UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos

Departamento de Ingeniería Civil: Construcción

**Optimización en la incorporación de nanoadiciones al
cemento para la mejora de sus prestaciones y
durabilidad**

Ángela Moreno Bazán

TESIS DOCTORAL

Director: Jaime C. Gálvez Ruíz

Madrid, 2018

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quisiera expresar mi mas sincero agradecimiento a mi director de tesis Jaime C. Gálvez Ruíz porque todo esto no habría sido posible sin él. Desde que llegué a su puerta hace ya casi cuatro años, me ha apoyado incondicionalmente en todos los pasos que he ido dando. No solo para la realización de esta tesis, sino también a nivel personal. Nunca me ha dicho que no a ningún curso de formación, congreso o cualquier cosa que se me pasara por la cabeza y que creyera que era bueno para mi futuro. Gracias, eres un ejemplo para mi tanto a nivel profesional como personal.

De igual forma quisiera agradecer a la Dra. Amparo Moragues su apoyo incondicional, guiándome en todo momento, y resolviendo obstáculos que para mi parecían imposibles de resolver en este trabajo. Gracias de verdad, porque saber que podía contar contigo en todo momento me ha ayudado mucho tanto académica como personalmente.

A los investigadores y técnicos de mi departamento, a los que están y los que ya se han ido, gracias. A Miguel y Alfredo, por todas las horas que me han aguantado en el laboratorio. A Álvaro, Julio, Cristina, Arancha, David, Jose Juan y sobretodo, a Miguel Ángel, gracias por aguantarme.

A Marcos, mi gran apoyo dentro del departamento, por su disponibilidad, paciencia y consejo.

También quiero agradecer al Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja en el que realicé una estancia de casi cuatro meses su excelente acogida. A todas las personas con las que trabajé y en especial a Marta Palacios, por su dirección y apoyo en la realización de todos los ensayos, ella hizo que todo pareciera mucho más fácil.

Al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte por la concesión de la ayuda FPU 14/06362 sin la cual no hubiese sido posible la realización de este trabajo de investigación.

A nivel personal quería agradecer a mi madre y mi padre, su apoyo incondicional para llegar a conseguir todas mis metas, al igual que a mi hermana. Sois mi gran apoyo en esta vida.

Finalmente, quiero dar las gracias a mis amigos por estar ahí, a Hada, Alicia, Rocío, Anita, a mis primos Ana y Antonio, a Tania, Sandra, Almu. Y sobretodo a ti, Alberto, que en este último año no has escuchado otra cosa que no fuera este trabajo.

Gracias a todos

RESUMEN

El cemento es el material manufacturado más utilizado a nivel mundial, por lo tanto, cualquier mejora de sus propiedades y durabilidad tiene una gran repercusión tanto a nivel económico como medioambiental. Por este motivo, y desde hace más de una década, los investigadores y la industria se han centrado en sustituir parte del cemento por otras adiciones como cenizas volantes o microsílice. Estos materiales se consideran materiales suplementarios debido a su alta capacidad hidráulica y puzolánica que introduce mejoras significativas en el material resultante.

Los avances tecnológicos han permitido en los últimos años la reducción de estas partículas a tamaño nanométrico. La nanosílice es uno de los materiales que más intensamente se está estudiando debido a los buenos resultados obtenidos con partículas de la misma composición de tamaño micro. Se esperaba que el tamaño tan reducido de sus partículas formara cementos aún más compactos y resistentes. Sin embargo, su elevada superficie específica hace que se aglomeren sus partículas, lo que añade un problema complementario. Además, la elevada demanda de agua para su hidratación, reduce el agua libre disponible de forma limitante, evitando que el proceso se desarrolle en proporciones normales. Para evitar esta gran demanda de agua es necesario incorporar aditivos superplastificantes. Ya que estos aditivos consiguen mantener las partículas dispersas gracias a su efecto estérico, evitando su aglomeramiento y aumentando la accesibilidad del agua.

Son muchos los estudios realizados en cementos Portland convencionales, sin embargo, existe un gran desconocimiento en torno a la influencia de estos aditivos en las propiedades mecánicas e hidratación de cementos con nanosílice. El objetivo principal de esta tesis ha sido investigar la interacción de diferentes superplastificantes y cementos en los que se ha incorporado nanosílices de diferente naturaleza. Los resultados muestran que el uso de grandes cantidades de superplastificante permite la adecuada hidratación del cemento adicionado, aunque su eficacia depende en gran medida de la superficie específica y el tamaño de las partículas de nanosílice. Por otro lado, la presencia combinada de nanosílice y superplastificante involucró también modificaciones microestructurales relevantes, modificando la relación Ca/Si del gel C-S-H y la morfología y el tamaño de los cristales. Para estudiar la evolución, se han utilizado las técnicas de dTG/TG, PIM y SEM para su caracterización microestructural. Y los resultados obtenidos se han relacionado con el comportamiento mecánico de los morteros con las mismas dosificaciones.

Por otro lado, para analizar las modificaciones microestructurales producidas por las diferentes nanosílices se han realizado ensayos de FTIR y ^{29}Si RMN en geles C-S-H formados a partir solo de nanosílice. Las nanosílices con mayor superficie específica han mostrado una reacción cinética más rápida, formando geles C-S-H con cadenas cortas de tipo jenita y una alta relación Ca/Si. Las nanosílices con menor reacción cinética, han producido un gel C-S-H con una longitud de cadena más larga y, por lo tanto, más estable. Complementariamente se ha optimizado el método de cálculo de la estructura del gel C-S-H por medio de FTIR, siendo posible cuantificar la formación de estructuras jenita y tobermorita.

Por último, se ha estudiado el efecto que el método de incorporación, en suspensión, en polvo y deposición, tiene en las propiedades reológicas y cinética de hidratación de los

cementos con nanosílice, ya que la incorporación de nanopartículas en polvo conlleva una problemática de salubridad, siendo difícil su manejo en planta. Los ensayos han demostrado un incremento en la cantidad de aditivo adsorbido en cementos con adición de nanosílice con respecto al cemento sin adición, siendo mayor la adsorción cuanto más elevada es la superficie específica de la nanosílice. Sin embargo, dicha adsorción disminuye sensiblemente en el caso de cementos con deposición de nanosílice, requiriendo menores contenidos de aditivo con respecto a cementos donde la nanosílice se ha incorporado en suspensión o en polvo para obtener una fluidez similar. Así mismo, el uso de cementos con nanosílice depositada permite acelerar la reactividad inicial del cemento sin afectar negativamente a su grado de hidratación a edades más avanzadas, algo observado en cementos donde la nanosílice se incorpora en polvo.

ABSTRACT

Cement is the most widely used manufactured material worldwide, it means that any increase in its properties and durability has a great impact both economically and environmentally. For this reason, and for more than a decade, researchers and industry have focused on replacing cementitious materials with other additions such as fly ash or silica fume. These materials are considered supplementary cementitious, materials due to their high hydraulic and pozzolanic capacity that introduces significant improvements in the resulting material.

Technological advances have allowed the reduction of these particles to nanometric size in recent years. Nanosilica is one of the most intensively studied materials due to the good results obtained with micro sized particles of the same composition. It was expected that the small size of its particles would form even more compact and resistant cements. However, its the high specific surface causes its particles to agglomerate, so as a consequence of this, they demand a high amount of water for their hydration, reducing the available free water in a limiting way and preventing the process from developing in normal proportions. The way to avoid this great demand for water in the nanosilica is to incorporate superplasticizer additives. These additives manage to keep the particles dispersed thanks to their steric effect, avoiding their agglomeration and increasing the accessibility of the water.

There are many studies carried out in conventional Portland cements, however, there is a great lack of knowledge about the influence of these additives on the mechanical properties and hydration of cements with nanosilica. The main objective of this thesis has been to research the interaction of distinct superplasticizers and cements in which nanosilica of a different nature has been incorporated. The results have shown that the use of large amounts of superplasticizer allowed adequate hydration of the cement added, although its effectiveness depends largely on the specific surface and the size of the nanosilica particles. Moreover, the combined presence of nanosilica and superplasticizer also involved relevant microstructural modifications, changing the Ca / Si ratio of the C-S-H gel and the morphology and size of the crystals. To study the evolution, the techniques of dTG / TG, PIM and SEM have been used for their microstructural characterization. The results obtained were related to the mechanical behaviour of mortars with the same doses.

To analyse the microstructural modifications produced by the different nanosilica, FTIR and ^{29}Si NMR tests were carried out on C-S-H Gels formed from nanosilica only. The nanosilica with greater specific surface has shown a faster kinetic reaction, forming gels C-S-H with short chains of jenita type and a high Ca / Si ratio. The nanosilica with less kinetic reaction has produced a C-S-H Gel with a longer chain length and therefore, more stable. Additionally, the method for calculating the structure of the C-S-H gel was optimized by FTIR, making it possible to quantify the formation of jennite and tobermorite structures.

Finally, the effect that the method of incorporation (in suspension, powder or deposition), has on the rheological properties and kinetics of cements hydration with

nanosilica, has been studied. The tests have shown an increase in the amount of additive adsorbed on cements with the addition of nanosilica in comparison with the cement without addition. The wider is the specific surface area of the nanosilica, the greater the adsorption. However, this adsorption decreases considerably in the case of cements with deposition, requiring lower contents of additive with respect to cements where the nanosilica has been incorporated in suspension or in powder to obtain a similar fluidity. Likewise, the use of cements with deposited nanosilica allows to accelerate the initial reactivity of the cement without negatively affecting its degree of hydration at more advanced ages, something observed in cements where the nanosilica is incorporated into powder.

NOMENCLATURAS

Química del cemento:

- CEM I 52,5 R: Cemento anhidro tipo I de clase resistente 52,5 R
- C: CaO
- S: SiO₂
- H: H₂O hidratado
- C-S-H: Silicato cálcico hidratado
- Gel de silicato cálcico hidratado: Gel C-S-H
- CH: Portlandita
- Aft: C₆As₃H₃₂: Etringita
- Afm: C₄AsH₁₂: Monosulfoaluminato cálcico
- C3S: Silicato tricálcico
- C2S: Silicato bicálcico
- C3A: Aluminato tricálcico
- C4AF: Ferrito-aluminato tetracálcico

Adiciones:

- Microsílice: M
- Nanosílice: N
- Aerosil 200: A200
- Sipernat 22S: S22S
- Aerosil OX50: OX50
- Levasil 200: L200

Aditivos:

- PCE: Aditivos basados en policarboxilatos y poliéteres
- LS: Aditivos basados en lignosulfonatos
- NF: Aditivos basados en naftalenos

Técnicas instrumentales:

- DRX: Difracción de Rayos X
- BET: Método de obtención de la superficie específica
- FTIR: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
- RMN: Resonancia magnética nuclear
- TG: Análisis termogravimétrico
- dTG: Análisis térmico diferencial
- TOC: Analizador de carbono orgánico total
- SEM: Microscopía electrónica de barrido
- EDX: Análisis por energías dispersivas
- PIM: Porosimetría por intrusión de mercurio

Otras abreviaturas empleadas:

- a/c: relación agua/cemento
- Ldh: deshidratación del gel C-S-H, Aft y Afm

- Ldc: deshidroxilación de la portlandita
- Ldx: descarbonatación de calcita, dolomía y magnesita
- SSA: superficie específica
- MCL: longitud media de las cadenas de silicatos en el gel C-S-H
- Q^1 : tetraedros de final de cadena o diméricos
- Q^2 : tetraedros que ocupan posiciones intermedias en la cadena
- ITZ: zona de transición interfacial
- J: jenita
- T: tobermorita

INDICE GENERAL

CAPÍTULO 1. ESTADO DEL ARTE.....	1
1.1. Cemento Portland.....	1
1.1.1. Hidratación del cemento Portland	2
1.1.2. Caracterización microestructural	10
1.1.3. Adiciones como sustituto parcial del cemento	12
1.1.4. Bibliografía.....	13
1.2. Nanotecnología en construcción	15
1.2.1. Avances en instrumentación.....	17
1.2.2. Tipos de nanopartículas	18
1.2.3. Bibliografía.....	20
1.3. Nanosílice	23
1.3.1. Tipos de nanosílice y métodos de obtención	23
1.3.2. Efecto de la nanosílice	25
1.3.3. Ventajas e inconvenientes del uso de nanosílice	31
1.3.4. Aplicaciones de la nanosílice	31
1.3.5. Bibliografía.....	32
1.4. Aditivos.....	35
1.4.1. Tipos de aditivos.....	36
1.4.2. Tipos de aditivos superplastificantes.....	39
1.4.3. Factores asociados a los aditivos	41
1.4.4. Factores asociados al cemento.....	43
1.4.5. Efecto de los aditivos sobre el cemento	44
1.4.6. Bibliografía.....	45
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	48
CAPÍTULO 3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES	49
3.1. Introducción	49
3.2. DRX.....	49
3.3. BET	50
3.4. Espectrometría de difracción por rayos láser.....	51
3.5. FTIR.....	51
3.6. RMN ²⁹ Si	52
3.7. TG/dTG.....	54

3.8.	Calorimetría por conducción isotérmica.....	56
3.9.	PIM	56
3.10.	Viscosímetro rotacional	57
3.11.	Analizador de carbono orgánico total (TOC).....	58
3.12.	SEM/EDX	58
3.13.	Resistencia a compresión	59
3.14.	Bibliografía	60
CAPÍTULO 4. CAMPAÑA EXPERIMENTAL.....		61
4.1.	Introducción	61
4.2.	Caracterización de los materiales anhidros.....	63
4.2.1.	Cemento Portland 52,5R	63
4.2.2.	Adiciones minerales	65
4.2.3.	Caracterización de los aditivos.....	69
4.3.	Caracterización de los materiales hidratados.....	69
4.3.1.	Síntesis del Gel C-S-H.....	69
4.3.2.	Probetas de mortero y pasta.....	70
4.3.3.	Métodos de incorporación de la nanosílice	72
4.4.	Optimización de la técnica de dTG/TG	73
4.4.1.	Proceso experimental. Metodología	73
4.4.2.	Resultados.....	74
4.5.	Bibliografía	77
CAPÍTULO 5. INFLUENCIA DEL ADITIVO DE TIPO POLICARBOXILATO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE PASTAS ENDURECIDAS CON MICRO Y NANOSÍLICE Y EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MORTEROS ENDURECIDOS.....		79
5.1.	Introducción	79
5.2.	Parte experimental. Metodología.....	79
5.2.1.	Preparación de probetas de mortero y pasta	79
5.2.2.	Técnicas experimentales.....	81
5.2.3.	Análisis de resultados a través de TG/dTG	81
5.2.4.	Análisis de resultados a través de PIM.....	87
5.2.5.	Estudio a través de microscopía electrónica de barrido	91
5.2.6.	Análisis a través de ensayos de resistencia compresión en morteros	97
5.3.	Discusión	100
5.4.	Conclusiones parciales.....	101
5.5.	Bibliografía	101

CAPÍTULO 6. INFLUENCIA DEL ADITIVO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE PASTAS ENDURECIDAS CON DIFERENTES NANOSÍLICES Y SUS PROPIEDADES MECÁNICAS EN MORTEROS ENDURECIDOS	104
6.1. Introducción	104
6.2. Parte experimental. Metodología.....	104
6.2.1. Preparación de probetas de mortero y pasta	104
6.2.2. Técnicas experimentales.....	105
6.2.3. Análisis de resultados a través de TG/dTG	106
6.2.4. Análisis de resultados a través de PIM.....	108
6.2.5. Estudio a través de microscopía electrónica de barrido	113
6.2.6. Análisis a través de ensayos de resistencia compresión en morteros	118
6.3. Discusión	122
6.4. Conclusiones parciales.....	122
6.5. Bibliografía	123
CAPÍTULO 7. CARACTERIZACIÓN DE LOS GELES C-S-H FORMADOS POR DISTINTAS NANOSÍLICES	125
7.1. Introducción	125
7.2. Parte experimental. Metodología.....	127
7.2.1. Nanosílices empleadas.....	127
7.2.2. Síntesis del gel C-S-H a partir de las nanosílices	128
7.2.3. Técnicas experimentales.....	128
7.3. Resultados.....	129
7.3.1. Análisis de resultados de la velocidad de reacción a través del ensayo de fijación de Ca^{2+}	129
7.3.2. Análisis de resultados a través TG/dTG	130
7.3.3. Análisis de resultados a través de FTIR	121
7.3.4. Análisis de resultados a través de ^{29}Si NMR.....	135
7.3.5. Análisis de SEM/EDS	139
7.4. Discusión	141
7.5. Conclusiones parciales.....	143
7.6. Bibliografía	145
CAPÍTULO 8. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE INCORPORACIÓN DE LA ADICIÓN SOBRE EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DEL CEMENTO FRESCO EN PRESENCIA DE DIFERENTES ADITIVOS.....	148
8.1. Introducción	148
8.2. Parte experimental. Metodología.....	149
8.2.1. Materiales utilizados.....	149

8.2.2.	Técnicas experimentales.....	149
8.2.3.	Análisis de resultados a través de reología de pastas	150
8.2.4.	Análisis de resultados de la adsorción del aditivo PCE	161
8.3.	Discusión	165
8.4.	Conclusiones.....	168
8.5.	Bibliografía	168
CAPÍTULO 9. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE INCORPORACIÓN DE LA ADICIÓN SOBRE LA CINÉTICA DE HIDRATACIÓN DEL CEMENTO EN AUSENCIA Y PRESENCIA DE ADITIVOS PCE.....		170
9.1.	Introducción	170
9.2.	Parte experimental. Metodología.....	171
9.2.1.	Análisis de resultados a través de calorimetría.....	171
9.2.2.	Análisis de resultados a través de microscopía electrónica de barrido ..	183
9.3.	Discusión	186
9.4.	Conclusiones parciales.....	187
9.5.	Bibliografía	188
CAPÍTULO 10. CONCLUSIONES.....		192

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Comparativa entre el porcentaje de los diferentes componentes del clinker de cemento y del cemento Portland.....	2
Figura 1.2 Comparativa entre el porcentaje de los diferentes componentes del cemento Portland anhidro e hidratado.....	3
Figura 1.3 Velocidad de evolución de calor del cemento en función del tiempo de hidratación	3
Figura 1.4 Modelo de hidratación del cemento mediante isotermas de adsorción propuesto por Feldman y Sereda	5
Figura 1.5 Estructura tipo tobermorita según el modelo propuesto por Taylor	5
Figura 1.6 Estructura tipo jenita según el modelo propuesto por Taylor	6
Figura 1.7 Estructura del gel C-S-H según el modelo propuesto por Taylor	6
Figura 1.8 Comparativa de la relación Ca/Si en el modelo T/J y en el modelo T/CH.	8
Figura 1.9 Modelo T/CH con sustitución de Si^{4+} por Al^{3+}	8
Figura 1.10 Representación esquemática 2D del gel C-S-H de baja densidad (LD) y del gel C-S-H de alta densidad (HD).....	9
Figura 1.11 Cristales de portlandita (CH)	9
Figura 1.12 Cristales de etringita (Aft).....	10
Figura 1.13 Ilustración del enfoque del ‘Top-down’ y del ‘Bottom-up’ en nanotecnología	15
Figura 1.14 Tamaño de partícula y superficie específica relacionada con materiales en base cemento.	16
Figura 1.15 Aumento del rendimiento en hormigones con incorporación de adiciones y nanoadiciones	18
Figura 1.16 Imagen SEM de sílice sintetizada a 20°C (izquierda) y 60°C (derecha).....	25
Figura 1.17 Representación esquemática de los efectos de la incorporación de nanosílice al cemento.....	26
Figura 1.18 Hidratación del gel C-S-H con y sin nanosílice	27
Figura 1.19 Imagen SEM del Gel C-S-H sin nanosílice (izquierda) y con nanosílice (derecha)	28
Figura 1.20 Aglomeración de la nanosílice	28
Figura 1.21 Curva de calor de hidratación en función del tiempo	28
Figura 1.22 Generación de puntos de nucleación del gel C-S-H en presencia de nanosílice.....	29
Figura 1.23 Tipos de aditivos utilizados en la producción de hormigones	36
Figura 1.24 Mecanismo de actuación de los aditivos aireantes.....	36
Figura 1.25 Mecanismo de actuación de los aditivos plastificantes.....	37
Figura 1.26 Formulación química de los superplastificantes derivados de naftaleno (izquierda) y melamina (derecha).....	39
Figura 1.27 Repulsión electrostática producida por los aditivos superplastificantes basados en derivados de melamina, naftaleno y lignosulfonatos	40
Figura 1.28 Formulación química de los superplastificantes policarboxilatos	40

Figura 1.29 Repulsión esférica producida por los aditivos superplastificantes de tipo policarboxilato	41
Figura 3.1 Difracción de rayos X de un compuesto cristalino por la Ley de Bragg	50
Figura 3.2 Conectividad de las unidades de silicatos en función de la posición en la cadena	53
Figura 3.3 Desplazamiento químico de ^{29}Si en función del grado de condensación de los tetraedros de silicio	53
Figura 3.4 Labsys Evo	55
Figura 3.5 Termometric Tam Air	56
Figura 3.6 Micrometrics Autopore IV 9500	57
Figura 3.7 Haake Rheowim Pro RV1	57
Figura 3.8 Metalizadora Quorum Q150R S y portamuestras utilizado para SEM/EDX	58
Figura 3.9 JEOL SDM 6335F	59
Figura 3.10 Prensa hidráulica de 10 toneladas	60
Figura 4.1 FTIR del cemento anhidro CEM I 52,5R	63
Figura 4.2 Distribución de tamaño y porcentaje acumulativo de partículas de CEM 52,5R y CEM I 52,5R (DEP)	64
Figura 4.3 FTIR de las distintas nanosílices	66
Figura 4.4 Distribución de tamaño y porcentaje acumulativo de partículas del cemento con las tres nanosílices en polvo, con y sin tratamiento de deposición	68
Figura 4.5 Fabricación de las probetas de pastas: molde	71
Figura 4.6 Influencia de uso de una atmósfera con gas de nitrógeno en la curva dTG/TG de la muestra I-28	74
Figura 4.7 dTG/TG de la muestra I-28 a una velocidad de calentamiento de $0,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ con una atmósfera de nitrógeno	75
Figura 5.1 dTG/TG de las pastas con 8% de microsilíce (PM, PM1 y PM2) con y sin PCE a 2,7 y 28 días	82
Figura 5.2 dTG/TG de las pastas con 2% de nanosílice (PN, PN1 y PN2) con y sin PCE a 2,7 y 28 días	83
Figura 5.3 Porcentaje de pérdida de masa en las regiones Ldc, Ldx, Ldh y el agua total combinada en pastas con 8% de microsilíce (PM, PM1 y PM2), con y sin PCE, a 2, 7 y 28 días	85
Figura 5.4 Porcentaje de pérdida de masa en las regiones Ldc, Ldx, Ldh y el agua total combinada en pastas con 2% de nanosílice (PS, PS1 y PS2), con y sin PCE a 2, 7 y 28 días	86
Figura 5.5 Porosidad total de las pastas de cemento con microsilíce (PM, PM1 y PM2) y nanosílice (PN, PN1 y PN2), con y sin PCE, a 28 días	87
Figura 5.6 Volumen porcentual según el tamaño de poro para las pastas con microsilíce y nanosílice con y sin PCE a 28 días	88
Figura 5.7 Volumen de intrusión acumulado y diferencial de Hg en pastas de cemento con microsilíce con y sin PCE a 28 días	90
Figura 5.8 Volumen de intrusión acumulado y diferencial de Hg en pastas de cemento con nanosílice con y sin PCE a 28 días	91
Figura 5.9 SEM-EDX. Gel C-S-H en pastas de referencia a 28 días	91

Figura 5.10 SEM-EDX. Gel C-S-H en pastas con microsilíce con y sin PCE a 28 días	92
Figura 5.11 SEM-EDX. Cenosferas en pastas con microsilíce y 0,071% de PCE.....	93
Figura 5.12 SEM-EDX. Gel C-S-H en pastas con nanosilíce con y sin PCE a 28 días .	93
Figura 5.13 SEM-EDX. Cristales de portlandita.....	94
Figura 5.14 SEM-EDX. Cristales de etringita en pastas con nanosilíce y con 0,066% de PCE.....	95
Figura 5.15 SEM-EDX. Cristales de etringita en pastas con microsilíce y con 0,071% de PCE.....	95
Figura 5.16 SEM-EDX. Cristales de etringita en pastas con nanosilíce y con 0,132% de PCE.....	96
Figura 5.17 SEM-EDX. Cristales de etringita en pastas con microsilíce y con 0,139% de PCE.....	96
Figura 5.18 Resistencia a compresión de morteros con microsilíce (MM, MM1 y MM2) a 2, 7, 28 y 90 días.....	97
Figura 5.19 Resistencia a compresión en morteros con nanosilíce (MN, MN1 y MN2) a 2, 7, 28 y 90 días.....	98
Figura 5.20 Resistencia a compresión de todos los morteros a 2, 7, 28 y 90 días	99
Figura 5.21 Resistencia a compresión en morteros con nanosilíce y microsilíce cuando se aumenta el contenido de PCE	99
Figura 6.1 dTG/TG de la pasta de referencia (PR) y las pastas con 2% de nanosilíce P22S, PA200 y POX50 a 28 días	106
Figura 6.2 dTG/TG de la pasta de referencia (PR) y las pastas con 2% de nanosilíce a 28 días con PCE.....	107
Figura 6.3 Porcentaje de pérdida de masa en las regiones Ldc, Ldx, Ldh y el agua total combinada en pastas con 2% de nanosilíce a 28 días.....	108
Figura 6.4 Porcentaje de pérdida de masa en las regiones Ldc, Ldx, Ldh y el agua total combinada en pastas con 2% de nanosilíce a 28 días con PCE.....	108
Figura 6.5 Porosidad total de la pasta de referencia y las pastas de cemento con 2% de nanosilíce con y sin PCE a 28 días	109
Figura 6.6 Volumen porcentual según el tamaño de poro para las pastas con 2% de nanosilíce con y sin PCE a 28 días	111
Figura 6.7 Volumen de intrusión acumulado y diferencial de Hg en pastas de cemento con nanosilíce sin PCE a 28 días	112
Figura 6.8 Volumen de intrusión acumulado y diferencial de Hg en pastas de cemento con nanosilíce con PCE a 28 días	112
Figura 6.9 Imágenes SEM del gel C-S-H en pastas con diferentes nanosilíce con y sin PCE a 28 días y 500x.....	113
Figura 6.10 SEM-EDX. Gel C-S-H en pastas sin PCE	114
Figura 6.11 SEM-EDX. Gel C-S-H en pastas con PCE	115
Figura 6.12 SEM-EDX. Cristales de portlandita.....	116
Figura 6.13 SEM-EDX. Cristales de portlandita y etringita.....	117
Figura 6.14 Resistencia a compresión de morteros con nanosilíce y PCE a 2, 7, 28 y 90 días.....	119

Figura 6.15 Curvas de resistencia a compresión de morteros con nanosílice y PCE a 2, 7, 28 y 90 días.....	119
Figura 6.16 Resistencia a compresión de la muestra MS22S a 2, 7, 28 y 90 días con diferentes porcentajes de PCE	120
Figura 6.17 Resistencia a compresión de la muestra MA200 a 2, 7, 28 y 90 días con diferentes porcentajes de PCE	121
Figura 7.1 Concentración de calcio en función del tiempo de todas las nanosílices a 40°C	129
Figura 7.2 Concentración de calcio en función del tiempo de todas las nanosílices a 20°C	129
Figura 7.3 dTG-TG de los geles C-S-H formados con diferentes nanosílices a 40°C .	130
Figura 7.4 Pérdida de masa asociada a la región Ldh entre 140 y 400°C para las diferentes nanosílices a 40°C	130
Figura 7.5 Pérdida de masa asociada a la región Ldh entre 140 y 400°C para las diferentes nanosílices a 20°C	131
Figura 7.6 Espectros de FTIR en transmitancia de los geles C-S-H obtenidos de la hidratación de las distintas nanosílices a 7 días y 40°C.....	132
Figura 7.7 Deconvolución FTIR a 40°C	133
Figura 7.8 Espectros de FTIR de los geles C-S-H A200 y L200 a 40°C y 20°C.....	134
Figura 7.9 Deconvolución de FTIR de la muestra A200 a 40 y 20°C	135
Figura 7.10 Deconvolución de ^{29}Si NMR de las cuatro muestras a 40°C	136
Figura 7.11 Deconvolución de ^{29}Si NMR de las muestras L200 y A200 a 40°C y a 20°C	139
Figura 7.12 Imágenes SEM de la microestructura de los geles C-S-H formados a 40°C	140
Figura 8.1 Evolución de la velocidad de cizalla con el tiempo en el ensayo reológico	150
Figura 8.2 Esquema del procedimiento experimental para analizar el TOC.....	150
Figura 8.3 Evolución del esfuerzo de cizalla en las pastas PR con diferentes porcentajes de aditivo PCE, NF y LG, incorporadas manualmente	151
Figura 8.4 Evolución del esfuerzo de cizalla en las pastas POX50 con diferentes porcentajes de aditivo PCE, NF y LG, incorporadas manualmente	152
Figura 8.5 Esfuerzo umbral de cizalla de las pastas PR y POX50 con PCE, LG y NF, incorporado manualmente	154
Figura 8.6 Evolución del esfuerzo de cizalla en la pasta de referencia (PR) con diferentes porcentajes de aditivo PCE y LG, manual y depositado.....	155
Figura 8.7 Evolución del esfuerzo de cizalla en la pasta POX50 con diferentes porcentajes de aditivo PCE y LG, manual y depositado	156
Figura 8.8 Evolución del esfuerzo de cizalla en la pasta PA200 con diferentes porcentajes de aditivo PCE y LG, manual y depositad	157
Figura 8.9 Evolución del esfuerzo umbral de cizalla de las pastas PR, POX50 y PA200 incorporadas manual y depositadamente, con aditivo PCE.....	158
Figura 8.10 Evolución del esfuerzo umbral de cizalla de las pastas PR, POX50 y PA200 incorporadas manualmente y depositadas, con aditivo LG	159

Figura 8.11 Evolución del esfuerzo de cizalla en la pasta POX50 suspendida con diferentes porcentajes de aditivo PCE	159
Figura 8.12 Evolución del esfuerzo de cizalla en la pasta PA200 suspendida con diferentes porcentajes de aditivo PCE	160
Figura 8.13 Evolución del esfuerzo umbral de cizalla de las pastas PR, POX50 y PA200 incorporadas manualmente y suspendidas, con aditivo PC.....	161
Figura 8.14 Evolución del esfuerzo de cizalla en las pastas PA200 con un alto porcentaje de aditivo PCE, manual y suspendida.....	161
Figura 8.15 Isoterma de adsorción de PCE sobre las muestras PR, POX50 y PA200 incorporadas de manera manual, suspendida y depositada	161
Figura 8.16 Isoterma de adsorción de PCE sobre la muestra PR incorporada de manera manual y depositada	163
Figura 8.17 Isoterma de adsorción de PCE sobre la muestra POX50 incorporada de manera manual, suspendida y depositada.....	163
Figura 8.18 Isoterma de adsorción de PCE sobre las muestras PA200 incorporada de manera manual, suspendida y depositada.....	164
Figura 8.19 Valores de adsorción para las muestras PR, POX50 y PA200 con aditivo PCE, incorporadas en suspensión y depositadas	165
Figura 8.20 Evolución del esfuerzo umbral de cizalla en función de la cantidad de aditivo adsorbido	166
Figura 9.1 Esfuerzo umbral de cizalla para todas las muestras con un contenido de aditivo de 1,1 mg polímero/g cemento	171
Figura 9.2 Curvas calorimétricas de las muestras manuales, suspendidas y depositadas	173
Figura 9.3 Calor acumulado para las muestras manuales, suspendidas y depositadas.	174
Figura 9.4 Evolución del flujo de calor para las muestras incorporadas manualmente	175
Figura 9.5 Evolución del flujo de calor para las muestras incorporadas en suspensión	176
Figura 9.6 Evolución del flujo de calor para las muestras depositadas.....	177
Figura 9.7 Curvas calorimétricas de las muestras suspendidas con aditivo PCE.....	178
Figura 9.8 Calor acumulado para las muestras manuales, suspendidas y depositadas.	179
Figura 9.9 Curvas calorimétricas de las muestras con adición de Aerosil OX50 en suspensión con aditivo PCE	180
Figura 9.10 Curvas calorimétricas de las muestras con adición de Aerosil 200 en suspensión con aditivo PCE	181
Figura 9.11 Curvas calorimétricas de las muestras con adición de Aerosil OX50 en suspensión y manual con aditivo PCE.....	181
Figura 9.12 Comparativa del gel C-S-H con y sin PCE para ambas adiciones a 48 y 168 horas a 500x.....	182
Figura 9.13 SEM-EDX de los cristales de CH y Aft a 48 y 168 horas de ambas adiciones en suspensión con y sin PCE	185

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Composición química del clinker de cemento Portland.....	1
Tabla 1.2 Clasificación de poros según la IUPAC	10
Tabla 4.1 Composición química del cemento utilizado	62
Tabla 4.2 Composición mineralógica cuantitativa de los cementos utilizados (% con respecto al peso de cemento)	62
Tabla 4.3 Superficie específica del cemento CEM I 52,5R con y sin el tratamiento de deposición (DEP) pero sin adición	64
Tabla 4.4 Distribución volumétrica acumulada por tamaños de partícula de los dos cementos CEM 52,5R y CEM I 52,5R (DEP).....	64
Tabla 4.5 Composición química de la microsilíce FerroAtlántica	65
Tabla 4.6 Composición química de las nanosílices	66
Tabla 4.7 Superficie específica de las adiciones	67
Tabla 4.8 Superficie específica de los cementos con adiciones	67
Tabla 4.9 Distribución volumétrica acumulada por tamaños de partícula del cemento con las tres nanosílices en polvo, con y sin tratamiento de deposición.....	68
Tabla 4.10 Propiedades y características físico-químicas de los aditivos	69
Tabla 4.11 Cantidad de Ca(OH)_2 para cada nanosílice en función del contenido de SiO_2	70
Tabla 4.12 Contenido porcentual, con respecto al CEM I 52,5R, de la adición en las probetas de mortero y pastas	70
Tabla 4.13 Determinación de las probetas de pasta.....	70
Tabla 4.14 Determinación de las probetas de mortero	72
Tabla 4.15 Dosificación de las probetas prismáticas de mortero	72
Tabla 4.16 Estabilidad de la nanosílice A200 suspendida en agua	73
Tabla 4.17 Tipo de cemento usado en este estudio	74
Tabla 4.18 Diferencia en la temperatura a la cual se detecta el punto P1 en la curva dTG para todas las muestras, con y sin atmósfera de nitrógeno.....	75
Tabla 4.19 Temperatura media del punto P1 a una velocidad de calentamiento de $0,5^\circ\text{C min}^{-1}$	76
Tabla 4.20 Porcentaje de error obtenido en la pérdida de masa hasta el punto P1, con las temperaturas propuestas por otros autores (Tp), con respecto al valor real obtenido experimentalmente.....	76
Tabla 4.21 Temperatura resultante a $10^\circ\text{C min}^{-1}$	77
Tabla 5.1 Relaciones líquido/cemento obtenidas en el ensayo de escurrimiento en ausencia y presencia de aditivo (PCE)	80
Tabla 5.2 Dosificación de pastas y morteros	80
Tabla 5.3 Relación media de Ca/Si	94
Tabla 5.4 Longitud media de los cristales de portlandita	95
Tabla 5.5 Dimensiones medias de los cristales aciculares de etringita	97
Tabla 6.1 Propiedades de las nanosílices	105
Tabla 6.2 Relación media de Ca/Si	116

Tabla 6.3 Dimensiones medias de los cristales aciculares de etringita	118
Tabla 7.1 Propiedades de las nanosílices empleadas.....	127
Tabla 7.2 Asignación de las bandas de vibración de infrarrojo de los compuestos obtenidos de la hidratación del gel C-S-H (Bosque, 2012)	132
Tabla 7.3 Resultados de la deconvolución FTIR de las distintas bandas a 40°C	133
Tabla 7.4 Resultados de la deconvolución FTIR de las distintas bandas a 20°C	135
Tabla 7.5 Rango de desplazamiento químico en ppm de cada unidad.....	136
Tabla 7.6 Señales de ²⁹ Si NMR de las muestras hidratadas a 40°C	137
Tabla 7.7 Resultados Ca/Si obtenidos de ²⁹ Si-MAS-RMN para las muestras estudiadas en función de la presencia de tobermorita o jenita a 40°C	138
Tabla 7.8 Resultados Ca/Si obtenidos de ²⁹ Si-MAS-RMN para las muestras A200 y L200 en función de la presencia de tobermorita o jenita a 40 y 20°C	139
Tabla 7.9 Relaciones Ca/Si obtenidas por EDS para los geles C-S-H a 7 días y a una temperatura de curado de 40°C.....	140
Tabla 7.10 Efecto de la temperatura en la relación Ca/Si por EDS para todas las muestras estudiadas a 40 y 20°	141
Tabla 7.11 Porcentaje de tobermorita (T) y jenita (J) obtenida a partir de los resultados de EDS y ²⁹ Si RMN para todas las muestras a 40°C.....	142
Tabla 7.12 Comparación del porcentaje de jenita (J) obtenido por los métodos de ²⁹ Si NMR -EDS y FTIR para las diferentes muestras a 40°C	143
Tabla 8.1 Propiedades de las nanosílices utilizadas	149
Tabla 8.2 Propiedades de los superplastificantes utilizados.....	149
Tabla 8.3 Valores de adsorción del aditivo PCE en las muestras PR, POX50 y PA200 incorporadas de manera manual, suspendida y depositada	162
Tabla 8.4 Valores de adsorción del aditivo PCE en las muestras PR, POX50 y PA200 incorporadas de manera manual, suspendida y depositada en función de su superficie específica y valores de esfuerzo umbral de cizalla para un mismo porcentaje de P	167
Tabla 9.1 Resultados calorimétricos de las muestras manuales, suspendidas y depositadas	170
Tabla 9.2 Resultados del calor acumulado a 48 y 168 días para las muestras manuales, suspendidas y depositadas	172
Tabla 9.3 Resultados calorimétricos de las muestras de referencia y las muestras suspendidas con y sin aditivo PCE.....	176
Tabla 9.4 Resultados del calor acumulado a 48 y 168 días para las muestras, suspendidas con PCE.....	178
Tabla 9.5 Relación media de Ca/Si	181
Tabla 9.6 Dimensiones medias de los cristales aciculares de etringita	181
Tabla 9.7 Comparativa de resultados de calorimetría y SEM/EDS para las muestras en suspensión con y sin PCE.....	185

CAPÍTULO 1. ESTADO DEL ARTE

1.1. Cemento Portland

El cemento Portland es un conglomerante hidráulico que se forma a partir de una mezcla de arcillas (SiO_2 , Al_2O_3 , y Fe_2O_3) y caliza (CaO) convenientemente dosificadas y molidas (Tabla 1.1). El clinker de Portland se obtiene mediante la cocción de las materias primas hasta su sintetización a temperaturas próximas a los 1500°C .

Óxidos	Proporción en el clinker (%)
CaO	60-70
SiO ₂	18-24
Al ₂ O ₃	4-8
Fe ₂ O ₃	1-8

Tabla 1.1 Composición química del clinker de cemento Portland

Además, el clinker puede contener otras fases minoritarias como MgO y CaO libre. Su composición varía ligeramente de unos cementos a otros, dependiendo fundamentalmente de las características adicionales que se le quieran dar, y su proceso se suele considerar acabado cuando prácticamente se ha consumido todo el CaO libre (Taylor H. F., 1997).

A continuación, el clinker se muele junto con un regulador de fraguado generalmente yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), obteniendo el cemento Portland (Famy, 2003). Sus componentes principales son, como se puede ver en la Figura 1.1, el C_3S , el C_2S , el C_3A , el C_4AF y yeso.

Figura 1.1 Comparativa entre el porcentaje de los diferentes componentes del clíinker de cemento y del cemento Portland.

A continuación, se describen cada uno de los procesos de hidratación de los componentes del cemento Portland:

- La Alita, que es una disolución sólida del silicato tricálcico, C_3S , con incorporación de diferentes iones tales como Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} . En presencia de agua reacciona mediante un proceso exotérmico con un alto calor de hidratación que hace que la velocidad de hidratación sea alta, aportando altas resistencias iniciales. Representa el 50-70% del cemento Portland por lo que su comportamiento determina en gran parte el comportamiento general del cemento,
- La Belita o silicato bicálcico, C_2S , que suele contener también iones Mg^{2+} o Al^{3+} , y se caracteriza por poseer un calor de hidratación bajo y por tanto una velocidad de hidratación más lenta que aporta buena resistencia a largo plazo y representa el 15-30% del cemento Portland,
- El aluminato tricálcico, C_3A , que es la fase mineralógica más reactiva frente al agua y la que tiene más influencia sobre la hidratación del cemento. En presencia de yeso disminuye la velocidad de reacción al formar 1 cristales de etringita y se presenta en un 5-15%,
- El ferrito o aluminato tetracálcico, C_4AF , reacciona de forma similar al C_3A , formando etringita. El ferrito posee un calor de hidratación muy bajo por lo que prácticamente no contribuye al aporte de resistencia, y solo representa el 3-10% del cemento portland.

1.1.1. Hidratación del cemento Portland

La hidratación del cemento Portland (Jawed, 1983) es una secuencia de reacciones químicas simultáneas entre el agua, el clíinker y el sulfato cálcico que dan lugar a una pasta inicialmente plástica y trabajable que finalmente fragua y se endurece. Los componentes sólidos mayoritarios de la pasta de cemento Portland hidratada son el gel C-S-H, la portlandita, los aluminatos de calcio hidratados (Aft y Afm) y las partículas anhidras, además de otros componentes como los poros y el agua (Figura 1.2).

Figura 1.2 Comparativa entre el porcentaje de los diferentes componentes del cemento Portland anhidro e hidratado

A continuación, se muestra en la Figura 1.3 la curva de evolución de calor típica de un cemento Portland obtenida por calorimetría por conducción isoterma. Se pueden diferenciar las diferentes etapas de hidratación que tiene el cemento Portland.

Figura 1.3 Velocidad de evolución de calor del cemento en función del tiempo de hidratación

Etapa 1: Periodo de preinducción. En este periodo se desprende una gran cantidad de calor. Cuando el cemento entra en contacto con el agua se produce una reacción casi instantánea con el C_3S y el C_3A , así como de los sulfatos presentes en el cemento. La elevada velocidad de reacción del C_3S conduce a elevadas resistencias a edades muy tempranas, contribuyendo negativamente a la hidratación del cemento posteriormente (Hernández López, 1997). Para regular la velocidad de fraguado se añade yeso el cual reacciona con el C_3A , formando la etringita (Aft) que reduce considerablemente la velocidad de reacción del C_3S (Breval, 1977) (Christensen, 2004).

Etapa 2: Periodo de inducción. A medida que la hidratación evoluciona, la velocidad disminuye, de manera significativa, durante unas horas. En este periodo, la concentración de iones Ca^{2+} en la fase líquida alcanza la sobresaturación y comienza la nucleación y crecimiento del gel C-S-H y la formación y precipitación de portlandita, $Ca(OH)_2$.

Etapa 3: esta etapa se divide en dos periodos. Un periodo de aceleración donde el C_3S alcanza la máxima velocidad de hidratación, formando grandes cantidades de gel C-S-H, y el crecimiento de los cristales de la portlandita, produciéndose un descenso de la concentración de iones Ca^{2+} en la disolución, lo que provoca una nueva aceleración en la velocidad de disolución del C_3S , y un aumento del calor desprendido. Y un periodo de deceleración donde se produce una gran disminución de la velocidad de reacción. En este periodo la hidratación del C_2S es muy significativa, siendo similar a la hidratación del C_3S , aunque la cantidad de portlandita y la velocidad de hidratación es inferior para el C_2S . El hombro que aparece normalmente se atribuye a la transformación de la etringita en monosulfoaluminato cálcico hidratado (Afm).

Etapa 4: Periodo de difusión. Durante esta etapa el gel C-S-H se densifica, provocando una disminución en el coeficiente de difusión. Además, durante esta etapa continúan formándose los cristales de portlandita.

Gel C-S-H

Se puede establecer que existen dos tipos de gel C-S-H (cuya fórmula genérica es $CaO - SiO_2 - H_2O$), dependiendo de su procedencia:

- Gel C-S-H primario, procedente de la hidratación de los silicatos cálcicos del cemento, C_3S y C_2S , mediante la reacción que se puede ver a continuación.

- Gel C-S-H secundario, procedente de la reacción puzolánica y el CH en presencia de agua, como son la nanosílice y la microsílice, y cuya reacción se puede ver a continuación.

Ambos geles representan el 60-70% del volumen total de la pasta de cemento cuando está totalmente hidratada y son los responsables en gran parte de los valores de resistencia a compresión y flexión. La morfología de la microestructura del gel C-S-H no se conoce con exactitud por lo que existen numerosos modelos que intentan darle respuesta. Aunque todos apuntan a que es una estructura amorfa asociada a minerales de composición estequiométrica variable de tobermorita y jenita, con una relación Ca/Si por tanto variable también (Richardson, 2008).

Los primeros modelos moleculares del gel C-S-H están basados en estructuras laminares donde el agua juega un papel muy importante en el desarrollo de la microestructura. El primer modelo fue propuesto por Powers y Brownayard (Powers, 1948) y diferencia los tres componentes mayoritarios en la pasta de cemento, los productos hidratados que los considera un todo, los poros que los divide en poros de gel, capilares y huecos de aire y el agua.

En los años 70 del siglo pasado Feldman y Sereda propusieron un modelo similar al de Powers y Brownayard (Powers, 1948), como resultado de numerosos ensayos de adsorción isoterma de nitrógeno (Feldman, 1970). En su propuesta (Figura 1.4) al igual que describe Powers, el conjunto de láminas paralelas están unidas aleatoriamente

creando espacios interlaminares. En este modelo el agua interlaminar es agua no evaporable que se sitúa entre las láminas y reacciona químicamente, formando parte de los cristales en forma de grupos hidróxidos. El agua adsorbida es la retenida por las fuerzas de Vander Walls en la superficie de las láminas y el agua capilar, es el agua libre que queda dentro de los poros (Kalliopi, 2006).

Figura 1.4 Modelo de hidratación del cemento mediante isothermas de adsorción propuesto por Feldman y Sereda (Feldman, 1970)

En 1986 Taylor realizó el primer intento de identificar diferentes características dentro de los productos hidratados (Taylor H. F., 1986). Apareciendo a partir de ahí numerosos modelos basados en la estructura dreierketten, es decir, que se repiten a intervalos de tres tetraedros. Sin embargo, solo hay tres teorías que están ampliamente aceptadas.

El modelo Tobermorita-Jenita propuesto por Taylor, indica que el gel C-S-H tiene una estructura laminar desordenada, donde las diferentes capas tienen estructuras derivadas de 1,4 nm tobermorita ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) entremezcladas con capas de jenita ($\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) con una relación Ca/Si de 0,83 y 1,5 respectivamente. Se trata por tanto de una estructura tipo dreierketten, es decir, que se repiten a intervalos de tres tetraedros de manera que dos de los tetraedros comparten dos átomos de oxígeno con la lámina central de CaO, mientras que el tercer tetraedro no está unido a esta lámina central (Figura 1.5).

Figura 1.5 Estructura tipo tobermorita según el modelo propuesto por Taylor (Taylor H. F., 1986)

Cada cadena de silicatos está constituida por $(3n-1)$ tetraedros, siendo n un número natural que se corresponde con el número de unidades tetraédricas individuales. En la

pasta de cemento Portland las unidades de aniones tetraédricas n suelen formar cadenas de 2 a 5 eslabones. La diferencia entre la estructura de 1,4 nm tobermorita y jenita está en que, en esta última, se sustituye un tetraedro por una fila de grupos OH^- (Figura 1.6). Esta sustitución origina una ondulación de las capas de Ca-O , donde algunos de los átomos de oxígeno son compartidos con los tetraedros (Chen, 2004).

Figura 1.6 Estructura tipo jenita según el modelo propuesto por Taylor (Taylor H. F., 1986)

Figura 1.7 Estructura del gel C-S-H según el modelo propuesto por Taylor (Taylor H. F., 1986)

Atendiendo a esta hipótesis, Taylor propuso una estructura combinada de gel C-S-H tipo tobermorita y jenita (Figura 1.7) con una relación Ca/Si entre 1,1 y 1,7 a edades tempranas.

De manera que las pastas inicialmente se compondrían por dímeros de jenita y tobermorita y conforme se fueran hidratando pasarían a cadenas más largas bajando la relaciones Ca/Si a 0,65-1 (Taylor H. F., 1986).

El modelo T/CH (Richardson I. G., 1992) también está basado en una estructura de capas, con un alto grado de desorden, formado por cadenas de silicatos finitas del tipo dreierkette de tobermorita, con longitud de cadena de $3n-1$, donde n es un número entero, pero en este caso se encuentran en una disolución sólida con portlandita, donde el número de OH unidos a átomos de Si es variable con una cantidad variable de Ca(OH)_2 .

La fórmula general para este modelo T/CH es la que se describe a continuación.

donde

z : número de unidades $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en disolución,

m : número de moléculas de agua enlazadas, pero no presentes como grupos hidroxilo,

x : número de iones Ca^{2+} necesarios para el balance de carga de la cadena de silicatos,

$(3n-1)$: longitud de la cadena de silicatos, así $n = 1$ son dímeros, $n = 2$ pentámeros, $n = 3$ octámeros, etc.

El modelo T/J propuesto por Taylor podría, por tanto, considerarse como un caso particular de este modelo T/CH, más general, para el que $x = 2,5n$ y la cantidad de cationes Ca^{2+} se mantiene invariable con la ausencia de tetraedros puente. Además, en el modelo de Taylor no se considera la sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} en las cadenas del gel C-S-H y, sin embargo, esta situación es muy frecuente en el cemento Portland (Faucon, 1999; Sun, 2006; Pardal, 2009; Pardal, 2012). Así, la formula puede describirse desde el punto de vista del modelo J/T, considerando $z = 0$ para la tobermorita y $z = 2$ para estructuras tipo jenita.

