Escola de Camins
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports
UPC BARCELONATECH

DISSENY DE MESCLES BINÀRIES DE CIMENT PORTLAND I CIMENT SULFOALUMINAT DE CALCI: RECICLATGE DE LLOTS DE PAPER

TREBALL FINAL DE GRAU

Treball realitzat per:
Guillem Serra Garriga

Dirigit per:
Lucía Fernández
David Torréns

Grau en:
Enginyeria Civil

Barcelona, Juliol 2023

Departament d'Enginyeria de la Construcció

Resum

La fabricació de conglomerants com el ciment Portland (CP) o altres ciments com el ciment de sulfoaluminat de calci (CSA) són una font important de contaminació ambiental degut a la emissió de gasos d'efecte hivernacle durant el seu procés de fabricació. Per mitigar aquest efecte han sorgit diferents propostes més sostenibles que estan en constant estudi per tal de poder caracteritzar-les i poder-les utilitzar en obres civils, com l'ús de diferents residus com a addició al ciment.

El present Treball Final de Grau té com a objectiu estudiar i conèixer les característiques mineralògiques, reològiques i mecàniques de diferents proporcions de mescles de CP i CSA amb llots de paper. S'ha realitzat una comparativa entre ciments (CP i CSA) amb els altres dissenys de mescles del ciment proposats i els llots de paper (LP). D'aquesta manera s'ha pogut veure el comportament tant mineralògic com reològic i mecànic de l'addició dels llots de paper en el CP i el CSA i en mescles ternàries dels tres components. Cada mescla s'ha analitzat en tres edats diferents per poder veure l'evolució en el temps; 3 dies, 7 dies i 28 dies.

La utilització de llots de paper suposa no solament una reducció dels residus generats i promou l'economia circular sinó també una reducció de la emissió de CO_2 i un estalvi energètic al reemplaçar el ciment pels llots en una quantitat no menyspreable. És important estudiar la viabilitat i l'efecte de l'addició dels llots de paper per no tenir comportaments negatius en el procés constructiu.

Resumen

La fabricación de conglomerantes como el cemento Portland (CP) u otros cementos como el cemento de sulfoaluminato de calcio (CSA) son una fuente importante de contaminación ambiental debido a la emisión de gases de efecto invernadero durante su proceso de fabricación. Para mitigar este efecto han surgido diferentes propuestas más sostenibles que están en constante estudio para poder caracterizarlas y utilizarlas en obras civiles, como el uso de diferentes residuos como adición al cemento.

El presente Trabajo Final de Grado tiene como objetivo estudiar y conocer las características mineralógicas, reológicas y mecánicas de distintas proporciones de mezclas de CP y CSA con lodos de papel. Se ha realizado una comparativa entre cementos (CP y CSA) con los otros diseños de mezclas del cemento propuestos y los lodos de papel (LP). De esta forma se ha podido ver el comportamiento tanto mineralógico como reológico y mecánico de la adición de los lodos de papel en el CP y el CSA y en mezclas ternarias de los tres componentes. Cada mezcla se ha analizado en tres edades distintas para poder ver la evolución en el tiempo; 3 días, 7 días y 28 días.

La utilización de lodos de papel supone no sólo una reducción de los residuos generados y promueve la economía circular sino también una reducción de la emisión de CO2 y un ahorro energético al reemplazar el cemento por los lodos en una cantidad no despreciable. Es importante estudiar la viabilidad y el efecto de la adición de los lodos de papel por no tener comportamientos negativos en el proceso constructivo.

Abstract

The manufacture of conglomerates such as Portland cement (CP) or other cements such as calcium sulphoaluminate cement (CSA) are an important source of environmental pollution due to the emission of greenhouse gases during their manufacturing process. To mitigate this effect, different more sustainable proposals have emerged that are under constant study to be able to characterize them and be able to use them in civil works, such as the use of different wastes as an addition to cement.

This Final Degree Thesis aims to study and understand the mineralogical, rheological, and mechanical characteristics of different proportions of mixtures of CP and CSA with paper sludge. A comparison has been made between cements (CP and CSA) with the other proposed cement mixture designs and paper sludge (LP). In this way it has been possible to see both the mineralogical, rheological, and mechanical behaviour of the addition of paper sludge in CP and CSA and in ternary mixtures of the three components. Each mixture has been analysed at three different ages to be able to see the evolution over time: 3 days, 7 days, and 28 days.

The use of paper sludge means not only a reduction in the waste generated and promotes the circular economy, but also a reduction in CO2 emissions and energy savings by replacing cement with sludge in a significant amount. It is important to study the feasibility and effect of the addition of paper sludge in order not to have negative behaviours in the construction process.

Agraïments

En primer lloc, donar les gràcies als meus tutors, David i Lucía, per tot l'esforç diari, la seva entrega i tots els consells que m'han aportat.

També agrair a la fàbrica Kimberly-Clark per haver proveït els llots de paper, imprescindibles per la realització d'aquest treball.

A Ciments Molins Industrial per donar els ciments Portland.

Índex

RESUM II

RESUMEN III

ABSTRACT IV

AGRAÏMENTS V

1. INTRODUCCIÓ 3

1.1. Objectius del treball 3

2. MATERIALS CONGLOMERANTS 4

2.1. Ciment Portland (CP) 4

2.1.1. Procés d'hidratació del ciment Portland 5

2.1.2. Tipus de ciments Portland 7

2.2. Ciment Sulfoaluminat de Calci (CSA) 8

2.2.1. Procés d'hidratació del Ciment Sulfoaluminat de Calci 9

2.3. Llots de la indústria del paper 11

3. INVESTIGACIONS REALITZADES 12

4. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL 13

4.1. Material i tècniques emprades 13

4.1.1. Material 13

4.1.2. Tècniques emprades 15

4.2. Metodologia utilitzada 17

4.2.1. Assaig de Difracció de Raigs X (DRX) 17

4.2.2. Assaig de compressió 19

4.2.3. Vicat 20

4.2.4. Mini Slump 20

5. RESULTATS 22

5.1. BINARIS 22

5.1.1. DRX 22

5.1.2. Mini Slump 29

5.1.3. Resistència a compressió 30

5.1.4. Vicat 31

5.2. TERNÀRIES 32

5.2.1. DRX 32
5.2.2. Mini Slump 37
5.2.3. Resistència a compressió 38
5.2.4. Vicat 39

6. CONCLUSIONS I POSSIBLES APLICACIONS ____ 40

7. BIBLIOGRAFIA ____ 41

Índex de taules

Taula 1: Principals fases mineralògiques del ciment Portland. ____ 5
Taula 2: Tipus de ciments Portland. Font: Real decreto 256/2016 (RC-16) ____ 8
Taula 3: Composició del Ciment Sulfoaluminat de Calci ____ 9
Taula 4: Denominació dels ciments Portland i tipus d'addicions ____ 13
Taula 5: Resultats del Vicat pel CP i CSA ____ 31
Taula 6: Resultats del Vicat pel CP/CSA ____ 39

Índex de Figures

Figura 1: Alliberació típica de calor del CP a 20 ºC. 7
Figura 2: Alliberació típica de calor del CSA a 20 ºC. 10
Figura 3: Resistència mecànica segons el percentatge de llots. Font: "Study on the Utilization of Paper Mill Sludge as Partial Cement Replacement in Concrete". 12
Figura 4: Procés d'incineració dels llots de paper. 14
Figura 5: Triangle de composicions de ciments amb llots de paper. 14
Figura 6: Funcionament del DRX 15
Figura 7: Vicat 16
Figura 8: Màquina per realitzar els tests de compressió. 16
Figura 9: Esquema del motlle del Mini Slump 17
Figura 10: Mostres dins del recipient d'hidratació. 17
Figura 11: Procés de trituració de la mostra. 18
Figura 12: Procés per parar la hidratació del ciment i assecament. 18
Figura 13: Gràfica de difracció de raigs X del Ciment Portland a 7 dies. 18
Figura 14: Ciment CSA recent barrejat amb els motlles on s'evocarà. 19
Figura 15: Màquina DRX 19
Figura 16: Assaig del Vicat 20
Figura 17: Motlle utilitzat per l'assaig del Mini Slump. Dimensions: Diàmetre gran = 5 cm, Diàmetre petit = 4 cm, Altura = 3,5 cm. 21
Figura 18: Fases anhidres del CP 22
Figura 19: Difractograma del CP, CP amb 3% de llots de paper i CP amb 5% de llots de paper a 3 dies. 23
Figura 20: Difractograma del CP, CP amb 3% de llots de paper i CP amb 5% de llots de paper a 7 dies. 24
Figura 21: Difractograma del CP, CP amb 3% de llots de paper i CP amb 5% de llots de paper a 28 dies. 24
Figura 22: Evolució dels productes d'hidratació del CP, CP amb 3% de llots de paper i CP amb 5% de llots de paper. 25
Figura 23: Fases anhidres del CSA. 26

Figura 24: Difractograma del CSA, CSA amb 3% de llots de paper i CSA amb 5% de llots de paper a 3 dies. . 27
Figura 25: Difractograma del CSA, CSA amb 3% de llots de paper i CSA amb 5% de llots de paper a 7 dies. . 27
Figura 26: Difractograma del CSA, CSA amb 3% de llots de paper i CSA amb 5% de llots de paper a 28 dies. 28
Figura 27: Evolució dels productes d'hidratació del CSA, CSA amb 3% de llots de paper i CSA amb 5% de llots de paper 29
Figura 28: Resultats del Mini Slump pel CP i CSA 30
Figura 29: Resultats de la resistència a compressió per les mescles binàries 31
Figura 30: Difractograma de les mostres ternàries75/25 a 3 dies. 32
Figura 31: Difractograma de les mostres ternàries75/25 a 7 dies. 33
Figura 32: Figura 33: Difractograma de les mostres ternàries75/25 a 28 dies. 33
Figura 34: Evolució dels productes d'hidratació del CSA, CSA amb 3% de llots de paper i CSA amb 5% de llots de paper 34
Figura 35: Difractograma de les mostres ternàries 90/10 a 3 dies. 35
Figura 36: Difractograma de les mostres ternàries 90/10 a 7 dies. 36
Figura 37: Difractograma de les mostres ternàries 90/10 a 28 dies. 36
Figura 38: Evolució dels productes d'hidratació del CP/CSA 90 /10 amb 3% i 5% de llots de paper 37
Figura 39: Resultats del Mini Slump per les mescles ternàries 90/10 38
Figura 40: Resultats del Mini Slump per les mescles ternàries 75/25 38
Figura 41: Resultats de la resistència a compressió per les mescles binàries 39

1. INTRODUCCIÓ

L'ús de mescles de ciment Portland amb llots de paper com a material de construcció és una tendència creixent a la indústria de la construcció sostenible, donat el gran impacte que suposa la construcció de ciment pel medi ambient. La investigació i el desenvolupament en aquest camp han demostrat que les mescles de conglomerants hidràulics amb llots de paper són una alternativa sostenible i efectiva als conglomerants convencionals.

S'han realitzat estudis per avaluar la resistència i durabilitat de les mescles de conglomerant amb llots de paper en comparació als conglomerants convencionals. Molts d'aquests estudis han demostrat que les mescles de conglomerants amb llots de paper poden ser igual de resistents o fins i tot més resistents que els convencionals, depenent de la proporció i la qualitat dels components utilitzats.

A més, l'ús de llots de paper reciclat en la fabricació ajuda a reduir la quantitat de residus de paper que acaben en abocadors i a preservar els recursos naturals utilitzats en la producció de conglomerants convencionals.

En resum, les barreges de conglomerants amb llots de paper representen una solució sostenible i prometedora per la indústria de la construcció, però encara es necessiten més investigacions i desenvolupaments per a la seva adopció a gran escala i per establir regulacions i estàndards clars per al seu ús.

Al ser una nova mescla -ciment Portland, ciment de sulfoaluminat i llots de paper- poc utilitzada actualment, es creu que es poden buscar noves aplicacions com pot ser la impressió 3D. Aquest treball estarà enfocat en comprovar les propietats d'aquestes barreges i en determinar si aquesta aplicació proposada es possible.

1.1. Objectius del treball

L'objectiu general és utilitzar un residu de llots de paper com a addició al ciment – Portland i de sulfoaluminat- per produir materials conglomerants amb menor petjada de carboni. Aquest objectiu general engloba, a més, els següents objectius parcials:

- Reduir la proporció de ciment a les mescles de manera que emeti menys CO_2 i es consumeixi menys energia.
- Dissenyar les composicions de les mescles.
- Comprovar quines són les propietats en fresc i endurit d'aquests materials.
- Assignar quina és la millor mescla per a la impressió .

2. MATERIALS CONGLOMERANTS

Els materials conglomerants s'utilitzen per unir partícules (sorra, grava, pedra) en un material sòlid i uniforme. Aquests materials proporcionen la resistència i l'adherència necessàries per mantenir unides les partícules i crear un material resistent.
El ciment Portland és el material conglomerant més utilitzat en la construcció. El seu procés constructiu emet una gran quantitat de CO_2 pel que s'han buscat diferents alternatives com els ciments activats alcalinament, ciment de magnesi, ciment d'aluminat de calci o el ciment sulfoaluminat de calci, entre altres. Recentment, també s'han estudiat diferents barreges d'aquests ciments tal i com es farà en aquest projecte.
L'elecció del material conglomerant dependrà de les especificacions i els requisits del projecte, així com de la disponibilitat i el cost dels diferents tipus de materials conglomerants.

2.1. Ciment Portland (CP)

El ciment Portland (CP) va ser inicialment desenvolupat a Anglaterra al segle XIX i el seu nom deriva d'una illa situada al sud del país a causa de la similitud del seu color i acabat amb les pedres de la regió.

Segons la normativa UNE EN 197-1:2011, el Ciment Portland és un conglomerant hidràulic; és a dir, un material inorgànic finament dividit que amasat convenientment amb aigua forma una pasta que endureixi i endureix en funció d'una sèrie de reaccions i processos d'hidratació i que, una vegada endurit, conserva la seva resistència i estabilitat, inclús sota l'aigua.

El CP es fabrica a partir d'una barreja de materials, tal com la pedra calcària, l'argila i la pissarra. Posteriorment, aquests materials es molen finament i s'escalfen en un forn rotatori a alta temperatura, aproximadament a 1450ºC. Com a resultat d'aquest procés s'obté el "clínquer" que es deixa refredar i es torna a moldre afegint-hi guix (sulfat de calci) per regular el temps d'enduriment del ciment.

Quan el ciment entra amb contacte amb l'aigua comença el procés d'hidratació que dona lloc a diversos processos químics complexes. Quantes més partícules s'hidraten, més reaccions es produeixen i per tant més resistent queda el ciment. Quan es parla de la química del ciment s'utilitzen les següents abreviacions basades en diferents òxids per formar compostos més complexes. (Chipatecua)

C: Òxid de calci (CaO)
S: Diòxid de silici (SiO_2)
A: Òxid d'alumini (Al_2O_3)
F: Òxid de ferro (Fe_2O_3)

Les principals fases mineralògiques del CP es mostren a la Taula 1.

Taula 1: Principals fases mineralògiques del ciment Portland.

	Nom	Formula	Abreviatura	Percentatge en pes
Silicats	Silicat tricàlcic (Alita)	$3CaO \cdot SiO_2$	C_3S	50-70
	Silicat dicàlcic (Belita)	$2CaO \cdot SiO_2$	C_2S	15-30
Aluminats	Aluminat tricàlcic	$3CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A	5-10
	Ferroaluminat tetracàlcic	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	C_4AF	5-15

Cada compost aporta característiques diferents al ciment tal i com es descriu a continuació; (David Torréns Martín 2013)

- **Silicat tricàlcic (Alita, C_3S):** És el compost més important en el CP amb un percentatge en pes entre el 50 i el 70 %. L'Alita reacciona força ràpid amb l'aigua i és el responsable que el ciment guanyi resistència a edats primerenques.

- **Silicat dicàlcic (Belita, C_2S):** La Belita representa entre el 15 i el 30% de CP. La seva reacció amb l'aigua és més lenta i contribueix molt lentament a edats primerenques; a edats superiors la seva contribució augmenta. Pot cristal·litzar en quatre fases polimòrfiques: $\alpha, \alpha', \beta, \gamma$. La fase β és metaestable a totes les temperatures i es converteix en γ per sota els 500 ºC. Aquesta fase es menys densa i és la raó per la qual un ciment ric en Belita es pot disgregar quan es refreda lentament. Que la fase sigui metaestable significa que es troba en equilibri aparent, podent canviar a un estat més estable.

