

Capítulo 5. Conclusiones

Este trabajo aborda los problemas derivados de la durabilidad de los hormigones sometidos a ambientes marinos a edades muy reducidas de curado.

La metodología propuesta trata de optimizar dos características del material:

Una muy rápida reacción puzolánica que permitiría que la microestructura se cierre a las pocas horas de iniciarse el proceso de hidratación. Para conseguir este objetivo se ha propuesto la utilización de dos nano sílices amorfas en polvo de origen pirogénico, con diferencias significativas en sus superficies específicas

Un aumento de la capacidad de combinación química de cloruros con la matriz. Para conseguirlo se plantea la adición de metacaolin. Esta arcilla térmicamente tratada tiene actividad hidráulica y puzolánica y su contenido de aluminio le permite combinar químicamente los cloruros de la disolución.

Las conclusiones obtenidas podemos dividir las en tres apartados: Los relativos a la microestructura del material resultante. Los referidos al comportamiento del material a corto y medio plazo. Los referidos a la metodología propuesta

5.1 Conclusiones referidas a la metodología propuesta.

- La resistividad constituye una buena herramienta para evaluar el cierre de la estructura con el tiempo en materiales de base cemento. El hecho de que la técnica no sea destructiva permite realizar un gran número de medidas a intervalos de tiempo cortos, lo que permite seguir la evolución del cierre de la estructura con el tiempo.
- El parámetro resistividad presenta una relación con el logaritmo de la resistividad con valores de correlación aceptables. Si aumenta el tiempo de curado mejora sensiblemente la correlación, llegando a 0,975 con morteros curados siete días.
- La porosimetría de mercurio PIM es una técnica adecuada para evaluar el cambio de la microestructura en dosificaciones con nano adiciones. Su capacidad para determinar la distribución porosa permite medir adecuadamente la influencia de la adición. Los resultados muestran que el tamaño de poro medio es un parámetro más determinante que la porosidad total, en el comportamiento del material frente a la penetración de cloruros.
- El análisis Térmico TG/DTG permiten tener información de la evolución en el tiempo de la hidratación del cemento y de la reacción puzolánica de las adiciones. El diferente contenido de agua interlaminar de los geles formados no permite cuantificar el porcentaje de adición que ha reaccionado, sin embargo, la relación Agua de gel/ agua de portlandita, para un cemento, dado permite obtener información de la velocidad de la reacción.
- Los métodos analíticos propuestos por la Rilem, para la evaluación de cloruros totales y libres no permiten la separación entre los cloruros combinados químicamente y los físicamente absorbidos. La utilización de las técnicas de Análisis Térmico diferencial e Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier, permite diferenciar el cloruro combinado químicamente y el físicamente absorbido.

La utilización del análisis térmico para cuantificar la formación de la sal de Friedel es una técnica más adecuada y menos costosa que el uso de los Rayos X.

- La Espectroscopia Infrarroja permite establecer de forma sencilla la coordinación del aluminio en los aluminatos hidratados. Por ello la técnica resulta adecuada para establecer la interacción entre las nano adiciones y los aluminatos de las adiciones.