Y combinando ambas ecuaciones se puede obtener una ecuación general para el modelo T/CH

donde

w : número de grupos silanol,

y : número de cationes Ca^{2+}

w/n : grado de protonación, de manera que cuando $n=1$ se tienen dímeros, cuando $n=2$ se tienen pentámeros, etc.

Si se comparan ambos modelos (Figura 1.8) se puede ver que en el modelo T/J la relación Ca/Si disminuye conforme aumenta la cadena. Y en el modelo de T/CH es el grado de protonación el que aumenta al disminuir la relación Ca/Si, pero ambos tienen la misma tendencia.

Figura 1.8 Comparativa de la relación Ca/Si en el modelo T/J y en el modelo T/CH.

Como se ha visto, en el modelo de T/CH es posible la sustitución de Si^{4+} por un catión trivalente, principalmente Al^{3+} , en coordinación tetraédrica, siendo necesaria la incorporación de un ion de la intercapa, que puede ser un catión monovalente alcalino o Ca^{2+} , para compensar el balance de carga al sustituir un Si^{4+} por un Al^{3+} .

Figura 1.9 Modelo T/CH con sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} (Richardson I. G., 1992)

Por último, el modelo J-T desarrollado por Jennings (Jennings, 2000) (Thomas, 2010), en base al estudio de las isothermas de adsorción de nitrógeno, propone la existencia de partículas esféricas formadas por unidades de gel o glóbulos de 5nm de diámetro. Estos glóbulos están formados por láminas de tobermorita y/o jenita, que se empaquetan irregularmente. Y dependiendo del grado de empaquetamiento, pueden formar un gel C-S-H de baja densidad (LD) o de alta densidad (HD).

La densidad se asocia con el área de las superficies accesibles al gas, de tal manera que una densidad baja corresponde a una porosidad del 28% y una densidad elevada corresponde a un 13% de porosidad debido a la menor accesibilidad del gas.

La disposición de los glóbulos puede ser interglobular, con porosidad baja y densidades elevadas (gel HD) e intraglobular con porsidad alta y densidad baja (gel LD).

Figura 1.10 Representación esquemática 2D del gel C-S-H de baja densidad (LD) y del gel C-S-H de alta densidad (HD) (Jennings, 2000)

Portlandita (CH)

El hidróxido cálcico o portlandita también proviene de la hidratación de las fases anhidras del cemento. La portlandita es el segundo producto de hidratación más abundante en el cemento, formándose entre un 20 y un 25% con respecto al volumen total de pasta (Bhatty, 1988). Tiene una estequiometría bien definida, aunque algunos autores han identificado en casos aislados cristales de CH amorfos y porosos (Feldman R. F., 1982).

No obstante, prácticamente todo el CH se encuentra en el cemento Portland en su forma cristalina. A edades tempranas suelen tener una estructura laminar y hexagonal y a edades avanzadas una morfología masiva. En la Figura 1.11 se puede ver un cristal de CH en el interior de un poro ya que estos cristales crecen en lugares ocupados inicialmente por agua.

Figura 1.11 Cristales de portlandita (CH)

Las fuerzas de sus enlaces son débiles, por lo que no contribuyen prácticamente en las propiedades mecánicas del cemento endurecido. Además, es vulnerable al ataque por compuestos ácidos y fomenta la solubilidad del mismo, lo que puede producir lixiviación del material en contacto con el agua.

Por otro lado, hay un aspecto muy positivo frente a durabilidad, y es el aporte de alcalinidad que le da al cemento frente a corrosión (La Iglesia, 2012). Por SEM se puede observar como en pastas de cemento con una relación a/c elevada, los cristales pueden alcanzar grandes tamaños llegando a superar incluso los 100 μm , siendo los cristales de mayor tamaño los que aparecen en el seno de grandes poros que una vez estuvieron rellenos de agua (Lea, 1970). La formación de estos cristales de CH tan grandes puede afectar negativamente a las propiedades físicas y mecánicas (Yan-Rong,

2016) . También existen otros parámetros que determinan el tamaño y la forma de los cristales de CH, como el tiempo de hidratación y la temperatura (Hajilar, 2016).

Cristales de Aft y Afm

Inicialmente se forma trisulfoaluminato de calcio hidratado o etringita (Aft) procedente de la hidratación de las fases anhidras, concretamente del C_3A y C_4AF , y se origina cuando la pasta de cemento se encuentra todavía en la primera etapa de hidratación (Zhang, 2018). Supone solo un porcentaje del 15-20% del volumen total de pasta, pero es una fase también muy importante, porque, a edades cortas, contribuye en gran medida, junto al gel C-S-H, a la resistencia mecánica.

La etringita presenta una morfología acicular en forma de agujas prismáticas y, aunque no presenta una elevada densidad, el entrecruzamiento de los cristales es lo que logra incrementar la resistencia (Zhang J. L., 2018). A partir de aproximadamente 24 horas se empieza a consumir la etringita y comienza a aparecer el monosulfoaluminato (Afm). Esta segunda fase presenta una estructura laminar con forma hexagonal o semi-cristalina mezclada con el gel C-S-H. Finalmente a edades avanzadas el Afm termina por desaparecer y formar más gel C-S-H.

Figura 1.12 Cristales de etringita (Aft)

1.1.2. Caracterización microestructural

Caracterización de la estructura porosa

La porosidad es uno de los parámetros más importantes a la hora de caracterizar un material en base cemento endurecido, ya que tiene una gran repercusión en las propiedades mecánicas y durables posteriores. Las variables que más repercuten son: la relación a/c, la compactación, la cantidad de cemento y de adición y la utilización de aditivos.

Existen varias clasificaciones ampliamente aceptadas en función del tamaño de poro. La más utilizada es la propuesta por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). Esta clasificación identifica tres tipos de poros dependiendo del tamaño, como se puede ver en la Tabla 1.2 (Zdravkov, 2007).

Tabla 1.2 Clasificación de poros según la IUPAC

Tipos de poros	Tamaño
Microporos	<2nm
Mesoporos	2-5nm
Macroporos	>5nm

Otros autores (Mindess, 2002) (Metha, 2001) (Feldman R. S., 1968) han ampliado esta clasificación. Mindess en su clasificación identifica cuatro tipos de poros dentro de los microporos y mesoporos que son: los microporos intercara $< 0,5\text{nm}$, los microporos de $0,5$ a $2,5\text{nm}$, los capilares pequeños o poros de gel entre $2,3$ y 10 nm y los capilares medianos entre 10 y 50 nm . Y dentro de los macroporos identifica otros dos: los capilares grandes de 50nm a $10\mu\text{m}$ y los huecos de aire atrapado de $0,1\text{mm}$ a 1mm . Metha (Metha, 2001) reduce esta clasificación a cuatro valores: el espacio interlaminar entre las láminas de gel C-S-H de 1 a 3nm , los poros capilares con una relación a/c baja de 10 a 50 nm , los poros capilares con una relación a/c alta de 3 a $5\text{ }\mu\text{m}$ y los huecos de aire atrapado de $50\text{ }\mu\text{m}$ a 10 mm . A partir de todas estas clasificaciones se pueden hacer tres grandes grupos:

- Los poros interlaminares en el gel C-S-H o microporos, que también han sido identificados por otros autores como Powers (Powers T. , 1948). En su modelo estos poros representan el 28% de volumen y su tamaño máximo son $1,8\text{ nm}$. Por otro lado, atendiendo a la clasificación de Feldman y Sereda (Feldman R. F., 1970) su tamaño oscilaría entre $0,5$ y $2,5\text{ nm}$. Estos poros afectan a la retracción y fluencia del hormigón, pero no suelen repercutir prácticamente en la durabilidad y resistencia del material.
- Los poros capilares o mesoporos, que se forman durante la hidratación del cemento, son los huecos dejados por el agua, que no han sido rellenados por los sólidos en su precipitación. Su volumen y tamaño dependen en gran medida de la relación a/c y del grado de hidratación, por lo que, en pastas bien hidratadas y con baja relación a/c, suelen tener tamaños del orden de $10\text{-}50\text{ nm}$ y, en pastas poco hidratadas con altas relaciones de a/c, suelen tener tamaños de 3 a $5\text{ }\mu\text{m}$. Este tipo de poros tienen una gran influencia en la durabilidad ya que suelen formar una red capilar interconectada que favorece el transporte de sustancias líquidas. Los poros con tamaños superior a los 50 nm no afectan tanto a la durabilidad, pero influyen de forma importante en las resistencias mecánicas.
- Los poros de aire o macroporos se forman debido a las burbujas de aire que se quedan atrapadas en el interior de la pasta durante el amasado por lo que generalmente suelen medir $< 3\text{mm}$ y tienen una morfología esférica. Los poros generados por el uso de aditivos aireantes son de mucho mayor tamaño $50\text{-}200\text{ }\mu\text{m}$. Ambos influyen muy negativamente en la resistencia mecánica del material, aunque no suelen estar conectados entre sí, por lo que no influyen tanto en la durabilidad del material.

Caracterización de la fase acuosa

Al igual que la porosidad, algunos autores Sereda (Sereda, 1980) y Powers (Powers T. , 1948) ha clasificado el agua contenida en la pasta de cemento. A continuación, se describe con detalle cada uno de los tipos:

- El agua capilar es la que se encuentra en los poros de gran tamaño (macroporos) y puede darse en dos situaciones: agua libre contenida en poros capilares grandes ($>50\text{ nm}$), cuya evaporación no implica cambios en las dimensiones de

la pasta, y agua sujeta a tensión capilar en poros de entre 5-50 nm, cuya evaporación implica la retracción en la muestra.

- El agua interlaminar, está asociada al gel C-S-H y para evaporarla es necesario secar intensamente la muestra con una HR interior al 11%. Su eliminación implica además la retracción de la estructura del gel C-S-H. Para eliminar el agua adsorbida hace falta una HR del 30% y también implica la retracción.
- El agua químicamente combinada, forma parte integral de la estructura de los productos de hidratación, ya que reacciona químicamente con los productos. Su eliminación implica la desecación y la descomposición de los productos hidratados.

1.1.3. Adiciones como sustituto parcial del cemento

En las dos últimas décadas se ha probado a incorporar diversos tipos de adiciones con el fin de conseguir crear hormigones más resistentes y durables, resultando imprescindible para ello reducir la porosidad del material, eso se puede conseguir de dos modos:

- Químicamente, modificando el pH del proceso de hidratación, al introducir adiciones puzolánicas, que generan más núcleos de reacción, creando un producto hidratado más denso y menos poroso. El empleo de ^{29}Si RMN en estado sólido ha permitido analizar estas modificaciones que introducen estas adiciones en el gel C-S-H. Varios autores (Porro, 2005) (Shih J. C., 2006) han podido observar un incremento del grado de hidratación al adicionar partículas de microsilíce, que aumenta con el tiempo y con la cantidad de adición. A pesar de los aspectos negativos que presenta la utilización de nanosilíce, optimizando su incorporación, se han conseguido mejoras, aún mayores que con microsilíce, en el comportamiento. Autores como Gaitero (Gaitero, 2008) han demostrado que su incorporación en pequeñas cantidades produce un aumento en el grado de hidratación. La incorporación de ambas adiciones provoca además un aumento de la densidad y compacidad de los geles C-S-H, además de una modificación de su morfología, reduciendo la cantidad y tamaño de los cristales de portlandita y el refinamiento de la estructura porosa (Kong, 2012).
- Físicamente, introduciendo partículas de reducido tamaño que aumenten la durabilidad. Numerosos investigadores han comprobado también que, la adición de micro y nanosilíce, mejora sustancialmente la estructura porosa de los materiales base cemento, con descensos de casi el 28% en porosidad con la adición de microsilíce (Domínguez, 2015), que se traduce en una mejora de las prestaciones ante los ciclos hielo-deshielo o la corrosión. La incorporación de nanosilíce produce un refinamiento del tamaño de los poros al romper las redes de poros interconectadas. Esto se traduce en mejoras de más del 70% en permeabilidad o disminuciones del 80% en el coeficiente de penetración de cloruros (Zahedi, 2015).

Ambas adiciones (microsilíce y nanosilíce) por tanto conducen a mejoras en la resistencia a compresión de los materiales base cemento (Shih J. C., 2006). Cuando se adiciona microsilíce se recomienda la utilización de porcentajes de sustitución cercanos al 10% para que se produzcan mejoras notables en resistencia. Sin embargo, con

nanosílice no es necesario utilizar más de un 1-3% de adición para conseguir resistencias similares, o incluso superiores, que con microsílice (Mondal, 2010).

1.1.4. Bibliografía

- Bhatty, J. I. (1988). The derivation of kinetic parameters in analysis of Portland cement for portlandite and carbonate by thermogravimetry. *Compositional Analysis by Thermogravimetry*.
- Breval, E. (1977). Gas-phase and liquid-phase hydration of C3A. *Cement and Concrete Research*, 297-303.
- Chen, J. J. (2004). Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and concrete research*, 1499-1519.
- Christensen, A. N. (2004). Formation of ettringite, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, Aft, and monosulfate, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, Afm-14, in hydrothermal hydration of Portland cement and of calcium aluminum oxide-calcium sulfate dihydrate mixtures studied by in situ synchrotron X-ray powder. *Journal of solid state chemistry*, 1944-1951.
- Domínguez, D. A. (2015). *Estudio de la variación de la morfología y las propiedades microestructurales de materiales base cemento con adiciones de sílice de distinta granulometría*. Madrid: Tesis Doctoral.
- Famy, C. B. (2003). The CSH gel of Portland cement mortars: Part I. The interpretation of energy-dispersive X-ray microanalyses from scanning electron microscopy, with some observations on CSH, Afm and Aft phase compositions. *Cement and Concrete Research*, 1389-1398.
- Feldman, R. F. (1970). A new model for hydrated Portland cement and its practical implications. *Engineering Journal*, 53-59.
- Feldman, R. F. (1982). Microstructure of calcium hydroxide depleted portland cement paste I: Density and helium flow measurements. *Cement and Concrete Research*, 179-189.
- Feldman, R. S. (1968). A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties. *Matériaux et Construction*, 509-520.
- Gaitero, J. J. (2008). Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. *Cement and Concrete Research*, 1112-1118.
- Hajilar, S. S. (2016). Assessment of structural, thermal, and mechanical properties of portlandite through molecular dynamics simulations. *Journal of Solid State Chemistry*, 164-174.
- Jawed, I. S. (1983). Hydration of Portland cement . *Essex: Applied Science Publishers*, 284-285.
- Jennings, H. M. (2000). A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*, 101-116.
- Kalliopi, K. (2006). *Aligizaki. Pore structure of cement-based materials: testing, interpretation and requirements*.
- Kong, D. D. (2012). Influence of nano-silica agglomeration on microstructure and properties of the hardened cement-based materials. *Construction and Building Materials*, 707-715.
- La Iglesia, A. L. (2012). Reaction between sodium monofluorophosphate and portlandite and impact on steel reinforcement corrosion inhibition. *Construction and Building Materials*, 46-50.

- Lea, F. M. (1970). *The Chemistry of Cement and Concrete 3rd edition*. London: E. Arnold.
- Metha, P. M. (2001). *Concrete: Microstructure, Properties and Materials*. Englewood Cliffs: McGraw-Hill.
- Mindess, S. Y. (2002). *Concrete 2^a edition*. Prentice Hall .
- Mondal, P. S. (2010). Comparative study of the effects of microsilica and nanosilica in concrete. *Transportation research record: journal of the transportation research board*, 6-9.
- Porro, A. D. (2005). Effects of nanosilica additions on cement pastes. *Applications of Nanotechnology in Concrete Design: Proceedings of the International Conference* (págs. 87-96). Thomas Telford Publishing.
- Powers, T. (1948). A discussion of cement hydration in relation to the curing of concrete. *Highway Research Board Proceedings*.
- Powers, T. B. (1948). *PCA Bulletin 22*.
- Richardson, I. G. (1992). Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes. *Cement and Concrete Research*, 1001-1010.
- Richardson, I. G. (2008). The calcium silicate hydrates. *Cement and concrete research*, 137-158.
- Sereda, P. F. (1980). Porosity and pore-size distribution in ordinary portland cement paste. *7th Internacional Congress on the Chemistry of Cement*, (págs. 10-21). París.
- Shih, J. C. (2006). Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite. *Materials Science and Engineering: A*, 266-274.
- Shih, J. Y. (2006). Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite. *Materials Science and Engineering: A*, 266-274.
- Taylor, H. F. (1986). Proposed structure for calcium silicate hydrate gel. *Journal of the American Ceramic Society*, 464-467.
- Taylor, H. F. (1997). *Cement chemistry*. Thomas Telford.
- Thomas, J. J. (2010). Relationships between composition and density of tobermorite, jennite, and nanoscale CaO– SiO₂– H₂O. *The Journal of Physical Chemistry C*, 7594-7601.
- Yan-Rong, Z. X.-M.-C.-B.-Q. (2016). Influence of triethanolamine on the hydration product of portlandite in cement paste and the mechanism. *Cement and Concrete Research*, 64-76.
- Zahedi, M. R. (2015). Evaluation of the mechanical properties and durability of cement mortars containing nanosilica and rice husk ash under chloride ion penetration. *Construction and Building Materials*, 354-361.
- Zdravkov, B. D. (2007). Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Central European Journal of Chemistry*, 385-395.
- Zhang, J. L. (2018). Effects of ordinary Portland cement on the early properties and hydration of calcium sulfoaluminate cement. *Construction and Building Materials*, 1144-1153.
- Zhang, J. L. (2018). Study on a high strength ternary blend containing calcium sulfoaluminate cement/calcium aluminate cement/ordinary Portland cement. *Construction and Building Materials*, 544-553.

1.2. Nanotecnología en construcción

Desde que la nanotecnología fue introducida por el premio Nobel Richard P. Feynman durante su ahora famosa conferencia de 1959 ‘There’s Plenty of Room at the Bottom’ (Feynman, 2012), se han producido avances revolucionarios en muchas áreas tales como medicina y salud, energía, biotecnología, tecnología de la información, electrónica, materiales y fabricación, etc. (Sovoleb, 2006). Se ha demostrado que las ideas de Feynman de manipular la materia a un nivel extremadamente pequeño (nanoescala) es posible. La nanotecnología se centra por tanto en el estudio y control de la materia en el rango entre 0,1 y 100 nm (Drexler, 1991), consiguiendo la obtención de nuevos materiales con propiedades y funciones diferentes (Sanchez, 2010).

Existen dos enfoques dentro de este campo de la nanotecnología (Figura 1.13):

- El ‘Top-down’, donde los materiales más grandes se reducen a estructuras más pequeñas, pero manteniendo sus propiedades originales,
- El ‘Bottom-up’ introducido por Drexler (Drexler, 1991) donde los materiales se diseñan a partir de moléculas o incluso átomos por medio de un proceso de ensamblaje.

Aunque la mayoría de las tecnologías contemporáneas utilizan el enfoque de "Top-down", la nanotecnología molecular y atómica promete grandes avances en la fabricación de materiales. La comisión de Nanotecnología de 2000 comparó el impacto potencial del ‘Bottom-up’ con la revolución industrial. Los materiales de construcción son considerados uno de los ejemplos donde la nanotecnología puede tener un impacto particularmente grande en el futuro.

Figura 1.13 Ilustración del enfoque del ‘Top-down’ y del ‘Bottom-up’ en nanotecnología (Sobolev, 2005).

Sin embargo, hasta la fecha, las aplicaciones de la nanotecnología en el campo de los materiales de construcción han sido desiguales (Bartos P. J. M., 2009). Las aplicaciones en la industria de la construcción se encuentran en varias etapas de desarrollo, que van desde ideas conceptuales hasta productos disponibles comercialmente. Con un gran aumento en el conocimiento y comprensión de los fenómenos básicos de los materiales en base cemento a nanoescala dentro del laboratorio que, sin embargo, no se está trasladando con la misma conciencia a nivel industrial, ya que el precio del cemento, a menudo, es un factor limitante para la implementación de la nanotecnología. (Zhu, 2004). El informe del Comité Técnico de RILEM, ‘Nanotechnology for construction’ (Bartos P.J.M., 2006), es el primer documento que destacó claramente el potencial de la nanotecnología en términos de desarrollo de materiales de construcción.

Sin embargo, las construcciones cada vez son realizadas a escala mayor y por tanto se requieren hormigones con mayores prestaciones. Para ello, en los últimos años se ha comenzado a sustituir parte del cemento por otras adiciones, como humo de sílice o cenizas volantes. El problema de estas adiciones es que retrasan la hidratación, disminuyendo la resistencia inicial y, actualmente, lo que se demandan son hormigones de muy altas prestaciones iniciales. Por otro lado, el cemento sigue siendo el material manufacturado más utilizado en el mundo. En 2010 se estimó que se produjeron casi 3.300 millones de toneladas y que esta cifra está aumentando año a año. Además, la fabricación de cemento es un proceso que consume mucha energía, el 7% del consumo mundial de energía y el 4% de emisiones de CO₂ industrial a nivel mundial (Lebental, 2011).

Es por ello que, el principal avance ha sido en el campo de los materiales cementosos (Scrivener K.L., 2008), con un gran aumento en el conocimiento y comprensión de los fenómenos básicos del cemento a nanoescala. Además de que, el uso de adiciones en el cemento a base de residuos industriales a nanoescala, puede reducir las emisiones de dióxido de carbono asociadas a la producción de hormigón (Van Broekhuizen, 2011).

Como se puede ver en la Figura 1.14 el cemento y sus adiciones son materiales de escala múltiple, que abarcan desde la nanoescala (10⁻⁹ nm) hasta la macroescala (10⁻² cm). Esta escala se mantiene para los áridos que componen el hormigón (desde nanopolvos hasta áridos gruesos) e incluso para su microestructura.

Figura 1.14 Tamaño de partícula y superficie específica relacionada con materiales en base cemento (Sobolev, 2005).

El hormigón, por tanto, es un material nano compuesto, y su comportamiento resistente depende en gran medida de su nanoestructura. El gel C-S-H, es la fase más importante que define el rendimiento subyacente del hormigón, y es, en sí mismo, una estructura nanométrica, con poros de gel rellenos de agua, a su vez, de tamaño nanométrico (Taylor, 1997). Como resultado, los estudios realizados, a nivel nanométrico, pueden generar impactos significativos en las propiedades a nivel macro. En otras palabras, se ha comprobado que los estudios realizados a nivel nanométrico afectan directamente a

las propiedades del material a gran escala (Scrivener, 2008) (Jennings H. B., 2008) (Garboczi, 1996).

Por lo tanto, la nanotecnología puede tener el potencial de diseñar hormigones con mayores rendimientos mecánicos, durables y sostenibles, a través de la optimización del comportamiento del material. En este sentido, el desarrollo de la instrumentación con alta resolución espacial ha permitido observar la estructura del hormigón a nanoescala, pudiendo así medir nuevos aspectos físicos, químicos y mecánicos. Uno de los ensayos pioneros en cuanto a la caracterización mecánica ha sido la nanoindentación. Otra de las técnicas clave para el avance de la nanotecnología molecular es la Microscopía de fuerza atómica (AFM), así como la Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Todas ellas, técnicas clave en la nanociencia del hormigón.

1.2.1. Avances en instrumentación

Nanoindentación

Con la nanoindentación es posible ya realizar mediciones locales de resistencia mecánica a escala nanométrica (Constantinides, 2003). Se utilizan tamaños de punta muy pequeños, por lo que el área de ensayo puede ser solo de unos pocos micrómetros o incluso nanómetros. Inicialmente la medición de la dureza se realizaba para un valor de tamaño de poro capilar aproximado de 1 μm (Kim, 2010). Sin embargo, se calcula que existen al menos tres tipos de gel C-S-H: baja, alta y muy alta densidad que tienen valores de dureza diferentes (Ulm, 2009) por lo que ese valor se tuvo que reducir mucho más para la obtención de medidas de gel C-S-H. Los últimos estudios han indicado que la alta o baja densidad del gel C-S-H tiene repercusiones importantes, ya que geles con altas densidades presentan una resistencia mayor a degradación. Estudios por nanoindentación también han observado que un aumento de la resistencia en regiones alrededor del árido (ITZ) se traduce luego en estructuras más compactas y durables.

La técnica SEM y TEM combinada con nanoindentación ha demostrado ser muy útil para la determinación de las propiedades mecánicas a pequeña escala. Confirmaron la gran dispersión que existe en las relaciones Ca/Si del gel C-S-H y la presencia de regiones nanocristalinas dentro de la matriz amorfa. Se ha demostrado, por medio de difractogramas ópticos tomados de las regiones nanocristalinas individuales, la coexistencia de jenita y tobermorita, como indicaba el modelo propuesto por Taylor (Taylor, 1993).

Hasta ahora no se sabía bien la repercusión que tenía la densificación del gel pero, por medio de pruebas de nanoindentación en cemento, con lixiviación de calcio, se encontró que el gel C-S-H de alta densidad se veía menos afectado por la lixiviación de calcio que el gel C-S-H de baja densidad. Posteriormente, estos resultados han comprobado que la descalcificación de la fase C-S-H del gel es la fuente principal de la degradación del módulo elástico macroscópico.

RMN

El RMN, entre las que se incluyen ^{27}Al , ^1H , ^{17}O , ^{29}Si y ^{33}S RMN, ha demostrado ser una herramienta muy útil en estas dos últimas décadas para proporcionar información cuantitativa y estructural sobre el cemento anhidro e hidratado (Kroyer, 2003). Con esta técnica se ha conseguido caracterizar adecuadamente fases del cemento portland, así

como su porosidad o distribución de tamaño de poro. Además, ha permitido cuantificar las cadenas tetraédricas de Si y Al, así como, la longitud de cadena y el posicionamiento dentro de ella. Aportando información muy relevante al modelo que existía de la estructura del gel C-S-H (Richardson I. , 1999) (Sun, 2006) (Nonat, 2004) (Taylor, 1997). Los resultados han podido demostrar la gran relación existente entre las cadenas de tobermorita y jenita como la relación Ca/Si (Richardson I. , 2004).

DRX

Esta técnica ha sido clave, aportando información muy relevante con relación a la composición, morfología, superficie específica y distribución de poros del cemento anhidro e hidratado. Complementando los resultados aportados por RMN, y contribuyendo al conocimiento del modelo de la estructura del gel C-S-H (Jennings H. , 2004) (Jennings H. , 2008) (Thomas, 2006).

Otro tema importante muy debatido es el estado del agua dentro de la estructura del gel C-S-H. Resultando muy útil esta técnica para diferenciar el agua químicamente enlazada de la que está físicamente unida y el agua que solo está almacenada en los poros capilares del gel C-S-H (Bordallo, 2006).

1.2.2. Tipos de nanopartículas

Se sabe que el uso de nanoadiciones al cemento promueve la creación de un gel C-S-H refinado y más denso que mejora la estructura, y a su vez mejora las propiedades mecánicas y durables del hormigón (Figura 1.15).

Figura 1.15 Aumento del rendimiento en hormigones con incorporación de adiciones y nanoadiciones

La mayoría de las adiciones utilizadas de manera estándar son de tamaño micro, con partícula en el rango de 0.1 - 50 μm . Sin embargo, la reducción de las partículas a tamaño nanométrico consigue, con un aumento de la superficie específica, aumentar la reacción química de la mezcla.

La mayoría de los estudios se han centrado en partículas de nanosílice (Björnström, 2004) (Jo, 2007) (Qing, 2007) (Qing Y. E., 2006) debido a los buenos resultados obtenidos en partículas de sílice de tamaño micrométrico.

Pero existen también investigaciones recientes con óxido de nanotitanio (TiO_2) (Li, 2006) (Li H. Z., 2007) y también algunos estudios sobre la incorporación de nanohierro (Fe_2O_3) (Li H. X., 2004) y nanoalúmina (Li Z. W., 2006), que demuestran, con todas ellas, una aceleración de las reacciones químicas durante la hidratación inicial, y una mejora de la microestructura del cemento. Estas nanopartículas actúan como núcleos de precipitación en el cemento, promoviendo un aumento de la hidratación, debido a su alta reactividad, densificando la microestructura. Lo que lleva a una disminución de la porosidad.

El problema de todas estas adiciones es la dispersión de las nanopartículas, ya que su elevada superficie específica hace que se aglomeren entre sí, y, aunque es particularmente significativo cuando se adicionan en grandes cantidades, incluso con pequeños reemplazos experimentan problemas, lo que reduce los beneficios.

Se ha observado que adiciones, como la nanosílice con agentes dispersantes, mejoran la resistencia a compresión a 28 días casi un 25%, en comparación del mismo porcentaje de microsílice (Jo B. K., 2007). Incluso, con pequeñas cantidades de apenas el 0,25%, se puede llegar a incrementar la resistencia en casi un 10%, por lo que la incorporación de aditivos es imprescindible para su correcto funcionamiento. También existe variabilidad en los resultados, dependiendo del método de obtención, como ya se verá más adelante. Esta nanopartícula no solo mejora la microestructura del gel C-S-H sino que también debido a su puzolanidad promueve la formación de nuevos núcleos de gel C-S-H.

Por otro lado, existe un amplio campo de estudio dentro de la creación de materiales antimicrobianos. Ya que, en edificaciones como hospitales o guardería, ayudarían a minimizar la propagación de enfermedades. Donde los casos de infecciones por contacto han ido aumentando rápidamente en las últimas dos décadas.

Estas bacterias suelen proliferar con facilidad en muros y otras superficies, existiendo numerosas nanopartículas antimicrobianas que pueden usarse, como agente activo, contra ellas. Entre las nanopartículas antimicrobianas destacan las de origen metálico como Ag, TiO_2 , ZnO, Cu, CuO y MgO. La mayoría ya se utilizaba para el tratamiento de agua y alimentos, pero su utilización en construcción está muy limitada. Existen dos maneras de actuar contra las bacterias: interactuando con las células microbianas directamente o produciendo un producto secundario que dañe las mismas.

A diferencia de los agentes microbianos convencionales fotoquímicos, como la quitina, los antimicrobianos metálicos, como Ag o Cu, que presentan una fuerte toxicidad hacia una amplia gama de bacterias, que es notablemente baja en los seres humanos (Zielecka, 2011). Y aunque las opiniones, con respecto a su uso, están divididas, estas nanopartículas han demostrado una buena estabilidad y actividad a largo plazo (Huh, 2011).

Por otro lado, la adición de nanopartículas de TiO_2 en el cemento acelera significativamente la hidratación a edades cortas, consiguiendo una disminución de la porosidad total. Además de un acortamiento en el proceso de fraguado. Esto hace que, aparte de las propiedades antimicrobianas, le aporte un aumento de resistencia a compresión, sobre todo a edades cortas (Chen, 2012). Estas partículas, cuando se exponen a la luz solar, descomponen los materiales orgánicos adheridos a su superficie, y cuando llueve se limpia. Esto evita además, acumulación de suciedad y el crecimiento orgánico, preservando el aspecto exterior del hormigón.

Los nanocarburos (Raki, 2010) (Konsta-Gdoutos, 2010) han atraído también el interés de la comunidad científica por la gran mejora de propiedades mecánicas. Los nanocarburos y nanotubos incrementan en gran medida tanto la resistencia a tracción como el módulo de Young, mostrando un comportamiento elástico y excelentes propiedades térmicas (See, 2007). De hecho, estos nanotubos refuerzan el hormigón a nanoescala de forma equivalente a las barras de refuerzo tradicionales de la escala macro. Estos nanomateriales además mejoran la microestructura, rellenándola y, por tanto, reduciendo la porosidad de la misma. Además, reducen en gran medida el crecimiento de grietas, que se producían con barras de acero macro, mejorando la adherencia entre ambos materiales.

Se han estudiado también diversos materiales como posibles nano-inhibidores de corrosión, incluyendo nanopartículas de óxido como, por ejemplo, ZrO_2 , SiO_2 o Fe_2O_3 incorporadas al recubrimiento de epoxy. Autores como Li o Shi (Shi, 2009; Li W. T., 2012) descubrieron mejoras importantes al adicionar estas nanopartículas en pequeñas cantidades para evitar su aglomeración.

Sin embargo, la aplicación de nanopartículas en construcción es aún relativamente nueva por lo que la mayoría de los avances está aún en proceso de comercialización. La incorporación de estas adiciones muestra una aceleración en general de los procesos de hidratación y una resistencia a compresión a 28 días mayor, aparte de otras funciones adicionales en algunos casos. Por lo que, aunque aún no se ha podido comprobar a mayor escala, en la mayoría de los casos, el potencial de estas nanopartículas es prometedor.

1.2.3. Bibliografía

- Bartos P. J. M. (2009). Nanotechnology in construction: a roadmap for development. *3rd international symposium on nanotechnology in construction*, (págs. 15-26). Praga.
- Bartos P.J.M., d. M. (2006). *2nd international symposium on nanotechnology for construction*. Bilbao: RILEM Publications SARL.
- Björnström, J. M. (2004). Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement. *Chemical Physics Letters*, 242-248.
- Bordallo, H. N. (2006). Water dynamics in hardened ordinary portland cement paste or concrete: from quasielastic neutron scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 17966-17976.
- Chang, T. P. (2007). Material properties of Portland cement paste with nanomontmorillonite. *Journal of Materials Science*, 7478-7487.

- Chen, J. K. (2012). Hydration and properties of nano-TiO₂ blended cement composites. *Cement and Concrete Composites*, 642-649.
- Constantinides, G. U. (2003). On the use of nanoindentation for cementitious materials. *Materials and structures*, 191-196.
- Drexler, K. P. (1991). *Unbounding the future: the nanotechnology revolution*. Nueva York: William Morrow.
- Feynman, R. P. (2012). There's plenty of room at the bottom: An invitation to enter a new field of physics. En *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology, Third Edition* (págs. 26-35). CRC Press.
- Garboczi, E. J. (1996). Modelling of the microstructure and transport properties of concrete. *Construction and Building Materials*, 293-300.
- Huh, A. J. (2011). Nanoantibiotics: a new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotics resistant era. *Journal of controlled release*, 128-145.
- Jennings, H. (2004). Colloid model of C–S–H and implications to the problem of creep and shrinkage. *Materials and Structures*, 59-70.
- Jennings, H. (2008). Refinements to colloid model of C–S–H in cement: CM-II. *Cement and Concrete Research*, 275-289.
- Jennings, H. B. (2008). Journal of Advanced Concrete Technology. *Characterization and modeling of pores and surfaces in cement paste*, 5-29.
- Jo, B. K. (2007). Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. *Construction and Building Materials*, 1351-1355.
- Jo, B. W. (2007). Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. *Construction and Building Materials*, 1351-1355.
- Kim, J. H. (2010). Atomic Force Acoustic Microscopy to Measure Nanoscale Mechanical Properties of Cement Pastes. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 102-108.
- Konsta-Gdoutos, M. M. (2010). Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. *Cement and Concrete Research*, 1052-1059.
- Kroyer, H. L. (2003). Hydration of Portland Cement in the Presence of Clay Minerals Studied by ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR Spectroscopy. *Advanced Cement Research*, 103–112.
- Lebental, B. C. (2011). Aligned carbon nanotube based ultrasonic microtransducers for durability monitoring in civil engineering. *Nanotechnology*.
- Lee, S. J. (2005). Synthesis and hydration study of Portland cement components prepared by the organic steric entrapment method. *Materials and structures*, 87-92.
- Li, H. X. (2004). A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. *Cement and Concrete research*, 435-438.
- Li, H. Z. (2006). Abrasion resistance of concrete containing nano-particles for pavement. *Wear*, 1262-1266.
- Li, H. Z. (2007). Flexural fatigue performance of concrete containing nano-particles for pavement. *International Journal of fatigue*, 1292-1301.
- Li, W. T. (2012). Corrosion performance of epoxy coatings modified by nanoparticulate SiO₂. *Materials and Corrosion*, 44-53.
- Li, Z. W. (2006). Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite. *Materials Letters*, 356-359.
- Nonat, A. (2004). The structure and stoichiometry of C–S–H. . *Cement and concrete Research*, 1521-1528.

- Qing, Y. E. (2006). A comparative study on the pozzolanic activity between nano-SiO₂ and silica fume. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 153-157.
- Qing, Y. Z. (2007). Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials*, 39-545.
- Raki, L. B. (2010). Cement and concrete nanoscience and nanotechnology. *Materials*, 918-942.
- Richardson, I. (1999). The nature of C–S–H in hardened cements. *Cement and Concrete Research*, 1131-1147.
- Richardson, I. (2004). Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxidebased models for the structure of C–S–H. *Cement and Concrete Research*, 1733–1777.
- Sanchez, F. S. (2010). Nanotechnology in Concrete: A Review. *Construction And Building Materials*, 2060–2071.
- Scrivener K.L., K. R. (2008). Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and Concrete Research*, 128-136.
- Scrivener, K. L. (2008). Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and Concrete Research*, 128-136.
- See, C. H. (2007). A review of carbon nanotube synthesis via fluidized-bed chemical vapor deposition. *Industrial & engineering chemistry research*, 997-1012.
- Shi, X. N. (2009). Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating. *Surface and Coatings Technology*, 237-245.
- Sobolev, K. G. (2005). How nanotechnology can change the concrete world. *American Ceramic Society Bulletin*, 1-5.
- Sovoleb, K. F.-M. (2006). Nanomaterials and Nanotechnology for High-Performance Cement Composites. *Proceedings of ACI Session on "Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives*, (págs. 91-118).
- Sun, G. Y. (2006). The role of Al in C–S–H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples. *Cement and Concrete Research*, 18-29.
- Taylor, H. (1997). *Cement chemistry*.
- Thomas, J. J. (2006). A colloidal interpretation of chemical aging of the C–S–H gel and its effects on the properties of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 30-38.
- Ulm, F. V. (2009). Probing nano-structure of C–S–H by micro-mechanics based indentation techniques. *3rd international symposium on nanotechnology in construction*, (págs. 43-53).
- Van Broekhuizen, P. v. (2011). Use of nanomaterials in the European construction industry and some occupational health aspects thereof. *Journal of Nanoparticle Research*, 447-462.
- Zhu, W. B. (2004). Application of nanotechnology in construction. *Materials and Structures*, 649-658.
- Zielecka, M. B. (2011). Antimicrobial additives for architectural paints and impregnates. *Progress in Organic Coatings*, 193-201.

1.3. Nanosílice

En los últimos años, el uso de las nanopartículas tanto en la investigación como en la industria ha aumentado de forma exponencial. Según un informe de la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico), la manufacturación de productos que utilizan nanopartículas pasó del 0,1% en 2013, al 15% en 2015 con aplicaciones en el transporte, energía y medio ambiente, electrónica, biotecnología, ciencias de la salud, sector textil y construcción (OCDE, s.f.).

Desde hace una década las nanosílices han atraído la especial atención de la comunidad científica. Este hecho es debido a sus excepcionales propiedades físico-químicas como son su resistencia mecánica y estabilidad química (Slowing, 2010).

1.3.1. Tipos de nanosílice y métodos de obtención

Estas nanopartículas están constituidas por una matriz de sílice y se caracterizan por la presencia de poros de un diámetro comprendido entre los 2 y 50 nm. Esta singularidad proporciona a estas nanopartículas dos parámetros diferenciados: una superficie externa (superficie específica) y otra interna (tamaño de poro). Las posibilidades que abren estas propiedades las hacen idóneas para ser utilizadas en un amplio campo de aplicaciones que van desde la biotecnología y nanomedicina a la ciencia de los materiales. Las principales características de la nanosílice son:

- Dos superficies (interna y externa),
- Elevada superficie específica que permite almacenar una gran cantidad de carga,
- Buena estabilidad química y térmica,
- Fácilmente modificables morfológicamente (control en tamaño y forma),
- Fácilmente sintetizables.

La preparación de nanosílice fue comunicada por primera vez por científicos de la Mobil Company en 1992 en el marco de un proyecto de la compañía para encontrar materiales con poros de mayor tamaño que el que presentan las zeolitas (Beck, 1992). Su metodología de síntesis se basa en el método sol-gel descrito por Stöber en 1968 para la obtención de nanopartículas de sílice (Stöber, 1968) pero incorporando modificaciones.

Además del tratamiento sol-gel en los últimos años han aparecido otros métodos igual de eficaces como son el proceso en fase gaseosa, el método de precipitación, el método hidrotérmico, etc. (Qisti, 2016). A continuación, se describen algunos de los procesos más utilizados:

- El método sol-gel, consiste en la formación de una suspensión coloidal (sol) y una gelificación del sólido para formar una red en una fase líquida continua (gel). Este es un proceso ampliamente utilizado debido a su fácil manejabilidad. El procedimiento estándar involucra la hidrólisis y condensación de metales como tetraetilortosilicato (TEOS) o sales inorgánicas tales como silicato de sodio (Na_2SiO_3) en presencia de una sustancia catalizadora, ya sea de naturaleza ácida como el ácido clorhídrico (HCl) o una base como el amonio (NH_3), siendo el más utilizado el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) a una temperatura

comprendida entre 30 y 60 °C en medio básico (pH = 11). El producto final puede tener entre un 20 a 40 % de contenido sólido (Rahman, 2012).

- El método de fase gaseosa se consigue reduciendo el cuarzo a una temperatura de 1500-2000°C en un horno de arco eléctrico. Este subproducto se obtiene de la industria del metal y la forma de las partículas son esféricas con un diámetro de 150 nm y una alta superficie específica (G. Quercia, 2010). También se puede hacer reaccionar el tetracloruro de silicio (SiCl_4) con hidrógeno u oxígeno a altas temperaturas, pero es un método más complejo ya que resulta difícil controlar el tamaño de las partículas, así como su morfología.
- El método por precipitación se realiza por medio de una solución a 55-100°C, utilizando silicato de sodio, silicato de magnesio o cenizas de cáscara de arroz como precursores, siendo este último el más utilizado por su disponibilidad y bajo valor económico. La precipitación de la sílice se logra calentando las cenizas de cáscara de arroz con HCl por un tiempo prolongado. Después se lava el producto con agua desionizada para retirar el ácido. Luego se disuelve en hidróxido de sodio y por último se añade ácido sulfúrico para llegar a un pH de 2, lo cual permite la precipitación de la sílice, que posteriormente es lavada con agua desionizada y secada a 50 °C en un horno por 48 horas (Rahman, 2012).

Este último tiene muchas ventajas, como la sencillez en su preparación, la utilización de una temperatura de reacción baja o la dispersión uniforme de los iones metálicos dopantes, así como el control de la estequiometría, que proporciona una buena homogeneidad química (Kim, 2007). Además de ser el más económico si se utiliza cáscara de arroz. La desventaja que tiene este subproducto es que resulta difícil obtener una riqueza superior al 90% y además su demanda podría aumentar mucho en los próximos años, resultando difícil abastecer esa demanda en un futuro (Rafiee, 2012). Actualmente el método más común para obtener nanosílice es vía sol-gel, debido a que se tiene bastante conocimiento de esta técnica, lo que ha permitido ir mejorándola y obtener productos más homogéneos y con tamaños más precisos, pero no resulta tan económica como el proceso por precipitación.

Por otro lado, la nanosílice son nanopartículas de SiO_2 amorfas e insolubles en el agua, que se suelen comercializar en forma líquida, mezclada con otros compuestos para facilitar su transporte y trabajabilidad. Este tipo de nanosílice se denomina sílice coloidal (Flores, 2009). Sin embargo, los últimos estudios, han demostrado que la nanosílice comercial en polvo ofrece una máxima reactividad y una pureza igual o superior a 99.9%. En cuanto a su toxicidad, las nanopartículas en polvo tienen una respuesta inflamatoria, y enfermedades pulmonares asociadas mayores que cuando se manejan en líquido (Napierska, 2010). Pero los resultados de algunos autores evidenciaron que utilizando nanosílice en polvo bien dispersada se incrementaba en mayor medida los resultados a compresión debido a su alta reactividad (G. Quercia, 2010). Esta reactividad de la nanosílice como adición depende sobre todo de su tamaño de partícula y su superficie específica (Singh, 2013) y está relacionada sobre todo con la fuerza iónica del medio, la concentración de la disolución, la temperatura y su índice de refracción. En medios de elevada fuerza iónica el tamaño obtenido es menor al real, mientras que en medios de baja fuerza iónica se obtienen valores del diámetro de partícula mayores (Llinàs, 2014). La Figura 1.16 presenta las imágenes SEM y TEM de una sílice sintetizada con la misma composición de reactivo, catalizador y solvente pero distinta temperatura 20 y 60°C (Echeverri, 2007).

Figura 1.16 Imagen SEM de sílice sintetizada a 20°C (izquierda) y 60°C (derecha) (Echeverri, 2007)

Se puede observar que a mayor temperatura se acelera el periodo de inducción y, por tanto, en la etapa de nucleación se da formación de mayor número de partículas primarias, pero de menor tamaño comparado con condiciones de menor temperatura. Por lo que el tamaño, la distribución y la superficie específica son parámetros que se modifican dependiendo no solo del método sino también del proceso de síntesis.

Autores como Tobón (Tobón, 2018) han realizado recientemente estudios sobre la influencia del tamaño de partícula y de la superficie específica de la nanosílice en polvo en los resultados de resistencia a compresión, al utilizar partículas de mayor tamaño, pero con una superficie específica elevada. Sus estudios determinaron que, el uso de partículas con una gran superficie específica no conseguía un refinamiento de la estructura porosa debido en gran parte al aglomeramiento de las mismas, ya que una alta superficie específica demanda más cantidad de agua, quedándose su actividad puzolánica limitada. Esto se traduce en una disminución de la resistencia a compresión. Por esto la utilización de nanosílice con altas superficies específicas no es suficiente para obtener buenos resultados si no va acompañada de un tamaño de partícula reducido (Mobini, 2015) (Gutsch et al. 2002).

1.3.2. Efecto de la nanosílice

La incorporación de nanosílice al cemento está siendo, en los últimos años, objeto de estudio debido a los buenos resultados obtenidos anteriormente en partículas de la misma composición de tamaño micro. La microsílice, debido al aumento de la reacción puzolánica y su reducido tamaño, consigue rellenar los huecos de la pasta de cemento, aumentando su densidad. Algunos autores consiguieron reducir la cantidad de cemento en 4 kg adicionando solo 1 kg de microsílice. Se esperan, por tanto, tres efectos fundamentales (Figura 1.17) de la nanosílice, que hagan que mejoren, tanto las características de resistencia como de durabilidad del cemento:

- Un efecto sobre la cinética de hidratación, ya que la nanosílice genera un aumento de los puntos de nucleación, debido a su elevada superficie específica, que aceleran la reacción, reduciendo el tamaño de los productos hidratados resultantes, mejorando así el relleno, y por tanto su durabilidad.

- Un efecto directo sobre las propiedades mecánicas, ya que la adición de nanosílice provoca una mayor reactividad puzolánica, que propicia la formación de más cantidad de gel C-S-H al reaccionar con el Ca^{2+} que queda libre. El aumento en la cantidad de gel C-S-H está directamente relacionado con el incremento de la resistencia a compresión.
- Un efecto relleno al modificar la estructura, composición y morfología de los productos hidratados. En dosificaciones adecuadas, se puede conseguir una mayor densidad de empaquetamiento con una menor demanda de agua. Que se traduce en una mejora de la resistencia debido a esa reducción de los poros.

Figura 1.17 Representación esquemática de los efectos de la incorporación de nanosílice al cemento

Estudios sobre la estructura, composición y morfología

La estructura formada por la pasta de cemento con adición de nanosílice depende en gran medida de una correcta dispersión de sus partículas. Cuando estas se encuentran bien dispersas forman una microestructura densa y compacta, incluso cuando se adicionan en pequeñas cantidades, con una disminución del tamaño de los cristales de etringita (Figura 1.18). Pero si las nanopartículas no se dispersan adecuadamente pueden formarse aglomeraciones que generan macroporos y una inadecuada hidratación de la pasta de cemento.

Figura 1.18 Hidratación del gel C-S-H con y sin nanosílice

Para verificar que esos cambios producidos en la microestructura, composición y morfología del gel C-S-H y los cristales de etringita repercuten en las propiedades físicas, numerosos autores han realizado estudios mediante SEM.

La mayoría (Ji, 2005) (Haruehansapong, 2014) (Yu & Spiesz, 2014) han observado en las pastas de cemento sin adición un gel C-S-H en grupos individualizados, con cristales de etringita de gran tamaño. En presencia de nanosílice, se produce una estructura mucho más homogénea, densa y compacta, especialmente en el caso de la nanosílice con un tamaño reducido de partícula (Figura 1.19). Esto se debe, por un lado, al tamaño tan reducido de las partículas de nanosílice que rellena los poros y, por otro lado, a un incremento de la actividad puzolánica con respecto a otras adiciones, como la microsílice, debido a su elevada superficie específica.

Haruehansapong (Haruehansapong, 2014), en su estudio, utilizó diferentes tamaños de partículas de nanosílice, observando una gran influencia de este parámetro en las microestructuras, ya que tamaños de partículas de 12 nm presentaban estructuras mucho más homogéneas, densas y compactas que partículas de mayor tamaño.

Figura 1.19 Imagen SEM del Gel C-S-H sin nanosílice (izquierda) y con nanosílice (derecha)

Por otro lado, la utilización de partículas de tamaño tan reducido provocó un posible recubrimiento de la superficie de las partículas de cemento, reduciendo su hidratación, además de una aglomeración de las partículas (Kong D. S., 2013), debido a su dispersión no uniforme. Por tanto resulta contraproducente utilizar tamaños inferiores a 40 nm.

Figura 1.20 Aglomeración de la nanosílice

Estudios SEM en hormigones (Seungmin, 2018) (Nili, 2015) revelaron también una mejora de la microestructura de la zona ITZ (zona de transición entre el cemento y el árido) adicionando nanosílice. Se observó una reducción de la porosidad del 40% al incorporar esta adición.

