

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SiO_2 Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES, MECÁNICAS Y REOLÓGICAS EN MATERIALES CEMENTANTES

POR

ISMAEL FLORES VIVIÁN

Como requisito parcial para obtener el Grado de Doctor en Ingeniería en Materiales de Construcción y Estructuras

NOVIEMBRE DEL 2009



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Oficio: SDEPI 404-09

ING. LÁZARO VARGAS GUERRA

Director del Departamento de Escolar y de
Archivo de la UANL

PRESENTE.-

Estimado Ing. Vargas:

Por este conducto me permito comunicarle que el **Ing. Ismael Flores Vivian**, pasante del **Doctorado en Ingeniería de Materiales de Construcción y Estructuras**, ha solicitado su examen de grado, para lo cual a cubierto la totalidad de los requisitos académicos y administrativos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales y el Reglamento General de Estudios de Posgrado de nuestra Institución.

De la manera más atenta, le solicito su colaboración para que se de el trámite correspondiente en el Departamento a su digno cargo.

Sin más por el momento, quedo a sus apreciables órdenes para cualquier duda o aclaración.

ATENTAMENTE,
"ALERE FLAMAM VERITATIS"
Cd. Universitaria a 19 de octubre del 2009.

DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ.
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación



SUB DIRECCION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACION

C.c.p. Archivo.
Rtp.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Dr. Pedro L. Valdez Tamez
Subdirector de Estudios de posgrado
Facultad de Ingeniería Civil
Universidad Autónoma de Nuevo León

Estimado Dr. Valdez Tamez

En atención al oficio en el que se me informa que fui designado evaluador de la tesis: **“OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SiO₂ Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS, MICROESTRUCTURALES Y MECÁNICAS EN MATERIALES CEMENTANTES”**, que presenta el Ing. Ismael Flores Vivian, como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ingeniería en Materiales de Construcción y Estructuras, me permito informar a usted que después de haber leído y evaluado la calidad de la tesis, dictamino que la misma es **APROBADA**.

Sin otro particular por el momento, me encuentro a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere usted pertinente.

Atentamente

“ALERE FLAMMAM VERITATIS”

Monterrey, N.L., a 8 de octubre del 2009

Dr. Guillermo Villareal Garza
Profesor Evaluador



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Dr. Pedro L. Valdez Tamez
Subdirector de Estudios de posgrado
Facultad de Ingeniería Civil
Universidad Autónoma de Nuevo León

Estimado Dr. Valdez Tamez

En atención al oficio en el que se me informa que fui designado evaluador de la tesis: "OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SiO_2 Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS, MICROESTRUCTURALES Y MECÁNICAS EN MATERIALES CEMENTANTES", que presenta el Ing. Ismael Flores Vivián, como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ingeniería en Materiales de Construcción y Estructuras, me permito informar a usted que después de haber leído y evaluado la calidad de la tesis, dictamino que la misma es **APROBADA**.

Sin otro particular por el momento, me encuentro a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere usted pertinente.

Atentamente

"ALERE FLAMMAM VERITATIS"

Monterrey, N.L., a 7 de octubre del 2009

Dra. Leticia M. Torres Guerra
Profesor Evaluador



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Dr. Pedro L. Valdez Tamez
Subdirector de Estudios de posgrado
Facultad de Ingeniería Civil
Universidad Autónoma de Nuevo León

Estimado Dr. Valdez Tamez

En atención al oficio en el que se me informa que fui designado evaluador de la tesis: "OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SiO₂ Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS, MICROESTRUCTURALES Y MECÁNICAS EN MATERIALES CEMENTANTES", que presenta el Ing. Ismael Flores Vivián, como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ingeniería en Materiales de Construcción y Estructuras, me permito informar a usted que después de haber leído y evaluado la calidad de la tesis, dictamino que la misma es **APROBADA**.

Sin otro particular por el momento, me encuentro a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere usted pertinente.