5.2 Conclusiones referidas a la microestructura del material resultante.

- Tanto la adición de HS como de metacaolin, a matrices de base cemento mejora el comportamiento del material frente al cierre de la microestructura
- Las velocidades de reacción del HS y el metacaolin son diferentes. A edades cortas la adición del metacaolin es más efectiva que la adición de HS. El efecto del metacaolin se incrementa a partir de los cuatro días superando al del HS a esas edades. A los 28 días de curado los incrementos de resistividad aportados por el HS son mayores que los aportados por el metacaolin.
- La dosificaciones que contienen uno de las tres nano adiciones estudiadas, tienen un comportamiento mejor que la muestra de referencia, pero inferior a los que contienen adición de HS.
- Las nanosílice con mayor superficie reaccionan a mayor velocidad. A edades cortas es más activa la nano adición en polvo. A los 28 días el comportamiento es similar.
- La nano adición de menor superficie, reacciona más lentamente. A partir de los 14 días igualan el comportamiento de las nano adiciones con mayor superficie. A los 28 días la nano adición de menor superficie es la que presenta un mejor comportamiento.
- Todas las dosificaciones que contienen conjuntamente una nano adición y metacaolin presentan una sinergia significativa
- Las dosificaciones que utilizan nanosílice con mayor superficie presentan una sinergia mayor y más rápida. Es perceptible a partir de las 48 horas. El comportamiento es similar en la nanosílice en polvo y coloidal.
- La utilización conjunta de nano sílice de menor superficie y metacaolin, presenta mejoras de comportamiento menores y no son perceptibles hasta las 96 horas.
- La utilización conjunta de nano adiciones de diferentes superficies y metacaolin presenta el mejor comportamiento, llegando conseguir valores de resistividad a los siete días un 300% mayores que los que obtiene cada adición separadamente.
- Los morteros que utilizan metacaolin permiten obtener a las 4 y 7 días de curado estructuras porosas similares a las del material de referencia con curados de 28 días.
- La utilización conjunta de nanosilice y metacaolin permite obtener a partir de los cuatro días estructuras porosas con radios medios menores que los obtenidos en las dosificaciones que utilizan únicamente metacaolin.
- La nanosílice A200 interacciona con la estructura del metacaolin, cambiando la coordinación del aluminio, pasando de octaédrica a tetredrica.
- El cambio de coordinación del aluminio modifica su capacidad de combinación de cloruros. El cloruro en posición tetraédrica no presenta formación de sal de Friedel en presencia de cloruros.

5.3 Conclusiones referidas al comportamiento frente a la penetración de cloruros del material resultante.

- La utilización conjunta de metacaolin y nanosílice A 200, permite obtener morteros que en contacto con el medio agresivo a los 2, 3, 4 y 7 días de curado presentan una reducción en el coeficiente de difusión aparente del 48%, respecto a la dosificación de referencia curada a los 28 días. En esta dosificación las diferencias del tiempo de curado utilizado no muestran diferencias significativas.
- La utilización conjunta de metacaolin y dos nanosílice de diferente tamaño, permite obtener morteros que en contacto con el medio agresivo a los 3, 4 y 7 días de curado presentan una reducción en el coeficiente de difusión aparente del 70%, respecto a las dosificaciones de referencia curada a los 28 días.
- La utilización conjunta de metacaolin, nanosílice A 200 y nanosílice oxo 50, permite obtener morteros que en contacto con el medio agresivo a los 2 días de curado presentan una reducción en el coeficiente de difusión aparente del 43% respecto al mortero de referencia. La utilización de nanosílice de menor superficie, OXO 50, disminuye la eficacia a edades curado de 2 días, por su mayor lentitud de hidratación. El aumento en el tiempo de curado mejora sensiblemente su eficacia.
- Las dosificaciones que utilizan conjuntamente metacaolin y nanosílice A 200, META, presentan una estabilización en el contenido de cloruros en la matriz entre los 3 y 6 meses de inmersión en el medio agresivo. El cierre de la matriz impide el avance del cloruro en el interior de la matriz, reduciendo a los seis meses un 40% el valor del coeficiente de difusión obtenido a los tres meses.
- La dosificación que utiliza conjuntamente metacaolin, nanosílice A 200 y nano sílice oxo 50, METAOX, presenta una reducción en el contenido de cloruros en la matriz entre los 3 y 6 meses de inmersión en el medio agresivo. El cierre de la matriz es más efectivo con las dos nano adiciones, impidiendo totalmente el avance. El coeficiente de difusión aparente obtenido a los seis meses de inmersión en el medio agresivo es un 65% inferior que el obtenido a los tres meses de inmersión.

Capítulo 6. Líneas de investigación futuras

En base a las principales conclusiones derivadas del análisis del presente documento, existen líneas de investigación cuyo potencial, bien sea por el enfoque tecnológico, la mejora prestacional, un mejor entendimiento de los mecanismos de interacción que subyacen, y la inclusión de criterios de sostenibilidad en su evaluación de viabilidad técnica, justificarían plenamente la continuidad de esta.

En particular, existen cuatro grandes bloques de posible desarrollo investigador que serían de gran relevancia y trascendencia si se confirmaran las mismas.

