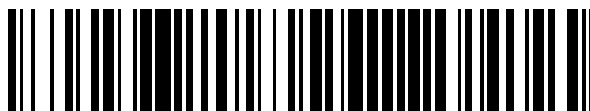


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 167**

51 Int. Cl.:

C04B 22/00 (2006.01)

C04B 18/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2013** **E 13382474 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017** **EP 2878585**

54 Título: **Método para la fabricación de semillas de C-S-H cementosas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.10.2017

73 Titular/es:

**FUNDACIÓN TECNALIA RESEARCH &
INNOVATION (100.0%)
Parque Científico y Tecnológico de Bizkaia, C/
Geldo. Edificio 700
48160 Derio (Bizkaia), ES**

72 Inventor/es:

**GAITERO REDONDO, JUAN JOSÉ y
SÁNCHEZ DOLADO, JORGE**

74 Agente/Representante:

CONTRERAS PÉREZ, Yahel

ES 2 635 167 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la fabricación de semillas de C-S-H cementosas

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a materiales cementosos suplementarios (SCMs) que son mezclas minerales que consisten en materiales en polvo o pulverizados que van a añadirse al hormigón antes de, o durante, el mezclado para mejorar o cambiar las propiedades de endurecimiento de hormigón de cemento Portland. Más particularmente, la presente invención se refiere a un nuevo proceso para la fabricación de semillas de silicato de calcio hidratado (C-S-H), a dichas semillas de C-S-H y a su uso como acelerante de endurecimiento, por ejemplo en hormigón u otros materiales a base de cemento.

Antecedentes de la invención

Los materiales cementosos suplementarios (SCMs) son una clase de materiales a base de minerales que poseen capacidad puzolánica o reactividad hidráulica latente o ambas. Pueden encontrarse diferentes SCMs en mezclas de hormigón reales. Es muy probable que la ceniza volante (FA) se encuentre entre los SCMs más prometedores. Esta es un producto secundario de la industria del carbón que puede sustituir al clínker de cemento en grandes proporciones (hasta un 50 % en peso) y es muy competitiva en términos de precio (menos de la mitad del precio del cemento). Su principal inconveniente reside en su baja capacidad hidráulica latente, algo que se traduce en unas pobres propiedades mecánicas tempranas. La escoria (un desecho de la industria del acero) tiene una capacidad hidráulica mucho mejor que la FA (solo ligeramente más lenta que el clínker de cemento puro) pero a un coste mucho más alto (aproximadamente un 80 % del precio del cemento). El humo de sílice (SF) y puzolanas naturales tales como el esquisto calcinado, el metacaolín o la arcilla calcinada, muestran la así denominada capacidad puzolánica; a saber, la capacidad de reaccionar con Portlandita (CH) para dar silicato de calcio hidratado (C-S-H) cementoso. Las puzolanas naturales más comunes usadas hoy en día son materiales procesados, que se someten a tratamientos térmicos en un horno y se trituran a continuación para dar un polvo fino. Con un precio ligeramente más alto que el cemento (aproximadamente 100-150 €/tonelada), estas pueden usarse como un sustituto parcial para el cemento, normalmente en el intervalo de un 5 % a un 35 %, y para potenciar la resistencia frente a ataque de sulfato, controlar la reactividad álcali-sílice y reducir la permeabilidad. Gracias a su pequeño tamaño (diámetro promedio de aproximadamente 0,1 μm), el humo de sílice (SF), también conocido como sílice condensada, muestra una gran capacidad puzolánica. Se ha establecido con claridad que la sustitución de entre un 5 % y un 10 % del cemento por partículas de SF mejora la resistencia a esfuerzos de compresión de hormigón a 28 días y se usa en aplicaciones especiales en las que se necesita un alto grado de impermeabilidad y en hormigón de alta resistencia. El uso común no es posible debido a su precio (aproximadamente 250 €/tonelada).

La interacción de las partículas de nanosílice (NS) con cemento Portland se estudió en primer lugar por S. Chandra y H. Bergqvist; Proc. Int. Congr. Chem. Cem. Vol. 3 (iii106, 6 págs., (1997), quienes mostraron que la adición de nanosílice coloidal es suficiente para producir el mismo efecto puzolánico (la capacidad de la partícula de sílice de reaccionar con CH para dar C-S-H) que con unas cantidades más altas de SF. Estas propiedades se atribuyeron a la finura de las partículas de NS (la superficie específica de humo de sílice era de 15-25 m^2g^{-1} , mientras que la NS usada por los autores tenía un área específica de 80 m^2g^{-1}). Posteriormente, investigaciones intensivas a nivel mundial probaron (computacional y experimentalmente) que, aparte de las reacciones puzolánicas de NS, el uso de partículas de NS implica un mecanismo adicional para el crecimiento de las cadenas de silicato en el gel C-S-H. Este nuevo mecanismo comporta reacciones del tipo "NS + C-S-H \rightarrow C-S-H (nuevo)", en el que el nuevo gel C-S-H tiene unas cadenas más largas y más estables. A pesar de que el uso de cantidades minoritarias de partículas de NS mejora en gran medida las propiedades mecánicas del hormigón, el uso práctico está limitado debido a su alto precio (aproximadamente 2500 €/tonelada). Existe el mismo problema con los precios para una nueva familia, recientemente propuesta, de nano-adiciones que, en lugar de actuar a través de un mecanismo puzolánico, actúan como plantillas estructurales que favorecen la nucleación.

