

# **ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES Y REDUCTORES DE AGUA.**

## **Mecanismos de acción de los aditivos plastificantes y superplastificantes**

Jornada técnica

TECNOLOGIA AVANZADA DEL HORMIGÓN

*Ignasi Jarauta Bragulat*

*Secretario de Asociación Nacional de Fabricantes de Aditivos de Hormigón  
(ANFAH)*

# INDICE

- Introducción.
- Clasificación de los aditivos dispersantes.
- Origen y composición.
- Mecanismos de acción.
- Consideraciones.
- Resumen.

## INTRODUCCIÓN (I)

➤ De todos es conocido que la incorporación de aditivos plastificantes y superplastificantes al hormigón persigue tres objetivos:

- Reducir el contenido de agua en el hormigón sin disminuir su trabajabilidad, de manera que se obtienen mejoras significativas de la resistencia y la durabilidad.
- Aumentar la consistencia sin necesidad de aumentar el contenido de agua permitiendo así la fabricación de hormigones muy fluidos sin afectar significativamente sus propiedades mecánicas ni su durabilidad.
- Optimizar el contenido de cemento mediante la reducción de la relación agua/cemento con el objetivo de obtener un hormigón con la misma fluidez e igual resistencia.

## INTRODUCCIÓN (II)

- Es práctica imprescindible el uso de aditivos plastificantes y superplastificantes en la fabricación de hormigones.
  - Especialmente para cumplir con la relación a/c fijada y para ajustar los contenidos de cementos dentro del hormigón.
- Sin embargo, en ocasiones uno puede tener la sensación que todos los aditivos son iguales y que funcionan igual.
- Esto es debido a que probablemente no conozcamos la respuesta a las siguientes preguntas:
  - Origen?
  - Estructura molecular/ Formulación química?
  - Cómo funcionan los aditivos?

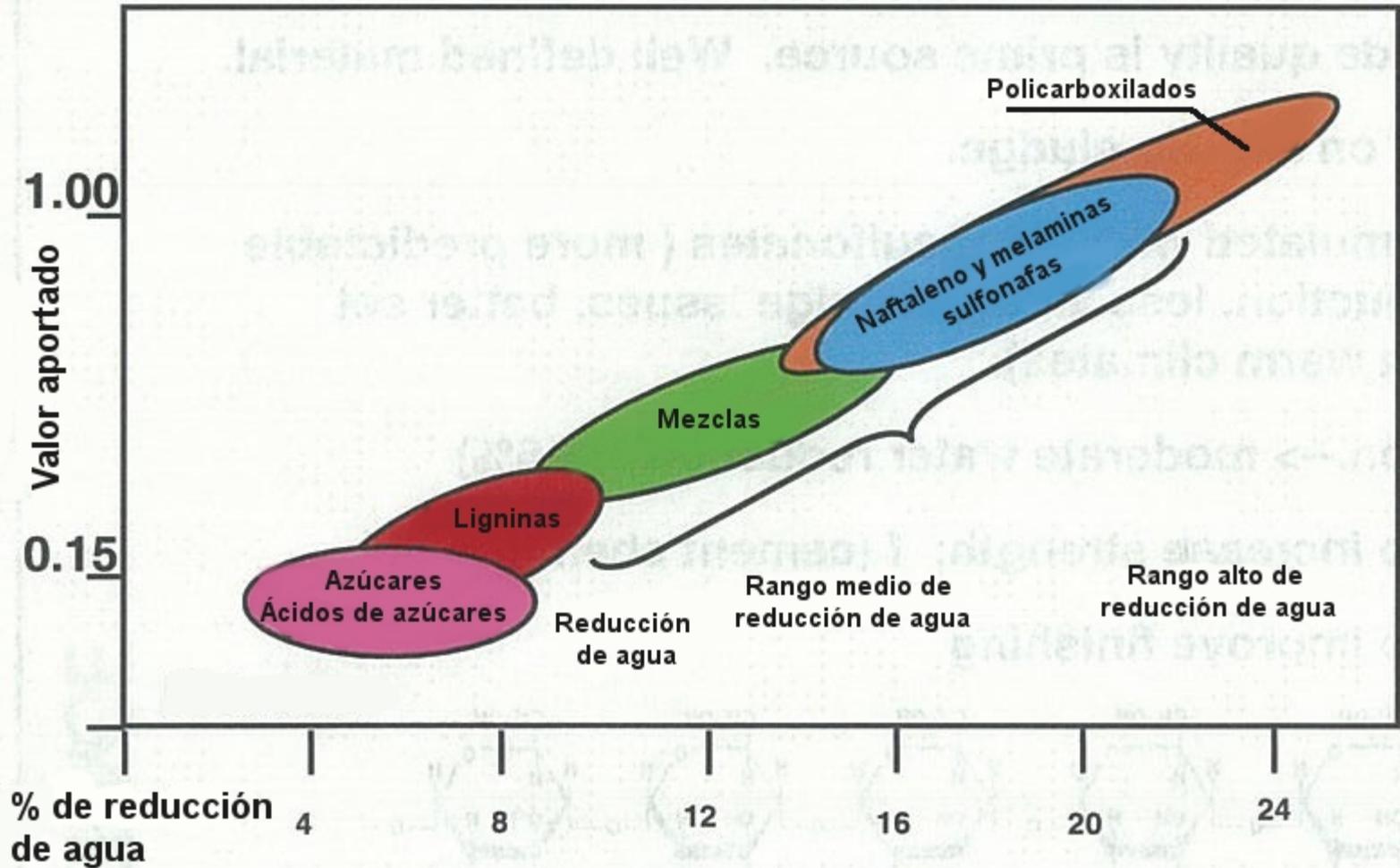
## CLASIFICACIÓN (I)

- Desde el punto de vista químico, los aditivos son mayoritariamente tensoactivos → sustancias que presentan una alta actividad superficial en procesos donde existe contacto entre un fluido (agua) y materiales sólidos (cemento).
- Las propiedades de estos productos dependen generalmente de grandes cadenas hidrocarbonadas, y de los grupos hidrofílicos.
- Así, los plastificantes, y ciertos superplastificantes se clasifican como tensoactivos aniónicos: → grupos funcionales que constituyen estos productos son del tipo hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ), sulfonato ( $\text{SO}_3^-$ ), carboxilo ( $\text{COO}^-$ ).

## CLASIFICACIÓN (II)

- Es conocida la amplia gama de aditivos plastificantes y superplastificantes presentes en el mercado, no obstante la Norma Europea EN 934.2 los clasifica en función de la reducción de agua.
- Plastificantes/reductores de agua (reducción de agua 5-12%) de origen:
  - Lignosulfonatos modificados (LS).
  - Ácidos hidrocarboxílicos (CH).
- Superplastificantes/reductores de agua de alta actividad (reducción de agua >12%) de origen:
  - Sales de condensado de naftaleno sulfonado y formaldehído (SNF).
  - Sales de condensado de melamina sulfonada y formaldehído (SMF)
  - Polímeros de síntesis vinílicos y/o poliéteres de policarboxilato (PCE).

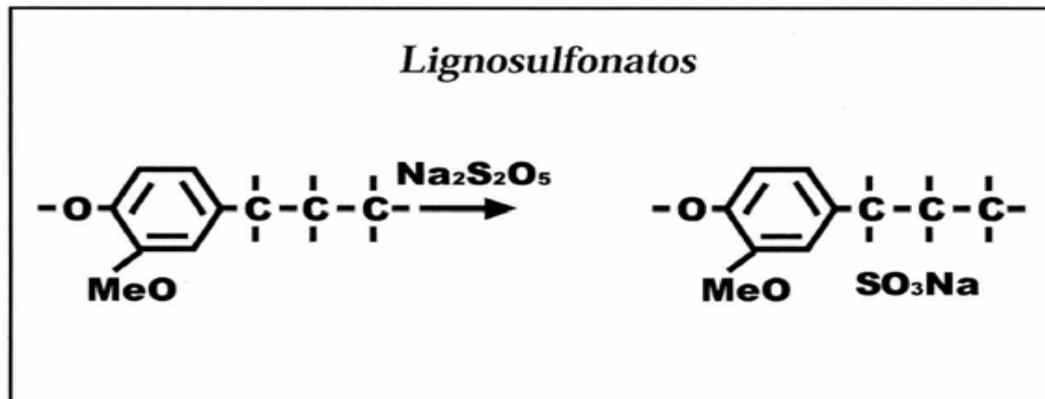
# CLASIFICACIÓN (III)



# PLASTIFICANTES

## ORIGEN PLASTIFICANTES (I)

- Durante el proceso de la producción de la pulpa de papel de la madera se forma un subproducto líquido que contiene sustancias y productos de descomposición de la lignina y la celulosa en la madera, hidratos de carbono (azúcares) y productos de sulfonación.
- La posterior neutralización, precipitación y fermentación produce diferentes tipos de lignosulfonatos de diferentes purezas.
- Las características dependen de un gran número de factores como el tipo de la madera empleada, el proceso de fabricación de la pulpa de papel, condiciones del proceso de fermentación o el álcali neutralizante.



# COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS PLASTIFICANTES

- En la actualidad, los lignosulfonatos empleados son los denominados Lignosulfonatos Modificados (*LS*).
  - Han sido tratados con el fin de reducir su contenido en azúcares.
- Normalmente los aditivos plastificantes son mas complejos de lo que se piensa en el mercado.
- Un aditivo plastificante suelen tener entre 6-8 componentes:
  - Agente dispersante  fluidez / reductores de agua.
  - Humectantes.
  - Controladores del fraguado  sustancias acelerantes/ retardantes.
  - Promotores de resistencias.
  - Agentes controladores del aire incorporado.
  - Preservantes/ estabilizantes.

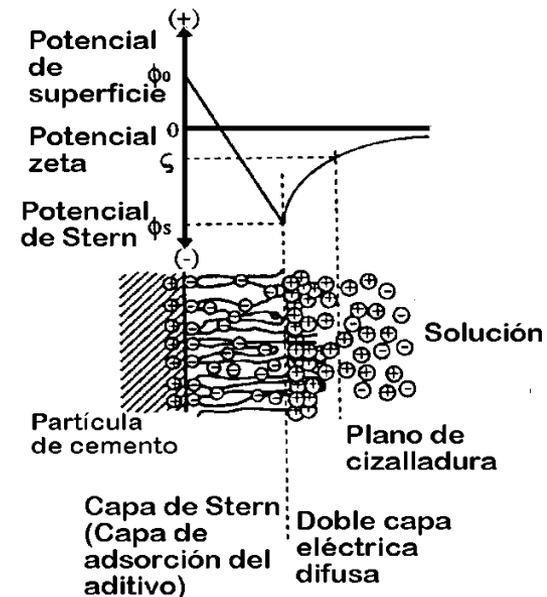
# MECANISMO DE ACCIÓN DE LOS PLASTIFICANTES (I)

- Los aditivos plastificantes actúan sobre la superficie de las partículas de cemento impidiendo la formación de aglomerados de partículas de cemento.
- Las interacciones entre estos y las partículas de cemento se pueden clasificar en:
  - Físicas: La adsorción de plastificante sobre las partículas de cemento impide la floculación de éstas debido a la generación de una fuerza repulsiva de origen electrostático (por disminución del potencial zeta).
  - Químicas: Bloqueo de sitios reactivos en las partículas de cemento, formación de complejos con  $\text{Ca}^{2+}$ , etc.

# MECANISMO DE ACCIÓN DE LOS PLASTIFICANTES (II)

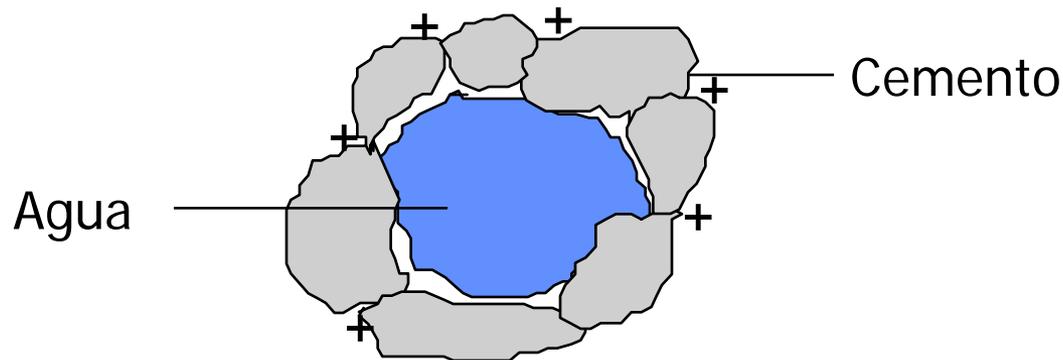
## Interacción física: Repulsión electrostática. Reducción del Potencial Zeta

- Las moléculas de plastificante se adsorben sobre la superficie de las partículas de cemento formando una capa cuya parte más exterior posee carga eléctrica del mismo signo.
- Sobre ésta se forma una segunda capa (doble capa difusa) donde la concentración es de iones de signo opuesto al de la primera capa.
- Cuando la partícula se mueve en la solución es acompañada por los iones que están unidos a ella, y existe un plano de cizalladura que separa la doble capa difusa del seno de la solución.



## MECANISMO DE ACCIÓN DE LOS PLASTIFICANTES (III)

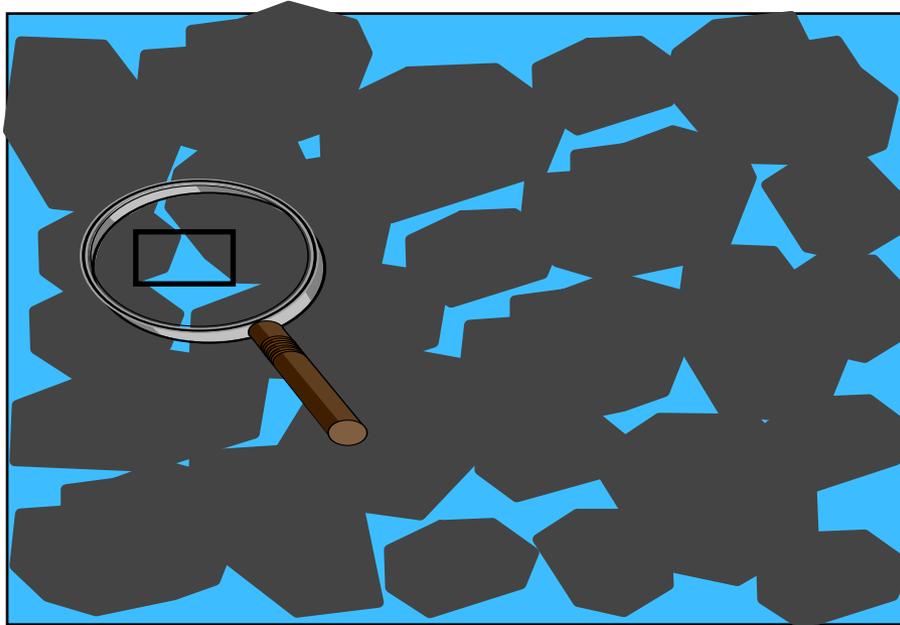
- Las partículas de cemento, en un hormigón sin aditivo, presentan una fuerte tendencia a agruparse debido a interacciones electrostáticas y de Van der Waals dando lugar a flóculos.



- Estos flóculos atrapan agua en su interior → la trabajabilidad de la mezcla es menor.
- Se disminuye la capacidad de humectar e hidratar las partículas.