- **Aluminat tricàlcic (C_3A):** Aquest compost representa entre un 5 i 10 % del CP. Reacciona ràpidament amb l'aigua podent causar un ràpid endureixi si no hi ha un agent controlador com pot ser el guix, dona resistència als sulfats. Millora notablement la resistència inicial del ciment.

- **Ferroaluminat tetracàlcic (C_4AF):** La fase ferrítica representa entre un 5 i 15 % del CP. Aquesta fase està formada per ferritoaluminat tetracàlcic i influeix a la velocitat d'hidratació.

2.1.1. Procés d'hidratació del ciment Portland

El procés d'hidratació del ciment és força complex on hi apareixen diferents reaccions químiques. Aquestes segueixen un patró lineal però això no significa que no es puguin solapar i influir mútuament. A continuació, s'explicarà aquest procés tan important per l'obtenció de les característiques conglomerants del ciment.

(PUCP 2020)**,** (Universidad militar de Nueva Granada, s.f.)**,** (David Torréns Martín 2013)

Etapa I (Preinducció)
El procés comença quan el ciment i l'aigua entren en contacte i hi ha la dissolució i ràpida reacció dels aluminats i sulfats. Aquests alliberen una alta temperatura i comença a incrementar l'alcalinitat del material degut a l'alliberació de ions d'hidròxid amb un pH bàsic (de 12-13 aproximadament). La mescla que es forma en els primers segons de la reacció s'anomena gel CASH (silicat de calci hidratat) i limita l'accés d'aigua als aluminats. Durant els primers minuts del contacte amb l'aigua, apareix el primer producte d'hidratació a partir del C_3A i l'aigua; l'ettringita. Contribueix en el desenvolupament de propietats mecàniques de la pasta.

A continuació el gel CASH seguirà controlant les reaccions dels aluminats. A més a més, els silicats com la Alita i Belita es dissolen lentament alliberant ions de calci.

Etapa II (Inducció)
Entra la primera i la quarta hora, la concentració de silicats disminueix a canvi de l'augment dels ions de calci. Al haver-hi una solució saturada de ions, provoca la formació de nous compostos que eleven la temperatura. Aquest procés dona lloc al producte principal d'hidratació, el gel CSH (Silicat de Calci Hidratat). És una pasta que es comença a generar a la tercera hora i determina l'enduriment inicial.

Etapa III (Acceleració)
Durant el temps que dura aquest procés el ciment canvia de consistència plàstica a rígida i es comença a generar la resistència inicial.

El procés continua amb el temps, per tant la pasta de ciment guanya força i durabilitat sempre i quan hi hagi prou aigua i partícules de ciment no hidratades.

Etapa IV (Postacceleració)
La concentració de sulfats és baixa i el C_3A restant reacciona amb la Ettringita (AFt) per formar Monosulfoaluminat (AFm).

El ciment Portland és conegut per la seva resistència, durabilitat i capacitat per a suportar a mesura que es seca i es cura. També és versàtil i es pot utilitzar en una àmplia gamma d'aplicacions.
És important tenir en compte que la producció de CP és intensiva en energia i requereix l'extracció de grans quantitats de matèries primeres, el que pot tenir un impacte negatiu en el medi ambient, a més, de la alliberació de gasos d'efecte hivernacle durant la producció.

Està estudiat que cada tona de clínquer de ciment Portland fabricada requereix aproximadament 1,6 tones de matèries primes i 0,15 tones de combustible, considerat com carbó d'alta qualitat. Per tant, cada tona de CP produït emet a l'atmosfera; 0,54 t de CO_2 provinent de la descarbonització de la pedra calcària en els forns de clinqueització, 0,35 t de CO_2 provinent del consum energètic addicional que suposa la oxidació del combustible en el forn i per últim, 0,09 t de CO_2 per l'electricitat requerida pels processos de molició. El còmput global és de 0,98 t de CO_2 per cada tona de CP fabricat, el qual suposa el 6% d'emissions d'aquest gas d'efecte hivernacle. (G. De la Torre 2011)
A la Figura 1 s'observa l'alliberació típica de calor d'hidratació del CP. S'han destacat 4 punts crítics on ocorren diferents reaccions comentades a continuació:

En el pic 1 indica una combinació de la reacció exotèrmica que es produeix amb el contacte amb l'aigua i la etapa de les primeres reaccions (formació de les fases AFt).

El pic 2 correspon a la etapa intermèdia de les reaccions, on hi ha l'alliberació de calor més alta degut a la hidratació dels principals productes. Aquests són el C_3S per formar el gel CSH.

El pic 3 correspon a la nova formació d'ettringita mentre que el pic 4 és degut a la hidratació de la fase ferrítica i a la conversió de la fase AFt (ettringita) a fases AFm.

(Vásquez 2018)

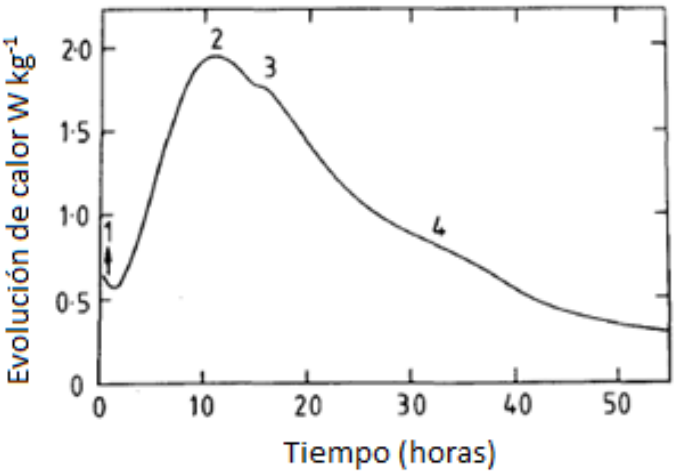


Figura 1: Alliberació típica de calor del CP a 20 ºC.

2.1.2. Tipus de ciments Portland

Hi ha diferents tipus de ciments Portland amb diferents característiques. (Becosan 2021)

- **CEM Tipus I:** Ciment Portland ordinari. S'empra a moltes construccions industrials i civils (paviments, estructures, habitatges, etc.).
  S'utilitza en la major part dels projectes, tret que les especificacions de la construcció aconsellin el contrari.

- **CEM Tipus II:** Ciment Portland modificat. És un ciment realment útil en construccions que necessitin gran quantitat de formigó (com, per exemple, una presa) o que ofereixin resistència a l'atac de sulfats o clorurs (obres que estiguin en contacte amb l'aigua, aquí també serveix l'exemple de la presa). Aconsegueix la seva resistència amb més lentitud que el tipus I, encara que acaba igualant-lo. Entre les seves característiques principals, podem destacar la seva resistència a la degradació i la corrosió, de manera que es pot estalviar un manteniment constant i exhaustiu per allargar-ne la vida útil.

- **CEM Tipus III:** Ciment Portland d'enduriment ràpid. Ofereix una gran resistència inicial i va augmentant-la al llarg del temps. Necessita 7 dies per aconseguir la resistència del ciment Tipus I i 28 per la del Tipus II. S'utilitza en construccions d'emergència o elements prefabricats. És molt recomanable en aquells casos que es necessiti una resistència accelerada.

- **CEM Tipus IV:** Ciment Portland de baixa temperatura d'hidratació. Molt utilitzat quan no es necessita molta resistència inicial, també és utilitzat en grans obres de formigó com túnels i preses.
- **CEM Tipus V:** Ciment Portland resistent als sulfats. Normalment s'utilitza en obres de canonades, lloses, clavegueram o infraestructures portuàries. Per aconseguir la resistència als sulfats s'ha de reduir la quantitat d'aluminat tricàlcic (C_3A) ja que és el component amb major vulnerabilitat en front els sulfats.

Cal tenir en compte que el Ciment Portland és un conglomerant genèric, i que en aplicacions especifiques és possible trobar ciments que s'adaptin millor. Per exemple, en obres d'emergència també es pot utilitzar Ciment Sulfoaluminat de Calci ja que és un ciment que endureixi més ràpid que el CEM Tipus III.

A continuació, es mostra la Taula 2 on s'ensenya la designació de cada tipus de ciment Portland amb la seva composició. Es mostra el percentatge de clínquer i el de les addicions.

Taula 2: Tipus de ciments Portland. Font: Real decreto 256/2016 (RC-16)

Tipos	Denominación	Designación	Composición (proporción en masa [1)5)])										
			Componentes principales										Componente minoritarios
			Clínker K	Escoria de horno alto S	Humo de Sílice D [2)]	Puzolana Natural P	Puzolana Natural calcinada Q	Cenizas volantes Silíceas V	Cenizas volantes Calcáreas W	Esquistos calcinados T	Caliza[4)] L	Caliza[4)] LL	
CEM I	Cemento pórtland	CEM I	95-100	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
CEM II	Cemento pórtland con escoria	CEM II/A-S	80-94	6-20	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
	Cemento pórtland con humo de sílice	CEM II/A-D	90-94	–	6-10	–	–	–	–	–	–	–	0-5
	Cemento pórtland con puzolana	CEM II/A-P	80-94	–	–	6-20	–	–	–	–	–	–	0-5
		CEM II/B-P	65-79	–	–	21-35	–	–	–	–	–	–	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	–	–	–	6-20	–	–	–	–	–	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	–	–	–	21-35	–	–	–	–	–	0-5
	Cemento pórtland con ceniza volante	CEM II/A-V	80-94	–	–	–	–	6-20	–	–	–	–	0-5
		CEM II/B-V	65-79	–	–	–	–	21-35	–	–	–	–	0-5
		CEM II/A-W	80-94	–	–	–	–	–	6-20	–	–	–	0-5
		CEM II/B-W	65-79	–	–	–	–	–	21-35	–	–	–	0-5
	Cemento pórtland con esquistos calcinados	CEM II/A-T	80-94	–	–	–	–	–	–	6-20	–	–	0-5
		CEM II/B-T	65-79	–	–	–	–	–	–	21-35	–	–	0-5
	Cemento pórtland con caliza	CEM II/A-L	80-94	–	–	–	–	–	–	–	6-20	–	0-5
		CEM II/B-L	65-79	–	–	–	–	–	–	–	21-35	–	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	–	–	–	–	–	–	–	–	6-20	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	–	–	–	–	–	–	–	–	21-35	0-5
	Cemento pórtland compuesto[3)]	CEM II/A-M	80-88	12-20									0-5
		CEM II/B-M	65-79	<---------- 21-35 ---------->									0-5
CEM III	Cemento de horno alto	CEM III/A	35-64	36-65	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
CEM IV	Cemento puzolánico[3)]	CEM IV/A	65-89	–	<---------- 11-35 ---------->					–	–	–	0-5
		CEM IV/B	45-64	–	<---------- 36-55 ---------->					–	–	–	0-5
CEM V	Cemento compuesto[3)]	CEM V/A	40-64	18-30	–	<---- 18-30 ---->			–	–	–	–	0-5
		CEM V/B	20-38	31-49	–	<------- 31-49 -------->			–	–	–	–	0-5

1) Los valores de la tabla se refieren a la suma de los componentes principales y minoritarios (núcleo de cemento).
2) El porcentaje de humo de sílice está limitado al 10%.
3) En cementos pórtland compuestos, CEM II/A-M y CEM II/B-M, en cementos puzolánicos, CEM IV/A y CEM IV/B, y en cementos compuestos, CEM V/A y CEM V/B, los componentes principales diferentes del clínker deben ser declarados en la designación del cemento (véase el apartado AI.1.2).
4) El contenido de carbono orgánico total (TOC), determinado conforme a la norma UNE-EN 13639, será inferior al 0,20% en masa para calizas LL, o inferior al 0,50% en masa para calizas L.
5) Los requisitos para la composición se refieren a la suma de todos los componentes principales y minoritarios adicionales. Se sobreentiende que el cemento final es la suma de los componentes principales y minoritarios adicionales más el sulfato de calcio necesario y cualquier aditivo.

2.2. Ciment Sulfoaluminat de Calci (CSA)

Els ciments sulfoaluminat de Calci (CSA) van ser desenvolupats a Xina cap als anys 60 com a ciments d'alta resistència inicial i d'aplicacions a ciments expansius. No es van començar a fabricar a escala industrial fins als anys 70. Es van definir dos tipologies diferents: els sulfoaluminats que contenen Yeelemita i Belita com a fases principals i els clínquer ferroaluminats que contenen una major proporció de Ferrita, addicional a la Ferrita i la Belita. (Vásquez 2018)

El Ciment de Sulfoaluminat de Calci (CSA) és un tipus alternatiu de ciment que ha guanyat interès en els últims anys degut a les seves propietats úniques i avantatges ambientals en comparació amb el CP tradicional.

Les seves fases principals es mostren a la taula 3 (Justina Isabel Ortiz Mata 2021):

Taula 3: Composició del Ciment Sulfoaluminat de Calci

Nom	Formula	Abreviatura	Percentatge en pes
Yeelemita	$Ca_4(AlO_2)6SO_4$	C_4A_3	35-70%
Belita	$2CaO.SiO_2$	C_2S	30%
Ferrita	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_4AF	10-30%
Guix	$CaSO_4.2H_2O$	-	15-25%

La diferència principal entre el CSA i el CP és que el primer conté Yeelemita (C_4A_3) enlloc d'Alita com a component principal. La Belita i Ferrita es troben en els dos ciments.

El CSA es caracteritza per presentar una ràpida velocitat d'enduriment i un bon desenvolupament de les resistències inicials. En quan a les resistències a llarg termini, són menors que les del CP.

El CSA presenta una menor contracció que el CP, per tant pateix menys esquerdes i també és més resistent als sulfats.

Des de el punt de vista ambiental, el més important són les baixes emissions de CO_2 respecte el CP tant en l'extracció de la matèria prima, com del procés de fabricació. Una de les principals fonts de contaminació en el CP prové de la calcinació de la pedra calcària ($CaCO_3$). En el CSA s'utilitza una menor quantitat d'aquest material en les fases principals, per tant s'emeten menys gasos referents a aquest procés. (P. Padilla Encinas1 s.f.)

Una altra part de la reducció de les emissions prové d'una menor temperatura de "clínquer", aproximadament 200 ºC menys que en el CP. Aquestes són les reduccions directes, però també és important tenir en compte les reduccions indirectes com pot ser que el "clínquer" de CSA és més fàcil de moldre que el de CP, per tant els requeriments d'energia elèctrica són encara menors. Una altra reducció prové degut a que el CSA té una menor densitat (≈7%) que redueix les emissions de CO2 en el transport del ciment a volum constant. (Theodore Hanein 2016)

2.2.1. Procés d'hidratació del Ciment Sulfoaluminat de Calci

Alguns autors utilitzen una $\bar{s}$ minúscula amb una ratlla horitzontal a la part superior per designar l'anhidre sulfúric SO_3 i així evitar la confusió amb la S majúscula destinada a representar el SiO_2.

La primera fase d'hidratació en el Ciment Sulfoaluminat de Calci es forma a partir de la bel·lita (C_2S). La bel·lita contribueix a la resistència del ciment a mitges i llargues distancies i també aporta durabilitat. La reacció hidratada forma silicats de calci hidratats (gel CSH) i hidròxid de calci, tal i com es mostra a la següent equació:

$$2\ C_2S + 4H \rightarrow C_3S_2H_3 + CH$$

A la segona fase s'hi troba el component més important del CSA: la Yeelemita (C_4A_3), que és l'encarregada de formar Ettringita. Per últim, el producte final d'hidratació és el monosulfat:

$$C_4A_3\bar{s} + 18H \rightarrow C_4A\bar{s}H_{12} + 2AH_3$$

Quan hi ha un excés d'aigua, es forma ettringita, monosulfat i gibbsita, els quals coexisteixen, però finalment la ettringita es converteix en monosulfat.

$$4C_4A_3\bar{s} + 80H \rightarrow C_6A\bar{s}_3H_{32} + C_4A\bar{s}H_{12} + 2C_3AH_6 + 8AH_3$$

Durant la hidratació es forma la fase expansiva. Aquesta expansió compensa la retracció inicial i la final quan la pasta de ciment ja està endurida. D'aquesta manera es redueix o elimina completament la fracturació. Per tal de reduir la retracció, s'utilitzen relacions aigua/ciment= 0,45-0,55.