Un trabajo experimental reciente (Thomas y col.; J. Phys. Chem. C 2009, 113, 4327-4334) ha demostrado que la adición de nanopartículas de C-S-H a cementos Portland comunes (OPC) exhibe un efecto de nucleación proporcionando nuevos sitios de nucleación dentro del espacio de poros más allá de las superficies de las partículas. Posteriormente, se describió que el mismo mecanismo tenía lugar en otras variedades de cemento (Hubler y col., Cement and Concrete Research 41, (2011) 842-846). Por lo tanto, la cinética del proceso de hidratación puede ajustarse jugando con la cantidad de nanopartículas de C-S-H añadidas. Esta sencilla idea, que es fácil de entender mediante los modelos de nucleación y de crecimiento convencionales, fue bien recibida por el sector del petróleo y del gas, en el que es crucial un control preciso del fraguado del cemento petrolero. Sin embargo, la síntesis de nanopartículas de C-S-H es un proceso bastante problemático. Los enfoques tradicionales para sintetizar partículas de C-S-H, basados en rutas sol-gel, son difícilmente escalables.

Mientras que el uso de los SCM se está volviendo una clara tendencia para la industria del cemento, el uso en la práctica está limitado por razones técnicas y de precio. Mientras que el uso de SCM reactivos aumenta el precio del clínker de cemento, el contenido de variedades económicas pero no muy reactivas como FA no puede elevarse debido a que estas podrían comprometer las propiedades de resistencia iniciales.

5 De forma similar, se han notificado métodos alternativos basados en desechos para producir silicatos de calcio hidratados secados [CN102838301, JP2008037701], pero o bien estos necesitan tratamientos térmicos [etapas de quemado y de enfriamiento [CN102838301]] o bien se deposita el énfasis en la eficiencia térmica del C-S-H producido y no en su proceso de endurecimiento. En este contexto, cabe destacar que JP2008037701 se basa en
10 un tratamiento hidrotérmico común de desechos que contienen CaO (vieiras) y SiO₂ (desecho de vidrio) para producir silicatos de calcio hidratados.

Algunos intentos previos de aprovechar la capacidad de nucleación de las semillas de C-S-H [WO2011/131378, WO2012/085508 y WO2010/026155] han recurrido a suspensiones poliméricas de endurecedores de C-S-H. La
15 combinación de polímeros y semillas de C-S-H es atractiva desde un punto de vista técnico, pero complica la síntesis. En el documento WO2010/026155 se ha expuesto que estos productos de silicato de calcio hidratado, a pesar de ser eficientes para aspectos de aislamiento térmico, tienen poco efecto como aceleradores de endurecimiento. Para superar esta deficiencia, el documento WO2010/026155 propone el uso de suspensiones poliméricas de endurecedores de silicato de calcio hidratado con defectos. De hecho, este propone el empleo de
20 sales de aluminio y/o sales de magnesio de tal modo que pueden crearse defectos en el silicato de calcio hidratado a través de la introducción de iones diferentes del calcio y del silicio.

K. Baltakys y colaboradores s (Baltakys K. et al., "Influence of gypsum additive on the formation of calcium silicate hydrates in mixtures with CIS =0.83 or 1.0", Materials Science-Poland (2009-01-01)) describen un proceso para la
25 fabricación de C-S-H que comprende: (a) seleccionar uno o más materiales de partida que comprenden Ca y Si, (b) mezclar dichos materiales de partida con al menos un agente dopante, (c) combinar la mezcla obtenida en (b) con agua, y (c) someter la mezcla resultante a tratamiento hidrotérmico.

A la vista de lo anterior, en el estado de la técnica sigue existiendo la necesidad de proporcionar un proceso
30 alternativo, simple y escalable a nivel industrial para la fabricación de semillas de C-S-H que sean económicas y reactivas, y por lo tanto, útiles como acelerador de endurecimiento para homigón u otros materiales a base de cemento.

Breve descripción de las figuras

35 La figura 1, muestra los espectros de XRD de una muestra sin elemento dopante (panel superior) y de una muestra con B como elemento dopante (panel inferior).

La figura 2, muestra los espectros de XRD de una muestra sin elemento dopante (panel superior) y de una muestra con P como elemento dopante (panel inferior).

40 La figura 3, muestra la elevación de la resistencia a esfuerzos de compresión (ΔR (%)) que se consigue mediante el uso de diferentes SCMs: **NS**: nanosilíce, **NA**: nanoalúmina; **MS**: microsílíce y **S**: semillas de C-H-S de acuerdo con la invención.

Descripción de la invención

45 Se conoce bien que los tratamientos hidrotérmicos comunes de desechos como FA en un entorno rico en calcio dan productos hidratados como α -C2SH y katoíta (Guerrero y col., J. Am. Ceram. Soc., 88 [7] 1845-1853 (2005)). No obstante, α -C2SH pertenece a la familia de los silicatos de calcio hidratados cristalinos, y su estructura atómica difiere en gran medida de la estructura del gel C-S-H cementoso.