Atentamente

"ALERE FLAMMAM VERITATIS"

Monterrey, N.L., a 9 de octubre del 2009

Dr. Enrique M. López Cuellar
Profesor Evaluador



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

“OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SiO_2 Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS, MICROESTRUCTURALES Y MECÁNICAS EN MATERIALES CEMENTANTES”

Aprobación de la tesis:

Dra. Leticia M. Torres Guerra
Evaluador

Dr. Enrique M. López Cuellar
Evaluador

Dr. Guillermo Villareal Garza
Evaluador

Dr. Pedro L. Valdez Tamez
Subdirector de Estudios de posgrado

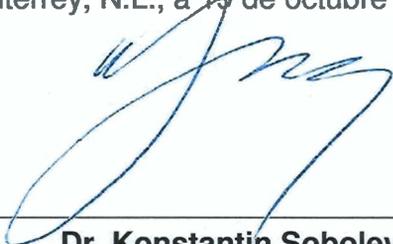
Dr. Pedro L. Valdez Tamez
Subdirector de Estudios de posgrado
Facultad de Ingeniería Civil
Universidad Autónoma de Nuevo León

Estimado Dr. Valdez Tamez:

Por este medio le comunico, que el ING. CIVIL **ISMAEL FLORES VIVIÁN**, pasante del doctorado en Ingeniería en Materiales de Construcción y Estructuras, ha concluido satisfactoriamente su trabajo de tesis titulado **“OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SiO₂ Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS, MICROESTRUCTURALES Y MECÁNICAS EN MATERIALES CEMENTANTES”**, por lo que no tengo inconveniente en solicitarle que amablemente gire las instrucciones necesarias para dar paso a los trámites correspondientes para atender la solicitud de Examen de Grado del Ing. Flores Vivian con los requisitos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales de nuestra Institución.

Agradeciendo de antemano la atención brindada a la presente, me es grato despedirme, quedando a sus apreciables órdenes.

Atentamente
“ALERE FLAMMAM VERITATIS”
Monterrey, N.L., a 19 de octubre del 2009



Dr. Konstantin Sobolev
Director de Tesis



Dr. Pedro L. Valdez Tamez
Co-Director

DEDICATORIA

A mi padre

Dr. Ismael Flores Delgado

A mi madre

Lic. Ma. Cristina Vivián Rodríguez

A mis hermanos

Dr. Gabriela Flores Vivián

Omar C. Flores Vivián

A mi esposa

Lic. Celenia Y. Sánchez López

A mi hijo

Ismael Flores Sánchez

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las administraciones del M.I Luis Manuel Aranda y del Ing. Oscar José Moreira por los apoyos económicos brindados para llevar a buen término este trabajo.

A la Facultad de Ingeniería Civil (FIC) y al Instituto de Ingeniería Civil (IIC) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) por las facilidades económicas e infraestructura otorgadas para el desarrollo de este trabajo de investigación, en especial al †Dr. Raymundo Rivera Villarreal.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado por medio del proyecto 46371. Así como al Fondo Mixto CONACYT - Gobierno del Estado de Nuevo León por las facilidades económicas para el desarrollo de este trabajo de investigación mediante el proyecto "Dirección de Tesis entre la UANL, University of Texas at Austin y/o Instituciones de Educación Superior de la ANUIES" que tiene como clave: N.L.-2006-C09-32652.

A CEMEX por la donación del cemento portland y por brindarme las facilidades del laboratorio durante la caracterización de los materiales.

Al director de tesis, el Dr. Konstantin Sobolev, por asesorarme en este trabajo, por su confianza de siempre y sus enseñanzas que me han servido y me servirán para toda mi vida. Al co-director de tesis el Dr. Pedro L. Valdez Tamez, por asesorarme en este trabajo, su apoyo de siempre, por sus enseñanzas y sus excelentes comentarios sobre el trabajo.

A la Dra. Leticia M. Torres Martínez, jefa del departamento de Ecomateriales, y a todo el personal del Departamento de Ecomateriales por la asesoría y por brindarme todas las facilidades del Laboratorio de Ecomateriales y Energía

durante la caracterización de los materiales preparados en este trabajo. Así como a la Dra. Lorena Garza Tovar y al Dr. Isaías Juárez Ramírez por sus asesorías en este trabajo de investigación, y en especial a la M.C. Elvira Zarazua Morin por su desempeño y accesoria durante la síntesis de la nanosílice mediante el proceso de sol-gel.

Al Dr. Enrique López Cuellar por las asesorías y por su trabajo realizado para la caracterización de las nanopartículas mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión.

Al Dr. Gerardo Fajardo San Miguel, jefe del Laboratorio de Investigación de Materiales de la Construcción y a todo su personal por brindarme todas las facilidades durante los ensayos de los materiales preparados en este trabajo.