(Justina Isabel Ortiz Mata 2021)

A la Figura 2 s'observa l'evolució de l'alliberació de calor en el procés d'hidratació del ciment CSA. Hi ha 3 pics molt marcats: el primer té relació amb la reacció altament exotèrmica de la dissolució de la Yeelemita quan l'aigua és addicionada.

Amb la presència de sulfat de calci o guix es generen uns productes d'hidratació que s'obté ettringita (AFt) i hidròxid d'alumini o gibbsita (AH_3)

El pic 3, que observem a la Figura 2, té relació amb la hidratació de la Yeelemita un cop s'ha esgotat el sulfat de calci. Es formarà monosulfoaluminat.

(Vásquez 2018)

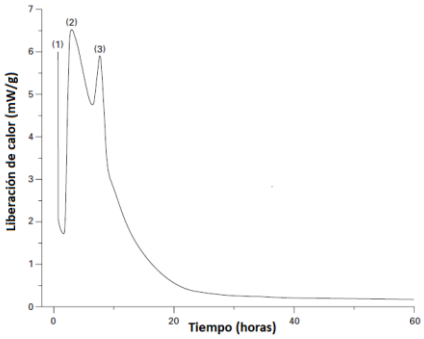


Figura 2: Alliberació típica de calor del CSA a 20 ºC.

2.3. Llots de la indústria del paper

La indústria de fabricació de ciment és una de les principals fonts d'emissió de diòxid de carboni a més de la desforestació i la combustió de combustibles fòssils. A més, la indústria del formigó és un dels majors consumidors de materials verges naturals. La producció industrial sostenible al segle XXI s'enfronta a dos grans problemes; la reducció d'emissions de diòxid de carboni i el reciclatge de materials de rebuig.

Per tal de reduir els costos i l'efecte ambiental de la construcció, la indústria del ciment necessita una font alternativa per cobrir plenament la demanda de materials de construcció sostenibles. A causa de l'augment de la població, es va fer una gran demanda de construcció d'edificis que ha provocat una escassetat regional duradora de materials de construcció. En conseqüència, ha sorgit el repte de renovar els residus sòlids en materials de construcció.

Hi ha milers de tones de llots de paper produïdes cada any. Aquest material en qüestió és el producte d'una pasta de paper feta mitjançant els residus produïts de la industria del paper. Segons va observar de la Villa et al., (2006), les cendres de llots de paper poden ser obtingudes per incineració a aproximadament 750 ºC.
Les cendres volants resultants combinades amb sílice reactiva i alúmina (en forma de metacaolí) així com calç (CaO) és químicament similar als ingredients del ciment Portland. Es va observar que la presència de CaO a les cendres de paper té punts tant negatius com positius per l'ús com a aglutinant hidràulic. El principal aspecte negatiu és l'expansió a causa de la hidratació de CaO a $Ca(OH)_2$, que resulta inadequat si es produeix després del endureixi.

Els principals minerals presents a les cendres de llots de paper son: quars, anhidrita, talc i anortita. (Shishir Kumar Sikder Amit 2016)

3. INVESTIGACIONS REALITZADES

- A l'informe "Study on the Utilization of Paper Mill Sludge as Partial Cement Replacement in Concrete" (A.M. Md Nazar 2014) s'estudia l'ús dels llots de paper com a substitutiu del ciment en el formigó. S'hi ha fet assajos de resistència mecànica amb mescles de diferents percentatges de llots de paper. D'aquesta manera han pogut veure el comportament d'aquests en el formigó. Les mostres amb més percentatge de llots han resultat tenir menys resistència.

A la següent figura es mostra com la reducció de la resistència a les mostres no és gens menyspreable.

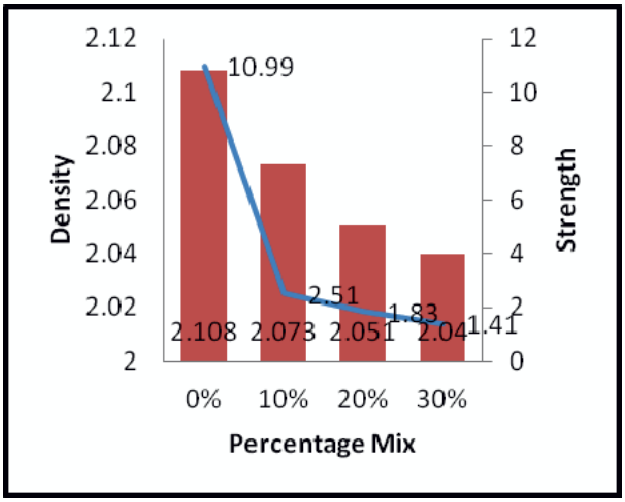


Figura 3: Resistència mecànica segons el percentatge de llots. Font: "Study on the Utilization of Paper Mill Sludge as Partial Cement Replacement in Concrete".

Per tant, en els assajos realitzats en el present treball s'espera que les mescles amb més resistències siguin les que tenen més percentatge de CP i sense llots, és a dir, la CP, CP/CSA 90/10 i CP/CSA 75/25.

- A l'estudi "Waste Paper Sludge Ash as Supllementary Material for Cement" (Vikas Mehta 2020) es van estudiar 4 mostres diferents de formigó, substituint el ciment Portland pel 5, 10, 15 i 20% amb llots de paper. Van realitzar l'assaig del Con d'Abrams en el que s'estudien les propietats reològiques de la mescla i es va arribar a la conclusió que els llots de paper aportaven consistència a la mescla.

En aquest treball es realitzarà el mini slump modificat degut a la falta de material, de totes maneres, el comportament amb les mostres de llots hauria de ser el mateix.

Gràcies a aquests estudis es pot deduir que els resultats més interessants seran per les mescles ternàries ja que el CP aportarà resistència, el CSA farà que endureixi aviat i els llots de paper aportaran consistència a la mostra.

4. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

4.1. Material i tècniques emprades

4.1.1. Material

Per a la realització d'aquest projecte s'han utilitzat tres tipus diferents de materials en diferents proporcions; Ciment Portland (CP), Ciment Sulfoaluminat de Calci (CSA) i els llots de paper.

- El CP utilitzat ha sigut: Ciment CEM tipus II/A-M (P-V).

A-M es refereix a un ciment amb adicions mixtes amb escòries de forn alt, fum de sílice, putzolanes naturals, cendres volants i calcària. Aquestes adicions estaran presents en un 6 - 20%, per tant el percentatge en pes del "clínquer" serà de 80-94%.

El tipus II es caracteritza per la seva resistència a la degradació i corrosió.

- També s'ha utilitzat CSA comú.
- Els llots de paper han sigut directament obtinguts de la fàbrica Kimberly Clark per després ser tractats i utilitzats en el ciment.

Taula 4: Denominació dels ciments Portland i tipus d'addicions

Tipo de cemento	Denominación	Designación	Clinker K	Escoria de horno alto S	Humo de sílice D	Puzolanas naturales P	Cenizas volantes V	Caliza L	Componentes minoritarios adicionales (2)
CEM I	Cemento Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Cemento Portland con escoria	CEM II/A-S CEM II/B-S	80-94 65-79	6-20 21-35	- -	- -	- -	- -	0-5 0-5
	Cemento Portland con humo de sílice	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	0-5
	Cemento con puzolana	CEM II/A-P CEM II/B-P	80-94 65-79	- -	- -	6-20 21-35	- -	- -	0-5 0-5
	Cemento Portland con ceniza volante	CEM II/A-V CEM II/B-V	80-94 65-79	- -	- -	- -	6-20 21-35	- -	0-5 0-5
	Cemento Portland con caliza	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	6-20	0-5
	Cemento Portland mixto (3)	CEM II/A-M CEM II/B-M	80-94 95-79	6-20 (4) (5) 21-35 (4) (5) (6)					
CEM III	Cemento de horno alto	CEM III/A CEM III/B	35-64 20-34	36-65 66-80	- -	- -	- -	- -	0-5 0-5
CEM IV	Cemento puzolánico	CEM IV/A CEM IV/B	65-89 45-64	- -	11-35 (4) 36-55 (4)			- -	0-5 0-5
CEM V	Cemento compuesto	CEM V/A	40-64	18-30	-	18-30		-	0-5

El procediment que s'ha dut a terme és el següent: els llots de paper s'han escalfat en un cremador fins que gran part de la humitat s'evaporés durant dues hora aproximadament. Posteriorment, han estat incinerats a la Mufla a 805 ºC durant dues hores, tal i com es por veure a la Figura 5. Amb aquest procés s'aconseguien 3 grams aproximadament.

Aquest procés s'ha repetit en diverses ocasions per tal de poder obtenir els resultats que es presenten en aquest treball.

Figura 4: Procés d'incineració dels llots de paper.

Tant a la Figura 6 com a la Taula 4 es poden observar les diferents composicions que s'han utilitzat a l'estudi mineralògic, reològic i a compressió.
Totes les mostres s'han realitzat amb una relació aigua/ciment (a/c) de 0,5.

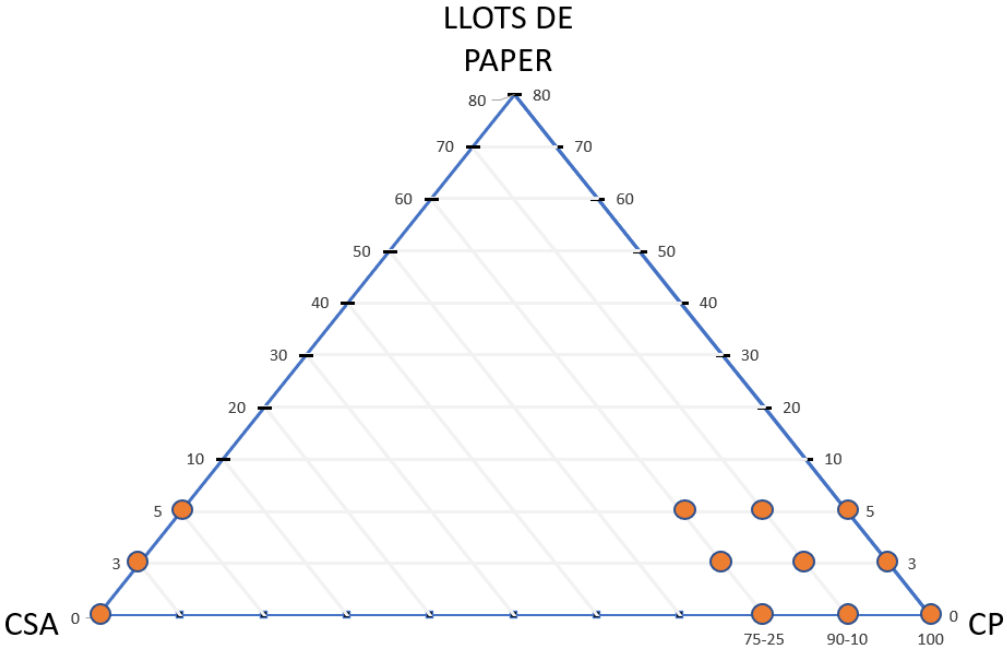


Figura 5: Triangle de composicions de ciments amb llots de paper.

Taula 5: Percentatges en massa de les mescles estudiades.

Mescla	% CP en pes	% CSA en pes	% fibres de paper en pes
CP	100	-	-
CSA	-	100	-
CP90 / CSA10	90	10	-
CP75 / CSA25	75	25	-
CP90 / CSA10 / Llots3	87,38	9,71	2,91
CP75 / CSA25 / Llots3	72,82	24,27	2,91
CP90 / CSA10 / Llots5	85,71	9,52	4,76
CP75 / CSA25 / Llots5	71,43	23,81	4,76
CP97 / Llots3	97	-	3
CSA97 / Llots3	-	97	3
CP95 / Llots5	95	-	5
CSA95 / Llots5	-	95	5

La raó de que s'hagin considerat aquestes mostres és per poder comparar l'efecte dels llots de paper sobre les mostres sense llots de paper amb la mateixa composició de ciment.

4.1.2. Tècniques emprades

4.1.2.1. Difracció de Raig X (DRX)

Aquesta és una tècnica analítica en la que no es malmet la mostra. La seva finalitat és mirar quina és la posició i ordre en el que es troben els àtoms dins del cristall. Això s'obté gràcies a un feix de raigs X que travessa la mostra i es dispersa d'una manera determinada en funció de l'ordre dels àtoms. Aquesta dispersió és única per a cada material cristal·lí, obtenint així, una empremta dactilar. La llei que regeix aquest dispersió és la Llei de Bragg exposada a continuació. (UNED 2023), (David Torréns Martín 2013)

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

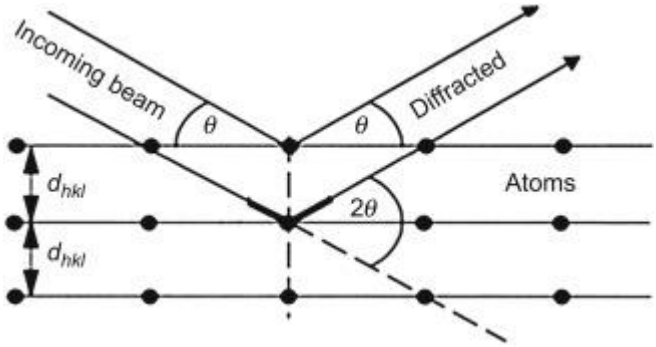


Figura 6: Funcionament del DRX

4.1.2.2. Vicat

Per tal de dur a terme aquest procés, s'ha seguit la normativa UNE-EN 196-3. S'ha usat per determinar l'inici i el fi del punt d'enduriment.

El procediment emprat va ser el següent: es van agafar 500g de ciment en pols, es van barrejar amb 250g d'aigua, per tal de tenir la relació a/c=0,5. A continuació, s'introduïen en el motlle, sense comprimir, i s'enrasava a la superfície per tenir una alçada constant (40mm).

S'omple el motlle de Vicat amb la massa de ciment que es vol experimentar i s'apropa l'agulla fins que entra en contacte amb la superfície. Es van prenent mesures amb una separació entre elles de 5 mm i 8 mm de la bora.

L'inici de l'enduriment queda determinat quan la distància entre l'agulla i la placa base és de (6 ± 3) mm.
El final de l'enduriment queda determinat quan l'agulla només penetra 0,5 mm a la massa de ciment. (80 Marzo 2017)

Figura 7: Vicat

4.1.2.3. Resistència a compressió

Per a realitzar aquest metodologia es van emprar mostres cilíndriques de 40mm d'alçada i 20mm de diàmetre. Per cada tipus de ciment que ha estat subjecte d'estudi, s'han estudiat 5 mostres a cada edat, és a dir, a 3 dies d'hidratació, a 7 i 28, respectivament. Es mirava la pressió que podia suportar les mostres de cada ciment abans de trencar-se i veure com la resistència evolucionava al llarg del temps.

Figura 8: Màquina per realitzar els tests de compressió.

4.1.2.4. Mini Slump

Aquest assaig serveix per mesurar la consistència d'un ciment fresc, s'ha fet amb totes les mescles, per d'aquesta manera poder comparar-les.
El procediment consisteix en introduir 1/3 del con i aplicar 25 cops per compactar la capa, posteriorment es repetia el procediment dos cops més.

Un cop estava ple, s'extreia el motlle i es mesurava la diferència d'alçada entre la forma del con i la mescla degut a la pèrdua de forma.

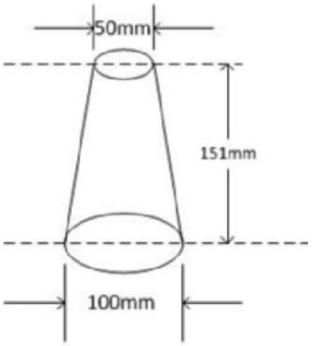


Figura 9: Esquema del motlle del Mini Slump

4.2. Metodologia utilitzada

4.2.1. Assaig de Difracció de Raigs X (DRX)

Per a la realització d'aquest treball, les mostres per triplicat es van introduir en un recipient tancat amb aigua per tal que tinguessin la humitat requerida per a la hidratació del ciment. Per poder fer l'assaig de difracció de Raigs X, es va parar la hidratació a 3, 7 i 28 dies respectivament.
Per preparar la mostra per l'assaig, era triturada mitjançant un morter fins obtenir una pols, posteriorment, se li afegia unes gotes d'acetona (C_3H_6O) durant 45 segons. A continuació, es treia l'acetona amb etanol (C_2H_6O). Per accelerar aquest procés d'assecament amb etanol, s'engegava el sistema d'assecament per buit. Aquest procés està il·lustrat tan en les Figures 10, 11 i 12.