50 La presente invención se basa en el descubrimiento, por los inventores de la presente invención de que es posible obtener semillas de silicatos de calcio hidratados (CSH) reactivas a través de un tratamiento hidrotérmico de desechos industriales y sub-productos industriales, en presencia de cantidades minoritarias de agentes dopantes que contienen como elementos dopantes uno o más de B, P y S. De acuerdo con la presente invención, pueden
55 obtenerse nuevas semillas de C-S-H de bajo coste y reactivas. La presencia de al menos uno o más de estos elementos dopantes durante el tratamiento hidrotérmico desencadena la aparición de nanocristalitos de tipo tobermorita (es decir, estabiliza la presencia de fases de tobermorita con defectos en detrimento del α -C2SH). Se conoce que estas estructuras son buenos modelos estructurales de C-S-H cementoso (Cong, X., y col., Adv. Cem. Based Mater. 1996, 3, 144; Dolado, J. S., y col., J. Am. Cer. Soc., 2007, 90, 3938) y, en consecuencia, son unas
60 plantillas apropiadas para aumentar la nucleación y el crecimiento de C-S-H cementoso.

Por lo tanto, la presente invención se refiere, en un aspecto, a un proceso para la fabricación de semillas de C-S-H, al que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como el proceso de la invención, que comprende las siguientes etapas:

- 5 -(i) seleccionar uno o más materiales de partida de desechos y sub-productos industriales que comprenden Ca y Si, donde los desechos y sub-productos industriales se seleccionan del grupo que consiste en ceniza volante, humo de sílice, escoria de alto horno granulada triturada, escoria de sal y lechada de cal de acetileno
- 10 -(ii) mezclar dicho material de partida con al menos un agente dopante que comprende uno o más elementos dopantes seleccionados del grupo de P, B, S y sus mezclas, en una proporción tal que la relación molar Ca : (Si + elemento dopante) en la mezcla varía entre 0,5 y 2,5 y la relación molar de elemento dopante : silicio se encuentra en el intervalo de 0,01 a 0,5;
- 15 -(iii) combinar la mezcla obtenida en (ii) con agua de tal modo que la relación en peso de sólido-agua en la mezcla resultante es igual a, o mayor que, 0,2, y
- 15 -(iii) someter dicha mezcla resultante a tratamiento hidrotérmico a una temperatura comprendida entre 25 y 350 °C y una presión que es endógena o se mantiene constante entre 0,1 MPa y 50 MPa.

De acuerdo con una realización particular, el grupo de desechos industriales y sub-productos es una combinación de ceniza volante y lechada de cal de acetileno.

- 20 Cuando se usa como material de partida ceniza volante, que comprende un contenido en aluminio intrínseco, se ha observado que dicho contenido garantiza una cantidad suficiente de defectos en las semillas de C-S-H obtenidas, con el fin de promover adicionalmente su capacidad de acelerador de endurecimiento y nucleación.

- 25 Son ejemplos no limitantes de agentes dopantes piridina-3-trihidroxiborato ($C_5H_7BNNaO_3$), bórax en cualquier estado de hidratación, tal como $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, pentóxido de fósforo (P_2O_5), ácido fosfórico (H_3PO_4), sulfato de sodio ($NaSO_4$), o sulfato de potasio (K_2SO_4).

- 30 De acuerdo con una realización particular, el agente dopante es bórax, en cualquiera de sus estados de hidratación, preferiblemente $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. De acuerdo con otra realización particular de la invención, el agente dopante es P_2O_5 .

- 35 La cantidad del agente dopante que se añade en la etapa (ii) es tal que la relación molar de elemento dopante con respecto a silicio se encuentra en el intervalo de 0,01 a 0,5, preferiblemente de 0,02 a 0,10. Esta cantidad, así como el material o materiales de partida y sus cantidades para lograr la relación molar que se define en la etapa (ii), puede ser calculada fácilmente por el experto en la materia.

- 40 El proceso puede llevarse a cabo en cualquier dispositivo convencional, tal como un autoclave. A la mezcla obtenida en la etapa (ii) se le añade agua, de tal modo que la relación en peso de sólido-agua en la mezcla resultante es igual a, o mayor que, 0,2. Esta cantidad de agua es tal que se logra la plena hidratación de los elementos sólidos. La mezcla acuosa resultante se somete a continuación a un tratamiento hidrotérmico. La temperatura durante el tratamiento hidrotérmico está comprendida, normalmente, entre 25 y 350 °C. De acuerdo con una realización particular, la temperatura está comprendida entre 75 a 250 °C. De acuerdo con otra realización particular, la temperatura es de 200 °C.

- 45 La presión durante el tratamiento hidrotérmico es endógena (la autogenerada durante el tratamiento a la temperatura seleccionada), o se mantiene constante. De acuerdo con una realización particular, la presión es endógena.

El proceso de acuerdo con una realización particular se lleva a cabo con agitación para evitar la decantación de los sólidos.

- 50 El tratamiento puede durar de minutos a horas, dependiendo de los materiales de partida específicos, el agente dopante, la presión o la temperatura. Típicamente, el tiempo de tratamiento puede variar ampliamente entre 30 minutos y 48 horas. De acuerdo con una realización particular, este varía entre 2 y 6 horas.

- 55 El proceso de la invención puede comprender además las siguientes etapas después del tratamiento hidrotérmico. En general, el producto obtenido se enfría, el lodo resultante se filtra, y se seca a una temperatura igual o inferior a 125 °C. Dicho producto secado puede desaglomerarse entonces para producir las semillas de C-S-H de la presente invención en forma de polvo.