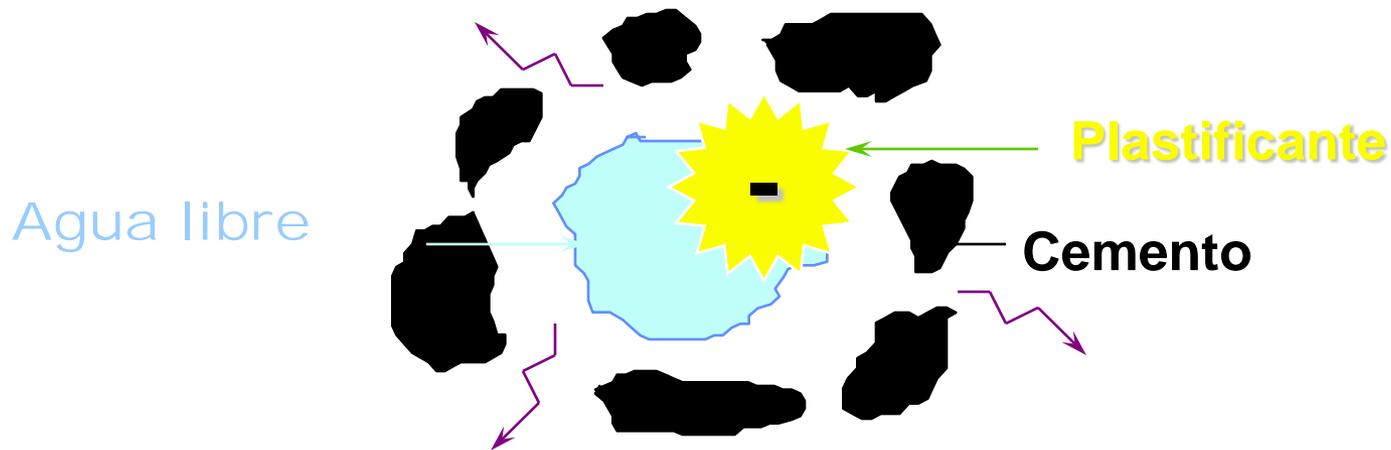
## MECANISMO DE ACCIÓN DE LOS PLASTIFICANTES (IV)

- Además, el agua no podrá acceder a las superficies de las partículas de cemento que están en contacto entre sí, disminuyendo la hidratación del cemento y generando poros (agua libre) que no contribuirán al posterior desarrollo de resistencias.



## MECANISMO DE ACCIÓN DE LOS PLASTIFICANTES (V)

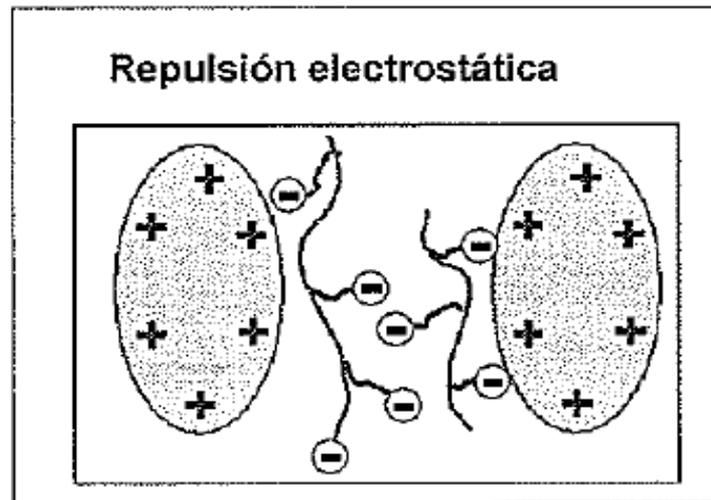
- Sin embargo, en presencia de un aditivo plastificante en el hormigón, el grado de floculación de las partículas de cemento disminuye dando lugar a un sistema en el que las partículas se encuentran dispersas en la solución acuosa.



- Se libera el agua inicialmente atrapada dentro de estos aglomerados lo que da lugar a una mayor trabajabilidad y una mayor accesibilidad del agua a la superficie del cemento para la hidratación temprana.

## MECANISMO DE ACCIÓN DE LOS PLASTIFICANTES (VI)

- Los plastificantes son surfactantes hidrofílicos  esqueleto orgánico es adsorbido sobre las partículas de cemento mientras que el grupo aniónico al final de la cadena queda orientado hacia la disolución, generando una carga a los granos de cemento.
- Esto origina la repulsión electrostática entre las diferentes partículas de cemento y por lo tanto la defloculación y dispersión.



# MECANISMO DE ACCIÓN DE LOS PLASTIFICANTES (VIII)

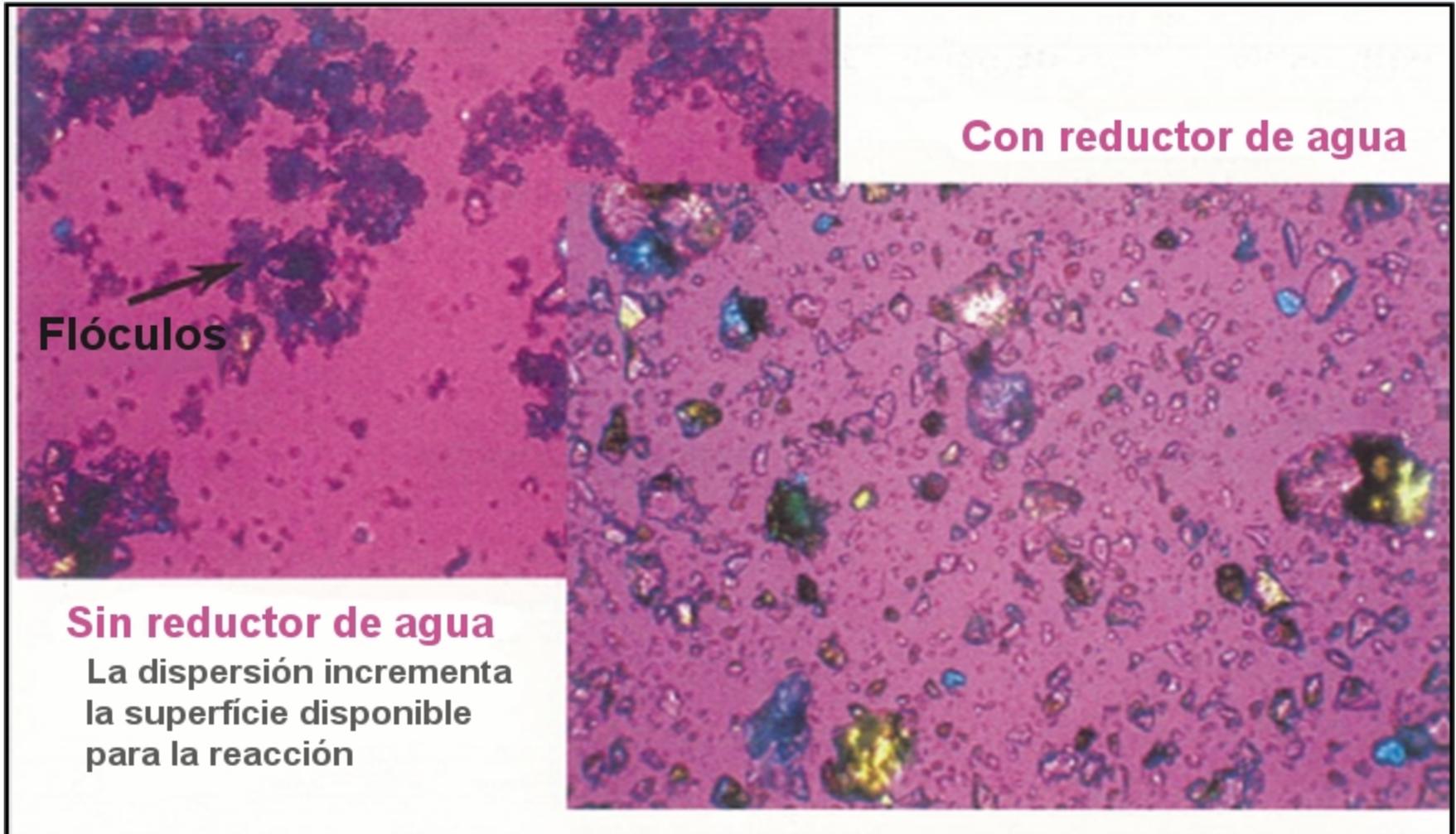
➤ Este efecto del aditivo plastificante provoca:

- El agua atrapada en los flóculos queda liberada para fluidificar el resto de la masa.
- Una mayor superficie de contacto entre cemento y agua provocando una mejor hidratación.
- Al provocar una dispersión más efectiva se promueve una hidratación más completa que permite obtener hormigones más resistentes.