Estudios sobre la cinética de reacción

La temperatura es uno de los indicadores clave que permiten predecir el desarrollo futuro de la resistencia.

Cuando se introducen partículas de nanosílice, al ser un material puzolánico, propicia la generación de más gel C-S-H que se traduce en un incremento del punto máximo en el proceso de hidratación, así como, una disminución de la temperatura a la que ocurre.

Figura 1.21 Curva de calor de hidratación en función del tiempo (Singh, 2013)

Además, la gran superficie específica de la nanosílice y el tamaño tan reducido de estas partículas hace que se adelanten los procesos, por lo que la curva de calor de hidratación por calorimetría de conducción isotérmica (Singh, 2013) se adelanta en el tiempo.

El aumento del pico de la curva corresponde con un incremento del gel C-S-H. La temperatura es uno de los indicadores clave que permiten predecir el desarrollo futuro de la resistencia. Cuando se introducen partículas de nanosílice la temperatura del proceso de hidratación aumenta al ser un material puzolánico. Además, la gran superficie específica de la nanosílice y el tamaño tan reducido de estas partículas hace que se adelanten los procesos, por lo que la curva de calor de hidratación por calorimetría de conducción isotérmica (Singh, 2013) se adelanta. El aumento del pico de la curva se traduce también en un incremento del gel C-S-H.

Autores como Thomas (Thomas, 2009) ya demostraron en sus estudios que la cinética de reacción del cemento podía acelerarse mediante la adición de partículas de sílice a escala nanométrica. Creando un modelo donde se asume que las partículas de nanosílice no estaban limitadas solo a la superficie del grano de cemento sino también al espacio poroso gracias a su actividad puzolánica (Figura 1.22).

Figura 1.22 Generación de puntos de nucleación del gel C-S-H en presencia de nanosílice

A pesar de la gran cantidad de información práctica, los estudios realizados sobre la actividad puzolánica por reacciones químicas son muy limitados. Papadakis (Papadakis, 1999) fue uno de los primeros en proponer un esquema general simplificado que describe la actividad puzolánica en términos de reacciones químicas, pero sin una extensión de verificación experimental. Donde el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en presencia de H_2O al ser soluble, se vuelve a combinar con la nanosílice disponible, formando más gel C-S-H secundario.

Al reaccionar la nanosílice con el Ca(OH)_2 , que se forma durante la hidratación del cemento, los procesos de nucleación aumentan, produciéndose gel C-S-H adicional, que es el que produce el aumento de la densidad de sistema. Al mismo tiempo que, el Ca(OH)_2 , que prácticamente no contribuye al desarrollo de la resistencia final, desaparece (Singh, 2013) (Bu, 2018).

Por esta razón autores como Mounanga (Mounanga, 2004) toman el contenido de Ca(OH)_2 como indicador del grado de hidratación del cemento. Ya que en sus estudios comprobaron que las muestras, que observaban una baja cantidad de Ca(OH)_2 , presentaban una aceleración de los procesos de hidratación.

Estudios sobre las propiedades mecánicas

Como se ha visto, la nanosílice por ser un material puzolánico, tiene un efecto dual. Por un lado, mejora la microestructura del gel C-S-H al formar un gel C-S-H mucho más denso y compacto y, por otro lado, su reacción puzolánica propicia la formación de nuevos puntos de nucleación que forman gel C-S-H adicional. Este efecto dual es el que repercute directamente en la mejora de los resultados de resistencia a compresión (Gaitero, 2010) (Nazari, 2010) (Hou, 2013), consiguiendo grandes aumentos. Algunos investigadores (Porro A, 2005) (Shih, 2006) (Thuadaj, 2008) también informaron del incremento de resistencia a compresión conforme iba aumentando el porcentaje de adición desde el 0,2 hasta el 10%. En algunos casos la resistencia aumentó en más de un 43%. Sin embargo, existen también algunos estudios (Dolado, 2007) (Leemann, 2007) que, por el contrario, muestran una disminución de la resistencia a compresión a 28 días de casi el 20%, y sólo a edades muy avanzadas (180 días) consiguen revertir este resultado, con ganancias de aproximadamente un 12%. Es por ello que, en la mayoría de los casos, se utiliza nanosílice coloidal dispersa ya que, el uso de nanosílice en polvo, propicia una aglomeración de las partículas (Rupasinghe, 2017). Esta problemática ha hecho que la mayoría de los autores se centren en el estudio de la dispersión de las partículas y su influencia en las propiedades en fresco. Esta cuestión aún no ha sido resuelta. Y es por ello también que, hasta la fecha, hay pocos estudios sobre durabilidad. Solo algunos autores como Ji (Tao, 2005) demuestran mejoras en durabilidad, como en su estudio que obtenía resultados de permeabilidad un 45% inferiores introduciendo porcentajes de nanosílice del 3,8%. También autores como Kong (Kong D, 2012) han observado mejoras en la resistencia a penetración de cloruros mediante la adición de solo un 1% de nanosílice. Recientemente Du (Du, 2014) realizó un estudio adicionando solamente un 0,3 y un 0,9% de nanosílice observando también mejoras en permeabilidad y migración de cloruros de entre el 30 y el 45%.

1.3.3. Ventajas e inconvenientes del uso de nanosílice

En general, diferentes autores (Mounanga, 2004) (Tobón J. I., 2007) coinciden en que al incrementar la adición de nanosílice se reduce el tamaño, el grado de cristalinidad y el número de cristales de portlandita. Ya que la nanosílice tiene una alta actividad puzolánica, debido a su pureza y a su elevada superficie específica, hace que reaccione con la portlandita que se forma en la ITZ y da lugar a más gel C-S-H. Así, la cantidad de los cristales de CH decrece considerablemente y, por ende, la resistencia a edades tempranas se incrementa. Otra gran ventaja de la nanosílice es que acelera la reacción en presencia de adiciones como cenizas volantes, creando un gel C-S-H más denso y compacto, reduciéndose el tamaño de los cristales de Ca(OH)_2 y etringita.

La utilización de grandes cantidades de nanosílice incrementa el calor de hidratación de la mezcla como consecuencia del grado de finura de las nanopartículas, incrementando también, en gran medida, la demanda de agua y aditivos (Byung-Wan, 2006). Con valores por encima del 3% de sustitución ya empiezan a aparecer problemas tanto en la trabajabilidad del hormigón como en la homogenización, lo cual se traduce en un descenso de la resistencia (Li, 2006). A ello se suma un alto valor en los precios de producción.

1.3.4. Aplicaciones de la nanosílice

Las aplicaciones de la nanosílice, como se puede ver, tienen mucho potencial para producir grandes avances dentro de la nanotecnología de los materiales. Su aplicación hasta la fecha ha conseguido incrementos en resistencia, siendo esta nanoadición la más ventajosa. Existen numerosas propuestas de porcentajes óptimos de nanosílice, pero, en algunos casos, resultan contradictorias (Jo, 2007) (Stefanidou, 2012). Está claro, por tanto, que para cada nanosílice se debe obtener su porcentaje óptimo. Por lo que, en el futuro, se diseñarán nanosílices con requisitos específicos para su aplicación particular.

Hay que tener en cuenta además que el tipo de nanosílice y su dispersión influye mucho en los resultados. Aunque la nanosílice coloidal evita esta aglomeración es mucho menos efectiva que la nanosílice en polvo. En el caso de la nanosílice en polvo se requieren agentes dispersantes, aunque su eficacia sigue siendo cuestionable. Por tanto, se necesita más investigación sobre este tema. Por otro lado, es difícil determinar la cantidad óptima de nanosílice, ya que cada tipo de nanosílice (coloidal, en polvo, etc.) requiere del uso de un porcentaje distinto de adición. Además su superficie específica y tamaño de partícula repercuten también en los resultados.

Una vez se solucionen estos problemas, la nanosílice ayudará a fabricar hormigones de altas prestaciones, por medio de:

- Una reducción del consumo de cemento, y consecuentemente una mejora para el medio ambiente,
- Un incremento en la resistencia a compresión, soportando cargas mayores, lo que se traduce también en una reducción en la cantidad de material utilizado, reduciendo el costo total de la estructura,

- Además, aunque existen aún pocos estudios, los primeros resultados muestran aumentos de durabilidad, alargando su vida útil y reduciendo los costos de reparación y mantenimiento.

La adición de nanosílice al hormigón ya se ha empezado a ver en sectores como las construcciones petrolíferas, donde la cimentación de los pozos se ha realizado adicionando partículas con tamaños que van desde los 5 hasta los 50 nm, reduciendo así el tiempo de fraguado y aumentando la resistencia a compresión a largo plazo. También se ha comenzado a utilizar nanosílice en hormigones de altas prestaciones (HPC) por sus propiedades cohesivas que reducen la posibilidad de segregación (G. Quercia, 2010).

1.3.5. Bibliografía

- Beck, J. S. (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 10834-10843.
- Bu, Y. X. (2018). Effect of colloidal nanosilica on early-age compressive strength of oil well cement stone at low temperature. *Construction and Building Materials*, 690-696.
- Byung-Wan, J. O.-H. (2006). Mechanical properties of polyester polymer concrete using recycled polyethylene terephthalate. *ACI structural journal*, 219.
- Dolado, J. S. (2007). Effect of nanosilica additions on belite cement pastes held in sulfate solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 3973-3976.
- Du, H. D. (2014). Durability performances of concrete with nano-silica. *Construction and Building Materials*, 705-712.
- Echeverri, M. G. (2007). Síntesis y funcionalización de nanopartículas de sílica con morfología esférica. *Scientia et technica*.
- Flores, I. (2009). *Obtención de nanopartículas de SiO₂ y su efecto en la propiedades microestructurales, mecánicas y reológicas de los materiales cementantes*. Universidad Autónoma de Nuevo León.
- G. Quercia, H. B. (2010). Applications of nano-silica (nS) in concrete mixtures. *8th fib PhD Symposium in Kgs*, (págs. 2-4). Denmark.
- Gaitero, J. C. (2010). Small changes can make a great difference. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 1-5.
- Gaitero, J. J. (2008). Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. *Cement and concrete research*, 1112-1118.
- Haruehansapong, S. P. (2014). Effect of the particle size of nanosilica on the compressive strength and the optimum replacement content of cement mortar containing nano-SiO₂. *Construction and Building Materials*, 471-477.
- Hou, P. K. (2013). Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property. *Composites Part B: Engineering*, 440-448.
- Ji, T. (2005). Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂. *Cement and Concrete Research*, 1943-1947.
- Jo, B. W. (2007). Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. *Construction and building materials*, 1351-1355.
- Kim, D. S. (2007). The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO₂ with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, 110-118.

- Kong D, D. X. (2012). Influence of nano-silica agglomeration on microstructure and properties of the hardened cementbased materials. . *Construction and Building Materials*, 707–715.
- Kong, D. S. (2013). Influence of nano-silica agglomeration on fresh properties of cement pastes. *Construction and Building Materials*, 557-562.
- Leemann, A. W. (2007). The effect of viscosity modifying agents on mortar and concrete. *Cement and Concrete Composites*,, 341-349.
- Li, H. Z. (2006). Abrasion resistance of concrete containing nano-particles for pavement. *Wear*,, 1262-1266.
- Llinàs, M. C.-G. (2014). Nanopartículas de sílice: preparación y aplicaciones en biomedicina. *Afinidad*.
- Mobini, M. H. (2015). Mechanical properties of fiber-reinforced high-performance concrete incorporating pyrogenic nanosilica with different surface areas. *Construction and Building Materials*, 130–140.
- Mounanga, P. K.-B. (2004). Predicting Ca(OH)₂ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach. *Cement and Concrete Research*, 255-265.
- Napierska, D. T. (2010). The nanosilica hazard: another variable entity. *Particle and fibre toxicology*.
- Nazari, A. R. (2010). Microstructural, thermal, physical and mechanical behavior of the self compacting concrete containing SiO₂ nanoparticles. *Materials Science and Engineering: A*, 7663-7672.
- Nili, M. E. (2015). Investigating the effect of the cement paste and transition zone on strength development of concrete containing nanosilica and silica fume. *Materials and Design*, 174-183.
- OCDE. (s.f.). Obtenido de <http://www.oecd.org/science/nanosafety/37770473>. pdf 17/06/2013
- Okamura, H. O. (2003). Self-compacting concrete. *Journal of advanced concrete technology*, 5-15.
- Papadakis, V. (1999). Effect of fly ash on Portland cement systems: Part I. Lowcalciumfly ash. *Cement and concrete research*, 1727-1736.
- Porro A, D. J. (2005). Effects of nanosilica additions on cement pastes. En N. M. Dhir RK, *Applications of nanotechnology in concrete design* (págs. 87–95). London: Thomas Telford.
- Qisti, N. I. (2016). Optimization of process condition of nanosilica production by hydrothermal method. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (pág. 012036). IOP Publishing.
- Rafiee, E. S. (2012). Nano Silica with High Surface Area from Rice Husk as a Support for 12-Tungstophosphoric Acid: An Efficient Nano Catalyst in Some Organic Reactions. *Chinese Journal of Catalysis*, 1326-1327.
- Rahman, A. P. (2012). Synthesis of Silica Nanoparticles by SolGel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in SilicaPolymer Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 2.3.
- Rupasinghe, M. S. (2017). Investigation of strength and hydration characteristics in nano-silica incorporated cement paste. *Cement and Concrete Composites*, 17-30.
- Seungmin, L. H.-S. (2018). Pore structure refinement of cement paste incorporating nanosilica: Study with dual beam scanning electron microscopy/focused ion beam (SEM/FIB). *Materials Characterization*, 323-328.
- Shih, J. Y. (2006). Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite. *Materials Science and Engineering: A*, 266-274.

- Singh, L. K. (2013). Beneficial role of nanosilica in cement based materials – A review. *Construction and Building Materials*, 1069-1077.
- Slowing, I. I.-E. (2010). Mesoporous silica nanoparticles: structural design and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 7924-7937.
- Stöber, W. F. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloid and interface science*, 62-69.
- Stefanidou, M. P. (2012). Influence of nano-SiO₂ on the Portland cement pastes. *Composites Part B: Engineering*, 2706-271.
- Tao, J. (2005). Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂. *Cement and concrete research*, 1943–1947.
- Thomas, J. J. (2009). Influence of Nucleation Seeding on the Hydration Mechanisms of Tricalcium Silicate and Cement. *Journal of Physical Chemistry*, 4327-4334.
- Thuadaj, N. &. (2008). Synthesis and characterization of nanosilica from rice husk ash prepared by precipitation method. *J. Nat. Sci. Special Issue on Nanotechnology*, 59-65.
- Tobón, J. I. (2007). Adición de nanopartículas al cemento Portland. *Dyna*, 277-291.
- Tobón, J. I. (2018). Effect of Pyrogenic Silica and Nanosilica on Portland Cement Matrices. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 04018266.
- Yu, R., & Spiesz, P. B. (2014). Effect of nano-silica on the hydration and microstructure development of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with a low binder amount. *Construction and Building Materials*, 140-150.

1.4. Aditivos

La manera de evitar la gran demanda de agua que produce la nanosílice al adicionarla al cemento es usar aditivos. Estos aditivos se incorporan en el momento del amasado, en una cantidad no superior al 5% en masa de cemento, con el objetivo de modificar las propiedades y características de la mezcla en fresco y/o endurecida (UNE-EN 934-2:2010).

Los aditivos pueden utilizarse en estado sólido o líquido, aunque normalmente se utilizan en estado líquido porque pueden dispersarse más rápidamente y de manera más uniforme durante el amasado de la pasta, mortero u hormigón. Su efectividad depende fundamentalmente de la dosificación de la mezcla, de las adiciones, del tipo de cemento, de la temperatura de amasado y del momento de incorporación del aditivo (Aiad, 2003) (Papo A., 2004). Su función principal es la de modificar las características de la mezcla en estado fresco o endurecido (Collepari, 1984) (Hanehara, 1999). Con frecuencia además del determinado efecto beneficioso, ejerce otro u otros efectos marginales inevitables como el descenso en algunos casos de resistencia mecánica, retraso del tiempo de fraguado, etc.

Los aditivos se pueden clasificar atendiendo a su solubilidad, su interacción físico-química o su función principal (Edmeades. R. M., 1998):

- Atendiendo a su solubilidad, están los aceleradores, retardadores, inclusores de aire, superplastificantes, etc. que son solubles en agua y los aditivos insolubles son los plastificantes y los pigmentos.
- Atendiendo a su interacción físico-química, pueden ser activos: cuando el aditivo reacciona con algún componente de la pasta de cemento, como el Ca(OH)_2 y forma compuestos derivados. Dentro de este grupo están los aceleradores y los retardadores. Interactivos: La interacción se produce a nivel de superficie (adsorción), y está asociado a interfases líquido-aire y sólido-líquido. Dentro de este grupo están los plastificantes, superplastificantes e inclusores de aire. Y por último los pasivos, que son los que no cambian al pasar a la disolución. Su contribución es fundamentalmente física, como en el caso de los modificadores de viscosidad o los pigmentos.
- Atendiendo a su función principal, están los aditivos que modifican las propiedades en fresco como son los plastificantes y superplastificantes. Los aditivos que modifican las propiedades endurecidas, aceleradores de fraguado, retardadores de endurecimiento, etc. Los que modifican el contenido de aire, inclusores de aire, desaireantes, etc. Y los que mejoran la resistencia y durabilidad como los inhibidores de corrosión.

Según la European Cement Research Academy el 90% de la producción de hormigones son con aditivos orgánicos y como se ve en la Figura 1.23, de ellos, los aditivos superplastificantes y plastificantes son los más utilizados con diferencia.

Figura 1.23 Tipos de aditivos utilizados en la producción de hormigones

1.4.1. Tipos de aditivos

Aditivos aireantes

Estos aditivos son surfactantes y actúan en la interfase aire-agua de la pasta de cemento, estabilizando el aire atrapado durante el proceso de mezclado del hormigón en forma de minúsculas burbujas (Figura 1.24). Se caracterizan por poseer una cadena hidrocarbonada que contiene un grupo polar hidrofílico, normalmente un grupo derivado de ácido carboxílico o sulfónico.

Figura 1.24 Mecanismo de actuación de los aditivos aireantes

El grupo polar queda orientado hacia la fase acuosa, mientras que la cadena hidrocarbonada queda orientada hacia el interior de la burbuja de aire. En hormigones, mejoran la cohesión, incrementan la trabajabilidad, estabilizan el sistema de poros y dan una mayor resistencia a ciclos hielo-deshielo. Cuando se emplean elevadas dosificaciones, conducen a un retraso en la reacción de hidratación del C_3S mientras que se acelera la hidratación del C_3A (Arévalo, 2006).

Aditivos acelerantes

Su función principal es acelerar el fraguado del hormigón, acelerando también su endurecimiento y, por lo tanto, las resistencias mecánicas a primeras edades (Edmeades, R. M., 1998). En hormigones, se utilizan para prefabricados, para sumergir el hormigón en agua, para colocar el hormigón a bajas temperaturas ($2-4^{\circ}C$) y en trabajos de reparación. Existen dos tipos de aceleradores:

- Aceleradores del fraguado que afectan principalmente al C_3A . Sustancias alcalinas que favorecen la disolución de la sílice y alúmina e interfieren en la reacción yeso- C_3A .
- Aceleradores del fraguado y del endurecimiento que afectan principalmente a C_3S y promueven el desarrollo inicial de resistencias.

Retardantes

Estos aditivos alargan el período de inducción de la reacción de hidratación del cemento y, por lo tanto, alargan los tiempos de fraguado. Se emplean generalmente para transportar a una gran distancia grandes volúmenes de hormigón, cuando las condiciones de colocación son lentas o no se quieren crear discontinuidades y sobretodo, en ambientes cálidos, donde el fraguado del hormigón es acortado por la elevada temperatura.

Estos aditivos se adsorben sobre la superficie de los granos de cemento anhidros, impidiendo su hidratación. Además, forman una película insoluble de sales de calcio sobre los productos de reacción, disminuyendo la velocidad de crecimiento de los núcleos de hidróxido cálcico y retrasando la hidratación del cemento. Sin embargo, al alargar la duración del estado plástico, se suele producir un incremento de la retracción plástica y, por tanto, una disminución de la resistencia a flexión a edades tempranas (Arévalo, 2006).

Plastificantes

Conocidos también como reductores de agua, los plastificantes proporcionan una reducción de la cantidad de agua de al menos un 5%, siendo posible, de esta forma, hacer hormigones con menor cantidad de agua y la misma consistencia.

Existen dos funciones principales de estos aditivos:

- reducir la relación agua/cemento de la mezcla manteniendo la misma trabajabilidad,
- mejorar la trabajabilidad para una relación agua/cemento determinada.

Estos aditivos son surfactantes hidrofílicos, por lo que la cadena orgánica es adsorbida sobre las partículas de cemento mientras el grupo polar queda orientado hacia la disolución, confiriendo a los granos de cemento una carga negativa. Esto origina la repulsión entre las diferentes partículas de cemento y, por lo tanto, su defloculación y dispersión (Figura 1.25).

Figura 1.25 Mecanismo de actuación de los aditivos plastificantes

Al reducir el contenido de agua, utilizando este aditivo, se consigue además una baja segregación, una buena fluidez, un incremento de resistencia y una disminución de la permeabilidad. Los aditivos plastificantes más utilizados son el lignosulfonato y el ácido hidrocarboxílico.

Los lignosulfonatos son subproductos que se obtienen de la extracción de la celulosa de la madera en la fabricación de papel y suelen contener cantidades variables de azúcares en su mezcla. La capacidad de reducción de agua de estos aditivos es mayor cuanto mayor es el peso molecular y menor el contenido de carbohidratos. Su dosificación suele ser de 0,05-0,1% peso de cemento y consiguen reducciones de hasta el 10% de agua. Como efecto secundario suelen tener un efecto aireante y un incremento en la retracción del cemento.

Los ácidos hidrocarboxílicos constituyen otro grupo importante de reductores de agua. Aunque presentan un peso molecular más bajo que los lignosulfonatos, estos ácidos son tensioactivos y, cuanto mayor es la longitud de cadena, mayor es su acción plastificante. A bajas concentraciones, las sales heptonato sódico y gluconato sódico se comportan como aditivos reductores normales, aunque a mayores dosificaciones inducen un retraso de las reacciones de hidratación.

También se puede combinar el lignosulfonato con cloruro cálcico o nitrito sódico para reducir el contenido de agua, con la aceleración de la hidratación del cemento, lo que se manifiesta en un incremento de las resistencias mecánicas. Estos aditivos se utilizan para hormigonar en climas muy fríos o en prefabricados donde es necesario recuperar los moldes.

Superplastificantes

Los aditivos reductores de agua de alto rango o superplastificantes, son polímeros de elevado peso molecular y solubles en agua (Rachamandran V. S., 1983). Consiguen reducciones en la cantidad de agua del 12% al 40% (Edmeades. R. M., 1998). Estos aditivos, además de permitir una importante reducción de la relación agua/cemento, pueden también mejorar las propiedades reológicas del hormigón. Por tanto, existen dos funciones principales de estos aditivos:

- aumentar significativamente la trabajabilidad para una relación agua/cemento determinada,
- reducir considerablemente la relación agua/cemento para una trabajabilidad determinada,
- obtener simultáneamente ambos efectos.

Esto se traduce en una mejora en las propiedades microestructurales al crear una matriz más compacta y menos porosa consiguiendo así, un incremento de la resistencia y las propiedades durables. Por otro lado, se ha conseguido una gran mejora de las propiedades reológicas, incrementando la fluidez y puesta en obra del hormigón. Se consigue así una mayor trabajabilidad y, por lo tanto, menor presión de bombeo del hormigón y del ruido asociado, mejora del transporte, incluso a largas distancias o con temperaturas elevadas, así como la posibilidad de mejorar la puesta en obra en zonas de difícil acceso, mejor recubrimiento de armaduras, etc. (Arévalo, 2006).

1.4.2. Tipos de aditivos superplastificantes

Los aditivos superplastificantes se clasifican principalmente en cuatro categorías: derivados de melamina, derivados de naftaleno, lignosulfonatos modificados y polímeros sintéticos.

Derivados de Lignosulfonatos

En los años 40 se desarrolló la primera generación de superplastificantes para el mundo del hormigón a base de lignosulfonatos modificados. Su mejora con respecto a la generación anterior es la eliminación de las impurezas (carbohidratos) y la selección de aquellas fracciones de mayor peso molecular.

Derivados de melamina y naftaleno

Estos superplastificantes se caracterizan por tener el mismo grupo funcional, el grupo sulfonato como se puede ver en la Figura 1.26. Se desarrollaron a partir de los años 60 y se sintetizan a partir de la sulfonación de melamina y naftaleno respectivamente. Ambos son productos sintéticos diseñados para un uso específico, por tanto, sus características vienen determinadas por las condiciones del proceso de fabricación. Su rango de reducción de contenido de agua mejoró con respecto al lignosulfonato consiguiendo reducciones de hasta un 20% (Alonso M. , 2011).

Figura 1.26 Formulación química de los superplastificantes derivados de naftaleno (izquierda) y melamina (derecha)

Tanto las moléculas de los superplastificantes derivados de melamina y naftaleno como los lignosulfonatos modificados se adsorben sobre las partículas de cemento debido a la carga positiva superficial de las partículas de cemento (Collepari, 1984). Las moléculas del superplastificante se adsorben sobre las partículas de cemento confiriéndoles una carga negativa neta, responsable de la generación de una fuerza repulsiva de tipo electrostático que impide la formación de flóculos, obteniéndose una dispersión de partículas de cemento en la solución acuosa, liberando el agua contenida en los flóculos (Fryda, 2000). El esquema de actuación de estos aditivos se observa en la Figura 1.27.

Figura 1.27 Repulsión electrostática producida por los aditivos superplastificantes basados en derivados de melamina, naftaleno y lignosulfonatos

Sin embargo, el efecto de repulsión electrostática disminuye progresivamente al depositarse sucesivas capas de productos de hidratación en la superficie del grano de cemento, lo que conlleva a una pérdida de la fluidez y la trabajabilidad.

Policarboxilatos

A principios de la década de los 90 se desarrolló una nueva generación de aditivos superplastificantes basados en polímeros sintéticos (Figura 1.28). Estos aditivos se caracterizan por presentar una estructura tipo “peine” con una cadena hidrocarbonada lineal principal y cadenas laterales constituidas por grupos carboxilato y grupos éteres (Perche, 2004) (Alonso M. M., 2013).

Figura 1.28 Formulación química de los superplastificantes policarboxilatos

Estos nuevos aditivos siguen teniendo repulsión electrostática debido a la adsorción de los grupos carboxilos. Sin embargo, su efecto dispersante se debe fundamentalmente a las largas cadenas laterales que crecen más allá de los productos de hidratación de la superficie, proporcionando una mayor dispersión (Yamada, 2000). Estas cadenas son las responsables del efecto esférico (Uchikawa, 1995) que inducen los mayores descensos de demanda de agua, con reducciones de casi el 40% (Edmeades. R. M., 1998), logrando así un incremento de la fluidez.

Figura 1.29 Repulsión esférica producida por los aditivos superplastificantes de tipo policarboxilato

En los últimos años se ha llegado a un control total sobre la formulación de los policarboxilatos empleados en el hormigón (Alonso M. P., 2013) (Alonso M. , 2011), sintetizando las moléculas de forma muy específica, modificando la cadena central o columna vertebral, generando un determinado número de cadenas laterales en la molécula, o bien determinada longitud de éstas (Alonso M. P., 2007) (Hamada, 2000).

1.4.3. Factores asociados a los aditivos

Adsorción y límite de saturación

Cuando se adiciona un aditivo, la fluidez del hormigón aumenta con la dosificación de aditivo, esto es así siempre que el aditivo continúe adsorbiéndose en la superficie de las partículas. Dependiendo del aditivo, se puede necesitar más o menos cantidad para alcanzar el equilibrio, quedando en algunos casos, parte del aditivo sin adsorber en la solución (Flatt, 2001). Generalmente, el grado de adsorción de los aditivos se calcula a partir de la cantidad de aditivo que permanece en la fase acuosa tras entrar en contacto con el cemento. Pero en realidad, no todo el aditivo considerado como adsorbido es eficaz en la dispersión de las partículas ya que puede precipitarse o intercalarse, aumentando aparentemente la adsorción. La cantidad de aditivo viene por tanto determinada por su afinidad con la superficie del cemento. Si un aditivo tiene baja afinidad se necesitará una gran cantidad del mismo, ya que gran parte quedará en la suspensión.

El aditivo realmente adsorbido es el que ejerce realmente el efecto fluidificante. Este efecto fluidificante aumenta con la dosis hasta que la superficie de todas las partículas sólidas se recubre, aproximándose a un nivel máximo denominado límite de saturación. Esto ha llevado a muchos autores a definir, por un lado, la llamada dosis de saturación, por encima de la cual una cantidad adicional de aditivo no afecta prácticamente ya a la fluidez de la mezcla. Y, por otro lado, la dosificación crítica por encima de la cual se observa un efecto de segregación en la mezcla (Puertas F. S., 2005). Ambos valores son

muy dependientes de factores como la relación a/c, el tipo de cemento o la estructura química del polímero.

En el caso de la mezcla de cemento con nanosílice, como se ha visto en el anterior apartado se propicia la formación de nuevos núcleos de reacción (Sonebi, 2015), por consiguiente, si se crea más superficie, al menos una parte de los polímeros no absorbidos se moverán sobre la superficie recién creada, incluso si la superficie original no está completamente cubierta por lo que el límite de saturación del aditivo será mayor siempre en estas mezclas adicionadas.

Por último, para el cálculo de la adsorción y del límite de saturación normalmente se habla en términos de isothermas de adsorción mediante la creación de curvas que representan la cantidad de polímero adsorbido con respecto a la cantidad restante en solución. Se observa un primer tramo lineal donde la cantidad adsorbida de aditivo es proporcional a la dosis hasta llegar a una meseta que equivale al límite de saturación. Algunos aditivos continúan adsorbiéndose a medida que se aumenta la dosis sin llegar a la meseta, sin embargo, con altas cantidades de aditivo se produce la segregación de la mezcla por lo que se considera ese su punto de saturación.

Parámetros que modifican la adsorción

El peso molecular es uno de los parámetros que más influyen en la adsorción de los superplastificantes de primera generación (lignosulfonatos, naftalenos y derivados de melamina) ya que su estructura y formulación tiene poca variabilidad. Numerosos estudios han encontrado que, a mayor peso molecular del aditivo, mayor potencial zeta negativo y, por tanto, mayor efecto dispersante (Magarotto R., 2003).

El peso molecular de los policarboxilatos también tiene una influencia destacada en el comportamiento de los aditivos, de modo que cuanto mayor es el peso molecular, mayor es la adsorción y mayor la fluidez que inducen. Además, en estos aditivos es posible modificar su estructura: variando la longitud de cadena principal, la longitud y el número de cadenas laterales o la densidad de las mismas, se consiguen crear una gran variedad de aditivos. Los últimos estudios han comprobado que, cuanto más corta es la cadena principal y más largas y numerosas son las cadenas laterales de éteres, mayor y más duradera es la fluidez inducida por el aditivo. Además, cuanto menor es la densidad de las cadenas laterales, mayor es el incremento de la fluidez que el aditivo origina sobre las pastas de cemento. En el caso de las cadenas laterales de poliéteres cortas, el efecto fluidificante inducido no depende de la densidad de dichas cadenas.

Además, la adsorción de estos aditivos policarboxilatos sobre los granos de cemento se produce a través de los grupos carboxilatos, por lo que, cuanto mayor es la relación entre el contenido de grupos carboxilatos y grupos éteres, mayor es la adsorción. Por lo tanto, cuanto más larga sea la cadena principal mayor absorción se producirá (Ferrari, G. et al. 2000). Por otro lado, cuanto más largas o densas sean las cadenas laterales de poliéteres, responsables del efecto estérico, mayor dispersión se obtendrá en la mezcla (Ohta, A. et al. 1997).

1.4.4. Factores asociados al cemento

Finura

La distribución del tamaño de partícula y su superficie específica son parámetros complementarios que dan información sobre la finura del cemento, ambos se suelen combinar para obtener información sobre la morfología y estado de aglomeración de las partículas (Alonso M. M., 2009). Ya que la aglomeración de las partículas influye directamente en su reología y, por tanto, en su fluidez. Por tanto, cuanto mayor es la finura de un cemento, mayor es la cantidad de aditivo necesaria para llegar a una fluidez determinada (Palacios M. K.-K., 2015) (Palacios M. P., 2009).

Cuando se incorpora nanosílice al cemento se presentan importantes disminuciones de la fluidez debido al incremento de las aglomeraciones. Por lo que el efecto del superplastificante es más acusado en este caso (Houst, 2002).

Composición química

Numerosos estudios (Plank, 2006) han determinado que un alto contenido de C_3A en el cemento requería un gran contenido de superplastificante para alcanzar una determinada fluidez (Alonso M. P., 2015). El C_3A por tanto es la fase del clinker que presenta mayor afinidad por los aditivos, influyendo, de manera evidente, en las propiedades reológicas de las pastas. Otro parámetro muy importante es el contenido en iones sulfato, ya que contribuyen a la formación de etringita por encima de la formación órgano-mineral. Este fenómeno no es del todo deseable ya que los iones sulfato compiten también por el aditivo por lo que su efectividad puede reducirse (Jolicoeur, 1998).

Además, la forma en que se encuentra este sulfato cálcico (yeso, hemihidrato o anhidrita) también influye en la solubilidad de los iones calcio y sulfato y, por tanto, su disponibilidad en los procesos de hidratación (Moulin, 2003). Según Basile (Basile, 1987) un cemento que contiene sulfato cálcico en forma de yeso, presenta mayores reducciones de agua, para una misma dosificación de aditivo basado en naftaleno, que si estuviera en forma de hemihidrato. Ya que, en presencia de yeso, los aditivos y los sulfatos compiten por la fase C_3A , siendo más favorable la reacción con los sulfatos y formándose preferiblemente etringita. De esta forma, queda más aditivo disponible en la fase acuosa para ejercer un efecto fluidificante en las pastas. Otros autores indican que los aditivos basados en policarboxilato se adsorben preferiblemente sobre la fase C_3A , sin embargo, dicha adsorción disminuye en presencia de yeso (Yoshioka, 2002) (Puertas F. S.-R., 2001).

Cuando se incorporan adiciones, se produce una disminución muy significativa del esfuerzo umbral, ya a dosificaciones del 0,1%, llegando incluso a producir segregaciones en las pastas. Resultados similares se han referido en trabajos previos (Puertas F. A., 2005). Esto parece indicar que la nanosílice adsorbe parte del aditivo, produciéndose una repulsión tanto entre las partículas de nanosílice, como entre los granos de cemento.

1.4.5. Efecto de los aditivos sobre el cemento

La utilización de aditivos superplastificantes, no sólo produce cambios en la fluidez de la mezcla, sino que también puede provocar alteraciones en los procesos de hidratación. Numerosos estudios se han llevado a cabo para determinar el efecto sobre los procesos reactivos y la microestructura formada por los productos de hidratación de las pastas de cemento con aditivos superplastificantes.

Efecto sobre los procesos reactivos

Algunas publicaciones (Masood I., 1994) (Mollah, 2000) han demostrado que al adicionar aditivos superplastificantes de primera generación se produce un retraso de la hidratación del cemento, atribuyendo este fenómeno al hecho de que las moléculas de aditivo adsorbidas en el cemento obstaculizan el contacto del mismo con el agua. Se produce un gran aumento del proceso de inducción al dificultar la difusión del Ca^{2+} hacia la fase acuosa. En el caso de los aditivos policarboxilatos de segunda generación, se observa que los grupos carboxilatos tienen la capacidad de formar grupos complejos con el Ca^{2+} , como consecuencia se produce un retraso mayor de la hidratación. Los aditivos policarboxilatos, que presentan una mayor cantidad de grupos carboxilatos, son lo que presentan mayor cantidad de aditivo adsorbido. Esto se atribuye a cambios en la nucleación que favorecen la adsorción (Uchikawa, 1995) (Puertas F. V., 2001). Este efecto de la dosificación no parece sin embargo tan marcado cuando se trata de aditivos con largas cadenas laterales de poliéteres (Hamada, 2000).

Por otro lado, cuanto mayor es el peso molecular de los aditivos, mayor es el retraso en la hidratación y más largo el periodo de inducción (Basile, 1987). Con respecto a aditivos de tipo policarboxilato su influencia no es tan clara (Winnefeld, 2006).

Efecto sobre la morfología y estructura de los productos de reacción

La utilización de aditivos de tipo policarboxilato modifica ligeramente el grado de polimerización del gel C-S-H, modificando su estructura (Roncero, 2001) (Puertas F. S., 2005). Sin embargo, los cambios más evidentes son en la morfología de los cristales de etringita.

En los aditivos superplastificantes de primera generación, los grupos sulfónicos entran en competición por la adsorción sobre las partículas de C3A con los iones sulfatos presentes en el cemento, esto hace que se modifique la velocidad de formación de los cristales de etringita. Algunos investigadores afirman que se aceleran los procesos de formación de etringita, aunque se retrasa su conversión a monosulfoaluminato hidratado (Rachamandran V. S., 1983). Sin embargo, otros autores (Massazza, 1993) defienden que se produce un retraso en la formación de etringita.

A su vez, aparecen cambios evidentes en la morfología de los cristales de etringita, que en presencia de aditivos suele ser de tipo más fino en forma de microcristales, en contraposición con las agujas de gran tamaño que se forman en ausencia de aditivos y forman una capa sobre las partículas de cemento anhidro que dificultan su hidratación.

En el caso de los policarboxilatos de segunda generación, autores como Pourchet (Pourchet, 2006) observaron una reducción de la velocidad de precipitación de la

etringita, formándose cristales de menos tamaño que en ausencia de aditivo. Otros autores en sus estudios no apreciaron una reducción significativa de los mismos. Por lo que los resultados son muy dispares.

Efecto en las propiedades mecánicas y durables

Uno de los aspectos más importantes y que influyen más sobre las propiedades del hormigón endurecido es la relación a/c (Brooks, 2000). En presencia de aditivo se puede reducir esta relación sin disminuir su trabajabilidad, que se traduce en mayores resistencias a compresión. Si no se modifica la relación a/c, el aditivo solo tendrá un efecto fluidificante, por lo que la hidratación será más eficaz y, por tanto, la estructura más homogénea, pero no se traducirá en un gran aumento de resistencia a compresión (Sahmaran, 2006). (Magarotto R., 2003). Además de reducir la relación a/c, en presencia de aditivos, se consigue una reducción de la porosidad, creando una microestructura más compacta, con menores diámetros de poro, que también repercutirán en aumentos de resistencia a compresión (Legrand C., 1994).

La presencia de aditivos mejora también las propiedades durables de las pastas y morteros de cemento, como consecuencia de la inclusión de aire por parte de los aditivos. Existen numerosos estudios, donde se demuestra que, al adicionar aditivos, se incrementa la resistencia de los ciclos de hielo-deshielo (Mukherjee, 1982).

1.4.6. Bibliografía

- Aiad, I. (2003). Influence of time addition of superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 1229-1234.
- Alonso, M. (2011). *Comportamiento y compatibilidad de cementos y aditivos superplastificantes basados en policarboxilatos. Efecto de la naturaleza de los cementos y estructura de los aditivos*. Madrid: Tesis Doctoral.
- Alonso, M. M. (2009). Polycarboxylate and Polyether admixture compatibility with different cement compositions. *Ninth ACI International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete*, (págs. 47-65). Sevilla.
- Alonso, M. M. (2013). Effect of Polycarboxylate–Ether Admixtures on Calcium Aluminate Cement Pastes. Part 2: Hydration Studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 17330-17340.
- Alonso, M. P. (2007). Effect of polycarboxylate admixture structure on cement paste rheology. *Materiales de Construcción*, 65-81.
- Alonso, M. P. (2013). Effect of Polycarboxylate–Ether Admixtures on Calcium Aluminate Cement Pastes. Part 1: Compatibility Studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 17323-17329.
- Alonso, M. P. (2015). Adsorption of PCE and PNS superplasticisers on cubic and orthorhombic C3A. Effect of sulfate. *Construction and Building Materials*, 324-332.
- Arévalo, M. P. (2006). *Empleo de aditivos orgánicos en la mejora de las propiedades de cementos y morteros de escoria activada alcalinamente*. Madrid: Tesis doctoral.
- Basile, F. B. (1987). Effect of the gypsum state in industrial cements on the action of superplasticizers. *Cement and concrete Research*, 715-722.

- Brooks, J. M. (2000). Effect of admixtures on the setting times of high-strength concrete. *Cement and Concrete Composites*, 293-301.
- Colleparidi, M. M. (1984). Influence of gluconate, lignosulfonate or glucose on the C3A-hydration in the presence of gypsum with or without lime. *Cement and concrete Research*, 105-112.
- Edmeades. R. M., H. P. (1998). Cement Admixtures. En P. C. Hewkett, *Chemistry of cement and concrete* (págs. 837-901). Lea's.
- Flatt, R. J. (2001). A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, 1169-1176.
- Fryda, H. V. (2000). Interaction of superplasticizers with calcium aluminate cements. *Special Publication*, 91-100.
- Gettu, R. A. (2000). El uso de aditivos reductores de la retracción y sus implicaciones. *El Hormigón en las Infraestructuras de Transporte. Cemento- Hormigón*, 755-769.
- Hamada, D. S. (2000). Development of new superplasticizers and its application to self-compacting concrete. *VI CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, (págs. 269-290). Francia.
- Hanehara, S. Y. (1999). Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology. *Cement and Concrete Research*, 1159-1165.
- Houst, Y. B. (2002). Some basic aspects of the interaction between cement and superplasticizers. *Innovations and developments in Concrete Materials and Construction*, 225-234.
- Jolicoeur, C. S. (1998). Chemical admixture-cement interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts. *Cement and Concrete Composites*, 87-101.
- Legrand C., W. (1994). Influence of superplastizicer dosage on the quantity of hydrates needed to obtain a given strength for very young concrete. *Materiales de Construcción*, 135-137.
- Magarotto R., T. I. (2003). Influence of the molecular weight of polycarboxilate ether superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes, mortar and concrete. *XI ICCG*, (págs. 514-526). Durban.
- Marchon, D. M. (2016). Adsorption of chemical admixtures. En *Science and Technology of Concrete Admixtures* (págs. 219-256).
- Masood I., A. S. (1994). Effect of various superplasticizer on rheological properties of cement paste and mortars. *Cement and Concrete Research*, 290-302.
- Massazza, F. (1993). Pozzolanic cements. *Cement and Concrete composites*, 185-214.
- Mollah, M. Y. (2000). A review of cement-superplasticizer interactions and their models. *Advances in Cement Research*, 153-161.
- Moulin, E. B. (2003). Effect of sperplasticizer type on the fluidity retention of Pórtland cement mortars as a function of the C3A level and the nature of added calcium sulfates. Durability of mortars made with álcali activated slag. *Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement*, (págs. 550-558). Durban.
- Mukherjee, P. K. (1982). Development of high-strength concrete incorporating a large percentage of fly ash and superplasticizers. *Cement, Concrete and Aggregates*, 81-86.
- Palacios, M. K.-K. (2015). Laser diffraction and gas adsorption techniques. En *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials* (págs. 445-484).

- Palacios, M. P. (2009). Compatibility of PCs superplasticizers with slag-blended cements. *Ninth ACI International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures*, (págs. 97-112). Sevilla.
- Papo A., P. L. (2004). Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 2097-2101.
- Perche, F. (2004). *Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments*. Tesis Doctoral.
- Plank, J. D. (2006). Intercalation of Polycarboxylate superplasticizers into C3A hydrate phases. (págs. 201-214). Sorrento: 8th CANMET/ACI Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete.
- Pourchet, S. C. (2006). Influence of three types of superplasticizers on tricalciumaluminate hydration in presence of gypsum. *8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete*, (págs. 151-158).
- Puertas, F. A. (2005). Influencia de aditivos basados en policarboxilatos sobre el fraguado y el comportamiento reológico de pastas de cemento Portland. *Materiales de Construcción*, 61-73.
- Puertas, F. S. (2005). Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes. *Advances in Cement Research*, 77-89.
- Puertas, F. S.-R. (2001). Polycarboxylate superplasticizer admixtures. Effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes. *Advances in Cement Research*, 53-61.
- Puertas, F. V. (2001). Hidratación inicial del cemento. Efecto de aditivos superplastificantes. *Materiales de Construcción*, 53-61.
- Rachamandran V. S. (1983). Adsorption and Hydration of Tricalcium Aluminate-Water and Tricalcium Aluminate-Gypsum-Water Systems in the presence of Superplasticizers. *Journal Proceedings*, 235-241.
- Roncero, J. G. (2001). Influencia de los superfluidificantes y aditivos reductores de la retracción en el comportamiento diferido del hormigón estructural. *V Simposium AFNA. Aditivos, adiciones y tratamientos especiales para hormigón y mortero*.
- Sahmaran, M. C. (2006). The effect of chemical admixtures and mineral additives on the properties of self-compacting mortars. *Cement and Concrete Composites*, 432-440.
- Sonebi, M. G.-T. (2015). Effect of nanosilica addition on the fresh properties and shrinkage of mortars with fly ash and superplasticizer. *Construction and Building Materials*, 269-276.
- Uchikawa, H. S. (1995). Influence of kind and added timing organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste". *Cement and Concrete Research*, 53-364.
- UNE-EN 934-2:2010. (s.f.). *Aditivos para hormigones, morteros y pastas. Parte 2: Aditivos para hormigones. Definiciones, requisitos, conformidad, marcado y etiquetado*.
- Winnefeld, F. B. (2006). Polymer structure/concrete property relations of HRWRA. *Eighth CANMET/ACI Internacional Conference on Recent Advances in Concrete Technology*, (págs. 159-177).
- Yamada, K. T. (2000). Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, 197-207.
- Yoshioka, K. T. (2002). Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals. *Cement and Concrete Research*, 1507-1513.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

El principal objetivo de esta tesis es la optimización en la incorporación de nanosílice al cemento, ya que, aunque ya se han realizado numerosos estudios sobre la incorporación de nanosílice, sus resultados son muy dispares. Para alcanzar este objetivo general, se han planteado una serie de objetivos específicos:

1. Estudio del efecto que tiene la incorporación de nanosílice y microsílice al cemento, analizando su interacción con un aditivo superplastificante, así como su influencia en la microestructura resultante. Se consideran los cambios que estas dos adiciones, en combinación con el aditivo, tienen en las propiedades mecánicas del mortero.
2. Estudio del efecto de la incorporación de nanosílices, de distinta naturaleza y superficie específica, al cemento. Se ajusta la proporción de aditivo superplastificante para optimizar el comportamiento del cemento hidratado. Se relacionan los resultados obtenidos en pastas con el comportamiento mecánico de los morteros con las mismas dosificaciones.
3. Estudio de caracterización de la estructura del gel C-S-H formado por nanosílices con diferente naturaleza y superficie específica, así como el efecto de la temperatura en la reacción de hidratación, de acuerdo con la formación de geles con estructura tipo tobermorita o jenita según su polimerización y la relación Ca/Si.
4. Estudio de adsorción y reología de diferentes aditivos superplastificantes y cementos en los que se ha incorporado nanosílice de diferentes formas: en suspensión, en polvo y deposición sobre el cemento. Así como la influencia de la naturaleza y superficie específica de la nanosílice en dichos aspectos.
5. Estudio de la cinética de hidratación del cemento con distintas nanosílices incorporadas en suspensión, en polvo y deposición, así como la influencia de adicionar un aditivo superplastificante.

Y es por ello que, la presente tesis, consta de cinco capítulos experimentales (5, 6, 7, 8 y 9) correspondientes a los cinco objetivos descritos con un apartado para referencias bibliográficas propio.

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES

3.1. Introducción

En este capítulo se muestran las técnicas experimentales utilizadas para el estudio de las pastas de cemento y del gel C-S-H formado. Las técnicas experimentales empleadas fueron:

- Difracción de rayos X (DRX),
- Superficie específica (BET),
- Espectrometría de difracción por rayos láser
- Espectroscopia de infrarrojos (FTIR),
- Resonancia magnética nuclear (^{29}Si RMN),
- Análisis termogravimétrico (TG) y análisis térmico diferencial (dTG),
- Calorimetría de conducción isotérmica,
- Porosimetría por intrusión de mercurio (PIM),
- Viscosímetro rotacional,
- Analizador de carbono orgánico total (TOC),
- Microscopía electrónica de barrido (SEM) análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX)
- Resistencia a compresión,

Varias técnicas han sido utilizadas para principios diferentes, por lo que los parámetros particulares de cada caso se han descrito en el capítulo correspondiente.

3.2. DRX

La difracción de rayos X es una técnica de medida de carácter no destructiva muy adecuada para la identificación de compuestos cristalinos o semicristalinos, ya que cada fase cristalina presenta un difractograma único característico de su estructura y composición. Para ello se hace incidir un haz de rayos X monocromático, de longitud de onda λ , sobre la superficie de la muestra, registrando la radiación reflejada que puede describirse a partir de la Ley de Bragg (Piraquive, 2018) en Figura 3.1.

Figura 3.1 Difracción de rayos X de un compuesto cristalino por la Ley de Bragg

Se obtiene de este modo un difractograma, que relaciona la longitud de onda del haz incidente de rayos X y la distancia interatómica, con el ángulo de incidencia del haz, siguiendo la Ecuación 3.1.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{Ecuación 3.1}$$

donde

n : número entero que llaman orden de la reflexión

λ : longitud de onda

d : distancia entre los planos de la red cristalina

θ : ángulo de incidencia

Los elementos comunes en cualquier equipo de DRX son: una fuente capaz de emitir radiación X, un sistema de enfoque, filtración, etc. de la radiación para poder facilitar la interpretación de las señales de la muestra, un portamuestras que mantenga una posición conocida de la muestra y permita su movimiento si lo requiere y un detector que recoja la información de los haces reflejados. En nuestro caso se utilizó esta técnica para la caracterización del cemento anhidro normal y con tratamiento de deposición. El difractómetro utilizado fue un PANalytical X'Pert PRO MPD, con un monocromador primario del tipo Johansson con un cristal de Ge (111), que proporcionaba una radiación estrictamente monocromática $K\alpha$ de cobre y un detector X'Celerator RTMS (Real Time Multiple Strip) constituido por 128 detectores de Si colocados en línea. Las medidas se realizaron de 20 a 70° (2θ).