- 60 Las semillas de C-S-H obtenidas de acuerdo con el proceso de la invención son también un objeto de la presente invención.

Después de la etapa opcional de desaglomeración, las semillas de C-S-H se encuentran en la forma de un polvo fino cuyo diámetro de grano promedio es, normalmente, inferior a 15 μm y sus valores de Blaine son, normalmente, mayores que 1200 m^2/kg .

5 Las semillas de C-S-H de la invención se caracterizan por que presentan uno o más de los elementos dopantes B, S y P que se usan en el proceso de la invención. Además, estas presentan nanocristalitos de tipo tobermorita. Esta estructura se muestra en los paneles inferiores de las figuras 1 y 2.

El efecto de los elementos dopantes en la aparición de las semillas de C-S-H se muestra en la figura 1, en la que se presentan los espectros de XRD de muestras sin y con elementos dopantes. En particular, la figura 1 se corresponde con el caso del patrón de XRD del producto que resulta de un tratamiento hidrotérmico de ceniza volante (FA) y lechada de cal de acetileno a 200 °C con presión endógena durante 4 horas, en el que no estaba incluido elemento dopante alguno (panel superior) y en el que está inducido un 7 % en peso de bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (panel inferior). Tal como puede observarse, la formulación no dopada (panel superior) no da señal alguna a $2\theta = 8^\circ$, mientras que esta señal se encuentra claramente presente para la formulación dopada con bórax. Este pico es el así denominado pico basal, y es una clara evidencia de la presencia de características de tipo tobermorita. Otros picos de C-S-H importantes se muestran de forma similar mediante flechas en 2θ : 17°, 29°, 31° y 50°.

20 Como un segundo ejemplo, en la figura 2 se muestra el efecto del fósforo como agente dopante. En particular, en la figura 2 se muestra la XRD del producto que resulta de un tratamiento hidrotérmico de 6 horas de duración de cenizas volantes y lechada de cal de acetileno a 200 °C y presión endógena sin agentes dopantes (panel superior) y con fósforo como elemento dopante (panel inferior). En particular, la muestra dopada que se analiza en la figura 2 se produjo mediante la inclusión de un 10 % en peso de P_2O_5 . Tal como puede observarse, las semillas dopadas con P_2O_5 presentan los picos atribuidos a nanocristalita de tipo tobermorita, muy similar al gel C-S-H cementicio (que se muestra mediante flechas) mientras que la muestra sin agentes dopantes no los presenta.

Las semillas de C-H-S de la invención, cuya estructura es muy similar al gel C-S-H cementoso, son unas plantillas estructurales apropiadas para aumentar la nucleación y el crecimiento de C-S-H cementoso. Por lo tanto, estas presentan capacidad de nucleación y propiedades de acelerador de endurecimiento, cuando se usan como aditivos en homigón u otros materiales a base de cemento.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a una composición de aditivo para homigón u otro material a base de cemento, que comprende las semillas de C-S-H de la presente invención.

En un aspecto adicional, la invención se refiere al uso de las semillas de C-S-H de la invención o al uso de la composición de aditivo de la invención como acelerador de endurecimiento y aditivo de nucleación para homigón u otros materiales a base de cemento.

40 Tal como se muestra en la figura 3 y se explica en el ejemplo 4, la adición de semillas de C-H-S dopadas de acuerdo con la invención entraña lograr materiales a base de cemento, en particular pastas de cemento, con unas propiedades de compresión tan buenas como las que se logran con la adición de partículas de NS, ligeramente mejores que aquellas con adiciones de NA y mucho mejores que aquellas con adiciones de SF. Por lo tanto, el proceso de la invención produce nuevas semillas de C-S-H cementosas obtenidas mediante un proceso simple y escalable industrialmente, que son al menos tan buenas como, o incluso mejores que, los aditivos usados habitualmente, y a un precio mucho más bajo que el que se obtiene con otros métodos conocidos.

De acuerdo con una realización particular, el uso de las semillas de C-S-H de la invención se encuentra en un intervalo entre un 0,05 % y un 10 % en peso con respecto al material a base de cemento.

Ejemplos

Ejemplo 1

Efecto del boro como elemento dopante.

Se prepararon dos muestras (ambas con $\text{Ca} / (\text{Si} + \text{elemento dopante}) = 2$) y se compararon por XRD. La primera sin agente dopante y la segunda con agente dopante. En ambos casos se empleó el mismo lote de cenizas volantes (FA) y suspensión de lechada de cal de acetileno.

La composición química de las FA se muestra en la tabla 1.

La lechada de cal de acetileno era una suspensión de agua rica en calcio generada por la industria del acetileno. La suspensión consistía en portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), que contenía una pequeña cantidad de sílice ($< 2\%$ en peso) y algunas impurezas tales como Al, S ($< 0,7\%$ en peso), Fe, Mn y Sr ($< 0,1\%$ en peso). La fracción de sólidos en la suspensión era de un 33% en peso.

5 Para la formulación no dopada, el material de partida se correspondía con 107 g de FA y 283 g de lechada de cal de acetileno.

10 Para la formulación dopada, los materiales de partida comprendían 91 g de FA y 263 g de la suspensión de lechada de cal de acetileno mezclada con 12,73 g de bórax (es decir, un 7% en peso). En ambos casos se añadió agua, teniendo en cuenta la cantidad presente en la suspensión hasta alcanzar 1 litro. El bórax empleado se corresponde con $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (grado de reactivo, Sigma Aldrich).