*Se puede mejorar las resistencias de un hormigón simplemente por una mayor y mejor hidratación del cemento sin necesidad de reducir agua*

Dosificación (% spl)	0	0,4	0,6	0,8
<b>Relación a/c</b>	<b>0,55</b>	<b>0,55</b>	<b>0,55</b>	<b>0,55</b>
Consistencia (cm)	4	9	12	15
1 día (MPa)	12,7	13,5	11,0	10,3
7 días (MPa)	27,8	28,6	30,2	31,9
<b>28 días (MPa)</b>	<b>35,6</b>	<b>37,8</b>	<b>38,3</b>	<b>39,7</b>

# MECANISMO DE ACCION DE LOS PLASTIFICANTES (IX)

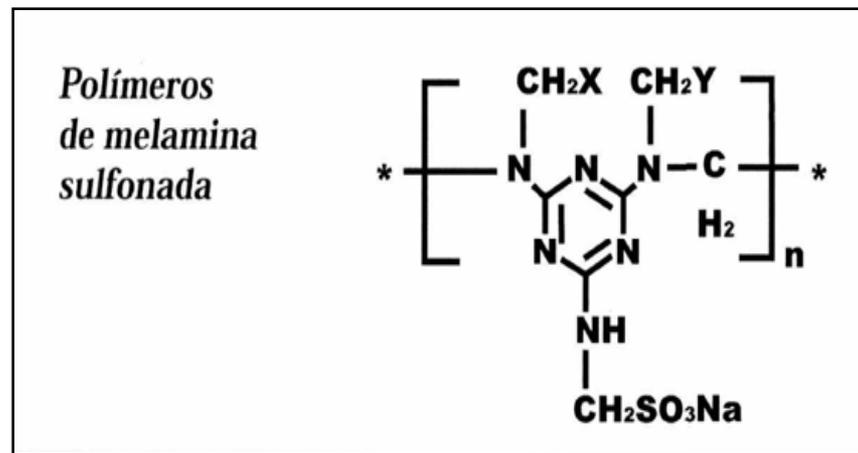
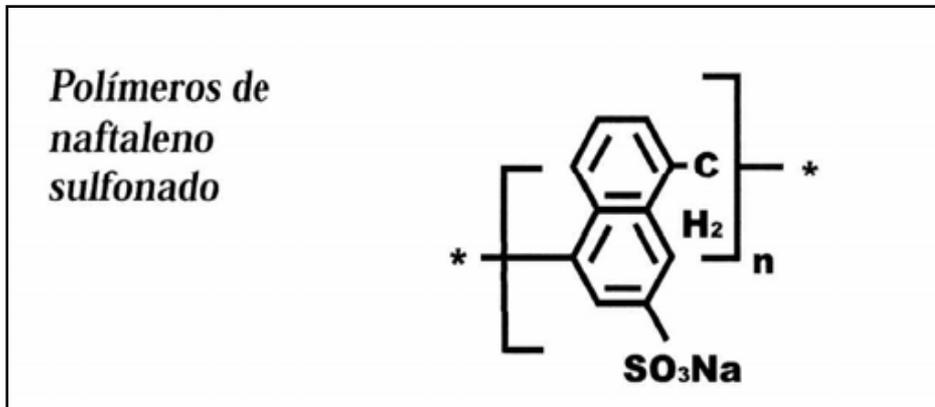


# **SUPERPLASTIFICANTES**

## **SNF / SMF**

# ORIGEN SUPERPLASTIFICANTES TIPO SNF-SMF (I)

- Los primeros aditivos superplastificantes/ reductores de agua de alta actividad fueron:
  - Sales de condensado de naftaleno sulfonado y formaldehído (*SNF*)
  - Sales de condensado de melamina sulfonada y formaldehído (*SMF*).
- Estos superplastificantes se caracterizan por tener el mismo grupo funcional, el grupo sulfonato.
- *SNF* y *SMF* son productos sintéticos diseñados para un uso específico, por tanto sus características vienen determinadas por las condiciones del proceso de fabricación.



## ORIGEN SUPERPLASTIFICANTES TIPO SNF-SMF (II)

- Los Naftalenos son productos resultantes del proceso de refinado del carbón.
- Los condensados de Melaminas están basados en polímeros sintéticos.
- *SNF* y *SMF* poseen numerosos grupos sulfonato capaces de conferir un carácter electrostáticamente negativo a la superficie de la partícula de cemento sobre la que se adsorben.
- Dependiendo del grado de polimerización que hayan sufrido, el producto obtenido tiende a variar la tensión superficial y su efectividad en lo que se refiere a reducir la relación a/c o aumentar la trabajabilidad.
- Además del grado de polimerización y de la distribución de pesos moleculares las principales diferencias que existen entre los diferentes *SNF* y *SMF* tiene gran importancia la naturaleza de la base usada para neutralizar el ácido sulfónico y el contenido de sulfato residual.

## COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS SUPERPLASTIFICANTES TIPO SNF-SNM

- Los aditivos tipo SNF-SNM suelen tener en sus formulaciones en torno 5-6 elementos.
  - Parte principal dispersante (bien SNF, SNM o mezclas).
  - Componentes secundarios que acompañan a un *SNF* suelen sales inorgánicas u orgánicas para modificar los tiempos de fraguado (aceleradores/ retardantes).
  - También se suelen añadir agentes antiespumantes con el objetivo de disminuir los macroporos originados en función del grado de polimerización del condensado.
  - Se puede incorporar ácidos hidroxicarboxados o lignosulfonatos modificados para intentar mejorar la retención de trabajabilidad y las resistencias finales.

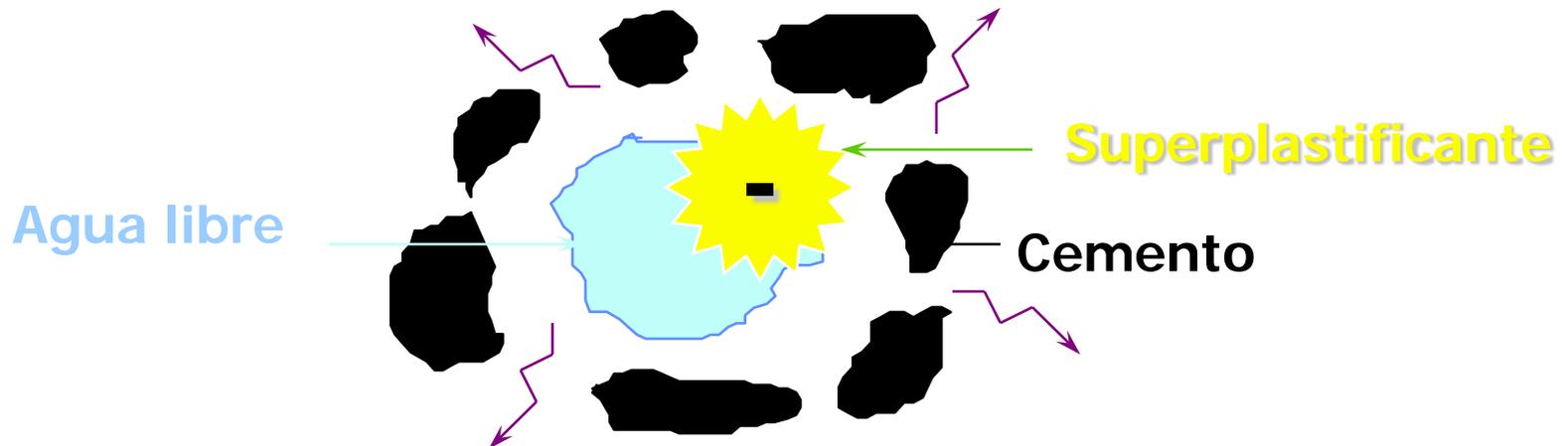
# MECANISMO DE ACCIÓN DE LOS SUPERPLASTIFICANTES TIPO SNF- SMF (I)

- Las moléculas de superplastificante se adsorben sobre las partículas de cemento y dan lugar a una dispersión de las mismas debido a la generación de una fuerza repulsiva que impide la formación de flóculos.
- La principal propiedad de un tensoactivo es que presenta una concentración mayor en la superficie del sólido que en el seno del líquido.
  - Este fenómeno, conocido como adsorción, ocurre en la interfase sólido/líquido.
- Al aumentar la concentración de tensoactivo, sus moléculas se van orientando en la superficie del sólido hasta que se forma una capa que recubre completamente la superficie.
- Las moléculas de superplastificante se adsorben preferentemente sobre los aluminatos del cemento.