Figura 10: Mostres dins del recipient d'hidratació.

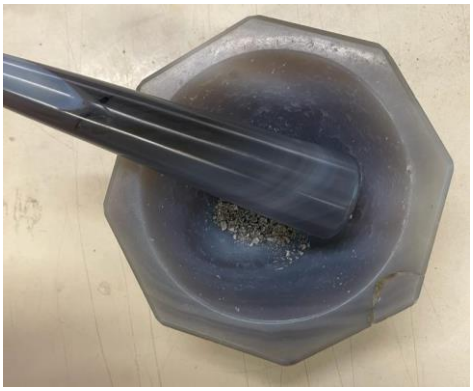


Figura 11: Procés de trituració de la mostra.

Figura 12: Procés per parar la hidratació del ciment i assecament.

Un cop es tenien les mostres en pols, s'introduïen dins la màquina DRX i així poder obtenir les gràfiques que mostren quins minerals es troben dins del ciment. A continuació es mostra una gràfica com a exemple.
La gràfica mostrada a la figura 13 és la difracció del Ciment Portland 100% a una edat de 7 dies. Cada pic pertany a un mineral diferent depenent de l'angle 2θ, mentre que la intensitat ens mostra la quantitat d'aquest mineral dins del ciment.

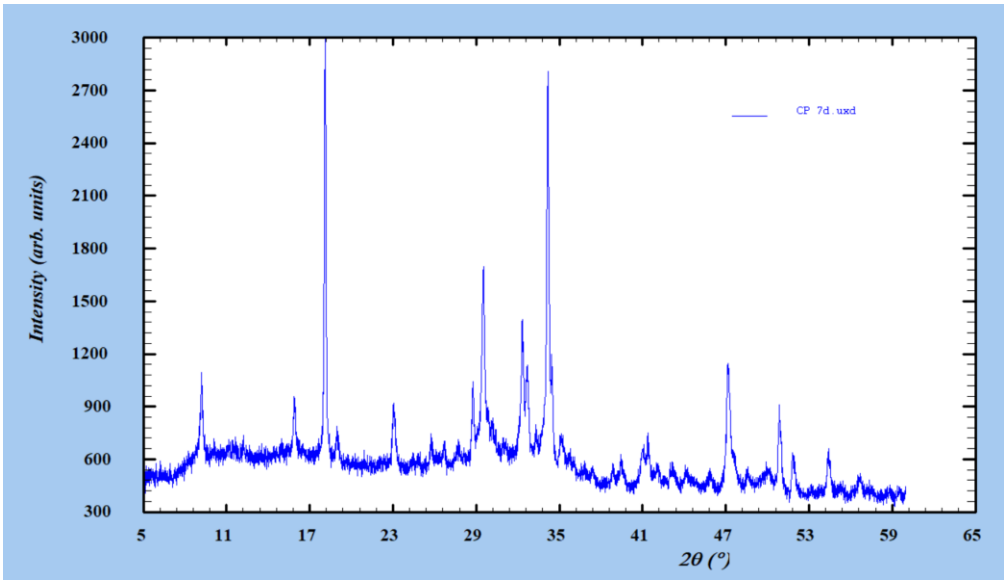


Figura 13: Gràfica de difracció de raigs X del Ciment Portland a 7 dies.

Amb aquestes gràfiques es va poder comparar les diferents composicions de ciment tal i com està exposat a l'apartat 4.1 d'aquest treball.

4.2.2. Assaig de compressió

Per a la realització d'aquest assaig ha sigut necessari fer 5 mostres per assajar-les a 3, 7 i 28 dies, per tant, s'han realitzat 15 mostres de cada composició. Tenint 5 mostres s'eviten petites imprecisions que podrien ocórrer per culpa de imperfeccions en la forma o en la realització de la mostra.
El primer pas ha sigut mesclar el ciment amb l'aigua, amb una relació a/c = 0,5. El procediment de barrejar és introduir el ciment en un pot i fer un forat central per poder evocar l'aigua allà. Posteriorment s'ha barrejat durant 1,5 minuts i deixat reposat durant 30 minuts. Posteriorment, s'ha tornat a barrejar la mescla durant 1,5 minuts.

Figura 14: Ciment CSA recent barrejat amb els motlles on s'evocarà.

Un cop s'ha aconseguit la mescla, s'ha introduït dins dels motlles impregnats d'oli per a facilitar la seva extracció. S'introduïen a dins la càmera humida del laboratori i, al cap d'unes hores, quan ja havien endurit suficientment, es treien les provetes dels motlles i es tornaven a introduir dins de la càmera humida fins a que complís l'edat desitjada.

Al dia marcat, s'agafaven les cinc mostres de ciment i s'utilitzava la màquina que es mostra a la Figura 15.

Figura 15: Màquina DRX

Aquesta màquina va associada amb un programa que permet obtenir els gràfics Tensió – Deformació exposats en el punt 4.2 d'aquest treball.

4.2.3. Vicat

L'assaig del Vicat es va realitzar segons com estipula la normativa anteriorment esmentada. Es va fer l'assaig per quatre mostres diferents: CP, CSA, CP/CSA 75/25 i CP/CSA 90/10.
Per aquest assaig es necessitaven 500 grams de ciment en pols, per tant això suposava una gran quantitat de llots dels quals no disposàvem. Tenint en compte que els llots només canvien lleugerament els resultats, vam decidir fer aquest assaig per les quatre mescles base sense llots i així tenir una referència dels resultats que podríem esperar.

Figura 16: Assaig del Vicat

4.2.4. Mini Slump

Pel Mini Slump també es necessita una gran quantitat de material que no teníem. Enlloc d'assajar poques mescles, es va optar per modificar una mica la realització establerta per la norma i reduir la mida del motlle troncocònic. Es van agafar gots petits de cartró i es van tallar per tal que mesuressin 3,5 cm d'altura. A partir d'aquí es va seguir el mateix procediment que a la norma.

Tot i haver modificat el procediment també va ser necessari fer una tria per assajar les mescles més interessants.

Cal recordar les possibles aplicacions d'aquest treball, com pot ser el disseny de mescles per la impressió 3D, per tant, interessen mescles que no siguin molt fluides per facilitar l'aplicació de les capes.

Es va realitzar l'assaig per les mescles sense llots, és a dir: CP, CSA, CP/CSA 75/25 i CP/CSA 90/10. Al observar els resultats es va veure com la barreja dels dos ciments suposava un augment força considerable en la densitat de la mescla.

És per això que l'estudi s'ha decantat cap a les mescles ternàries: CP/CSA/Llots que s'estudiaran més endavant.

Figura 17: Motlle utilitzat per l'assaig del Mini Slump. Dimensions: Diàmetre gran = 5 cm, Diàmetre petit = 4 cm, Altura = 3,5 cm.

5. RESULTATS

5.1. BINARIS

A l'estudi DRX ens apareixen diferents intensitats per a cada angle d'incisió. Les línies de difracció corresponents a aquests angles van associats a un tipus de component diferent. És interessant observar i comparar entre les diverses mescles de ciment els diferents compostos que es creen.

A continuació es mostren els productes d'hidratació que es produeixen al afegir llots de paper tant al ciment Portland com al sulfoaluminat de calci amb proporcions de 3% i 5% de llots a 3,7 i 28 dies.

5.1.1. DRX

5.1.1.1. CP amb llots de paper

Les fases anhidres del CP són el C_3S, C_2S, el C3A i el guix. Al afegir aigua aquestes fases reaccionen i es converteixen en Ettringita, AFm i Portlandita en forma cristal·lina y gel C-S-H en fase amorfa.

A la següent figura es mostren les diferents fases anhidres del CP empleat i les seves línies de difracció amb diferents intensitats relatives.

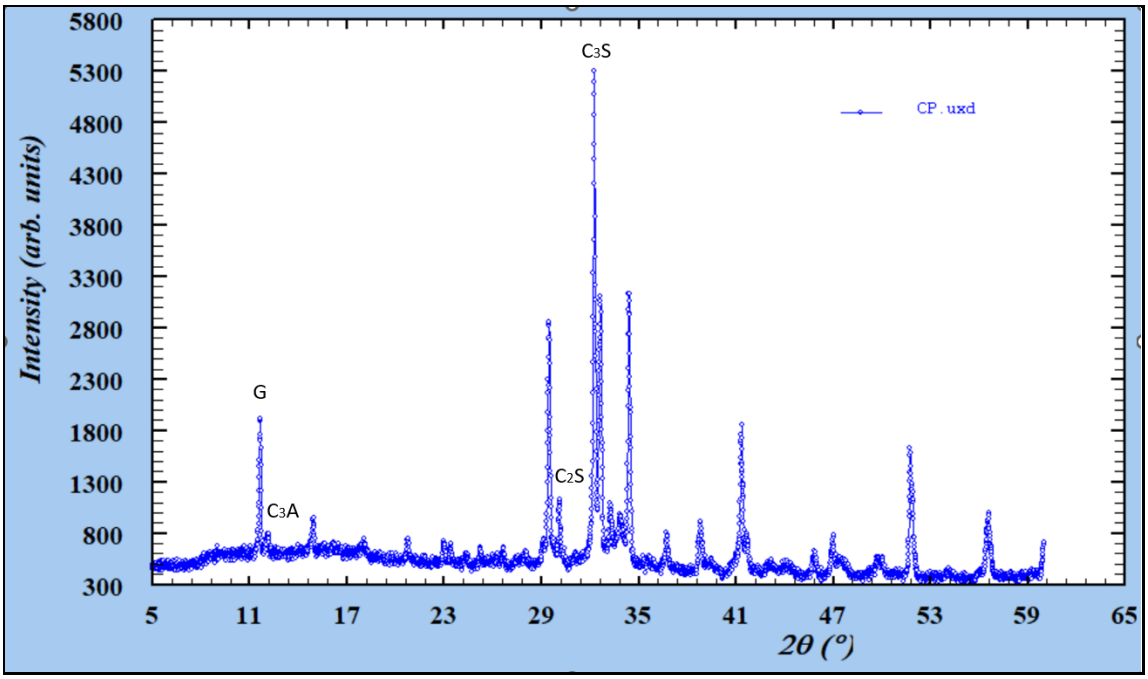


Figura 18: Fases anhidres del CP

A tres dies d'edat es pot considerar que no s'ha acabat la hidratació del ciment i per tant encara hi haurà alguna de les fases anhidres presents. En aquest cas el C_3S encara estarà present, de fet, al llarg dels 28 dies anirà disminuint però no desapareixerà. Això és possible que passi perquè és el compost més important del CP i està present en un 70% del pes.

Si observem les mescles amb 3% i 5% de llots a tres dies, veiem que el C_3S té més presència, això significa que el ciment no s'ha hidratat tant com en el cas sense llots.

Un dels primers productes d'hidratació que es formen en el CP és la reacció del C_3A amb l'aigua per formar Ettringita. En aquest cas, la mescla que té més Ettringita és el CP amb 5% de llots.

Mentre es produeixen aquestes reaccions també es comença a formar el gel CSH però no es pot observar ja que és un gel amorf i el DRX només detecta compostos no cristal·lins.

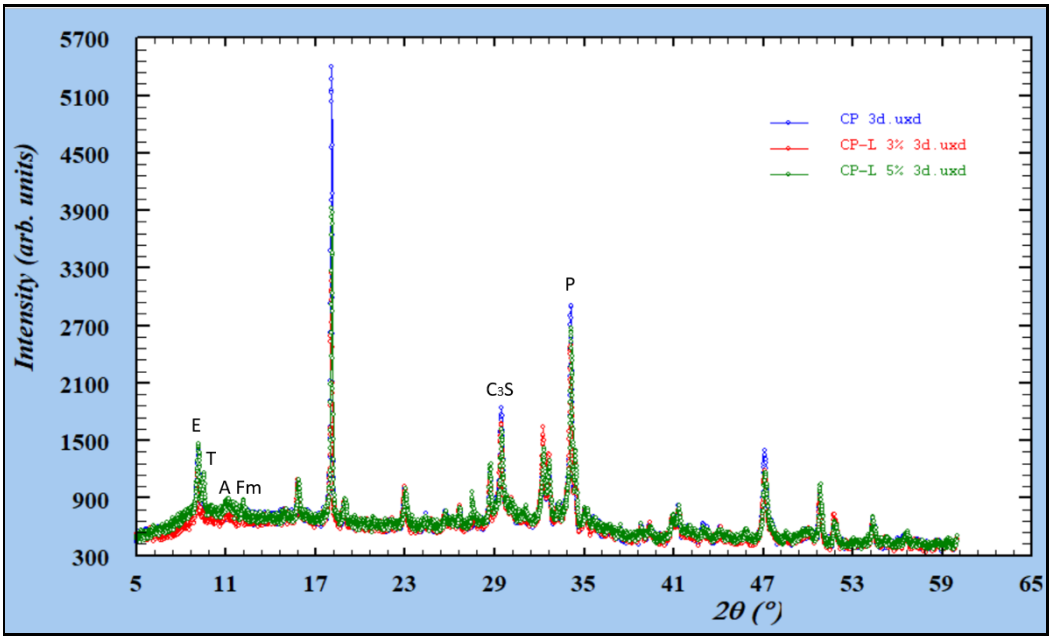


Figura 19: Difractograma del CP, CP amb 3% de llots de paper i CP amb 5% de llots de paper a 3 dies. E: Ettringita, T: Talc , AFm: Monosulfoaluminat, C_3S: Silicat tricàlcic (Alita), P: Portlandita.

A continuació es mostren les reaccions a 7 dies. S'observa com el C_3S segueix disminuint com a conseqüència de la hidratació del ciment.

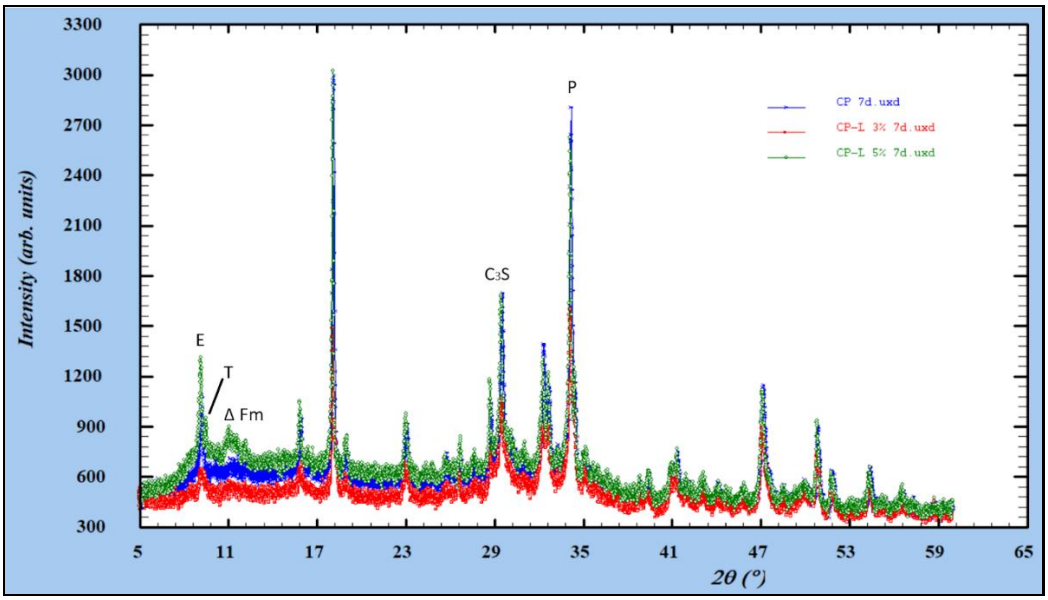


Figura 20: Difractograma del CP, CP amb 3% de llots de paper i CP amb 5% de llots de paper a 7 dies. E: Ettringita, T: Talc , AFm: Monosulfoaluminat, C3S: Silicat tricàlcic (Alita), P: Portlandita.

