipo L [93], junto con las de tipo H [131] (tabla 7). Por otro lado, la isoterma C1 500 0 °C se ajusta peor por no tener un plateau definido; hay que recordar que Freundlich propone que la adsorción es cada vez menor para mayores concentraciones. Las isotermas de C2, al tener una adsorción muy baja, son difíciles de predecir y es normal que R² pueda ser muy variable.

El valor n es, en todos los casos, mayor de 1, mostrando que la adsorción es favorable [110] y que la pendiente de la curva de la isoterma es convexa. Aunque la mayor capacidad de adsorción se produce para C1 500 0 °C (figura 70), el valor de K_f es mayor en C2 500 0 °C; es debido a la ausencia de un plateau horizontal a altas presiones, lo cual impide una medición correcta por este modelo. En relación a n_f, se observa un valor bajo con respecto a las otras muestras que indica una rápida adsorción y saturación.

En el modelo de Langmuir se aprecia un buen ajuste para todas las isotermas con respecto a los resultados de capacidad máxima de adsorción (q_m), excepto en C1 500 0 °C, donde la isoterma indica una capacidad de adsorción de 142,02 mg/g, y el modelo una q_m de 107,11 mg/g, debido a que la isoterma no tiene un plateau horizontal, no siendo una isoterma tipo Langmuir; el valor de R² destaca ese peor ajuste. En general para todas las muestras excepto para la C1 el valor de R² de Langmuir es menor que el obtenido para Freundlich, en especial para las muestras calcinadas, lo que está de acuerdo con la mayor cantidad de microporos de estas muestras, se ha de tener presente que las muestras mesoporosas se ajustan mejor al modelo de Langmuir. En el caso de K_l, a medida que es más grande, la curvatura inicial (monocapa) es mayor, lo que implica mayor intensidad de adsorción. En todos los casos, K_l es mayor de 0,1 por lo que el ajuste de la curvatura inicial está de acuerdo con este modelo. Estos valores están de acuerdo con los valores obtenidos para n en el modelo de Freundlich, pero a la inversa.

Para Dubinin-Raduskevich se presenta un buen grado de ajuste en todas las isotermas, excepto en la isoterma de C1 500 0 °C, para la que se obtiene el valor de R² más bajo. La capacidad máxima de adsorción de este ajuste (q_m) es de 89,92 mg/g, que es menor que el que se obtiene experimentalmente. El modelo de Dubinin-Raduskevich es válido para distintos sistemas adsorbato-adsorbente tales como los tipos de isoterma H, L y S de Giles. Con los valores K obtenidos y según lo indicado por Hu et al [132], las isotermas son de tipo L. El parámetro K ha sido utilizado para calcular la energía media libre del proceso de adsorción de CO₂, obteniéndose un valor de E menor de 8 KJ/mol en todos los casos lo que está de acuerdo con una adsorción de tipo físico.

En cuanto al modelo de Temkin, los valores de la constante de Temkin (b_T) reflejan una gran capacidad de recubrimiento para las muestras C1 500 y C2 500, lo que implica una mayor adsorción, pues su superficie específica también es mayor. Puesto que el mecanismo de adsorción es físico, el CO₂ se adhiere a la hidrotalcita a través de una interacción débil de Van der Waals y por lo tanto este proceso está asociado con una energía relativamente baja de adsorción [133].

4.3. Estudio de las propiedades del mortero en estado fresco

En la tabla 9 se recogen los ensayos realizados al mortero endurecido y las amasadas a la que corresponden, así como sus referencias para identificar los resultados obtenidos para cada ensayo. El primer indicador: 7, 14, 28, D y P, hacen referencia al tipo de ensayo, el segundo indicador: 0 y 2 hacen referencia al tipo de mortero (con o sin hidrotalcita), el tercer indicador: F, A, C, es el tipo de conservación de las probetas utilizado (film, aire o cámara de carbonatación), el cuarto indicador: 1 y 2, se refiere al número de repetición.

Tabla 9. Relación de amasadas y ensayos con sus referencias

Referencias de Amasadas y Ensayos	0% Hidrotalcita		2,5% Hidrotalcita	
	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 1	Repetición 2
Film	AM_0%_Film_Serie1	AM_0%_Film_Serie2	AM_2,5%_Film_Serie1	AM_2,5%_Film_Serie2
Resistencia 7 días	70F1	70F2	72F1	72F2
Resistencia 14 días	140F1	140F2	142F1	142F2
Resistencia 28 días	280F1	280F2	282F1	282F2
Densidad endurecido	D0F1	D0F2	D2F1	D2F2
Porosidad	P0F1	P0F2	P2F1	P2F2
Aire	AM_0%_Air_Serie1	AM_0%_Air_Serie2	AM_2,5%_Air_Serie1	AM_2,5%_Air_Serie2
Resistencia 7 días	70A1	70A2	72A1	72A2
Resistencia 14 días	140A1	140A2	142A1	142A2
Resistencia 28 días	280A1	280A2	282A1	282A2
Densidad endurecido	D0A1	D0A2	D2A1	D2A2
Porosidad	P0A1	P0A2	P2A1	P2A2
Cámara Carbonatación	AM_0%_CO2_Serie1	AM_0%_CO2_Serie2	AM_2,5%_CO2_Serie1	AM_2,5%_CO2_Serie2
Resistencia 7 días	70C1	70C2	72C1	72C2
Resistencia 14 días	140C1	140C2	142C1	142C2
Resistencia 28 días	280C1	280C2	282C1	282C2
Densidad endurecido	D0C1	D0C2	D2C1	D2C2
Porosidad	P0C1	P0C2	P2C1	P2C2

4.3.1 Consistencia y humedad de control

En los ensayos previos para determinar las proporciones de mortero seco, hidrotalcita (si es el caso) y agua se ha utilizado como referente la obtención de unos valores de humedad cercanos al 23%. Una consistencia buena para su utilización como mortero monocapa estaría entre 155 y 175 mm (165 a ser posible), siendo un mortero plástico (tabla 6). Según la tabla 5, una densidad mayor de 1200 Kg/m³ debe dar lugar a consistencias mayores de 165 y sabiendo que el mortero utilizado, según el DIT proporcionado por la empresa suministradora, tiene una densidad en fresco de unos 1700 Kg/m³, se esperan consistencias de alrededor de 165. Por ello se han definido estos límites.

La tabla 10 y figura 77 muestran los resultados obtenidos. Se observa poca diferencia de consistencia entre los dos tipos de mortero, ya que las proporciones de material y humedad se han calculado de forma correcta. En el Anexo (de la tabla A1 a la A6) se recojen los estadillos de las amasadas donde aparecen las humedades determinadas como control de amasada para así poder verificar los resultados de este ensayo.

Tabla 10. Resultados de consistencia del mortero fresco

Muestra	Referencia en Figura	0% HT	2,5% HT
Film Serie 1 (1)	F1(1)	168,0	167,5
Film Serie 1 (2)	F1(2)	167,3	165,5
Film Serie 2 (1)	F2(1)	164,5	166,5
Film Serie 2 (2)	F2(2)	169,5	165,0
Aire Serie 1 (1)	A1(1)	168,5	166,5
Aire Serie 1 (2)	A1(2)	170,0	162,0
Aire Serie 2 (1)	A2(1)	167,5	166,5
Aire Serie 2 (2)	A2(2)	166,5	166,5
CO2 Serie 1 (1)	C1(1)	168,0	168,0
CO2 Serie 1 (2)	C1(2)	170,0	168,0
CO2 Serie 2 (1)	C2(1)	169,0	166,5
CO2 Serie 2 (2)	C2(2)	169,0	165,5

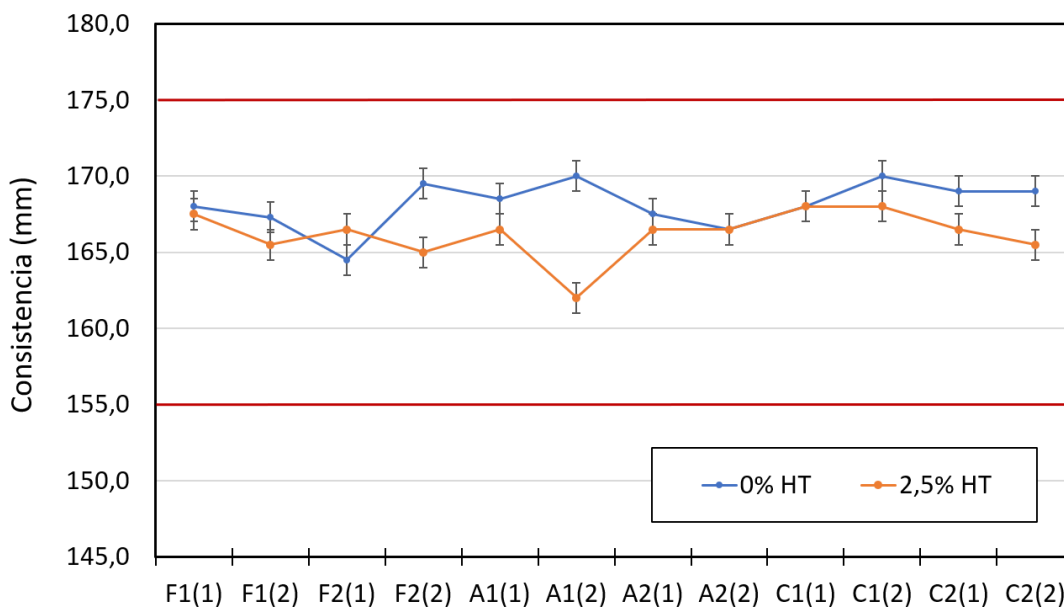


Figura 77. Resultados de consistencia del mortero fresco

4.3.2 Trabajabilidad

Los resultados de trabajabilidad se muestran en la figura 78 donde se aprecia una clara tendencia al endurecimiento de la pasta de forma más rápida en morteros con hidrotalcita. Aunque existe algo de dispersión, lo cual es normal debido a la forma de aplicación de este ensayo, los resultados de la tabla 11 y figura 79 dibujan una media que se ajusta bastante bien a los puntos de la gráfica, demostrando que, efectivamente, existe una aceleración del endurecimiento del mortero con hidrotalcita.

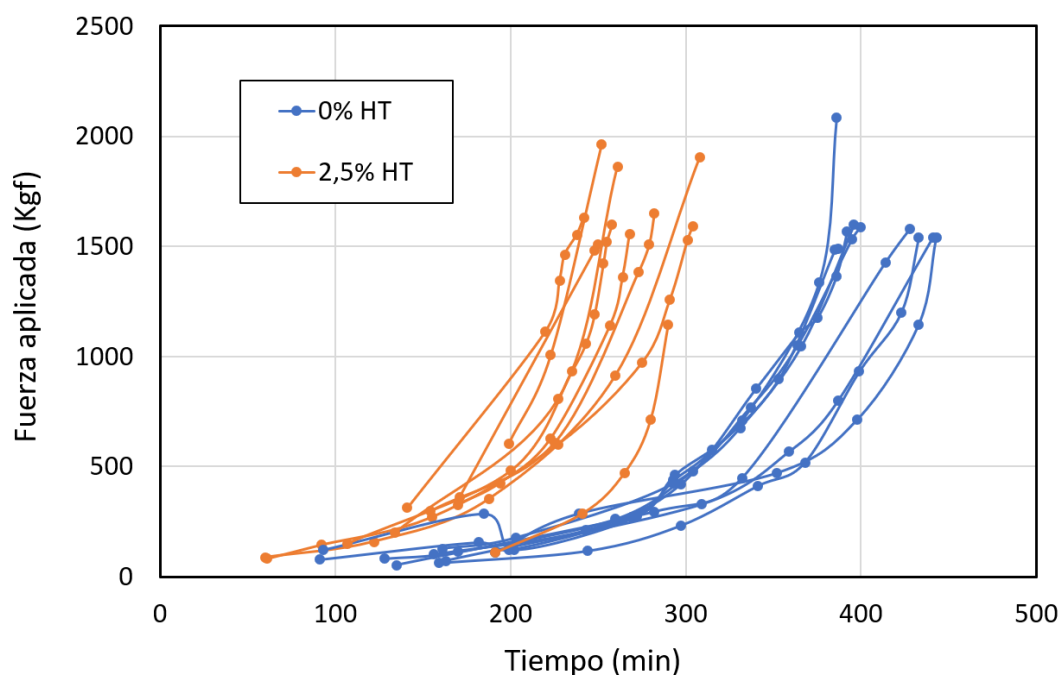


Figura 78. Resultados de trabajabilidad del mortero fresco (fuerza aplicada-tiempo)

Tabla 11. Resultados de trabajabilidad del mortero fresco

Muestra	Referencia en Figura	0% HT	2,5% HT
Film Serie 1 (1)	F1(1)	-	289,71
Film Serie 1 (2)	F1(2)	-	300,94
Film Serie 2 (1)	F2(1)	398,32	250,16
Film Serie 2 (2)	F2(2)	378,54	255,23
Aire Serie 1 (1)	A1(1)	390,82	250,53
Aire Serie 1 (2)	A1(2)	432,59	235,97
Aire Serie 2 (1)	A2(1)	394,55	238,73
Aire Serie 2 (2)	A2(2)	392,11	267,38
CO2 Serie 1 (1)	C1(1)	440,08	279,38
CO2 Serie 1 (2)	C1(2)	423,05	-
CO2 Serie 2 (1)	C2(1)	442,64	298,83
CO2 Serie 2 (2)	C2(2)	-	-
Trabajabilidad Media		410,3	266,69

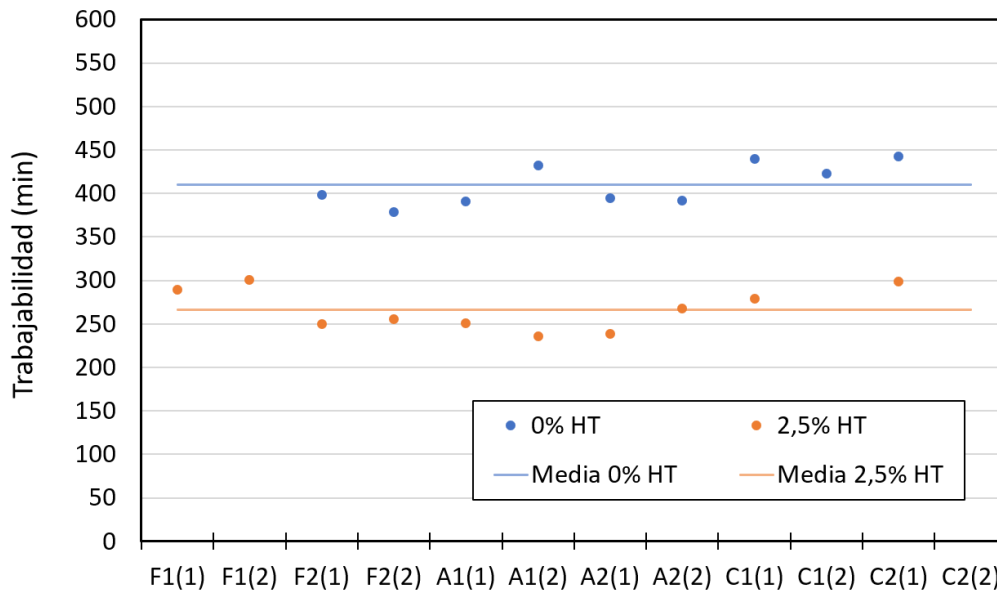


Figura 79. Resultados de trabajabilidad del mortero fresco

La trabajabilidad disminuye en un 35%, pasando de ser de unos 410 minutos a unos 270 minutos. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Yueyue Wu et al. (2018) [75] que observaron una tendencia del mortero a reducir su trabajabilidad cuanto mayor es el porcentaje adicionado de una hidrotalcita calcinada $Mg-Al-CO_3$, en este estudio se discute la evolución de la estructura de la hidrotalcita en un entorno poroso de la pasta de cemento, y se relaciona con el exceso de agua absorbida por la hidrotalcita calcinada. Así mismo, Zhengxian Yang et al. (2015) [134] también observan una disminución de la trabajabilidad. Aunque la norma UNE EN1015-3 no da valores límite u óptimos, en el caso del presente trabajo el tiempo resultante se considera aceptable para su uso.

4.4. Estudio de las propiedades del mortero en estado endurecido

4.4.1 Resistencia a flexión y compresión

Los resultados de la resistencia a flexión y compresión se recogen en la tabla 12 y en las figuras 80 a 83 de forma desglosada y en las figuras 84 y 85 de forma resumida.

El fabricante ha proporcionado unos resultados de resistencia a compresión para este mortero de 5 MPa o superiores y una capilaridad de $0,2 \text{ Kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$. La capilaridad no se ha estudiado, aunque a la vista de los resultados proporcionados por el fabricante, el mortero sin aditivos es bueno para morteros monocapa según el CTE 2013 (abs. de agua por capilaridad $\leq 0,4 \text{ Kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$).