# MECANISMO DE ACCIÓN DE LOS SUPERPLASTIFICANTES TIPO SNF- SMF (II)

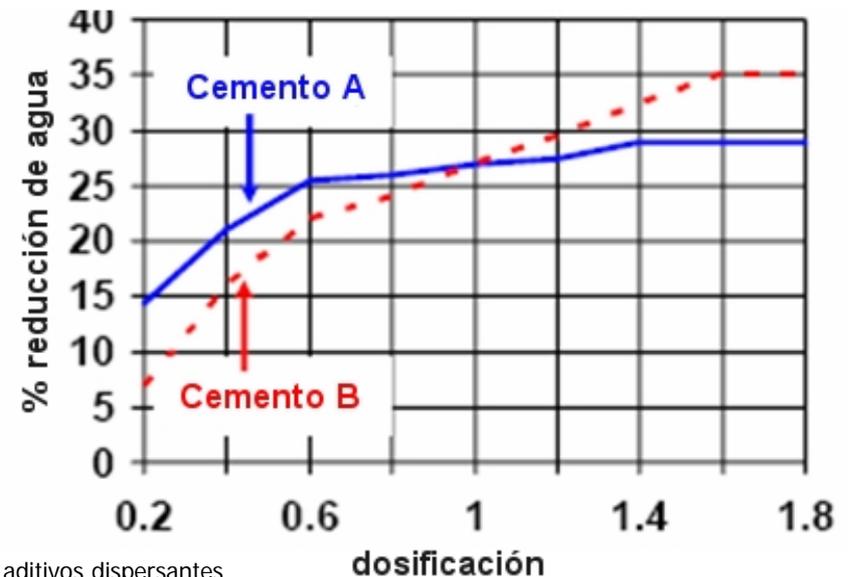
## Generación de una Fuerza Repulsiva entre partículas de cemento

- Las partículas de cemento sobre las que se han adsorbido las moléculas del superplastificante experimentan una repulsión que impide la formación de flóculos, obteniéndose una dispersión de partículas de cemento en la solución acuosa. Esta fuerza repulsiva es de origen electrostático.



# MECANISMO DE ACCIÓN DE LOS SUPERPLASTIFICANTES TIPO SNF- SMF (III)

- Existe una concentración de aditivo que forma el llamado punto *de saturación*, y desde el punto de vista práctico tiene un gran interés, ya que representa la concentración necesaria para obtener el máximo efecto dispersante.
- A partir de esa concentración se puede originar efectos perjudiciales para el hormigón (aire ocluido, disgregación, retraso de fraguado...).
- La cantidad de aditivo adsorbido depende de la composición química del cemento, punto de adición del aditivo, relación a/c...

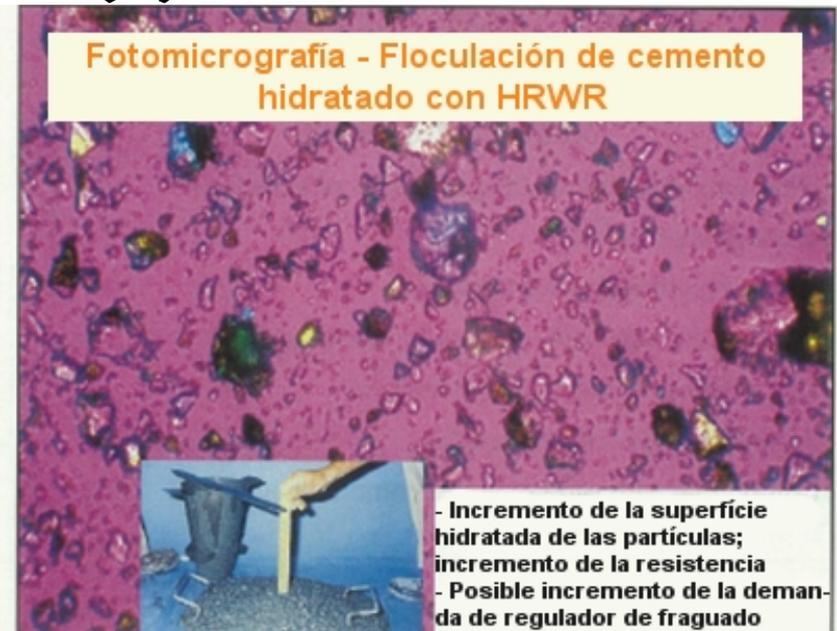
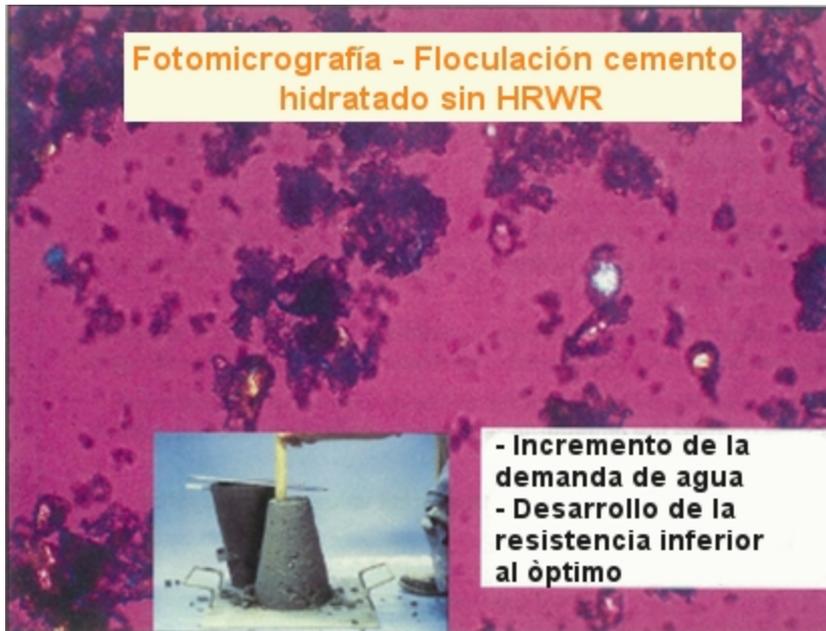


# MECANISMO DE ACCION DE LOS SUPERPLASTIFICANTES TIPO SNF- SMF (IV)

*Cada combinación cemento-aditivo puede tener diferente punto de saturación en función del origen de ambos.*

*No tiene el mismo comportamiento un aditivo superplastificante en un cemento sulforesistente (bajo contenido de aluminato) que en un cemento blanco (alto contenido de aluminato)*

# MECANISMO DE ACCION DE LOS SUPERPLASTIFICANTES TIPO SNF- SMF (V)



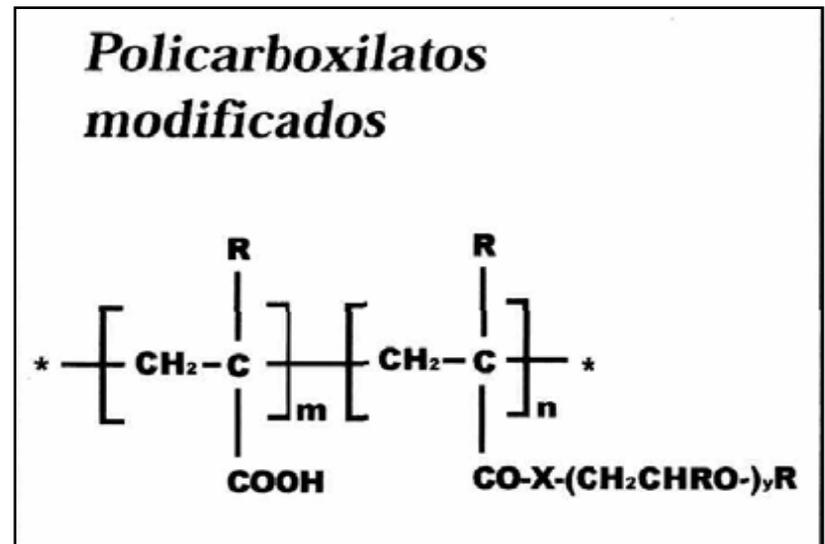
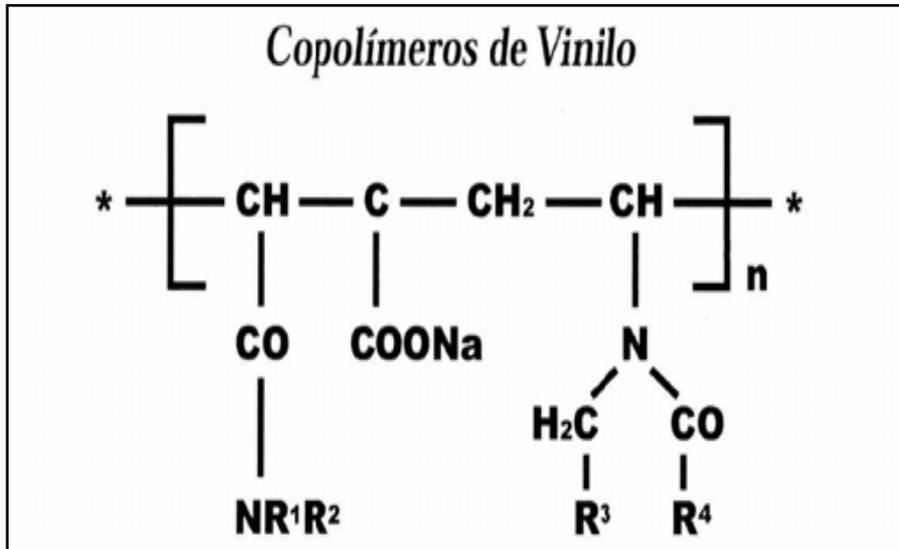
Superplastificante (%spc)	0	0,8
<b>Relación a/c</b>	<b>0,59</b>	<b>0,59</b>
Consistencia (cm)	6	18
7 días (MPa)	26,9	28,6
<b>28 días (MPa)</b>	<b>33,6</b>	<b>36,1</b>