A continuació es mostra el difractograma a 28 dies.

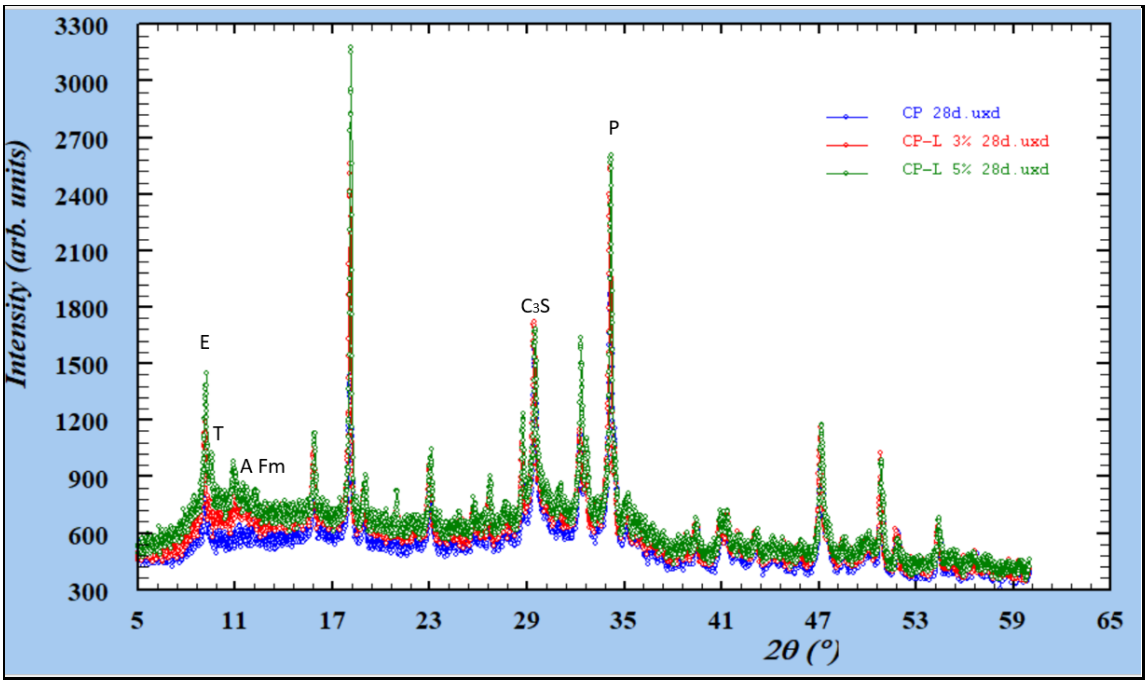


Figura 21: Difractograma del CP, CP amb 3% de llots de paper i CP amb 5% de llots de paper a 28 dies. E: Ettringita, T: Talc , AFm: Monosulfoaluminat, C3S: Silicat tricàlcic (Alita), P: Portlandita.

A la Figura 22 es mostra l'evolució de les reaccions d'hidratació al llarg del temps pel que és possible buscar diferents relacions entre els compostos.

La Portlandita es redueix a mesura que augmenta la proporció de llots de paper, a diferència de les fases AFm, que augmenten amb l'addició de llots de paper.

El C_3A reacciona amb l'Ettringita per formar AFm.

Als 28 dies la Ettringita té una relació lineal amb la quantitat de llots de paper. Quanta més quantitat d'additiu, més Ettringita s'acaba formant a llarg termini.

La disminució del C3S és deguda a la reacció amb l'aigua des d'edats primerenques i és la responsable que el ciment guanyi resistència inicial.

Per tant, s'observa que *l'addicció de llots de paper suposa un petit augment en totes les reaccions d'hidratació a 28 dies*. Els llots de paper provoquen una lleugera millora a les propietats mineralògiques del ciment.

Figura 22: Evolució dels productes d'hidratació del CP, CP amb 3% de llots de paper i CP amb 5% de llots de paper

5.1.1.2. CSA amb llots de paper

A continuació es mostren els tres difractogrames obtinguts en les mescles de CSA, CSA/Llots 3% i CSA/Llots 5%.

Les fases anhidres del CSA són la Yeelemita, que és la principal, el sulfat de calci, la Lamita i la Bredigita tal com s'observa a la següent figura.

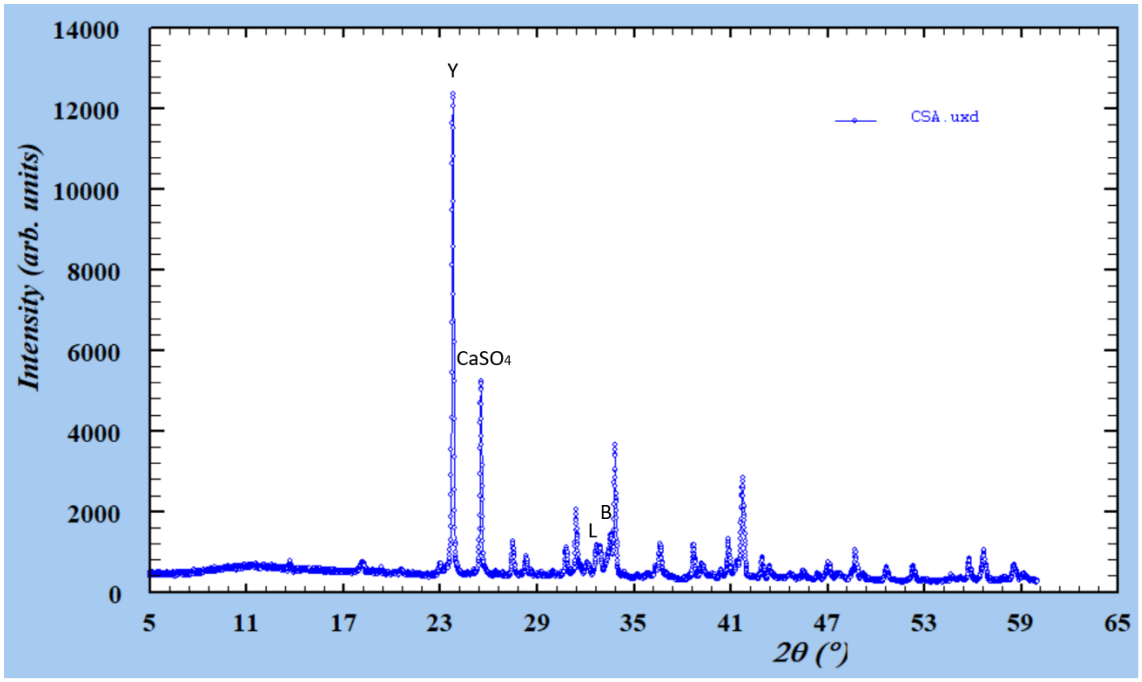


Figura 23: Fases anhidres del CSA.
Y: Yeelemita, CaSO4: Sulfat de Calci, L: Lamita, B: Bredigita

A l'edat de 3 dies s'espera que no tot el ciment estigui hidratat, i per tant encara hi hagi alguna d'aquestes fases anhidres presents, de la mateixa manera que ha passat amb el CP.

La Yeelemita segueix present tot i que redueix molt la seva intensitat, gran part ha reaccionat i ha format Ettringita. El sulfat de calci tampoc s'ha hidratat completament.

El nou producte que més s'ha format és la Ettringita, quants més llots s'afegeixen a la mescla, menys Ettringita es forma a 3 dies, no obstant, aquesta tendència es reverteix a llarg termini.

A continuació es mostra el difractograma a 3 dies.

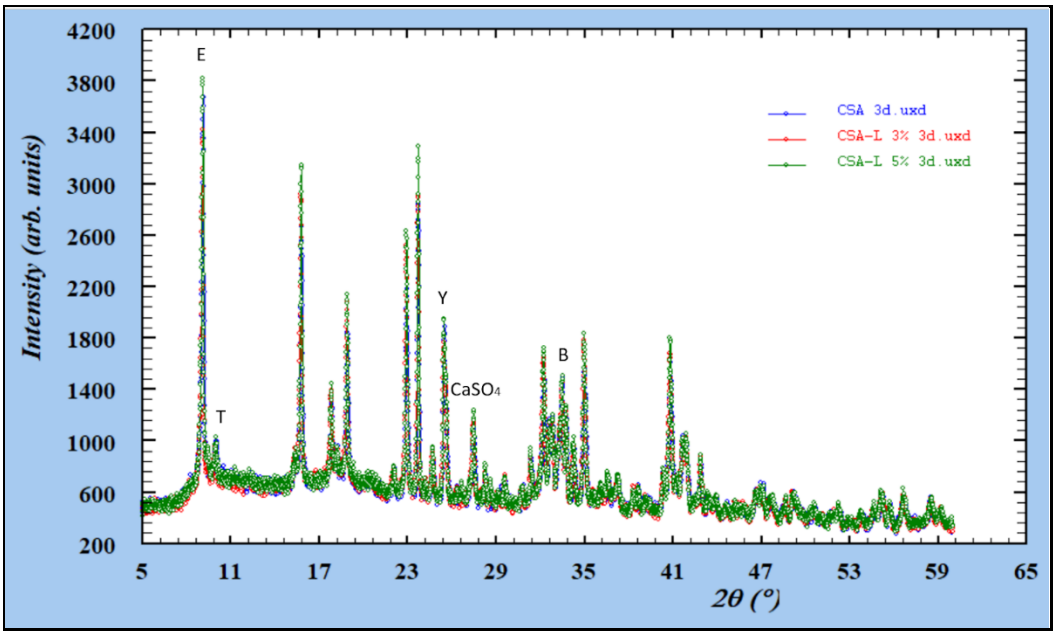


Figura 24: Difractograma del CSA, CSA amb 3% de llots de paper i CSA amb 5% de llots de paper a 3 dies. E: Ettringita, T: Talc, Y: Yeelemita, $CaSO_4$: Sulfat de calci, B: Bredigita.

A 7 dies la Ettringita segueix augmentant mentre la Yeelemita segueix consumint-se. El sulfat de calci també es consumeix tot i que es comença a estancar.

A la següent figura es mostra el difractograma a 7 dies.

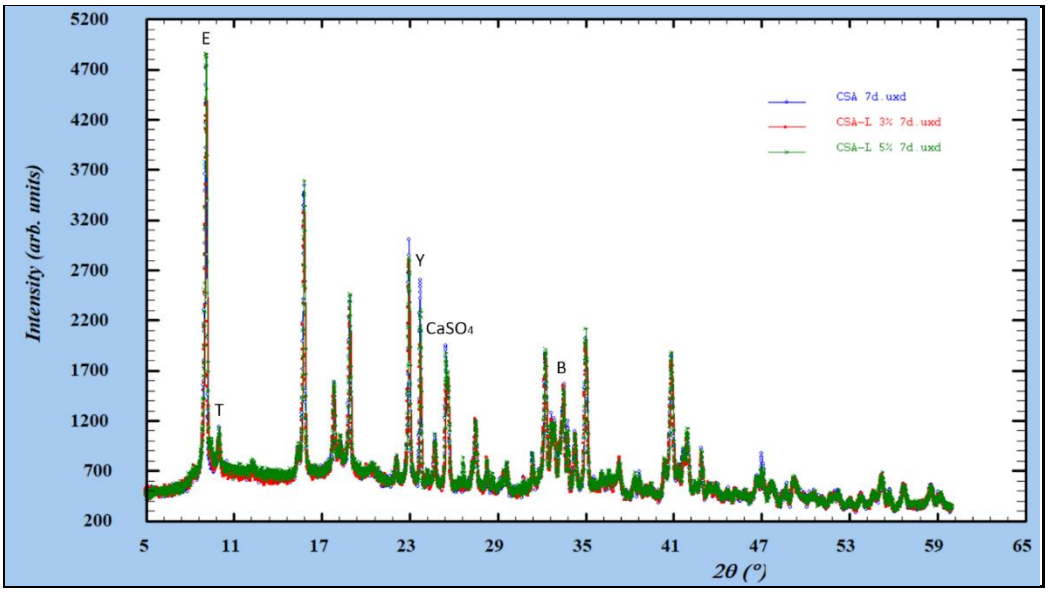


Figura 25: Difractograma del CSA, CSA amb 3% de llots de paper i CSA amb 5% de llots de paper a 7 dies. E: Ettringita, T: Talc, Y: Yeelemita, $CaSO_4$: Sulfat de calci, B: Bredigita.

Als 28 dies, la Yeelemita reacciona fins a arribar a nivells del sulfat de calci, la Ettringita disminueix però, a canvi, el talc presenta una línia amb intensitat relativa mes elevada.

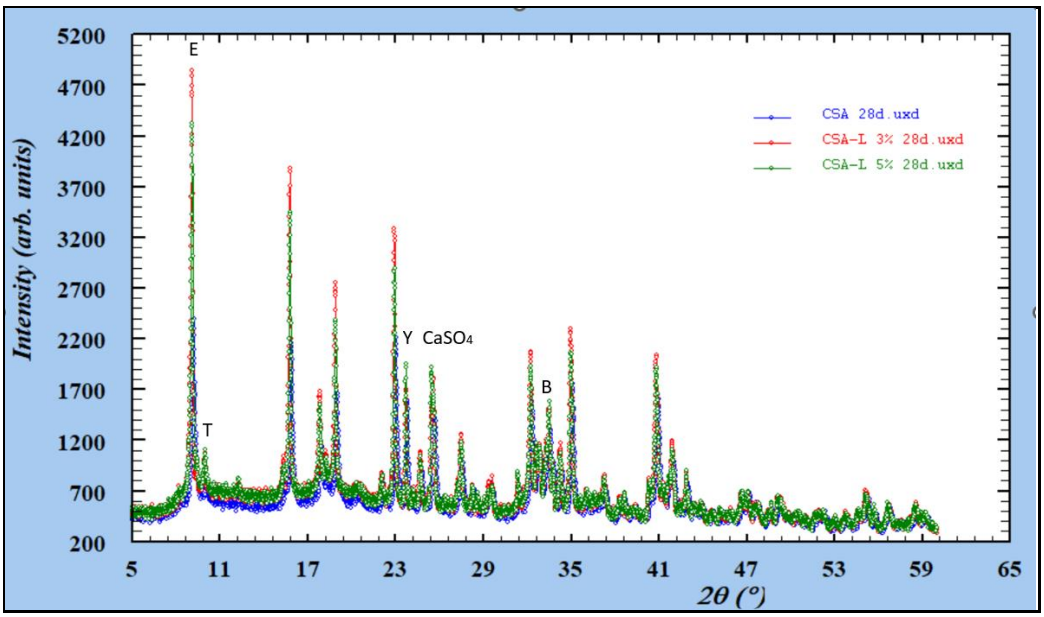
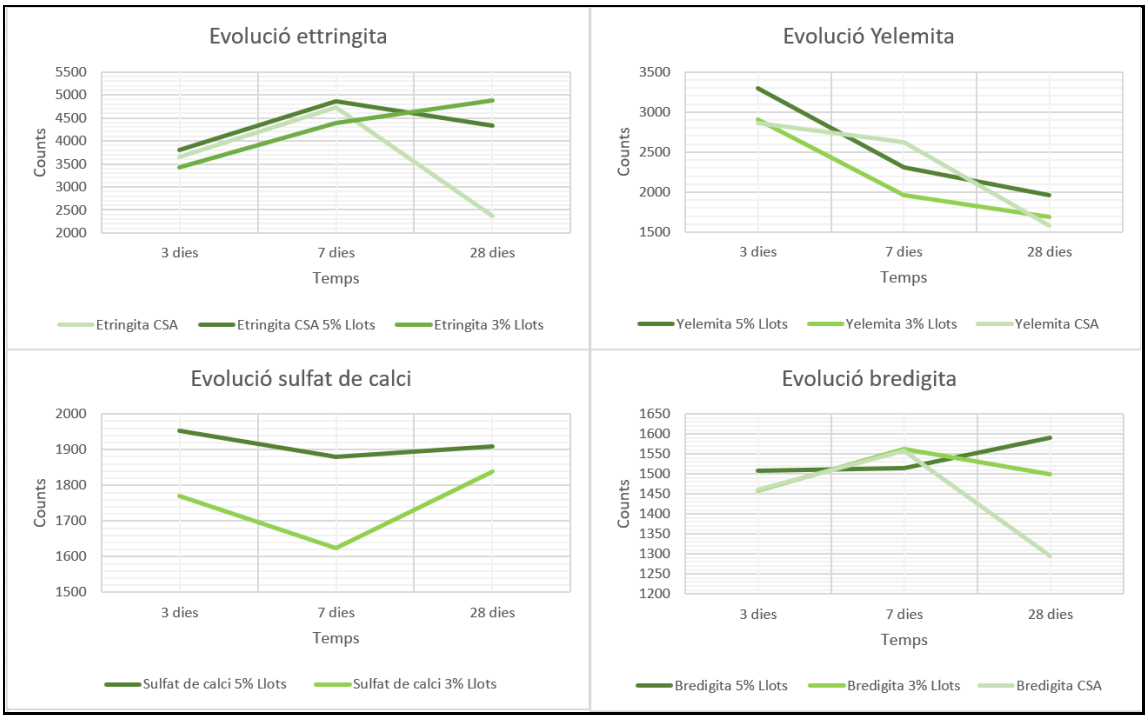


Figura 26: Difractograma del CSA, CSA amb 3% de llots de paper i CSA amb 5% de llots de paper a 28 dies. E: Ettringita, T: Talc, Y: Yeelemita, $CaSO_4$: Sulfat de calci, B: Bredigita.