15 Posteriormente, ambas formulaciones se sometieron al mismo tratamiento hidrotérmico a $200\text{ }^\circ\text{C}$ con presión endógena durante 4 horas en un autoclave. El proceso se llevó a cabo con agitación continua.

Tabla 1: Composición química de las FAs usadas según se determina por análisis químico (CA) de acuerdo con la norma española UNE-EN 196-2 y por fluorescencia (FRX)

	LOI	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O	CaO	SO_3
% de CA	5,86	50,34	24,9	4,83	1,81	1,58	0,55	5,89	0,29
% de FRX	5,78	50,80	25,37	5,14	1,75	1,73	0,44	5,97	
LOI = Pérdida por ignición									

20 En la figura 1 se muestra el patrón de XRD de los productos que resultan del tratamiento hidrotérmico mencionado para ambas muestras, la no dopada (panel superior) y la dopada (panel inferior). Como ya se ha mencionado, la formulación no dopada (panel superior) no da señal alguna a $2\theta = 8^\circ$, mientras que la señal se encuentra claramente presente para la formulación dopada con bórax. Este pico es el denominado pico basal, y es una clara evidencia de la presencia de cristalitas de tipo tobermorita. Otros picos de tobermorita importantes, como aquellos a 17° , 29° , 31° y 50° , se muestran de forma similar mediante flechas y confirman el papel central del elemento dopante en su aparición.

30 Ejemplo 2

Efecto del fósforo como elemento dopante.

35 En particular, la figura 2 muestra la XRD de los productos que resultan de un tratamiento hidrotérmico de 6 horas de duración de cenizas volantes y una suspensión de lechada de cal de acetileno a $200\text{ }^\circ\text{C}$ y presión endógena sin agentes dopantes (panel superior) y con un agente dopante que contiene fósforo: P_2O_5 (panel inferior).

40 Las FA y la lechada de cal de acetileno empleadas se tomaron del mismo lote que en el ejemplo 1, y su composición química se muestra en la tabla 1. La muestra dopada que se analiza en la figura 2 (panel inferior) se produjo siguiendo el mismo proceso que se describe en el ejemplo 1, e incluyendo un 10% en peso de P_2O_5 , en lugar de bórax. Tal como se hace en el ejemplo 1, se añadió agua en ambos casos hasta alcanzar 1 litro. El P_2O_5 era uno comercial (grado de reactivo, Panreac).

45 En la figura 2 se muestra el patrón de XRD de los productos que resultan del tratamiento hidrotérmico mencionado para ambas muestras, la no dopada (panel superior) y la dopada (panel inferior). Como ya se ha mencionado, la formulación no dopada (panel superior) no da señal alguna a $2\theta = 8^\circ$, mientras que la señal se encuentra claramente presente para la formulación dopada con P_2O_5 . Este pico es el denominado pico basal, y es una clara evidencia de la presencia de cristalitas de tipo tobermorita. Otros picos de tobermorita importantes, como aquellos a 17° , 29° , 31° y 50° , se muestran de forma similar mediante flechas y confirman el papel central del elemento dopante en su aparición.

50 Los patrones de XRD en los ejemplos 1 y 2 se obtuvieron usando un Difractómetro Phillips X'Pert (Eindhoven, Países Bajos) con el uso de radiación $\text{Cu K}\alpha$ filtrada con Ni.

55 Los ejemplos 1 y 2 mostraron cómo los agentes dopantes favorecen la aparición de fases que pueden emplearse como plantillas para el crecimiento de C-S-H cementoso.

Ejemplo 3

El presente ejemplo ilustra la importancia del agente dopante sobre la capacidad de nucleación de las semillas de C-S-H resultantes, y cómo esto afecta a las propiedades mecánicas tempranas de un material en base cemento como una pasta de cemento.

Con este fin, se prepararon de la misma forma dos variedades de pastas de cemento. Estas se obtuvieron a partir de cementos 52,5-R con una relación de agua a cemento de 0,35 y con adiciones de un 6 % en peso de semillas de C-H-S de la invención. La única diferencia entre las pastas de cemento estaba en la ruta sintética empleada para producir las semillas de C-H-S, debido a que una no incluía agente dopante alguno durante su producción, mientras que la segunda sí incluía un agente dopante. Las semillas de C-H-S dopadas y no dopadas que se usaron fueron las fabricadas en el ejemplo 1. Después del mezclado, las pastas de cemento se colaron en unos moldes con forma de prisma (1 cm x 1 cm x 6 cm), se compactaron por vibración y se almacenaron durante un día en una cámara climática a una temperatura de 21 ± 2 °C y > 90 % de humedad. Posteriormente, estas se desmoldaron y se mantuvieron durante un día más en una disolución saturada de Ca(OH)_2 . Después, las resistencias a esfuerzos de compresión de las muestras se midieron usando un equipo de ensayo prensa Ibertest. En la tabla 2 se compara la resistencia a esfuerzos de compresión temprana de las dos pastas de cemento. Tal como puede observarse a partir de la tabla 2, el uso de elementos dopantes en el tratamiento hidrotérmico mejora de manera apreciable la capacidad de nucleación de las semillas de C-H-S de la invención.