# **SUPERPLASTIFICANTES**

## **PCE**

# ORIGEN SUPERPLASTIFICANTES TIPO PCE (I)

- En los últimos años han surgido diferentes formulaciones de polímeros tipo peine que se caracterizan por poseer una larga cadena a modo de columna vertebral en la que están unidos los grupos hidrofílicos e hidrofóbicos.
- Químicamente se basan en copolímeros de ácido acrílico y grupos éter de ácido acrílico y poseen cadenas laterales a diferencia de los superplastificantes o superfluidificantes tradicionales.



## ORIGEN SUPERPLASTIFICANTES TIPO PCE (II)

- Presentan gran flexibilidad para modificar su estructura y obtener unas propiedades determinadas en cuanto a capacidad dispersante, modificar el fraguado y retención de la trabajabilidad...
  - Modificando el tamaño de los grupos hidrofóbicos, la composición y el peso molecular de la cadena principal o de las cadenas laterales o la relación cadena principal/cadenas laterales.
- Cabe destacar que la capacidad reductora de agua o fluidificante de este tipo de polímeros suele ser superior a los SNF y SMF.
- Además la posibilidad de modificar su estructura y, por tanto, su efecto en el hormigón para cumplir con los requisitos deseados, nos permite estar ante uno de los mayores avances dentro de la química del hormigón.
- Han facilitado la proliferación en los últimos años de estos aditivos denominados comúnmente como superplastificantes de nueva generación o policarboxilatos (PCE).

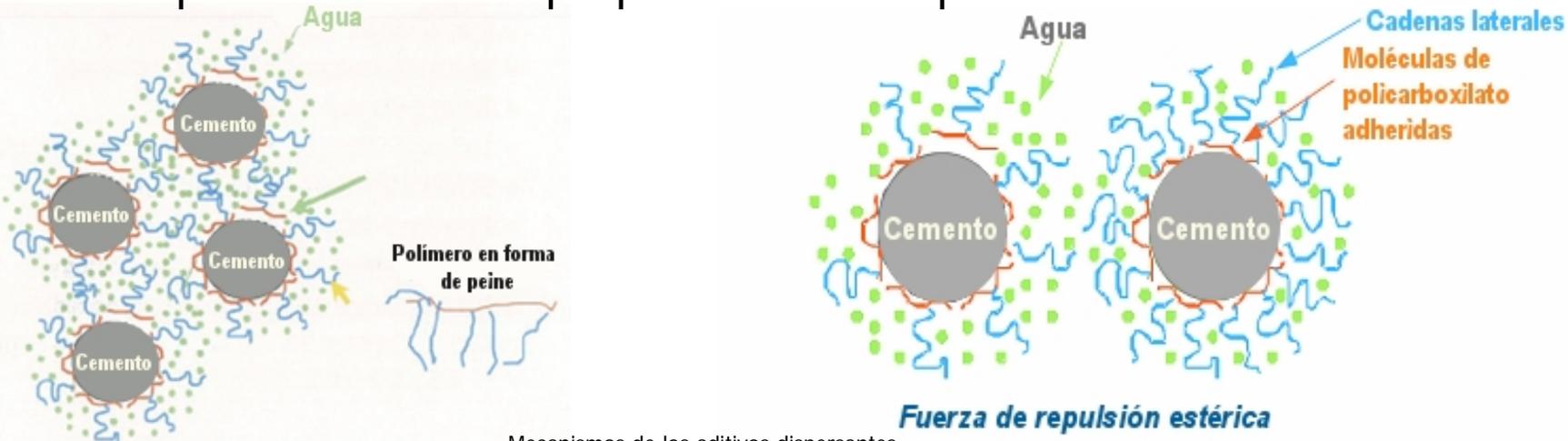
## COMPOSICIÓN DE LOS PCE

- Son aditivos extraordinariamente complejos en su formulación.
- Pueden llegar a tener 10 componentes en su formulación.
  - Fracción dispersante.
  - Controladores de adsorción.
  - Modificadores de la reología.
  - Humectantes.
  - Controladores del fraguado.
  - Mejoradores de resistencias.
  - Mejoradores de acabado superficiales.
  - Controladores de aire.

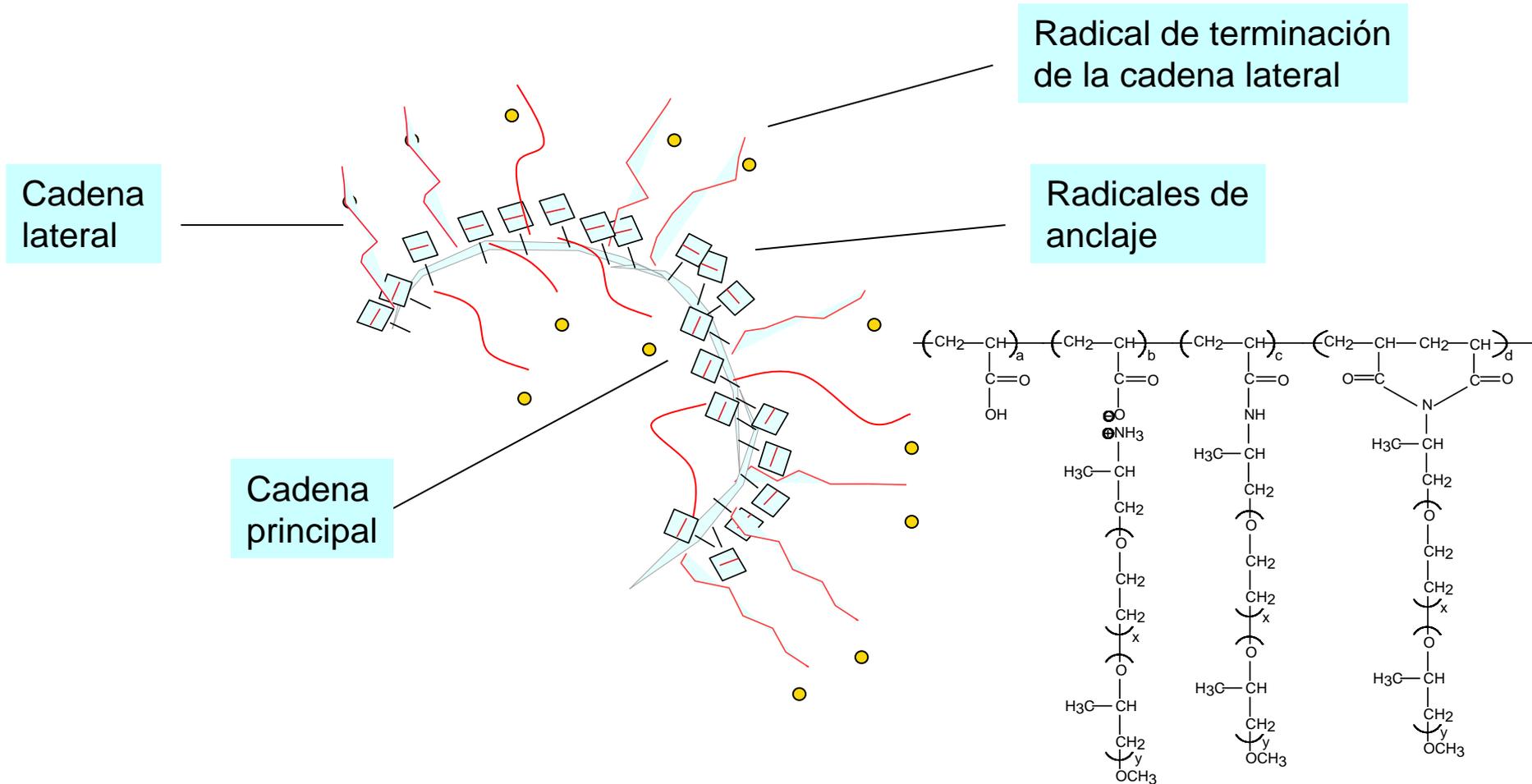
# MECANISMO DE ACCIÓN DE LOS SUPERPLASTIFICANTES POLICARBOXILATOS (I)