3.3. BET

La superficie específica se calculó por el método multipunto de Brunauer, Emmett y Teller (Brunauer, 1938). Este método se basa en la adsorción física de un gas, donde las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie por medio de fuerzas Van der Waals a temperaturas próximas a la de condensación de éstas. El equipo utilizado fue un Micrometrics Asap 2020 con una corriente de gas nitrógeno N_2 . La desgasificación de las muestras se realizó en el mismo equipo, en corriente de gas y a la temperatura que se solicite por el usuario.

3.4. Espectrometría de difracción por rayos láser

Se trata de una técnica empleada usualmente para el estudio de la distribución granulométrica de un material dado (Frías, 1988). Su fundamento es hacer pasar un rayo láser monocromático a través de una muestra pulverizada, normalmente en suspensión, de modo que la luz se difracte y produzca una figura de difracción de simetría radial en el plano focal de la lente. La figura obtenida se basará en una superposición de imágenes siguiendo la Ley de Airy, una por cada diámetro de partícula. Mediante un tratamiento de los resultados se obtiene la distribución granulométrica.

Se utilizó un analizador Mastersizer S. Malvern. Las muestras se analizaron suspendidas en alcohol isopropílico y facilitando la dispersión en baño de ultrasonidos para eliminar las fuerzas de Van der Waals.

3.5. FTIR

El FTIR proporciona información sobre las vibraciones de los enlaces químicos del material (Faraldos & Goberna, 2011). Cada material presenta moléculas que son capaces de rotar y vibrar a distintas frecuencias. Las frecuencias resonantes son determinadas por los modos normales y pueden estar relacionadas en una primera aproximación con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado. Cuando las moléculas son más complejas, cada grupo funcional tiene un conjunto de grupos de frecuencia que corresponden también a los modos normales para el grupo y se suelen acoplar o solapar.

Para que se produzca la absorción de la radiación IR por la molécula es necesario que la frecuencia natural de vibración de la molécula sea igual a la frecuencia de la radiación incidente. Por tanto, cuando la muestra es atravesada por la luz infrarroja, si la frecuencia de excitación de un enlace (o grupo de enlaces) coincide con alguna de las frecuencias incluidas en las ondas componentes del rayo, se produce absorción. Así pues, para que una vibración de una molécula aparezca en el espectro infrarrojo, debe someterse a un cambio en su momento dipolar durante la vibración. La intensidad de la señal estará marcada por el momento dipolar de las vibraciones de estiramiento. Estas señales serán más intensas cuanto más grande sea su momento dipolar. Si el momento dipolar es más pequeño se observará una señal más débil. Por otro lado, el ancho de la señal está relacionado con el número de enlaces. Por ejemplo, el grupo O-H suele formar muchos enlaces abarcando varios números de onda por lo que la señal será muy ancha.

Mediante la transformada de Fourier pueden determinarse las longitudes de onda, trazando un espectro de transmitancia o absorbancia, para las cuales la muestra absorbe el infrarrojo. Determinando así los enlaces que están presentes en el material. Las medidas se realizaron con espectros en reflexión total atenuada (ATR) mediante un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo Spectrum 100 con Universal ATR y microscopio Spectrum Spot Light 200, con una resolución de 4cm^{-1} y un promedio de 200 exploraciones repetitivas en el intervalo de frecuencias de $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$. Para la realización de las medidas se prepararon pastillas empleando aproximadamente 5 mg de muestra en 250 mg de KBr. En nuestro caso, esta técnica se utilizó para analizar los geles C-S-H que presentaban un espectro con señales solapadas por lo que, para poder cuantificar cada señal, se tuvieron que deconvolucionar las señales empleando el software Origin 8.5.

3.6. RMN ^{29}Si

La RMN ^{29}Si es un ensayo físico no destructivo. El ensayo estudia el comportamiento de los núcleos atómicos al someterlos a un campo magnético. Los núcleos absorben la radiación electromagnética y quedan sometidos a un estado de resonancia. La frecuencia resonante a la que se produce esa absorción varía en función del entorno del núcleo, permitiéndonos identificar la estructura molecular del material analizado (Slichter, 1963).

Para que un núcleo sea activo en RMN deber tener un espín nuclear distinto de cero ($I \neq 0$), como por ejemplo para nuestro caso el núcleo de ^{29}Si con $I=1/2$. Para este núcleo pueden darse dos posibles estados de momento magnético $+1/2$ y $-1/2$, también llamados α y β . En ausencia de campo magnético ambos estados se encuentran degenerados y los espines nucleares se orientan al azar, al existir la misma población de núcleos en el estado α y en el β .

Pero cuando esta misma muestra se introduce bajo un campo magnético (B_0), los estados nucleares α y β dejan de estar degenerados. Los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, denominado estado de espín α . Mientras que el estado de espín β se orienta en dirección opuesta al campo magnético. La diferencia de energía (ΔE) entre los dos estados de espín α y β dependerá de la fuerza del campo magnético aplicado B_0 . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor será la diferencia entre los dos estados de espín. Además, es posible alterar a voluntad las poblaciones de los espines nucleares si se introduce un pulso de radiofrecuencia (MHz) perpendicular al campo magnético de imán (B_0), generando un segundo campo magnético (B_1) oscilante que produce transiciones desde el estado de espín α al estado de espín β .

Cuando el pulso cesa, los núcleos de espín regresan lentamente a su estado inicial de equilibrio, emitiendo el exceso de energía absorbida en forma de señal de radiofrecuencia. Que se detecta en el dominio del tiempo denominada FID y es lo que genera el espectro de RMN. Por último, mediante el proceso matemático de la transformada de Fourier se transforma la señal a lo que se conoce como espectro de RMN.

Las señales de los espectros de RMN se caracterizan por cuatro parámetros fundamentales:

- su intensidad,
- su posición,
- su anchura
- su función, gaussiana, lorentziana o mezcla de ambas.

Estos parámetros dependen de la estructura y composición química de la muestra. Existen otros parámetros como el tiempo de relajación y las constantes de acoplamiento entre los espines que también pueden proporcionar información importante sobre el entorno químico de la muestra.

La resonancia magnética nuclear de ^{29}Si se caracteriza por la distinción clara de las diversas contribuciones debidas a diferentes grados de conectividad de los tetraedros de silicio. Las estructuras de silicatos (Figura 3.2) están formados por unidades discretas tetraédricas (Q^n) donde Q es la anotación estándar para un átomo de silicio enlazado con

cuatro átomos de oxígenos, formando tetraedros de SiO_4 y n ($0 \leq n \leq 4$) representa el grado de condensación del tetraedro, es decir, el número de oxígenos que comparten con otros tetraedros, a través de los vértices. Se describen así, unidades Q^0 en el caso de tetraedros aislados, Q^1 tetraedros de final de cadena o diméricos, Q^2 tetraedros de mitad de cadena si la unión es a otros dos tetraedros, Q^3 tetraedros ramificados en el plano y Q^4 tetraedros ramificados tridimensionalmente.

Figura 3.2 Conectividad de las unidades de silicatos en función de la posición en la cadena

Sin embargo, en el espectro no existen regiones exclusivas para cada tipo de condensación de tetraedros, sino que se suelen solapar. En caso de los silicatos, se ha visto que a medida que aumenta el grado de condensación la señal se desplaza hacia valores más negativos, identificándose cinco regiones en el espectro como se puede ver en la Figura 3.3 (Lippmaa, 1980).

Figura 3.3 Desplazamiento químico de ^{29}Si en función del grado de condensación de los tetraedros de silicio

Para los ensayos de RMN ^{29}Si se utilizó un espectrómetro Bruker Advance III 400MHz operado a una frecuencia de 79,4 MHz con trimetil-silano (TMS) como estándar externo de referencia. Para el núcleo se empleó una velocidad de rotación de 12kHz y un rotor de ZrO_2 de 7 mm. La longitud del pulso fue de 4,5 μs con un tiempo de espera entre pulsos

de 5 segundos. Por último, para el procesamiento de los espectros e integración cuantitativa se realizó la deconvolución de las señales con el software Origin 8.5.

En nuestro caso como se utilizaron geles C-S-H amorfos, esta técnica permite analizar el tipo de coordinación de los átomos, así como el grado de polimerización tetraédrico. En materiales cristalinos, como la resolución espectral es mayor se pueden determinar además otros parámetros como el número de sitios cristalográficos.

3.7. TG/dTG

El análisis termogravimétrico (TG) y el análisis térmico diferencial (dTG) permite estudiar las variaciones de masa que se producen en una muestra cuando se somete a un aumento controlado de temperatura (Ramachandran, 2002). Una pérdida de masa de este tipo generalmente implica un intercambio de calor con el medio, asociado a una transformación físico-química que puede ser endotérmica si el medio cede calor o exotérmica si es la muestra la que cede el calor. Según la temperatura a la cual se produce este intercambio de calor existen tres regiones definidas por numerosos autores: Ldh (140°C-440°C), Ldx (440°C- 530°C) y Ldc (530°C - 1000°C). La región Ldh corresponde a la deshidratación del gel C-S-H y las fases de aluminato Aft y Afm (Tobón, 2010), la región Ldx corresponde a la deshidroxilación del hidróxido de calcio (porlandita) y la región Ldc corresponde a la descarbonatación de calcita, dolomía y magnesita.

El análisis conduce además a la obtención de resultados cuantitativos, ya que el porcentaje de peso frente a la temperatura se puede relacionar con las estequiometrias de las reacciones. Pero la principal desventaja que se tiene asociada con esta técnica es que, para nuestras muestras con alto contenido de cemento, a menudo se existen dificultades para distinguir las regiones de la curva dTG-TG (Borrachero, 2008) ya que los procesos se suelen solapar. Para evitar este fenómeno, la velocidad de calentamiento se puede reducir a 0,5 °C min⁻¹ permitiendo alargar cada región en el tiempo para que se puedan terminar de completar los procesos individuales asociados. Esto evitaría la superposición, obteniendo además una mejor resolución en el termograma. El problema es que a esta velocidad se aumenta significativamente la duración de la prueba, lo que hace que la técnica sea económicamente inviable. Por esta razón, la cantidad de investigaciones dedicadas a abordar esta dificultad es muy limitada.

La temperatura más difícil de ajustar ha sido la del inicio de la región Ldh cuando finaliza la formación de agua fisisorbida, ya que es la que más se solapa. Algunos autores sugieren realizar la prueba con una velocidad de calentamiento estándar, estableciendo el inicio de la región Ldh con un valor constante. Pane y Hansen (Pane, 2005) propusieron en este sentido que el inicio de la región Ldh podía considerarse a partir de los 105 °C. Otros autores sugieren usar temperaturas más elevadas de hasta 140 °C. Existiendo una pérdida significativa de peso entre 105 °C y 140 °C, autores como Pane y Hansen consideran que esta pérdida de peso no afecta significativamente el grado de hidratación del cemento. Sin embargo, los resultados experimentales que se realizaron para algunas muestras demuestran que la pérdida de masa en estos rangos de temperatura puede implicar un porcentaje significativo de pérdida de peso.

Cabe además señalar que existen otros parámetros aparte de la velocidad de calentamiento que también influyen en los resultados experimentales. Por esta razón, resulta

imprescindible estandarizar todos estos parámetros para poder obtener resultados cuantitativos comparables entre sí. Los parámetros más importantes a tener en cuenta son:

- cantidad de muestra,
- atmósfera,
- velocidad de calentamiento,
- método para detener la hidratación.

La cantidad de muestra debe ser lo suficientemente grande para poder evaluar la variación de masa, pero lo suficientemente pequeña para obtener eventos de rango de temperatura estrechos. En este caso ya algunos autores (Borrachero, 2008) recomiendan trabajar con 60 mg para pastas de cemento Portland para obtener resultados reproducibilidad en los resultados.

Por otro lado, la prueba se puede realizar en una atmósfera con y sin nitrógeno. El nitrógeno dentro del crisol suele causar el arrastre del gas que se traduce en saltos de temperatura más acentuados y por tanto una resolución más alta de los eventos. Sin nitrógeno, es necesario confinar el crisol utilizando un recipiente de alúmina (Payá, 2002) para lograr un aumento de la presión de vapor dentro del recipiente. Si no, la presión de vapor de los productos gaseosos formados por la muestra es mucho menor, por lo que la resolución del termograma también sería mucho menor.

En general, a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, la resolución de las curvas TG disminuye. Por lo tanto, es recomendable trabajar con una tasa de calentamiento baja, especialmente para estudiar los procesos individuales. Por último, para detener la hidratación hasta hace poco se recomendaba utilizar acetona, pero estudios recientes indican (Mantellato, 2016) que la aplicación de isopropanol en frío no modifica los cristales presentes en la muestra por lo que para no modificar las fases cristalinas y poder además realizar un estudio posterior en SEM todas las muestras se detuvieron con isopropanol.

Figura 3.4 Labsys Evo

El equipo de análisis termogravimétrico (TG) utilizado en esta tesis es el analizador térmico simultáneo de la marca Setaram, modelo Labsys Evo, con una balanza de precisión de 0,1 mg que permite medir el TG y calcular simultáneamente la derivada de la curva de peso en función de la temperatura o el tiempo. Los crisoles utilizados fueron de alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) previamente calcinados a 1500°C. La velocidad de calentamiento utilizada fue de 40°C hasta 1050°C

Los análisis se llevaron a cabo en una atmósfera con nitrógeno y un flujo de gas de aproximadamente 80 ml/min. Las velocidades de calentamiento utilizadas fueron 0,5°C

min^{-1} y $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Todas las pruebas se realizaron utilizando aproximadamente 60 mg de la muestra previamente molida.

3.8. Calorimetría por conducción isotérmica

La calorimetría de conducción isotérmica (Pane, 2005) es una técnica de carácter termodinámico que mide de forma continua la velocidad de producción de calor de las muestras a una temperatura constante. El calorímetro utilizado en esta tesis es un Thermometric, modelo TAM Air que consta de 8 canales gemelos colocados paralelamente. En cada canal gemelo se coloca en un lado la muestra y en la otra la referencia, que debe tener la misma capacidad calorífica y en este caso era agua. Cada canal es independiente de los otros canales y son calibrados antes de cada experimento. Además, consta de un termostato que puede operar entre 5°C y 90°C con fluctuaciones de $\pm 0,02\text{ K}$.

Cada canal calorimétrico está termostatzado con una corriente de aire forzado a través de un módulo Peltier. Cuando se desprende calor de la muestra, la temperatura del módulo cambia y se genera un voltaje proporcional al flujo de calor a través del módulo Peltier.

Figura 3.5 Thermometric Tam Air

Los experimentos se pueden realizar in situ o ex situ. Y aunque el método in situ es más recomendable ya que se puede medir la evolución de calor desde el momento mismo en el que se añade el agua de amasado, para nuestras muestras, al incorporar adiciones resultaba inviable su correcta homogeneización.

Por lo que primero se amasaron las muestras y posteriormente se pesaron 5 gramos de muestra para cada pasta e inmediatamente se colocaron en un vial de plástico hermético dentro del calorímetro y se empezaron a tomar medidas.

3.9. PIM

Para determinar el volumen y distribución de tamaño de poro en pastas se ha utilizado de acuerdo con la normativa ASTM D 4404,2004 la técnica de PIM. Esta técnica se basa en el concepto de que el mercurio es un líquido cuyo ángulo de contacto con la superficie es mayor de 90° por lo que no moja la muestra, a no ser que se eleve la presión para forzar su entrada en los poros. El único problema es que resulta bastante tóxico por lo que su uso debe realizarse con extremo cuidado.

Los datos que se obtienen directamente del análisis por PIM son la presión aplicada y volumen de mercurio instruido. A partir de ellos mediante cálculos matemáticos se puede obtener más información de las propiedades físicas del material, como son el volumen total y la distribución de tamaño de los poros en un rango que suele ir desde los 2,5 nm

hasta los 100 μm . La ecuación (Ecuación 3.2) que relaciona la presión aplicada sobre la muestra con el rango medio de poro penetrado fue propuesta por Washburn:

$$r = \frac{-2\gamma \cos\theta}{\Delta\rho} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

donde

θ : ángulo de contacto,

γ : tensión superficial de contacto,

ρ : presión aplicada para introducir el mercurio

r : radio de poro asociado.

El ángulo de contacto del mercurio se encuentra normalmente entre 130° y 150°, pero como resulta difícil de medir en cada muestra la IUPAC estableció un valor fijo de 141°. El trabajo de hacer penetrar al mercurio en el interior de los poros es inversamente proporcional al radio del poro que se pretende penetrar. Por lo que a partir de los datos obtenidos de volumen instruido a cada presión, se pudo obtener los distintos radios de poros. Ya que a medida que se aumenta la presión se fuerza al mercurio a entrar en los poros de menor diámetro hasta alcanzar un valor crítico (Gregg & John, 1982).

La preparación de las muestras para obtener resultados reproducibles y consistentes es sencilla. Lo más importante es que las muestras estén secas por lo que es necesario mantenerlas en una estufa a 60°C durante al menos 24 horas y dos días a 40°C como mínimo. A continuación, se extrae una porción de la muestra de $\sim 1 \times 1 \times 6$ centímetros. La muestra se pesa rápidamente y se introduce en el portamuestras. Los análisis fueron realizados en un equipo Micrometrics Autopore IV 9500 que opera hasta una presión de 228 MPa cubriendo un rango de diámetro de poro desde 0,006 hasta 175 μm .

Figura 3.6 Micrometrics Autopore IV 9500

Empleando penetrómetros también de la marca Micrometrics de 5 cm^3 de bulbo y 0,366 cm^3 de tallo. La intrusión de mercurio es gradual con una velocidad de aumento de presión controlada. El tiempo de estabilización para cada condición de presión es de 10 segundos.

3.10. Viscosímetro rotacional

La viscosidad de las muestras se mide determinando el esfuerzo requerido para desplazar las partículas a una velocidad específica de deformación. El equipo utilizado fue un viscosímetro Haake Rheowin Pro RV1 (Figura 3.7) con un rotor cilíndrico (Z38/S) con acanaladuras para evitar fenómenos de deslizamiento de las pastas.

Figura 3.7 Haake Rheowin Pro RV1

El viscosímetro dispone de un sistema de recirculación de agua (marca Haake DC30-B3) acoplado al sistema que permite la termostatación del equipo.

Las muestras se ensayaron durante 300 segundos a una velocidad constante de pre-agitación de 100s^{-1} durante 60 segundos y posteriormente una subida a 200s^{-1} en 120 segundos y una bajada en el mismo tiempo.

3.11. Analizador de carbono orgánico total (TOC)

Mediante un analizador de carbono orgánico total se puede determinar la cantidad de carbono en una muestra diluida. Adicionando HCl 0,5 M se acidifica la muestra. Para analizar el contenido en carbono total de la muestra, el equipo inyecta directamente una parte de la misma en un horno a $680\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde todo el carbono (orgánico e inorgánico) se convierte en dióxido de carbono, que mediante un gas de arrastre es conducido al detector infrarrojo. Para analizar el contenido en carbono orgánico, el equipo inyecta otra parte de la muestra en un reactor que contiene ácido fosfórico. Finalmente, el CO_2 es conducido por el gas de arrastre hasta el detector infrarrojo.

El equipo utilizado fue un TOC-V modelo CSH/CSN de Shimadzu con un detector infrarrojo, catalizador de platino con base de alúmina, y aire sintético como gas de arrastre. El equipo determina el carbono orgánico total por diferencia entre la medida obtenida para el carbono total y el carbono inorgánico.

3.12. SEM/EDX

Por SEM se pueden visualizar las muestras objeto de estudio a escala micrométrica. Este microscopio emite un haz de electrones que pasa primero por unas lentes condensadoras y luego por unas bobinas de barrido, que al chocar con la superficie expuesta de la muestra permite crear una imagen mediante un sistema de lentes magnéticas dispuestas en el interior (Faraldos & Goberna, 2011).

Las lentes no son por tanto parte del sistema de formación de la imagen, sino que se usan para ampliar y enfocar el haz de electrones. Por otro lado, una zona EDX acoplada permite identificar y cuantificar puntualmente la composición química de las muestras.

Figura 3.8 Metalizadora Quorum Q150R S y portamuestras utilizado para SEM/EDX

Para la observación de las muestras se utilizó un trozo de unos milímetros de espesor que anteriormente ya había estado en estufa durante varios días. El espesor de la muestra no es algo a considerar en este caso por lo que solo viene delimitado por el tamaño del

portamuestras. Las muestras se pegaron a un portamuestras de latón con un adhesivo de carbón conductor. Si se trata de un material aislante, hay que recubrirlo con un agente conductor. Se puede recubrir con carbón o metales. En nuestro caso se empleó oro ya que da un mejor y más uniforme recubrimiento que el carbón. La metalizadora utilizada fue una Quorum Q150R S. La visualización de las muestras se realizó con un microscopio de barrido JEOL SDM 6335F.

Este microscopio puede trabajar con una tensión de aceleración que varía entre 1 y 15kV. Para realizar el análisis de rayos X (EDX) se utilizó con un detector constituido por un espectrómetro de rayos X que registra el número y la energía de fotones emitidos localmente por el objeto bajo el impacto de la sonda. Para recoger los datos se utilizó un analizador Oxford Instruments modelo X-Max de 80 mm² con una resolución de 127 eV a 5,9 KeV.

Figura 3.9 JEOL SDM 6335F

3.13. Resistencia a compresión

Los ensayos de resistencia a compresión se realizan según la norma UNE-EN 196-1:2018. Primero se ensayaron a flexión por el método de los tres puntos obteniendo dos mitades que luego se ensayaron a compresión. Los morteros se elaboraron en moldes de 40×40×160 mm. A las edades de 2, 7, 28 y 90 días se extrajeron de la cámara húmeda y se ensayaron como máximo 10 minutos después de haberlas retirado de la cámara húmeda para su estabilización.

Figura 3.10 Prensa hidráulica de 150 toneladas

Para el ensayo a flexión se colocó una de las caras laterales sobre los rodillos soporte y con su eje longitudinal transversal a los soportes. Se aplicó la carga verticalmente a una velocidad de 50 N/s ± 10 N/s hasta la rotura. La resistencia a flexión viene dada por la Ecuación 3.3.

$$Rf = \frac{1,5 \times F \times l}{b^3} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

donde

Rf : resistencia a flexión (MPa),

F : carga vertical aplicada (N),

l : longitud del lado de la sección cuadrada (mm)

b : distancia entre los soportes (mm).

Para el ensayo a compresión, se utilizaron las dos partes del prisma resultantes del ensayo a flexión. Cada mitad se centró con relación a los platos de la máquina y se ensayaron

cargándose a compresión a través de sus caras superiores e inferiores a una velocidad progresiva de 2400 ± 200 N/s hasta la rotura. La máquina de ensayos utilizada fue una prensa hidráulica de 150 toneladas marca Ibertest con una automatización Servois (Figura 3.10). La resistencia a compresión se calculó por medio de la Ecuación 3.4.

$$R_c = \frac{F}{1600} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

donde

R_c : resistencia a compresión (MPa),

F : la carga vertical aplicada (N), y 1600 la superficie de los platos en mm^2 .

3.14. Bibliografía

- Lippmaa, E. M. (1980). Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR. *Journal of the American Chemical Society*, 4889-4893.
- 196-1:2018, U.-E. (s.f.). *Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias*. Aenor.
- ASTM D 4404, 2. (2004). *Standard Test Method for Determination of Pore Volume and Pore Volume Distribution of Soil and Rock by Mercury Intrusion Porosimetry*. ASTM Internacional.
- Borrachero, M. P. (2008). The use of thermogravimetric analysis technique for the characterization of construction materials: the gypsum case. *Journal of thermal analysis and Calorimetry*, 503-509.
- Brunauer, S. E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 309-319.
- Faraldos, M., & Goberna, C. (2011). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Frías, M. L. (1988). Espectrometría de difracción por rayos láser. *Materiales de Construcción*, 37-52.
- Gregg, S., & John, K. S. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London: 2º Edition Academic Press.
- Mantellato, S. M. (2016). Impact of sample preparation on the specific surface area of synthetic ettringite. *Cement and Concrete Research*, 20-28.
- Pane, I. H. (2005). Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and concrete research*, 1155-1164.
- Payá, J. M.-M. (2002). Loss on ignition and carbon content in pulverized fuel ashes (PFA): two crucial parameters for quality control. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 251-255.
- Piraquive, C. M. (2018). *Difracción de rayos X*. Química y materiales 54045.
- Ramachandran, V. S. (2002). *Handbook of thermal analysis of construction materials*. William Andrew.
- Slichter, C. (1963). *Principles of magnetic Resonance*. New York: Harper Raw.
- Skoog, D., Holler, F., & Nieman, T. (2001). *Principios de análisis instrumental*. Mc Graw Hill.
- Tobón, J. I. (2010). Determination of the optimum parameters in the high resolution thermogravimetric analysis (HRTG) for cementitious materials. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 233-239.

CAPÍTULO 4. CAMPAÑA EXPERIMENTAL

4.1. Introducción

En este capítulo se presenta la caracterización de todos los materiales utilizados en esta tesis, así como el proceso de preparación de los geles C-S-H, las pastas y los morteros.

Además, se han realizado dos estudios, uno sobre la viabilidad de incorporar la nanosílice por un método alternativo al manual, como puede ser en suspensión en el agua o mediante un proceso de deposición ya que ambos métodos evitarían los grandes problemas de salubridad que supone manejarla manualmente. Y otro estudio de optimización del ensayo de dTG/TG.

Los materiales utilizados en esta tesis son:

- Un cemento Portland 52,5 R, sin y con tratamiento de deposición, pero sin adición,
- Cinco adiciones minerales, cuatro nanosílices (sin y con deposición sobre el cemento) y una microsílice,
- Tres aditivos superplastificantes: policarboxilato (PCE), lignosulfonato (LG) y naftaleno (NF).

4.2. Caracterización de los materiales anhidros

4.2.1. Cemento Portland 52,5R

Composición química

La composición química del cemento se determinó conforme a la norma UNE-EN 196-2:2014. Además, se analizó el contenido en cal libre del cemento según la norma UNE 80243:2002. En la Tabla 4.1 se muestra la composición química del cemento, así como

su contenido en cal libre. Los resultados obtenidos concuerdan con las especificaciones químicas proporcionadas por la casa comercial, aunque el contenido en SiO_2 fue un poco más alto de lo esperado.

Tabla 4.1 Composición química del cemento utilizado

	CEM I 52,5R (%)
CaO	62,1
Fe_2O_3	3,22
K ₂ O	1,07
MgO	1,47
Na_2O	0,12
SiO_2	20,7
TiO_2	0,25
Al_2O_3	5,10
MnO	0,10
ZnO	--
SO_3	3,60
Cal libre	2,13

Caracterización mineralógica

La caracterización mineralógica del cemento se determinó a través de dos técnicas: DRX y su análisis mediante el método de Rietveld y FTIR.

La caracterización mineralógica del cemento CEM I 52,5R se realizó con y sin tratamiento de deposición (DEP) para ver si dicho tratamiento influía en los resultados (España Patente nº US20120107405 A1, 2012). En la Tabla 4.2 se muestra la composición mineralógica determinada por DRX aplicando el método de Rietveld (Rietveld, 1979).

En la Tabla 4.2 se muestra la composición mineralógica determinada por DRX aplicando el método de Rietveld (Rietveld, 1979).

Tabla 4.2 Composición mineralógica cuantitativa de los cementos utilizados (% con respecto al peso de cemento)

	CEM I 52.5R	CEM I 52.5R (DEP)
C_3S	58,38	53,24
C_2S	25,15	28,55
C_3A	1,99	1,84
C_4AF	11,37	11,87
Basanita ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)	0,33	1,09
Anhidrita (Ca_2SO_4)	1,01	0,78
Arcanita (K_2SO_4)	0,53	0,53
Calcita (CaCO_3)	1,28	2,11

A partir de los datos de la Tabla 4.2 se puede observar que la fase cristalina mayoritaria en los dos cementos es el C_3S o alita, siendo su composición mineralógica en general muy similar con esas variaciones en el contenido de C_2S y Basanita. Se puede concluir, por tanto, que el método de deposición no afecta a su composición mineralógica.

A través de FTIR se pueden observar las bandas características de vibración de los compuestos principales que forman el cemento (Hughes, 1995) (Gadsden, 1975). La localización de dichas bandas se muestra en la Figura 4.1.

Figura 4.1 FTIR del cemento anhidro CEM I 52,5R

El espectro FTIR muestra que el CEM I 52,5R contiene como fase mayoritaria el C_3S , junto con C_2S . Por tanto, la banda ancha que se observa con un máximo a 890 cm^{-1} se corresponde con la vibración de tensión asimétrica ν_3 del enlace (Si-O) de los grupos SiO_4 (ν_3) de la alita y belita, además existe un hombro bien diferenciado a 840 cm^{-1} , correspondiente a la tensión simétrica de los enlaces Si-O-Si de los grupos SiO_4 (ν_1) de la belita. Entre 600 y 800 cm^{-1} se observan varias bandas correspondientes a la vibración, bien octaedros AlO_6 o tetraedros AlO_4 de las fases C_3A y del C_4AF . En el rango 1.100 - 1.180 cm^{-1} se presentan dos bandas: una asociada al hemidrato o basanita a 1160 cm^{-1} y otra a 1125 cm^{-1} asociada al yeso.

Por último, se detecta la presencia de una banda de baja intensidad que se presenta alrededor de 1.440 cm^{-1} y correspondería con la vibración de tensión asimétrica ν_3 de los carbonatos, debido seguramente a una pequeña meteorización de la muestra.

Determinación de la superficie específica y la distribución del tamaño de partícula

Para la caracterización de la superficie específica y distribución del tamaño de partícula de los cementos se utilizó el método multipunto BET (Brunauer, 1938) y para la distribución del tamaño de partícula se utilizó la técnica de espectrometría de difracción por rayo láser. La Tabla 4.3 presenta los resultados obtenidos por BET para los dos cementos.

Tabla 4.3 Superficie específica del cemento CEM I 52,5R con y sin el tratamiento de deposición (DEP) pero sin adición

	Superficie específica m ² /g
CEM I 52,5R	1,41
CEM I 52,5R (DEP)	1,47

La Figura 4.2 muestra la distribución de tamaño de partícula de los dos cementos utilizados.

Figura 4.2 Distribución de tamaño y porcentaje acumulado de partículas de CEM 52,5R y CEM I 52,5R (DEP)

Tabla 4.4 Distribución volumétrica acumulada por tamaños de partícula de los dos cementos CEM 52,5R y CEM I 52,5R (DEP)

	10% (μm)	50% (μm)	90% (μm)
CEM I 52,5R	1,16	6,79	24,78
CEM I 52,5R (DEP)	1,18	6,57	26,77

En ambos casos se encontró una distribución bimodal con dos máximos a $1\ \mu\text{m}$ y $10\ \mu\text{m}$ en el cemento CEM I 52,5R y $3\ \mu\text{m}$ y $20\ \mu\text{m}$ en el cemento CEM I 52,5R (DEP). Este último cemento presenta, además, como consecuencia de la deposición una distribución volumétrica acumulada superior ya que el 90% de las partículas muestran un diámetro inferior a $26,77\ \mu\text{m}$. En el caso del cemento sin depositar es de $24,78\ \mu\text{m}$. Esto también concuerda con los resultados de superficie específica.

4.2.2. Adiciones minerales

Se han utilizado cinco adiciones minerales:

- Una microsílce procedente de la fabricación de ferro-silicio suministrado por la central en A Coruña de Cedex.
- Cuatro nanosílices, una sílice coloidal Levasil 200 (L200) suministrada por AkzoNobel, dos pirogénicas Aerosil 200 (A200) y Aerosil OX50 (OX50) y una sílice precipitada obtenida por proceso húmedo Sipernat 22S (S22S). Estas tres últimas sílices fabricadas por Evonik Industries.

Composición química

Las nanosílices utilizadas en esta tesis están fundamentalmente compuestas por SiO_2 . Por lo que solo la composición química de la microsílce se muestra en la Tabla 4.5, así como su contenido en Fe_2O_3 . Los resultados obtenidos concuerdan con las especificaciones químicas proporcionadas por los fabricantes, aunque el contenido en Fe_2O_3 es ligeramente superior a lo indicado de 0,5-3 %.

En la Tabla 4.5 el contenido en SiO_2 es del 91%. En el caso de la L200, al estar en suspensión solo contiene un 40% de SiO_2 .

Tabla 4.5 Composición química de la microsílce FerroAtlántica

	Microsílce (%)
CaO	0,51
Fe_2O_3	5,27
K_2O	0,60
MgO	0,73
Na_2O	0,37
SiO_2	91,0
TiO_2	0,043
Al_2O_3	0,777
MnO	0,17
ZnO	--
SO_3	--
Cal libre	--

Tabla 4.6 Composición química de las nanosílices

	S22S (%)	A200 (%)	OX50 (%)	L200 (%)
SiO ₂	99,0	99,8	99,0	40,0

Caracterización mineralógica

La caracterización mineralógica de las nanosílices se determinó a través de FTIR. A través de FTIR se pueden observar las bandas características de vibración de los compuestos principales que forman el cemento. La localización de dichas bandas se muestra en la Figura 4.3.

Figura 4.3 FTIR de las distintas nanosílices

El espectro de FTIR muestra, para las cuatro nanosílices, dos bandas bien diferenciadas, debidas a vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de los enlaces Si-O (ν_1 y ν_3), que se sitúan en la banda 1090cm^{-1} y 800 cm^{-1} respectivamente. Además, se observa, una banda hacia 468 cm^{-1} con la vibración de deformación de los tetraedros asimétricos de silicato ν_4 (Si-O) (Gadsden, 1975) (Saikia, 2008).

De acuerdo con la información encontrada en la bibliografía (Shakhmenko, 2013) (Walker, 2011) la demanda de agua estaría relacionada con la superficie específica y el carácter amorfo de la nanosílice y determina la resistencia de la microestructura al hidratarse. El carácter amorfo de la nanosílice viene determinado por los enlaces asimétricos (ν_1). En este caso, la nanosílice OX50 es la que tiene mayor contribución de enlaces asimétricos por lo que lo esperado sería que tuviera las mejores propiedades mecánicas.

Determinación de la superficie específica y la distribución del tamaño de partícula

Se utilizó el método multipunto BET (Brunauer, 1938) para el cálculo de la superficie específica tanto de las adiciones por separado como en conjunto con el cemento. Para las pastas y morteros se realizó una sustitución en peso de cemento del 8% en el caso de la microsilíce y del 2% en el caso de las tres nanosílices en polvo (OX50, A200 y S22S). Además, se utilizó la técnica de espectrometría de difracción por rayo láser para determinar el tamaño y distribución de las partículas de cemento con adición manual de nanosílice en polvo y con el método de deposición, en las mismas condiciones utilizadas para el cemento.

La Tabla 4.7 presenta los resultados obtenidos por el método multipunto BET para las cinco adiciones utilizadas.

Tabla 4.7 Superficie específica de las adiciones

	Superficie específica m ² /g
Microsilíce	20,85
OX50	50
A200	200
S22S	180
L200	200

Las nanosílices L200 y A200 son las que tienen la superficie específica más elevada, seguida de la S22S. Por otro lado, la nanosílice OX50 tiene una superficie específica mucho más baja, próxima a la microsilíce.

Además, en la Tabla 4.8 se calculó la superficie específica del cemento CEM I 52,5R con las adiciones utilizadas con y sin tratamiento de deposición (DEP) para la realización de las pastas y morteros. Como se puede ver solo se depositaron las nanosílices OX50 y A200.

Tabla 4.8 Superficie específica de los cementos con adiciones

	Superficie específica m ² /g
CEM I 52,5 R + Microsilíce	2,91
CEM I 52,5R + OX50	2,27
CEM I 52,5R + OX50 (DEP)	2,34
CEM I 52,5R + A200	3,38
CEM I 52,5R + A200 (DEP)	3,77
CEM I 52,5R + S22S	4,14

Como era de esperar, el cemento adicionado con nanosílices de mayor superficie específica tuvieron una superficie específica resultante muy alta, en torno a 3,5-4 m²/g, valor que disminuye a 2-2,5 m²/g cuando se incorporó microsilíce o nanosílice OX50.

Por último, decir que, al aplicar el método de depositado, como era de esperar, todas las superficies específicas aumentaron ya que este método de mezclado evita la aglomeración de las partículas de nanosílice por lo que aumenta su superficie específica.

La Figura 4.4 muestra la distribución granulométrica y el porcentaje en volumen acumulado del cemento con nanosílice en polvo con y sin tratamiento de deposición.

Figura 4.4 Distribución de tamaño y porcentaje acumulativo de partículas del cemento con las tres nanosílices en polvo, con y sin tratamiento de deposición

Tabla 4.9 Distribución volumétrica acumulada por tamaños de partícula del cemento con las tres nanosílices en polvo, con y sin tratamiento de deposición.

	10% (μm)	50% (μm)	90% (μm)
CEM I 52,5R + OX50	1,09	6,25	26,07
CEM I 52,5R + OX50 (DEP)	1,11	6,49	26,11
CEM I 52,5R + A200	1,09	6,33	26,52
CEM I 52,5R + A200 (DEP)	1,10	6,80	27,05
CEM I 52,5R + S22S	0,91	6,20	26,35

En todos los casos aparece una distribución bimodal con dos máximos a 5 μm y 20 μm , excepto en el CEM I 52,5R + S22S, que se desplaza a valores inferior de 1 μm y 20 μm . Esto conduce a una distribución volumétrica acumulada inferior al resto en el 10% de las partículas con un diámetro por debajo de 0,91. Como consecuencia de la deposición las muestras CEM I 52,5R + A200 (DEP) y CEM I 52,5R + OX50 (DEP) muestran una distribución volumétrica acumulada superior. Esto también concuerda con los resultados de superficie específica.

4.2.3. Caracterización de los aditivos

En esta tesis se han utilizado tres aditivos:

- Viscocrete 20HE: un superplastificante base policarboxilato con alto poder de reducción de agua y elevadas resistencias iniciales en hormigón,
- Sikaplast 380: un plastificante multirango combinación de policarboxilato y polioles de bajo peso molecular (lignosulfonato) para mayores tiempos de trabajabilidad y elevadas resistencias finales en hormigón,
- Sikament NF: un superplastificante derivado del naftaleno con altas resistencias iniciales y finales debido a la fuerte reducción de agua (15% –25%).

En la Tabla 4.10 se muestran las características físico-químicas de los cuatro aditivos utilizados.

Tabla 4.10 Propiedades y características físico-químicas de los aditivos

Aditivo	Nomenclatura	Color	Contenido en sólido (%)	pH (20-23°C)	Densidad (g/cm ³)
Viscocrete 20HE	PCE	Amarillo	26,3	4	1,09
Sikaplast 380	LG	Verde	17,9	4	1,06
Sikament NF	NF	Marrón	39,0	8	1,19

4.3. Caracterización de los materiales hidratados

4.3.1. Síntesis del Gel C-S-H

El gel C-S-H utilizado en esta tesis fue preparado en el laboratorio a temperaturas de 20°C y 40°C, usando una mezcla teórica de hidróxido de calcio Ca(OH)_2 y SiO_2 para alcanzar una relación Ca/Si teórica de 1,5 siguiendo la siguiente fórmula:

Para asegurar que la disolución estaba saturada, la cantidad de Ca(OH)_2 incorporada (Tabla 4.11) dependió de la riqueza en sílice de cada nanosílice (Tabla 4.6), teniendo en cuenta que la solubilidad del Ca^{2+} es de 0,933g/l, tanto a 20°C como a 40°C.

Primero se calentó el agua hasta los 20°C y 40°C y luego se añadió el Ca(OH)_2 con agitación constante hasta su saturación. A continuación, se adicionó la nanosílice. La

agitación y la temperatura se mantuvieron constantes durante todo el ensayo y la disolución se mantuvo cerrada para evitar la carbonatación y la evaporación de la disolución. Tras 7 días en agitación, la mezcla resultante se filtró y se introdujo en el horno a 60°C durante tres horas y se mantuvo a 40°C durante un mínimo de 24 horas hasta su posterior caracterización.

Tabla 4.11 Cantidad de Ca(OH)_2 para cada nanosílice en función del contenido de SiO_2

	L200	A200	S22S	OX50
Ca(OH)_2 (g)	1,658	3,07	3,07	3,07

4.3.2. Probetas de mortero y pasta

A continuación, se describe la dosificación y el proceso de fabricación de las probetas de pasta y mortero elaboradas en esta tesis y cuyos porcentajes de sustitución se resumen en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12 Contenido porcentual, con respecto al CEM I 52,5R, de la adición en las probetas de mortero y pastas

	% de adición
Microsílice	8
Nanosílice	2

Probetas de pasta

Como se ha indicado, el cemento utilizado fue el CEM I 52,5R, el agua de amasado era agua potable que procedía del sistema de suministro del Canal de Isabel II de Madrid. Las tres adiciones en polvo utilizadas procedían de la central Evonik Industries y la microsílice de la central en A Coruña del Cedex.

La Tabla 4.13 muestra la nomenclatura de las probetas y resume el contenido porcentual de adición sustituido sobre el contenido total de material cementante. La relación agua/cemento fue de 1:3.

Tabla 4.13 Determinación de las probetas de pasta

		Nomenclatura	Tipo de adición	% de adición
Microsílice		PM	Micro-ferrosílice	8
Nanosílice	S22S	PN	Sipernat 22S	2
	OX50	POX50	Aerosil OX50	2
	A200	PA200	Aerosil 200	2

Para los ensayos de reología y calorimetría de pastas en fresco se utilizaron 150 g de cemento con el porcentaje de sustitución de nanosílice especificada anteriormente. Las pastas se amasaron durante 30 segundos a velocidad lenta (240 rpm) y 180 segundos a velocidad rápida (800 rpm) con un agitador de aspas.

Para los ensayos de pastas endurecidas se utilizaron 450 g de cemento con el porcentaje de sustitución de nanosílice y microsílice especificada anteriormente. Las dimensiones de las probetas eran de 6x1x1 cm para los ensayos de dTG/TG, SEM-EDX y PIM. El ensayo se realizó de acuerdo con la norma UNE EN 196-3:2017.

Los moldes (Figura 4.1) previamente recubiertos con desenconfrante, se rellenaron en dos capas, ambas compactadas con 60 golpes. Los moldes, una vez llenos, se dejaron secar durante 24 horas con un recubrimiento de plástico. Pasado ese plazo se desmoldaron y se introdujeron en la cámara húmeda a $22 \pm 2^\circ\text{C}$ sumergidos en agua. Las probetas se mantuvieron en la cámara húmeda hasta su ensayo a 2, 7 y 28 días.

Figura 4.5 Fabricación de las probetas de pastas: molde

Para ello, a cada edad, se extrajeron tres probetas por cada muestra que se colocaron en una bomba de vacío durante media hora para extraer toda el agua presente en los poros. A continuación, se sumergieron en isopropanol durante 24 horas para parar la hidratación y seguidamente se secaron en una estufa, primero a 60°C , durante varias horas y luego a 40°C hasta su ensayo.

Para el ensayo de dTG/TG se necesita que las muestras estén en polvo, por lo que primero, se realizó una primera homogeneización con un mortero manual, y después, se molturó la muestra con un mortero de ágata automático modelo Retsch RM200, hasta obtener un fino con un tamaño máximo de partícula de 0,5 mm. Para evitar la carbonatación del polvo resultante se almacenó en bolsitas de plástico dentro de la estufa a 40°C hasta su ensayo.

Probetas de mortero

Al igual que en las pastas, el cemento utilizado para elaborar los morteros ha sido el CEM I 52,5R, el agua de amasado también procedía del sistema de suministro del Canal de Isabel II de Madrid y el árido empleado era una arena normalizada que cumple las especificaciones de la norma UNE EN 196-1:2018.

La Tabla 4.13 muestra la nomenclatura de las probetas y resume el contenido porcentual de adición sustituido sobre el contenido total de material cementante. La relación agua/cemento fue de 1:3.

Tabla 4.14 Determinación de las probetas de mortero

		Nomenclatura	Tipo de adición	% de adición
Microsílice		MM	Micro-ferrosílice	8
Nanosílice	S22S	MN	Sipernat 22S	2
	OX50	MOX50	Aerosil OX50	2
	A200	MA200	Aerosil 200	2

Los morteros se elaboraron en moldes de 40×40×160 mm, como especifica la norma UNE-EN 196-1:2018, la relación agua/cemento fue de 1:2 y la relación árido/cemento de 3:1 en todos los casos. La dosificación de las probetas prismáticas de mortero se describe en la Tabla 4.15.

Tabla 4.15 Dosificación de las probetas prismáticas de mortero

		Cemento (g)	Adición (g)	Arena (g)	Agua	a/c*
Morteros	MR	450	--	1350	225	0,5
	MM	414	36			
	MN	441	9			
	MA200		9			
	MOX50		9			

*Según la EHE-08, cuando se incorporan adiciones, la relación agua/cemento debe incorporar un factor de eficacia. Pero en nuestro caso, se ha mantenido constante para poder visualizar el efecto real de las adiciones con la misma cantidad de agua.

Los morteros se prepararon vertiendo primero el agua en la amasadora y después el cemento con la adición. En el caso de la nanosílice en suspensión, se introdujo junto al agua de amasado. Una vez que entraron en contacto el material cementante y el agua, se amasó durante 30 segundos a velocidad lenta y se añadió la arena de forma gradual mediante una tolva durante los 30 segundos. Posteriormente se amasó durante 30 segundos a velocidad rápida, se detuvo durante 90 segundos y se amasó a velocidad rápida durante 60 segundos más. El llenado del molde se realizó en dos capas, al igual que la pasta, compactadas con 60 golpes. Tras 24 horas con el recubrimiento de plástico, se desmoldaron y se introdujeron en la cámara húmeda a $22 \pm 2^\circ\text{C}$ sumergidos en agua. Para el ensayo a compresión se extrajeron dos probetas por cada muestra, y edad, parando la hidratación a 2, 7, 28 y 90 días.

4.3.3. Métodos de incorporación de la nanosílice

La incorporación manual de nanopartículas en polvo conlleva una problemática de salubridad, siendo difícil su manejo en planta. Es por ello que recientemente se ha patentado un proceso para adicionar partículas al cemento, depositándolas electrostáticamente (España Patente nº US20120107405A1, 2012). La incorporación de la nanosílice al cemento en polvo puede producir además problemas de aglomeración debido a su elevada superficie específica por lo que se probó también a dispersar la nanosílice en agua para reducir su posible aglomeramiento y evitar problemas mayores de salubridad al ser manipulado en polvo.

La Tabla 4.16 muestra la estabilidad que tiene la nanosílice A200 en agua, manteniéndose estable en un rango de aproximadamente 48 horas.

Tabla 4.16 Estabilidad de la nanosílice A200 suspendida en agua

4.4. Optimización de la técnica de dTG/TG

Para poder determinar correctamente el contenido de Ldh de nuestras muestras, se hizo un estudio preliminar con diferentes cementos y adiciones con el objetivo de poder definir correctamente el inicio del rango Ldh en esta tesis. Para ello se utilizaron varias velocidades de calentamiento en una atmósfera con y sin nitrógeno.

4.4.1. Proceso experimental. Metodología

Se utilizaron cuatro cementos comerciales, cuyas especificaciones se muestran en la Tabla 4.17 de acuerdo con la normativa UNE EN 197-1. Los ensayos se realizaron a los 28 días de curado para todas las muestras excepto en el caso del cemento CEM II / A-V 32.5R, que fue a 90 días. Además, se adicionó al cemento CEM I 52.5 R (I-28) un 8%

de microsilíce (F-28), y un 2% de nanosilíce Sipernat 22S (N-28) de la marca comercial FerroAtlántica y Evonic S.L respectivamente.

Tabla 4.17 Tipo de cemento usado en este estudio

Nomenclatura	Tipo de cemento	Edad de curado
IV-28	CEM IV / B 32.5 R	28
SR-28	CEM I 42.5 R SR	28
II-90	CEM II / A-V 32.5R	90
I-28	CEM I 52.5 R	28

Las pastas se prepararon, de acuerdo con UNE-EN 196-1: 2005 [16], en un molde de 10x10x60 mm con una relación de a/c de 0,35. Para detener la hidratación del cemento a los 28 y 90 días de curado todas las muestras se sumergieron en acetona durante 24 horas. Posteriormente se filtraron y el sólido resultante se secó en un horno a 60°C durante 24 horas. Por último, las muestras se trituraron con un mortero de Agatha hasta obtener un tamaño de partícula máximo de 0,5 mm. Actualmente, no hay normas para regular el proceso de elaboración de pastas de cemento con aditivos minerales. Por lo tanto, estas muestras se realizaron de manera similar a la descrita en la norma UNE-EN 196-3: 2005, reemplazando parcialmente el peso del cemento con el porcentaje correspondiente de adición de mineral.

4.4.2. Resultados

Como se mencionó anteriormente, el ensayo se puede realizar en una atmósfera con o sin nitrógeno. La Figura 4.6 muestra, para la muestra I-28, las dos curvas de dTG/ TG, con y sin nitrógeno, en las mismas condiciones: 60 mg de peso de muestra con una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹.

Figura 4.6 Influencia de uso de una atmósfera con gas de nitrógeno en la curva dTG/TG de la muestra I-28

Como se puede ver en la Tabla 4.18, la eliminación del flujo de gas de nitrógeno en la pasta I-28, permitió que la reacción de descomposición (dTG) se detectara antes debido a la presión generada en el interior. En las muestras con nitrógeno, sin embargo, aunque se produce un retraso de los procesos, los cambios fueron más marcados por lo que la obtención del punto P1 resultó más sencilla.