Para la resistencia a flexión a 28 días se deben tener valores de $3 \pm 1 \text{ Mpa}$, según el DIT. En los resultados recogidos en la tabla 12, para mortero sin hidrotalcita, se tienen valores de 2 MPa en aire y en cámara de carbonatación, los cuales quedan dentro del límite de lo indicado. Cuando se añade hidrotalcita, los resultados de flexión son menores, como los obtenidos para las referencias 282A y 282C: 1,51 MPa y 1,72 MPa respectivamente.

En cuanto a la resistencia a compresión, el CTE especifica el límite inferior en 3,5 Mpa. Los resultados de resistencia a compresión a 28 días que se han obtenido para este trabajo muestran, en el caso del mortero sin hidrotalcita, similitud con los proporcionados en el DIT, especialmente para la conservación en aire y cámara de carbonatación, pues es obvio que para la conservación en film los resultados deberían ser algo menores. En el caso del mortero con hidrotalcita se obtienen valores de 3,65 y 4,70 Mpa, para aire y cámara de carbonatación respectivamente, quedando dentro del límite especificado por el CTE.

Se observan resistencias mayores para los morteros sin hidrotalcita, aunque a edades de 28 días éstas se asemejan a las de los morteros con hidrotalcita, aunque siguen siendo menores; este efecto se da especialmente en la cámara de carbonatación, donde se produce una carbonatación acelerada (figuras 84 y 85) y donde existe mayor porcentaje de CO₂ en el ambiente. Estos resultados, pese a empeorar con la adición de hidrotalcita siguen siendo buenos en cuanto a que el mortero se pueda utilizar como revestimiento de fachadas.

Pocos investigadores han trabajado con hidrotalcita para adición a mortero y poco se sabe del efecto que tiene en la resistencia mecánica. Entre ellos, Z.Y. Qu et al. (2018) [135] utilizaron una hidrotalcita de calcio y aluminio con nitrato en la interlamina (Ca-Al-NO₃), y observaron que las resistencias mejoraban hasta un 1,5%, y a partir de ese porcentaje los resultados empeoraban; la razón de esto es que la hidrotalcita con tamaño menor de 10 µm actúa como modificador de la microestructura de la pasta de mortero rellenando los huecos más pequeños y como sitios activos para la hidratación de la pasta de cemento mejorando la resistencia, pero cuando el porcentaje añadido es mayor se forman aglomeraciones que provocan un efecto adverso. Así mismo, Zhengxian Yang et al. (2015) [134] utilizaron dos hidrotalcitas modificadas con adición del 5% y 10%, obteniendo una reducción de resistencia en todas las edades, lo cual indica que, efectivamente, la hidrotalcita podría estar modificando estructuralmente la pasta de mortero.

Tabla 12. Resultados de resistencia a flexión y compresión del mortero endurecido a 7, 14 y 28 días

	0% HIDROTALCITA			2,5% HIDROTALCITA		
	Referencia	Flexión (MPa)	Compresión (MPa)	Referencia	Flexión (MPa)	Compresión (MPa)
7 días	70F	1,50	4,00	72F	1,20	3,02
14 días	140F	1,75	4,50	142F	1,38	3,39
28 días	280F	1,80	4,75	282F	1,46	3,45
7 días	70A	1,55	4,26	72A	1,35	3,20
14 días	140A	2,35	4,94	142A	1,61	3,86
28 días	280A	2,00	4,87	282A	1,51	3,65
7 días	70C	1,90	4,88	72C	1,82	4,59
14 días	140C	2,00	4,88	142C	1,89	4,74
28 días	280C	2,00	4,84	282C	1,72	4,70

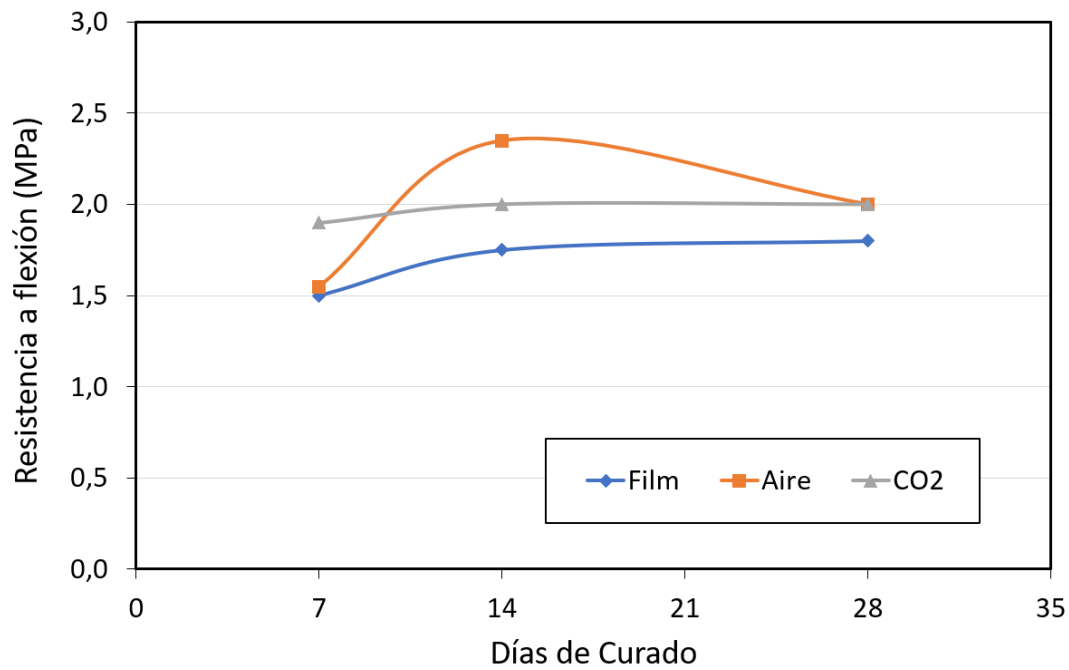


Figura 80. Resultados de resistencia a flexión en morteros con 0% de hidrotalcita

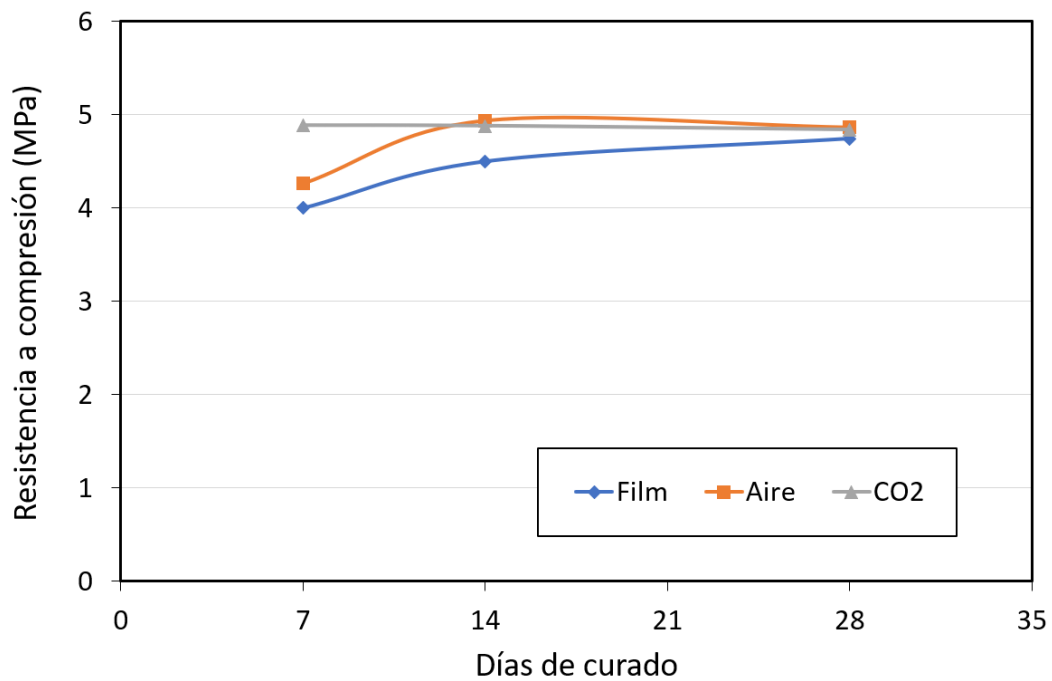


Figura 81. Resultados de resistencia a compresión en morteros con 0% de hidrotalcita

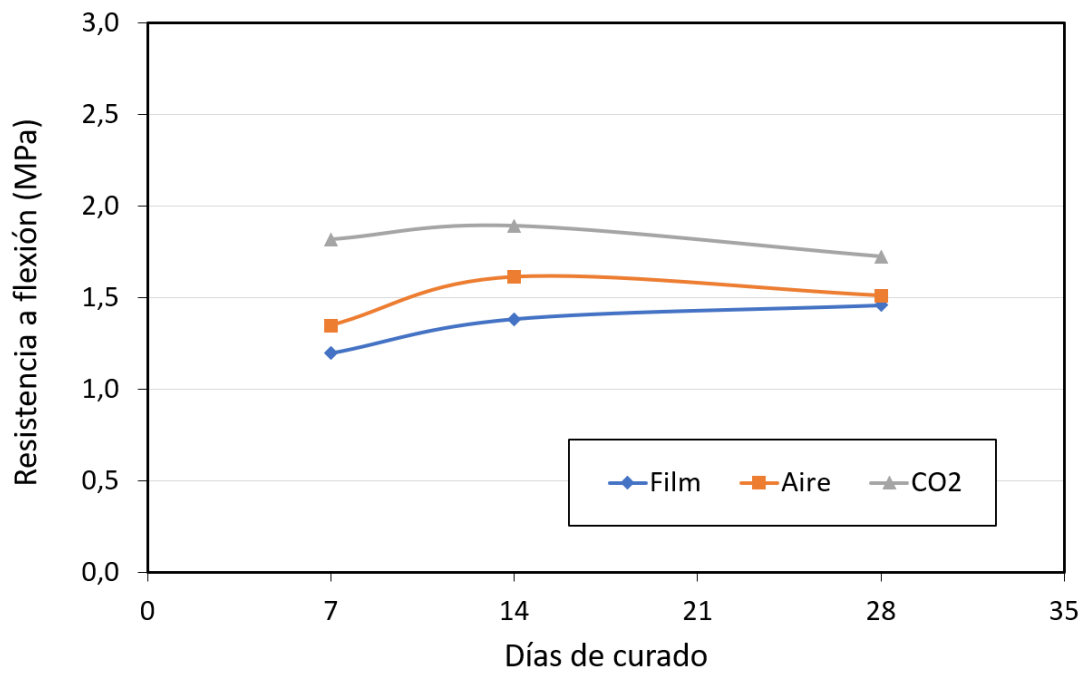


Figura 82. Resultados de resistencia a flexión en morteros con 2,5% de hidrotalcita

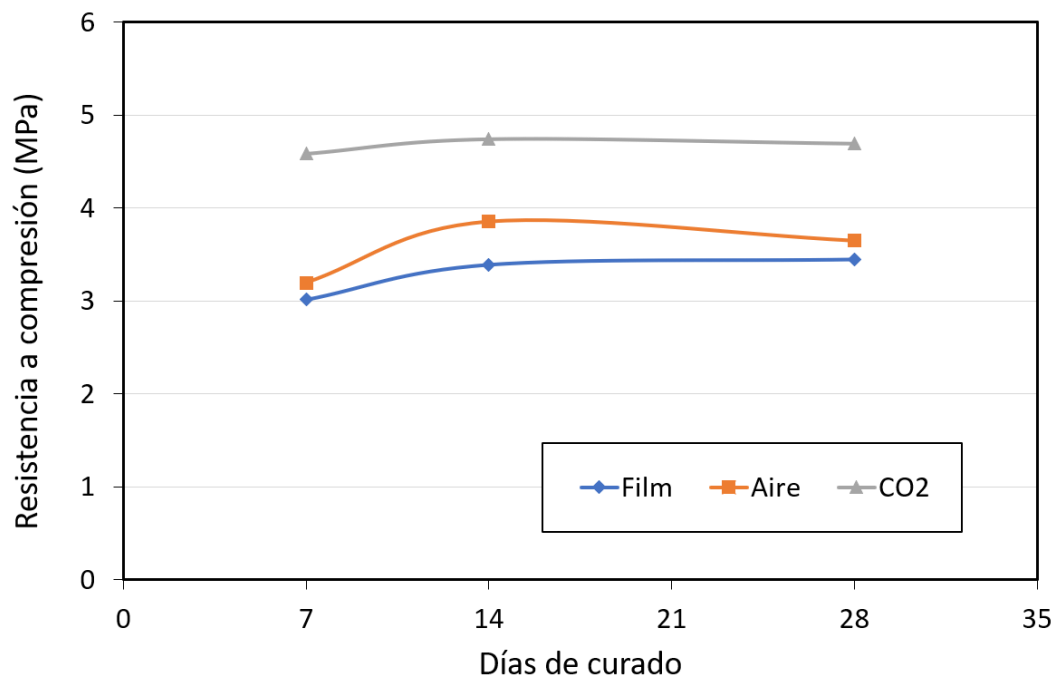


Figura 83. Resultados de resistencia a compresión en morteros con 2,5% de hidrotalcita

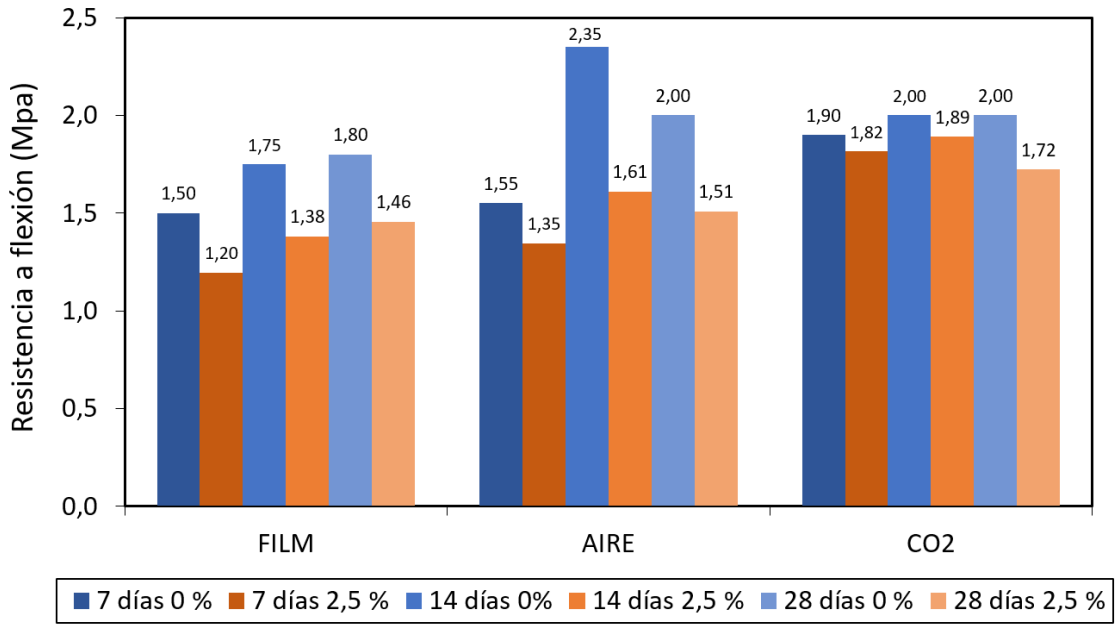


Figura 84. Resultados de resistencia a flexión

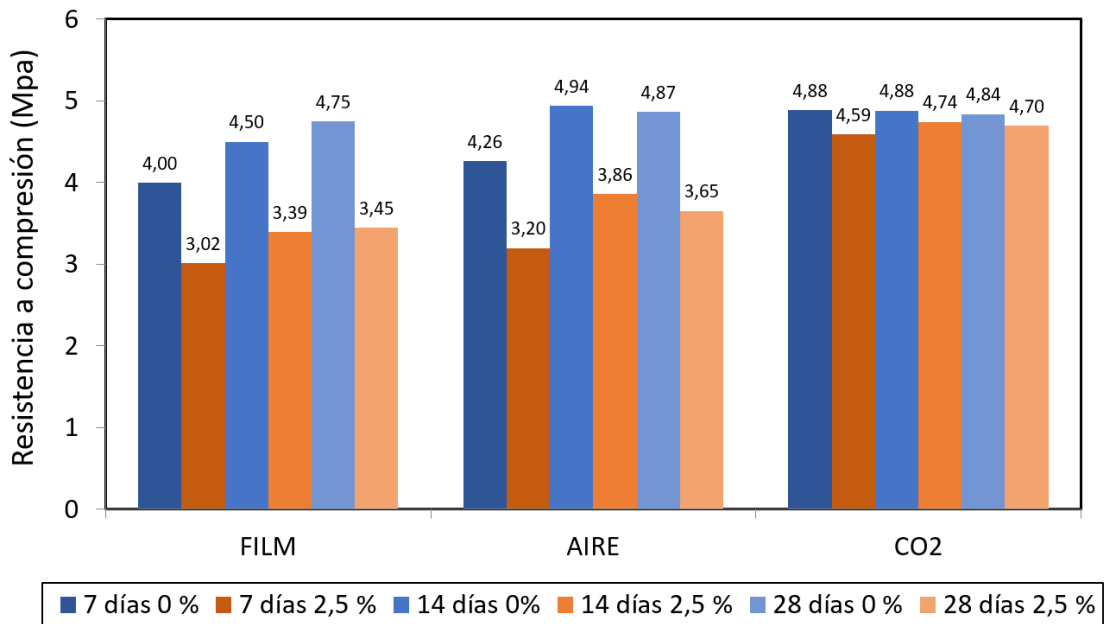


Figura 85. Resultados de resistencia a compresión

4.4.2 Humedad

En la tabla 13 y figura 86 se presenta el porcentaje de humedad que tienen las probetas a 7, 14 y 28 días, es decir agua libre que puede ser eliminada a 110 °C en estufa. A todas las edades, las probetas conservadas en film guardan la humedad de amasado y se observa como en aire este valor disminuye drásticamente a los 7 días, el agua se evapora y queda parte de agua libre y agua estructural en el cemento. En cámara de carbonatación se observa un aumento de humedad con respecto a la probeta en aire que podría estar relacionado con la carbonatación de la portlandita, ya que en este proceso se libera agua y que redundará en una disminución de la cantidad de portlandita y en un aumento del contenido de carbonato. Adicionalmente, se observa un ligero aumento de la humedad en las muestras con hidrotalcita curadas en la cámara de carbonatación que puede estar relacionado con la regeneración de la hidrotalcita, en cuyo proceso participa la incorporación de agua y de CO₂, tanto en su estructura como en su superficie.