A la Figura 27 es pot observar millor l'evolució de les fases d'hidratació explicada anteriorment. S'observa com el l'evolució d'hidratació de la Yeelemita varia segons si la mescla té llots o no. Per les mescles amb llots, la Yeelemita comença consumint-se molt ràpidament per després frenar la seva hidratació. Per la mescla de només CSA passa al revés, comença consumint-se poc per després accelerar-se.



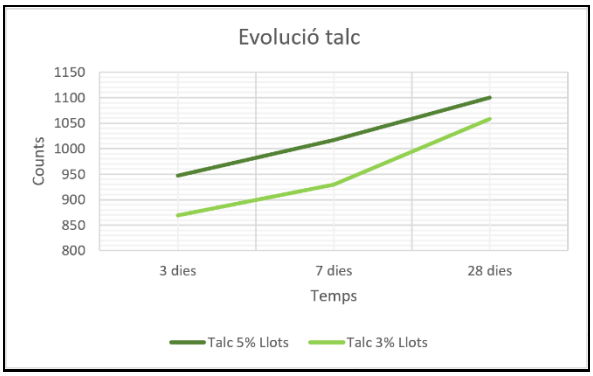


Figura 27: Evolució dels productes d'hidratació del CSA, CSA amb 3% de llots de paper i CSA amb 5% de llots de paper

5.1.2. Mini Slump

Tal i com s'ha comentat anteriorment, es va enfocar aquest assaig a les mescles ternàries (CP/CSA/Llots). Les mescles binàries (CP/Llots i CSA/Llots) no semblava que donessin resultats tant interessants i per tant no es van assajar. Igualment es va decidir fer-ho pel CP i el CSA i així tenir una referència dels resultats esperats.

El Mini Slump serveix per mesurar les propietats reològiques de la mescla. Consisteix en evocar-la en un motlle troncocònic i mesurar quants centímetres d'altura hi ha de diferència quan es treu el motlle.

L'assaig ens indica que el CSA no és tant fluid com el CP i per tant el CSA té un millor comportament per a l'aplicació de la impressora 3D.

Els resultats eren esperables perquè ja es coneixia que el CSA endureix més ràpidament i per tant té major consistència.

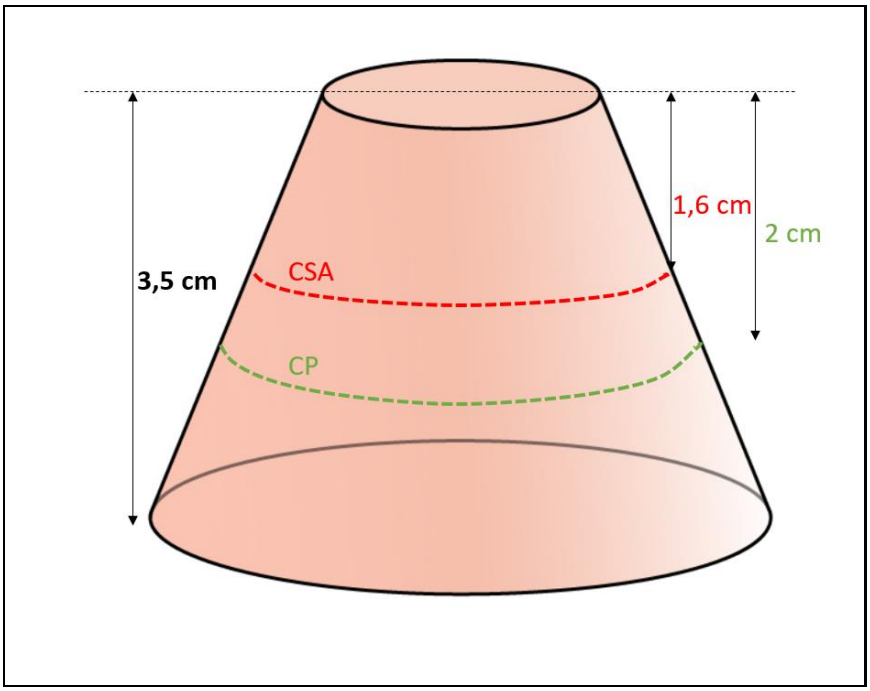


Figura 28: Resultats del Mini Slump pel CP i CSA

5.1.3. Resistència a compressió

S'ha realitzat l'assaig amb mostres cilíndriques de 20 mm de diàmetre i 40 mm d'alçada.

No es van poder estudiar les mescles CP/Llots 3% i CSA/Llots 3% degut a la falta de material. Per poder veure l'efecte dels llots a la resistència mecànica es va escollir les mescles amb 5% així els efectes estan més accentuats.

Es nota un canvi substancial entre les mostres amb llots i les sense llots, clarament els llots resten resistència a les mostres.

Segons l'estat de l'art la mostra amb més resistència hauria de ser el CP, però en l'experiment realitzat és el CSA. Per altra banda, s'observa com el CSA guanya resistència als primers dies i posteriorment s'estanca, mentre que el CP va augmentant la seva resistència progressivament.

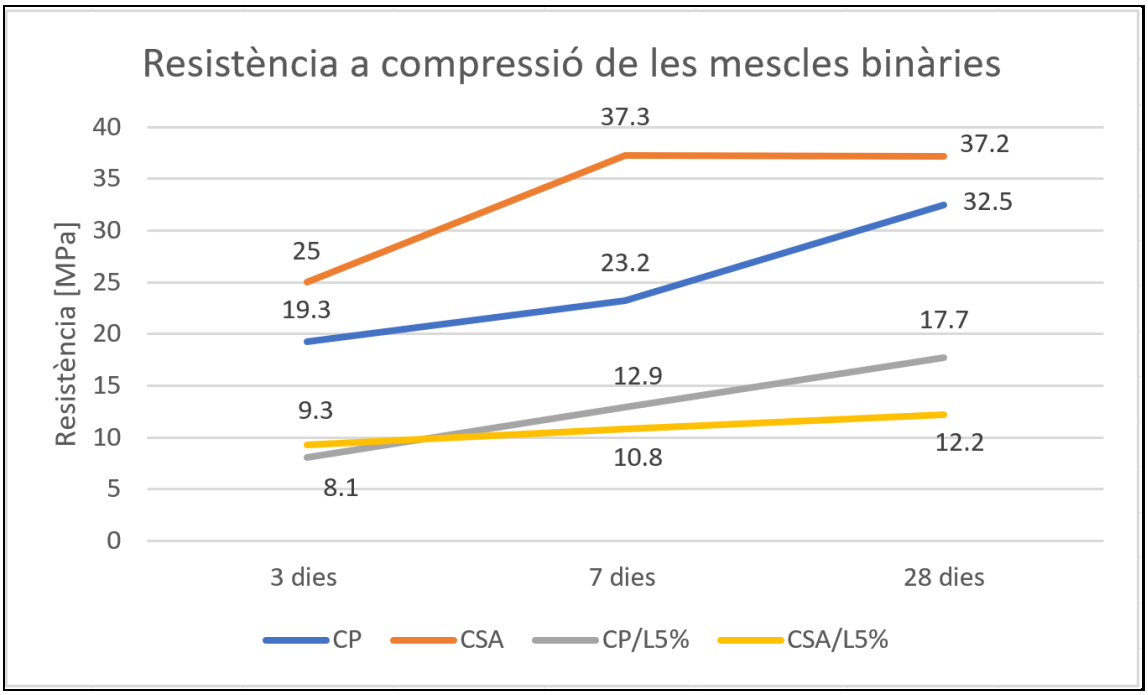


Figura 29: Resultats de la resistència a compressió per les mescles binàries

5.1.4. Vicat

Com s'ha comentat a l'apartat de procediment experimental, només s'han realitzat les quatre mescles base, per d'aquesta manera tenir una referència. S'assumeix que els canvis efectuats pels llots de paper no seran molt grans degut a la poca proporció que tenen dins de la mescla.
A continuació es mostren els ciments base per a les mescles binàries. Com ja era conegut i explicat a l'estat de l'art, el CSA endureix bastant més ràpid que el CP, és per això que se'l considera més apte per aplicar-lo a la impressió 3D.

Taula 5: Resultats del Vicat pel CP i CSA

CP	Inici	95 min
	Final	218 min
CSA	Inici	33 min
	Final	102 min

5.2. TERNÀRIES

5.2.1. DRX

5.2.1.1. CP 75% - CSA 25% amb llots de paper

En les mescles ternàries es tindran els compostos anhidres tant del CP com del CSA. Als 3 dies encara tenim dos compostos anhidres: La Yeelemita i el C3S.

A continuació s'observa el difractograma d'una mescla ternària amb la combinació CP/CSA 75/25 amb diferents proporcions de llots de paper. Ens permet conèixer els productes principals d'hidratació per així poder estudiar la seva evolució.

A la següent figura es mostra el difractograma de les mostres a 3 dies d'edat.

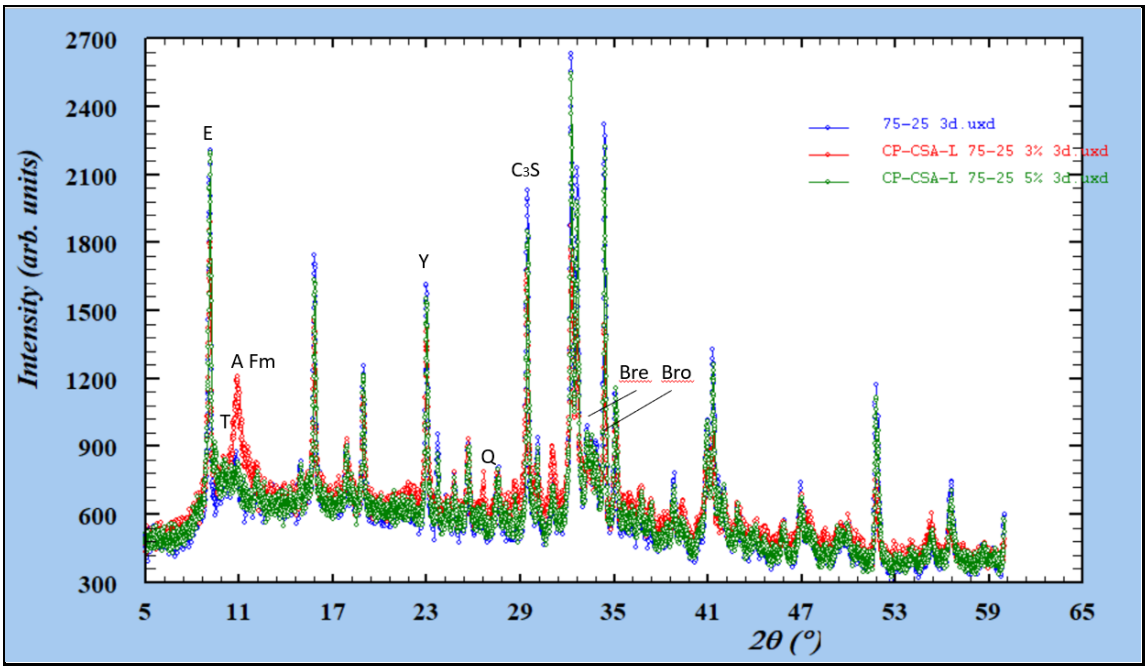


Figura 30: Difractograma de les mostres ternàries75/25 a 3 dies.
E: Ettringita, T: Talc, Y: Yeelemita, Q: Quarzt, Bre: Bredigita, Bro: Brownmillerita

Una diferència respecte les mescles binàries és la gran intensitat de les fases AFm, aquestes es produeixen gràcies al consum de la Ettringita. Per tant, els nivells d'Ettringita aniran associats als de les fases AFm.

A la següent figura es mostra el difractograma de les mostres a 7 dies d'edat.

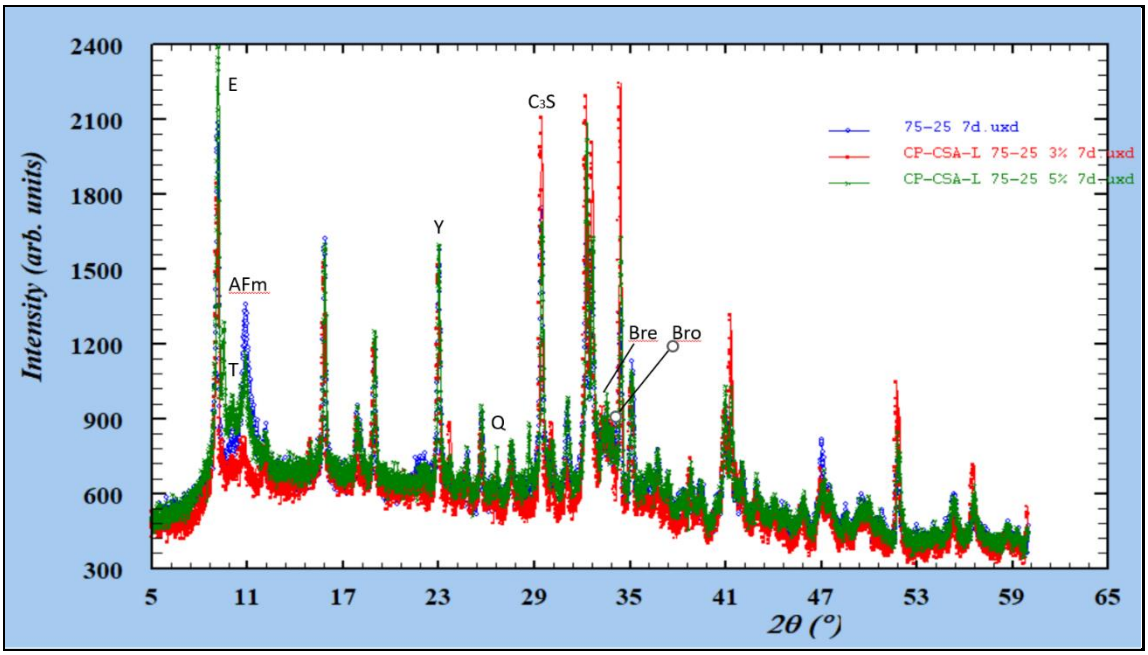


Figura 31: Difractograma de les mostres ternàries75/25 a 7 dies.
E: Ettringita, T: Talc, Y: Yeelemita, Q: Quarzt, Bre: Bredigita, Bro: Brownmillerita

El C_3S no s'ha hidratat tant per la mostra de 3% de llots, en canvi la Yeelemita en totes les diferents mescles.

A la següent figura es mostra el difractograma de les mostres a 28 dies d'edat.