Tabla 4.18 Diferencia en la temperatura a la cual se detecta el punto P1 en la curva dTG para todas las muestras, con y sin atmósfera de nitrógeno

Tipo de cemento	Atmósfera	T _{P1} (°C)	ΔT (°C)
IV-28	Aire	143,5	-3,8
	Nitrógeno	147,3	
SR-28	Aire	144,0	-1,8
	Nitrógeno	145,8	
I-28	Aire	133,1	-4,9
	Nitrógeno	138,0	
II-90	Aire	138,8	-6,1
	Nitrógeno	144,9	
N-28	Aire	140,9	+2
	Nitrógeno	138,7	
F-28	Aire	141,4	+1,9
	Nitrógeno	139,5	

Basándonos en los resultados anteriores parece lógico utilizar una atmósfera con nitrógeno para el cálculo del punto P1. Por otro lado, la utilización de una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ puede introducir errores en el cálculo del punto P1 al solaparse los procesos. Por ello el estudio se realizó con una velocidad de calentamiento de $0,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Ya que así es mucho más fácil distinguir este punto P1, de cambio de pendiente entre el agua fisisorbida y la región Ldh, como se puede ver en la Figura 4.7.

Figura 4.7 dTG/TG de la muestra I-28 a una velocidad de calentamiento de $0,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ con una atmósfera de nitrógeno

La Tabla 4.19 muestra claramente que la temperatura del punto P1 (T_{P1}) se sitúa cerca de los 100°C para la velocidad de calentamiento de $0,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Tabla 4.19 Temperatura media del punto P1 a una velocidad de calentamiento de $0,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Tipo de cemento	Pérdida de masa hasta P1 (%)	T_{P1} ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura media ($^{\circ}\text{C}$)
IV-28	3,5	98,6	98,9
SR-28	3,0	100,3	
II-90	3,3	101,0	
I-28	3,8	98,9	
N-28	2,7	97,1	
F-28	3,9	97,4	

Sin embargo, ciertos autores (Pane, 2005) desplazan la temperatura del punto P1 a 105°C . La razón de tal desplazamiento podría deberse al uso de la temperatura del horno en lugar de la temperatura de la muestra. Ya que la diferencia entre la temperatura del horno y la temperatura de la muestra (Tabla 5) es de $\cong 6^{\circ}\text{C}$. Pero, aunque esto justificaría el uso de una temperatura de 105°C , implicaría la creación de un error de más de 5°C , que se traduce en un aumento de pérdida de masa en la región Ldh de casi el 5%, como se puede ver en la Tabla 4.20.

Tabla 4.20 Porcentaje de error obtenido en la pérdida de masa hasta el punto P1, con las temperaturas propuestas por otros autores (T_p), con respecto al valor real obtenido experimentalmente

Tipo de cemento	Atmósfera	Pérdida de masa hasta P1	T_p ($^{\circ}\text{C}$)	Pérdida de masa hasta P1 a T_p (%)	Porcentaje de error (%)
IV-28	Nitrógeno	3,5	100	3,5	--
			105	3,8	+0,3
SR-28		3,0	100	3,0	--
			105	3,4	+0,4
II-90		3,3	100	3,3	--
			105	3,7	+0,4
I-28		3,8	100	4,1	+0,3
			105	4,4	+0,6
N-28		2,7	100	2,9	+0,2
			105	3,2	+0,5
F-28		3,9	100	3,9	--
			105	4,3	+0,4

Por último, se calcula la temperatura a la cual se alcanzaba la pérdida de masa obtenida experimentalmente hasta el punto P1, pero a una velocidad de calentamiento estándar de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (Tabla 4.21). Como era de esperar, las adiciones aceleraron los procesos de hidratación, por lo que, el punto P1 apareció, antes, en las muestras con adiciones de microsilíce y nanosilíce.

Tabla 4.21 Temperatura resultante a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Tipo de cemento	Atmósfera	Pérdida de masa hasta P1 a $0,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (%)	Temperatura a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura media ($^{\circ}\text{C}$)
IV-28	Nitrógeno	3,5	141,0	140,8
SR-28		3,0	139,9	
II-90		3,3	141,8	
I-28		3,8	140,6	
N-28		2,7	136,0	136,5
F-28		3,9	137,0	

Pane (Pane, 2005) sugería, como se vio al principio, que el inicio de la región Ldh ocurría a 140°C . En nuestro caso, solo cumple cuando se utilizaba una atmósfera de nitrógeno y a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

El uso de velocidades de calentamiento de $0,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ha permitido una determinación precisa de la temperatura a la que se produce el inicio de la región Ldh, que generalmente se superpone a velocidades de calentamiento más altas. Esta baja velocidad de calentamiento, combinada con el uso de nitrógeno, mejoró significativamente la precisión del cálculo de la variación de la masa en el punto P1, que está cerca de los 100°C . Con una desviación en todos los casos inferior a 2°C .

Para usar la velocidad de calentamiento habitual de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, los valores obtenidos fueron cercanos a 140°C en una atmósfera con nitrógeno. La alta reproducibilidad encontrada permite el uso de esta temperatura cuando se adopta la velocidad de calentamiento habitual de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en cementos sin adiciones. Con adiciones, la cinética de las reacciones de descomposición se adelanta $3,5^{\circ}\text{C}$ aproximadamente.

Por tanto, a la hora de analizar los resultados de dTG/TG en esta tesis se utilizó siempre una corriente de nitrógeno y se fijó la temperatura de inicio de la región Ldh que se indica anteriormente para cada velocidad de calentamiento.

4.5. Bibliografía

- Al-Oweini, R. H.-R. (2009). Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si (OR) 4 and R'' Si (OR') 3 precursors. *Journal of Molecular Structure*, 919(1), 140-145.
- ASTM D 4404, 2. (2004). *Standard Test Method for Determination of Pore Volume and Pore Volume Distribution of Soil and Rock by Mercury Intrusion Porosimetry*. ASTM Internacional.
- Bensted, J., & Prakash Varma, S. (1974). Some applications of infrared and Raman spectroscopy in cement chemistry. Part 2: Portland cement and its constituents. *Cement Technology* 5, 378-382.
- Bosque, I. F. (2012). *Modificaciones nanoestructurales en pastas de cemento*. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid.

- Brunauer, S. E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 309-319.
- Científicas, C. S. (2012). *España Patente n° US20120107405A1*.
- De la Torre, A., Bruque, S., & Aranda, M. (2001). Rietveld quantitative amorphous content analysis. *Journal Applied Crystallography*, 196-202.
- Faraldos, M., & Goberna, C. (2011). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Gadsden, J. (1975). *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*. London: Butterworth & CO Publishers.
- Gregg, S., & John, K. S. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London: 2° Edition Academic Press.
- Handke, M. (1986). Vibrational spectra, force constants, and Si-O bond character in calcium silicate crystal structure. *Applied spectroscopy*, 40(6), 871-877.
- Hughes, T. M. (1995). Determining cement composition by Fourier Transform Infrared spectroscopy. *Advanced Cement Based Materials*, 91-104.
- Pane, I. W. (2005). Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and Concrete Research*, 1155-1164.
- Rietveld, H. (1979). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal Applied Crystallography*, 65-71.
- Saikia, B. P. (2008). Fourier transform infrared spectroscopic estimation of crystallinity in SiO₂ based rocks. *Bulletin Materials Science*, 775-779.
- Shakhmenko, G. J. (2013). Influence of sol-gel nanosilica on hardening processes and physically-mechanical properties of cement paste. *Procedia Engineering*, 1013-1021.
- Skoog, D., Holler, F., & Nieman, T. (2001). *Principios de análisis instrumental*. Mc Graw Hill.
- UNE 80225:2012. (s.f.). *Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del dióxido de silicio (SiO₂) reactivo en los cementos, en las puzolanas y en las cenizas volantes*. Aenor.
- UNE EN 196-1:2018. (s.f.). *Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias*.
- UNE EN 196-2:2014. (s.f.). *Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos*. Aenor.
- UNE EN 196-3:2017. (s.f.). *Métodos de ensayo de cementos. Parte 1 : Determinación de resistencias*.
- UNE EN 80243:2002. (s.f.). *Metodos de ensayo de cementos. analisis quimico. determinacion del oxido de calcio libre; metodo del etilenglicol*. Aenor.
- Walker, R. P. (2011). Physical properties and reactivity of pozzolans, and their influence on the properties of lime-pozzolan pastes. *Materials and structures*, 1139-1150.
- Yu, P. K. (1999). Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): Near-, mid-, and far-infrared spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(3), 742-748.
- Zhuravlev, L. (2000). The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloidals and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1-38.

CAPÍTULO 5. INFLUENCIA DEL ADITIVO DE TIPO POLICARBOXILATO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE PASTAS ENDURECIDAS CON MICRO Y NANOSÍLICE Y EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MORTEROS ENDURECIDOS

5.1. Introducción

El objetivo de este capítulo es analizar cómo la variación del contenido de superplastificante de tipo policarboxilato (PCE) afecta a los procesos de hidratación del cemento (F. Puertas, 2005) (Sakai, 2006) con un reemplazo parcial de microsílice o nanosílice. Para estudiar su evolución se han utilizado técnicas de Análisis Termogravimétrico (TG) y Análisis Térmico Diferencial (dTG). Porosimetría por Intrusión de Mercurio (PIM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en pastas. Y se han relacionado los resultados obtenidos con el comportamiento mecánico de los morteros con las mismas dosificaciones.

5.2. Parte experimental. Metodología

5.2.1. Preparación de probetas de mortero y pasta

Se ha utilizado un cemento portland CEM I 52,5 R para las muestras de referencia. La microsílice utilizada fue proporcionada por FerroAtlántica y se añadió en un 8% en peso de cemento. La nanosílice adicionada, en un 2% en peso de cemento, es una sílice precipitada fabricada por Evonik Industries. Los morteros se elaboraron en moldes de 40×40×160 mm, como especifica la norma UNE-EN 196-1:2018, donde la relación agua/cemento fue de 1:2 y la relación árido/cemento de 3:1 en todos los casos. Las

CAPÍTULO 5. INFLUENCIA DEL ADITIVO DE TIPO POLICARBOXILATO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE PASTAS ENDURECIDAS CON MICRO Y NANOSÍLICE Y EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MORTEROS ENDURECIDOS

muestras se curaron en un ambiente húmedo (99% de HR y $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$) hasta el ensayo a los 2, 7, 28 y 90 días.

Se calculó el porcentaje de superplastificante (PCE) requerido para alcanzar la misma consistencia que el mortero de referencia por las muestras con nanosílice y microsílice. La dosificación resultante de aditivo fue de 1,12 mg polímero/g cemento para la nanosílice (MS1) y 1,20 mg polímero/g cemento para la microsílice (MM1), respectivamente. Para poder analizar la influencia de la variación en la cantidad de PCE en los cementos adicionados se duplicaron ambos valores. Los porcentajes de PCE en función del mortero adicionado se pueden ver en la Tabla 5.1. El PCE se añadió en todos los casos en el agua de amasado.

Tabla 5.1 Relaciones líquido/cemento obtenidas en el ensayo de escurrimiento en ausencia y presencia de aditivo (PCE)

	Nomenclatura	Radio (mm)	Cantidad de PCE (g)	% PCE
Referencia	PR	7.95	-	-
Referencia + Nanosílice	MS1	8.25	1,12	0,066
	MS2	12.9	2,24	0,132
Referencia + Microsílice	MM1	7.95	1,20	0,071
	MM2	12.4	2,40	0,139

Las pastas se produjeron de acuerdo con UNE-EN 196-3:2017. Los porcentajes en peso de cemento de microsílice y nanosílice fueron los mismos que los utilizados en los morteros descritos anteriormente. La relación agua/cemento fue de 1:3. Las pastas permanecieron en la cámara de curado (99% de HR y $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$) hasta su ensayo, a 2, 7 y 28 días respectivamente. Las dosis finales de PCE utilizadas para pastas y morteros con microsílice (M) y nanosílice (N) se pueden ver en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2 Dosificación de pastas y morteros

		Cemento (g)	M (g)	N (g)	PCE (g)	% PCE
Pastas	PR	450	-	-	-	-
	PM	414	36	-	-	-
	PM1				0,37	0,071
	PM2				0,75	0,139
	PN	441	-	9	-	-
	PN1				0,4	0,066
	PN2				0,8	0,132
Morteros	MR	450	-	-	-	-
	MM1	414	36	-	1,12	0,071
	MM2			-	2,24	0,139
	MN1	441	-	9	1,20	0,066
	MN2		-		2,40	0,132

El superplastificante empleado fue un policarboxilato (PCE) comercial fabricado por SIKA con un contenido de sólidos del 26,4% y denominado Viscocrete 20HE. La relación líquido/cemento utilizada fue la determinada mediante el ensayo de escurrimiento de acuerdo a la norma UNE-EN 12350-8 en el cemento de referencia.

5.2.2. Técnicas experimentales

La actividad puzolánica se determinó mediante ATD/TG y dTG (Gaviria, 2018) (Antón Fuentes, 2016). El equipo utilizado fue el descrito en el capítulo 3. Los análisis se llevaron a cabo en una atmósfera con flujo de gas de nitrógeno. La velocidad de calentamiento en el modo convencional fue de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Todas las pruebas se realizaron utilizando aproximadamente 60 mg de una muestra previamente molida (Tobón J. I., 2010). La técnica de PIM se realizó, de acuerdo con la norma ASTM D 4404: 2004, para evaluar el volumen total de poros en porcentaje de pasta de cemento, con y sin micro y nanosílice. Además, a partir de las mediciones de PIM, se pudo analizar la porosidad, la distribución del tamaño de poro y la red de poros (J. Björnström, 2004). Mediante SEM y EDX se buscó la aglomeración de los granos y el tamaño de partícula de los cristales de etringita. Para el ensayo a compresión a cada edad se prepararon, por cada mortero, tres probetas. Para analizar la resistencia a compresión se rompieron a flexión por medio de dos mitades y luego se ensayó la resistencia a compresión de cada mitad según la norma EN 196-1: 2018.

5.2.3. Análisis de resultados a través de TG/dTG

La Figura 5.1 muestra los resultados de dTG/TG para las pastas de referencia (PR) y las pastas con un 8% de microsilíce (PM, PM1 y PM2) a los 2, 7 y 28 días. Para las muestras con microsilíce, a 2 y 7 días, no se apreciaron diferencias significativas en el dTG con respecto al cemento de referencia. Si embargo, la muestra PM2 mostró una pérdida de masa muy superior en la curva dTG a la edad de 2 días. Esa diferencia se redujo a 7 días, pero invirtiéndose el orden del resto de muestras. A 28 días, en la muestra PM sin aditivo, se observa en el dTG una gran disminución en el rango de temperatura en el paso del agua fisisorbida a agua combinada (Ldh), obteniendo un porcentaje de pérdida de masa muy inferior al resto en el TG por lo que la muestra parecía no estar bien hidratada. La muestra PM1, con un contenido reducido de PCE, presenta una curva similar al cemento de referencia por lo que parecía haberse hidratado correctamente. Pero la muestra PM2 sigue teniendo un mayor porcentaje de pérdida de masa en el TG aunque esa distancia se había reducido mucho con respecto a la muestra PM1. Además, se observó en el dTG un retraso (aumento de temperatura), en el inicio de pérdida de portlandita libre (Ldx), muy significativo, aunque todas las muestras terminaban a 530°C igualmente. Este hecho podría asociarse al cambio de la morfología de los cristales de portlandita en presencia de microsilíce.

CAPÍTULO 5. INFLUENCIA DEL ADITIVO DE TIPO POLICARBOXILATO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE PASTAS ENDURECIDAS CON MICRO Y NANOSÍLICE Y EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MORTEROS ENDURECIDOS

Figura 5.1 dTG/TG de las pastas con 8% de microsilíce (PM, PM1 y PM2) con y sin PCE a 2,7 y 28 días

Para las muestras con nanosilíce (Figura 5.2), a 2 y 7 días, no aparecen tampoco diferencias significativas en el dTG y, al igual que en el caso de la microsilíce, la muestra PN2 presentaba un porcentaje de pérdida de masa muy superior al resto a todas las edades. A 28 días, las muestras PN y PN1, con un contenido de PCE bajo, tuvieron

CAPÍTULO 5. INFLUENCIA DEL ADITIVO DE TIPO POLICARBOXILATO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE PASTAS ENDURECIDAS CON MICRO Y NANOSÍLICE Y EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MORTEROS ENDURECIDOS

una disminución en el rango de temperatura en el paso del agua fisisorbida a agua combinada (Ldh). Solo la muestra PN2 presentaba una curva dTG similar a la pasta de referencia y, aunque la PN2 sigue teniendo un mayor porcentaje de pérdida de masa en el TG, esa distancia se había reducido aún más que en el caso de la microsilíce. Además, al igual que con microsilíce, el inicio de pérdida de portlandita libre (Ldx) se retrasa con la adición de nanosílice.

Figura 5.2 dTG/TG de las pastas con 2% de nanosílice (PN, PN1 y PN2) con y sin PCE a 2,7 y 28 días

CAPÍTULO 5. INFLUENCIA DEL ADITIVO DE TIPO POLICARBOXILATO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE PASTAS ENDURECIDAS CON MICRO Y NANOSÍLICE Y EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MORTEROS ENDURECIDOS

Si se cuantifican las pérdidas de masa del dTG se puede ver cómo, sin PCE, las pastas con microsílice (Figura 5.3) no se hidrataron correctamente, estando el porcentaje de agua total combinada y de gel C-S-H (Ldh) muy por debajo del de referencia a todas las edades. Cuando se adiciona PCE, a 2 y 7 días, se consigue aumentar el agua total combinada por encima del porcentaje de referencia, pero solo duplicando el contenido de PCE (PM2) se consiguen grandes aumentos a estas edades. A 28 días, aunque esta distancia se redujo, la microsílice seguía estando por encima del de referencia al adicionar PCE.

En la Figura 5.4 se puede ver que el uso de nanosílice (probetas PN) también hizo que disminuyera la cantidad de agua total combinada y de gel C-S-H (Ldh) drásticamente con respecto a las pastas de referencia. El uso de ambas dosificaciones de PCE hizo que mejorara el comportamiento a 2 y 7 días, quedando por encima del de referencia. Sin embargo, a partir de los 7 días la velocidad de avance de las pastas PN1 fue muy reducida, permitiendo que, a los 28 días, tanto el agua combinada, como el contenido de gel C-S-H, se vieran por debajo de la pasta de referencia. Con altas dosificaciones de PCE (probetas PN2) se evitó esta parada de hidratación a partir de los 7 días.

Si se comparan las muestras con microsílice y nanosílice, se puede ver que a dos días, solo usando una cantidad elevada de PCE, se consiguió incrementar con ambas adiciones el contenido de agua combinada y de Ldh. A partir de 7 días, duplicar la cantidad de PCE, solo parece favorecer a la nanosílice, ya que, con microsílice a 28 días, la cantidad de agua combinada y Ldh es muy similar. En cambio, con nanosílice a 28 días, solo se obtuvieron buenos resultados con altos contenidos de PCE. Se confirma, por tanto, que en el caso de la nanosílice, la consistencia normal (probetas PN1) redujo el agua libre por debajo de la necesaria para la hidratación correcta del cemento. Necesitando, para nanosílices con alta superficie específica, consistencias más fluidas (probetas PN2). Este resultado concuerda con los resultados encontrados por investigadores como Björnström (J. Björnström, 2004) y Gaitero (Gaitero JJ, 2008). De todas formas, como ambas adiciones aumentaron proporcionalmente la cantidad de gel C-S-H (Ldh) a 28 días, se puede suponer que hubo un aumento tanto de la hidratación del cemento como de las adiciones.

CAPÍTULO 5. INFLUENCIA DEL ADITIVO DE TIPO POLICARBOXILATO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE PASTAS ENDURECIDAS CON MICRO Y NANOSÍLICE Y EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MORTEROS ENDURECIDOS

Figura 5.3 Porcentaje de pérdida de masa en las regiones Ldc, Ldx, Ldh y el agua total combinada en pastas con 8% de microsílíce (PM, PM1 y PM2), con y sin PCE, a 2, 7 y 28 días

CAPÍTULO 5. INFLUENCIA DEL ADITIVO DE TIPO POLICARBOXILATO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE PASTAS ENDURECIDAS CON MICRO Y NANOSÍLICE Y EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MORTEROS ENDURECIDOS

Figura 5.4 Porcentaje de pérdida de masa en las regiones Ldc, Ldx, Ldh y el agua total combinada en pastas con 2% de nanosílice (PS, PS1 y PS2), con y sin PCE a 2, 7 y 28 días

5.2.4. Análisis de resultados a través de PIM

La Figura 5.5 resume el porcentaje de porosidad total que se obtuvo a 28 días para las pastas con microsilíce y nanosilíce con diferentes porcentajes de PCE. Se puede ver que con microsilíce sin PCE la porosidad total era prácticamente la misma que las pastas de referencia. Al adicionar PCE la porosidad total aumentó. Esto parece deberse a una mala compactación de la muestra, apareciendo macroporos. Porque, al aumentar la cantidad de PCE, se consiguió reducir la porosidad por debajo de la mostrada por las muestras de referencia. Con nanosilíce, sin PCE o con una baja cantidad del mismo, la porosidad total aumentó. Sin embargo, con una cantidad mayor de PCE, se consiguió disminuir significativamente la porosidad total incluso por debajo de las pastas de referencia. Aun así, la microsilíce consiguió reducir mucho más la porosidad con ese mismo porcentaje de PCE.

Figura 5.5 Porosidad total de las pastas de cemento con microsilíce (PM, PM1 y PM2) y nanosilíce (PN, PN1 y PN2), con y sin PCE, a 28 días

Si se realiza un estudio más detallado, se pueden identificar tres rangos de poros, de acuerdo con la IUPAC (Rouquerol, J, 1994): microporos, mesoporos y macroporos. Y, atendiendo a la clasificación de Mindess (Mindess, 2003), se pueden dividir los mesoporos en capilares medianos y grandes. Se pueden identificar, por tanto, cuatro rangos de tamaño de poro, donde el volumen de intrusión diferencial es mayor que cero: rango 1, entre 5 y 10 nm de diámetro; rango 2, entre 10 y 50 nm de diámetro; rango 3, alrededor de 50 nm a 10 μ m de diámetro; y rango 4, superior a 10 μ m de diámetro, que está asociado con aire ocluido y, en consecuencia, se consideran macroporos.

CAPÍTULO 5. INFLUENCIA DEL ADITIVO DE TIPO POLICARBOXILATO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE PASTAS ENDURECIDAS CON MICRO Y NANOSÍLICE Y EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MORTEROS ENDURECIDOS

Figura 5.6 Volumen porcentual según el tamaño de poro para las pastas con microsilíce y nanosilíce con y sin PCE a 28 días

En la Figura 5.6 se puede ver cómo las pastas con microsilíce sin PCE tuvieron una distribución de poros muy similar al de referencia, distinguiéndose una pequeña disminución de macroporos hacia poros más pequeños. Al introducir PCE, apareció un

CAPÍTULO 5. INFLUENCIA DEL ADITIVO DE TIPO POLICARBOXILATO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE PASTAS ENDURECIDAS CON MICRO Y NANOSÍLICE Y EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MORTEROS ENDURECIDOS

aumento significativo de capilares grandes, que se atribuye a burbujas creadas por mala compactación, que coincide con los resultados mostrados en la Figura 5.7 y, por eso, la porosidad total resultó tan elevada. Al aumentar el contenido de PCE, se produce un desplazamiento notable de la curva hacia tamaños de poro más pequeños. Con nanosílice sin PCE, o con un bajo contenido de PCE, aparece una gran similitud en la distribución de los tamaños de poro, aumentando la porosidad total con respecto a las muestras de referencia. Al elevar la cantidad de PCE, se produce un desplazamiento de la curva hacia tamaños de poro más pequeños (Figura 5.8), reduciendo, sobre todo, los capilares grandes, que son los que afectan en mayor medida a la durabilidad, siendo además, su porosidad total incluso inferior a la de las muestras de referencia. Al comparar los resultados con alto contenido de PCE se puede observar que, aunque la porosidad total con microsílice era menor, las muestras con nanosílice tuvieron un refinamiento de poro mayor, que dio como resultado un valor inferior de radio medio de poro. Por lo que cabe esperar, para esta dosificación, un mejor comportamiento frente a durabilidad.

Figura 5.7 Volumen de intrusión acumulado y diferencial de Hg en pastas de cemento con microsilíce con y sin PCE a 28 días

Figura 5.8 Volumen de intrusión acumulado y diferencial de Hg en pastas de cemento con nanosilíce con y sin PCE a 28 días

5.2.5. Estudio a través de microscopía electrónica de barrido

Los ensayos de SEM-EDX en pasta de cemento con microsilíce y nanosilíce, en función del porcentaje de PCE, se realizaron a 28 días. Por un lado, se realizó un análisis de las micrografías y del tamaño de los cristales, midiendo la longitud mayor de sus lados y el grosor y, por otro lado, la influencia de las adiciones y del porcentaje de aditivo en las dimensiones aproximadas de los geles C-S-H formados.

El análisis de las micrografías y de los espectros EDX permite una mejor comprensión de los procesos de hidratación. Los espectros reflejan la composición química de los productos que se visualizan en la imagen más próxima indicada con un punto. Debido a la proximidad de las partículas entre los compuestos hidratados en muchos casos existe una influencia subyacente, que puede provocar una variación en la relación atómica de los EDX con respecto a las fórmulas químicas de la fase observada.

Gel C-S-H

La matriz, en la cual se alojan todos los cristales, la compone una fase amorfa de gel C-S-H. Como se vio en el capítulo 1, al inicio de la hidratación, las partículas de gel presentan un aspecto fibroso de crecimiento reticular. A medida que avanza la hidratación, se pueden encontrar dos tipos de crecimiento: una morfología reticular y una masiva con crecimiento geliforme indefinido. El gel C-S-H además es el producto de hidratación que se produce en mayor cantidad, por lo que se visualizó en todas las micrografías. Para comparar las distintas muestras entre sí se han analizado a 500x y a 5000x o 10000x. En el caso de las muestras sin adición (PR) el aspecto que presenta es compacto y geliforme (Figura 5.9).

Figura 5.9 SEM-EDX. Gel C-S-H en pastas de referencia a 28 días

El gel C-S-H con adición de microsilíce muestra una gran similitud (Figura 5.10) con lo observado en las pastas de referencia. Conviene recordar que esta adición en estado anhidro tiene un tamaño muy similar a la del cemento, por lo que, es difícil que se pueda distinguir entre ambas. Esta adición por tanto aparece integrada en la propia matriz del gel formando un todo. Pero sí que se puede ver más diferencias cuando se amplía la imagen a 10000x ya que aunque las pastas de microsilíce, sin PCE o con bajo contenido de PCE, tienen una estructura muy similar, cuando se aumenta el contenido de PCE, se ve una estructura mucho más compacta y con muchos menos poros.

CAPÍTULO 5. INFLUENCIA DEL ADITIVO DE TIPO POLICARBOXILATO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE PASTAS ENDURECIDAS CON MICRO Y NANOSÍLICE Y EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MORTEROS ENDURECIDOS

Figura 5.10 SEM-EDX. Gel C-S-H en pastas con microsilíce con y sin PCE a 28 días

Además, como se vio anteriormente, la porosidad total de las pastas PM1 era muy superior a lo esperada. En la Figura 5.11 se puede observar una de las numerosas cenosferas que se encuentran debido a una mala compactación, cuyos espacios, al disolverse, en su mayoría forman grandes poros. En la imagen ampliada de una de las cenosferas se pueden distinguir los diferentes productos hidratados. El espectro 15 corresponde a una partícula de Fe^{2+} de la microsilíce que, como se vio en el capítulo de caracterización, tenía un alto contenido del mismo.

CAPÍTULO 5. INFLUENCIA DEL ADITIVO DE TIPO POLICARBOXILATO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE PASTAS ENDURECIDAS CON MICRO Y NANOSÍLICE Y EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MORTEROS ENDURECIDOS

Figura 5.11 SEM-EDX. Cenospheras en pastas con microsilíce y 0,071% de PCE

Pasta de cemento con nanosilíce (PN)

Pasta de cemento con nanosilíce y 0,066% de PCE (PN1)

Pasta de cemento con nanosilíce y 0,132 % de PCE (PN2)

Figura 5.12 SEM-EDX. Gel C-S-H en pastas con nanosilíce con y sin PCE a 28 días

CAPÍTULO 5. INFLUENCIA DEL ADITIVO DE TIPO POLICARBOXILATO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE PASTAS ENDURECIDAS CON MICRO Y NANOSÍLICE Y EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MORTEROS ENDURECIDOS

En el caso de la adición de nanosílice (Figura 5.12) se observa un crecimiento del gel C-S-H similar a las pastas de referencia, ya que la sustitución solo fue del 2%. La diferencia fundamental con respecto a la microsilíce es que se observan más cristales intercalados en su interior, sobretodo en las muestras con alto contenido de PCE.

Numerosas investigaciones han determinado que la relación Ca/Si está estrechamente ligada con la naturaleza del gel C-S-H formado. De hecho, Jennings (Jennings, 2000) ya hablaba del gel C-S-H formado en función de dos posibles empaquetamientos y densidades: de alta densidad (HD) y de baja densidad (LD). En este caso se realizó un análisis más exhaustivo, tomando más de 20 medidas en distintos puntos, eliminando los puntos que se alejaban demasiado del promedio en las pastas con nanosílice, sin PCE, y en las pastas de referencia (Tabla 5.3).

	Ca/Si
PR-28d	1,93
PM-28d	1,99
PN-28d	2,47

Tabla 5.3 Relación media de Ca/Si

Como se puede ver el gel C-S-H, formado por las pastas con nanosílice, es un gel mucho más denso (HD) que el de referencia o con microsilíce. Es por ello que, al consumir más hidróxido cálcico y acelerar la reacción, demanda más cantidad de PCE para continuar su hidratación.

Cristales laminares hexagonales

Pastas con nanosílice (PN2)

Pastas de referencia (PR)

Pastas con microsilíce (PM2)

Figura 5.13 SEM-EDX. Cristales de portlandita

La morfología laminar hexagonal suele estar presente tanto en cristales de portlandita (CH) como en cristales de C₃A. Pero entre ellos existen diferencias básicas en su composición y disposición. En el caso del CH (Figura 5.13) existe una relación atómica entre el oxígeno y el calcio de 2 a 1. La disposición de los cristales es generalmente en paralelo pudiendo formar placas prismáticas con mucho espesor. Destaca la gran diferencia de tamaño existente entre los cristales de CH, de las pastas de referencia, al compararlos con los cristales de CH de las pastas con adición (Tabla 5.4). Además, el CH se ve mucho más compacto con adiciones. Esto se puede deber a que las adiciones reaccionan con la portlandita favoreciendo su compactación.

	Longitud media (μm)
PR	5,16
PM	4,05
PN	3,75

Tabla 5.4 Longitud media de los cristales de portlandita

Cristales aciculares

La etringita se distingue con claridad debido a su morfología acicular bien definida. El espectro de la etringita se caracteriza por la presencia de oxígeno y calcio como elementos predominantes. En un segundo nivel quedan los máximos del aluminio y de sílice. La fórmula desarrollada puede escribirse como 3(CaO)(Al₂O₃)3(CaSO₄)32H₂O. Con respecto a la estequiometría, no es fácil aislar los cristales aciculares debido a su esbeltez, por lo que el análisis atómico suele registrar pequeñas cantidades de Si. La evolución de los cristales de etringita en función del PCE se refleja en las Figuras 5.14, 5.15, 5.16 y 5.17 a 10000x aumentos.

Figura 5.14 SEM-EDX. Cristales de etringita en pastas con nanosílice y con 0,066% de PCE

Figura 5.15 SEM-EDX. Cristales de etringita en pastas con microsílice y con 0,071% de PCE

Figura 5.16 SEM-EDX. Cristales de etringita en pastas con nanosílice y con 0,132% de PCE

Figura 5.17 SEM-EDX. Cristales de etringita en pastas con microsílice y con 0,139% de PCE

Se muestran grandes diferencias en cuanto a la concentración de los cristales, que es muy superior en el caso de las pastas con nanosílice (PN1 y PN2). Concretamente en la muestra PN2, con 0,132% de PCE, se aprecia la mayor concentración de cristales, favoreciendo por tanto el PCE la formación de estos cristales. Ambas adiciones experimentan una disminución de espesor medio de los cristales con un contenido mayor de PCE (PN2 y PM2). La principal diferencia entre las adiciones es el aumento de la longitud de las agujas de etringita y la disminución de su espesor (Dalas, 2015).

A continuación, se presentan las características de los cristales de etringita para cada una de las muestras estudiadas. La Tabla 5.5 muestra, la longitud de los cristales y el espesor medio de los mismos. El estudio indica que, en las pastas con adiciones y un contenido bajo de PCE, el espesor medio no variaba mucho, situándose en un rango entre 0,10 y 0,15 μm . Cuando se aumenta la cantidad de PCE, las pastas con nanosílice muestran una longitud de hasta 3,25 μm , reduciéndose el espesor medio en más de un 50%. Esto contribuye seguramente al aumento de la longitud de las agujas. En las pastas con microsílice el aumento en el PCE no modificó prácticamente el tamaño de los cristales de etringita.

CAPÍTULO 5. INFLUENCIA DEL ADITIVO DE TIPO POLICARBOXILATO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE PASTAS ENDURECIDAS CON MICRO Y NANOSÍLICE Y EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MORTEROS ENDURECIDOS

Tabla 5.5 Dimensiones medias de los cristales aciculares de etringita

	Longitud media	Espesor medio
PM1	1,10 μm	0,12 μm
PM2	0,87 μm	0,10 μm
PN1	0,50 μm	0,15 μm
PN2	3,25 μm	0,06 μm

Esta reducción del espesor de la etringita y el aumento de su longitud ya fue revelada por otros autores anteriormente como Johann (Johann & Hirsch, 2007). En su estudio aparecían cristales de etringita muy esbeltos y con un reducido espesor, justificando este echo al uso de PCE, que se concentraba en estos cristales, favoreciendo su formación cuando la muestra de hidrataba correctamente.

5.2.6. Análisis a través de ensayos de resistencia compresión en morteros

Para verificar el efecto del aditivo PCE con microsilíce y nanosilíce, en el desarrollo de la resistencia mecánica, se ensayaron a 2, 7, 28 y 90 días probetas prismáticas, con la misma proporción de adición y aditivo que las pastas.

En la Figura 5.18 se puede ver cómo, en las muestras con microsilíce, el aumento en la cantidad de PCE, no supone un aumento en la resistencia a 90 días. Se confirma así que la cantidad de PCE inicialmente calculada había alcanzado ya su máxima efectividad.

Figura 5.18 Resistencia a compresión de morteros con microsilíce (MM, MM1 y MM2) a 2, 7, 28 y 90 días

En cambio, en la Figura 5.19 se puede ver que, ese aumento de PCE en las muestras de nanosilíce, sí que ha supuesto un incremento muy significativo en la resistencia 28 días. Esto quiere decir que podría no haberse alcanzado aún el máximo de efectividad, pudiendo incluso llegar a triplicar la cantidad de PCE.

Figura 5.19 Resistencia a compresión en morteros con nanosílice (MN, MN1 y MN2) a 2, 7, 28 y 90 días

La Figura 5.20 muestra un resumen de la resistencia media alcanzada por cada una de las combinaciones a 2, 7, 28 y 90 días. Se puede ver que, con el contenido de PCE inicial (PM1 y PN1) a 90 días, solo las muestras con microsilíce superan significativamente los valores obtenidos por las muestras de referencia. Para esta dosificación de PCE los valores de resistencia del mortero PM1 a compresión aumentaron en un 14.8% con respecto a la muestra de referencia. En el caso del mortero PN1 no se observan mejoras a 90 días, quedando solo ligeramente por encima de la muestra de referencia.

El análisis de la evolución del comportamiento mecánico en el tiempo muestra que con la cantidad de PCE inicial a dos días el mortero con nanosílice (PN1) obtiene valores de resistencia mayores que las muestras con microsilíce o las muestras de referencia. Esto se puede justificar por la mayor superficie específica que acelera la reacción. A los 7 días las dos adiciones presentan un comportamiento similar, ya que la microsilíce ha reaccionado también, siendo en ambas un 4.1% superior a la muestra de referencia. A partir de los 7 días el mortero con microsilíce aumenta su resistencia, con una pendiente superior a la muestra de referencia, lo que implica un aumento del consumo de hidróxido cálcico por parte de la adición. Por el contrario, la muestra de nanosílice evoluciona, a partir de los 7 días, con una pendiente próxima a cero, situándose a los 28 días aún por debajo de la muestra de referencia. Solo aumenta un 1.6% al alcanzar los 90 días. Estos resultados parecen indicar que la mayor demanda de agua de la nanosílice a edades tempranas ha detenido prácticamente su hidratación a partir de los 7 días.

CAPÍTULO 5. INFLUENCIA DEL ADITIVO DE TIPO POLICARBOXILATO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE PASTAS ENDURECIDAS CON MICRO Y NANOSÍLICE Y EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MORTEROS ENDURECIDOS

Figura 5.20 Resistencia a compresión de todos los morteros a 2, 7, 28 y 90 días

Cuando se aumenta el contenido de PCE (Figura 5.21), aunque la nanosílice no consigue alcanzar los valores obtenidos por el microsíllice a 90 días, sí que logra aumentar la resistencia en un 13,1% con respecto a las muestras de referencia. Ese aumento es muy significativo teniendo en cuenta, que solo se ha sustituido un 2% de cemento y, que el cemento de referencia utilizado es 52.5R, que alcanza resistencias elevadas a edades tempranas.

Figura 5.21 Resistencia a compresión en morteros con nanosílice y microsíllice cuando se aumenta el contenido de PCE

Al analizar los valores de resistencia a 2 días se comprueba que, aunque las muestras de microsíllice han conseguido hidratarse parcialmente superando los valores de referencia, las muestras de nanosílice siguen estando muy por encima. A los 7 días, ese aumento de resistencia de las muestras de nanosílice, se hace aún más claro. Esto indica que, ese incremento en la cantidad de PCE, ha permitido que se consuma más hidróxido por parte de la

nanosílice, aumentado la resistencia de 2 a 7 días. Sin embargo, de 7 a 28 días, la pendiente de las muestras con microsílice sigue siendo superior a las muestras con nanosílice, por lo que se ha producido más consumo de hidróxido cálcico gracias a la adición. A partir de los 28 días las muestras con microsílice mantienen la pendiente de las muestras de referencia, siendo solo el cemento el que continúa hidratándose. En el caso de los morteros con nanosílice es, a partir de los 28 días, cuando se produce el aumento de la pendiente. Esto indica que la nanosílice sigue consumiendo hidróxido cálcico hasta los 90 días, pero con una pendiente muy reducida, por lo que, aunque ya no se detiene la hidratación, parece necesitar todavía más cantidad de PCE.

5.3. Discusión

Las curvas dTG/TG de las probetas con nanosílice sin PCE, o con bajo contenido del mismo, muestran un aspecto muy diferente respecto al de la muestra de referencia, que está claramente relacionada con una evolución diferente de la hidratación. También se ha observado en la Figura 5.4 que, al aumentar el contenido de PCE, aumenta el contenido de agua combinada y de gel C-S-H creado. Esto confirma lo que otros autores indican (Königsberger, 2016), que el gel C-S-H formado por las adiciones de nanosílice es más denso que el formado por el cemento de referencia, lo que dificulta el acceso al agua, lo que retrasa su hidratación (Tabla 5.3). En el caso de la microsílice, su hidratación se completa a los 28 días y en el caso de la nanosílice, no termina hasta los 90 días. Parece, por tanto, que en el caso de la nanosílice, un aumento aún mayor en el contenido de PCE mejoraría el comportamiento y permitiría realizar mejoras significativas con respecto al uso de un microsílice.

Los resultados de microscopía (SEM-EDX) demuestran que el aumento de PCE, no solo influye en los valores de reología y resistencia, sino que, también, se produce un cambio en la morfología y tamaño de los cristales. Cuanto mayor es el contenido de PCE se obtiene una estructura más reticular con una reducción del espesor de los cristales de etringita, como ya se ha puesto de manifiesto por otros autores (J. Björnström, 2004). En el caso de los cristales de portlandita no se han observado grandes cambios en la morfología, como avanzan algunos estudios, pero, en las muestras con adiciones se observa un mayor empaquetamiento, que podría estar relacionado con el desplazamiento observado en las curvas de dTG/TG (Figura 5.1Figura 5.2) de la temperatura de inicio de deshidroxilación de la portlandita hacia temperaturas mayores con adiciones.

Los resultados obtenidos a compresión muestran que la metodología, realizada para determinar la consistencia óptima para las pastas de cemento con adiciones, no es aplicable en el caso de nanosílice. Si bien es cierto que se obtuvieron valores de resistencia a compresión con microsílice similares a los dados por otros autores. Con nanosílice un aumento en el contenido de agua total combinada y de gel C-S-H en las curvas dTG/TG (Figura 5.4), no se tradujo en un aumento de resistencia a 28 días (Figura 5.19). Los resultados de PIM pueden justificar esto, ya que, a pesar del refinamiento de la estructura porosa, en el caso de la nanosílice con un bajo contenido de aditivos PCE, el valor de la porosidad total está muy por encima de la muestra de referencia y la muestra con microsílice (Figura 5.6). Si se añaden los resultados de los morteros a compresión, se puede demostrar que la nanosílice necesita más superplastificante.

5.4. Conclusiones parciales

A la luz de los resultados obtenidos en este capítulo, se pueden extraer las siguientes conclusiones parciales:

La variable más importante para definir la reología es la superficie específica de las partículas y no el tamaño de las mismas. Esto hace que el uso de una reología de consistencia normal en el caso de la nanosílice no sea suficiente. Para lograr su efectividad, es necesario utilizar consistencias mucho más fluidas que permitan la correcta hidratación del cemento y de la adición. Por lo tanto, es necesario realizar un estudio para ajustar el contenido PCE.

El comportamiento mecánico muestra además que la nanosílice a edades tempranas consume más hidróxido cálcico que la microsílice. Siendo, a los 7 días, el contenido de PCE el que determina el comportamiento de las muestras de nanosílice y no en el caso de microsílice. La microsílice concluye la hidratación a los 28 días, independientemente del uso de PCE. En el caso de las partículas de nanosílice, un aumento del PCE permite que los geles tan compactos formados se hidraten, aunque requieren de más tiempo.

Los cambios en la morfología de los cristales observados, en las muestras con adiciones, dependen en gran medida del contenido de PCE. Se observa, por tanto, que un aumento de PCE reduce el espesor de cristales de etringita, volviéndose la morfología del gel C-S-H más reticular, siendo esto último ideal para ambientes muy agresivos.

5.5. Bibliografía

- 12350-8:2011, U.-E. (s.f.). Ensayos de hormigón fresco. Parte 8 : Hormigón autocompactante. Ensayo de escurrimiento.
- 196-1:2018, U.-E. (s.f.). Métodos de ensayo de cementos. Parte 1 : Determinación de resistencias.
- 196-3:2017, U.-E. (s.f.). Métodos de ensayo de cementos. Parte 3 : Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen.
- 84, A. D. (2004). Standard test method for determination of pore volume and pore volume distribution of soil and rock by mercury intrusion porosimetry.
- Alonso, M. M. (2013). Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes. *Cement and concrete Composites*, 35(1), 151-162.
- Antón Fuentes, R. (2016). *Estudio microestructural de pastas de cemento expuestas a medios simulados de agresividad moderada frecuentes en ambientes rurales*. Universidad Politécnica de Madrid.
- Berra, M. C. (2012). Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. *Construction and Building Materials*, 35, 666-675.
- Burgos-Montes, O. P. (2012). Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions. *Construction and Building Materials*, 31, 300-309.
- Dalas, F. P. (2015). Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early C3A-CaSO₄ hydration. *Cement and Concrete Research*, 105-113.

CAPÍTULO 5. INFLUENCIA DEL ADITIVO DE TIPO POLICARBOXILATO SOBRE LA
MICROESTRUCTURA DE PASTAS ENDURECIDAS CON MICRO Y NANOSÍLICE Y EN LAS
PROPIEDADES MECÁNICAS DE MORTEROS ENDURECIDOS

- F. Puertas, H. S.-R. (2005). Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes. *Advances in Cement Research*, 17, 77-89.
- Fernandez, J. M.-B. (2013). Influence of nanosilica and a polycarboxylate ether superplasticizer on the performance of lime mortars. *Cement and Concrete Research*, 43, 12-24.
- Gaitero JJ, C. I. (2008). A Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. *Cement and Concrete Research*, 38, 1112-1118.
- Gaviria, X. B. (2018). Mineralogical evolution of cement pastes at early ages based on thermogravimetric analysis (TG). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 132(1), 39-46.
- J. Björnström, A. M. (2004). Accelerating Effects of Colloidal Nano-Silica for Beneficial Calcium-Silicate-Hydrate Formation in Cement. *Chemical Physics Letters*, 392, 242-248.
- J. I. Tobón, J. P. (2015). Study of durability of Portland cement mortars blended with silica nanoparticles. *Construction and Building Materials*, 80, 92-97.
- Janowska-Renkas, E. (2013). The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes. *Construction and Building Materials*(38), 1204-1210.
- Jennings, H. (2000). A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and concrete research*(30), 101-116.
- Jiang, J. L. (2016). Investigation of the properties of high-porosity cement foams based on ternary Portland cement–metakaolin–silica fume blends. *Construction and Building Materials*, 107, 181-190.
- Johann, P., & Hirsch, C. (2007). Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. *Cement and concrete research*, 37(4), 537-542.
- Königsberger, M. H. (2016). Densification of CSH is mainly driven by available precipitation space, as quantified through an analytical cement hydration model based on NMR data. *Cement and Concrete Research*, 88, 170-183.
- Mindess, S. Y. (2003). *Concrete 2nd edition*. Prentice Hall, Pearson Education, Inc. Upper Saddle River, NJ 07458.
- Navarro-Blasco, I. P.-N. (2014). Assessment of the interaction of polycarboxylate superplasticizers in hydrated lime pastes modified with nanosilica or metakaolin as pozzolanic reactives. *Construction and Building Materials*, 73, 1-12.
- Qing, Y. Z. (2007). Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and building materials*, 21(3), 539-545.
- Rouquerol, J. A. D. (1994). *Recommendations for the characterization of porous solids*. International union of pure and applied chemistry. IUPAC.
- Sakai, E. A. (2006). Interaction between superplasticizers and clay minerals. *Proceedings of the 6th International Symposium on Cement & Concrete*, 2, 1560-1566.
- Sidney, D., & Struble, L. (1987). Interaction between naphthalene sulfonate and silica fume in Portland cement pastes. *114*.
- Sonebi, M. G.-T. (2015). Effect of nanosilica addition on the fresh properties and shrinkage of mortars with fly ash and superplasticizer. *Construction and Building Materials*, 84, 269-276.
- Tobón, J. I. (2010). Comparative analysis of performance of Portland cement blended with nanosilica and silica fume. *Dyna*, 77(163), 37-46.

CAPÍTULO 5. INFLUENCIA DEL ADITIVO DE TIPO POLICARBOXILATO SOBRE LA
MICROESTRUCTURA DE PASTAS ENDURECIDAS CON MICRO Y NANOSÍLICE Y EN LAS
PROPIEDADES MECÁNICAS DE MORTEROS ENDURECIDOS

- Tobón, J. I. (2012). Mineralogical evolution of Portland cement blended with silica nanoparticles and its effect on mechanical strength. *Construction and Building Materials*, 36, 736-742.
- Tobón, J. p. (2010). Determination of the optimum parameters in the high resolution thermogravimetric analysis (HRTG) for cementitious materials. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 107(1), 233-239.
- Toledano-Prados, M. L.-P.-F.-P. (2013). Effect of polycarboxylate superplasticizers on large amounts of fly ash cements. *Construction and Building Materials*, 48, 628-635.

CAPÍTULO 6. INFLUENCIA DEL ADITIVO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE PASTAS ENDURECIDAS CON DIFERENTES NANOSÍLICES Y SUS PROPIEDADES MECÁNICAS EN MORTEROS ENDURECIDOS

6.1. Introducción

El objetivo de este capítulo es analizar cómo afecta, a los procesos de hidratación del cemento, la incorporación de nanosílices con diferentes tamaños de partículas y superficie específica, utilizando el contenido mayor de PCE, determinado en el capítulo anterior (0,132%). Para su estudio se ha vuelto a utilizar la técnica de Análisis Termogravimétrico (TG) y Análisis Térmico Diferencial (dTG). Porosimetría por Intrusión de Mercurio (PIM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), en pastas. Y se han relacionado los resultados obtenidos con el comportamiento mecánico de los morteros con la misma dosificación de PCE.

6.2. Parte experimental. Metodología

6.2.1. Preparación de probetas de mortero y pasta

Se ha utilizado un cemento portland CEM I 52,5 R para las muestras de referencia. Los cuatro nanosílices utilizadas se resumen en la Tabla 6.1. Se trata de una sílice coloidal, dos pirogénicas y una sílice precipitada obtenida por proceso húmedo. Estas tres últimas sílices son fabricadas por Evonik Industries. Y la primera ha sido suministrada por AkzoNobel.

**CAPÍTULO 6. INFLUENCIA DEL ADITIVO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE PASTAS
ENDURECIDAS CON DIFERENTES NANOSÍLICES Y SUS PROPIEDADES MECÁNICAS EN
MORTEROS ENDURECIDOS**

Tabla 6.1 Propiedades de las nanosílices

	Nomenclatura	Tamaño medio de partícula (nm)	Superficie específica (m ² /g)	SiO ₂ (%)
Sipernat 22S	S22S	5-100	180	99.0
Aerosil 200	A200	12	200	99.8
Levasil 200	L200	15	200	40.0
Aerosil OX50	OX50	40	50	99.0

Todas las nanosílices se adicionaron con una sustitución del 2% en peso de cemento. Las pastas se produjeron de acuerdo con la UNE-EN 196-3:2017. La relación agua/cemento fue de 1:3, permaneciendo en la cámara de curado (99% de HR y 20 ± 2°C) hasta su ensayo a 28 días. Los morteros se elaboraron en moldes de 40×40×160 mm, como especifica la norma UNE-EN 196-1:2018, con una relación agua/cemento de 1:2 y una relación árido/cemento de 3:1 en todos los casos. Las muestras se curaron en un ambiente húmedo (99% de HR y 20 ± 2°C) hasta el ensayo a 2, 7, 28 y 90 días.