Tabla 13. Resultados de humedad del mortero endurecido

	0% HIDROTALCITA		2,5% HIDROTALCITA	
	Referencia	Humedad (%)	Referencia	Humedad (%)
7 días	70F	18,37	72F	21,08
14 días	140F	18,28	142F	18,54
28 días	280F	18,23	282F	18,86
7 días	70A	4,02	72A	4,03
14 días	140A	2,16	142A	2,13
28 días	280A	1,62	282A	1,53
7 días	70C	1,51	72C	2,00
14 días	140C	1,74	142C	2,39
28 días	280C	2,04	282C	2,71

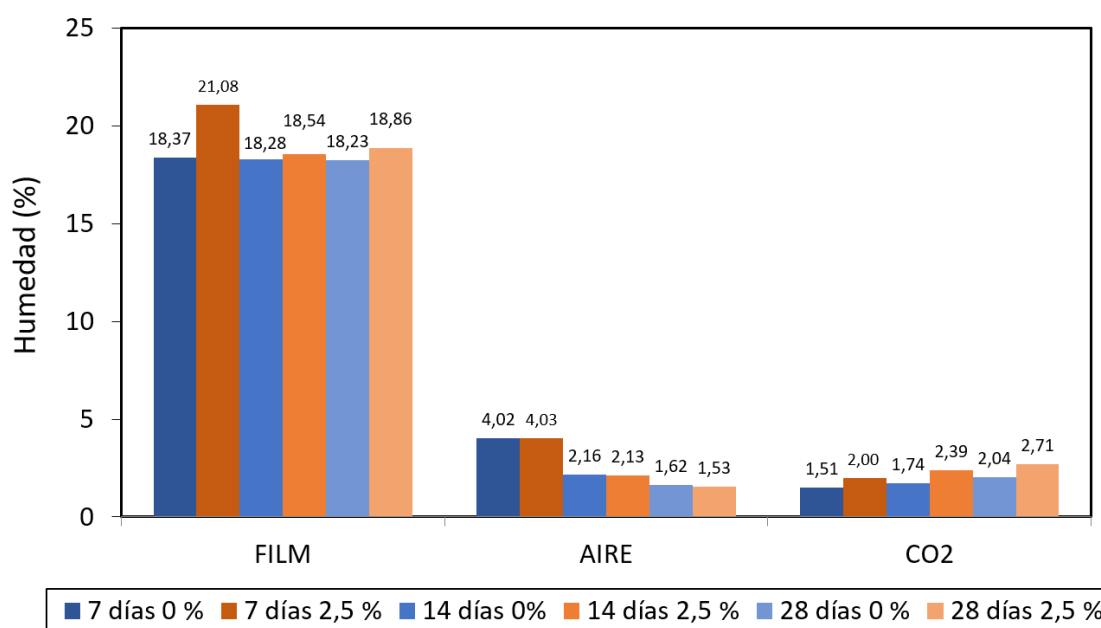


Figura 86. Resultados de humedad del mortero endurecido

4.4.3 Densidad aparente seca

Los resultados de densidad aparente seca (tabla 14 y figura 87) nos muestran un aumento de la densidad en aire y en cámara de carbonatación de CO₂ respecto a las probetas conservadas en film debido sobre todo a la evaporación del agua no necesaria en el graguardo del cemento y a la carbonatación de la portlandita que da lugar a una reducción de los huecos de la estructura. La ligera diferencia entre el mortero sin hidrotalcita y el mortero con hidrotalcita puede deberse a la menor densidad aparente de la hidrotalcita reconstruida (0,43 g/cm³) respecto al mortero (1,45 g/cm³) y la menor cantidad de cemento en la pasta. La presencia de agua y CO₂ da lugar a la reconstrucción de la estructura laminar de la hidrotalcita y por tanto a una disminución de la densidad.

Tabla 14. Resultados de densidad aparente seca del mortero endurecido

Referencia	m _{s,sec} (Kg)	m _{s,sat} (Kg)	m _{s,i} (Kg)	V _s (m ³)	Densidad aparente seca (Kg/m ³)	Promedio (Kg/m ³)	Densidad aparente seca final (Kg/m ³)
D0F1	0,3883	0,4572	0,1979	0,0002593	1497,28	1496,62	1500
D0F2	0,3868	0,4576	0,1990	0,0002586	1495,96		
D2F1	0,3756	0,4409	0,1864	0,0002545	1475,99	1479,42	1480
D2F2	0,3739	0,4339	0,1817	0,0002522	1482,85		
D0A1	0,3901	0,4564	0,2023	0,0002541	1534,96	1545,80	1550
D0A2	0,3995	0,4358	0,1791	0,0002567	1556,63		
D2A1	0,3991	0,4260	0,1703	0,0002557	1560,87	1531,30	1530
D2A2	0,3866	0,4201	0,1627	0,0002574	1501,73		
D0C1	0,4031	0,4529	0,1949	0,0002580	1562,52	1568,73	1570
D0C2	0,4058	0,4613	0,2036	0,0002577	1574,94		
D2C1	0,4054	0,4623	0,2031	0,0002592	1563,96	1544,97	1540
D2C2	0,3980	0,4555	0,1947	0,0002608	1525,97		

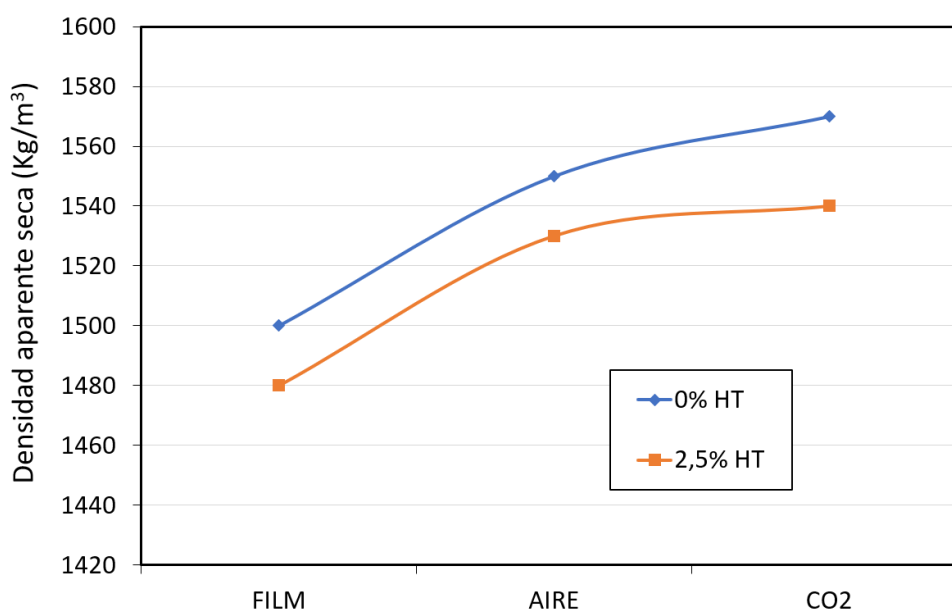


Figura 87. Resultados de densidad seca del mortero endurecido

4.4.4 Porosidad abierta

La tabla 15 y figura 88 muestran los resultados de porosidad abierta. Los valores de porosidad disminuyen aproximadamente un 1% al introducir hidrotalcita para una adición del 2,5%. Estos valores son muy cercanos a los obtenidos por Z.Y. Qu et al (2018) [135] que observaron la no afectación de la porosidad por parte de la hidrotalcita cuando el porcentaje de adición de la misma no fuera superior al 1,5%. La ligera disminución de la densidad aparente seca no da lugar a un aumento de la porosidad abierta debido a que las partículas de hidrotalcita actúan como sitios de nucleación para los productos de hidratación del cemento [135], lo que conlleva en cambio una ligera disminución de la porosidad de abierta. Estos resultados están de acuerdo con la pequeña variación de los valores de resistencia mecánica a 28 días.

Tabla 15. Resultados de porosidad abierta del mortero endurecido

Referencia	m1 (g)	m2 (g)	m3 (g)	m4 (g)	Absorción después de inmersión (%)	Absorción después de inmersión y vacío (%)	Densidad en seco (g/cm ³)	Densidad aparente (g/cm ³)	Porosidad accesible al agua (%)	Promedio (%)
POF1	388,29	457,23	468,76	209,50	17,7548	20,7242	1,4977	2,1718	31,0383	31,9509
POF2	386,84	457,59	471,69	213,50	18,2892	21,9341	1,4983	2,2317	32,8634	
P2F1	375,58	440,86	454,55	200,00	17,3811	21,0261	1,4755	2,1391	31,0234	30,9224
P2F2	373,90	433,85	451,69	199,30	16,0337	20,8050	1,4814	2,1415	30,8213	
POA1	401,08	438,53	485,77	228,80	9,3373	21,1155	1,5608	2,3281	32,9572	32,3640
POA2	399,51	435,75	481,05	224,40	9,0711	20,4100	1,5566	2,2815	31,7709	
P2A1	399,13	426,01	479,53	223,80	6,7346	20,1438	1,5607	2,2765	31,4394	31,3811
P2A2	386,56	420,11	466,95	210,30	8,6791	20,7963	1,5062	2,1931	31,3228	
POC1	403,01	452,88	486,66	228,70	12,3744	20,7563	1,5623	2,3120	32,4275	30,6376
POC2	405,83	461,28	480,28	222,20	13,6634	18,3451	1,5725	2,2100	28,8476	
P2C1	405,41	462,32	480,19	220,90	14,0376	18,4455	1,5635	2,1972	28,8403	29,6004
P2C2	398,02	455,53	477,20	216,40	14,4490	19,8935	1,5262	2,1915	30,3604	

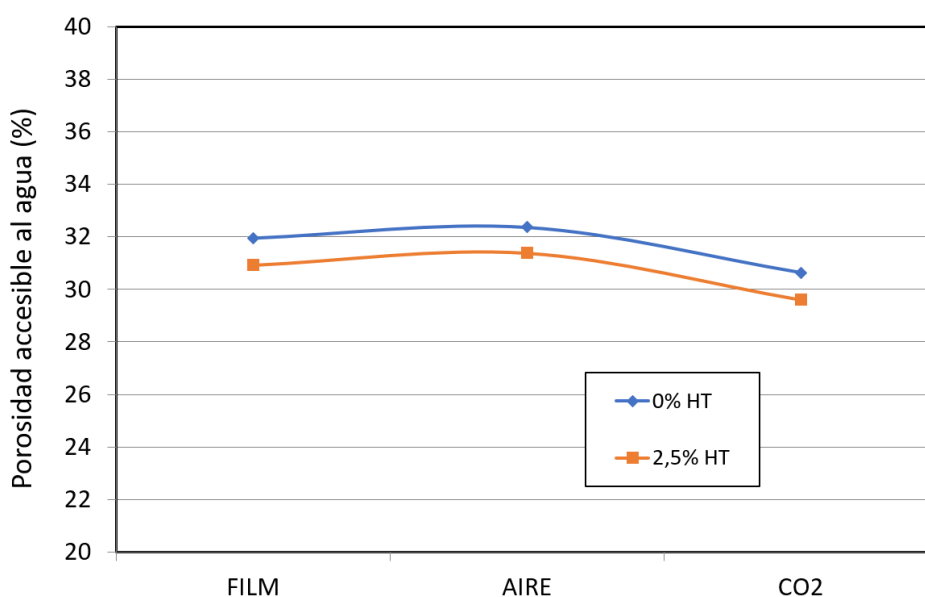


Figura 88. Resultados de porosidad abierta del mortero endurecido

4.5. Estudio de adsorción de los morteros

Los difractogramas de rayos X (figura 89) de los morteros seco y fraguado ponen de manifiesto que las fases más importantes son la dolomita [05-0622] (JCPDS, 2003) y la calcita [85-1108] (JCPDS, 2003). En el mortero seco se detecta además la presencia de alita (Ca_3SiO_5) [42-0551] (JCPDS, 2003) propia del cemento, algo de yeso [06-0047] (JCPDS, 2003) ($d=7,60$ Å) y portlandita [04-0733] (JCPDS, 2003) ($d=4,89$ Å y $d=2,62$ Å). Para las muestras conservadas en aire se muestra una pérdida de alita, y un aumento del contenido de portlandita [$2\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$], especialmente notable en $d=4,89$ Å. Las muestras conservadas en cámara de carbonatación acelerada presentan una pérdida completa de portlandita. También se observa la presencia de hidrotalcita [22-0700] (JCPDS, 2003) en las muestras correspondientes (Aire 2,5% y CO_2 2,5%), tal y como ocurre en las muestras estudiadas por Yueyue Wu et al. (2018) [75].

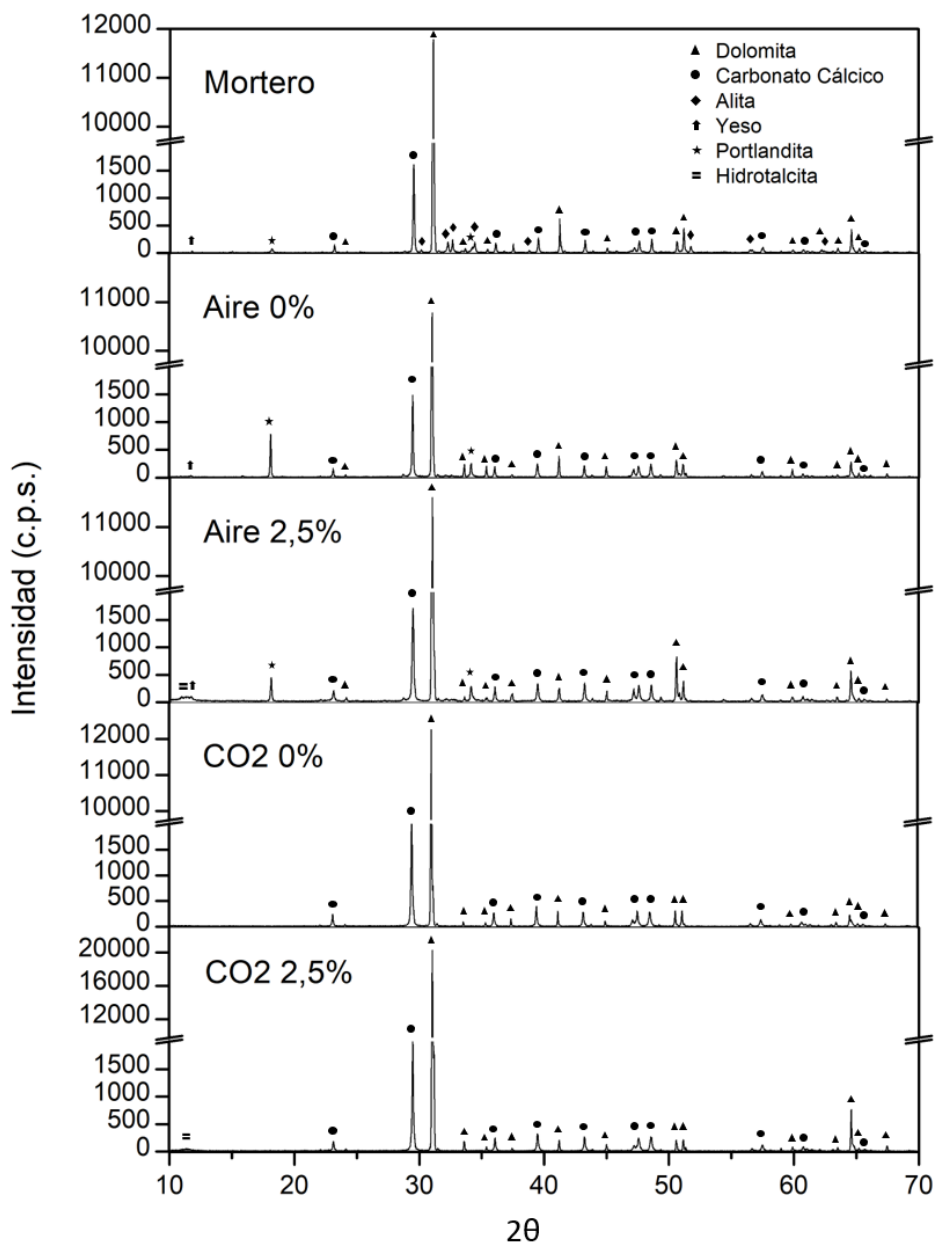
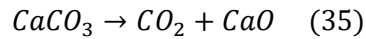
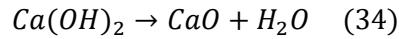


Figura 89. Resultados de difracción de Rayos X en los morteros

El análisis termogravimétrico (ATG-ATD), del mortero seco (figura 90) tiene una cierta cantidad de hidróxido cálcico (portlandita) y de carbonato cálcico perteneciente tanto al cemento ($19\% \pm 2\%$) como a los propios áridos ($78\% \pm 2\%$).