- **Enfoque tecnológico:** Nanoadiciones como herramientas de durabilidad. Se ha puesto de manifiesto que las nanoadiciones son tecnologías de alta aplicabilidad en fenómenos de nucleación y crecimiento, siendo por tanto, las responsables de un mayor refinamiento de la red porosa de la matriz. Dichas nucleaciones a su vez pueden promocionar la formación de determinadas microestructuras durante la hidratación de la matriz cementosa, e incluso, con un nuevo nivel de funcionalización, pueden dotar de la capacidad para interaccionar de manera específica con algunos agentes agresivos durante su ingreso de los mismos en las matrices a edades tempranas. Este enfoque permitiría generar auténticas trampas físicoquímicas en la red porosa de diseño a edades muy tempranas, lo que se traduce en una mitigación bastante efectiva en el ingreso neto de agentes agresivos. Un posible desarrollo investigador en la línea relativa a la correlación entre estas nanoadiciones y las estructuras derivadas de su introducción nos permitiría ser mucho más eficientes en el diseño de las matrices durables.
- **Enfoque prestacional:** Evolución de la durabilidad temprana como parámetro de diseño directo. Tradicionalmente, la durabilidad se tiende a inferir de otras prestaciones de diseño de la matriz cementosa. Más concretamente, las prestaciones mecánicas han tenido ese rol y han sido la referencia de proporcionalidad con respecto a las competencias durables esperadas del diseño propuesto. En este sentido, no se pretende deslegitimar esa correlación, pero sí poner de manifiesto, que dicha proporcionalidad no es tan ajustada cuando estudiamos estos los sistemas a edades muy tempranas. En estos estadios, en muchos casos, un ingreso temprano de agentes agresivos puede comprometer la expectativa de vida del elemento de diseño. Es por eso, por lo que una vía de desarrollo en donde el estudio de la durabilidad en estadios tempranos debe ser tratada de forma desacoplada e independiente de la evolución de las sollicitaciones mecánicas del elemento a diseñar, y muy especialmente cuando se prevea una posible exposición temprana a agentes agresivos.
- **Enfoque descriptivo/mecanístico:** Mecanismos de interacciones entre adiciones. El presente estudio ha permitido evidenciar la efectividad de las nanoadiciones como estrategia de mejora de durabilidad temprana. Es por ello por lo que, futuras líneas de investigación relativas al estudio y caracterización de los posibles efectos sinérgicos e incluso antagónicos resultan especialmente convenientes y necesarias. Disponer de nuevas herramientas de diseño de matrices cementosas que permitieran reducir los tiempos de ejecución o puesta en servicio sin comprometer la vida útil de diseño serían de gran valor. Esos escenarios pasan necesariamente por un entendimiento de cómo se pueden usar de forma eficientes todas estas adiciones y las combinaciones de estas.

- **Enfoque sostenible:** Mayor difusión y empleo de soluciones en base ligantes cementosos de baja huella embebida de CO₂. En el contexto actual de reducción de huella de CO₂ en los diseños de ligantes cementosos, sería de gran necesidad entender como el empleo de dichas adiciones impactan y pueden contribuir a mejorar el análisis de ciclo de vida de los elementos diseñados. De primeras, la reducción en la huella embebida de CO₂, en base al empleo de matrices que contengan aportes de arcillas calcinadas con suficiente contenido en caolinita $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, fuente de metacaolin, sería un candidato ideal por su doble contribución, en prestaciones mecánicas, por su apreciable puzolanicidad y en aspectos relativos a durabilidad, por su habilidad para fijar cloruros al formar sal de Friedel.

Esta contribución en sostenibilidad, en base a sus impactos y contribuciones al aplicarle un análisis de ciclo de vida, puede además ampliarse a otros indicadores, tales como la fase de uso y mantenimiento debido a su alta durabilidad. La confirmación que dichas adiciones no comprometen futuros escenarios de reciclabilidad, pues resultan inertes en composición y supondría un respaldo muy interesante para hacer que dichas propuestas acaben siendo las soluciones más eficientes, ya no solo desde un punto de vista técnico y por supuesto económico, sino también social y medioambiental. Hablar con rigor científico en todas estas dimensiones nos permitirían poder argumentar de forma más precisa sobre la idoneidad de uso en un sentido u otro en función de la tipología de obra, necesidades durante su ejecución, exposición esperable y las necesidades de los elementos que debamos diseñar.