		Cemento (g)	nSA (g)	PCE (g)	% PCE
Pastas	PR	450	-	--	--
	PS22S	441	9	--	--
	PA200			--	--
	POX50			--	--
	PS22S PCE	441	9	0,80	0,132
	PA200 PCE				
	POX50 PCE				
Morteros	MR	450	--	--	--
	MS22S PCE	441	9	2,40	0,132
	MA200 PCE				
	MOX50 PCE				
	MS22S PCE (x2)			4,80	0,264
	MA200 PCE (x2)				

Para poder analizar la influencia de cada adición, se utilizó una misma dosis de PCE, tanto para pastas como morteros. Y como en el capítulo anterior, se volvió a duplicar este valor en morteros, debido a los malos resultados obtenidos por las nanosílices de mayor superficie específica, con el contenido de partida. El superplastificante empleado fue un policarboxilato (PCE) comercial fabricado por SIKA con un contenido de sólidos del 26,4% y denominado Viscocrete 20HE. La relación líquido/cemento utilizada fue determinada en el capítulo anterior.

6.2.2. Técnicas experimentales

La actividad puzolánica se determinó mediante ATD/TG y dTG (Gaviria, 2018) (Antón Fuentes, 2016). El equipo utilizado fue el descrito en el capítulo 3. Los análisis se llevaron a cabo en una atmósfera con flujo de gas de nitrógeno. La velocidad de calentamiento en el modo convencional fue de 10°C min⁻¹. Todas las pruebas se

realizaron utilizando aproximadamente 60 mg de una muestra previamente molida (Tobón J. I., 2010). La técnica de PIM se realizó, de acuerdo con la norma ASTM D 4404: 2004, para evaluar el volumen total de poros en porcentaje de pasta de cemento con nanosílice. Además, a partir de las mediciones de PIM, se pudo analizar la porosidad, la distribución del tamaño de poro y la red de poros (J. Björnström, 2004). Mediante SEM y EDX se obtuvo la relación Ca/Si, así como el tamaño de partícula de los cristales de etringita. Para el ensayo a compresión a cada edad, se prepararon, por cada mortero, tres probetas. Para analizar la resistencia a compresión, se rompieron a flexión por medio de dos mitades, y luego, se ensayó la resistencia a compresión de cada mitad, según la norma EN 196-1: 2018.

6.2.3. Análisis de resultados a través de TG/dTG

La Figura 6.1 muestra los resultados de dTG/TG para las pastas de referencia (PR) y las pastas con un 2% de nanosílice a 28 días. Todas las muestras presentan una curva muy similar a la del cemento de referencia, por lo que está claro que, en ausencia de PCE la nanosílice no se hidrata correctamente, al no modificar los resultados. Esto se acentúa para el caso de la A200 ya que, su alta superficie específica hace que se aglomeren las partículas reduciendo, incluso, la hidratación del propio cemento y presentando una curva de TG por debajo del cemento de referencia.

Por otro lado, y al igual que en el capítulo anterior, todas las muestras con nanosílice presentan un retraso (aumento de temperatura) en el inicio de la pérdida de portlandita libre (Ldx) muy significativo. Esto se ha asociado a cambios en la morfología de los cristales de portlandita en presencia de nanosílice.

Figura 6.1 dTG/TG de la pasta de referencia (PR) y las pastas con 2% de nanosílice P22S, PA200 y POX50 a 28 días

Para las mismas muestras con PCE (Figura 6.2) a 28 días se observa en el dTG una disminución en el rango de temperatura del paso de agua fisisorbida a agua combinada (Ldh). Además de un incremento de porcentaje de pérdida de masa en el TG con respecto al cemento de referencia en el siguiente orden: POX50 > PS22S > PA200. Esto concuerda, ya que la POX50 con una superficie específica mucho menor, necesita menos PCE para hidratarse correctamente que las otras dos nanosílices. Al igual que sin PCE se puede observar que el inicio de pérdida de portlandita libre (Ldx) se retrasa con cualquier nanosílice.

Figura 6.2 dTG/TG de la pasta de referencia (PR) y las pastas con 2% de nanosílice a 28 días con PCE

Si se cuantifican las pérdidas de masa del dTG se puede ver en la Figura 6.3 como, sin PCE, las pastas con nanosílice no se llegaron a hidratar correctamente, ya que tienen valores de agua total combinada muy similares a los obtenidos por las pastas de referencia a 28 días. Por otro lado, se observa en la región Ldh valores de gel C-S-H idénticos en todas las pastas menos con POX50, que son ligeramente superiores. Esto indica que, aunque en menor medida de lo esperado, esta nanosílice ha logrado incrementar el contenido de gel C-S-H sin la necesidad de utilizar PCE.

CAPÍTULO 6. INFLUENCIA DEL ADITIVO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE PASTAS ENDURECIDAS CON DIFERENTES NANOSÍLICES Y SUS PROPIEDADES MECÁNICAS EN MORTEROS ENDURECIDOS

Figura 6.3 Porcentaje de pérdida de masa en las regiones Ldc, Ldx, Ldh y el agua total combinada en pastas con 2% de nanosílice a 28 días

En la Figura 6.4 se puede ver como el uso de PCE hace que aumente la cantidad de Ldh de todas las nanosílices, por encima del cemento de referencia. La región Ldh es la que está asociada al gel C-S-H e influye directamente en la resistencia final del material. Presenta incrementos en el caso de la POX50, de casi un 24%, seguido de la PS22S, con un 18% y la PA200, con un 13%. Por lo que el uso de PCE ha conseguido, en todos los casos, hidratar la nanosílice, en mayor o menor medida.

Figura 6.4 Porcentaje de pérdida de masa en las regiones Ldc, Ldx, Ldh y el agua total combinada en pastas con 2% de nanosílice a 28 días con PCE

Si se comparan las muestras con y sin PCE, se puede ver que el agua total combinada no ha variado prácticamente, e incluso es inferior con PCE, en el caso de la pasta PA200. Pero los valores de la región Ldh sí que varían, pasando de 6,8 a 7,6% en la pasta PA200, de 6,6 a 8,1% en la pasta PS22S y de 7,6 a 8,7% en la pasta POX50. La utilización de PCE ha favorecido en gran medida un incremento de casi el 15% de puntos nuevos de nucleación (J. Björnström, 2004) (Gaitero JJ, 2008).

6.2.4. Análisis de resultados a través de PIM

La Figura 6.5 resume el porcentaje de porosidad total que se obtuvo a 28 días para la pasta de referencia y para las pastas con nanosílice, con y sin PCE. Se puede ver, sin PCE, un aumento de la porosidad para las muestras con mayor superficie específica (PS22S y PA200), debido seguramente, al aglomeramiento de sus partículas. Con PCE, se consigue disminuir la porosidad total de ambas muestras, pero siguen quedando aún por encima de la pasta de referencia. La nanosílice POX50 con una superficie específica menor presenta, en ambos casos, una porosidad menor que las pastas con nanosílice PA200 y PS22S y la pasta de referencia, por lo que no se ha producido aglomeración de sus partículas.

Figura 6.5 Porosidad total de la pasta de referencia y las pastas de cemento con 2% de nanosílice con y sin PCE a 28 días

Si se realiza un estudio más detallado se pueden identificar tres rangos de poros de acuerdo con la IUPAC (Rouquerol. J, 1994): microporos, mesoporos y macroporos. Y atendiendo a la clasificación de Mindess (Mindess, 2003) se pueden dividir los mesoporos en capilares medianos y grandes. Se pueden identificar por tanto cuatro rangos de tamaño de poro, donde el volumen de intrusión diferencial es mayor que cero: rango 1, entre 5 y 10 nm de diámetro; rango 2, entre 10 y 50 nm de diámetro; rango 3, alrededor de 50 nm a 10 μ m de diámetro; y el rango 4, superior a 10 μ m de diámetro, está asociado con aire ocluido y, en consecuencia, se consideran macroporos.

En la Figura 6.6 se puede ver la distribución de poros de las pastas con 2% de nanosílice con y sin PCE a 28 días. En las muestras con mayor superficie específica se observa, sin

PCE, una distribución de poros muy similar al cemento de referencia y, en el caso, de la pasta PA200 se observa un incremento de macroporos, por lo que, además de no haberse hidratado correctamente la nanosílice, en este caso, la aglomeración de las nanopartículas ha provocado un incremento de poros de gran tamaño, que repercuten muy negativamente en su resistencia mecánica. En el caso de la POX50 sin PCE se observa, además de una disminución de la porosidad total, como se ha visto anteriormente, un refinamiento de todos sus poros con respecto a la pasta de referencia.

Al introducir PCE, se produce para todas las nanosílices un refinamiento aún mayor de los poros. En el caso de la pasta PS22S, aunque la porosidad total sigue estando por encima de la pasta de referencia, se reducen en casi un 5% los capilares grandes. En el caso de las pastas PA200, que es la que mayor problema presentaba sin PCE, aparte de reducir la porosidad total, se consiguieron disminuir los macroporos pasando del 4,31% al 1,51%. Aun así, el porcentaje de capilares grandes siguen siendo mayores que en la pasta de referencia, pero se ha conseguido al menos reducir el aglomeramiento de sus partículas. Por último, en el caso de la POX50, aunque su porosidad no varía con la incorporación de PCE, sí que produce un gran refinamiento de los poros, disminuyendo los macroporos y los poros grandes pasando de 1,57% a 1,1% y de 25,70% a 7,59%, respectivamente.

Estos resultados coinciden con los mostrados en la Figura 6.7 ya que, para la pasta POX50, se observa un desplazamiento notable de la curva hacia tamaños de poro más pequeños. En el caso de las pastas PA200 y PS22S, aparece una gran similitud en la distribución de los tamaños de poro, aumentando la porosidad total por encima de la muestra de referencia. En presencia de PCE (Figura 6.8), solo se observa un desplazamiento hacia tamaños de poro más pequeños en la pasta POX50, por lo que las muestras PA200 y PS22S necesitarían un incremento del porcentaje de PCE para conseguir un refinamiento de los poros.

**CAPÍTULO 6. INFLUENCIA DEL ADITIVO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE PASTAS
ENDURECIDAS CON DIFERENTES NANOSÍLICES Y SUS PROPIEDADES MECÁNICAS EN
MORTEROS ENDURECIDOS**

Figura 6.6 Volumen porcentual según el tamaño de poro para las pastas con 2% de nanosílice con y sin PCE a 28 días

Figura 6.7 Volumen de intrusión acumulado y diferencial de Hg en pastas de cemento con nanosílice sin PCE a 28 días

Figura 6.8 Volumen de intrusión acumulado y diferencial de Hg en pastas de cemento con nanosílice con PCE a 28 días

6.2.5. Estudio a través de microscopía electrónica de barrido

Los ensayos de SEM-EDX en pastas de cemento con diferentes nanosílices, con y sin PCE, se realizaron, a 28 días. Se realizó, mediante SEM, un análisis del gel C-S-H, su microestructura y porosidad, a 500x y 1000x aumentos en el caso del gel C-S-H sin PCE y, a 500x y 5000x en el caso del gel C-S-H con PCE, ya que, el refinamiento de la estructura nos obligaba a disminuir la distancia para poder ver las diferencias entre las pastas. Además, se realizó un estudio de los cristales de portlandita y etringita en presencia y ausencia de PCE, tomando medidas de la longitud mayor de sus lados y el grosor. También se realizaron espectros EDX del gel C-S-H, determinando su relación Ca/Si, así como de la portlandita para poder diferenciarla del resto de productos hidratados. Como se indica en el capítulo anterior, debido a la proximidad entre los compuestos hidratados, en muchos casos existe una influencia subyacente, que puede provocar una variación en la relación atómica de los EDX con respecto a las fórmulas químicas de la fase observada.

Gel C-S-H

Como se puede ver en la Figura 6.9, la matriz en la cual se alojan todos los cristales la compone una fase amorfa de gel C-S-H geliforme. Todas las pastas presentan una estructura mucho más compacta en presencia de PCE, siendo la POX50, la que presenta una microestructura más homogénea y menos porosa.

Figura 6.9 Imágenes SEM del gel C-S-H en pastas con diferentes nanosílices con y sin PCE a 28 días y 500x

Para poder ver con más detalle la microestructura del gel C-S-H, se han ampliado todas las muestras a 1000x aumentos (Figura 6.10). Tanto la muestra PS22S como la PA200 presentan multitud de poros, en comparación con la muestra POX50, cuya estructura es más compacta y menos porosa. En el caso de la muestra A200 se observan, además, numerosas cenosferas debido a la mala compactación, cuyo espacio, en su mayoría al disolverse, forma macroporos. Esto justifica el alto valor de porosidad que presenta en ausencia de PCE en PIM.

Figura 6.10 SEM-EDX. Gel C-S-H en pastas sin PCE

En la Figura 6.11 se puede observar cómo, en presencia de PCE, se produce un refinamiento de la estructura porosa. Pero a 5000x aumentos se observa que la pasta POX50 sigue siendo mucho más homogénea y compacta. En el caso de las pastas PS22S y PA200 su microestructura sigue siendo mucho más porosa.

Figura 6.11 SEM-EDX. Gel C-S-H en pastas con PCE

Mediante EDX, se ha determinado la relación Ca/Si de cada una de las muestras en presencia y ausencia de PCE, ya que numerosas investigaciones han determinado que la relación Ca/Si está estrechamente ligada con la naturaleza del gel C-S-H formado. De hecho, Jennings (Jennings, 2000) ya hablaba del gel C-S-H formado en función de dos posibles empaquetamientos y densidades: de alta densidad (HD) y de baja densidad (LD). En este caso, se realizó un análisis más exhaustivo, tomando más de 20 medidas en distintos puntos,

**CAPÍTULO 6. INFLUENCIA DEL ADITIVO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE PASTAS
ENDURECIDAS CON DIFERENTES NANOSÍLICES Y SUS PROPIEDADES MECÁNICAS EN
MORTEROS ENDURECIDOS**

eliminando los puntos que se alejaban demasiado del promedio en las pastas con nanosílice sin PCE y en las pastas de referencia (Tabla 6.2).

	Ca/Si		
	PS22S	PA200	POX50
Sin PCE	2,47	2,96	2,46
Con PCE	3,84	4,9	3,06

Tabla 6.2 Relación media de Ca/Si

Como se puede ver, el gel C-S-H formado por las pastas con nanosílice en presencia de PCE es un gel mucho más denso (HD) que sin PCE. Además, se observa que la relación alcanzada por la pasta PA200 es mucho mayor que para las muestras PS22S y POX50. Esto quiere decir que el gel C-S-H formado es mucho más denso, por lo que precisará de más tiempo para hidratarse.

Cristales de portlandita (CH) y etringita (Aft)

Figura 6.12 SEM-EDX. Cristales de portlandita

Como se puede ver en la Figura 6.12, todas las muestras presentan una morfología laminar hexagonal en los cristales de portlandita (CH) y acicular en el caso de los cristales de etringita (Aft). En el caso del CH, se suelen localizar dentro de los poros dispuestos en paralelo, pudiendo formar placas prismáticas de mucho espesor, como se ve en la muestra PA200. Los cristales de etringita suelen localizarse también en los poros de la muestra, por lo que están próximos a los cristales de CH. Con respecto a la estequiometría, no es fácil aislar los cristales

aciculares debido a su esbeltez, por lo que el análisis atómico registrado es muy similar al del gel C-S-H.

Como se puede ver en la Figura 6.13, en ausencia de PCE existen grandes diferencias en cuanto a la concentración de los cristales adicionando diferentes nanosílices. Es muy superior la cantidad, en el caso de las muestras PA200 y POX50, presentando una disminución en el grosor y longitud media. Concretamente, en la muestra PA200, se aprecia la mayor concentración de cristales (Dalas, 2015).

Figura 6.13 SEM-EDX. Cristales de portlandita y etringita

A continuación, se presentan las características de los cristales de etringita para cada una de las muestras estudiadas. La Tabla 6.3 muestra tanto la longitud de los cristales como el espesor medio de los mismos.

Tabla 6.3 Dimensiones medias de los cristales aciculares de etringita

		Longitud media (μm)	Espesor medio (μm)
PS22S	Sin PCE	4,631	0,250
	Con PCE	0,190	0,084
PA200	Sin PCE	4,141	0,528
	Con PCE	2,875	0,146
POX50	Sin PCE	4,275	0,412
	Con PCE	0,625	0,083

El estudio indica que, en todas las pastas sin PCE el espesor medio no variaba mucho, situándose en un rango entre 0,2 y 0,5 μm . Cuando se adiciona PCE las pastas muestran una reducción del espesor en todos los casos, situándose en un rango de 0,8 y 0,15 μm . La longitud media también disminuye en presencia de PCE, pasando de 4-4,5 μm a 0,2-0,4 μm . Por lo que, en todos los casos, el aditivo PCE modificó el tamaño de los cristales de etringita.

Esta reducción del espesor de la etringita ya fue revelada por otros autores anteriormente como Johann (Johann & Hirsch, 2007). En su estudio aparecían cristales de etringita esbeltos, pero de reducido espesor, justificando este hecho al uso de PCE.

6.2.6. Análisis a través de ensayos de resistencia compresión en morteros

Para verificar el efecto que el aditivo PCE tiene con las diferentes nanosílices en el desarrollo de la resistencia mecánica, se ensayaron a 2, 7, 28 y 90 días probetas prismáticas con la misma proporción de adición y aditivo que las pastas.

En la Figura 6.14 se puede ver que la muestra MS22S con PCE incrementa su resistencia a compresión con respecto a la muestra de referencia un 15% a 2 días, un 12% a 7 días, un 10% a 28 días y un 9% a 90 días. Esto se debe a la creación de un gel más denso, que necesitaría más cantidad de PCE para que, a edades avanzadas, pudiera continuar su hidratación. En el caso de la muestra MA200 no se observan prácticamente mejorías, con respecto al cemento de referencia, quedando solo ligeramente por encima a 90 días debido a la aglomeración de sus nanopartículas.

Para la muestra MOX50 se produce, a todas las edades, un incremento del 20% en resistencia con respecto a la muestra de referencia. Este aumento es muy significativo, teniendo en cuenta que solo se ha sustituido un 2% de cemento, y que el cemento de referencia utilizado es 52.5R, que alcanza resistencias elevadas a edades tempranas. Se confirma así, que la cantidad de PCE inicialmente calculada ha alcanzado, seguramente, ya su máxima efectividad.

Figura 6.14 Resistencia a compresión de morteros con nanosílice y PCE a 2, 7, 28 y 90 días

Como se sabe, la nanosílice acelera la hidratación a cortas edades, por lo que el mayor incremento de resistencia se suele producir de 2 a 7 días (Rupasinghe, 2017) (Berra, 2012), a partir de esa edad es el cemento el que continúa hidratándose. En la Figura 6.15 podemos ver que ese incremento solo se produce en la muestra MOX50 y en menor medida en la muestra MS22S. Es por ello que se duplicó el contenido de PCE en estas dos muestras, para ver si efectivamente se habían aglomerado las partículas, y un incremento de aditivo lo solucionaba.

Figura 6.15 Curvas de resistencia a compresión de morteros con nanosílice y PCE a 2, 7, 28 y 90 días

El análisis de la evolución del comportamiento mecánico con el tiempo en la muestra MS22S a 2 y 7 días muestra que el aumento de PCE no influye en los resultados. A partir de los 28 días, la muestra con mayor contenido de PCE aumenta con una pendiente muy superior a la muestra de referencia, lo que implica un aumento del consumo de hidróxido cálcico por parte de la adición. Esto indica que el gel C-S-H formado, al ser tan denso, requiere de más tiempo para reaccionar e hidratarse.

Figura 6.16 Resistencia a compresión de la muestra MS22S a 2, 7, 28 y 90 días con diferentes porcentajes de PCE

En el caso de la muestra MA200, al aumentar el contenido de PCE, sí que se logra a edades cortas aumentar la resistencia un 15%, obteniendo valores próximos a los de la muestra

MS22S. Si embargo, a partir de los 7 días la muestra solo incrementa un 10%, con valores muy por debajo de los obtenidos por la muestra MS22S. Esto quiere decir que, aun duplicando la cantidad de PCE, el gel C-S-H formado es tan denso que hace que se detenga la hidratación. Por lo que se necesitaría incrementar aún más el contenido de PCE para que no se produzca este fenómeno.

Figura 6.17 Resistencia a compresión de la muestra MA200 a 2, 7, 28 y 90 días con diferentes porcentajes de PCE

6.3. Discusión

La nanosílice Aerosil 200, con la superficie específica más alta y el tamaño de partícula más bajo, necesita una alta cantidad de PCE para su hidratación, ya que, como se puede ver por dTG/TG utilizando ese porcentaje de PCE el gel C-S-H formado para la pasta PA200 es de 7,6%, frente al 8,1 y 8,7% alcanzado por las otras muestras. Igual ocurre en PIM, donde presenta un 28% de capilares grandes frente al 8 y 16% obtenido en las otras muestras. Esto hace que los valores de compresión no aumenten con respecto al cemento de referencia. Además, duplicando el valor de PCE solo se incrementaron ligeramente los valores de resistencia. Se comprueba así que estas nanopartículas tienden a aglomerarse en mayor medida que el resto, por lo que requieren valores muy altos de PCE para mantenerlas dispersas. Además de crear un gel C-S-H mucho más denso que el resto necesitando más tiempo y PCE para su correcta hidratación.

La nanosílice Sipernat 22S, con una superficie específica elevada pero mayor tamaño de partícula no tiende a aglomerarse tanto. Como se puede ver en dTG/TG en presencia de PCE se consiguió incrementar el contenido de gel C-S-H de 6,6 a 8,1%, además de refinar la estructura de poros, reduciendo los poros grandes de 20,75 a 15,8%. Sin embargo, la relación Ca/Si del gel C-S-H creado es muy alta por lo que a partir de los 7 días los valores de resistencia a compresión se reducen un 5%. Duplicando el contenido de PCE se consigue hidratar correctamente la muestra a partir de los 7 días con aumentos de casi el 20%.

La nanosílice Aerosil OX50 es la que menor superficie específica presenta. En presencia de PCE es el que más gel C-S-H y agua combinada forma de todas las nanosílices en el ensayo de dTG/TG. Además, por PIM se pudo ver como su porosidad total disminuía de 17,20 a 16,34%, y como se producía un gran refinamiento de los poros capilares grandes, pasando de 20,75% a solo el 7,59%. No sorprende así que los valores de resistencia sean tan buenos, ya que la correcta hidratación de esta nanosílice produce un incremento desde los 2 días de más del 20% de resistencia. Esto se debe a la formación de un gel C-S-H menos denso que el resto, que facilita también la correcta hidratación de todos los productos con menos cantidad de PCE.

6.4. Conclusiones parciales

A la luz de los resultados obtenidos en este capítulo, se pueden extraer las siguientes conclusiones parciales:

Las nanosílices con mayor superficie específica y menor tamaño, independientemente de su método de producción, crean geles mucho más densos, por lo que necesitan mucha más cantidad de PCE para poder hidratarse correctamente. Además, la elevada superficie específica de algunas nanosílices provoca el aglomeramiento de las partículas, lo que dificulta aún más su hidratación.

Por otro lado, la utilización de PCE produce importantes cambios en la morfología de los cristales, reduciendo el espesor y la longitud media de los cristales de etringita. Además, la

relación Ca/Si aumenta en presencia de PCE, por lo que fomenta la creación de geles más densos en presencia de adiciones.

6.5. Bibliografía

- 12350-8:2011, U.-E. (s.f.). Ensayos de hormigón fresco. Parte 8 : Hormigón autocompactante. Ensayo de escurrimiento.
- 196-1:2018, U.-E. (s.f.). Métodos de ensayo de cementos. Parte 1 : Determinación de resistencias.
- 196-3:2017, U.-E. (s.f.). Métodos de ensayo de cementos. Parte 3 : Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen.
- 84, A. D. (2004). Standard test method for determination of pore volume and pore volume distribution of soil and rock by mercury intrusion porosimetry.
- Antón Fuentes, R. (2016). *Estudio microestructural de pastas de cemento expuestas a medios simulados de agresividad moderada frecuentes en ambientes rurales*. Universidad Politécnica de Madrid.
- Berra, M. C. (2012). Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. *Construction and Building Materials*, 35, 666-675.
- Dalas, F. P. (2015). Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early C3A-CaSO₄ hydration. *Cement and Concrete Research*, 105-113.
- Fernandez, J. M.-B. (2013). Influence of nanosilica and a polycarboxylate ether superplasticizer on the performance of lime mortars. *Cement and Concrete Research*, 43, 12-24.
- Gaitero JJ, C. I. (2008). A Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. *Cement and Concrete Research*, 38, 1112-1118.
- Gaviria, X. B. (2018). Mineralogical evolution of cement pastes at early ages based on thermogravimetric analysis (TG). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 132(1), 39-46.
- J. Björnström, A. M. (2004). Accelerating Effects of Colloidal Nano-Silica for Beneficial Calcium-Silicate-Hydrate Formation in Cement. *Chemical Physics Letters*, 392, 242-248.
- Jennings, H. (2000). A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and concrete research*(30), 101-116.
- Johann, P., & Hirsch, C. (2007). Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. *Cement and concrete research*, 37(4), 537-542.
- Mindess, S. Y. (2003). *Concrete 2nd edition*. Prentice Hall, Pearson Education, Inc. Upper Saddle River, NJ 07458.
- Rouquerol, J. A. D. (1994). *Recommendations for the characterization of porous solids*. International union of pure and applied chemistry. IUPAC.
- Rupasinghe, M. S. (2017). Investigation of strength and hydration characteristics in nano-silica incorporated cement paste. *Cement and Concrete Composites*, 17-30.

- Sonebi, M. G.-T. (2015). Effect of nanosilica addition on the fresh properties and shrinkage of mortars with fly ash and superplasticizer. *Construction and Building Materials*, 84, 269-276.
- Tobón, J. I. (2010). Comparative analysis of performance of Portland cement blended with nanosilica and silica fume. *Dyna*, 77(163), 37-46.

CAPÍTULO 7. CARACTERIZACIÓN DE LOS GELES C-S-H FORMADOS POR DISTINTAS NANOSÍLICES

7.1. Introducción

Con el objeto de profundizar en el comportamiento de los resultados obtenidos en el capítulo anterior se decidió estudiar el tipo de gel C-S-H formado a partir de la adición de las diferentes nanosílices, ya que es este compuesto el que más contribuye en la mejora de la resistencia global del mortero y hormigón (Berra, 2012) (Bhatty, 1986). La estructura del gel C-S-H primario sintetizado ha sido estudiada por numerosos autores, que han propuesto diversos modelos para identificarla. Los dos más relevantes son el propuesto por Taylor (Taylor H. F., 1997), basado en capas de 1,4 nm de espesor de tobermorita entremezcladas con capas de tipo jenita (T/J); y el propuesto por Richardson y Groves (Richardson I. G., 1997) (Richardson I. G., 2010), basado en estructura tipo tobermorita interestratificada con capas de CH (T/CH), además de T/J. En ambos modelos se considera el gel C-S-H como una estructura desordenada compuesta por capas de jenita (J) o tobermorita (T), en la que en cada capa hay cadenas de silicato del tipo dreierketten. Si los silicatos se posicionan en mitad de la cadena se consideran unidades Q^2 , si están situados al final de la cadena o son dímeros se consideran cadenas Q^1 .

Pero este gel primario difiere mucho del gel secundario formado por las adiciones puzolánicas (Gaitero JJ, 2008), en nuestro caso nanosílice. El gel primario (Chen, 2004) procede de la hidratación de las fases de los silicatos cálcicos del clínker, C_3S y C_2S y su relación Ca/Si suele ser próxima a 1,5 para cadenas infinitas de jenita y a 2,25 para las cadenas más cortas (dímeros). Mientras que para cadenas de 1,4 nm de tobermorita, los valores son de 0,83 para cadenas largas y de 1,25 para dímeros (Taylor H. F., 1986). El secundario procede de la reacción entre la nanosílice y la portlandita (CH) en presencia de agua. La bibliografía indica que generalmente forman cadenas con longitudes mayores (Girao, 2010), dando lugar a la formación de gel C-S-H y C-A-H secundario, así como otros productos hidratados (Bosque, 2012).

El tipo de gel formado dependerá principalmente de dos parámetros: la cantidad máxima de hidróxido cálcico que la nanosílice puede combinar y la velocidad a la que ocurre dicha combinación. La velocidad de la reacción dependerá a su vez de la superficie específica de la nanosílice, de la relación agua/sólido y de la temperatura. La cantidad de portlandita (CH) que puede reaccionar con la nanosílice dependerá de la naturaleza de las fases activas de la nanosílice, su contenido de sílice reactiva, el cociente CH/puzolana y la edad de curado.

Existen dos enfoques experimentales principales para estudiar el gel C-S-H secundario. El enfoque más utilizado consiste en caracterizar el gel C-S-H dentro de una pasta de cemento con nanosílice (Haas, 2015). Sin embargo, en este estudio se ha querido sintetizarlo y dejar que alcance el equilibrio cinético en condiciones diluidas, permitiendo así el estudio exclusivo de este gel secundario sin interacción del gel primario del cemento. Para ello se ha formado el gel C-S-H secundario por medio de la adición de nanosílice a una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada, a dos temperaturas: 20 y 40°C, en constante agitación y cuyo precipitado se filtró tras siete días, pudiendo así evaluar las características más relevantes del gel: morfología, estructura y relación Ca/Si resultante. El efecto de la temperatura en la hidratación del gel C-S-H aún no está claro. Los resultados de varios autores indican que el grado de polimerización del gel C-S-H se eleva con la temperatura de curado. Por ello se han realizado los ensayos de este capítulo a 20°C y a 40°C.

Este capítulo tiene como objetivo caracterizar cuatro nanosílices con diferente naturaleza y superficie específica en función de la estructura, composición y morfología de los geles C-S-H secundarios formados. Se ha estudiado la formación de geles con estructura tipo tobermorita o jenita según su polimerización y la relación Ca/Si. Para ello se realizaron ensayos de absorción de Ca^{2+} , microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TG) y análisis térmico diferencial (dTG), espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear de Si^{29} (RMN).

7.2. Parte experimental. Metodología

7.2.1. Nanosílices empleadas

Los cuatro nanosílices utilizadas se resumen en la Tabla 7.1. Se trata de una sílice coloidal, dos pirogénicas y una sílice hidrofílica precipitada obtenida por proceso húmedo. Estas tres últimas sílices son fabricadas por Evonik Industries, y la primera es suministrada por la empresa AkzoNobel.

Tabla 7.1 Propiedades de las nanosílices empleadas

	Nomenclatura	Tamaño medio de partícula (nm)	Superficie específica (m ² /g)	SiO ₂ (%)
Sipernat 22S	S22S	5-100	180	99.0
Aerosil 200	A200	12	200	99.8
Levasil 200	L200	15	200	40.0
Aerosil OX50	OX50	40	50	99.0

7.2.2. Síntesis del gel C-S-H a partir de las nanosílices

Se prepararon cuatro muestras diferentes, una por cada nanosílice utilizada. Se decidió realizar el ensayo a temperatura ambiente y además se seleccionó una temperatura de 40°C, ya que esta es del orden de la que se alcanza en la reacción de hidratación del cemento y que afecta significativamente a la velocidad de reacción de los componentes de la adición.

Teniendo en cuenta que la solubilidad del Ca²⁺ a 20°C es de 0,933g/l, para asegurarnos que la disolución estaba saturada en Ca²⁺ se adicionaron 3,07 g de Ca(OH)₂ para la preparación de los geles tanto a 20 como a 40°C. El peso de Si se calculó en función del porcentaje que tenía la adición que es, en todos los casos, superior a un 99% para las sílices suministradas en sólido. Teniendo en cuenta que la riqueza de la sílice que se suministra en suspensión (L200) es de un 40% en peso, se añadieron 1,658 gramos de sílice. Para la formación del gel a 40°C el hidróxido de calcio se añade al agua, previamente calentada a esta temperatura, con agitación constante hasta su saturación. A continuación, se adicionó la nanosílice. La agitación y la temperatura se mantuvieron constantes durante todo el ensayo, y la disolución se mantuvo cerrada en un recipiente para evitar la carbonatación y evaporación de la disolución. Por lo tanto, las reacciones de puzolanidad e hidratación ocurrieron al mismo tiempo. Las cantidades utilizadas de Ca(OH)₂ y SiO₂ se calcularon para alcanzar una relación Ca/Si teórica de 1,5 siguiendo las siguiente reacción:

La suspensión se mantuvo 7 días en agitación continua a temperatura ambiente y a 40°C. Posteriormente se filtró, el material sólido obtenido se secó en un horno a 60°C durante tres horas y se mantuvo a 40°C hasta su posterior caracterización.

7.2.3. Técnicas experimentales

Se cuantificó la cantidad de gel C-S-H formado por medio de dTG/TG. El equipo utilizado fue el descrito en el capítulo 3. Los análisis se llevaron a cabo bajo una atmósfera con flujo de gas de nitrógeno. La velocidad de calentamiento fue de 0,5°C min⁻¹ y todas las pruebas se realizaron utilizando aproximadamente 60 mg de una muestra previamente molida (Tobón J. P., 2010). Mediante SEM se analizó la morfología de los geles formados. Los espectros de FTIR proporcionaron información sobre las vibraciones de los enlaces químicos del material (Al-Oweini, 2009). El espectrómetro empleado fue de la marca Perkin Elmer equipado con una unidad de

reflectancia total atenuada (ATR). El barrido de frecuencias se realizó entre 400–4000 cm^{-1} , realizándose 200 barridos con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . El sistema de preparación de muestras utilizado fue el de pastillas con bromuro potásico y los espectros se ajustaron a una línea base utilizando el análisis de espectros del software Origin 8.5.

Por medio de ^{29}Si NMR (Al-Oweini, 2009) (Andersen, 2003) (Francis Young, 1988) los geles C-S-H se midieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker Advance de 400 MHz, operado a la frecuencia de 79,495 MHz para el ^{29}Si . El equipo está equipado con una sonda de tetrametilsilano (TMS) que utiliza rotores de ZrO_2 de 7mm, con una velocidad de rotación de 12KHz. Para las medidas de ^{29}Si NMR se utilizó una longitud de pulso de 4,5 μs y un tiempo de recuperación de 5s entre pulsos. Para la deconvolución de dichos espectros se realizó empleando el software Origin 8.5.

7.3. Resultados

7.3.1. Análisis de resultados de la velocidad de reacción a través del ensayo de fijación de Ca^{2+}

El ensayo de fijación de calcio se realizó simultáneamente a la formación de los geles C-S-H secundarios descritos anteriormente. Inmediatamente después de añadir la nanosílice, cuando la disolución ya estaba saturada, se comenzaron las mediciones de Ca^{2+} libre en las cuatro muestras. Para asegurar que la disolución estaba saturada se midió la variación de calcio en tres medidas consecutivas antes de añadir la nanosílice. Cuando dichos valores fueron constantes y en concordancia con la solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en agua, se introdujeron las adiciones de nanosílice y se inició la toma de medidas de la variación de calcio libre a partir de los 30 minutos. Las medidas se hicieron en intervalos de 30 minutos hasta las 2 horas, y a partir de las 2 horas, en intervalos de una hora hasta las 6 horas, donde la medición se redujo a una medida cada 24 horas. El ensayo se realizó con un equipo de la marca Metrohm Tritouch siguiendo el método Bulletin 63/3e, indicado por la marca para la determinación de calcio. El análisis se llevó a cabo con un equipo Optrode a una longitud de onda de 610 nm. El equipo Optrode se utiliza como sensor fotométrico para varios métodos de titulación que requieren el uso de indicadores.

Para la determinación del Ca^{2+} libre se pipetearon 2,5ml de solución en un vaso de plástico y se añadieron aproximadamente 70ml de agua destilada. El pH de la solución se ajustó con NaOH hasta alcanzar un pH fijo 12, que se encuentra en el rango de formación del complejo de calcio. También se añadió una punta de espátula de murexida para identificar el cambio de color. La solución se tituló con EDTA 0,03 mol/L hasta alcanzar el segundo punto de ruptura. El punto de equivalencia es visible por un cambio de color de rosa a púrpura. El valor medio del consumo en mol/L en función del tiempo que se representa en la Figura 7.1.

Como se puede ver, las nanosílices con mayor superficie específica (A200, S22S y L200) son las que tuvieron la velocidad de hidratación más rápida, siendo la nanosílice

Aerosil OX50, que posee una superficie específica baja, la más lenta. Aun así, a las 72 horas prácticamente todas tenían un contenido similar de Ca^{2+} libre, es decir, la formación del gel C-S-H habría tenido lugar en la misma extensión. El contenido mínimo detectable es 0,001 mol/l, por lo que aunque las muestras se dejaron hasta los 7 días, las disoluciones a las 72 horas ya habían alcanzado el contenido mínimo de Ca^{2+} libre detectable con el EDTA empleado.

Figura 7.1 Concentración de calcio en función del tiempo de todas las nanosílices a 40°C

El mismo ensayo se realizó también a 20°C (Figura 7.2) y, aunque la pendiente obtenida es menor, la tendencia fue la misma, las más rápidas fueron las de mayor superficie, como a 40°C, aunque el contenido mínimo se alcanzó después de 160 horas, por lo que a 20°C la velocidad de la reacción para la formación del gel fue más lenta.

Figura 7.2 Concentración de calcio en función del tiempo de todas las nanosílices a 20°C

7.3.2. Análisis de resultados a través TG/dTG

En la Figura 7.3 se muestra el análisis termogravimétrico (TG) y el análisis térmico diferencial (dTG) del gel hidratado a 7 días para las diferentes nanosílices a 40°C. Esta pérdida de masa está asociada con diferentes procesos químicos que se producen según la temperatura de las regiones definidas por algunos autores (Yu, 1999) (Scrivener, 1992). La región Ldh corresponde a la formación del gel C-S-H, Ldx corresponde a la formación de portlandita libre y Ldc corresponde a descarbonatación. En nuestro caso, y dado que las muestras sintetizadas no tienen portlandita, nos centramos en la región Ldh, que corresponde a los productos hidratados formados (gel C-S-H), entre 140°C y 400°C. La Figura 7.4 muestra estos resultados.

Figura 7.3 dTG-TG de los geles C-S-H formados con diferentes nanosílices a 40°C

Figura 7.4 Pérdida de masa asociada a la región Ldh entre 140 y 400°C para las diferentes nanosílices a 40°C

La nanosílice coloidal (L200) obtuvo la mayor cantidad de gel C-S-H formado en el análisis dTG-TG, alcanzando un total de 11.5%. La nanosílice S22S y la A200 con 9,8% y 10,1% respectivamente. La nanosílice pirogénica hidrófila con la superficie específica más baja (OX50) fue la nanosílice que formó menos gel C-S-H, como era de esperar en la prueba de fijación de calcio. Los resultados a 20°C son equiparables a los obtenidos a 40°C para todas las nanosílices (véase la Figura 7.5).

Figura 7.5 Pérdida de masa asociada a la región Ldh entre 140 y 400°C para las diferentes nanosílices a 20°C

7.3.3. Análisis de resultados a través de FTIR

En la Figura 7.6 se puede observar la evolución de las bandas de vibración de los espectros de infrarrojos para las distintas nanosílices a una misma temperatura. La identificación de las bandas se realizó para todas las nanosílices en el intervalo de 1200 y 600 cm^{-1} en absorbancia, para poder hacer un estudio comparativo. A continuación, se describe con más detalle las diferentes bandas observadas para las muestras hidratadas a 40°C:

- Región 1200-800 cm^{-1} : en este rango aparece un conjunto de bandas debidas a vibraciones de tensión asimétricas y simétricas de los enlaces Si-O (ν_1 y ν_3 , respectivamente). En el espectro de las cuatro muestras se observa claramente la señal a 960 cm^{-1} del gel C-S-H resultante de la vibración ν_3 generada por los enlaces Si-O (Al-Oweini, 2009) (Handke, 1986) (Bosque, 2012). Esta banda está asociada a las unidades de silicato en configuración Q^2 del gel C-S-H, mayoritariamente de tobermorita (Yu, 1999). Con respecto a esta banda, todas las muestras muestran un ensanchamiento hacia mayores números de onda. Esto podría indicar una mayor polimerización de la muestra, así como un pequeño hombro hacia 1050 cm^{-1} y otro en 925 cm^{-1} que también podría asociarse con bandas de Si-O de la estructura de tipo jenita según Yu (Yu, 1999). Esto podría indicar una modificación de la estructura con el tiempo de hidratación, pasando de estructuras tipo tobermorita a jenita (Bosque, 2012).
- Hacia 800 cm^{-1} se encuentra una banda general más débil en todas las muestras, que se asocia a la tensión ν_2 de los grupos CO_3^{2-} . Hacia 810 cm^{-1} , el espectro

presenta una banda de vibración ν_1 muy débil, que se asocia a los grupos Q^1 , pero es muy difícil, en este caso, separarlas.

- Región 800-600 cm^{-1} : En los espectros de las cuatro muestras se observa una banda a 680 cm^{-1} asociada a deformaciones Si-O-Si (ν_4) de grupos SiO_4 de la cadena tipo dreierkette de los silicatos. Es la única banda que se mantiene siempre constante en su posición e intensidad con respecto al tiempo de hidratación.
- Región 600-400 cm^{-1} : En este rango se aprecian las bandas de deformación de los tetraedros SiO_4 , tanto de la sílice inicial remanente como del gel C-S-H formado, pero es difícil su interpretación debido al solapamiento de las bandas de dichos compuestos.

Figura 7.6 Espectros de FTIR en transmitancia de los geles C-S-H obtenidos de la hidratación de las distintas nanosílices a 7 días y 40°C

En la Tabla 7.2 se muestra, para el intervalo 1200 y 600 cm^{-1} en absorbancia, la asignación de bandas según la bibliografía (Bosque, 2012).

Tabla 7.2 Asignación de las bandas de vibración de infrarrojo de los compuestos obtenidos de la hidratación del gel C-S-H (Bosque, 2012)

Numero de onda (cm^{-1})	Asignación	Configuración
1050	ν_3 Si-O de SiO_4 gel C-S-H	jenita
960	ν_3 Si-O de SiO_4 gel C-S-H	Q^2
925	ν_3 Si-O de SiO_4 gel C-S-H	jenita
880	ν_2 C-O de CO_3^{2-}	--
810	ν_1 O-H de H_2O	Q^0
680	ν_4 Si-O-Si de SiO_4	--

Sin embargo, para poder asignar y cuantificar la cantidad de jenita y las unidades Q^2 y Q^0 existentes en la muestra, dado que las bandas aparecen solapadas, se tuvo que

realizar la deconvolución de esas tres bandas indicadas anteriormente. En la Figura 7.7 se presentan: en negro la curva experimental obtenida, en verde las bandas de deconvolución, en rojo el ajuste conseguido por la sumatoria de bandas en comparación con la experimental y, por último, en morado el área bajo la curva correspondiente a estructuras tipo jenita o unidades Q^2 . Obteniendo en la Tabla 7.3 los porcentajes en peso de jenita y Q^2 correspondientes a las áreas bajo la curva de las señales correspondientes al número de onda 1050, 925 y 960 cm^{-1} .

Figura 7.7 Deconvolución FTIR a 40°C

Tabla 7.3 Resultados de la deconvolución FTIR de las distintas bandas a 40°C

Muestras	Jenita (J)			Configuración Q^2
	Area (%) Centro de la banda: 1050 cm^{-1}	Area (%) Centro de la banda: 925 cm^{-1}	Area total (%)	Area (%) Centro de la banda: 960 cm^{-1}
S22S	48,15	3,10	51,25	17,37
A200	28,25	4,68	32,93	19,21
L200	20,70	9,41	30,11	14,64
OX50	12,43	2,02	14,45	19,54

La principal diferencia que se observó en la deconvolución del FTIR fue en el área de la banda de vibración de la jenita (1050 cm^{-1}), que, para el caso de S22S, era mucho mayor que en el resto de las muestras. Las siguientes fueron la A200 y la L200, aunque en un porcentaje bastante menor. Siendo por tanto las tres nanosílices con mayor velocidad de hidratación las que contenían mayor cantidad de jenita. Se confirma así que el tipo de cadena formada pasa de tipo tobermorita a tipo jenita conforme avanza la hidratación, pero la naturaleza de la nanosílice influye también en la proporción obtenida, por lo que su relación Ca/Si será también diferente. A pesar de que cada una de las muestras tenía una longitud de cadena diferente, no se observaron diferencias notables en la posición de la banda a 960 cm^{-1} de tetraedros Q^2 presentes en el gel C-S-H. Sin embargo, sí que se observó una gran diferencia en el área de esta banda para el OX50 con respecto a las otras muestras. Esto se pudo deber a una disminución en la cantidad de gel C-S-H creado.

A continuación, se muestran los espectros de FTIR de los geles C-S-H A200 y L200 A 40°C y 20°C . Como podemos ver la intensidad de la señal era muy baja por lo que solo se pudo hacer la deconvolución del gel A200.

Figura 7.8 Espectros de FTIR de los geles C-S-H A200 y L200 a 40°C y 20°C

La Figura 7.9 muestra el espectro FTIR comparativo a las temperaturas 40 y 20°C en el rango de 1200-600 cm^{-1} de la muestra A200. En todos los casos las bandas asignadas en la Figura 7.2 a 40°C coinciden con las bandas a 20°C para todas las nanosílices. Sin embargo, las bandas son mucho menos intensas. Por lo que la deconvolución de las bandas solo se pudo hacer en la muestra A200, pudiendo, solo en esta muestra, cuantificar y comparar el porcentaje de jenita y configuraciones Q^2 a ambas temperaturas.

Figura 7.9 Deconvolución de FTIR de la muestra A200 a 40 y 20°C

Tabla 7.4 Resultados de la deconvolución FTIR de las distintas bandas a 20°C

Muestras	Jenita (J)		Configuración Q^2
	Area (%) Centro de la banda: 1050 cm^{-1}	Area (%) Centro de la banda: 925 cm^{-1}	Area (%) Centro de la banda: 960 cm^{-1}
A200 40°C	28,25	4,68	19,21
A200 20°C	23,27	1,47	18,67

El porcentaje de configuraciones Q^2 correspondientes al pico a 960 cm^{-1} , así como el porcentaje de jenita entre los picos 1050 cm^{-1} y 925 cm^{-1} se especifican en la Tabla 7.4. Como se esperaba, la cantidad de gel C-S-H obtenida es menor a una temperatura de 20°C. Sin embargo, esta disminución no es proporcional para ambos tipos de estructuras, ya que el porcentaje de jenita se reduce un 20% y las unidades Q^2 solo un 5%. Esto podría deberse al aumento de la velocidad de reacción que se produce al aumentar la temperatura, cambiando de estructuras tipo tobermorita a estructuras jenita, mucho más rápidamente.

7.3.4. Análisis de resultados a través de ^{29}Si NMR

En los espectros de ^{29}Si NMR de todas las muestras hidratadas a 40°C no se observaron señales Q^0 pertenecientes a nanosílice sin hidratar, solo señales Q^1 y Q^2 de los compuestos hidratados, no observándose tampoco la señal a menor ppm identificada por algunos autores como Q_B^2 , que corresponden a tetraedros puente (Bosque, 2012). A

través de la deconvolución del espectro ^{29}Si NMR se puede obtener el porcentaje de las unidades Q^1 y Q^2 presentes en el gel C-S-H (Richardson I. G., 2008) (Lippmaa, 1982). El espectro de deconvolución, al igual que en FTIR, se puede observar en la Figura 7.10. En negro se muestra la curva experimental obtenida, en verde las bandas de deconvolución y en rojo el ajuste correspondiente de sumar todas las curvas de deconvolución. De este modo se puede calcular los porcentajes de las unidades Q^1 y Q^2 de cada una de las muestras, teniendo en cuenta las áreas de cada una de las señales y el área total de los espectros sombreados en morado.

Figura 7.10 Deconvolución de ^{29}Si NMR de las cuatro muestras a 40°C

La asignación de los intervalos de desplazamiento químico en ppm, para cada una de las bandas, se muestra en la Tabla 7.5. Los intervalos corresponden a los descritos en varias referencias bibliográficas (Rejmak, 2012) (Bhatty, 1986).

Tabla 7.5 Rango de desplazamiento químico en ppm de cada unidad

Rango de desplazamientos químicos en ppm				
Q^0	Q^1	Q^2	Q^3	Q^4
[-69,-75]	[-76,-80]	[-82,-83]; [-85,-86]	[-81,-83]	[-103,-115]

Como se puede ver en la Figura 7.10, tanto las unidades Q^1 como Q^2 muestran mayores desplazamientos químicos en todos los casos. No se encontraron unidades Q^0 en ninguna muestra por lo que no existe sílice sin reaccionar.

Además de obtener el porcentaje de unidades Q^1 y Q^2 , se pueden calcular otros parámetros como el grado de hidratación del gel C-S-H o grado de polimerización lineal (P) que, en nuestro caso, se puede decir que la hidratación era del 100%, es decir, que las muestras se habían polimerizado completamente debido a la ausencia de tetraedros asilados o monómeros que corresponden a unidades Q^0 . También se puede calcular la longitud media de la cadena (CL) de los silicatos del gel C-S-H, que se obtiene por la Ecuación 7.1, propuesta por Richardson (Richardson I. G., 1997). Además, dado que los geles C-S-H formados fueron exclusivamente de sílice, se pudo eliminar el aluminio de los cálculos (Andersen, 2003).

$$MCL = \frac{2(Q^1 + Q^2)}{Q^1} \quad \text{Ecuación 7.1}$$

donde

MCL : longitud media de las cadenas de silicatos en el gel C-S-H,

Q^1 : representa los tetraedros de final de cadena o diméricos,

Q^2 : representa los tetraedros que ocupan posiciones intermedias en la cadena.