Las reacciones que se producen en el proceso de calcinación abarcan dos rangos: 380-580 °C (Ec. 34) y 580-1000 °C (Ec. 35).



Los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico muestran un porcentaje de portlandita de un 0,44% y de carbonato cálcico de un 38,35%, referidos a la masa seca, es decir, sin humedad (tabla 18).

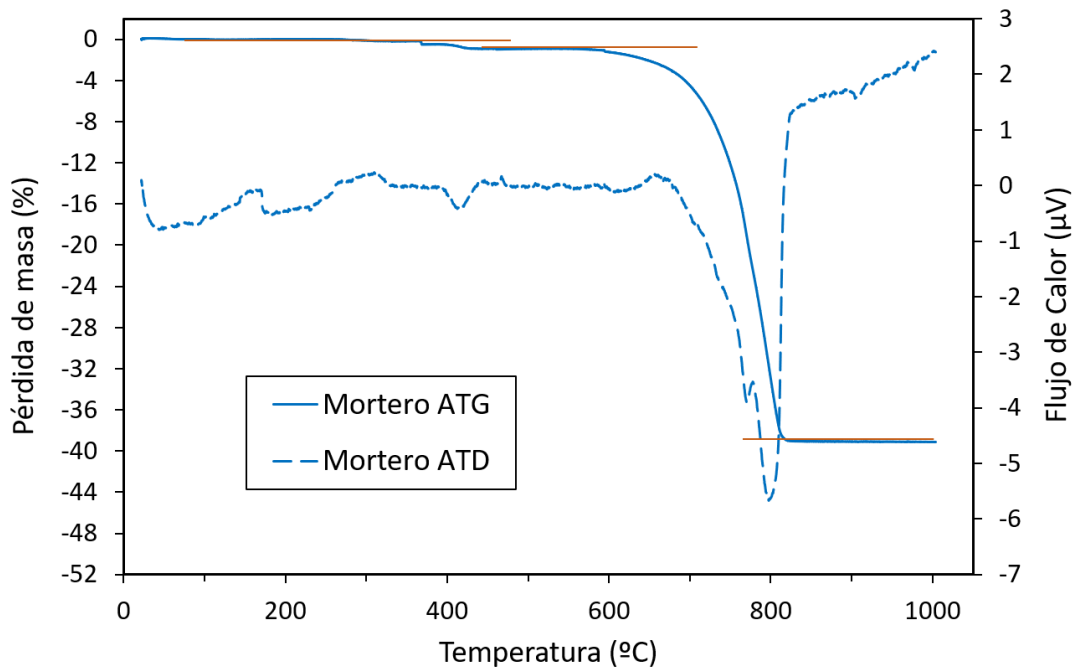


Figura 90. Análisis termogravimétrico del mortero seco

Puesto que se ha añadido al mortero un determinado porcentaje de hidrotalcita (2,5%), se observarán pérdidas de peso tanto para el mortero como para la hidrotalcita, que en el caso de esta última ya se han descrito en el punto 4.1.2. Se realizaron, por tanto 6 ATG's a la edad de 28 días de curado (para cada tipo de conservación y porcentaje de hidrotalcita) con objeto de ver la cantidad de CO₂ adsorbido en la muestra (Figs 91-92).

Las pérdidas de masa están asociadas a los siguientes procesos:

1. 0 °C – 110 °C: Se pierde el agua de humedad (agua adsorbida físicamente).
2. 110 °C – 270 °C: Se pierde el agua de hidratación de la hidrotalcita
3. 110 °C – 580 °C: Se pierden el agua ligada químicamente al cemento, es decir el agua de hidratación de los silicatos y aluminatos cálcicos.
4. 270 °C – 580 °C: Se pierden los grupos OH- y los carbonatos de la hidrotalcita
5. 420 °C – 480 °C: Se pierde el agua ligada a la portlandita.
6. 580 °C – 1000 °C: Se pierde el agua ligada a los grupos OH- residuales de la hidrotalcita.
7. 580 °C – 1000 °C: Se pierde el carbonato cálcico del mortero y de la portlandita carbonatada.

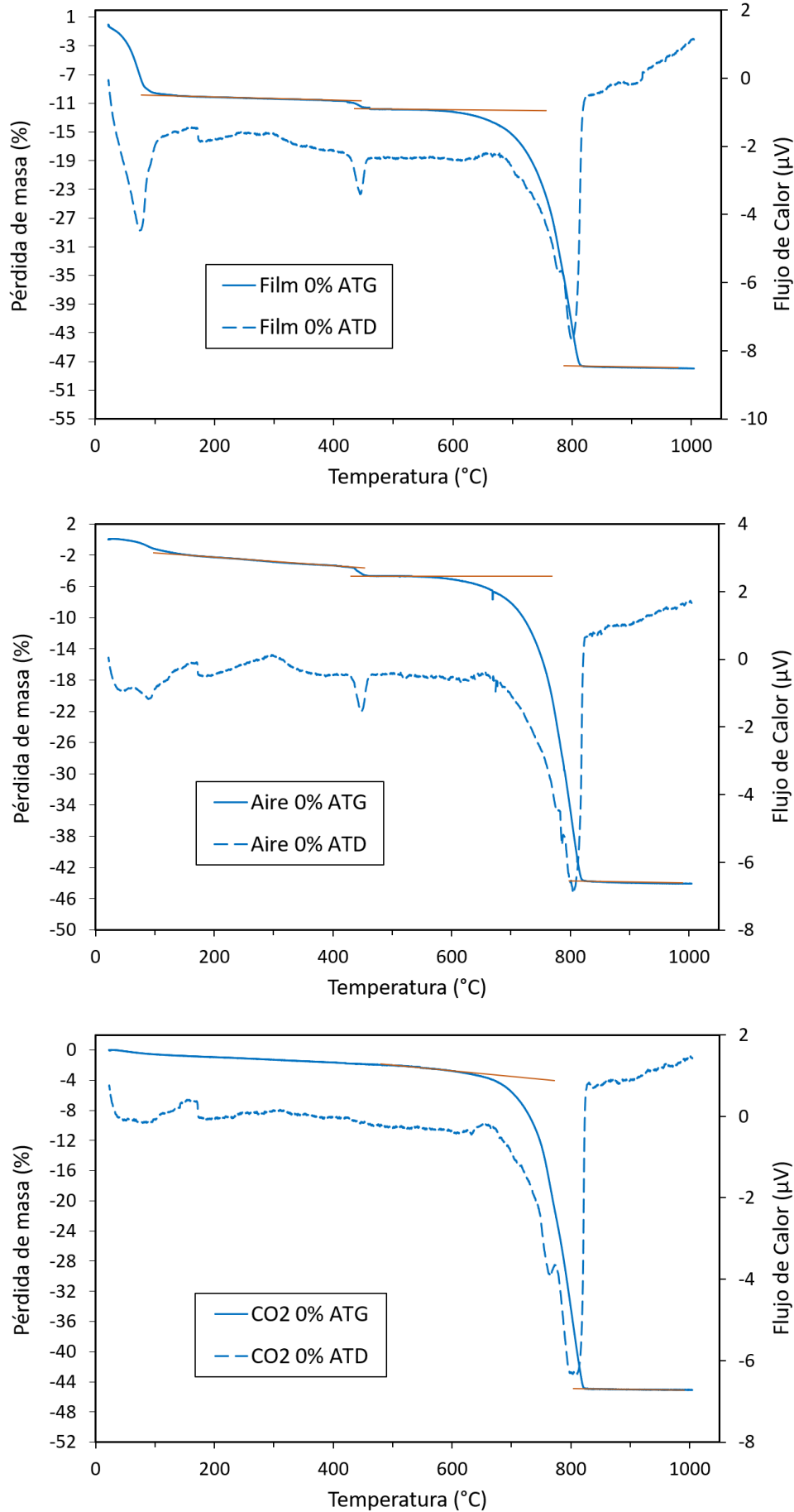


Figura 91. Análisis termogravimétrico del mortero sin adición de hidrotalcita

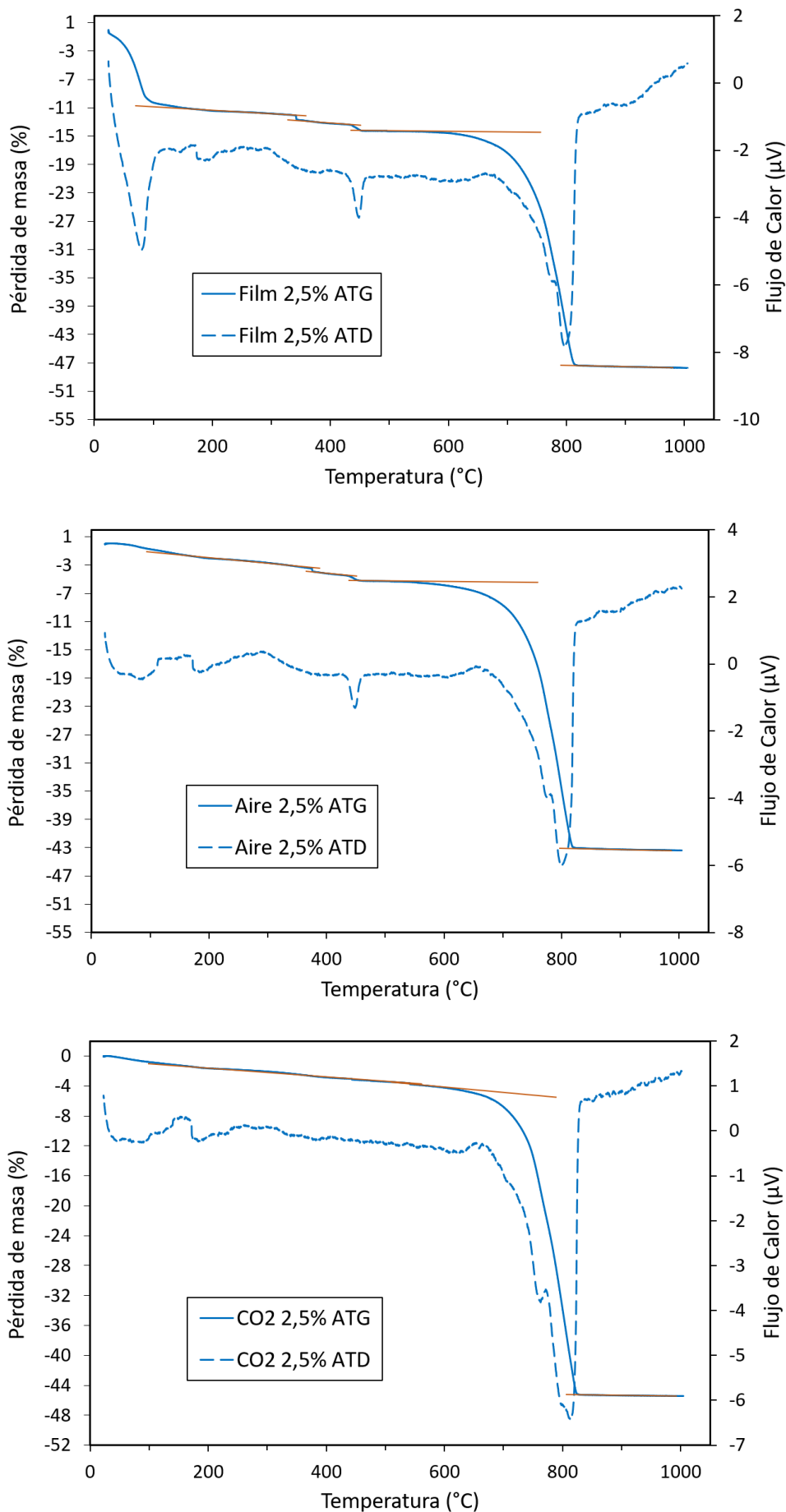
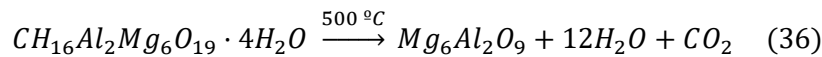


Figura 92. Análisis termogravimétrico del mortero con adición de hidrotalcita

El proceso de descomposición de la hidrotalcita en la calcinación se expresa mediante la Ec. 36:



El porcentaje de la pérdida de masa que corresponde al agua de hidratación, al CO_2 y a los grupos OH^- respecto a la hidrotalcita (HT) se puede expresar mediante las Ecs. 37-39, teniendo en cuenta que su masa molecular es 603,98 g/mol. El porcentaje de masa final se determina teniendo presente que la masa molecular del óxido final, $Mg_6Al_2O_9$, es 343,88 g/mol, mediante la Ec. 40. El porcentaje de pérdida total de masa se determina mediante la Ec. 41 (Tabla 16).

$$\% CO_2 \text{ en HT} = \frac{\text{Peso Molecular } CO_2}{\text{Peso Molecular HT}} * 100 \quad (37)$$

$$\% H_2O \text{ en HT} = \frac{\text{Peso Molecular } H_2O}{\text{Peso Molecular HT}} * 100 \quad (38)$$

$$\% \text{ Grupos } OH^- \text{ en HT} = \frac{\text{Peso Molecular grupos } OH^-}{\text{Peso Molecular HT}} * 100 \quad (39)$$

$$\% Mg_6Al_2O_9 = \frac{\text{Peso Molecular } Mg_6Al_2O_9}{\text{Peso Molecular HT}} * 100 \quad (40)$$

$$\% \text{ Pérdida Total HT} = \% CO_2 + \% H_2O + \% \text{ Grupos } OH^- \quad (41)$$

Respecto a la pérdida total de la hidrotalcita, el porcentaje de pérdida correspondiente a CO_2 , a H_2O de hidratación y a los grupos OH^- . Se expresa mediante las Ecs. 42-44:

$$\% \text{ Pérdida } CO_2 = \frac{\% CO_2 \text{ en HT}}{\% \text{ Pérdida Total HT}} \quad (42)$$

$$\% \text{ Pérdida } H_2O = \frac{\% H_2O \text{ en HT}}{\% \text{ Pérdida Total HT}} \quad (43)$$

$$\% \text{ Pérdida grupos } OH^- = \frac{\% \text{ Grupos } OH^- \text{ en HT}}{\% \text{ Pérdida Total HT}} \quad (44)$$

Tabla 16. Cálculo de la proporción de CO_2 en la hidrotalcita como adición del mortero

	HT C2				HT C2 500 ($Mg_6Al_2O_9$)	$CO_2 + 4 \cdot H_2O + 8 \cdot H_2O$
	HT C2	CO_2	$4 \cdot H_2O$	$8 \cdot H_2O$		
Peso molecular	603,88	44	72	144	343,88	
Proporción (%)	100	7,29	11,92	23,85	56,95	43,05
		16,92	27,69	55,38		100

A la hora de realizar cálculos, hay que tener en cuenta que el porcentaje de hidrotalcita añadido (2,5%) se hace respecto a la masa seca del mortero (adición), por lo tanto, el porcentaje total de hidrotalcita añadido en una probeta será de un 2,44%. Otro factor a tener en cuenta es el agua de humedad o agua libre, la cual no forma parte de la estructura del mortero o de la hidrotalcita, y que no ha participado en la adsorción, por lo que deberá ser restada y recalculados los porcentajes.