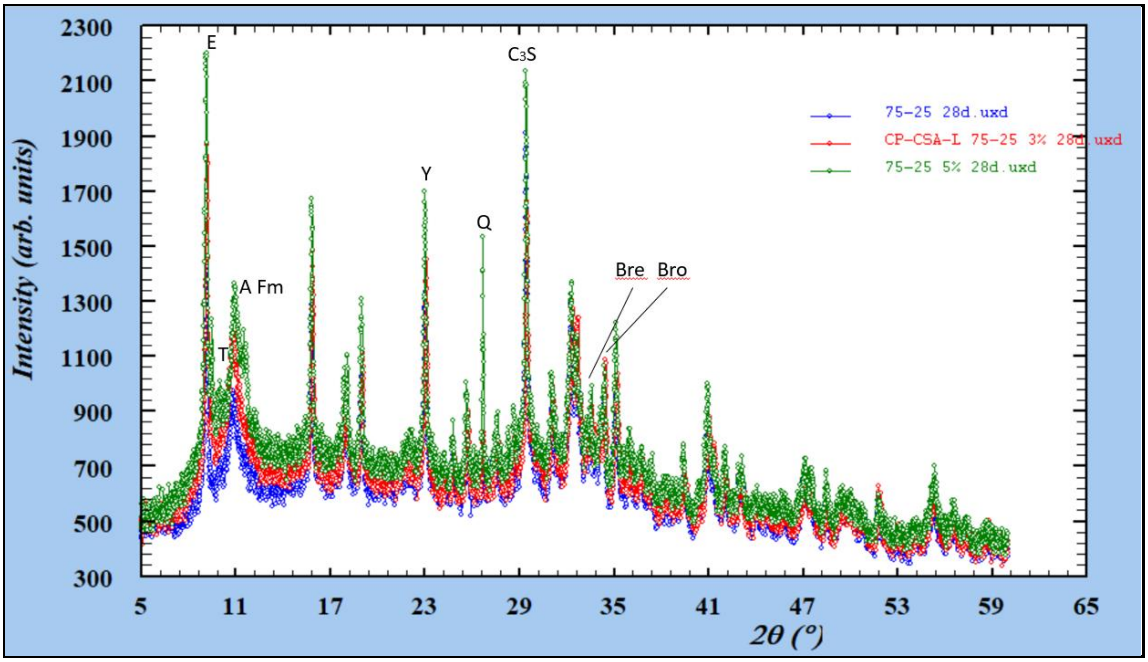


Figura 32: Figura 33: Difractograma de les mostres ternàries75/25 a 28 dies.
E: Ettringita, T: Talc, Y: Yeelemita, Q: Quarzt, Bre: Bredigita, Bro: Brownmillerita

La intensitat del Quartz augmenta molt per la mescla de 5%, mentre que per les altres dues, es queda força constant. En quant a les fases AFm a l'edat de 28 dies, es creen més quan més llots de paper s'afegeixen a la mescla.
Els nivells dels compostos anhidres segueixen força alts, per tant es considera que les mescles de ciment no estan completament hidratades. Els llots de paper retarden la hidratació ja que la mescla amb els indicadors dels compostos anhidres més alts és la mescla amb 5% de llots, seguit de la mescla amb 3% de llots i per últim, la mescla sense llots.

S'han extrapolat els resultats de tots els difractogrames a la Figura 34. En el cas de les mescles ternàries, veiem que la quantitat de Ettringita decreix al llarg del temps. Això és degut a que al cap dels set dies aproximadament es comença a transformar en AFm.

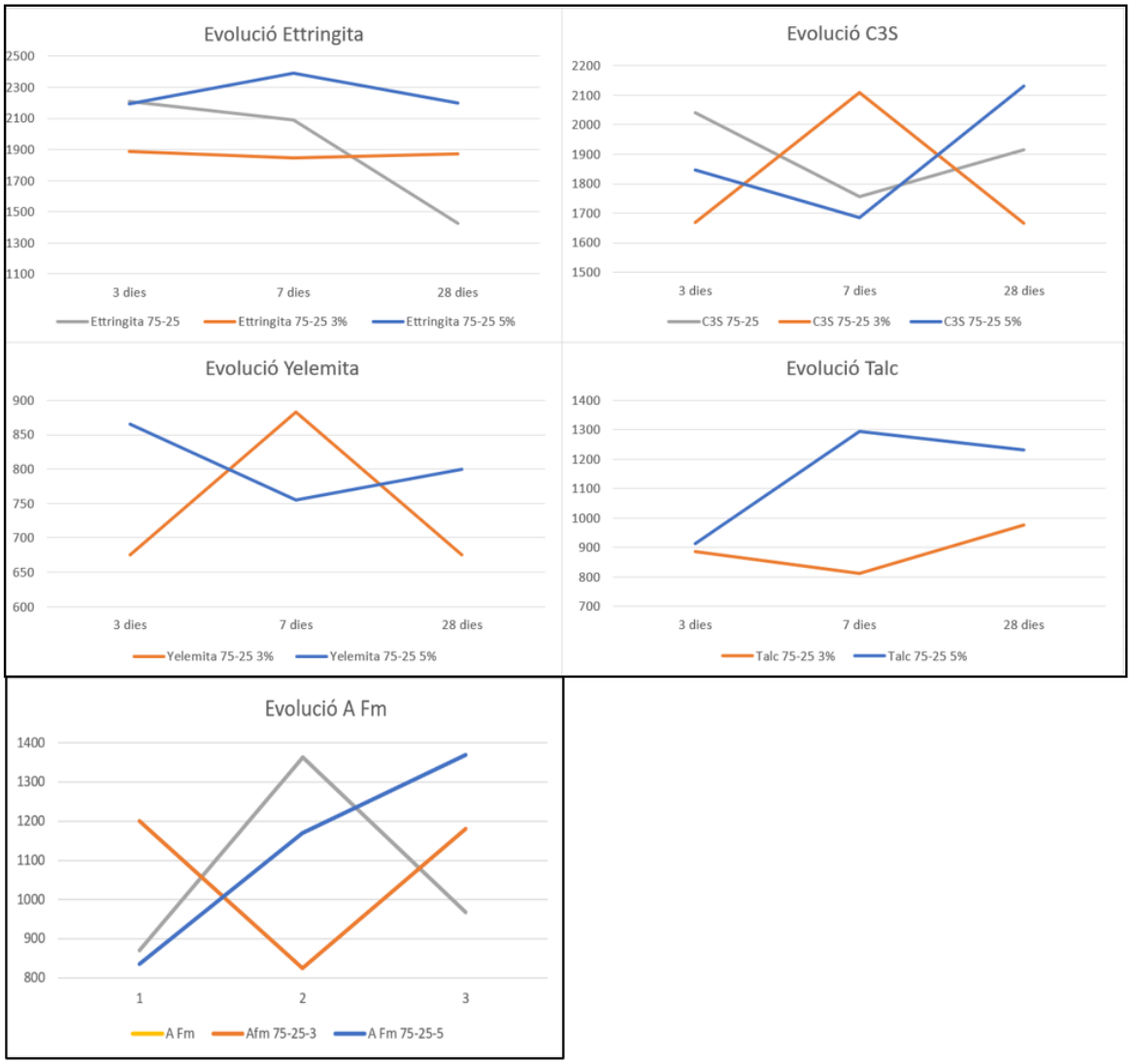


Figura 34: Evolució dels productes d'hidratació del CSA, CSA amb 3% de llots de paper i CSA amb 5% de llots de paper

5.2.1.2. CP 90% - CSA 10% amb llots de paper

Si comparem aquests resultats amb la mescla anterior, CP/CSA 75/25, veiem que les fases AFm no s'han format tant i es detecta un compost característic del CP com és la Portlandita. El compost anhidre C_3S no apareix amb tanta intensitat com anteriorment.
La Yeelemita no es detecta en aquesta mescla i per tant la Ettringita apareix amb menys intensitat.

A continuació es mostra el difractograma de les mescles a 3 dies d'edat.

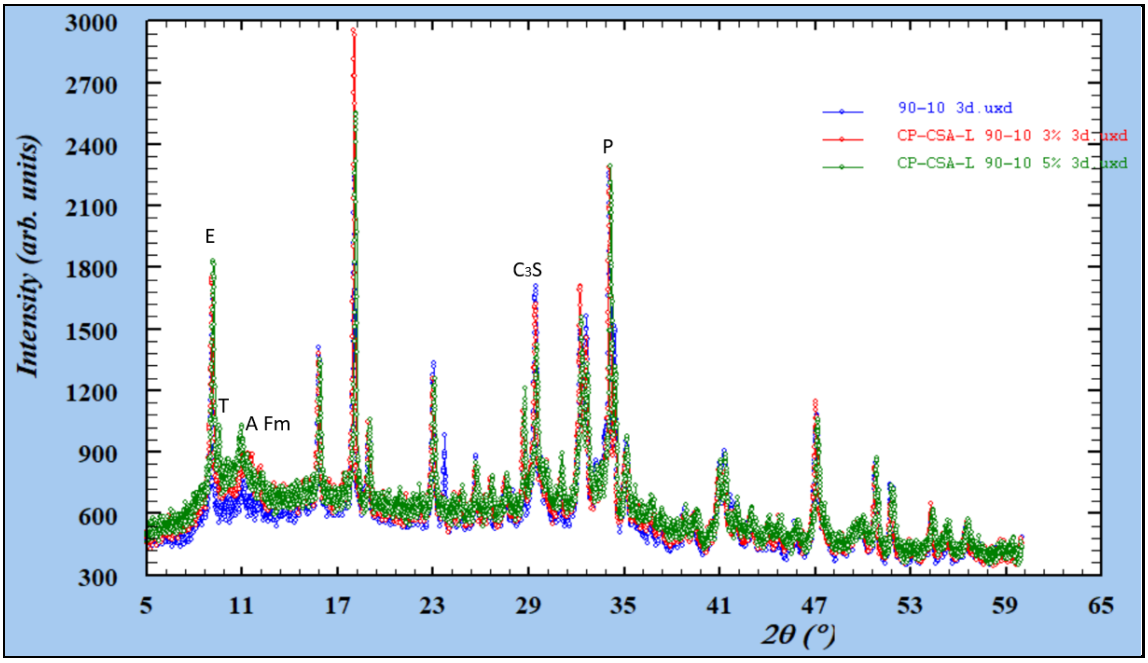


Figura 35: Difractograma de les mostres ternàries 90/10 a 3 dies.
E: Ettringita, T: Talc, P: Portlandita

Als 7 dies, la Ettringita augmenta per la mescla sense llots i es manté constant a les altres dues. En aquest el C3S també depèn de la quantitat de llots, quan més llots tingui la mescla, menys hidratat estarà. La Yeelemita a 7 dies està més present per la mescla sense llots.

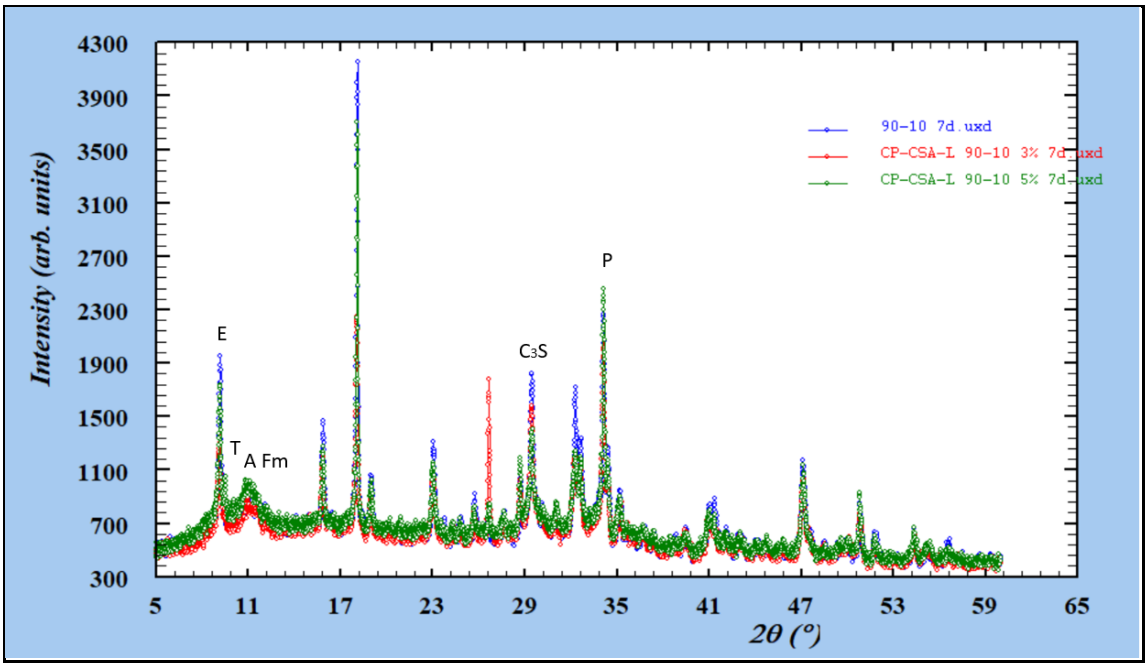


Figura 36: Difractograma de les mostres ternàries 90/10 a 7 dies.
E: Ettringita, T: Talc, P: Portlandita

La Yeelemita es segueix formant, però en aquesta edat està més present per la mescla amb 5% de llots, seguit de la de 3%.Pel cas de la mescla sense llots, la Yeelemita no ha estat identificada en el assaig DRX. Es pot entendre que els llots retarden la hidratació a edats primerenques però a mesura que passa el temps fan que es formi més Yeelemita ja que tenen una tendència més creixent a edats avançades.

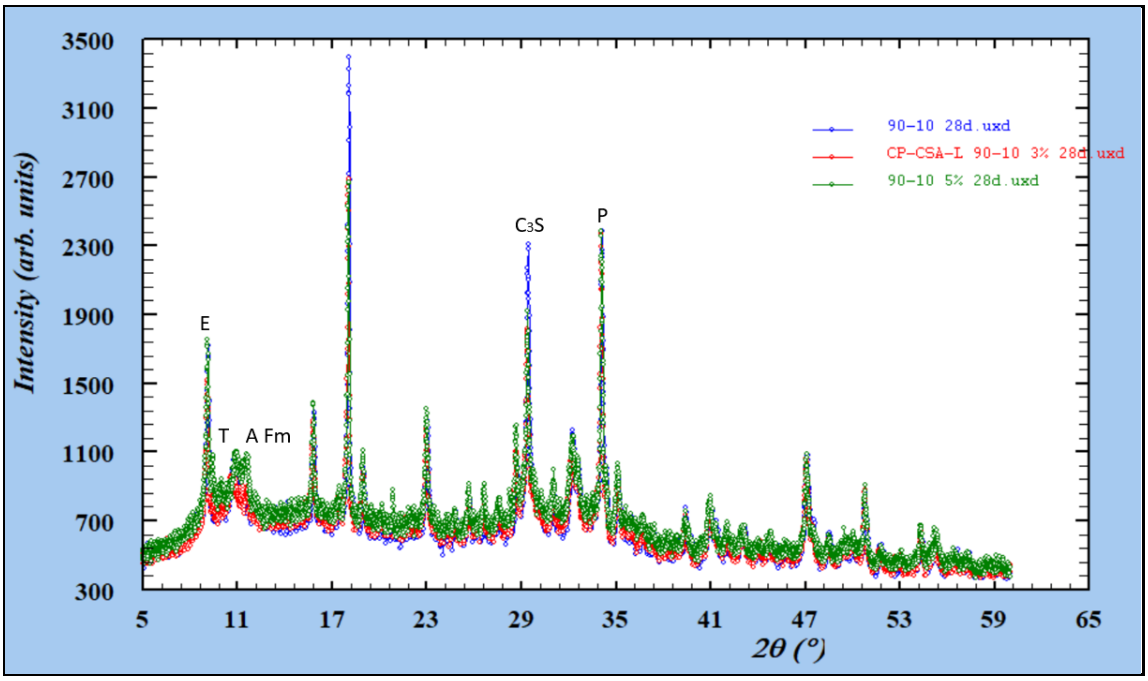


Figura 37: Difractograma de les mostres ternàries 90/10 a 28 dies.
E: Ettringita, T: Talc, P: Portlandita