## Impedimento Estérico

- Cuando las moléculas de superplastificante son largas y densas crean una capa de adsorción de gran volumen que impide el acercamiento de las partículas de cemento ➡ fuerza física originada cuando dos polímeros intentan ocupar el mismo espacio.
- Este es el mecanismo dominante por el que actúan los superplastificantes de nueva generación ➡ el efecto electrostático es mínimo comparándolo con superplastificantes tipo sulfonados.



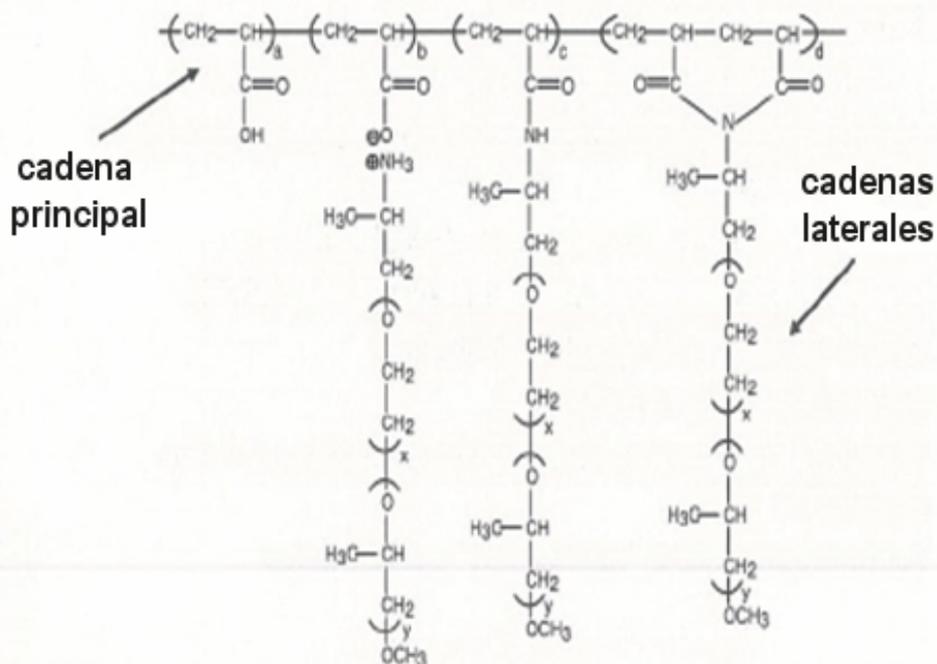
# MECANISMO DE ACCIÓN DE LOS SUPERPLASTIFICANTES POLICARBOXILATOS (II)



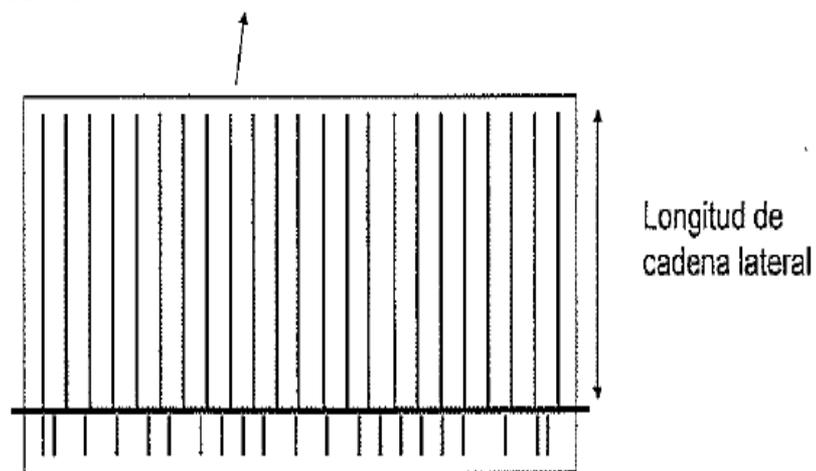
# MECANISMO DE ACCIÓN DE LOS SUPERPLASTIFICANTES POLICARBOXILATOS (III)

## Polycarbonato - estructura genérica

Polimero en forma de peine



Densidad de cadena o número de cadenas laterales



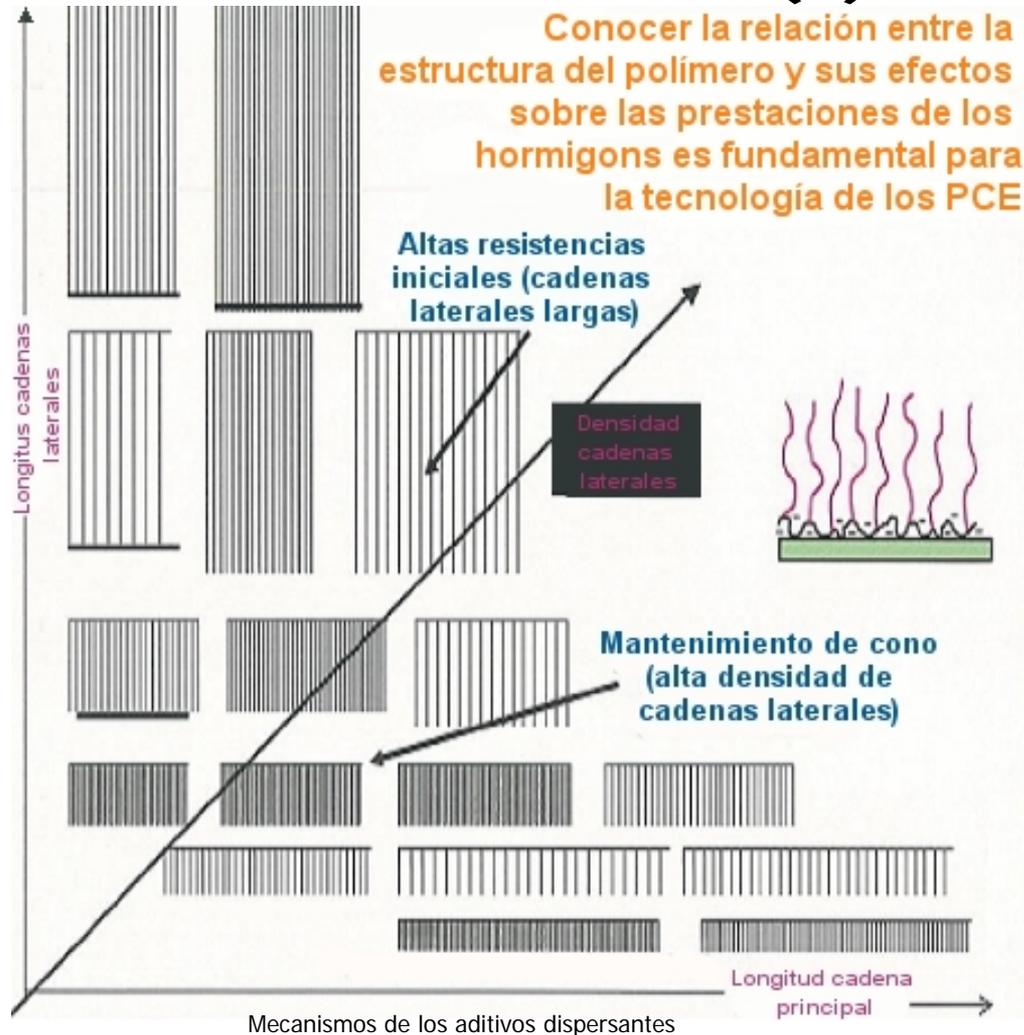
Densidad de carga ó número de grupos carboxilato