En la tabla 17 se recogen las pérdidas de masa acumuladas a la temperatura más alta de cada intervalo y el porcentaje de pérdida de cada intervalo. También se determina el porcentaje de masa de cada mortero una vez eliminada el agua libre correspondiente a la humedad. En la tabla 18 se han recalculado los porcentajes de pérdida de masa respecto al total de masa de mortero (100% mortero si no lleva hidrotalcita, 97,56% + 2,44% si lleva hidrotalcita) sin agua libre.

Tabla 17. Pérdidas de masa de los morteros en ATG

Muestra	Rangos de temperatura*						% en masa sin humedad libre
	0-110	110-270	270-420	420-480	480-580	580-1000	
Mortero seco			-0,49**		-0,93	-39,09	99,50
					-0,43	-38,16	
Film 0%	-9,68	-10,29	-10,69	-11,82	-11,91	-47,95	90,32
		-0,61	-0,39	-1,13	-0,10	-36,03	
Film 2,5%	-7,31	-8,03	-9,51	-11,88	-12,20	-48,36	92,69
		-0,72	-1,49	-2,36	-0,32	-36,16	
Aire 0%	-1,11	-2,06	-3,13	-4,04	-4,13	-43,70	98,89
		-0,95	-1,07	-0,91	-0,09	-39,56	
Aire 2,5%	-0,86	-2,42	-4,34	-5,24	-5,50	-43,42	99,14
		-1,56	-1,91	-0,90	-0,26	-37,92	
CO2 0%	-0,62	-1,12	-1,54		-2,65	-45,38	99,38
		-0,50	-0,41		-1,12	-42,72	
CO2 2,5%	-0,89	-1,96	-3,33		-5,29	-45,40	99,11
		-1,07	-1,37		-1,97	-40,11	

* En cada muestra, la primera fila corresponde a pérdidas de masa acumuladas a la mayor temperatura de cada rango, la segunda fila corresponde a las pérdidas de masa en el intervalo (%)

** Calculado a temperatura de 380 °C

Tabla 18. Pérdidas de masa de los morteros en ATG sin humedad

Muestra	Rangos de temperatura*				
	110-270	270-420	420-480	480-580	580-1000
Mortero seco				-0,44	-38,78
				-0,44	-38,35
Film 0%	-0,68	-1,12	-2,37	-2,47	-42,37
	-0,68	-0,44	-1,25	-0,11	-39,89
Film 2,5%	-0,78	-2,38	-4,93	-5,27	-44,29
	-0,78	-1,61	-2,55	-0,35	-39,01
Aire 0%	-0,96	-2,04	-2,96	-3,05	-43,06
	-0,96	-1,08	-0,92	-0,09	-40,01
Aire 2,5%	-1,57	-3,50	-4,41	-4,67	-42,93
	-1,57	-1,93	-0,91	-0,26	-38,25
CO2 0%	-0,55	-1,02		-1,80	-44,75
	-0,55	-0,47		-0,79	-42,95
CO2 2,5%	-1,08	-2,45		-4,44	-44,91
	-1,08	-1,38		-1,98	-40,47

* En cada muestra, la primera fila corresponde a pérdidas de masa acumuladas a la mayor temperatura de cada rango, la segunda fila corresponde a las pérdidas de masa en el intervalo (%)

Para poder llevar a cabo los cálculos de CO₂ capturado tanto en las muestras que no contienen hidrotalcita como en las que si contienen hidrotalcita (0% o 2,5%) y teniendo presente como ya se ha indicado el solapamiento de algunos procesos térmicos en los mismos rangos de temperaturas, se han hecho algunas aproximaciones, asumiendo pequeños errores que han permitido obtener los valores de la tabla 19.

En muestras sin hidrotalcita (Figura 91) se ha procedido de la siguiente manera: Por una parte, la suma de las pérdidas de masa en los rangos entre 110 °C - 420 °C y 480 °C - 580 °C se ha asignado al agua de fraguado del cemento (% H₂O cem), es decir agua procedente de la deshidratación de los silicatos y aluminatos cálcicos hidratados. Por otra parte, el porcentaje de portlandita (% Portlandita) se ha calculado de la pérdida de masa en el rango de 420 °C - 480 °C (solo para las condiciones de curado de film y aire, puesto que en cámara de carbonatación toda la portlandita se convierte en carbonato cálcico). Por último, el porcentaje de CaCO₃ se ha obtenido de la pérdida de masa en el rango de 580 °C - 1000 °C (Tabla 19).

La cantidad de CO₂ adsorbido por la portlandita, Ca(OH)₂, para formar CaCO₃, se puede determinar de la diferencia entre la pérdida de masa de los distintos morteros y la pérdida de masa del mortero seco (referencia) en el rango 580 - 1000°C (Ec. 45), ya que la pérdida de masa del mortero de referencia seco se relaciona con la cantidad de carbonato existente en el mismo antes del fraguado.

$$\% \text{CO}_2 \text{ Portlandita} = \% \text{CO}_3 \text{ ATG} - \% \text{CaCO}_3 \text{ mortero seco} \quad (45)$$

Siendo el “% CO₃ ATG” el porcentaje de carbonato en las muestras estudiadas y “% CaCO₃ mortero seco” el porcentaje de carbonato existente en el mortero de referencia previo al fraguado.

Tabla 19. Resultados del cálculo de pérdidas de masa por compuesto en los morteros

Muestra	% H ₂ O cem + HT	% H ₂ O cem	% HT	% Portlandita	% CO ₂ HT	% CO ₂ Portlandita	% CO ₃ Mortero seco	% CO ₃ ATG	% CO ₂ HT + CO ₂ Portlandita
Mortero seco (ref)				-0,44		0,00	-38,35	-38,35	0,00
Film 0%		-1,22		-1,25		-1,55	-38,35	-39,89	-1,55
Film 2,5%	-2,73	-1,19	-1,53	-2,55	-0,26	-1,51	-37,41	-38,92	-1,77
Aire 0%		-2,13		-0,92		-1,66	-38,35	-40,01	-1,66
Aire 2,5%	-3,76	-2,08	-1,68	-0,91	-0,28	-1,62	-37,41	-39,03	-1,90
CO2 0%		-1,80		0,00		-4,60	-38,35	-42,95	-4,60
CO2 2,5%	-4,44	-1,76	-2,67	0,00	-0,45	-4,49	-37,41	-41,90	-4,94

En las muestras con hidrotalcita (Figura 92) el procedimiento ha sido el mismo que en las muestras sin hidrotalcita, pero con algunas correcciones:

La suma de las pérdidas de masa en los rangos entre 110 °C - 420 °C y 480 °C - 580 °C se ha identificado con el agua de fraguado del cemento y con la descomposición de la hidrotalcita. El agua correspondiente al fraguado del cemento debe ser corregida de acuerdo con la Ec. 46:

$$\% \text{H}_2\text{O cem (2,5\% HT)} = \% \text{H}_2\text{O cem (0\% HT)} \cdot \left(\frac{100}{102,5} \right) \quad (46)$$

donde “% H₂O cem (0% HT)” es distinto para cada condición de curado (film, aire, cámara de carbonatación).

Para calcular el porcentaje de CO₂ capturado por la hidrotalcita, en primer lugar, se calcula la pérdida total debida a la descomposición de la hidrotalcita. Esta última se calcula como diferencia entre la pérdida de masa total en el rango entre 110 °C - 420 °C y 480 °C - 580 °C y la pérdida de masa (agua) relativa al fraguado

del cemento. De esta cantidad solo el porcentaje determinado por la Ec. 42 (% Pérdida CO₂) corresponde a CO₂ capturado por la hidrotalcita.

$$\% \text{CO}_2 \text{ HT} = \% \text{HT} \cdot \left(\frac{\% \text{Pérdida CO}_2}{100} \right) \quad (47)$$

El CO₂ capturado por la portlandita se obtendrá como diferencia entre la pérdida de peso de CO₂ del diagrama de ATG (% CO₃ ATG) y porcentaje de CaCO₃ en el mortero seco definido por la Ec. 45. El porcentaje de CO₂ correspondiente al CaCO₃ del mortero seco deberá ser corregido mediante la Ec. 48:

$$\% \text{CO}_3 \text{ mortero seco (2,5\% HT)} = \% \text{CO}_3 \text{ mortero seco (0\% HT)} \cdot \left(\frac{100}{102,5} \right) \quad (48)$$

En las muestras con hidrotalcita, el CO₂ total capturado será la suma del CO₂ capturado por la hidrotalcita y la portlandita.

$$\% \text{CO}_2 \text{ HT} + \% \text{CO}_2 \text{ Portlandita} \quad (49)$$

La tabla 19 pone de manifiesto que en las muestras curadas en film y en aire se produce la carbonatación parcial de la portlandita y la reconstrucción de la HT, aunque en un porcentaje ligeramente mayor para las muestras curadas en aire. A priori en las probetas protegidas con film no debería producirse la reconstrucción de la hidrotalcita ni la carbonatación de la portlandita, sin embargo, estos resultados parecen razonables teniendo en cuenta que el agua de amasado no esta exenta de la presencia de CO₂ disuelto o en forma de carbonato. La carbonatación total de la portlandita y la reconstrucción total de la hidrotalcita se consiguen en las probetas curadas en la cámara de carbonatación acelerada. Las diferencias entre los resultados obtenidos para la cámara de carbonatación acelerada respecto a las muestras curadas en aire indican una captura lenta a presión atmosférica. Además, los resultados indican que la captura de CO₂ por parte de la hidrotalcita calcinada y por parte de la portlandita se produce de forma más o menos simultánea. En la tabla también se observa que cuando se adiciona hidrotalcita, la cantidad de carbonato cálcico formado es ligeramente menor, y esto se debe a que el mortero resultante con adición de hidrotalcita, como ya ha sido comentado, tiene un menor porcentaje de mortero seco (97,56%). Los resultados muestran que la captura debida a la hidrotalcita no solo compensa la ligera pérdida de captura de CO₂ por parte de la portlandita, sino que incrementa ésta de forma considerable.

Los resultados muestran que la captura de CO₂ es mayor cuando se adiciona hidrotalcita, con un porcentaje de aumento de aproximadamente un 7,5%. La proporción de CO₂ capturado en la muestra "CO₂ 2,5%" (Tabla 19) por parte de la hidrotalcita ha sido de aproximadamente un 11% del total capturado, y por parte del mortero de un 89% del total. Considerando que el porcentaje de mortero sobre la masa total de la probeta es de un 97,56% y el de la hidrotalcita de un 2,44%, se puede concluir que por unidad de masa la hidrotalcita, como adición del mortero, captura 4,95 veces lo capturado por el mortero por unidad de masa.

En definitiva, se puede concluir que la adición de hidrotalcita al mortero cumple con el Código Técnico de la Edificación respecto a resistencias mecánicas del mortero y aumenta la capacidad de captura de CO₂.

5 CONCLUSIONES

Considerando los objetivos planteados y los resultados obtenidos, se pueden enumerar las siguientes conclusiones:

1. Los estudios de difracción de Rayos X y termogravimetría han puesto en evidencia que tras la calcinación a 500 °C, la hidrotalcita pierde su estructura laminar formando una solución sólida de magnesio y aluminio MgO-Al₂O₃, aunque por difracción de rayos X solo se observa óxido de magnesio (MgO), que presenta la propiedad llamada “efecto memoria”, lo que permite que pueda regenerarse en presencia de agua y CO₂.
2. Desde el punto de vista medioambiental respecto a los gases de efecto invernadero el balance de CO₂ de la síntesis y la calcinación de la hidrotalcita es cero.
3. Las isothermas de adsorción de nitrógeno han permitido determinar la estructura porosa de las muestras de hidrotalcita. Se observa un predominio de poros en el rango de los mesoporos pequeños y en algunos casos en el rango de los microporos (principalmente la muestra C2 500). Tras la calcinación ha aumentado la S_{BET}, el volumen de poros y el volumen de microporos, reduciéndose el diámetro de poro, lo que se traduce en un mayor potencial de adsorción.
4. Las microfotografías de microscopio electrónico de transmisión (TEM) y microscopio electrónico de barrido (SEM), han permitido ver con claridad la apertura de poros en las partículas de hidrotalcita, lo que genera un mayor número de sitios activos para las partículas de CO₂ adsorbidas. Asimismo, se han observado aglomeraciones de partículas en las muestras C1 y C1 500 utilizando SEM que estaban de acuerdo con los resultados de tamaño de partícula obtenidos mediante de difracción láser, lo que la permitido una interpretación correcta de los resultados.
5. El equipo de tipo Sievert utilizado para los estudios de adsorción de CO₂ ha permitido obtener isothermas y curvas cinéticas que confirman un aumento de adsorción en muestras calcinadas respecto a las no calcinadas, debido, principalmente, al aumento del volumen de poro y superficie específica. Se advirtió poca diferencia de adsorción entre las muestras no calcinadas a distintas temperaturas. Para un aumento de temperatura, la capacidad de adsorción disminuyó. La mayor adsorción a temperaturas superiores a 13 °C y hasta 35 °C, se obtuvo para la hidrotalcita C2 500 (93,01 mg/g a 20 °C). Estos resultados indicaron que la hidrotalcita C2 500 podría ser utilizada como aditivo en morteros, aumentando la capacidad de captura de CO₂ de los mismos.
6. Los ensayos cinéticos revelaron una pérdida de capacidad de adsorción del 30% de la hidrotalcita sin vacío previo al ensayo, simulando una situación realista de utilización como aditivo en un mortero. También se observó una buena capacidad de adsorción en la etapa inicial (a presiones bajas) por llenado de microporos.
7. Las isothermas de adsorción de CO₂ son todas de tipo L2, excepto la C1 500 que es de tipo L3. Se ajustaron las isothermas a los modelos de Freundlich, Langmuir, Dubinin-Raduskevich y Temkin. La adsorción fue de tipo físico, ya que disminuyó al aumentar la temperatura. Los modelos de Dubinin-Raduskevich y Temkin confirmaron que el valor de energía de la adsorción se corresponde con una adsorción de tipo físico. Adicionalmente Temkin reflejó una gran capacidad de recubrimiento que,

- junto con una gran superficie específica, se traduce en una gran capacidad de adsorción.
8. Los ensayos en mortero fresco indicaron una consistencia de entre 165 y 170 mm y una humedad en fresco de entre un 21% y un 19%, para mortero sin hidrotalcita y mortero con hidrotalcita respectivamente. Estos valores se ajustan a lo indicado por el fabricante en el documento DIT. La trabajabilidad se ha reducido con la adición de hidrotalcita en un 35%. Estos resultados se consideran aceptables para el uso del mortero.
 9. Los resultados de la resistencia a flexión (28 días) recogieron valores de 2 MPa para el mortero sin hidrotalcita tanto en aire como en cámara de carbonatación y, respectivamente, de 1,51 y 1,72 MPa para mortero con hidrotalcita. Se cumplió el límite del fabricante en el mortero sin hidrotalcita, pero no existe límite normativo al respecto. En cuanto a la resistencia a compresión (28 días), se obtuvieron valores de 4,87 y 4,84 Mpa para mortero sin hidrotalcita en aire y en cámara de carbonatación respectivamente y, a su vez, 3,65 y 4,60 Mpa en mortero con hidrotalcita. Por un lado, se cumplió con el límite del fabricante para el mortero sin la adición y, por otro lado, se cumplió con el límite mínimo que marca el CTE de 3,5 Mpa. Por lo que se concluyó que el mortero es apto para revestimiento de fachadas.
 10. La humedad se mantuvo en unos valores razonables, mencionando que se observó un aumento de humedad en cámara de carbonatación con respecto a las probetas en aire que podría estar relacionado con la carbonatación de la portlandita y un ligero aumento adicional de la humedad en las muestras con hidrotalcita curadas en la cámara de carbonatación que puede estar relacionado con la regeneración de la hidrotalcita. La ligera diferencia entre la densidad aparente seca del mortero sin hidrotalcita y el mortero con hidrotalcita puede deberse a la menor densidad aparente de la hidrotalcita reconstruida respecto al mortero y la menor cantidad de cemento en la pasta. Esta pequeña variación no da lugar a un aumento de la porosidad abierta, sino que disminuyó un 1%, lo que está de acuerdo con la pequeña variación de los valores de resistencia mecánica a 28 días.
 11. El estudio de adsorción de CO₂ en los morteros evidenció la carbonatación parcial de la portlandita y la reconstrucción parcial de la hidrotalcita en presencia solo de agua (probetas en film), consecuencia del CO₂ disuelto en la misma. La carbonatación total de la portlandita y la reconstrucción total de la hidrotalcita se consiguió en las probetas curadas en la cámara de carbonatación acelerada, lo que puso en evidencia una captura lenta a presión atmosférica.
 12. Los resultados mostraron un aumento de la captura de CO₂ de aproximadamente un 7,5% cuando se adiciona hidrotalcita en un porcentaje de un 2,44% del total de masa de la probeta, lo cual ha sido posible ya que la hidrotalcita calcinada tiene una capacidad de captura aproximadamente 5 veces superior al mortero de partida.

NORMATIVA

ISO 15901-3:2007. Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption - Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption

UNE-EN ISO 9001:2015. Sistemas de gestión de la calidad. Requisitos

UNE 80 305:2001. Cementos blancos.