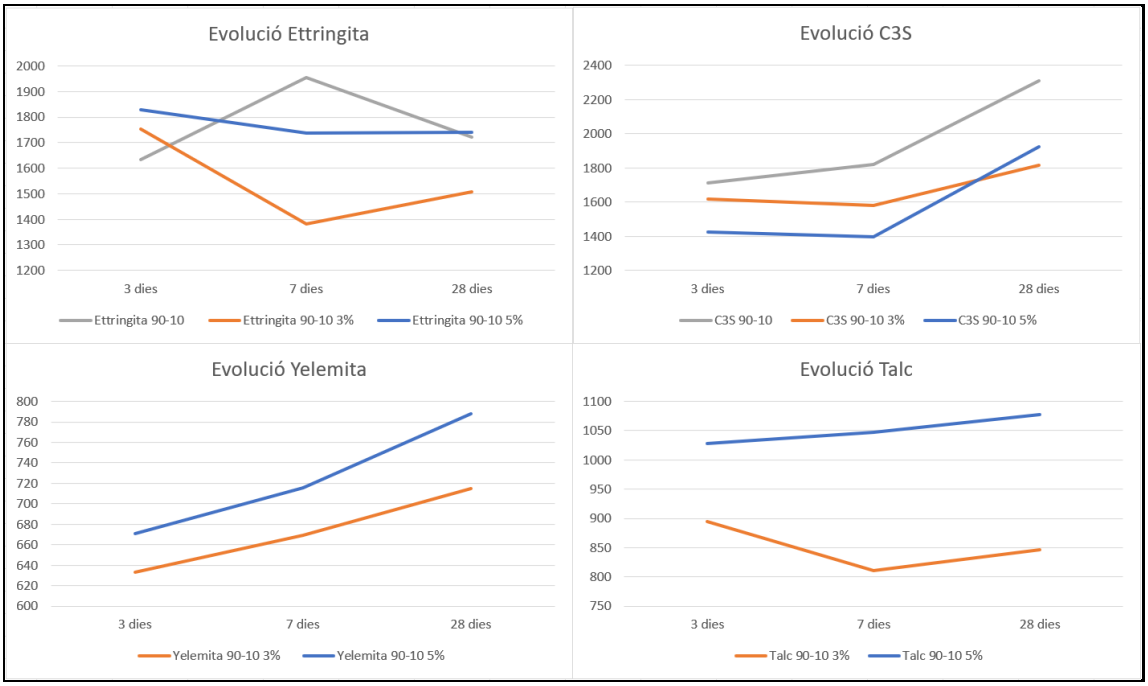


Figura 38: Evolució dels productes d'hidratació del CP/CSA 90 /10 amb 3% i 5% de llots de paper

5.2.2. Mini Slump

En aquest apartat s'estudien les propietats reològiques de les mescles de la mateixa manera que s'ha fet anteriorment. En aquest cas obtenim resultats molt interessants, on hi ha una clara relació entre el nivell de consistència de la mescla i la quantitat de llots.

Com ja s'hagués pogut deduir anteriorment, la mescla amb més percentatge de CSA (CP/CSA 75/25) és més consistent. L'addició de llots de paper també aporta consistència a la mostra millorant els resultats en un 40% aproximadament.

En quant a propietats reològiques, s'arriba a la conclusió que *la millor mescla és la CP/CSA/Llots 75/25/5%, seguit de la CP/CSA/Llots 75/25/3% o la CP/CSA 75/25*.

A part dels llots de paper, cal destacar la importància del CSA que aporta molta consistència a la mescla.

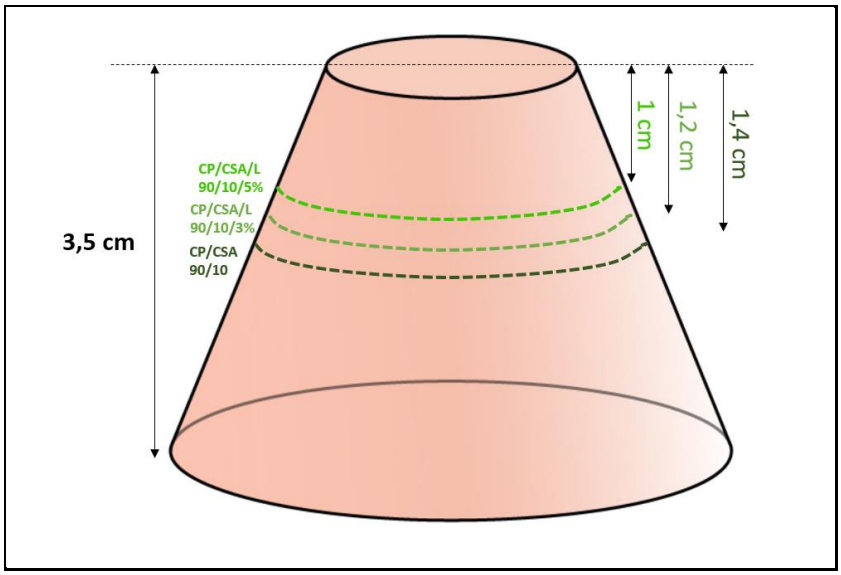


Figura 39: Resultats del Mini Slump per les mescles ternàries 90/10

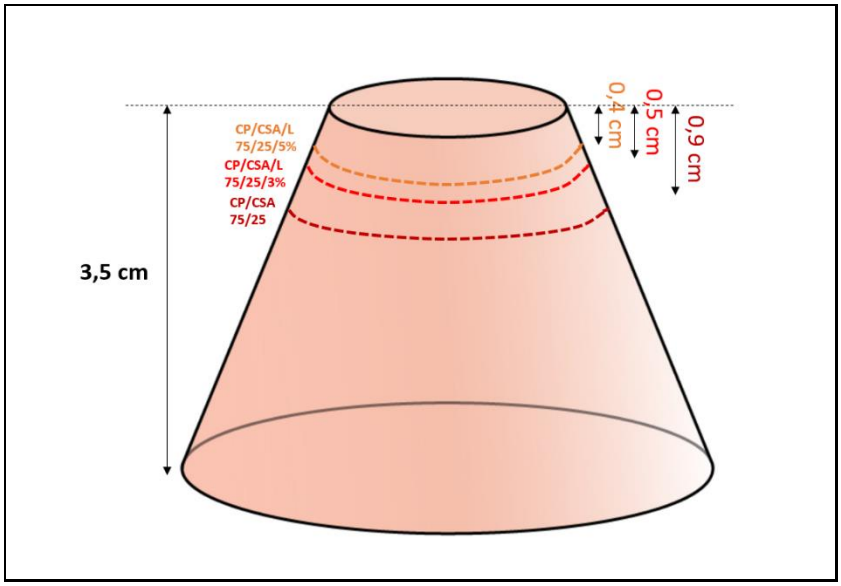


Figura 40: Resultats del Mini Slump per les mescles ternàries 75/25

5.2.3. Resistència a compressió

En aquest cas, com era d'esperar, les mostres amb més resistència són les que contenen més percentatge de CP. Per tant valorarem el cas anterior on el CSA ha donat més resistència que el CP com un cas aïllat o un error en el procés experimental i es segueix amb la idea que el CP té més resistència mecànica.

Com a l'apartat anterior, els llots de paper fan que la mostra no tingui tanta resistència.

Aquestes mostres son les més interessants per a aplicar-les a la impressió 3D degut a les seves propietats reològiques (Mini Slump), però s'haurà de tenir en compte la disminució de la resistència que provocaran els llots de paper.

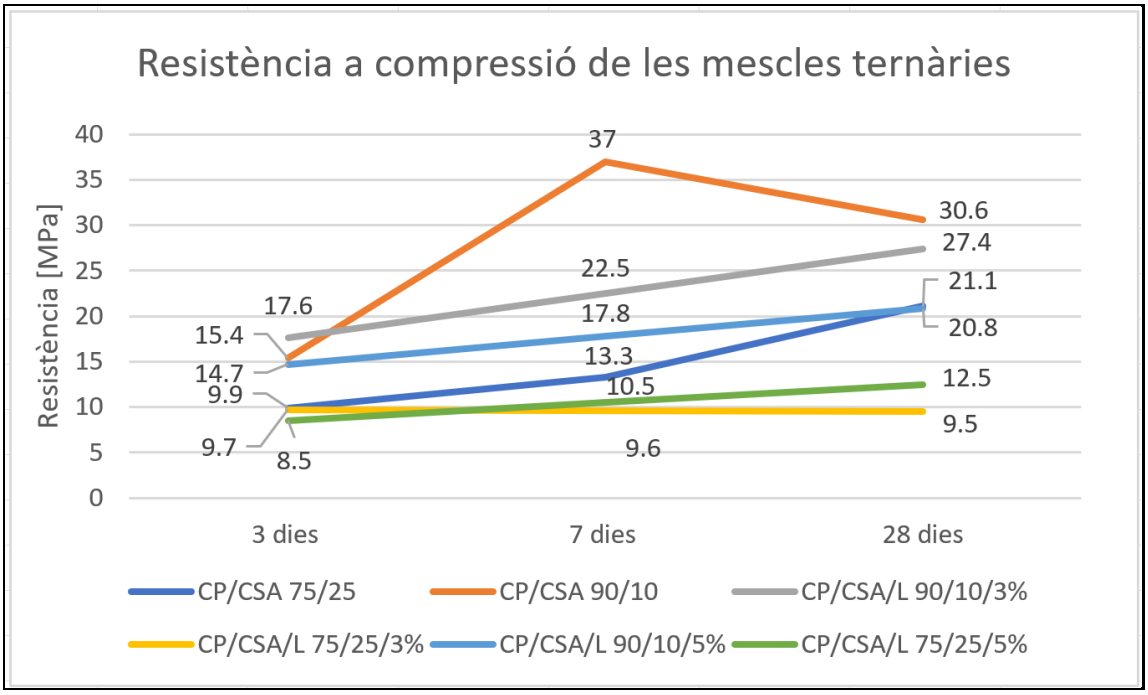


Figura 41: Resultats de la resistència a compressió per les mescles binàries

5.2.4. Vicat

Els resultats del Vicat de les mescles mixtes han quedat entremig dels resultats entre el CP i el CSA. Tot i això els resultats no han tingut un comportament lineal com era esperable.

Aquest experiment no ha sigut possible fer-lo per les mescles amb llots per la quantitat de material que requeria. Igualment s'espera que els resultats siguin similars però una mica millor basat en l'experiència d'haver fet aquestes mescles en altres experiments.

La mescla CP/CSA 75/25 torna a tenir un millor comportament, tenint en compte que l'addicció de llots el millorarà, la millor mescla serà CP/CSA/Llots 75/25/5%.

Taula 6: Resultats del Vicat pel CP/CSA

CP/CSA 90/10	Inici:	89
	Final:	207
CP/CSA 75/25	Inici:	70
	Final:	172

6. CONCLUSIONS I POSSIBLES APLICACIONS

- El ciment Portland (CP) és el més resistent però a la vegada el que tarda més en endurir i necessita més energia per la seva clinqueització. Existeixen altres ciments, com el ciment sulfoaluminat de calci (CSA), que redueixen el temps de d'enduriment i necessiten menys energia de clinqueització, però en contraposició, no tenen tanta resistència mecànica.

- La substitució del CP pel CSA i els llots de paper pot suposar un estalvi energètic i per tant mediambiental força notable.

- Els llots de paper redueixen la resistència mecànica de les mescles de ciment, però fan que el ciment tingui més consistència i per tant també endureixi abans.

- Les mescles amb més ettringita són les CP/CSA 75/25 amb llots de paper, per tant, seran les que enduriran més aviat si no es té en compte el CSA 100%.

- Al barrejar els dos tipus de ciments apareixen els components cristal·lins barrejats i al afegir els llots apareix el Quartz.

- Com que cada material té avantatges i inconvenients, pot ser interessant fer una mescla entre aquests 3 materials per aconseguir propietats de la mescla que no seria possible amb els ciments per separat.

- Alguna de les aplicacions per aquestes mescles pot ser la impressió 3D. Per a la impressió 3D es necessita una mescla que endureixi aviat i tingui certa consistència per tal de poder aplicar capes de ciment una sobre l'altre i no es modifiqui la forma. La mescla CP/CSA/Llots 75/25/5 seria la mescla que concorda millor amb aquestes propietats necessàries.

- Si es necessita més resistència del ciment es pot plantejar reduir el percentatge de llots de paper o augmentar el percentatge de ciment Portland.

- Si es necessita més consistència es pot augmentar el nivell de llots de paper o el de CSA.

7. Bibliografia

80, Comité técnico CTN. «UNE-EN 196-3.» Norma Española, Marzo 2017.

A.M. Md Nazar, N.F. Abas, a , M.A. Othuman Mydin. «Study on the Utilization of Paper Mill Sludge as Partial Cement Replacement in Concrete.» Malaysia, 2014.

Becosan. *Cemento Portland.* 21 / 04 / 2021. https://www.becosan.com/es/cemento-portland/#Tipos_de_Cemento_Portland (últim accés: 03 / 04 / 2023).

Chipatecua, Laura. *¿Cuál es la composición química del cementoy como afecta a sus propiedades?* sense data. https://360enconcreto.com/blog/detalle/cual-es-la-composicion-quimica-del-cemento-y-como-afecta-sus-propiedades/ (últim accés: 03 / 04 / 2023).

David Torréns Martín, Lucía Fernández Carrasco. *Mezclas Ternarias de Cemento Portland, Cemento de Aluminato de Calcio y Sulfato Cálcico: Mecanismos de Expansión.* Tesis Doctoral, Barcelona: UPC, 2013.

Dña. Olga Rodríguez Largo, Dr. D. Moisés Frías Rojas, Dra. Dña. Mª Isabel Sánchez de Rojas Gómez. «Valorización de un residuo industrial procedente de la industria papelera como material puzolánico.» Tesis Doctoral, Madrid, 2007.

Frank Winnefeld, Barbara Lothenbach. *Hydration of calcium sulfoaluminate cements — Experimental findings and thermodynamic modelling.* Science Direct, 2010.

G. De la Torre, Ángeles, M. Carmen Martín-Sedeño, Laura León-Reina,. «Hidratación de cementos de Sulfoaluminato de Calcio.» Málaga, 2011.

Justina Isabel Ortiz Mata, Dra. Lucía J Fernández Carrasco. *Diseño, análisis y aplicaciones de eco-materiales en base cemento.* Trabajo Final de Máster, Barcelona: UPC, 2021.

M. Gallardo H., J.M. Almanza, D.A. Cortés H., J.C. Escobedo B. *Comportamiento mecánico y químico de cementos de sulfoaluminato de calcio obtenido a partir de desechos industriales.* sense data.

P. Padilla Encinas1, A. Palomo1y A. Fernández-Jiménez1. *Hidratación del Clinker Sulfoaluminato de Calcio en medio Alcalino.* Madrid: Instituto Eduardo Torroja Ciencias de la Construcción (IETcc-CSIC), , sense data.

PUCP, ACI. *Proceso de hidratación del cemento.* 07 / 11 / 2020. https://www.youtube.com/watch?v=EMKWg2e9jjg&ab_channel=ACIPUCP (últim accés: 03 / 04 / 2023).

Shishir Kumar Sikder Amit, Mohammad Rafiqul Islam. «Application of paper sludge ash in construction industry - a review.» Bangladesh, 2016.

Theodore Hanein, Mohammed Imbabi, Fredrik Glasser, Marcus N Bannerman. «Lowering the carbon footprint and energy consumption of cement production: A novel Calcium SulfoAluminate cement production process.» Aberdeen, 2016.

UNED. *Difracción de rayos X. Ley de bragg.* 2023. https://www.intecca.uned.es/difusiongiccu/grado/CRISTAMINE/paginas_contenidos/Cristalografia/difraccion_03.html (últim accés: 17 / 06 / 2023).

Universidad militar de Nueva Granada, . *Hidratación del Cemento Portland.* sense data. http://virtual.umng.edu.co/distancia/ecosistema/ovas/ingenieria_civil/tecnologia_del_concreto_y_laboratorio/unidad_1/medios/documentacion/p6h20.php.

Vásquez, Marta Isabel Bolaños. *Análisis de la mineralogía y del desempeño en cementos híbridos de sulfoaluminato de calcio y Pórtland.* TFM, Colombia: Universidad Nacional de Colombia, 2018.

Vikas Mehta, Radha Radha, Mohindra Thakur. «Waste Paper Sludge Ash as Supllementary Material for Cement.» Solan (India), 2020.