# MECANISMO DE ACCIÓN DE LOS SUPERPLASTIFICANTES POLICARBOXILATOS (IV)

**Aplicaciones de distintas bases de policarboxilatos en los aditivos**

Características requeridas	Longitud relativa de la cadena principal del polímero	Longitud relativa de las cadenas laterales	Densidad de cadenas laterales	
Baja dispersabilidad y bajo tiempo de efecto	<b>larga</b>	<b>cortas</b>	<b>alta</b>	
Alta dispersabilidad	<b>corta</b>	<b>largas</b>	<b>baja</b>	
Largo periodo de dispersabilidad	<b>corta</b>	<b>largas</b>	<b>alta</b>	
	 <b>carga negativa</b>	 <b>cadena principal</b>	 <b>cadenas laterales</b>	

# MECANISMO DE ACCIÓN DE LOS SUPERPLASTIFICANTES POLICARBOXILATOS (V)



# MECANISMO DE ACCIÓN DE LOS SUPERPLASTIFICANTES POLICARBOXILATOS (VI)

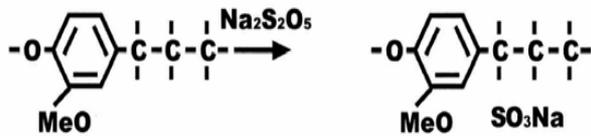
El aditivo adecuado es función del tipo de aplicación y del cemento.

- Por ejemplo para hormigones de muy alta resistencia podemos conseguir potentes reducciones de agua cuanto mayor peso molecular tengan los polímeros.
- Para hormigones preparados en central lo idóneo sería una buena reducción de agua combinado un excelente mantenimiento de trabajabilidad sin aumentar excesivamente el inicio de fraguado.
  - ◆ Se puede conseguir con la tecnología de los PCE, incrementando la longitud y densidad de las cadenas laterales.

*Es el gran avance de la química, poder diseñar aditivos en función de la aplicación, tipo de materiales y desarrollo de la obra.  
Las vías de síntesis son infinitas.*

# RESUMEN (I)

Lignosulfonatos



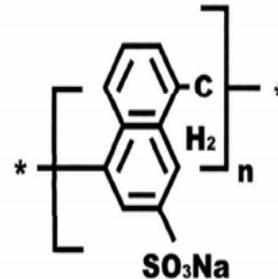
**Lignosulfonatos modificados.**

Tratamiento para mejorar hormigones convencionales

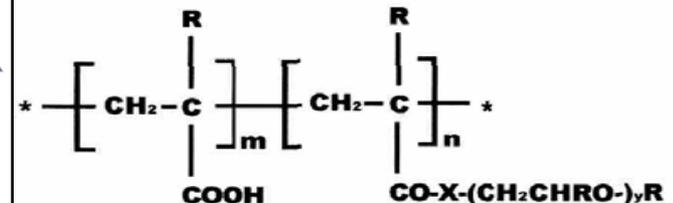
**Condensados naftaleno/ melamina**

Hormigones fluidos de baja a/c

Polímeros de naftaleno sulfonado



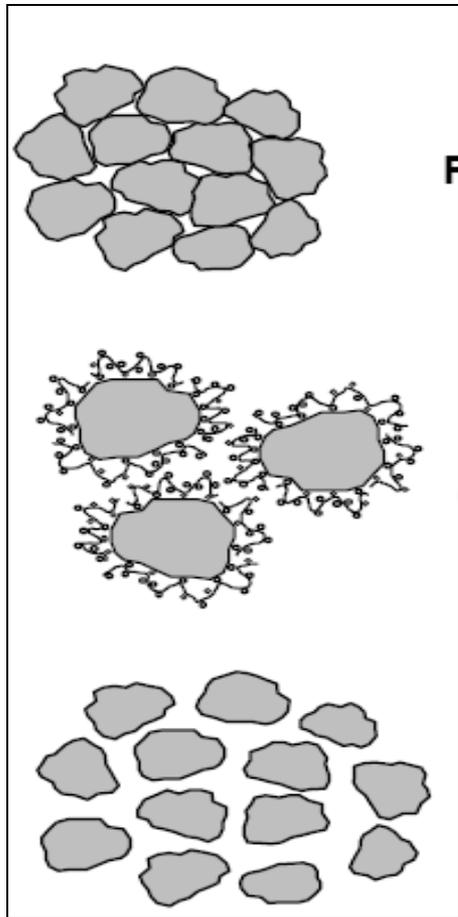
**Policarboxilatos modificados**



**Síntesis de policarboxilatos**

Flexibles. Nuevos tipos de hormigones

# RESUMEN (II)



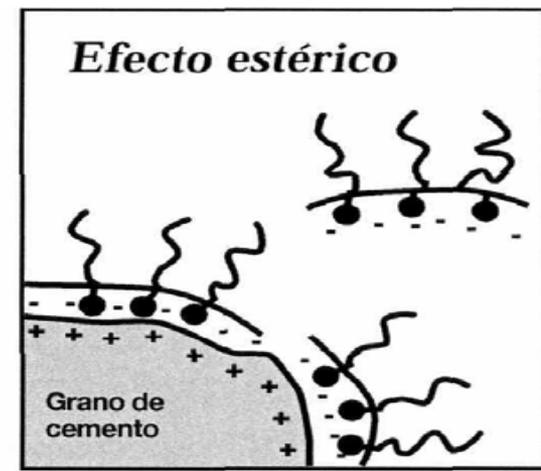
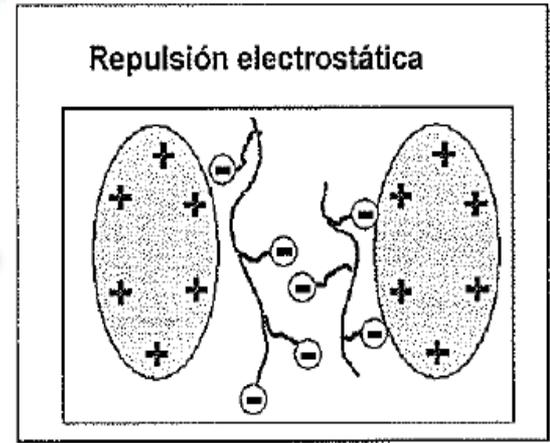
F



*Floculación*

*Adsorción  
aditivo*

*Dispersión*



## RESUMEN (III)

- Los aditivos plastificantes son el método más efectivo para ajustar el coste de tratamiento de los hormigones convencionales tipo C25/30.
- El futuro pasa por hormigones de cada vez mayores prestaciones ( $C > 30/37$ ) y mas fluidos ( $> S3$ ) y esto implicará utilizar contenidos de ligantes elevados  lo más efectivo son los PCE combinados ya que nos permiten adaptarnos al tipo de ligante.
- Hay otros factores que favorecerán el desarrollo y uso de los PCE:
  - Las rutas para los SNF y SMF están agotadas y por tanto pocas evoluciones se pueden esperar de esta familia.
  - Debido al Protocolo de Kyoto en los próximos años se esperan cambios importantes en los tipos de cementos/ ligantes a utilizar y esto va a condicionar el comportamiento cemento/aditivo.
  - La flexibilidad de los PCE permite seguir investigando y abriendo nuevas rutas de síntesis para buscar la mayor eficacia posible dentro de los hormigones.

## CONCLUSIÓN

- Pensar que todos los aditivos son iguales es un error  acaso pensamos que todos los cementos o áridos son iguales?
- No existen aditivos buenos o malos, sino que existen aditivos adecuados o inadecuados en función de la tipología de cemento, aplicación y requisitos de la puesta en obra.
- Es importante conocer cuales son los límites de uso de los aditivos (punto de saturación) ya que a partir de esa dosis generalmente no encontramos ningún beneficio.
- NO es mejor aditivo el que más agua reduce ya que no sólo la relación agua/cemento influye en las resistencias (control del aire ocluido, hidratación del cemento, morfología de los cristales resultantes...).
- Es necesario tener presente otros parámetros: retención de la trabajabilidad sin aumentar el retraso de fraguado, desarrollo de resistencias iniciales, mayor o menor efecto cohesionante, robustez... a la hora de seleccionar un aditivo.

**FIN**

**Gracias por su atención**