UNE-EN 196-1:2018. Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias.

UNE-EN 1015-2:1999. Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 2: Toma de muestra total de morteros y preparación de los morteros para ensayo.

UNE-EN 1015-3:2000. Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 3, Determinación de la consistencia del mortero fresco (por la mesa de sacudidas)

UNE-EN 1015-6:1999. Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 6: Determinación de la densidad aparente del mortero fresco.

UNE-EN 1015-11:2000. Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 11: Determinación de la resistencia a flexión y a compresión del mortero endurecido.

UNE-EN ISO 6507-1:2018. Materiales metálicos. Ensayo de dureza Vickers. Parte 1: Método de ensayo.

UNE-EN 1015-9:2000. Determinación del periodo de trabajabilidad y del tiempo abierto del mortero fresco.

UNE-EN-1015-10:2000. Determinación de la densidad aparente en seco del mortero endurecido.

UNE-EN 83980:2014. Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la absorción de agua, la densidad y la porosidad accesible al agua del hormigón.

REFERENCIAS

- [1] Programa 21 (1992). <https://www.un.org/spanish/esa/sustdev/agenda21/agenda21toc.htm>
- [2] Decisión 2002/358/CE relativa a la aprobación del Protocolo de Kioto (acuerdo de reparto de la carga). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:32002D0358&from=EN>
- [3] Medio Ambiente en Andalucía, Informe 2007. http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/portal_web/ima/2007/ima_2007_doc_completo.pdf
- [4] Web de la Comisión Europea. Progresos en la reducción de las emisiones. https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/progress_es
- [5] Acuerdo de París. <https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/spa/l09s.pdf>
- [6] Ministerio para la transición ecológica, PNACC. Desarrollo y resultados alcanzados. https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/impactos-vulnerabilidad-y-adaptacion/plan-nacional-adaptacion-cambio-climatico/pnacc_desarrollo.aspx
- [7] Climate Change 2001, IPCC Third Assessment Report (TAR). The Scientific Basis. https://web.archive.org/web/20061019185332/http://www.grida.no/climate/ipcc_tar/vol4/spanish/pdf/wg1sum.pdf
- [8] Informe de consenso científico publicado en 2013 por el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC): “Climate Change 2013: Technical Summary”. http://www.climatechange2013.org/images/report/WG1AR5_TS_FINAL.pdf
- [9] Report from the commission to the european parliament and the council. Brussels, 28.10.2014 COM(2014) 689 final.
- [10] Report from the commission to the european parliament and the council. Brussels, 7.11.2017 COM(2017) 646 final.
- [11] http://www.ces.gva.es/pdf/conferencias/07/14_aparici.pdf
- [12] Estrategia española de Cambio Climático y Energía Limpia. Horizonte 2007-2012-2020. https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/legislacion/documentacion/est_cc_energ_limp_tcm30-178762.pdf
- [13] Informe de situación de las emisiones de CO₂ en el mundo (2015). Fundación Empresa y Clima. http://www.empresaclima.org/assets/uploads/2017/05/Informe-de-situaci%C3%B3n-de-las-emisiones-de-CO2-en-el-mundo-A%C3%B1o-2015_web.pdf
- [14] Carbon Dioxide Capture and Storage, Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC 2005. https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/srccs_wholereport-1.pdf
- [15] Bui M., Adjiman C.S., Bardow A., Anthony E.J., Boston A., Brown S., Fennell P.S., Fuss S., Galindo A., Hackett L.A. et al. Carbon capture and storage (CCS): the way forward. *Energy Environ. Sci.* 2018; 11, 1062.
- [16] Policy priorities to incentivise large scale deployment of CCS, Global CCS Institute (2019). <https://www.globalccsinstitute.com/wp-content/uploads/2019/04/TL-Report-Policy-priorities-to-incentivise-the-large-scale-deployment-of-CCS-digital-final-2019.pdf>

- [17] Cuéllar-Franca R.M., Azapagic A. Carbon capture, storage and utilization technologies: a critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *J. CO₂ Utilization* 2015; 9, 82-102.
- [18] Fuss S., Canadell J.G., Peters G.P., Tavoni M., Andrew R.M., Ciais P., Jackson R.B., Jones C.D., Kraxner F., Nakicenovic N. et al. Betting on negative emissions. *Nat. Clim. Change* 2014; 4, 850-853.
- [19] Baena-Moreno F.M., Rodríguez-Galán M., Vega F., Alonso-Fariñas B., Vilches Arenas L.F., Navarrete B. Carbon capture and utilization technologies: a literature review and recent advances. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*. 2019; 41, 1403-1433.
- [20] O'Connor W.K., Dahlin D.C., Nilsen D. Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: results from recent studies and current status. Albany Research Center 2002.
- [21] Huijgen W.J.J. & Comans R.N.J. Mineral CO₂ sequestration by carbonation of industrial residues. Literature review and selection of residue (ECN-C--05-074). Netherlands (2005).
- [22] Fujii M., A. Yamasaki, M. Kakizawa & Y. Yanagisawa. Reduction of CO₂ emission by treatment of waste concrete via an artificial process. Symposium – American Chemical Society, Division Fuel Chemistry 2001; 46/1, 75-77.
- [23] Kakizawa M., A. Yamasaki & Y. Yanagisawa. A new CO₂ disposal process using artificial rock weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid. *Energy* 2001; 26, 341-354.
- [24] A. Iizuka, Fujii M., A. Yamasaki & Y. Yanagisawa. Development of a New CO₂ Sequestration Process Utilizing the Carbonation of Waste Cement. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2004; 43 (24).
- [25] Joshua K. Stolaroff, Gregory V. Lowry, David W. Keith. Using CaO⁻ and MgO⁻ rich industrial waste streams for carbon sequestration. *Energy Conversion and Management* 2005; 46, 687-699.
- [26] Ali Hasanbeigi, Lynn Price, Elina Lin. Emerging energy-efficiency and CO₂ emission reduction technologies for cement and concrete production: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012; 16, 6220-6238.
- [27] Worrell E., Galitsky C., Price L. Energy efficiency improvement opportunities for the cement industry. Berkeley CA: Lawrence Berkeley National Laboratory Paper LBNL-72E (2008).
- [28] United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC). Nanning Shizuo Non-Carbonated Raw Material for Cement Production Renovation Project. CDM project design document (2008).
- [29] Swanson G. Magnesium oxide, magnesium chloride, and phosphate-based cements. http://www.tiburonbusinessalliance.com/Phosphate-based_Cements.pdf
- [30] Johan Fagerlund, James George Highfield, Ron Zevenhoven. Kinetics studies on wet and dry gas-solid carbonation of MgO and Mg(OH)₂ for CO₂ sequestration. *RSC Advances* 2012; 2, 10380-10393.
- [31] José María Fernández Rodríguez, Álvaro Romero Esquinas, José Ignacio Álvarez, J.R. Jiménez. Durability of self-compacting concrete made from non-conforming fly ash from coal-fired power plants. *Construction and Building Materials* 2018; 189:993-1006.
- [32] José María Fernández Rodríguez. Mechanical behaviour of self-compacting concrete made with non-conforming fly ash from coal-fired power plants. *Construction and Building Materials* 2018; 182.
- [33] Angélica Lozano, Pedro Raposeiro da Silva, Jorge de Brito, J.R. Jiménez. Performance and durability properties of self-compacting mortars with electric arc furnace dust as filler. *Journal of Cleaner Production* 2019; 219.
- [34] Ana Isabel Torres-Gómez, Enrique Fernández Ledesma, Rocío Otero, Jorge de Brito. Combined Effects of Non-Conforming Fly Ash and Recycled Masonry Aggregates on Mortar Properties. *Materials* 2016; 9(9):729.
- [35] Catarina Brazão Farinha, Jorge de Brito, Maria Do Rosário Veiga, Álvaro Romero Esquinas. Wastes as Aggregates, Binders or Additions in Mortars: Selecting Their Role Based on Characterization. *Materials* 2018; 11(3):453.

- [36] RecoCement. <http://recocement.com/index.php/benefits/performance-characteristics/>
- [37] Renato Baciocchi, Alessandra Poletti, Raffaella Pomi, Valentina Prigiobbe, Viktoria Nikulshina Von Zedwitz & Aldo Steinfeld. CO₂ Sequestration by Direct Gas-Solid Carbonation of Air Pollution Control (APC) Residues. *Energy & Fuels* 2006; 20, 1933-1940.
- [38] M. Fernández Bertos, S.J.R. Simons, C.D. Hills, P.J. Carey. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. *Journal of Hazardous Materials* 2004; B112, 193-205.
- [39] Keun-Hyeok Yang, Yeon-Back Jung, Myung-Sug Cho, Sung-Ho Tae. Effect of supplementary cementitious materials on reduction of CO₂ emissions from concrete. *Journal of Cleaner Production* 2015; 103, 774-783.
- [40] Chaichan Siriruang, Pisanu Toochinda, Parnthep Julnipitawong, Somnuk Tangtermsirikul. CO₂ capture using fly ash from coal fired power plant and applications of CO₂-captured fly ash as a mineral admixture for concrete. *Journal of Environmental Management* 2016; 170, 70-78.
- [41] Barker D.J., Turner S.A., Napier-Moore P.A., Clark M, Davison J.E. CO₂ capture in the cement industry. *Energy Procedia* 2009; 1:87-94.
- [42] E. Manasse, Atti Sot. Toscanu SC. *Nat., Proc. Verb.* 1915; 24, 92.
- [43] R. Allmann. The crystal structure of pyroaurite. *Acta Cryst.* 1968; B24, 972-977.
- [44] H.F.W. Taylor, *Miner. Mug.* 1969; 37, 338.
- [45] Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today* 1991; 11, 173-301.
- [46] Costantino U., Nocchetti M., Sisani M., Vivani R. Recent progress in the synthesis and application of organically modified hydrotalcites. *Zeitschrift fur Kristallographie* 2009; 224, 273-281.
- [47] V. Rives. *Layered Double Hydroxides: Present and Future*. Nova Science Publishers, Inc., New York, 2001.
- [48] W.T. Reichle. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics* 1986; 22, 135-141.
- [49] P.S. Braterman, Z.P. Xu, F. Yarberr. Layered double hydroxides (LDHs), in: S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta (Eds.), *Handbook of Layered Materials*, CRC Press 2004; 373-474.
- [50] X. Duan, D.G. Evans. Layered double hydroxides, in: D.M.P. Mingos (Ed.), *Structure and Bonding*, vol. 119, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2006.
- [51] R. Allmann and H.H. Lohse. *N. Jhb. Miner. Mh.* 1966; 161.
- [52] L. Ingram and H.F.W. Taylor, *Miner. Mug.* 1967; 36, 465.
- [53] R. Allmann and H.P. Jepsen, *N. Jhb. Miner. Mh.* 1969; 12, 544.
- [54] R. Allmann, *Chimia* 1970; 24, 99.
- [55] W.T. Reichle. Anionic clay minerals. *Chemtech* 1986; 16, 58-63.
- [56] S. Miyata. Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition. *Clays and Clay Minerals* 1980; 28, 50-56.
- [57] T. Sato. T. Wakabayashi and M. Shimada. Adsorption of various anions by magnesium aluminum oxide of (Mg_{0.7}Al_{0.3}O_{1.15}). *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 1986; 25, 89-92.
- [58] S. Miyata. The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties I: the systems Mg²⁺-Al³⁺-NO₃⁻, Mg²⁺-Al³⁺-Cl⁻, Mg²⁺-Al³⁺-ClO₄⁻, Ni²⁺-Al³⁺-Cl⁻ and Zn²⁺-Al³⁺-Cl⁻. *Clays and Clay Minerals* 1975; 23, 369-375.
- [59] W.T. Reichle, S.Y. Yang and D.S. Everhardt. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. *Journal of Catalysis* 1986; 101, 352-359.

- [60] T. Sato, H. Fujita, T. Endo, M. Shimada, A. Tsunashima. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. *React. Solids* 1988; 5, 219-228.
- [61] F.A.P. Cavalcanti, A. Schutz and P. Biloen. Interlayer accesibility in layered double-metal hydroxides. In preparation of catalysits IV; B. Dehnon, P. Grange, Jacobs P.A. and G. Poncelet, Editors, *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier, Amsterdam 1987; 31, 165-174.
- [62] S. Miyata. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. *Clays and Clay Minerals* 1983; 31, 305-311.
- [63] F.J. Dent, L.A. Moignard, A.H. Eastwood, W.H. Blackburn and D. Hebden. *Trans. Inst. Gus Eng.* 1945; 6, 602.
- [64] S. Miyata, Eur. Patent 152,010 (1985), to Kyowa Chem. Ind. Co.
- [65] P. Ulmgren. The removal of aluminum from the recovery system of a closed kraft pulp mill. *Nordic Pulp and Paper Research J.* 1987; 2, 4-9.
- [66] H.E. van Broekhoven, Eur. Patent 278,535 (1988), to Akzo N.V.
- [67] Berker Ficilar, Timur Dogu. Breakthrough analysis for CO₂ removal by activated hydrotalcite and soda ash. Department of Chemical Engineering, Middle East Technical University, Ankara, Turkey, *Catalysis Today* 2006; 115, 274-278.
- [68] Eduardo L.G. Oliveira, Carlos A. Grande, Alírio E. Rodrigues. CO₂ sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures. *Separation and Purification Technology* 2008; 62, 137-147.
- [69] Yong Z., Mata V., Rodrigues A. E., Adsorption of carbon dioxide at high temperatura - A review, *Separation and Purification Technology* 2002; 26, 195-205.
- [70] Luís Quesada Carballo, María del Rosario Perez Perez, David Cantador Fernández, Alvaro Caballero Amores and José María Fernández Rodríguez. Optimum Particle Size of Treated Calcites for CO₂ Capture in a Power Plant. *Materials* 2019; 12, 1284.
- [71] Zhengxian Yang, H. Fischer. Modified Hydrotalcites as a New Emerging Class of Smart Additive of Reinforced Concrete for Anticorrosion Applications: A Literature Review. *Materials and Corrosion* 2013; 64, 1066-1074.
- [72] Angélica Lozano, Enrique Fernández Ledesma, Álvaro Romero Esquinas, José María Fernández Rodríguez. A Double Barrier Technique with Hydrotalcites for Pb Immobilisation from Electric Arc Furnace Dust. *Materials* 2019; 12, 633.
- [73] Cao L., Guo J., Tian J., Xu Y., Hu M., Wang M., Fan J. Preparation of Ca/Al-layered double hydroxide and the influence of their structure on early strength of cement. *Construction and Building Materials* 2018; 184, 203-214.
- [74] Yang Z.X., Fischer H., Polder R. Laboratory investigation of the influence of two types of modified hydrotalcites on chloride ingress into cement mortar. *Cem. Concr. Comp.* 2015; 58, 105-113.
- [75] Yueyue Wu, Ping Duan, Chunjie Yan. Role of layered double hydroxides in setting, hydration degree, microstructure and compressive strength of cement paste. *Applied Clay Science* 2018; 158, 123-131.
- [76] SangHyun Lee, Won-Jun Park, Han-Seung Lee. Life cycle CO₂ assessment method for concrete using CO₂ balance and suggestion to decrease LCCO₂ of concrete in South-Korean apartment. *Energy and Buildings* 2013; 58:93-102.
- [77] Michiya Suzuki, Tatsuo Oka. Estimation of life cycle energy consumption and CO₂ emission of office buildings in Japan. *Energy and Buildings* 1998; 28, 33-41.
- [78] Y.S. Jeong, S.E. Lee, J.H. Huh. Estimation of CO₂ emission of apartment buildings due to major construction materials in the Republic of Korea. *Energy and Buildings* 2012: 49, 437-442.