Tabla 2: Ejemplos comparativos

Efecto del agente dopante	Resistencia a compresión (MPa) - 1 día
Nanosemillas producidas sin agentes dopantes	20,24 (± 1) MPa
Nanosemillas producidas con agente dopante (bórax)	27,99 ($\pm 2,3$) MPa

Ejemplo 4

Ejemplo comparativo: uso de las semillas de C-H-S de la invención como endurecedores en comparación con otros SCMs que se emplean comúnmente.

La figura 3 muestra el aumento en la resistencia a esfuerzos de compresión (con respecto a la pasta de cemento normal de referencia) para pastas de cemento fabricadas con una relación de agua a cemento de $a/c = 0,35$ y un 2 % en peso de adiciones y curadas durante 7 días. El cemento se corresponde con un cemento Portland común 52.5-R mientras que las adiciones se corresponden con partículas de nanosílice (NS), partículas de nanoalúmina (NA), humo de sílice o microsílice (MS), y semillas de C-H-S de la invención (obtenidas de acuerdo con el ejemplo 1).

Después del mezclado, las pastas de cemento se colaron en unos moldes con forma de prisma (1 cm x 1 cm x 6 cm), se compactaron por vibración y se almacenaron en una cámara climática durante 1 día a una temperatura de 21 ± 2 °C y > 90 % de humedad. Después, las muestras se desmoldaron y se almacenaron durante 7 días en una disolución saturada de Ca(OH)_2 . Posteriormente, las resistencias a esfuerzos de compresión de las muestras se midieron usando un equipo de ensayo prensa Ibertest. Tal como puede observarse a partir de la figura 3, la adición de semillas de C-H-S dopadas logra pastas de cemento con unas propiedades de compresión tan buenas como las que se muestran con partículas de NS, ligeramente mejores que aquellas con adiciones de NA y mucho mejores que aquellas con adiciones de MS.

REVINDICACIONES

1. Un proceso para la fabricación de semillas de C-S-H que comprende las siguientes etapas:
- 5
- (i) seleccionar uno o más materiales de partida de desechos y sub-productos industriales que comprenden Ca y Si, donde los desechos y sub-productos industriales se seleccionan del grupo que consiste en ceniza volante, humo de sílice, escoria de alto horno granulada triturada, escoria de sal y lechada de cal de acetileno
 - 10 -(ii) mezclar dicho material de partida con al menos un agente dopante que comprende uno o más elementos dopantes seleccionados del grupo de P, B, S y sus mezclas, en una proporción tal que la relación molar Ca : (Si + elemento dopante) en la mezcla varía entre 0,5 y 2,5 y la relación molar de elemento dopante : silicio se encuentra en el intervalo de 0,01 a 0,5;
 - 15 -(iii) combinar la mezcla obtenida en (ii) con agua de tal modo que la relación en peso de sólido-agua en la mezcla resultante es igual a, o mayor que, 0,2, y
 - (iii) someter dicha mezcla resultante a tratamiento hidrotérmico a una temperatura comprendida entre 25 y 350 °C y una presión que es endógena o se mantiene constante entre 0,1 MPa y 50 MPa.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente dopante es bórax, en cualquiera de sus estados de hidratación, o P₂O₅.
- 20
3. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la temperatura del tratamiento hidrotérmico es de 200 °C y la presión es endógena.
4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el proceso se lleva a cabo con
- 25 agitación.
5. Lodo que contiene semillas de C-S-H obtenible por el procedimiento de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 30
6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que además comprende las etapas de enfriar, filtrar la pasta resultante, secar a una temperatura igual o inferior a 125 °C, y la desaglomeración del sólido para obtener semillas de C-S-H en forma de polvo.
7. Polvo que contiene semillas de C-S-H obtenido por el proceso de acuerdo a la reivindicación 6.
- 35
8. Uso del lodo que contiene semillas de C-S-H obtenido mediante el proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, o del polvo que contiene semillas de C-S-H de acuerdo a la reivindicación 7 como acelerador de endurecimiento y aditivo de nucleación para homigón u otros materiales a base de cemento.
- 40
9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el lodo o el polvo se encuentran en un intervalo entre un 0,05 % y un 10 % en peso con respecto a un material a base de cemento.
10. Homigón u otro material a base de cemento que comprende el lodo que contiene semillas de C-S-H obtenido mediante el proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, o del polvo que contiene semillas de C-
- 45 S-H de acuerdo a la reivindicación 7.