Al Dr. Guillermo Villareal Garza por su apoyo como coordinador del programa del doctorado, así como sus consejos y asesoría.

A mis compañeros y amigos del doctorado: Francisco Gonzáles, Román Hermosillo, Daniel A. Hernández y Milton Torres. A mis compañeros de trabajo: Eva E. Gonzáles, Guillermo Rodríguez, Ernesto Posadas y Mario Briones.

A mis papas, por todo el apoyo y cariño brindado durante mi vida y durante la realización de la tesis.

A mi esposa, por todo el apoyo, cariño y comprensión brindada durante la realización de la tesis, y por haberme hecho el padre más feliz. A la chispa de nuestra familia, al "chaparrito".

Tabla de contenidos

• Portada	
• Dedicatoria	ii
• Agradecimientos	iii
• Tabla de contenidos	v
• Lista de tablas	xi
• Lista de figuras	xiii
• Nomenclatura	xxi
• Resumen	xxiii
Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Introducción a los nanomateriales	2
1.2. La nanociencia, nanotecnología y manufactura de nanoestructuras	4
1.3. Síntesis química: método sol-gel	5
Capítulo 2. Antecedentes	8
2.1. Materiales para la elaboración de pastas y morteros con cemento portland	9
2.1.1. Cemento portland	9
2.1.2. Humo de sílice	11
2.1.3. Superplastificante a base de policarboxilatos y fosfato tributílico	12
2.2. Hidratación del cemento portland	13
2.3. Proceso sol-gel	14
2.3.1. Sistema TEOS-Etanol-Agua del proceso sol-gel	14
2.3.2. Parámetros que afectan los productos del proceso sol-gel	15
2.3.3. Ventajas y desventajas del proceso sol-gel	17
2.4. Nanomateriales en los materiales de construcción	18
2.4.1. Nanotecnología en los materiales de construcción	18

2.4.2. Nanopartículas de SiO ₂ en los materiales de construcción	21
2.5. Efectos benéficos de las nanopartículas en sistemas a base de cemento portland	26
Capítulo 3. Justificación, hipótesis y objetivos	28
3.1. Justificación de la investigación	29
3.2. Hipótesis	30
3.3. Objetivo general	30
3.4. Objetivos específicos	30
Capítulo 4. Desarrollo experimental	32
4.1. Desarrollo Preliminar	33
4.1.1. Materiales	33
4.1.2. Síntesis de las nanopartículas de sílice	34
4.1.3. Proporcionamiento de los morteros	35
4.1.4. Procedimiento para la elaboración y ensaye de los especímenes de morteros	36
4.2. Desarrollo experimental de la investigación	37
4.2.1. Síntesis del desarrollo experimental	37
4.3. Materiales adquiridos	39
4.3.1. Reactivos para la síntesis de la nanosílice	39
4.3.2. Cemento portland ordinario (CPO 40)	39
4.3.3. Aditivos minerales	40
4.3.3.1. Humo de sílice	40
4.3.3.2. Nanopartículas de SiO ₂	40
4.3.4. Aditivos químicos	41
4.3.4.1. Superplastificante a base de policarboxilatos	41
4.3.4.2. Fosfato tributílico	41
4.3.5. Otros materiales: agua y arena de sílice	41
4.4. Síntesis de nanosílice por sol-gel	42
4.4.1. Determinación de la matriz de experimentos	42

4.4.2. Procedimiento experimental para la síntesis de la nanosílice	44
4.5. Pastas, morteros y dosificación de los materiales	47
4.5.1. Determinación de la dosificación del superplastificante y del fosfato tributílico para elaborar un mortero con fluidez trabajable	48
4.5.2. Morteros con fluidez trabajable con dosificación constante de nanopartículas	49
4.5.3. Morteros con diferentes dosificaciones de nanopartículas	51
4.5.4. Pastas con cemento portland	52
4.6. Procedimiento de mezclado de los materiales	53
4.7. Preparación de muestras, especímenes y procedimientos de ensaye	53
4.7.1. Análisis químico	53
4.7.2. Difracción de rayos X en polvos	54
4.7.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	55
4.7.4. Análisis térmico diferencial y análisis termogravimetría	56
4.7.5. Análisis textural (Blaine, método BET)	57
4.7.6. Microscopía electrónica de transmisión	58
4.7.7. Microscopía electrónica de barrido y microanálisis por energía dispersada de rayos X	58
4.7.8. Reología de las pastas de cemento en base a la teoría de suspensiones de las partículas sólidas en un líquido	59
4.7.9. Fluidez de los morteros	62
4.7.10. Preparación y almacenamiento de especímenes de morteros y pastas	62
4.7.11. Resistencia a la compresión y flexión	63
4.7.12. Peso volumétrico	65
4.7.13. Precisión de las mediciones experimentales	65