- [79] N. Huberman, D. Pearlmutter. A life-cycle energy analysis of building materials in the Negev desert. *Energy and Buildings* 2008; 40, 837-848.
- [80] O.F. Kofoworola, S.H. Gheewala. Life cycle energy assessment of a typical office building in Thailand. *Energy and Buildings* 2009; 41, 1076-1083.
- [81] C.K. Chau, W.K. Hui, W.Y. Ng, G. Powell. Assessment of CO₂ emissions reduction in high-rise concrete office buildings using different material use options. *Resources, Conservation and Recycling* 2012; 61, 22-34.
- [82] Jannik Giesekama, John Barrett, Peter Taylor, Anne Owen. The greenhouse gas emissions and mitigation options for materials used in UK construction. *Energy and Buildings* 2014; 78, 202-214.
- [83] Byung Wan Jo, Sumit Chakraborty, Jun Ho Jo, Yun Sung Lee. Effectiveness of carbonated lime as a raw material in producing a CO₂-stored cementitious material by the hydrothermal method. *Construction and Building Materials* 2015; 95, 556-565.
- [84] Takayuki Higuchi, Minoru Morioka, Ichiro Yoshioka, Kosuke Yokozeki. Development of a new ecological concrete with CO₂ emissions below zero. *Construction and Building Materials* 2014; 67, 338-343.
- [85] Guangbo Wang, Karen Leus, Shuna Zhao and Pascal Van Der Voort. Newly Designed Covalent Triazine Framework Based on Novel N-Heteroaromatic Building Blocks for Efficient CO₂ and H₂ Capture and Storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018; 10, 1, 1244-1249.
- [86] Ulibarri M. A., Pavlovic I., Hermosin M. C., Cornejo J. Hydrotalcite-like compounds as potential sorbents of phenols from water. *Applied Clay Science* 1995; 10(1-2), 131-145.
- [87] E.L. Crepaldi, P.C. Pavan, J.B. Valim. Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of Layered Double Hydroxides. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2000; 11, 64-70.
- [88] The Powder Diffraction; International Centre for Diffraction Data (ICDD): Newtown Square, PA, USA, 2003.
- [89] Sanchez, L. (2016). Tema 6. Análisis térmico: TG y DTA. <http://www.uco.es/~iq2sagri/TranspATG.pdf>
- [90] Veith J. A. and G. Sposito. On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1977; 41:697-702.
- [91] Davis J.B. and Kirkland D.W. Native sulfur deposition in the Castile Formation, Culberson Country, Texas. *Economic Geology* 1970; 65:107-121.
- [92] Ruckmick J.C., Wimberly B.H., and Edwards A.F. Classification and genesis of biogenic sulfur deposits. *Economic Geology* 1979; 74(2): 469-474.
- [93] C.H. Giles, T.H. Macewan, S.N. Nakhwa, D. Smith. Studies in Adsorption. Part XI: A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *Journal of the Chemical Society* 1960; 3973-3993.
- [94] J.H. deBoer and C. Zwikker. *Z. Physik. Chem.* 1929; B3, 407.
- [95] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming and E. Teller. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* 1940; 62, 1723-1732.
- [96] S.J. Gregg and K.S.W. Sing. In *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London, ISBN 0-12-300956-1, 1982.
- [97] Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. *Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report)*. *Pure Appl. Chem.* 2015; 87 (9-10), 1051-1069.
- [98] Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.S.W., Llewellyn P., Maurin G. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. 2nd ed. Academic press, 2014.
- [99] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Leipzig. Ann. Phys.* 1908; 330, 377-445.

- [100] ISO 13320:2009 Particle size analysis - Laser diffraction methods.
- [101] Duguid J.O. and M. Reeves. Material transport through porous media: a finite-element Galerkin model. Report ORNL-4928, Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, Tenn. 1976.
- [102] Van de Pol R.M., P.J. Wierenga and D.R. Nielsen. Solute movement in a field soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1977; 41:10-13.
- [103] S. Brunauer, L.E. Copeland and D.L. Kantro. The Langmuir and BET theories. In E.A. Flood (ed.) *The solid-gas interface*. Marcel Dekker, New York. 1967; 77-103.
- [104] G. Alberti, V. Amendola, M. Pesavento, R. Biesuz. Beyond the synthesis of novel solid phases: review on modelling of sorption phenomena. *Coord. Chem. Rev.* 2012; 256, 28-45.
- [105] V.J. Inglezakis. Solubility-normalized Dubinin-Astakhov adsorption isotherm for ion-exchange systems. *Microporous and Mesoporous Mater.* 2007; 103, 72-81.
- [106] Butt Hans-Jürgen, Graf Karlheinz, Kappl Michael. *Physics and Chemistry of Interfaces*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003; 193-195.
- [107] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* 1974; 47, 755-765.
- [108] Temkin M.I. and Pyzhev V. Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts. *Acta Physicochim* 1940; 12, 327-356.
- [109] C. Aharoni, M. Ungarish. Kinetics of activated chemisorption. Part 2.-Theoretical models. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 1977; 73, 456-464.
- [110] Q. Hu, C. Feng, Z. Zhang, Q. Wang, K. Shimizu and Z. Lei. Insights into mathematical characteristics of adsorption models and physical meaning of corresponding parameters. *J. Mol. Liq.* 2018; 254, 20-25.
- [111] X. Zhu et al. Synthesis of elevated temperature CO₂ adsorbents from aqueous miscible organic-layered double hydroxides. *Energy* 2019; 167, 960-969.
- [112] R. Rosa, C. Leonelli, C. Villa, G. Priarone. Microwave-assisted Melt Reaction Method for the Intercalation of Carboxylic Acid Anions into Layered Double Hydroxides. *J Microw Power Electromagn Energy* 2013; 47(1):12-23.
- [113] Q. Wang et al. High temperature adsorption of CO₂ on Mg-Al hydrotalcite: Effect of the charge compensating anions and the synthesis pH. *Catal. Today* 2011; 164(1):198-203.
- [114] M. J. Ramírez-Moreno, I. C. Romero-Ibarra, M. A. Hernández-Pérez and H. Pfeiffer. CO₂ adsorption at elevated pressure and temperature on Mg-Al layered double hydroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014; 53(19):8087-8094.
- [115] L. Cocheci, P. Barvinschi, R. Pode, E. Popovici and E. M. Seftel. Structural Characterization of Some Mg/Zn-Al Type Hydrotalcites Prepared for Chromate Sorption from Wastewater. 2010; 55(3):40-45.
- [116] V. R. S. Kannan, S. Velu. Synthesis and physicochemical properties of cobalt aluminium hydrotalcites. *J. Mater. Sci.* 1995; 30, 1462-1468.
- [117] S. J. Palmer, H. J. Spratt and R. L. Frost. Thermal decomposition of hydrotalcites with variable cationic ratios. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2009; 95, 123-129.
- [118] S. Kannan. Influence of synthesis methodology and post treatments on structural and textural variations in MgAlCO₃ hydrotalcite. *Journal of Materials Science* 2004; 9(3) 6591-6596.
- [119] X. Zhu, Y. Shi and N. Cai. High-pressure carbon dioxide adsorption kinetics of potassium-modified hydrotalcite at elevated temperature. *Fuel* 2017; 207, 579-590.
- [120] S. Paikaray and M. J. Hendry. The role of trivalent cations and interlayer anions on the formation of layered double hydroxides in an oxid-CO₂ medium. *Applied Surface Science* 2012; 263, 633-639.

- [121] M. Adachi-pagano, C. Forano and J. Besse. Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction - control of size and morphology. *J. Mater. Chem.* 2003; 13(8).
- [122] X. Kou, H. Guo, E. G. Ayele, S. Li, Y. Zhao and S. Wang. Adsorption of CO₂ on MgAl-CO₃ LDHs-Derived Sorbents with 3D Nano flower-like Structure. *Energy Fuels* 2018; 32(4):5313-5320.
- [123] T. Hibino and A. Tsunashima. Calcination and rehydration behavior of Mg-Al-CO₃ hydrotalcite-like compounds. *Journal of Materials Science Letters* 2000; 19(16):1403-1405.
- [124] S. Mekdad, M. N. Bennani and M. Diouri. Effect of the Mg/Al ratio and of the rate of reinforcement on the synthesis of a nanocomposite Cellulose/Hydrotalcite. *J. Adv. Chem.* 2014; 10(4):2625-2633.
- [125] Z. Yong, V. Mata and E. Rodrigues. Adsorption of Carbon Dioxide onto Hydrotalcite-like Compounds (HTlcs) at High Temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001; 40(1):204-209.
- [126] Q. Wang et al. Morphology and composition controllable synthesis of Mg-Al-CO₃ hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO₂ capture capacity. *Appl. Clay Sci.* 2012; 55, 18-26.
- [127] H. Freundlich. Über die adsorption in losungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 1906; 57U(1):385-470.
- [128] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 1918; 40(9):1361-1403.
- [129] Dubinin M.M. and Radushkevich L.V. The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. *Proceedings of the Academy of Sciences. Physical Chemistry Section* 1947; 55, 331.
- [130] V. P. MI Temkin. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Phys. Chim. USSR*, 1940; 12, 217-222.
- [131] G. Limousin. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 2007; 22, 249-275.
- [132] Q. Hu and Z. Zhang. Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. *J. Mol. Liq.* 2019; 277, 646-648.
- [133] B. Esfandiari and M. Monajjemi. Physical adsorption between mono and diatomic gases inside of Carbon nanotube with respect to potential energy. *J. Phys. Theor. Chem.* 2013; 10(1):31-42.
- [134] Zhengxian Yang, Hartmut Fischer, Rob Polder. Laboratory investigation of the influence of two types of modified hydrotalcites on chloride ingress into cement mortar. *Cement & Concrete Composites* 2015; 58, 105-113.
- [135] Z.Y. Qu, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers. Relationship between the particle size and dosage of LDHs and concrete resistance against chloride ingress. *Cement and Concrete Research* 2018; 105, 81-90.

ANEXO

Tabla A1. Estadillo 1 de amasadas

Referencia		Consistencia (mm)		Humedad		Trabajabilidad (10tong/4sacud)				
AM_0%_Film_Serie1 (1) Ensayos de Rotura		Hora inicio amasado		Ref	304	Hora	Lectura (gr)	Hora	Lectura (gr)	
		16:02		T (gr)	244,80					
		Medidas	Media	T+M+W (gr)	279,70					
		167	168,0	T+M (gr)	273,50					
		Mortero(gr)		3000	168	ω (%)	21,60			
		H2O (gr)		666,6	168					
Hidrotalcita (gr)	0	169								
AM_0%_Film_Serie1 (2) Ensayos de Densidad y Porosidad		Hora inicio amasado		Ref	201			Hora	Lectura (gr)	Hora
17:15				T (gr)	244,70					
Medidas	Media	T+M+W (gr)	288,30							
167	167,3	T+M (gr)	280,70							
Mortero(gr)		3000	168	ω (%)	21,11					
H2O (gr)		666,6	168							
Hidrotalcita (gr)		0	166							
AM_2,5%_Film_Serie1 (1) Ensayos de Rotura		Hora inicio amasado				Ref	305	Hora	Lectura (gr)	Hora
11:59				T (gr)	244,30	12:59	86,8			
Medidas	Media	T+M+W (gr)	288,00	14:01	158,5					
167	167,5	T+M (gr)	281,00	15:07	353,5					
Mortero(gr)		2000	169	ω (%)	19,07	16:19	913,3			
H2O (gr)		500	168			17:07	1903			
Hidrotalcita (gr)		50	166							
AM_2,5%_Film_Serie1 (2) Ensayos de Densidad y Porosidad		Hora inicio amasado				Ref	302	Hora	Lectura (gr)	Hora
12:33				T (gr)	243,50	13:34	81,5	17:34	1527,6	
Medidas	Media	T+M+W (gr)	296,80	14:05	144,6	17:37	1590,8			
164	165,5	T+M (gr)	288,00	15:08	270,6					
Mortero(gr)		2000	166	ω (%)	19,78	16:20	601,3			
H2O (gr)		500	166			17:08	971,3			
Hidrotalcita (gr)		50	166			17:24	1258,2			

Tabla A2. Estadillo 2 de amasadas

Referencia		Consistencia (mm)		Humedad		Trabajabilidad (10tong/4sacud)				
Am_0%_Film_Serie2 (1) Ensayos de Rotura		Hora inicio amasado		Ref	300	Hora	Lectura (gr)	Hora	Lectura (gr)	
		9:00		T (gr)	245,80	11:02	77,9	15:24	896,9	
		Medidas	Media	T+M+W (gr)	282,10	12:33	156	15:56	1484,7	
		165	164,5	T+M (gr)	276,50	12:50	121,6	15:58	1490,9	
		Mortero(gr)		2000	163	ω (%)	18,24	14:00	270,5	
		H2O (gr)		444,44	167			14:24	437,9	
Hidrotalcita (gr)	0	164		14:46	574,4					
Am_0%_Film_Serie2 (2) Ensayos de Densidad y Porosidad		Hora inicio amasado		Ref	401	Hora	Lectura (gr)	Hora	Lectura (gr)	
		9:31		T (gr)	242,20	11:04	121,2	15:47	1334,8	
		Medidas	Media	T+M+W (gr)	278,40	12:36	285,2	15:57	2085,2	
		168	169,5	T+M (gr)	272,50	12:53	122,6			
		Mortero(gr)		3000	169	ω (%)	19,47	14:03	273,2	
		H2O (gr)		666,66	171			14:25	463,5	
Hidrotalcita (gr)	0	170		15:03	709,5					
Am_2,5%_Film_Serie2 (1) Ensayos de Rotura		Hora inicio amasado		Ref	303	Hora	Lectura (gr)	Hora	Lectura (gr)	
		11:15		T (gr)	245,10	13:29	199,9			
		Medidas	Media	T+M+W (gr)	289,00	15:02	805,5			
		165	166,5	T+M (gr)	281,70	15:36	1863,1			
		Mortero(gr)		2000	167	ω (%)	19,95			
		H2O (gr)		500	167					
Hidrotalcita (gr)	50	166								
Am_2,5%_Film_Serie2 (2) Ensayos de Densidad y Porosidad		Hora inicio amasado		Ref	90	Hora	Lectura (gr)	Hora	Lectura (gr)	
		11:43		T (gr)	245,50	13:30	151,2	15:58	1519,9	
		Medidas	Media	T+M+W (gr)	272,90	15:03	480,9	16:01	1598,6	
		167	165,0	T+M (gr)	268,50	15:38	932,7			
		Mortero(gr)		2000	165	ω (%)	19,13	15:46	1057	
		H2O (gr)		500	165			15:51	1190,2	
Hidrotalcita (gr)	50	164		15:56	1421,2					

Tabla A3. Estadillo 3 de amasadas

Referencia		Consistencia (mm)		Humedad		Trabajabilidad (10tong/4sacud)			
Am_0%_Aire_Serie1 (1)		Hora inicio amasado		Ref	401	Hora	Lectura (gr)	Hora	Lectura (gr)
		9:07		T (gr)	242,50	11:43	100,60	15:33	1364,20
Ensayos de Rotura		Medidas	Media	T+M+W (gr)	280,70	13:10	210,80	15:39	1565,60
		168	168,5	T+M (gr)	274,60	14:04	418,10		
Mortero(gr)	2200	167		ω (%)	19,00	14:47	852,80		
H2O (gr)	488,8	169				15:12	1107,80		
Hidrotalcita (gr)	0	169				15:22	1173,80		
Am_0%_Aire_Serie1 (2)		Hora inicio amasado				Ref	300	Hora	Lectura (gr)
		9:36		T (gr)	245,80	11:46	61,4	16:10	1199,3
Ensayos de Densidad y Porosidad		Medidas	Media	T+M+W (gr)	264,70	13:11	116,8	16:20	1539,9
		169	170,0	T+M (gr)	261,80	14:04	231,4		
Mortero(gr)	2200	170		ω (%)	18,12	14:48	411,9		
H2O (gr)	488,8	170				15:15	519,1		
Hidrotalcita (gr)	0	171				15:46	931,5		
Am_2.5%_Aire_Serie1 (1)		Hora inicio amasado				Ref	300	Hora	Lectura (gr)
		11:19		T (gr)	245,80	14:10	359,90		
Ensayos de Rotura		Medidas	Media	T+M+W (gr)	268,10	15:27	1482,00		
		165	166,5	T+M (gr)	264,50	15:29	1510,20		
Mortero(gr)	2000	167		ω (%)	19,25	15:34	1658,10		
H2O (gr)	500	167							
Hidrotalcita (gr)	50	166							
Am_2.5%_Aire_Serie1 (2)		Hora inicio amasado				Ref	401	Hora	Lectura (gr)
		11:50		T (gr)	242,20	14:11	313,50		
Ensayos de Densidad y Porosidad		Medidas	Media	T+M+W (gr)	279,20	15:30	1112,40		
		162	162,0	T+M (gr)	273,11	15:38	1342,90		
Mortero(gr)	2000	163		ω (%)	19,70	15:41	1460,30		
H2O (gr)	500	161				15:48	1552,70		
Hidrotalcita (gr)	50	162				15:52	1630,20		