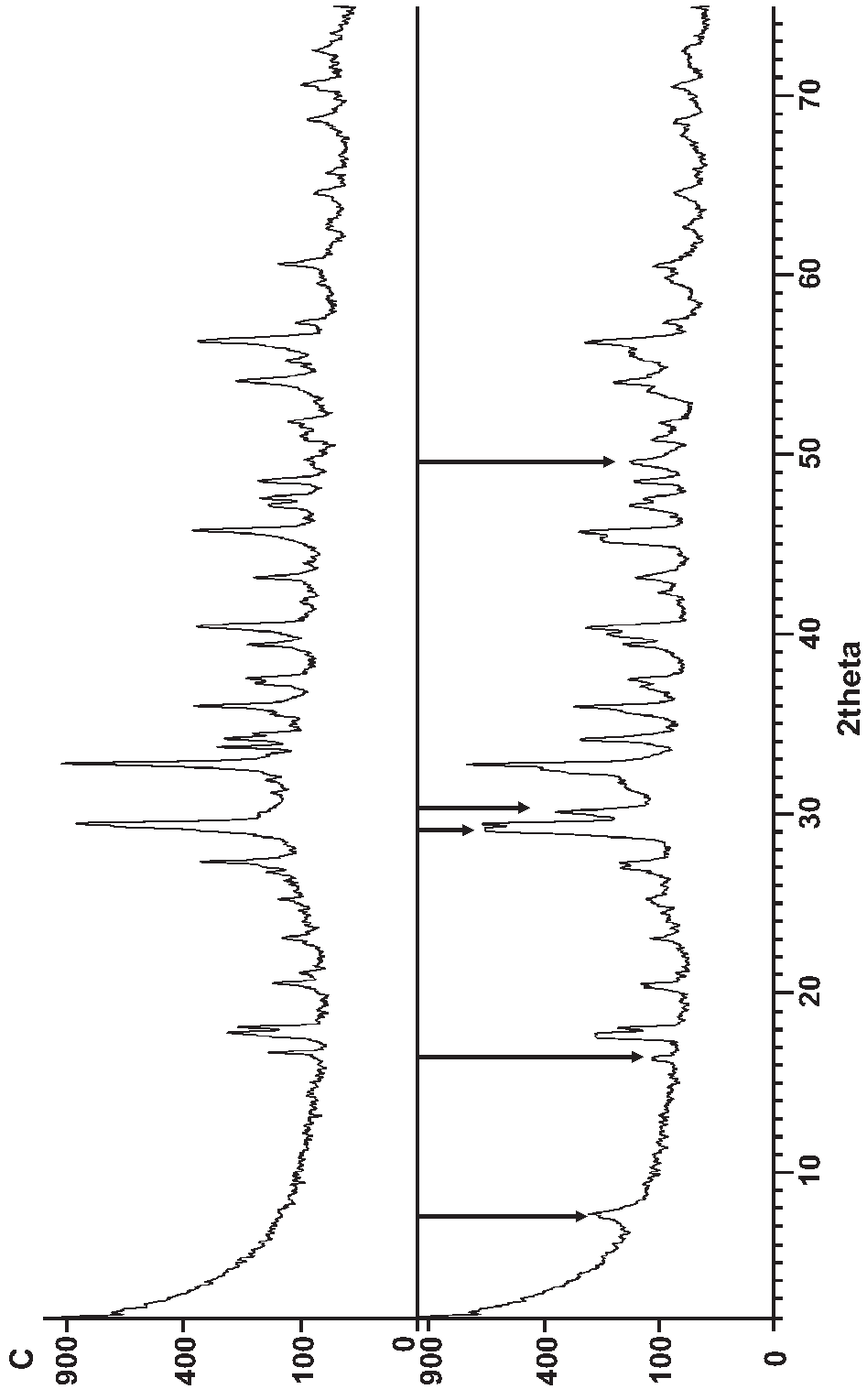


FIG. 1

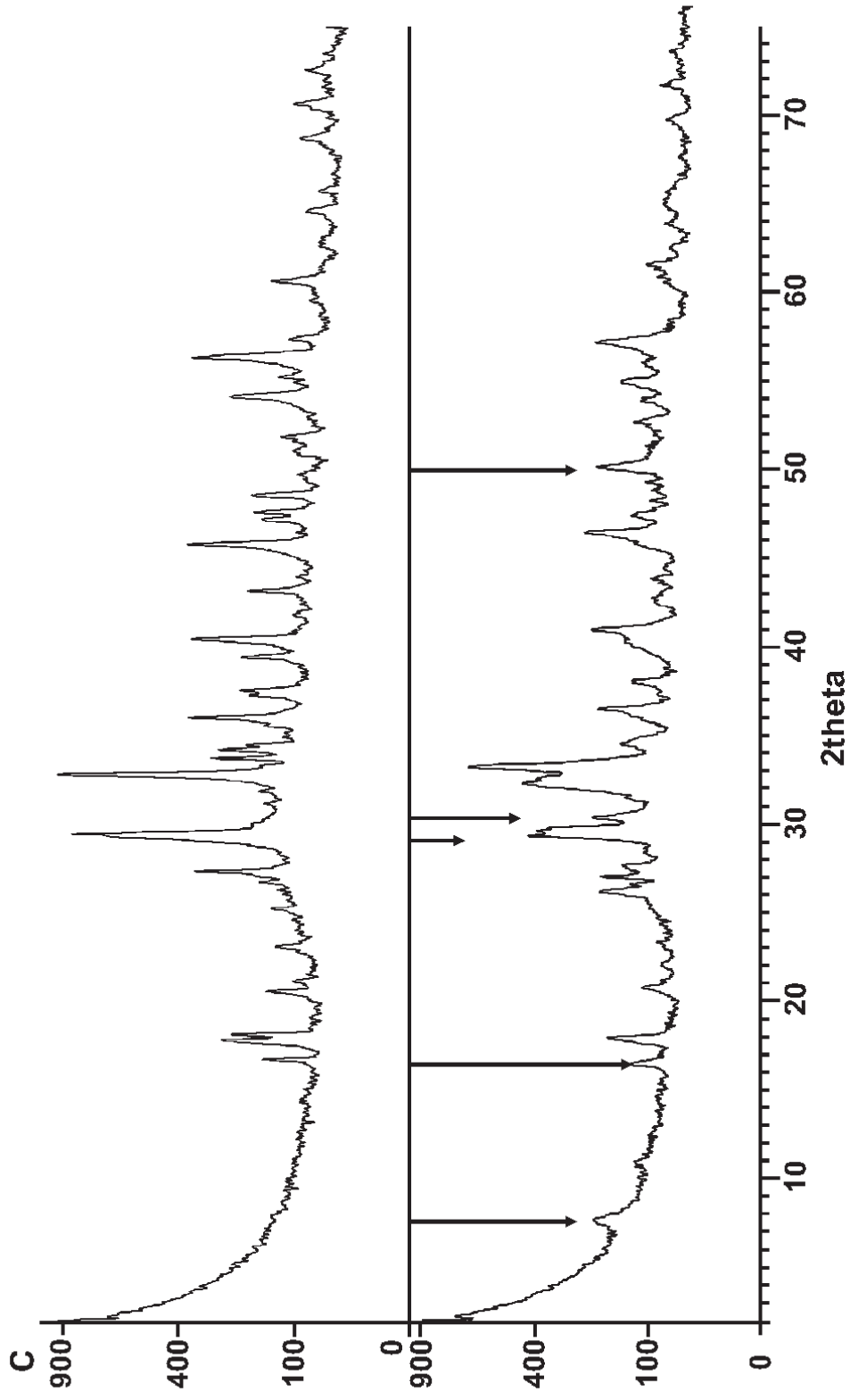


FIG. 2

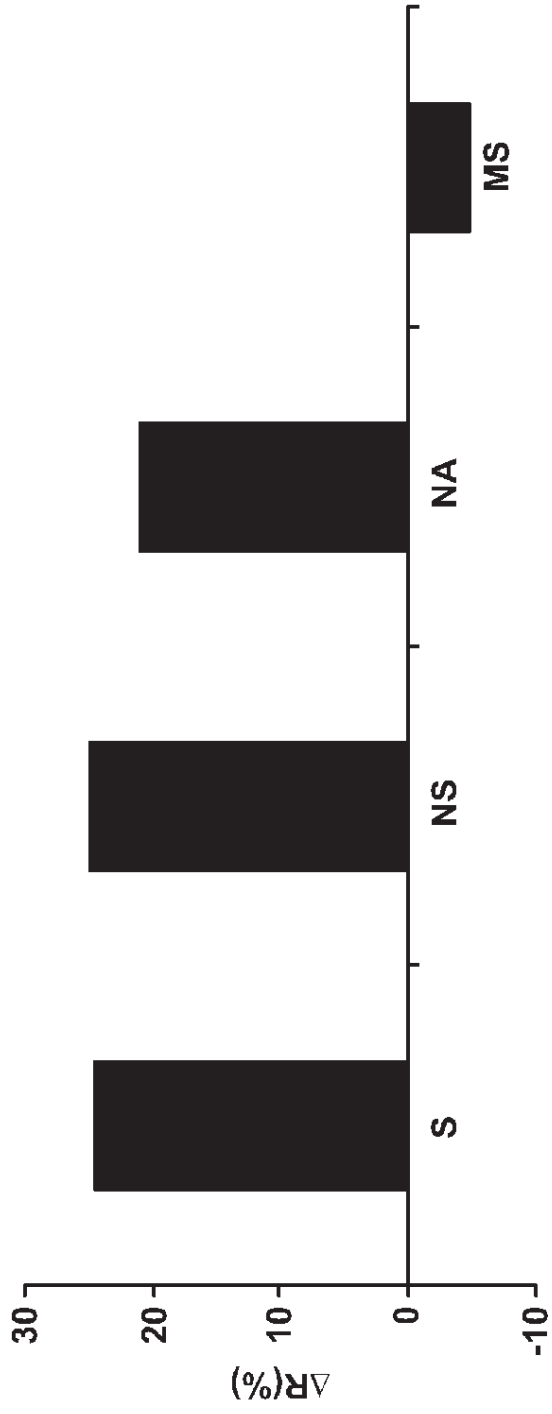


FIG. 3

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- CN 102838301 [0006]
- JP 2008037701 B [0006]
- WO 2011131378 A [0007]
- WO 2012085508 A [0007]
- WO 2010026155 A [0007]

Literatura diferente de patentes citada en la descripción

- **S. CHANDRA ; H. BERGQVIST.** *Proc. Int. Congr. Chem. Cem.*, 1997, vol. 3, 3ii106, , 6 [0003]
- **THOMAS.** *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, 4327-4334 [0004]
- **HUBLER et al.** *Cement and Concrete Research*, 2011, vol. 41, 842-846 [0004]
- **BALTAKYS K. et al.** Influence of gypsum additive on the formation of calcium silicate hydrates in mixtures with CIS =0.83 or 1.0. *Materials Science-Poland*, 01 January 2009 [0008]
- **GUERRERO.** *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, vol. 88 (7), 1845-1853 [0011]
- **CONG, X.** *Adv. Cem. Based Mater.*, 1996, vol. 3, 144 [0012]
- **DOLADO, J. S. J.** *J. Am. Cer. Soc.*, 2007, vol. 90, 3938 [0012]