La Tabla 7.6 representa la fracción de unidades Q^n (%) y la longitud media de la cadena para cada una de las muestras a 40°C.

Tabla 7.6 Señales de ^{29}Si NMR de las muestras hidratadas a 40°C

Muestras	Q^1	Q^2	Q^2/Q^1	MCL
S22S	26,60	52,78	1,98	5,96
A200	18,55	60,68	3,27	8,54
L200	9,31	46,05	4,95	11,89
OX50	14,22	65,37	4,60	11,19

En la Tabla 7.6 se puede ver que el gel C-S-H secundario presenta una MCL mayor en las nanosílices con menor velocidad de hidratación, y las muestras con mayor velocidad de reacción tienen MCL menores. Sin embargo, en el caso del gel C-S-H primario (Dobson, 1988) se observa un incremento de la longitud media de la cadena conforme aumenta el tiempo de hidratación alcanzando una relación Q^2/Q^1 próxima a edades muy avanzadas.

Esto puede deberse a que el gel C-S-H obtenido de la nanosílice es rico en unidades Q^2 a primeras edades y no en unidades Q^1 , lo que conduce a obtener un valor tan elevado de MCL. Por lo que al hidratarse ha pasado de unidades Q^4 a unidades Q^3 y unidades Q^2 , predominantemente, debido a la depolimerización. Este mecanismo ya lo comprobaron otros autores (Bosque, 2012) al formar geles C-S-H de nanosílice, obteniendo fundamentalmente unidades Q^4 y Q^3 , a un día y a partir de 7 días, unidades

Q^2 con un hombro a -79 ppm debido a unidades Q^1 . Aumentando la señal Q^1 conforme el gel iba madurando y enriqueciéndose en Ca^{2+} , con lo que su cadena se iba acortando.

Basándonos en el modelo propuesto por Richardson et al (Richardson I. G., 1997), para el gel C-S-H se pueden establecer correlaciones entre la composición y la estructura del mismo, pudiendo calcular la relación Ca/Si para estructuras tipo tobermorita (Ecuación 7.2) o jenita (Ecuación 7.3) a partir de los datos obtenidos en la Tabla 7.6 y considerando que $q = \frac{Q^1}{(Q^1+Q^2)}$.

$$Ca/Si = \frac{5}{12} (q+2) \quad \text{Ecuación 7.2}$$

$$Ca/Si = \frac{9}{12} (q+2) \quad \text{Ecuación 7.3}$$

Las ecuaciones se basan en la hipótesis de que las cadenas de C-S-H siguen el modelo dreierketten, es decir, los silicatos tetraédricamente coordinados se repiten a intervalos de tres tetraedros ($3n-1$). En la Tabla 7.7 se recogen las relaciones Ca/Si que tendrían cada uno de los geles C-S-H formados a 40°C, considerando que están formados por especies tipo tobermorita o jenita. Se observa que la relación Ca/Si fue siempre superior para especies tipo jenita que tipo tobermorita, para todos los tipos de nanosílice empleados.

Tabla 7.7 Resultados Ca/Si obtenidos de ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras estudiadas en función de la presencia de tobermorita o jenita a 40°C

Muestras	Q^1	Q^2	Q^2/Q^1	MCL	Ca/Si
S22S	26,60	52,78	1,98	5,96	T= 0,98; J=1,76
A200	18,55	60,68	3,27	8,54	T= 0,93; J=1,67
L200	9,31	46,05	4,95	11,89	T= 0,90; J=1,63
OX50	14,22	65,37	4,60	11,19	T= 0,90; J=1,63

T: tobermorita; J: jenita

Como ya otros autores indicaban a los 7 días de hidratación, las nanosílices muestran unidades Q^2 muy intensas con un hombro debido a unidades Q^1 . A medida que las muestras se van hidratando y enriqueciéndose en Ca^{2+} , aumenta la señal de Q^1 y se irán acortando cadenas. Así, la muestra OX50, con menor superficie específica, y por tanto menor velocidad de hidratación tiene una relación Q^2/Q^1 alta y una longitud media de cadena muy alta.

A su vez, las muestras A200 y L200 se deconvolucionaron y analizaron como se puede ver en la Figura 7.11 a una temperatura de formación de 20°C para ver el efecto de la temperatura en los resultados.

Figura 7.11 Deconvolución de ^{29}Si NMR de las muestras L200 y A200 a 40°C y a 20°C

En la Tabla 7.8 se muestra la evolución a diferentes temperaturas de las muestras A200 y L200. Se puede observar como la MCL en ambas muestras curadas a 20°C es mayor, ya que, como se había comprobado anteriormente en el FTIR, si la temperatura de formación del gel C-S-H era menor, su velocidad de hidratación disminuía también.

Tabla 7.8 Resultados Ca/Si obtenidos de ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras A200 y L200 en función de la presencia de tobermorita o jenita a 40 y 20°C

Muestras	40°C				20°C			
	Q1	Q2	MCL	Ca/Si	Q1	Q2	MCL	Ca/Si
A200	18,55	60,68	8,4	T= 0,93; J=1,67	11,52	48,55	10,43	T= 0,91; J=1,64
L200	9,31	46,05	11,89	T= 0,90; J=1,63	5,14	44,14	19,17	T= 0,87; J=1,57

T: tobermorita; J: jenita

7.3.5. Análisis SEM/EDS

A través de microscopía electrónica de barrido se pudo observar la morfología del gel C-S-H formado (Figura 7.12), de tipo globular en todos los casos, solo variando el tamaño de partícula. Con tamaños que van desde los 2-3 nm para el A200 hasta los 5-8 nm del L200.

Figura 7.12 Imágenes SEM de la microestructura de los geles C-S-H formados a 40°C

Por otro lado, con el análisis EDS se obtuvo las relaciones Ca/Si de las distintas muestras a 40°C y que se presentan en la Tabla 7.9.

Tabla 7.9 Relaciones Ca/Si obtenidas por EDS para los geles C-S-H a 7 días y a una temperatura de curado de 40°C

Muestras	Ca/Si	σ (desviación estándar)
S22S	1,70	0,10
A200	1,40	0,15
L200	1,20	0,05
AOX50	1,14	0,10

Así los geles con una longitud de cadena menor y mayor cantidad de señales Q^1 corresponderían a dímeros de jenita con una relación Ca/Si mayor. Estos resultados concuerdan con los obtenidos anteriormente, siendo los geles formados a partir de S22S y A200 los que mostraron mayor grado de hidratación. Brunet (Brunet, 2004) ya confirmaron en su estudio que, a medida que la relación Ca/Si se incrementaba, la intensidad de la señal Q^1 aumentaba y la de Q^2 decrecía. Hélène (Viallis-Terrisse, 2000) también observó un aumento de la señal Q^1 y una disminución de las unidades Q^2 con el aumento de la relación Ca/Si. Esto corrobora que la estructura del gel C-S-H evoluciona a especies tipo jenita con el incremento de hidratación.

El efecto de la temperatura de curado en la relación Ca/Si de todas las muestras se puede ver en la Tabla 7.10. Es cierto que su influencia sobre la relación Ca/Si de los geles C-S-H no está clara, ya que algunos autores como Scrivener (Scrivener, 1992) indicaron que había discrepancias debido a las características propias de la muestra y a la forma de medir la relación Ca/Si. Aún así varios autores (Crumbie, 1992) (Regourd, 1980) afirman que la relación Ca/Si aumenta con el incremento de la temperatura de curado. En nuestro caso a 20°C los valores se reducen en una proporción similar para todas las muestras. Esto concordaría con la bibliografía y con los resultados de la Tabla 7.8 ya que la MCL aumentó a temperaturas menores. Esto se debe a una menor hidratación de las muestras al reducir su velocidad, por lo que habría más unidades de Q^2 que de Q^1 y, por tanto, una relación Ca/Si menor.

Tabla 7.10 Efecto de la temperatura en la relación Ca/Si por EDS para todas las muestras estudiadas a 40 y 20°

Muestras	EDS	
	40°C	20°C
	Ca/Si	
S22S	1,70	1,31
A200	1,40	1,07
L200	1,20	1,10
OX50	1,14	0,98

7.4. Discusión

Con las relaciones Ca/Si obtenidas mediante EDS (Tabla 7.9) de cada uno de los geles C-S-H se pudo calcular el porcentaje de tobermorita y jenita y compararlo con los resultados obtenidos mediante ^{29}Si RMN (Tabla 7.7) por medio de la Ecuación 7.4.

$$\text{Ca/Si (EDS)} = \text{Ca/Si (J)} (x) + \text{Ca/Si (T)} (1-x) \quad \text{Ecuación 7.4}$$

donde
x: % de jenita

Por ejemplo, en el caso de OX50 la expresión sería:

$$1,14 = 1,63 (x) + 0,90 (1-x) \text{ donde } x = 0,32 \quad \text{Ecuación 7.5}$$

Por lo que posee un 32% de jenita y un 68% de tobermorita. A continuación, en la Tabla 7.11 se pueden ver los porcentajes de tobermorita y jenita para cada una de las muestras obtenidas de la Ecuación 7.4 para las muestras a 40°C.

Tabla 7.11 Porcentaje de tobermorita (T) y jenita (J) obtenida a partir de los resultados de EDS y ^{29}Si RMN para todas las muestras a 40°C

Muestras	Ca/Si (^{29}Si RMN)	Ca/Si (EDS)	MCL (^{29}Si RMN)	% T-J
S22S	T= 0,98; J=1,76	1,70	5,96	T= 7%; J=93%
A200	T= 0,93; J=1,67	1,40	8,54	T= 37%; J=63%
L200	T= 0,90; J=1,63	1,20	14,05	T= 59%; J=41%
OX50	T= 0,90; J=1,63	1,14	11,86	T= 68%; J=32%

La muestra S22S, que presenta la relación Ca/Si más alta, una longitud de cadena media muy baja y un porcentaje de jenita muy alto, estaría compuesta principalmente de dímeros de jenita. Le seguiría la A200 con una relación Ca/Si de 1,40, una MCL de 8,54 correspondiente a un 63% de dímeros de jenita y un 37% de cadena largas de tobermorita. En el caso del L200 y el OX50 con relaciones Ca/Si menores, predominan las cadenas largas de tobermorita que, conforme se hidratan, deberían pasar a dímeros de jenita. Por tanto, se puede ver que una reducción de la MCL del gel C-S-H supone la formación de unidades diméricas con menor número de Q^2 (Crumbie, 1992).

Por último, se comparan los resultados de la deconvolución del FITR (Tabla 7.3) con los resultados obtenidos por la deconvolución del ^{29}Si RMN y con la relación Ca/Si obtenida por EDS (Tabla 7.11). Se pretende, por tanto, por un lado, ver si los resultados obtenidos por la deconvolución de los dos hombros que aparecen en el FTIR a 925 y 1050 cm^{-1} están relacionados con la cantidad de jenita formada. Y, por otro lado, si la cantidad de unidades Q^2 obtenidas de la deconvolución de la banda 950 cm^{-1} , tiene relación con la cantidad de unidades Q^2 que aparece en la deconvolución del ^{29}Si RMN y si, por tanto, las deconvoluciones se realizaron correctamente.

En la Tabla 7.12 se compara el porcentaje de jenita obtenido por medio de los tres ensayos. Para ello se ha realizado una simple regla de tres. Por ejemplo, si a la S22S le corresponde un 93% de jenita por ^{29}Si RMN y un 51,25% en FTIR, al A200 con un 32,93% de jenita en FTIR le correspondería siguiendo la regla de tres 59.76%. Con un error de solo el 5%

Tabla 7.12 Comparación del porcentaje de jenita (J) obtenido por los métodos de ^{29}Si NMR -EDS y FTIR para las diferentes muestras a 40°C

jenita (%)				
Muestras	^{29}Si RMN-EDS (Tabla 7.11)	FTIR (Tabla 7.3)	jenita obtenida	Error (%)
S22S	93	51,25	98,05	5,43
A200	63	32,93	59,76	5,20
L200	41	30,11	54,63	33,24
OX50	32	14,45	26,22	18,10

En el caso de las unidades Q^2 , la banda 950 cm^{-1} de la deconvolución del FTIR se ha comparado directamente con el porcentaje obtenido de la deconvolución del ^{29}Si RMN entre -85 y -86 ppm. Igual en el caso anterior, como las magnitudes no son comparables directamente, se tuvo que realizar una regla de tres.

Q^2				
Muestras	^{29}Si RMN (Tabla 7.6)	FTIR (Tabla 7.3)	Q^2 obtenida	Error (%)
S22S	52,78	17,37	54,87	3,95
A200	60,68	19,21	58,37	3,80
L200	46,05	14,64	44,48	3,39
OX50	65,37	19,54	59,37	9,20

Como se puede ver, existe una relación muy próxima entre los resultados obtenidos por ambos métodos. Aunque el error es mucho menor en el cálculo de unidades Q^2 , ya que entran en juego menos variables en el cálculo. Así, conociendo la relación Ca/Si, y deconvolucionando las bandas de FTIR, se puede saber de una manera semi-cuantitativa cual tiene más cantidad de jenita y, por tanto, cadenas más cortas, o cual tiene más cantidad de tobermorita y, por tanto, cadenas más largas sin necesidad de realizar un ensayo de ^{29}Si RMN, que es más costoso.

7.5. Conclusiones parciales

El objetivo de este capítulo era conseguir diferenciar el gel C-S-H secundario formado por nanosílices de diferente naturaleza química (química pirogénica y húmeda) y superficie específica formadas con hidróxido de calcio a 40°C y a 20°C. Los resultados confirmaron que era la superficie específica lo que más influía en la cinética de reacción y en la estructura del gel formado. Las nanosílices con mayor superficie específica (S22S y A200) produjeron una reacción cinética mucho más rápida en la fijación de Ca^{2+} . También dieron como resultado geles C-S-H con una estructura con fases jenita más altas, así como relaciones Ca/Si más altas. La nanosílice pirogénica OX50, con la superficie específica más baja, formó los geles C-S-H secundarios con la mayor longitud de la cadena media (MCL) y, por consiguiente, el más estable, con una estructura con tobermorita como fase mayoritaria.

Respecto a los ensayos utilizados, se pudo comprobar que mediante el análisis FTIR y EDS es claramente posible semi-cuantificar la formación de estructuras jenita y tobermorita. Ya que coinciden con los obtenidos por medio de la caracterización de ^{29}Si RMN y EDS.

Por último, la temperatura utilizada para la formación de los geles C-S-H sintetizados influye en los resultados ya que a 40°C se cuantificó más estructura tipo jenita que los sintetizados a 20°C. Esto se debe a una disminución de la velocidad de reacción a 20°C ya que las estructuras pasan de tipo tobermorita a jenita conforme se hidratan. La relación Ca/Si en los geles C-S-H sintetizados también disminuyó a 20°C.

7.6. Bibliografía

- Al-Oweini, R. H.-R. (2009). Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si (OR) 4 and R'' Si (OR') 3 precursors. *Journal of Molecular Structure*, 919(1), 140-145.
- Andersen, M. D. (2003). Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: A high-field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR investigation. *Inorganic Chemistry*, 42(7), 2280-2287.
- Berra, M. C. (2012). Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. *Construction and Building Materials*, 35, 666-675.
- Bhatty, J. I. (1986). Hydration versus strength in a portland cement developed from domestic mineral wastes—a comparative study. *Thermochimica acta*, 106, 93-103.
- Bosque, I. F. (2012). *Modificaciones nanoestructurales en pastas de cemento*. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid.
- Brunet, F. B. (2004). Application of ^{29}Si homonuclear and ^1H - ^{29}Si heteronuclear NMR correlation to structural studies of calcium silicate hydrates. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(40), 15494-15502.
- Chen, J. J. (2004). Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and concrete research*, 34(9), 1499-1519.
- Crumbie, A. K. (1992). The significance of thermal history for offshore grouts. *Proc. Int. Congr. Chem. Cem 9th*, 4, págs. 131-137. New Delhi,.
- del Bosque, I. S.-R.-V. (2014). FTIR study of the effect of temperature and nanosilica on the nano structure of C-S-H gel formed by hydrating tricalcium silicate. *Construction and Building Materials*, 52, 314-323.
- Dobson, C. M. (1988). ^{29}Si MAS NMR study of the hydration of tricalcium silicate in the presence of finely divided silica. *Journal of materials science*, 23(11), 4108-4114.
- Francis Young, J. (1988). Investigations of Calcium Silicate Hydrate Structure Using Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 71(3), 118-120.
- Gaitero JJ, C. I. (2008). A Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. *Cement and Concrete Research*, 38, 1112-1118.
- Gaitero, J. J. (2008). Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. *Cement and Concrete Research*, 38(8), 1112-1118.

- Gallucci, E. X. (2013). Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (CSH). *Cement and Concrete Research*, 53, 185-195.
- Gallucci, E. X. (2013). Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (CSH). *Cement and Concrete Research*, 53, 185-195.
- Gaviria, X. B. (2018). Mineralogical evolution of cement pastes at early ages based on thermogravimetric analysis (TG). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 132(1), 39-46.
- Girao, A. V. (2010). Composition, morphology and nanostructure of C-S-H in 70% white Portland cement-30% fly ash blends hydrated at 55° C. *Cement and concrete research*, 40(9), 1350-1359.
- Haas, J. A. (2015). From C-S-H to C-A-S-H: Experimental study and thermodynamic modelling. *Cement and Concrete Research*, 68, 124-138.
- Handke, M. (1986). Vibrational spectra, force constants, and Si-O bond character in calcium silicate crystal structure. *Applied spectroscopy*, 40(6), 871-877.
- Haruehansapong, S. T. (2014). Effect of the particle size of nanosilica on the compressive strength and the optimum replacement content of cement mortar containing nano-SiO₂. *Construction and Building Materials*, 50, 471-477.
- Hjorth, J. J. (1988). ²⁹Si MAS NMR studies of Portland cement components and effects of microsilica on the hydration reaction. *Cement and concrete research*, 18(5), 789-798.
- J. Björnström, A. M. (2004). Accelerating Effects of Colloidal Nano-Silica for Beneficial Calcium-Silicate-Hydrate Formation in Cement. *Chemical Physics Letters*, 392, 242-248.
- J. I. Tobón, J. P. (2015). Study of durability of Portland cement mortars blended with silica nanoparticles. *Construction and Building Materials*, 80, 92-97.
- Janowska-Renkas, E. (2013). The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes. *Construction and Building Materials*(38), 1204-1210.
- Jiang, J. L. (2016). Investigation of the properties of high-porosity cement foams based on ternary Portland cement-metakaolin-silica fume blends. *Construction and Building Materials*, 107, 181-190.
- Johann, P., & Hirsch, C. (2007). Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. *Cement and concrete research*, 37(4), 537-542.
- Julie Hot, M. C. (2015). An investigation of CaSi silica fume characteristics and its possible utilization in cement-based and alkali-activated materials. *Construction and Building Materials*, 101, 456-465.
- Kim, K. M. (2014). Surface treatment of silica nanoparticles for stable and charge-controlled colloidal silica. *International journal of nanomedicine*, 9, 29.
- Lippmaa, E. M. (1982). A high resolution ²⁹Si NMR study of the hydration of tricalciumsilicate. *Cement and Concrete Research*, 12(5), 597-602.
- Matsuyama, H. J. (2000). Effects of pH on precipitation of quasi-crystalline calcium silicate hydrate in aqueous solution. *Advances in cement research*, 12(1), 29-33.
- Monasterio, M. G. (2015). Effect of addition of silica-and amine functionalized silica-nanoparticles on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel. *Journal of colloid and interface science*, 450, 109-118.

- Moreno, T. V. (1976). Contribución al estudio de las reacciones de hidratación del cemento portland por espectroscopia infrarroja. *Materiales de Construcción*, 26(163), 51-63.
- Navarro-Blasco, I. P.-N. (2014). Assessment of the interaction of polycarboxylate superplasticizers in hydrated lime pastes modified with nanosilica or metakaolin as pozzolanic reactives. *Construction and Building Materials*, 73, 1-12.
- Nonat, A. (2004). The structure and stoichiometry of CSH. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1521-1528.
- Payá, J. M. (2003). Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes. *Cement and concrete research*, 33(4), 603-609.
- Pinto, C. P. (2007). Pozzolanic properties of a residual FCC catalyst during the early stages of cement hydration: evaluation by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87(3), 715-720.
- Qing, Y. Z. (2007). Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and building materials*, 21(3), 539-545.
- Regourd, M. (1980). Structure and behaviour of slag Portland cement hydrates. *Proceedings of the 7th ICCI*, 1, págs. 10-26.
- Rejmak, P. D. (2012). ²⁹Si NMR in cement: a theoretical study on calcium silicate hydrates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(17), 9755-9761.
- Richardson, I. G. (1997). The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland cement/blast-furnace slag blends. *Journal of Materials Science*, 32(18), 4793-4802.
- Richardson, I. G. (2004). Tobermorite/jennite-and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of CSH: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. 34(9), 1733-1777.
- Richardson, I. G. (2008). The calcium silicate hydrates. *Cement and concrete research*, 38(2), 137-158.
- Richardson, I. G. (2010). Characterisation of cement hydrate phases by TEM, NMR and Raman spectroscopy. *Advances in Cement Research*, 22(4), 233-248.
- Rossen, J. E. (2015). Composition of C-S-H in pastes with increasing levels of silica fume addition. *Cement and Concrete Research*, 75, 14-22.
- Sakai, E. A. (2006). Interaction between superplasticizers and clay minerals. *Proceedings of the 6th International Symposium on Cement & Concrete*, 2, 1560-1566.
- Scrivener, K. L. (1992). Advances in hydration at low, ambient and elevated temperatures. *Proceeding, 9th International Symposium Chemical of Cement*, (págs. 449-482).
- Sevelsted, T. F. (2015). Carbonation of C-S-H and C-A-S-H samples studied by ¹³C, ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 71, 56-65.
- Sidney, D., & Struble, L. (1987). Interaction between naphthalene sulfonate and silica fume in Portland cement pastes. 114.
- Sonebi, M. G.-T. (2015). Effect of nanosilica addition on the fresh properties and shrinkage of mortars with fly ash and superplasticizer. *Construction and Building Materials*, 84, 269-276.

- Taylor, H. F. (1986). Proposed structure for calcium silicate hydrate gel. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(6), 464-467.
- Taylor, H. F. (1997). *Cement chemistry*. Thomas Telford.
- Tobón, J. I. (2010). Comparative analysis of performance of Portland cement blended with nanosilica and silica fume. *Dyna*, 77(163), 37-46.
- Tobón, J. I. (2012). Mineralogical evolution of Portland cement blended with silica nanoparticles and its effect on mechanical strength. *Construction and Building Materials*, 36, 736-742.
- Tobón, J. p. (2010). Determination of the optimum parameters in the high resolution thermogravimetric analysis (HRTG) for cementitious materials. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 107(1), 233-239.
- Tobón, J. P. (2012). Mineralogical evolution of Portland cement blended with silica nanoparticles and its effect on mechanical strength. *Construction and Building Materials*, 36, 736-742.
- Toledano-Prados, M. L.-P.-F.-P. (2013). Effect of polycarboxylate superplasticizers on large amounts of fly ash cements. *Construction and Building Materials*, 48, 628-635.
- Torrens Martí, D. (2013). *Mezclas ternarias de cemento Portland, cemento de aluminato de calcio y sulfato cálcico : mecanismos de expansión*. Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, Departament d'Enginyeria de la Construcció.
- Viallis-Terrisse, H. (2000). *Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles*. Tesis doctoral, UFR des Sciences et Techniques.
- Yu, P. K. (1999). Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): Near-, mid-, and far-infrared spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(3), 742-748.
- Zhuravlev, L. T. (2000). The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 173(1), 1-38.

CAPÍTULO 8. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE INCORPORACIÓN DE LA ADICIÓN SOBRE EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DEL CEMENTO FRESCO EN PRESENCIA DE DIFERENTES ADITIVOS

8.1. Introducción

La incorporación de aditivos superplastificantes al hormigón es una práctica habitual con el objeto de conseguir la fluidez correcta para mantener una baja demanda de agua, lo que conlleva un incremento de la resistencia mecánica y durabilidad. Son muchos los estudios realizados en cementos Portland convencionales (Asaga, 1980) (Banfill, 2003) (Björnström & Chandra, 2003), sin embargo, existe un gran desconocimiento en torno a la influencia de estos aditivos en las propiedades reológicas e hidratación de cementos con nanosílice. El objetivo del presente capítulo es estudiar la compatibilidad entre diferentes aditivos (Janowska-Renkas, 2013) y cemento Portland normalizado al que se ha incorporado nanosílice de diferentes formas: en suspensión, en polvo y deposición. Las dos nanosílices utilizadas: OX50 y A200, fueron seleccionadas del capítulo anterior. La primera, tiende a formar una estructura con fases tobermorita principalmente, con baja superficie específica y la segunda, fases jenita, con una alta superficie específica, pudiendo así ver el efecto en nanosílices bien diferenciadas.

Para estudiar dicha compatibilidad, es de especial interés conocer la cantidad de polímero adsorbido (D. Marchon, 2016) por el cemento con diferentes adiciones y relacionar esta cantidad con el efecto, que la incorporación de dicho aditivo tiene sobre las propiedades reológicas (Bessaies-Bey, 2015).

8.2. Parte experimental. Metodología

8.2.1. Materiales utilizados

Se ha utilizado un cemento portland CEM I 52,5 R para las muestras de referencia. Las nanosílices utilizadas (Tabla 8.1) fueron proporcionadas por Evonik Industries y se añadieron en un 2% en peso de cemento.

Tabla 8.1 Propiedades de las nanosílices utilizadas

	Nomenclatura	Tamaño medio de partícula (nm)	Superficie específica (m ² /g)	SiO ₂ (%)
Aerosil 200	A200	12	200	99.8
Aerosil OX50	OX50	40	35-65	99.0

Junto al agua de amasado se incorporaron distintos aditivos en distintos porcentajes, como se puede ver en la Tabla 8.2. Un superplastificante policarboxilato (PCE) comercial con un contenido de sólidos del 26,3%. Un plastificante multirango (LG) combinación de policarboxilato y polioles de bajo peso molecular con un contenido en sólidos del 17,86%. Y un superplastificante derivado de naftaleno (NF) con un contenido en sólidos del 39%.

Tabla 8.2 Propiedades de los superplastificantes utilizados

Nomenclatura	Color	Contenido en sólido (%)	pH (20-23°C)	Densidad (g/cm ³)
PCE	Amarillo	26,3	4	1,09
LG	Verde	17,9	4	1,06
NF	Marrón	39,0	8	1,19

Las pastas se amasaron durante 30 segundos a velocidad lenta (240 rpm) y 180 segundos a velocidad rápida (800 rpm) con un agitador de aspas. La relación agua/cemento fue de 1:3. Se utilizaron 150 g de cemento con nanosílice adicionada en polvo, suspendida o depositada.

8.2.2. Técnicas experimentales

La determinación de los parámetros reológicos se realizó en un viscosímetro rotacional RotoVisco 1 y un programa de análisis de datos Haake RheoWin Job Manager. Las pastas se introdujeron en el viscosímetro y se sometieron a una pre-agitación de 100 s⁻¹ durante 60 segundos para conseguir su homogeneización. Seguidamente, se redujo la velocidad hasta 0 s⁻¹ en dos tramos, un primer tramo de 200 a 10 s⁻¹ en 90 segundos y un segundo tramo de 10 a 0 s⁻¹ en 30 segundos (Figura 8.1). Para el cálculo se tuvo en cuenta el contenido real de polímero, a partir de los datos de extracto seco de cada aditivo. En cada ciclo se determinó el valor de la viscosidad plástica y el esfuerzo umbral de cizalla.

Figura 8.1 Evolución de la velocidad de cizalla con el tiempo en el ensayo reológico

La determinación de la adsorción del aditivo se realizó con un analizador de carbono orgánico total (TOC). En la Figura 8.2 se describe el procedimiento seguido para poder determinar las isotermas de adsorción de los aditivos. La preparación de las pastas se realizó teniendo en cuenta el contenido de polímero en los aditivos utilizados. Se adicionaron en dos recipientes 60 gramos de pasta y se agitaron durante 10 minutos para una primera separación de las fases. La suspensión líquida resultante se centrifugó durante 30 minutos a 3.000 rpm en una centrifugadora Selecta Mixtasel BL. Por último, se extrajo con una pipeta la fase líquida y se midió el volumen obtenido. Esta última fase acuosa se disolvió con HCl 0,5 M para su estabilización y análisis de contenido en carbono orgánico total.

Figura 8.2 Esquema del procedimiento experimental para analizar el TOC

La cantidad de aditivo consumido fue determinada por la diferencia entre la cantidad de aditivo inicialmente incorporado en la pasta y la cantidad de aditivo en la fase líquida medida en el TOC. Únicamente se realizó este ensayo con un aditivo PCE ya que se descartaron el resto por la poca eficacia mostrada en los ensayos de reología.

8.2.3. Análisis de resultados a través de reología de pastas

Previamente a la determinación de los parámetros reológicos en pastas incorporadas en suspensión o depositadas, se determinó el comportamiento reológico de las pastas incorporadas manualmente. En las Figuras 8.3 y 8.4 se puede observar la evolución del esfuerzo de cizalla de las pastas de referencia (PR) y las pastas con adición de nanosílice (POX50) obtenidas con un viscosímetro rotacional, con diferentes porcentajes de aditivo PCE, NF y LG.

Figura 8.3 Evolución del esfuerzo de cizalla en las pastas PR con diferentes porcentajes de aditivo PCE, NF y LG, incorporadas manualmente

Figura 8.4 Evolución del esfuerzo de cizalla en las pastas POX50 con diferentes porcentajes de aditivo PCE, NF y LG, incorporadas manualmente

Cuando se utilizó el aditivo naftaleno (NF) se observó (Figura 8.3 y Figura 8.4) que, la curva de incremento de velocidad de cizalla presentaba valores de esfuerzo de cizalla umbral muy superiores a los que presenta la curva de descenso, incluso con grandes porcentajes de aditivo, resultando la superficie de dicha área muy extensa. Esto nos indica que con el aditivo NF no se puede producir la rotura y total separación de los flóculos formados durante el amasado, sino que dicha rotura se produce a lo largo del ensayo (Alonso López, 2011).

Para estas mismas muestras con aditivo PCE y LG, la curva de incremento de velocidad de cizalla presenta valores de esfuerzo umbral de cizalla ligeramente superiores a los de la curva de descenso, o prácticamente superpuesta, lo que indica que las pastas están totalmente defloculadas. Este mismo comportamiento ha sido observado por otros autores (Palacios, 2008) (Fernández-Altable, 2006).

En todas las pastas, los valores de la curva de descenso de la velocidad se ajustaron al modelo Herschel-Bulkey siguiendo la Ecuación 8.1.

$$\sigma = \sigma_y + k(\dot{\gamma})^n \quad \text{Ecuación 8.1}$$

donde

σ es el esfuerzo cortante

σ_y es el límite de esfuerzo

k es el factor de consistencia

$\dot{\gamma}$ la velocidad de corte

y n el índice de flujo

El esfuerzo umbral de cizalla nos proporciona información relativa a la interacción entre los flóculos formados en las pastas. Cuando se aumenta la cantidad de aditivo disminuye el esfuerzo umbral de cizalla, ya que la interacción entre los flóculos es menor, y consecuentemente, la fluidez es mayor. La Figura 8.5 muestra la gran cantidad de superplastificante NF que se necesitó para conseguir disminuir el esfuerzo umbral de cizalla. Pero aún así las muestras se saturaron rápidamente, no pudiendo bajar de 70 Pa. Valor que aún así, era muy superior al alcanzado por los superplastificantes PCE y LG en las pastas PR. Se observó además que, para la muestra POX50, el valor de esfuerzo umbral no variaba al aumentar el porcentaje de aditivo, lo que nos indica que la muestra estaba saturada. Además, usando dosificaciones menores, el esfuerzo umbral de cizalla resultó tan alto que el viscosímetro utilizado no permitía su medida. También se intentó aditivar a las pastas PA200, pero su elevada superficie específica daba valores de esfuerzo umbral de cizalla por encima de los admitidos. Por lo que el aditivo NF fue eliminado del programa experimental ya que su efectividad era nula en cementos con adiciones.

Figura 8.5 Esfuerzo umbral de cizalla de las pastas PR y POX50 con PCE, LG y NF, incorporado manualmente

A continuación se realizó el estudio reológico de las pastas PR, POX50 y PA200 aditivadas con PCE y LG e incorporadas manual y depositadamente (Figura 8.6Figura 8.7Figura 8.8). Analizando las curvas se observa, en general, que un incremento en el porcentaje de aditivos reducía significativamente el valor de esfuerzo umbral de cizalla, siendo esta reducción más marcada con aditivos PCE. Además, en todas las curvas de esfuerzo de cizalla de las pastas PR (Figura 8.6), se observó que la curva de incremento de velocidad de cizalla presentaba valores de esfuerzo umbral de cizalla superiores a los de la curva de descenso. Igual sucedía en el caso de las pastas POX50 (Figura 8.7) y PA200 (Figura 8.8) incorporadas manualmente. Pero, al incorporarlas con depositado, las curvas se fueron superponiendo o adquiriendo menores valores que las de incremento de velocidad, indicando que las pastas estaban totalmente defloculadas (Burgos-Montes, 2012). Incluso en algunos casos, las curvas de descenso de velocidad presentaron mayores valores de esfuerzo de cizalla que los valores de aumento de velocidad. Este comportamiento podría indicar que existe una interacción muy fuerte entre las partículas, que vuelven a cohesionar tras ser sometidas a una cizalla, o bien que, se están produciendo nuevas interacciones debidas a nuevas reacciones de hidratación.

Figura 8.6 Evolución del esfuerzo de cizalla en la pasta de referencia (PR) con diferentes porcentajes de aditivo PCE y LG, manual y depositado

Figura 8.7 Evolución del esfuerzo de cizalla en la pasta POX50 con diferentes porcentajes de aditivo PCE y LG, manual y depositado

Figura 8.8 Evolución del esfuerzo de cizalla en la pasta PA200 con diferentes porcentajes de aditivo PCE y LG, manual y depositad

En las Figura 8.9Figura 8.10 se presenta el esfuerzo umbral de cizalla en función del porcentaje de aditivo para las muestras PR, POX50 y PA200. Con respecto al aditivo PCE se puede ver en la Figura 8.9 que se requieren ligeramente menores dosificaciones de aditivo en cementos (PR) con tratamiento de deposición (pero sin adición) que en cementos sin tratamiento. Esto se justifica, como ya se vio en el capítulo 4, por la menor superficie específica del primero. Para las pastas POX50, se puede ver que la mezcla manual requiere mayor cantidad de aditivo PCE, con respecto a la deposición, debido a la mayor superficie específica del primero. Además, la muestra POX50 con deposición necesitó menores cantidades de aditivo que el cemento sin adición alguna. Por lo que su efectividad era mayor. Las pastas con PA200, al tener mayor superficie específica, requieren casi tres veces mayor cantidad de PCE para conseguir la misma fluidez que la pasta POX50. Siendo la mezcla manual la que requiere mayor cantidad de aditivo con respecto a la deposición debido a la mayor superficie específica de la primera.

Figura 8.9 Evolución del esfuerzo umbral de cizalla de las pastas PR, POX50 y PA200 incorporadas manual y depositadamente, con aditivo PCE

Con respecto al aditivo LG se puede ver en la Figura 8.10 que se requieren también, menores dosificaciones de aditivo en cementos (PR) con tratamiento de deposición que, en cementos sin tratamiento. Para las pastas POX50 se puede ver que la mezcla manual también necesitó mayor cantidad de aditivo LG con respecto a la deposición. Y que, al igual que con PCE, con deposición necesitaron menores cantidades de aditivo que el cemento sin adición alguna. Por lo que su efectividad también es mayor. Las pastas con PA200 requirieron una gran cantidad de aditivo LG al incorporarlas manualmente, y no se consiguió bajar el esfuerzo umbral de 70 Pa por lo que, al igual que con NF, su efectividad era prácticamente nula, ya que se saturó rápidamente. Por último, las mezclas PA200 depositadas presentaron valores de esfuerzo umbral de cizalla similares al POX50 manual.

Figura 8.10 Evolución del esfuerzo umbral de cizalla de las pastas PR, POX50 y PA200 incorporadas manualmente y depositadas, con aditivo LG

Como era de esperar, los aditivos basados en PCE condujeron a mayores descensos del esfuerzo de cizalla umbral a menores dosificaciones con respecto al aditivo LG. Esto es debido a la repulsión estérica ejercida por los aditivos PCE.

Finalmente, se realizó un último estudio comparativo del método de incorporación de la nanosílice: manual, suspendida y depositada con aditivo PCE. Las Figuras 8.11 y 8.12 muestran el esfuerzo de cizalla para ambas muestras (POX50 y PA200) incorporando la nanosílice en suspensión. Todas las curvas presentan valores de esfuerzo umbral de cizalla ligeramente superiores a los de la curva de descenso, llegando incluso a superponerse estos valores.

Figura 8.11 Evolución del esfuerzo de cizalla en la pasta POX50 suspendida con diferentes porcentajes de aditivo PCE

Figura 8.12 Evolución del esfuerzo de cizalla en la pasta PA200 suspendida con diferentes porcentajes de aditivo PCE

En la Figura 8.13 se puede ver el esfuerzo umbral de cizalla en función del porcentaje de PCE para ambas nanosílices incorporadas en suspensión, manual y depositada. Todas las muestras presentan menores esfuerzos de cizalla depositando la nanosílice. Si se compara la muestra POX50 suspendida y manual se puede ver que no existe prácticamente diferencia en los resultados. En el caso de las muestras PA200, los valores de esfuerzo umbral en suspensión son bastante superiores a la manual, con porcentajes bajos de aditivo. Como se vio en otros capítulos anteriormente, la PA200 tiene una gran superficie específica por lo que las partículas tienden a aglutinarse entre sí y, sin una cantidad suficiente de PCE que lo evite, se aglomeran formando grandes esferas que no se hidratan correctamente, adsorbiendo menos PCE, pero traduciéndose en una pérdida de resistencia futura. Cuando se incorpora la nanosílice en suspensión se consigue mantener las partículas dispersas, por lo que adsorbe más aditivo. Con porcentajes altos de aditivo se evita su aglomeración y, como se puede ver en la Figura 8.14, el método de incorporación no influye ya prácticamente.

Figura 8.13 Evolución del esfuerzo umbral de cizalla de las pastas PR, POX50 y PA200 incorporadas manualmente y suspendidas, con aditivo PC

En el caso del POX50, como su superficie específica es mucho menor, no se aglomeran tanto las partículas, por lo que, solo con porcentajes bajos de PCE, existen diferencias visibles. Además, como ya se vio en el capítulo 4, la nanosílice suspendida se mantiene estable en un rango aproximado de 48 horas. Siendo por tanto un método más seguro en términos de salud que mezclado en seco con el cemento. Resultando un método alternativo al manual que permite una mayor efectividad del aditivo.

Figura 8.14 Evolución del esfuerzo de cizalla en las pastas PA200 con un alto porcentaje de aditivo PCE, manual y suspendida

8.2.4. Análisis de resultados de la adsorción del aditivo PCE

La poca eficacia obtenida con los aditivos LG y NF, al ser aditivados a las muestras con nanosílice, hizo que solo se continuara el estudio con el aditivo PCE. En la Figura 8.15 se muestran las isotermas de adsorción del aditivo PCE para las muestras PR, POX50 y P200, incorporado de manera manual, suspendido y depositado. Los datos obtenidos del análisis de dichas isotermas se presentan en la Tabla 8.3.

Figura 8.15 Isotherma de adsorción de PCE sobre las muestras PR, POX50 y PA200 incorporadas de manera manual, suspendida y depositada

**CAPÍTULO 8. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE INCORPORACIÓN DE LA ADICIÓN SOBRE
EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DEL CEMENTO FRESCO EN PRESENCIA DE
DIFERENTES ADITIVOS**

Tabla 8.3 Valores de adsorción del aditivo PCE en las muestras PR, POX50 y PA200 incorporadas de manera manual, suspendida y depositada

PR MAN	%SP	--	0,09	0,17	0,30	0,35	0,38	0,52	--	0,70	0,87	--
	mg adsorbidos /g cemento	--	0,56	1,06	1,86	1,99	2,28	3,05	--	3,61	4,33	--
PR DEP	%SP	--	0,09	0,18	--	0,35	--	--	--	--	--	--
	mg adsorbidos /g cemento	--	0,68	1,18	--	2,17	--	--	--	--	--	--
POX50 MAN	%SP	--	--	0,17	0,26	--	0,43	0,50	0,60	-	-	--
	mg adsorbidos /g cemento	--	--	1,35	1,75	--	2,51	2,82	3,84	-	-	--
POX50 SUSP	%SP	--	--	0,18	0,26	0,35	0,44	0,51	--	--	--	--
	mg adsorbidos /g cemento	--	--	1,21	1,69	2,03	2,15	2,60	--	--	--	--
POX50 DEP	%SP	0,05	0,09	0,18	0,26	0,35	--	0,50	--	--	--	--
	mg adsorbidos /g cemento	0,36	0,76	1,38	1,92	2,28	--	2,98	--	--	--	--
PA200 MAN	%SP	--	--	0,18	--	--	0,44	0,52	--	--	--	1,05
	mg adsorbidos /g cemento	--	--	1,52	--	--	3,01	3,39	--	--	--	5,30
PA200 SUSP	%SP	--	--	0,18	--	--	0,44	0,53	0,61	0,70	0,88	1,05
	mg adsorbidos /g cemento	--	--	1,25	--	--	3,47	4,07	4,27	4,67	5,32	6,39
PA200 DEP	%SP	--	--	0,15	--	0,35	--	0,51	--	0,71	--	--
	mg adsorbidos /g cemento	--	--	0,57	--	1,18	--	1,63	--	1,62	--	--

En primer lugar, y utilizando la muestra PR como referencia para poder determinar la influencia del tipo de incorporación, se puede observar en la Tabla 8.3 que con un 0,5% de PCE las muestras siguen el orden siguiente:

- PA200 SUSP > PA200 MAN > **PR MAN** > POX50 DEP > POX50 MAN > POX50 SUSP > PA200 DEP

En cambio, con bajas dosificaciones de PCE (0,15%) el orden es el siguiente:

- PA200 MAN > POX50 DEP > POX50 MAN > PA200 SUSP > POX50 SUSP > **PR MAN** > PA200 DEP

Por lo que a bajas dosificaciones de PCE, las pastas con adiciones adsorben mayor porcentaje de aditivo que el cemento de referencia. Sin embargo, con altas dosificaciones de PCE, solo las muestras manuales y en suspensión de A200 adsorben mayor porcentaje de aditivo. A excepción de la PA200 DEP, que posee valores significativamente menores que el resto, a pesar de que en ensayo se repitió varias veces, por lo que sería necesario realizar un estudio más en profundidad de esta adición en concreto.

Si se analizan los resultados por separado, en función de la adición y del método de incorporación, se puede ver que, en el caso de la muestra PR, las curvas de adsorción de PCE son muy similares con tratamiento de deposición (sin adición) y sin tratamiento PR (Figura 8.16). Con valores de adsorción ligeramente mayores siempre, con tratamiento de deposición.

Figura 8.16 Isoterma de adsorción de PCE sobre la muestra PR incorporada de manera manual y depositada

Como se puede ver en la Figura 8.17, los valores de adsorción de la muestra POX50 son prácticamente iguales con pequeños porcentajes de aditivo, sin embargo, cuando se aumenta el porcentaje de aditivo se observa que, con tratamiento de deposición presenta una curva más acentuada al resto. Entre la forma manual y dispersa, sí que existen mayores variaciones, llegando a reducirse la adsorción un 8,4% cuando está suspendida.

Figura 8.17 Isoterma de adsorción de PCE sobre la muestra POX50 incorporada de manera manual, suspendida y depositada

En el caso de la muestra PA200 (Figura 8.17), las diferencias entre la incorporación manual y suspendida son mucho mayores, adsorbiendo en algunos casos un 20% la muestra suspendida con respecto a la incorporada manualmente. La muestra depositada

como ya se ha mencionado anteriormente, presenta un comportamiento muy diferenciado del observado en las restantes muestras adicionadas. Siendo, para esta muestra, la proporción de aditivo adsorbido significativamente menor, a pesar de que el ensayo se repitió.

Figura 8.18 Isoterma de adsorción de PCE sobre las muestras PA200 incorporada de manera manual, suspendida y depositada

En las curvas de adsorción se suelen presentar tres partes bien diferenciadas (Perche, 2004). Una parte lineal, donde la cantidad consumida es proporcional a la cantidad de polímero añadido. La pendiente de esta recta varía dependiendo del aditivo y de la forma de adición utilizada y, cuanto más cercano es su valor a la unidad, nos indica una mayor afinidad del aditivo con el cemento (Houst, 2008). Una parte no lineal, donde la cantidad consumida aumenta de forma no lineal a la cantidad de polímero PCE añadido. Y por último la región donde se ha alcanzado el punto de saturación o 'plateau value' (Perche, 2004) (Yoshioka, 2002). Este valor máximo se produce cuando todos los sitios de adsorción se suponen ocupados.

Si la curva de adsorción se centra en el rango lineal (Figura 8.19), con la pendiente de la recta se puede entender la afinidad entre el sólido y el polímero para cada una de las muestras. En primer lugar, se puede observar que las muestras POX50 DEP y PA200 SUSP son las que presentan los valores de adsorción más elevados, así como los valores de rango lineal mayores con pendientes que se encuentran en el rango 0,78 y 0,77. A continuación, el POX50 SUSP y el PR MAN muestran valores intermedios con una pendiente de 0,66 y 0,61, respectivamente. Y finalmente, la muestra PA200 SUSP, con una pendiente de 0,49, es la que presenta menor afinidad.

Figura 8.19 Valores de adsorción para las muestras PR, POX50 y PA200 con aditivo PCE, incorporadas en suspensión y depositadas

8.3. Discusión

Se ha comprobado, tanto en reología como en adsorción, que la cantidad de aditivo PCE adsorbida aumenta conforme aumenta el volumen de aditivo añadido, recubriendo así un porcentaje mayor de partículas. Al mismo tiempo que la fluidez aumenta y se aproxima a un nivel máximo que, en reología denominan saturación, y en las curvas de adsorción se denomina ‘plateau value’, cuando el recubrimiento máximo de las partículas es alcanzado. Siendo este valor definido por algunos autores (Maroto, 2002) como dosis de saturación, por encima de la cual la adición adicional de aditivo no afecta a la fluidez. En aditivos de baja afinidad como el NF se tuvo que incorporar en grandes cantidades para poder llegar al punto de saturación, ya que la mayoría se quedó en disolución en lugar de ser adsorbido.

En el ensayo de reología, todas las curvas de descenso de la velocidad se ajustaron al modelo Herschel-Bulkley (De Larrard, 1998), para obtener el esfuerzo umbral de cizalla, el cual proporcionaba una medida de la fortaleza y número de flóculos rotos al aplicar dicha cizalla. En el caso del aditivo NF no se consiguió incrementar la fluidez de ninguna de las muestras con adición y su efecto solo se pudo observar en las pastas de referencia. Para el aditivo LG solo pudo observarse que incrementó la fluidez en las pastas con una baja superficie específica, es decir, sin adición y con adición POX50 depositada. Este aditivo, aunque incorpora un porcentaje de policarboxilato en su formulación, parece no ser suficiente para romper los flóculos de las muestras con mayor superficie específica. Por el contrario, el aditivo PCE consiguió reducir más de un 90% el esfuerzo umbral de cizalla de todas las muestras estudiadas. En este caso, como indican numerosos autores (Yamada, 2000) (Puertas, 2005) (Alonso M. M., 2013), los aditivos policarboxilatos gracias a su efecto estérico, se adhieren sobre las

partículas de cemento, dispersándolas, consiguiendo así disminuir el esfuerzo umbral de cizalla. Según estos resultados el porcentaje de aditivo necesario para alcanzar los mismos valores de esfuerzo umbral de cizalla siguen la secuencia $NF > LG > PCE$, lo que confirma que el aditivo policarboxilato es más efectivo (Uchikawa, 1995).

Como se ha podido ver anteriormente, existen tres partes bien diferenciadas en las curvas de adsorción. Una parte inicial lineal donde las muestras que más afinidad presentaban eran PA200 SUSP y POX50 DEP. Una parte no lineal que sigue la misma tendencia, siendo la muestra con más afinidad la PA200 SUSP y MAN. Y una tercera parte, el 'plateau value', cuando la muestra se satura. Esta zona solo es claramente visible en la muestra PA200 DEP debido a su baja afinidad, en el resto no se llega a alcanzar este punto ya que antes se produjo la segregación de las partículas debido a un exceso de aditivo (Puertas, 2005).

Si se comparan los resultados obtenidos por adsorción y por reología (véase Tabla 8.4) se puede relacionar la cantidad de PCE realmente adsorbido en función de la superficie específica (dividiendo los mg adsorbidos/g cemento entre su SSA) con los resultados de esfuerzo umbral de cizalla (Figura 8.20).

Figura 8.20 Evolución del esfuerzo umbral de cizalla en función de la cantidad de aditivo adsorbido

En primer lugar, con respecto al tipo de adición (Berra, 2012) (Sonebi, 2015), se puede ver que la nanosílice Aerosil 200, si se incorpora manualmente, es la que peores resultados ofrece. La nanosílice POX50, tanto manual como en suspensión, obtiene valores muy similares al AER200 suspendido. Pero en deposición consigue valores muy buenos y además no alcanza el punto de saturación tan rápido como la AER200. Y con respecto al método de incorporación, se pueden ver claramente dos grupos bien diferenciados. Aquellos que están incorporados en suspensión o manual, que necesitan mayor cantidad de aditivo, y aquellos que están depositados, y necesitan una menor cantidad de aditivo.