Tabla A4. Estadillo 4 de amasadas

Referencia		Consistencia (mm)		Humedad		Trabajabilidad (10tong/4sacud)			
Am_0%_Aire_Serie2 (1)		Hora inicio amasado		Ref	305	Hora	Lectura (gr)	Hora	Lectura (gr)
		10:50		T (gr)	244,40	13:31	127,50	17:30	1587,90
Ensayos de Rotura		Medidas	Media	T+M+W (gr)	272,60	14:13	176,90		
		168	167,5	T+M (gr)	268,13	15:43	423,40		
Mortero(gr)	2200	168		ω (%)	18,84	16:27	769,90		
H2O (gr)	480	167				16:54	1052,00		
Hidrotalcita (gr)	0	167				17:25	1532,90		
Am_0%_Aire_Serie2 (2)		Hora inicio amasado		Ref	303	Hora	Lectura (gr)	Hora	Lectura (gr)
Ensayos de Densidad y Porosidad		11:24		T (gr)	245,20	13:32	81,70	18:00	1597,30
		Medidas	Media	T+M+W (gr)	302,70	14:14	113,00		
Mortero(gr)		168		T+M (gr)	293,74	15:44	261,90		
		2200	166	ω (%)	18,46	16:28	479,70		
H2O (gr)	480	167	16:55			676,00			
Hidrotalcita (gr)	0	166	17:30			1046,30			
Am_2,5%_Aire_Serie2 (1)		Hora inicio amasado		Ref	305	Hora	Lectura (gr)	Hora	Lectura (gr)
Ensayos de Rotura		12:15		T (gr)	244,30	15:34	603,40		
		Medidas	Media	T+M+W (gr)	272,00	15:58	1006,60		
Mortero(gr)		167		T+M (gr)	267,41	16:27	1964,10		
		2000	168	ω (%)	19,86				
H2O (gr)	500	166							
Hidrotalcita (gr)	50	165							
Am_2,5%_Aire_Serie2 (2)		Hora inicio amasado		Ref	203	Hora	Lectura (gr)	Hora	Lectura (gr)
Ensayos de Densidad y Porosidad		12:45		T (gr)	245,80	15:35	327,20		
		Medidas	Media	T+M+W (gr)	270,50	15:59	425,30		
Mortero(gr)		166		T+M (gr)	266,54	16:28	626,80		
		2000	165	ω (%)	19,09	17:02	1141,90		
H2O (gr)	500	168	17:09			1359,90			
Hidrotalcita (gr)	50	167	17:13			1555,90			

Tabla A5. Estadillo 5 de amasadas

Referencia		Consistencia (mm)		Humedad		Trabajabilidad (10tong/4sacud)				
Am_0%_CO2_Serie1 (1)		Hora inicio amasado		Ref	302	Hora	Lectura (gr)	Hora	Lectura (gr)	
		10:58		T (gr)	243,50	13:41	72,80			
Ensayos de Rotura		Medidas	Media	T+M+W (gr)	288,00	16:07	328,20			
		169	168,0	T+M (gr)	280,69	16:57	567,40			
Mortero(gr)	2200	168		ω (%)	19,66	17:25	798,80			
H2O (gr)	480	168				18:19	1538,60			
Hidrotalcita (gr)	0	168								
Am_0%_CO2_Serie1 (2)		Hora inicio amasado		Ref	304	Hora	Lectura (gr)	Hora	Lectura (gr)	
Ensayos de Densidad y Porosidad		11:26		T (gr)	244,50	13:41	52,30			
		Medidas	Media	T+M+W (gr)	275,20	16:08	294,20			
Mortero(gr)		2200	170	T+M (gr)	270,27	16:58	446,20			
		170,0	170	ω (%)	19,13	18:20	1426,90			
H2O (gr)	48					170	18:34	1580,10		
Hidrotalcita (gr)	0					170				
Am_2,5%_CO2_Serie1 (1)		Hora inicio amasado		Ref	302	Hora	Lectura (gr)	Hora	Lectura (gr)	
Ensayos de Rotura		11:41		T (gr)	242,70	14:15	297,60			
		Medidas	Media	T+M+W (gr)	279,70	15:26	608,70			
Mortero(gr)		2000	169	T+M (gr)	273,73	16:14	1384,60			
		168,0	168	ω (%)	19,24	16:20	1507,5			
H2O (gr)	500					168	16:23	1651,2		
Hidrotalcita (gr)	50					168				
Am_2,5%_CO2_Serie1 (2)		Hora inicio amasado		Ref	90	Hora	Lectura (gr)	Hora	Lectura (gr)	
Ensayos de Densidad y Porosidad		12:12		T (gr)	245,70					
		Medidas	Media	T+M+W (gr)	272,00					
Mortero(gr)		2000	168	T+M (gr)	267,60					
		168,0	169	ω (%)	20,09					
H2O (gr)	500					168				
Hidrotalcita (gr)	50					167				

Tabla A6. Estadillo 6 de amasadas

Referencia		Consistencia (mm)		Humedad		Trabajabilidad (10tong/4sacud)			
Am_0%_CO2_Serie2 (1)		Hora inicio amasado		Ref	305	Hora	Lectura (gr)	Hora	Lectura (gr)
		9:37		T (gr)	244,40	12:48	109,10		
Ensayos de Rotura		Medidas	Media	T+M+W (gr)	286,00	14:30	287,40		
		169	169,0	T+M (gr)	279,25	15:29	471,90		
Mortero(gr)	2200	167		ω (%)	19,37	16:15	715,1		
H2O (gr)	480	169				16:50	1145,6		
Hidrotalcita (gr)	0	170				17:00	1539,90		
Am_0%_CO2_Serie2 (2)		Hora inicio amasado		Ref	203	Hora	Lectura (gr)	Hora	Lectura (gr)
		11:26		T (gr)	246,00				
Ensayos de Densidad y Porosidad		Medidas	Media	T+M+W (gr)	284,10				
		168	169,0	T+M (gr)	277,74				
Mortero(gr)	2200	168		ω (%)	20,04				
H2O (gr)	480	170							
Hidrotalcita (gr)	0	170							
Am_2,5%_CO2_Serie2 (1)		Hora inicio amasado		Ref	201	Hora	Lectura (gr)	Hora	Lectura (gr)
		11:45		T (gr)	244,30	14:56	109,10		
Ensayos de Rotura		Medidas	Media	T+M+W (gr)	284,70	15:46	287,40		
		167	166,5	T+M (gr)	277,86	16:10	471,90		
Mortero(gr)	2000	168		ω (%)	20,38	16:25	715,1		
H2O (gr)	500	165				16:35	1145,6		
Hidrotalcita (gr)	50	166							
Am_2,5%_CO2_Serie2 (2)		Hora inicio amasado		Ref	203	Hora	Lectura (gr)	Hora	Lectura (gr)
		12:14		T (gr)	245,80				
Ensayos de Densidad y Porosidad		Medidas	Media	T+M+W (gr)	317,70				
		166	165,5	T+M (gr)	305,55				
Mortero(gr)	2000	165		ω (%)	20,33				
H2O (gr)	500	167							
Hidrotalcita (gr)	50	165							

Tabla A7. Estadillo de resistencias para mortero sin hidrotalcita

Peso (gr)	Flexión (0% Hidrotalcita)				Compresión (0% Hidrotalcita)				
	Referencia	Fuerza (N)	Resistencia (MPa)		Referencia	Fuerza (N)	Resistencia (MPa)		
			Probeta	Promedio			Mitad probeta	Probeta	Promedio
516,90	70F1	695,00	1,60	1,50	70F1A	6577,00	4,00	4,00	4,00
					70F1B	6560,00	4,00		
512,13	70F2	591,00	1,40	1,50	70F2A	5857,00	4,00	4,00	4,00
					70F2B	6112,00	4,00		
517,02	140F1	764,00	1,80	1,75	140F1A	7318,00	5,00	5,00	4,50
					140F1B	7380,00	5,00		
514,64	140F2	732,00	1,70	1,75	140F2A	6566,00	4,00	4,00	4,50
					140F2B	6878,00	4,00		
513,04	280F1	756,00	1,80	1,80	280F1A	7741,00	4,84	4,78	4,75
					280F1B	7542,00	4,71		
512,71	280F2	757,00	1,80	1,80	280F2A	7379,00	4,61	4,71	4,75
					280F2B	7707,00	4,82		
410,10	70A1	725,00	1,70	1,55	70A1A	7795,00	4,87	4,84	4,26
					70A1B	7681,00	4,80		
417,91	70A2	580,00	1,40	1,55	70A2A	5874,00	3,67	3,69	4,26
					70A2B	5934,00	3,71		
412,66	140A1	929,00	2,20	2,35	140A1A	7642,00	4,78	4,84	4,94
					140A1B	7856,00	4,91		
407,56	140A2	1055,00	2,50	2,35	140A2A	8065,00	5,04	5,03	4,94
					140A2B	8043,00	5,03		
411,64	280A1	926,00	2,20	2,00	280A1A	7457,00	4,66	4,72	4,87
					280A1B	7645,00	4,78		
406,40	280A2	789,00	1,80	2,00	280A2A	8031,00	5,02	5,01	4,87
					280A2B	8011,00	5,01		
406,92	70C1	750,00	1,80	1,90	70C1A	7489,00	4,68	4,70	4,88
					70C1B	7538,00	4,71		
418,79	70C2	853,00	2,00	1,90	70C2A	7960,00	4,98	5,07	4,88
					70C2B	8272,00	5,17		
406,61	140C1	816,00	1,90	2,00	140C1A	7309,00	4,57	4,67	4,88
					140C1B	7648,00	4,78		
416,75	140C2	903,00	2,10	2,00	140C2A	7915,00	4,95	5,08	4,88
					140C2B	8352,00	5,22		
407,83	280C1	783,00	1,80	2,00	280C1A	7652,00	4,78	4,55	4,84
					280C1B	6909,00	4,32		
418,43	280C2	925,00	2,20	2,00	280C2A	8502,00	5,31	5,13	4,84
					280C2B	7898,00	4,94		

Tabla A8. Estadillo de resistencias para mortero con hidrotalcita

Peso (gr)	Flexión (2,5% Hidrotalcita)				Compresión (2,5% Hidrotalcita)				
	Referencia	Fuerza (N)	Resistencia (MPa)		Referencia	Fuerza (N)	Resistencia (MPa)		
			Probeta	Promedio			Mitad probeta	Probeta	Promedio
475,86	72F1	548,00	1,28	1,20	72F1A	5745,00	3,59	3,44	3,02
					72F1B	5258,60	3,29		
465,65	72F2	473,00	1,11		72F2A	4042,00	2,53	2,59	
					72F2B	4255,00	2,66		
476,95	142F1	643,00	1,51	1,38	142F1A	6322,00	3,95	3,92	3,39
					142F1B	6209,00	3,88		
458,38	142F2	536,00	1,26		142F2A	4590,00	2,87	2,87	
					142F2B	4591,00	2,87		
477,95	282F1	741,00	1,74	1,46	282F1A	6503,00	4,06	4,10	3,45
					282F1B	6615,00	4,13		
454,17	282F2	502,00	1,18		282F2A	4376,00	2,74	2,80	
					282F2B	4588,00	2,87		
378,40	72A1	550,00	1,29	1,35	72A1A	4714,00	2,95	2,96	3,20
					72A1B	4762,00	2,98		
423,44	72A2	599,00	1,40		72A2A	5402,00	3,38	3,44	
					72A2B	5593,00	3,50		
405,47	142A1	631,00	1,48	1,61	142A1A	6036,00	3,77	3,74	3,86
					142A1B	5928,00	3,71		
409,12	142A2	744,00	1,74		142A2A	6084,00	3,80	3,98	
					142A2B	6643,00	4,15		
399,51	282A1	576,00	1,35	1,51	282A1A	5274,00	3,30	3,21	3,65
					282A1B	5000,00	3,13		
409,68	282A2	712,00	1,67		282A2A	6538,00	4,09	4,09	
					282A2B	6559,00	4,10		
412,28	72C1	722,00	1,69	1,82	72C1A	7399,00	4,62	4,67	4,59
					72C1B	7551,00	4,72		
405,09	72C2	828,00	1,94		72C2A	7342,00	4,59	4,50	
					72C2B	7065,00	4,42		
410,62	142C1	786,00	1,84	1,89	142C1A	7221,00	4,51	4,64	4,74
					142C1B	7618,00	4,76		
401,10	142C2	828,00	1,94		142C2A	7790,00	4,87	4,85	
					142C2B	7724,00	4,83		
407,48	282C1	667,00	1,56	1,72	282C1A	7265,00	4,54	4,66	4,70
					282C1B	7655,00	4,78		
403,62	282C2	803,00	1,88		282C2A	7446,00	4,65	4,73	
					282C2B	7683,00	4,80		

Tabla A9. Estadillo de humedades para mortero sin hidrotalcita

Referencia Probeta	Referencia Muestra	Humedad					
		Ref. tara	T (gr)	T+M+W (gr)	T+M (gr)	W (%)	Promedio (%)
70F1	70F1A	305	244,61	346,27	330,30	18,64	18,37
	70F1B	302	243,74	339,97	324,90	18,57	
70F2	70F2A	302	243,73	318,34	306,90	18,11	
	70F2B	90	246,05	330,25	317,30	18,18	
140F1	140F1A	303	245,47	345,97	330,20	18,61	18,28
	140F1B	201	244,48	339,72	325,00	18,28	
140F2	140F2A	304	244,71	341,12	326,32	18,14	
	140F2B	90	245,98	338,36	324,21	18,09	
280F1	280F1A	305	244,57	345,87	330,13	18,40	18,23
	280F1B	303	245,54	331,40	317,92	18,62	
280F2	280F2A	305	244,59	340,89	326,18	18,03	
	280F2B	90	245,95	327,70	315,30	17,88	
70A1	70A1A	302	243,78	317,00	315,32	2,35	4,02
	70A1B	401	242,64	308,82	307,21	2,49	
70A2	70A2A	300	246,15	317,41	313,62	5,62	
	70A2B	401	242,63	313,96	310,17	5,61	
140A1	140A1A	201	244,58	315,93	314,45	2,12	2,16
	140A1B	203	246,09	314,22	312,76	2,19	
140A2	140A2A	303	245,40	315,53	314,03	2,19	
	140A2B	201	244,58	317,69	316,14	2,17	
280A1	280A1A	201	244,55	314,03	313,00	1,50	1,62
	280A1B	303	245,45	320,32	319,14	1,60	
280A2	280A2A	203	246,40	307,98	306,94	1,72	
	280A2B	302	243,76	318,57	317,34	1,67	
70C1	70C1A	203	246,09	321,59	320,58	1,36	1,51
	70C1B	302	243,75	313,70	312,82	1,27	
70C2	70C2A	90	245,95	325,62	324,29	1,70	
	70C2B	401	242,63	313,84	312,65	1,70	
140C1	140C1A	304	244,65	319,59	318,61	1,33	1,74
	140C1B	302	243,75	319,42	318,43	1,33	
140C2	140C2A	201	244,59	325,51	323,83	2,12	
	140C2B	203	246,11	316,63	315,11	2,20	
280C1	280C1A	401	242,69	305,28	304,05	2,00	2,04
	280C1B	303	245,96	318,96	317,02	2,73	
280C2	280C2A	201	244,60	308,45	307,38	1,70	
	280C2B	303	245,48	326,93	325,55	1,72	

Tabla A10. Estadillo de humedades para mortero con hidrotalcita

Referencia Probeta	Referencia Muestra	Humedad					Promedio (%)
		Ref. tara	T (gr)	T+W+S (gr)	T+S (gr)	W (%)	
72F1	72F1A	304	244,63	339,92	319,80	26,77	21,08
	72F1B	201	244,55	334,78	320,80	18,33	
72F2	72F2A	203	246,13	333,20	318,52	20,28	
	72F2B	303	245,47	329,81	316,39	18,92	
142F1	142F1A	90	246,03	343,53	328,11	18,79	18,54
	142F1B	302	243,76	335,78	321,49	18,38	
142F2	142F2A	304	244,69	328,05	315,09	18,41	
	142F2B	303	245,40	323,38	311,16	18,58	
282F1	282F1A	303	245,46	336,04	321,83	18,61	18,86
	282F1B	201	244,58	331,93	318,27	18,54	
282F2	282F2A	203	246,09	330,97	317,25	19,28	
	282F2B	302	243,75	325,12	312,13	19,00	
72A1	72A1A	90	245,96	320,23	318,63	2,20	4,03
	72A1B	302	243,75	320,70	319,11	2,11	
72A2	72A2A	304	244,68	329,68	324,85	6,02	
	72A2B	300	246,15	328,20	323,72	5,78	
142A1	142A1A	203	246,10	321,98	320,44	2,07	2,13
	142A1B	305	244,53	322,84	321,37	1,91	
142A2	142A2A	90	245,95	324,91	323,16	2,27	
	142A2B	201	244,56	317,17	315,57	2,25	
282A1	282A1A	303	245,45	318,62	317,58	1,44	1,53
	282A1B	401	242,63	316,27	315,17	1,52	
282A2	282A2A	302	243,76	316,03	314,90	1,59	
	282A2B	305	244,59	324,82	323,57	1,58	
72C1	72C1A	303	245,45	321,06	319,69	1,85	2,00
	72C1B	305	244,59	320,64	319,24	1,88	
72C2	72C2A	303	245,45	311,01	309,64	2,13	
	72C2B	201	244,59	314,49	313,01	2,16	
142C1	142C1A	90	245,90	319,76	318,48	1,76	2,39
	142C1B	305	244,58	318,98	317,67	1,79	
142C2	142C2A	90	245,97	326,99	324,65	2,97	
	142C2B	302	243,76	317,77	315,58	3,05	
282C1	282C1A	811	188,51	259,05	257,00	2,99	2,71
	282C1B	5	222,05	297,99	295,85	2,90	
282C2	282C2A	203	246,12	317,35	315,60	2,52	
	282C2B	90	245,97	314,50	312,88	2,42	