PR MAN	%SP	0,11	0,19	0,26	0,30	0,40	--	--	--	--	--
	mg adsorbidos/g cemento	0,70	1,10	1,60	1,88	2,30	--	--	--	--	--
	SSA: 1,41	0,50	0,78	1,13	1,33	1,63	--	--	--	--	--
	Esfuerzo umbral de cizalla	158,00	57,48	10,47	14,18	2,85	--	--	--	--	--
POX50 MAN	%SP	--	0,23	0,26	0,35	0,43	--	0,60	--	--	--
	mg adsorbidos/g cemento	--	1,60	1,75	2,10	2,51	--	3,84	--	--	--
	SSA: 2,27	--	0,70	0,77	0,93	1,11	--	1,69	--	--	--
	Esfuerzo umbral de cizalla	--	103,00	89,93	41,13	18,95	--	6,47	--	--	--
PA200 MAN	%SP	--	--	--	--	0,44	0,53	0,61	0,70	0,88	1,05
	mg adsorbidos/g cemento	--	--	--	--	3,01	3,39	3,70	4,00	4,70	5,30
	SSA: 3,38	--	--	--	--	0,89	1,00	1,09	1,18	1,39	1,57
	Esfuerzo umbral de cizalla	--	--	--	--	112,10	76,95	24,65	17,56	15,84	6,51
PR DEP	%SP	0,09	0,18	0,26	0,35	--	--	--	--	--	--
	mg adsorbidos/g cemento	0,68	1,18	1,65	2,17	--	--	--	--	--	--
	SSA: 1,47	0,46	0,80	1,12	1,47	--	--	--	--	--	--
	Esfuerzo umbral de cizalla	89,26	36,55	10,55	1,85	--	--	--	--	--	--
POX50 DEP	%SP	0,09	0,17	0,26	0,35	--	--	--	--	--	--
	mg adsorbidos/g cemento	0,70	1,18	1,92	2,28	--	--	--	--	--	--
	SSA: 2,34	0,30	0,50	0,82	0,98	--	--	--	--	--	--
	Esfuerzo umbral de cizalla	126,20	44,09	10,55	3,35	--	--	--	--	--	--
PA200 DEP	%SP	--	--	--	0,35	0,44	0,51	--	0,75	--	--
	mg adsorbidos/g cemento	--	--	--	1,18	1,30	1,63	--	1,62	--	--
	SSA: 3,77	--	--	--	0,31	0,34	0,43	--	0,43	--	--
	Esfuerzo umbral de cizalla	--	--	--	96,58	33,32	10,19	--	5,47	--	--
	mg adsorbidos/g cemento	--	--	1,69	2,03	2,15	2,60	--	--	--	--
	SSA: 2,27	--	--	0,74	0,89	0,95	1,14	--	--	--	--
	Esfuerzo umbral de cizalla	--	--	100,40	43,14	18,15	6,93	--	--	--	--
PA200 SUSP	%SP	1,05	0,70	0,66	0,61	0,52	-	--	--	--	--
	mg adsorbidos/g cemento	6,39	4,67	4,40	4,27	4,07	-	--	--	--	--
	SSA: 3,38	1,89	1,38	1,30	1,26	1,20	-	--	--	--	--
	Esfuerzo umbral de cizalla	5,27	22,52	49,91	106,50	131,90	-				

Tabla 8.4 Valores de adsorción del aditivo PCE en las muestras PR, POX50 y PA200 incorporadas de manera manual, suspendida y depositada en función de su superficie específica y valores de esfuerzo umbral de cizalla para un mismo porcentaje de P

8.4. Conclusiones

El comportamiento reológico de las pastas depende principalmente de la estructura del aditivo, siendo más efectivo cuanto mayor es el contenido de grupos carboxilatos. El incremento más significativo de fluidez de los cementos adicionados se produce cuando se incorpora el aditivo policarboxilato. Dicho aditivo reduce hasta un 90% el valor de esfuerzo umbral de cizalla. La secuencia de adsorción de mayor a menor en los aditivos utilizados en este capítulo es: PCE > LG > NF. El método de incorporación de la nanosílice también influyó mucho en los resultados. Cementos con nanosílice depositada necesitaron menores cantidades de aditivo, para conseguir una determinada fluidez, que los cementos en suspensión o manuales. Con respecto al tipo de adición, la nanosílice con mayor SSA necesita hasta tres veces más cantidad de aditivo para conseguir una fluidez alta. Se observa una similar afinidad entre el aditivo PCE y los diferentes cementos con nanosílice en las curvas de adsorción, sin embargo, dicha afinidad se reduce al utilizar una nanosílice depositada con una SSA = 200 m²/g.

8.5. Bibliografía

- Alonso López, M. d. (2011). *Comportamiento y compatibilidad de cementos y aditivos superplastificantes basados en policarboxilatos. Efectos de la naturaleza de los cementos y estructura de los aditivos*. Madrid: Tesis doctoral.
- Alonso, M. M. (2013). Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes. *Cement and concrete Composites*, 35(1), 151-162.
- Alonso, M. M. (2013). Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes. *Cement and concrete Composites*, 151-162.
- Asaga, K. R. (1980). Rheological properties of cement mixes: IV. Effects of superplasticizers on viscosity and yield stress. *Cement and Concrete Research*, 287-295.
- Banfill, P. (2003). The rheology of fresh cement and concrete. A review. *Proc. XI International Congress on the Chemistry of Cement*, (págs. 50-62). Durban, South Africa.
- Berra, M. C. (2012). Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. *Construction and Building Materials*, 35, 666-675.
- Bessaies-Bey, H. (2015). PhD Thesis Paris-Est.
- Björnström, J., & Chandra, S. (2003). Effect of superplasticizers on the rheological properties of cements. *Materials and Structures*, 685-692.
- Burgos-Montes, O. P. (2012). Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions. *Construction and Building Materials*, 31, 300-309.
- D. Marchon, S. M. (2016). Adsorption of chemical admixtures. En R. J. Pierre-Claude Aïtcin, *Science and technology of concrete admixtures* (págs. 219-256).
- De Larrard, F. F. (1998). Fresh concrete: a Herschel-Bulkley material. *Materials and structures*, 494-498.
- Fernández-Altable, V. C. (2006). Influence of mixing sequence and superplasticiser dosage on the rheological response of cement pastes at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, 1222-1230.

- Houst, Y. F. (2008). Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project). *Cement and Concrete Research*, , 11971209.
- Janowska-Renkas, E. (2013). The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes. *Construction and Building Materials*(38), 1204-1210.
- Maroto, F. P. (2002). Efecto de un aditivo basado en policarboxilatos sobre la reología y el fraguado de pastas de cemento Pórtland. *Cemento Hormigón*, 4-12.
- Palacios, M. B. (2008). Rheology and setting of alkali-activated slag pastes and mortars: effect of organic admixture. *ACI Materials Journal*, 140.
- Perche, F. (2004). *Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments*.
- Puertas, F. A. (2005). Influencia de aditivos basados en policarboxilatos sobre el fraguado y el comportamiento reológico de pastas de cemento portland. *Materiales de Construcción*, 61-73.
- Qing, Y. Z. (2007). Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and building materials*, 21(3), 539-545.
- Sonebi, M. G.-T. (2015). Effect of nanosilica addition on the fresh properties and shrinkage of mortars with fly ash and superplasticizer. *Construction and Building Materials*, 84, 269-276.
- Uchikawa, H. S. (1995). Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste. *Cement and Concrete Research*, 353-364.
- Yamada, K. T. (2000). Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement and concrete research*, 197-207.
- Yoshioka, K. T. (2002). Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals. *Cement and Concrete Research*, 1507-1513.

CAPÍTULO 9. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE INCORPORACIÓN DE LA ADICIÓN SOBRE LA CINÉTICA DE HIDRATACIÓN DEL CEMENTO EN AUSENCIA Y PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

9.1. Introducción

El método de incorporación de la adición de la nanosílice en pastas de cemento no sólo induce cambios en sus propiedades reológicas, sino que afecta también a los procesos de hidratación del cemento. La hidratación del cemento adicionado es un proceso exotérmico que depende fundamentalmente de la relación agua/cemento, su superficie específica, su composición química y mineralógica, su granulometría, así como de la temperatura y condiciones de curado. La evolución de la velocidad de desprendimiento de calor en función del tiempo proporciona información del proceso de hidratación del cemento adicionado y de la influencia, en dicho proceso, de los factores antes expuestos. Además, cuando se utilizan aditivos (en este caso, superplastificantes de tipo PCE), la calorimetría de conducción isoterma nos proporciona información en torno a como la presencia de los aditivos influye en los procesos reactivos del cemento (Ramachandran, 1998) (Alonso López, 2011).

El objetivo del presente capítulo es, por lo tanto, estudiar el efecto que el método de incorporación de las nanosílices tiene en los procesos reactivos. Para ello se realizó un estudio del proceso de hidratación del cemento (PR) con adición de nanosílice Aerosil OX50 (POX50) y Aerosil 200 (PA200), a través de calorimetría de conducción isoterma, en ausencia y presencia del aditivo PCE. Los resultados se contrastaron con los obtenidos por microscopía electrónica de barrido a 48 y 168 horas, en presencia y ausencia de aditivo PCE.

9.2. Parte experimental. Metodología

Para los ensayos de calorimetría de conducción isoterma se utilizó el cemento CEM 52,5R como referencia, adicionando un 2% de la nanosílice Aerosil OX50 y Aerosil 200, que se adicionaron en los mismos porcentajes que en el capítulo 8 (Tabla 8.1). El calorímetro utilizado es un Thermometric, modelo TAM Air. Las medidas se realizaron de forma ex-situ del siguiente modo: se pesaron en total 5 gramos de 150 g de muestra amasada durante 30 segundos a velocidad lenta (240 rpm) y 180 segundos a velocidad rápida (800 rpm) con un agitador de aspas. Inmediatamente después se colocó el vial dentro del calorímetro y se empezaron a tomar medidas. El aditivo PCE se añadió directamente en el agua de amasado, con una dosificación de 1,1 mg polímero/g cemento. El porcentaje de aditivo fue calculado para un esfuerzo umbral de cizalla de 10 Pa en todas las muestras, como se puede ver en la Figura 9.1.

Figura 9.1 Esfuerzo umbral de cizalla para todas las muestras con un contenido de aditivo de 1,1 mg polímero/g cemento

Los ensayos se mantuvieron hasta que no se observó incremento en el calor total desprendido. Una vez obtenidas las curvas calorimétricas se determinaron los tiempos de la señal principal, o máxima, y su pendiente. A partir de los datos obtenidos se determinó también el calor máximo a las 48 y 168 horas de ensayo.

9.2.1. Análisis de resultados a través de calorimetría

Las curvas calorimétricas que presentan la evolución de la velocidad de desprendimiento de calor en función del tiempo, correspondiente a la hidratación del CEM I 52,5R (PR) con adición de nanosílice Aerosil OX50 (POX50) y Aerosil 200 (PA200) incorporadas manualmente, en suspensión y depositadas; se muestran en la Figura 9.2. Los datos calorimétricos obtenidos a partir del análisis de estas curvas se presentan en la Tabla 9.1.

Todas las curvas calorimétricas presentan una curva de evolución del calor típica de un cemento Portland, apareciendo cuatro etapas principales (Figura 1.4). Una primera etapa de preinducción, donde se desprende gran cantidad de calor al ponerse en contacto con el agua debido al intercambio iónico. Durante la segunda etapa de inducción la

velocidad disminuye de manera significativa aumentando la concentración de iones Ca^{2+} . La tercera etapa se divide en dos periodos: un periodo de inducción donde la velocidad de desprendimiento de calor alcanza la máxima velocidad, al formar el gel C-S-H y la portlandita, produciéndose un descenso de la concentración de iones Ca^{2+} en la disolución; y un periodo de deceleración donde continúa el crecimiento de los productos de hidratación, pero a una velocidad mucho más moderada. La última etapa está controlada por las reacciones de difusión. Durante esta etapa el gel C-S-H se densifica, provocando una disminución en el coeficiente de difusión.

Figura 9.2 Curvas calorimétricas de las muestras manuales, suspendidas y depositadas

Tabla 9.1 Resultados calorimétricos de las muestras manuales, suspendidas y depositadas

	Pendiente de aceleración	Señal máxima	
		Velocidad de calor (J/g*h)	Tiempo de hidratación (h)
PR MAN	1,825	8,215	7,357
PR DEP	2,260	8,452	8,562
POX50 MAN	2,811	9,304	5,979
POX50 SUSP	2,409	8,697	6,885
POX50 DEP	1,637	7,681	8,356
PA200 MAN	2,925	9,870	5,408
PA200 SUSP	2,735	9,685	6,230
PA200 DEP	1,605	7,661	8,004

Tomando la muestra de cemento sin adición de referencia (PR MAN) se puede ver en la Figura 9.2 que la aceleración comienza alrededor de las 3 horas para las muestras depositadas (POX50 DEP y PA200 DEP), así como para la muestra POX50 SUSP. Para las muestras POX50 MAN y PA200 SUSP, el periodo de aceleración se adelanta 30 min, siendo, en el caso de la muestra PA200 MAN, con una elevada superficie específica, este adelanto de casi una hora. Por otro lado, la muestra de cemento con tratamiento de deposición (PR DEP) aumenta en gran medida el periodo de inducción ya que no termina hasta pasadas las cuatro horas.

Además, se observó que la pendiente de aceleración del tercer periodo era superior en las muestras manuales y suspendidas frente a las depositadas. Siendo la PA200 MAN la que mayor pendiente tenía, seguida de a POX50 MAN, PA200 SUSP y POX50 SUSP. Por lo que las muestras que inician este periodo de aceleración antes tienen una pendiente de aceleración mayor. Igual ocurre con la velocidad de calor de la señal máxima, que sigue la siguiente secuencia: PA200 MAN > PA200 SUSP > POX50 MAN > POX50 SUSP > PR MAN > PR DEP > POX50 DEP > PA200 DEP. Por lo que las muestras manuales y suspendidas aceleran los procesos de reacción, además de formar más productos hidratados en el periodo de inducción.

En la Figura 9.3 se muestra la cantidad de calor acumulado en función del tiempo, para todas las muestras. Además, en la Tabla 9.2 se presentan los valores de calor total acumulado (Q_t) a las 48 y 168 horas de empezar el ensayo para las distintas muestras. Se observa en la imagen ampliada que el calor acumulado a edades cortas sigue prácticamente la misma secuencia, siendo las muestras manuales las que mayor calor acumularon, seguidas de las muestras suspendidas y depositadas, por último. Esto se debe a que las reacciones son fuertemente exotérmicas y que las nanosílices con mayor superficie específica aceleran la reacción. Sin embargo, a partir de las 12 horas los valores se invierten, siendo las muestras depositadas las que acumulan valores mayores de calor acumulado, por lo que la deposición de las partículas retrasa las reacciones de hidratación, pero a edades avanzadas consiguen alcanzar los valores de las muestras manuales y suspendidas. Además, se observa que en el caso de la nanosílice Aerosil 200, se forma un gel de muy alta densidad (HD), como ya se había visto en otros capítulos por lo que, a pesar de su elevada superficie específica, logra una mayor aceleración en la etapa 3. Sin embargo, en la etapa 4 de difusión, al formarse un gel C-S-H de alta densidad, su velocidad de calor disminuye, situándose por debajo de la nanosílice Aerosil OX50.

Figura 9.3 Calor acumulado para las muestras manuales, suspendidas y depositadas

Tabla 9.2 Resultados del calor acumulado a 48 y 168 días para las muestras manuales, suspendidas y depositadas

	Tiempo de hidratación (h)	Qt (J/g)
PR MAN	48,02	246,32
	167,23	275,18
PR DEP	48,01	231,45
	162,06	248,77
POX50 MAN	48,01	232,93
	161,33	258,78
POX50 SUSP	48,02	245,22
	167,48	273,77
POX50 DEP	48,02	251,17
	164,40	276,24
PA200 MAN	48,01	237,18
	160,39	261,22
PA200 SUSP	48,01	233,11
	162,36	257,03
PA200 DEP	48,01	247,46
	165,40	276,24

Si se comparan los resultados a 168 horas se puede ver por un lado que, el calor total liberado para todas las muestras se encuentra dentro del intervalo de 200-270 J/g. Estos valores coinciden con los obtenidos en la bibliografía (B. Pacewska, 2002) (Martínez, 2007). Además, al incorporar ambas nanosílices en el mismo porcentaje, se puede ver el efecto que produce en ambas el calor de hidratación en comparación con el cemento de referencia. Siendo inferior en las adiciones manual y suspensión, y aumentando solo ligeramente cuando se encuentran depositadas (0,4%). Esta diferencia es muy clara en las muestras con nanosílice Aerosil 200, donde el gel generado era muy denso, retrasando su hidratación. Pero con la adición de nanosílice Aerosil OX50, con una superficie específica menor, cuando se adicionó en suspensión se consiguió su homogeneización sin necesidad de PCE, aproximándose mucho a los valores obtenidos por la depositada, siendo de 274 y 276 J/g respectivamente, frente a los 275 J/g alcanzados por el cemento de referencia. Sin embargo, a 48 horas, aunque las muestras en suspensión y manuales ya alcanzan un valor de calor total acumulado por debajo de las muestras de referencia, su diferencia es de menos del 6%. Este valor se mantiene a 168 horas, por lo que el aumento de la hidratación es constante. Por otro lado, las muestras depositadas se sitúan solo un 2% por encima del cemento de referencia, valor que disminuye a 0,4% a 168 horas, por lo que en este caso, la hidratación disminuye conforme avanza.

Si se estudian las curvas calorimétricas por separado, en función del método de incorporación, se puede ver como, para las muestras incorporadas manualmente (Figura 9.4), se observa que el periodo de aceleración comienza antes y que el máximo de la velocidad de evolución del calor y el final del periodo de aceleración se producen más tempranamente con la incorporación de nanosílice. Esta misma tendencia ha sido referida por otros autores (Zajac, 2007) (Sáez del Bosque, 2012) (Beedle, 1989). La disminución del proceso de inducción indica una mayor reactividad del C₃S del cemento en presencia de las adiciones. Respecto a la velocidad máxima de calor liberado, se puede ver que se alcanza antes y es ligeramente mayor en el caso de las pastas PA200, así como su pendiente de aceleración. Esto indica una rápida precipitación del gel C-S-H y de la portlandita.

Figura 9.4 Evolución del flujo de calor para las muestras incorporadas manualmente

En las muestras incorporadas en suspensión (Figura 9.5) se observa un incremento en el periodo de inducción, aproximándose al cemento de referencia. Además, el máximo de la velocidad de calor disminuye con ambas adiciones, respecto a las mismas adiciones incorporadas manualmente (Figura 9.4Figura 9.4), al igual que la pendiente, por lo que se produjeron ligeramente menos puntos de nucleación de gel C-S-H y portlandita.

Figura 9.5 Evolución del flujo de calor para las muestras incorporadas en suspensión

Por su parte, en todas las pastas depositadas (Figura 9.6) se observa un aumento del periodo de inducción muy significativo, mayor incluso que el del cemento de referencia, por lo que se produjo una disminución significativa de la reactividad del C_3S . El máximo de velocidad de calor alcanzado para las muestras con adición se reduce también significativamente, obteniendo valores por debajo del cemento de referencia. En el caso de la POX50, aunque el proceso de aceleración comienza antes que, en las pastas de referencia, el proceso de deceleración se produce simultáneamente. Este aumento del proceso de deceleración puede deberse a una disminución de la velocidad de las reacciones puzolánicas y a las modificaciones que inducen las reacciones de los aluminatos.

Figura 9.6 Evolución del flujo de calor para las muestras depositadas

Una vez obtenidas las curvas calorimétricas de las muestras con adiciones en suspensión sin la incorporación de aditivo, se determinó el calor desprendido por las mezclas con aditivo PCE, cuyos resultados se presentan en Figura 9.7. Además, en la Tabla 9.2 se presentan los valores de calor total acumulado (Q_t) a las 48 y 168 horas de empezar el ensayo para las distintas muestras.

Como se puede ver, todas las curvas vuelven a presentar una evolución del calor típica de un cemento Portland, independientemente de la utilización de adiciones en suspensión y de la presencia de PCE. Sin embargo, sí que se produce en todas las muestras un alargamiento del periodo de inducción en presencia de PC, registrando a su vez, el valor de velocidad máxima de desprendimiento de calor a las 8 horas, frente a las 6,5 horas que les supuso a las muestras sin PCE. Por lo que la adición de aditivo implicó un retraso de más del 20%. Un comportamiento similar presentó el cemento de referencia; donde el efecto del superplastificante parece ser ligeramente menor, ya que el cemento sin PCE registró su máxima señal a las 7,4 horas, mientras que con la adición del 0.18% SP, el punto de máxima velocidad de evolución de calor se registró a las 8,5 horas, es decir, un 13% más lento que el cemento sin PCE. En contraposición, la pendiente de aceleración es muy similar e incluso superior en algunos casos, obteniendo en la señal máxima valores superiores para las muestras PR y POX50 y solo ligeramente inferiores para la PA200.

Figura 9.7 Curvas calorimétricas de las muestras suspendidas con aditivo PCE

Tabla 9.3 Resultados calorimétricos de las muestras de referencia y las muestras suspendidas con y sin aditivo PCE

	Pendiente de aceleración	Señal máxima	
		Velocidad de calor (mW/g)	Tiempo (h)
PR MAN	1,83	8,22	7,36
PR MAN PCE	2,25	8,74	8,52
POX50 SUSP	2,41	8,70	6,89
POX50 SUSP PCE	2,48	8,80	7,98
PA200 SUSP	2,74	9,69	6,23
PA200 SUSP PCE	2,41	8,46	7,77

Estos resultados confirman lo observado por otros autores como Puertas (F.Puertas, 2011) (F. Puertas, 2005). En varios de sus estudios analizaron el efecto que presentan los aditivos superplastificantes sobre la hidratación inicial del cemento. En dichos estudios evaluaron el comportamiento de varios aditivos superplastificantes sobre la velocidad de hidratación de pastas de cemento, encontrando que, independientemente de la naturaleza del aditivo superplastificante adicionado, todos ellos retrasaban las reacciones de hidratación de los silicatos de calcio, específicamente de la alita (C_3S). Este efecto de retraso en la velocidad de hidratación de los silicatos y específicamente de la fase C_3S , puede deberse a un fenómeno de adsorción del polímero en los granos de cemento, formando de este modo una barrera o capa alrededor de dichos granos, que impiden el paso de las moléculas de agua a las partículas de cemento.

Figura 9.8 Calor acumulado para las muestras manuales, suspendidas y depositadas

En la Figura 9.8 se puede ver con claridad ese retraso de las reacciones de hidratación a las primeras horas cuando se incorpora PCE. Como se puede observar en la Tabla 9.3, el efecto que presentó en ambas adiciones en suspensión el dosificar 1,1 mg polímero/g cemento de PCE, fue un desplazamiento de la curva de evolución de calor, indicando un alargamiento del periodo de inducción. Esto provoca que la curva de aceleración se retrase, registrando la velocidad máxima de desprendimiento de calor a las 8 horas para las muestras adicionadas con un 0,29 y 0,6% de PCE. Comparado con las 6,5 horas que, a las muestras sin PCE, les llevó alcanzar su punto más alto, es decir, la adición de 1,1 mg polímero/g cemento implicó un retraso de más del 20%.

Sin embargo, como se puede ver en la Tabla 9.4 a 48 horas, el calor total acumulado es prácticamente el mismo con PCE que sin PCE. A 168 horas las muestras con PCE consiguen superar a las muestras sin PCE, en el caso de la POX50 solo supone un 2%, pero en el caso de la PA200, que es la que menos calor acumulado presentaba sin PCE, consigue un incremento de casi el 18%, siendo ahora la que más calor acumulado obtiene.

	Tiempo de hidratación (h)	Qt (J/g)
CEM MAN PCE	48,00	239,93
	168,01	268,73
POX50 SUSP PCE	48,01	252,03
	161,75	276,95
PA200 SUSP PCE	48,01	223,85
	162,03	303,06

Tabla 9.4 Resultados del calor acumulado a 48 y 168 días para las muestras, suspendidas con PCE.

Por otro lado, si se analizan las curvas de calorimetría por separado, en función del tipo de adición, se puede ver en la Figura 9.9, que para la nanosílice Aerosil OX50, aunque se produce un alargamiento del proceso de inducción, no influye negativamente en el proceso de aceleración, ya que consigue una velocidad máxima de 8,80 J/g*h y una pendiente de 2,48. Ambos valores ligeramente superiores a los conseguidos por la misma muestra sin PCE.

Figura 9.9 Curvas calorimétricas de las muestras con adición de Aerosil OX50 en suspensión con aditivo PCE

En el caso de la adición Aerosil 200, como se puede ver en la Figura 9.10, la adición de PCE provoca un alargamiento aún mayor del proceso de inducción. Y, al contrario de la POX50, reduce la velocidad máxima y la pendiente de aceleración ligeramente. Esto se debe seguramente a que la correcta hidratación de la nanosílice ha propiciado la formación de un gel C-S-H más denso, por lo que cuesta más generarlo. Sin embargo, a largo plazo sus efectos son beneficiosos ya que, como se ha visto anteriormente, incrementa el calor total acumulado en más de un 17%.

Figura 9.10 Curvas calorimétricas de las muestras con adición de Aerosil 200 en suspensión con aditivo PCE

Por último, se analizó también las muestras con adición de Aerosil OX50 incorporadas, en suspensión y manual, con el mismo porcentaje de aditivo. En la Figura 9.11 se observa que, al incorporar aditivo PCE las curvas tienden a solaparse, ya que la mejora de dispersión que produce la incorporación de nanosílice en suspensión, frente a la manual, queda suplida por la incorporación de PCE.

Figura 9.11 Curvas calorimétricas de las muestras con adición de Aerosil OX50 en suspensión y manual con aditivo PCE

	Pendiente de aceleración	Señal máxima	
		Velocidad de calor (mW/g)	Tiempo (h)
POX50 MAN	2,81	9,30	5,98
POX50 MAN PCE	2,38	8,78	8,25
POX50 SUSP	2,41	8,60	6,89
POX50 SUSP PCE	2,48	8,80	7,98

9.2.2. Análisis de resultados a través de microscopía electrónica de barrido

A través de SEM se puede observar la morfología del gel C-S-H, así como el tamaño de los cristales de etringita (Afm) y portlandita (CH), formados a 48 y 168 horas en presencia y ausencia de PCE, para las muestras incorporadas en suspensión. Por otro lado, con el análisis de EDX se obtuvo las relaciones Ca/Si de cada uno de los gels.

Gel C-S-H

Como ya se ha visto, la matriz en la cual se alojan todos los cristales la componen una fase amorfa de gel C-S-H. Sin embargo, a edades cortas puede resultar más difícil observar dicho gel, ya que la mayor parte se localiza alrededor de los granos de C₃S. Antes de analizar cada muestra individualmente, en la Figura 9.12 se puede observar a 500x un refinamiento de la estructura porosa al adicionar PCE.

Figura 9.12 Comparativa del gel C-S-H con y sin PCE para ambas adiciones a 48 y 168 horas a 500x

En la Tabla 9.5 se pueden ver los resultados de Ca/Si para cada una de las muestras. En todas ellas se observa un gel C-S-H con valores Ca/Si muy elevados, en comparación con un cemento sin adiciones, que suele obtener valores aproximados de 1,5-1,75. Esto

se debe a la densificación del gel C-S-H por la incorporación de nanosílices (Jennings, 2000).

	Ca/Si	
	48 horas	168 horas
POX50 SUSP	3,55	3,57
PA200 SUSP	3,47	3,70
POX50 SUSP PCE	3,49	4,16
PA200 SUSP PCE	3,41	4,31

Tabla 9.5 Relación media de Ca/Si

Esta relación es muy similar para ambas adiciones sin PCE tanto a 48 horas como a 168 horas. Cuando se incorpora PCE se observa un incremento de la relación Ca/Si a 7 días propiciada seguramente por la correcta hidratación de la adición, que fomenta la nucleación de nuevos productos hidratados.

Cristales de portlandita (CH) y etringita (Aft)

Como se puede ver en la Figura 9.13, tanto los cristales de CH como los de Aft se localizan en la mayoría de los casos dentro de los huecos dejados por el agua. En el caso de la Aft, si se comparan las muestras con y sin PCE a 168 horas, se observa en la Tabla 9.6 una disminución importante del tamaño al añadir PCE para ambas adiciones. Esta comparativa solo se puede hacer a 168 horas, ya que a 48 horas la concentración de los cristales era aún muy baja y en algunos casos fue imposible de encontrar. Por otro lado, se puede observar que la cantidad de CH aumenta con la edad e incorporando PCE, disminuyendo a su vez el tamaño de los cristales.

Tabla 9.6 Dimensiones medias de los cristales aciculares de etringita

	Edad (Horas)	Longitud media (μm)	Espesor medio (μm)
POX50 SUSP	168	3,544	0,347
PA200 SUSP		3,141	0,248
POX50 SUSP PCE		1,228	0,084
PA200 SUSP PCE		2,027	0,155

Pasta POX50 SUSP a 48 horas

CAPÍTULO 9. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE INCORPORACIÓN DE LA ADICIÓN SOBRE
LA CINÉTICA DE HIDRATACIÓN DEL CEMENTO EN AUSENCIA Y PRESENCIA DE
ADITIVOS PCE

Pasta POX50 SUSP a 168 horas

Pasta OX50 SUSP PCE a 48 horas

Pasta OX50 SUSP PCE a 168 horas

Figura 9.13 SEM-EDX de los cristales de CH y Aft a 48 y 168 horas de ambas adiciones en suspensión con y sin PCE

9.3. Discusión

En ausencia de PCE

Con respecto al uso de adiciones en el cemento, se puede decir que: aunque todas las curvas de velocidad de evolución de calor y de calor total se adelantaron con respecto al cemento de referencia, la Aerosil 200, debido a su elevada superficie específica, mostró un gran acortamiento del periodo de inducción y un drástico aumento de la velocidad de flujo de calor durante el periodo de aceleración, cuyo máximo aumentó también por encima del Aerosil OX50. Este comportamiento confirma lo publicado por otros autores (Y. Qing, 2007) que demostraron que, al utilizar nanosílice con una alta superficie específica, el proceso de hidratación se aceleraba frente a otros materiales puzolánicos, como el humo de sílice, con una menor superficie específica. Otros autores como Björnström (J. Bjornstrom, 2004) (B. Morteza, 2014) (J. B. Wan, 2007) también encontraron que, el aumento de la superficie específica aceleraba el proceso de hidratación y la formación de gel C-S-H, al tener una superficie adicional para la nucleación y crecimiento de productos de hidratación (Lothenbach, 2008).

Con respecto al método de incorporación de la nanosílice en el cemento se puede decir que, solo incorporando la nanosílice en suspensión o manual se pueden aceleran las curvas de velocidad de flujo de calor de hidratación con respecto al cemento de referencia. Además, la mayor aceleración se produce con la adición de la nanosílice de forma manual y, aunque su incorporación conduzca a una elevada aceleración de los procesos reactivos, a tiempos de hidratación inferiores a 12 horas. A tiempos superiores, se produce una deceleración desprendiéndose menor calor de hidratación a 7 días con respecto a la adición depositada. Esta disminución es aún más acentuada con la adición de Aerosil 200.

En presencia de PCE

La presencia de aditivo originó en todas las muestras un descenso del calor desprendido. Esto es debido a que las reacciones de hidratación son más lentas. Consecuentemente, a las 48 horas, las reacciones de hidratación de las pastas no habían finalizado. Sin embargo, autores como Palacios ya observaron que, a tiempos de hidratación superiores en cementos con adiciones, el calor desprendido en presencia de aditivos PCE, aumenta incluso por encima de los cementos sin adición (Palacios, M. et al. 2009).

Por otro lado, el retraso que se produce en la señal calorimétrica principal es mayor en el cemento de referencia que en las muestras con adición. Esto se debe a que en presencia de adiciones los aditivos suelen adsorberse sobre los silicatos, no ejerciendo efecto dispersante alguno en el cemento. Similares resultados han sido mostrados por Zingg (Zingg, A. et al. 2009), indicando que el efecto de aditivos PCE sobre la hidratación de pastas era menor cuánto mayor era el contenido en adición, independientemente de la estructura molecular de los aditivos. Además, como se esperaba, la utilización de un aditivo ha favorecido la correcta dispersión de las

nanopartículas por lo que, en presencia del mismo, no existe prácticamente influencia alguna de adicionar las partículas en suspensión o manuales.

Por último, si se comparan los resultados de calorimetría y SEM/EDS a las mismas edades de curado (Tabla 9.7), se puede ver una relación directa entre el calor acumulado y la relación Ca/Si obtenida en el gel C-S-H, siendo similar para ambas adiciones tanto a 24 como a 168 horas sin PCE, solo incrementando ligeramente su valor a 168 horas. Sin embargo, al utilizar PCE se observa un gran aumento del calor acumulado a 168 horas, seguramente producido por el aumento de los puntos de nucleación al hidratarse correctamente la muestra, originando un aumento también en la relación Ca/Si a 148 horas. Esto concuerda con las imágenes de la Figura 9.12, donde se observa claramente, en presencia de PCE, un refinamiento de la estructura debido al aumento de estos puntos de nucleación.

	Tiempo de hidratación (h)	Qt (J/g)	Ca/Si
POX50 SUSP	48,019	245,218	3,55
	167,479	273,765	3,57
PA200 SUSP	48,008	233,111	3,47
	162,358	257,025	3,70
POX50 SUSP PCE	48,006	252,026	3,49
	161,75	276,946	4,16
PA200 SUSP PCE	48,006	223,850	3,41
	162,033	303,057	4,31

Tabla 9.7 Comparativa de resultados de calorimetría y SEM/EDS para las muestras en suspensión con y sin PCE

9.4. Conclusiones parciales

A la luz de los resultados obtenidos en este capítulo, se pueden extraer las siguientes conclusiones parciales:

La incorporación de nanosílice depositada no tiene un efecto acelerador en comparación con el resto de las incorporaciones. Se recomienda por tanto la utilización de nanosílice en suspensión, ya que posee una cinética de reacción más próxima a la manual, siendo además un método más fiable, ya que se evita la aglomeración de las partículas y, por supuesto, más saludable. La nanosílice con más superficie específica es la que más acelera las reacciones de hidratación, sin embargo, el calor total acumulado a edades avanzadas es menor, por lo que resulta contraproducente su utilización en ausencia de PCE, ya que es difícil evitar la aglomeración de sus partículas.

En todos los casos, la incorporación de aditivos PCE conduce a un retraso a edades cortas de los procesos reactivos, ya que su adsorción inhibe la disolución de las fases silicato del cemento a edades cortas. Sin embargo, a edades más avanzadas las

partículas en suspensión consiguen incrementar el calor total acumulado muy por encima del cemento de referencia, siendo la nanosílice con más superficie específica la que más incrementa, y provocando la formación de cristales de Aft de menor tamaño y espesor, pero en mayor cantidad.

Por otro lado, los resultados de Ca/Si confirman que en presencia de PCE se consigue a edades avanzadas formar una estructura de gel C-S-H más compacta, generando geles de alta densidad (HD).

9.5. Bibliografía

- Alonso López, M. d. (2011). *Comportamiento y compatibilidad de cementos y aditivos superplastificantes basados en policarboxilatos. Efectos de la naturaleza de los cementos y estructura de los aditivos*. Madrid: Tesis doctoral.
- Alonso, M. M. (2013). Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes. *Cement and concrete Composites*, 35(1), 151-162.
- Alonso, M. M. (2013). Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes. *Cement and concrete Composites*, 151-162.
- Asaga, K. R. (1980). Rheological properties of cement mixes: IV. Effects of superplasticizers on viscosity and yield stress. *Cement and Concrete Research*, 287-295.
- B. Morteza, M. B. (2014). Performance of nano-Silica modified high strength concrete at elevated temperatures. *Construction and Building Materials*, 402-408.
- B. Pacewska, I. W.-W. (2002). Effect of waste aluminosilicate material on cement hydration and properties of cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 1823-1830.
- Banfill, P. (2003). The rheology of fresh cement and concrete. A review. *Proc. XI International Congress on the Chemistry of Cement*, (págs. 50-62). Durban, South Africa.
- Beedle, S. G. (1989). The effect of fine pozzolanic and other particles on the hydration of C3S. *Advances in Cement Research*, 3-8.
- Berra, M. C. (2012). Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. *Construction and Building Materials*, 35, 666-675.
- Bessaies-Bey, H. (2015). PhD Thesis Paris-Est.
- Björnström, J., & Chandra, S. (2003). Effect of superplasticizers on the rheological properties of cements. *Materials and Structures*, 685-692.
- Burgos-Montes, O. P. (2012). Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions. *Construction and Building Materials*, 31, 300-309.
- D. Marchon, S. M. (2016). Adsorption of chemical admixtures. En R. J. Pierre-Claude Aïtcin, *Science and technology of concrete admixtures* (págs. 219-256).
- Dalas, F. P. (2015). Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early C3A-CaSO₄ hydration. *Cement and Concrete Research*, 105-113.

- De Larrard, F. F. (1998). Fresh concrete: a Herschel-Bulkley material. *Materials and structures*, 494-498.
- F. Puertas, H. S. (2005). Polycarboxylate superplasticizer admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behavior in cement pastes. *Advances in Cement Research*, 77-89.
- F. Lavergne, R. F. (2019). Effect of nano-silica particles on the hydration, the rheology and the strength development of a blended cement paste. *Cement and Concrete Composites*, 42-55.
- F. Puerta, T. (2011). *Hidratación inicial del cemento. Efecto de aditivos superplastificantes*. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja.
- Fernández-Altable, V. C. (2006). Influence of mixing sequence and superplasticiser dosage on the rheological response of cement pastes at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, 1222-1230.
- Houst, Y. F. (2008). Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project). *Cement and Concrete Research*, 1197-1209.
- J. B. Wan, C. H.-h. (2007). Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. *Construction and building materials*, 1351-1355.
- J. Bjornstrom, J. M. (2004). Accelerating effects of colloidal nano-Silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement. *Chem Phys Lett*, 242-248.
- Janowska-Renkas, E. (2013). The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes. *Construction and Building Materials*(38), 1204-1210.
- Jennings, H. (2000). A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and concrete research*(30), 101-116.
- Johann, P., & Hirsch, C. (2007). Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. *Cement and concrete research*, 37(4), 537-542.
- Lothenbach, B. L. (2008). Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 848-860.
- Maroto, F. P. (2002). Efecto de un aditivo basado en policarboxilatos sobre la reología y el fraguado de pastas de cemento Portland. *Cemento Hormigón*, 4-12.
- Martínez, L. S. (2007). *Nuevas aportaciones en el desarrollo de materiales cementantes con residuo de Catalizador de Craqueo Catalítico Usado (FCC)*. Tesis Doctoral.
- Palacios, M. B. (2008). Rheology and setting of alkali-activated slag pastes and mortars: effect of organic admixture. *ACI Materials Journal*, 140.
- Perche, F. (2004). *Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments*.
- Puertas, F. A. (2005). Influencia de aditivos basados en policarboxilatos sobre el fraguado y el comportamiento reológico de pastas de cemento portland. *Materiales de Construcción*, 61-73.
- Qing, Y. Z. (2007). Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and building materials*, 21(3), 539-545.
- Ramachandran, V. S. (1998). *Superplasticizers: properties and applications in concrete*.

- Sáez del Bosque, I. F. (2012). *Modificaciones nanoestructurales en pastas de cemento*. Tesis Doctoral.
- Sonebi, M. G.-T. (2015). Effect of nanosilica addition on the fresh properties and shrinkage of mortars with fly ash and superplasticizer. *Construction and Building Materials*, 84, 269-276.
- Uchikawa, H. S. (1995). Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste. *Cement and Concrete Research*, 353-364.
- Y. Qing, Z. Z. (2007). Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials*, 539-545.
- Yamada, K. T. (2000). Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement and concrete research*, 197-207.
- Yoshioka, K. T. (2002). Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals. *Cement and Concrete Research*, 1507-1513.
- Zajac, M. (2007). Zajac, M., “*Étude des relations entre vitesse d’hydratation, texturation des hydrates et résistance mécanique finale des pastes et micro-mortiers de ciment Portland*”. Intitut Carnot de Bourgogne Université de Bourgogne. .

CAPÍTULO 10. CONCLUSIONES

Las conclusiones finales que se pueden extraer del presente trabajo de investigación, de acuerdo con los objetivos específicos inicialmente planteados, son:

1. *Estudio del efecto que tiene la incorporación de nanosílice o microsílice al cemento, analizando su interacción con un aditivo superplastificante, así como su influencia en la microestructura resultante. Se consideran los cambios que estas dos adiciones, en combinación con el aditivo, tienen en las propiedades mecánicas.*

Se esperaba que el tamaño de partícula tan reducido que tiene la nanosílice cambiara la velocidad de la reacción, acelerando los procesos de hidratación e incrementando la resistencia final del material. Sin embargo, este aumento de resistencia solo se produce a edades cortas, retrasándose la hidratación a los siete días, y disminuyendo tanto la hidratación como la resistencia hasta situarse por debajo del cemento de referencia a los 28 días. Esto se debe a la alta superficie específica de la nanosílice que hace que se aglomeren las partículas, demandando una gran cantidad de agua y reduciendo el agua libre disponible para la hidratación del propio cemento. La incorporación de superplastificante de tipo policarboxilato, gracias a su efecto estérico, evita esta aglomeración, sin embargo, utilizando consistencias normales solo se consigue aumentar la resistencia un 1,6% con respecto al cemento de referencia, cuando para la microsílice el incremento con ese mismo porcentaje de aditivo ha sido del 15%. Esto hace que el uso de una reología de consistencia normal en el caso de la nanosílice no sea suficiente. Para mejorar su efectividad, es necesario utilizar consistencias mucho más fluidas que permitan la correcta hidratación del cemento y de la nanosílice, traducándose en incrementos del 10% de la resistencia a compresión. Aunque los resultados obtenidos se encuentran aún por debajo de la microsílice, un ajuste real del superplastificante podría incrementarlos más en el caso de la nanosílice, no así de la microsílice, que parece haber alcanzado su máxima efectividad.

La presencia de nanosílice y aditivo en el cemento también provoca modificaciones a nivel estructural ya que, durante las primeras fases de hidratación, los cristales de etringita adsorben grandes cantidades de agua. En ausencia de superplastificante la etringita absorbe agua en exceso, creando fases cristalinas de gran tamaño y espesor, que reducen la cantidad de agua disponible para el gel C-S-H, que es el que le confiere la resistencia

al material. Por ello, cuando se incorpora superplastificante, este también actúa sobre la etringita, creando estructuras más reticulares, de menor tamaño y espesor. Por lo que la cantidad de agua necesaria para su hidratación disminuye.

Se hace necesario por tanto utilizar consistencias muy fluidas en presencia de adiciones con una alta superficie específica, siendo suficiente en el caso de la microsilice el uso de consistencias normales.

2. *Estudio del efecto de la incorporación de nanosílices, de distinta naturaleza y superficie específica, al cemento. Se ajusta la proporción de aditivo superplastificante para optimizar el comportamiento del cemento hidratado. Se relacionan los resultados obtenidos en pastas con el comportamiento mecánico de los morteros con las mismas dosificaciones.*

Se ha visto la influencia que tiene el aditivo de tipo policarboxilato en la hidratación del cemento portland con tres nanosílices de diferente tamaño de partículas y superficie específica. En este caso se han utilizado dos porcentajes de superplastificante para todas las nanosílices, calculado para una consistencia fluida y muy fluida. La nanosílice Aerosil 200 es la que tiene mayor superficie específica y menor tamaño y la que peores resultados mostró, ya que no se consiguió evitar el aglomeramiento de sus partículas, aún con consistencias fluidas. Se comprueba así que estas nanopartículas tienden a aglomerarse en mayor medida que el resto, por lo que requieren valores altos de aditivo superplastificante para mantenerlas dispersas. En el caso de la Sipernat 22S, con una superficie específica elevada pero mayor tamaño de partícula, las consistencias muy fluidas consiguieron dispersar correctamente las partículas, consiguiendo incrementos de resistencia a compresión de casi el 20% con respecto al cemento de referencia a compresión. Por último, la Aerosil OX50, con la menor superficie específica de todas, consiguió con una consistencia fluida incrementos de resistencias de más del 20% con respecto al cemento de referencia a tan solo dos días. Esto se debe a la poca aglomeración que tienen sus partículas, que facilita la correcta hidratación de todos los productos con menos cantidad de aditivo.

Por tanto, aunque todas las nanosílices a edades tempranas tienen una actividad puzolánica muy elevada, las que presentan mayor superficie específica tienden a aglomerarse, adsorbiendo una cantidad excesiva de agua para su hidratación a los primeros días, resultando imprescindible usar un aditivo superplastificante para poder continuar la hidratación del cemento a partir de los siete días.

3. *Estudio de caracterización de la estructura del gel C-S-H formado por nanosílices con diferente naturaleza y superficie específica, así como el efecto de la temperatura en la reacción de hidratación, de acuerdo con la formación de geles con estructura tipo tobermorita o jenita según su polimerización y la relación Ca/Si*

Para poder diferenciar el tipo de gel C-S-H creado por la nanosílice, se han sintetizado cuatro nanosílices con diferente superficie específica, tamaño de partícula y método de obtención (precipitación química, pirogénica y coloidal) a 40°C y 20°C. Se ha comprobado que la Sipernat 22S, obtenida por precipitación, es la que presentaba una

relación Ca/Si más alta (próxima a 1,7) y un porcentaje de jenita de casi el 93% con una longitud media de cadena muy baja, formando principalmente dímeros de jenita. A continuación, la nanosílice pirogénica Aerosil 200, con una relación Ca/Si de 1,4 y un 63% de dímeros de jenita. En el caso de la nanosílice coloidal Levasil 200 y la nanosílice pirogénica Aerosil OX50, con relaciones Ca/Si obtenidas de 1,20 y 1,14, respectivamente, en las que predominaban las cadenas largas de tobermorita, con un 59 y 68%, respectivamente. Ha resultado por tanto la nanosílice Aerosil OX50 la más estable. Por último, se comprobó que a 40°C se producía una aceleración de la cinética de la reacción, creando en todas las nanosílices un contenido de estructura tipo jenita mayor que a 20°C, confirmando así que las estructuras pasan de tipo tobermorita a jenita conforme se hidratan.

Estos resultados indican que las nanosílices con mayor superficie específica presentan una cinética de reacción mucho más elevada, dando como resultado geles C-S-H con mayor contenido en fase jenita y relación Ca/Si más alta, así como una longitud media de cadena más corta.

4. *Estudio de adsorción y reología de diferentes aditivos superplastificantes y cementos en los que se ha incorporado nanosílice de diferentes formas: en suspensión, en polvo y deposición. Así como la influencia de la naturaleza y superficie específica de la nanosílice en dichos aspectos.*

Se ha estudiado la compatibilidad entre diferentes aditivos superplastificantes (policarboxilato, lignosulfonato y naftaleno) y un cemento Portland normalizado al que se le han incorporado dos nanosílices (Aerosil 200 y Aerosil OX50) de diferentes formas: en suspensión, en polvo y deposición. La poca eficacia obtenida con los aditivos tipo lignosulfonato y naftaleno, al ser aditivados a las muestras con nanosílice hizo que solo se realizara el estudio completo con el aditivo tipo policarboxilato. Los ensayos han demostrado que, la cantidad de aditivo tipo policarboxilato adsorbido incrementaba en cementos con adición de nanosílice con respecto al cemento sin adición, siendo mayor la adsorción cuanto más elevada era la superficie específica de la nanosílice. Dicha adsorción disminuía sensiblemente en el caso de cementos con nanodeposición, requiriendo menores contenidos de aditivo con respecto a cementos donde la nanosílice se iba incorporado en suspensión o en polvo para obtener una fluidez similar. Así mismo, el uso de cementos con nanosílice depositada permitió acelerar la reactividad inicial del cemento sin afectar negativamente a su grado de hidratación a edades más avanzadas, algo observado en cementos donde la nanosílice se incorpora en polvo.

Por tanto, el método de incorporación ejerce un papel fundamental en las propiedades reológicas del cemento. Cementos con nanosílice depositada requieren menor cantidad de aditivo para conseguir una determinada fluidez que los cementos en suspensión o manual.

5. *Estudio de la cinética de hidratación del cemento con distintas nanosílices incorporadas en suspensión, en polvo y deposición, así como la influencia de adicionar un aditivo superplastificante.*

Se ha estudiado como afecta el método de incorporación de la nanosílice Aerosil 200 y Aerosil OX50 en el proceso de hidratación del cemento en presencia de un aditivo policarboxilato.

Se aprecia un adelanto de todas las curvas de velocidad de evolución de calor al incorporar nanosílice, siendo la Aerosil 200 con mayor superficie específica la que más acortó el proceso de inducción. Con respecto al método de deposición, en las primeras horas la nanosílice manual y depositada son las que mayor calor acumulado mostraron, invirtiéndose este valor a edades más avanzadas. Las muestras depositadas fueron las que acumularon valores mayores de calor de hidratación, por lo que la deposición de las partículas retrasaba las reacciones de hidratación, pero a tiempos de hidratación superiores se consiguieron superar a las muestras manuales y suspendidas.

En todas las muestras con adiciones, la incorporación de un aditivo tipo policarboxilato conducía a un retraso de los procesos reactivos, ya que su adsorción inhibía la disolución de las fases silicato del cemento. Sin embargo, a tiempos de hidratación superiores el calor desprendido aumentaba incluso por encima del cemento sin adición, siendo la nanosílice Aerosil 200 la que más incrementa.

Por tanto, el uso de cementos con nanosílice depositada permitía acelerar la reactividad inicial del cemento sin afectar negativamente a su grado de hidratación a edades más avanzadas, algo observado en cementos donde la nanosílice se incorpora en polvo.