Capítulo 5. Resultados y discusión	66
5.1. Ensayes realizados en la etapa preliminar	67
5.1.1. Caracterización de las nanopartículas de sílice sintetizadas por el método sol-gel	67
5.1.2. Determinación de la relación entre el agua y el material cementante y de la dosificación del superplastificante para la elaboración de los morteros	70
5.1.3. Resultados de las propiedades reológicas (fluidez) y de la resistencia a la compresión de los morteros	71
5.1.4. Resultados de la fluidez y de la resistencia a la compresión de morteros con nanopartículas tratadas térmicamente y ultrasonificadas	74
5.1.5. Discusión general sobre la etapa preliminar	76
5.2. Resultados y discusión del desarrollo experimental	77
5.3. Caracterización de los materiales	77
5.3.1. Cemento portland	77
5.3.2. Aditivos	79
5.3.3. Complementos cementantes	80
5.3.4. Nanosílice sintetizada	81
5.4. Morteros con cemento portland	90
5.4.1. Determinación de la dosificación del superplastificante y del fosfato tributílico para elaborar un mortero con fluidez trabajable	90
5.4.2. Morteros con fluidez trabajable con dosificación constante de nanopartículas	92
5.4.2.1. Morteros con nanopartículas sintetizadas en medio básico	92
5.4.2.2. Morteros con nanopartículas sintetizadas en medio ácido	96

5.4.2.3. Relación de las características físicas de las nanopartículas sintetizadas a 3 h de tiempo de reacción y la resistencia a la compresión de los morteros	99
5.4.3. Morteros con diferentes dosificaciones de nanopartículas	99
5.5. Caracterización reológica y microestructural del proceso de hidratación de las pastas con cemento portland	103
5.5.1. Reología de las pastas con cemento portland	103
5.5.2. Difracción de rayos X en polvos de pasta de cemento	106
5.5.3. Análisis térmico diferencial y termogravimetría en polvos de pasta de cemento	111
5.5.4. Microscopía electrónica de barrido y microanálisis por energía dispersada de rayos X en superficies de pastas fracturadas	116
5.6. Discusión general	123
Capítulo 6. Conclusiones y recomendaciones	125
6.1. Conclusión general	126
6.2. Conclusiones particulares	126
6.3. Recomendaciones	129
Referencias Bibliográficas	130
Apéndices	137
Apéndice 1. Proceso de hidratación del cemento portland	138
Apéndice 2. Productos de la hidratación de las principales fases del cemento	144
A.2.1. Productos de la hidratación de las fases C_3A y C_4AF	144
A.2.2. Productos de la hidratación de las fases de los silicatos de calcio	145

Apéndice 3. Etapas del proceso sol-gel para el sistema TEOS-Etanol-Agua	147
Apéndice 4. Información adicional de las técnicas de caracterización	154
A.4.1. Difracción de rayos X	154
A.4.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	156
A.4.3. Análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico	156
A.4.4. Análisis textural (Blaine, método BET)	157
A.4.5. Microscopia electrónica de barrido y microanálisis por energía dispersada de rayos X	158
A.4.6. Reología	160
Apéndice 5. Comportamiento reológico de las pastas de cemento en base a la teoría de suspensiones de las partículas sólidas en un líquido	162
Apéndice 6. Resultados de las pruebas realizadas a los morteros con fluidez trabajable con dosificación constante de nanopartículas	168
Apéndice 7. Resultados de las pruebas realizadas a los morteros con diferentes dosificaciones de nanopartículas	170
Apéndice 8. Resultados de las pruebas reológicas para la determinación del esfuerzo de cedencia y viscosidad de las pastas de cemento portland	171
Apéndice 9. Gráficas de los resultados de las pruebas reológicas para la determinación del esfuerzo de cedencia y viscosidad de las pastas de cemento portland	173
Apéndice 10. Determinación del porcentaje de portlandita presente en las pastas de cemento portland	178
Anexo	181
Anexo1. Suspensiones de las partículas sólidas en un líquido	182

Lista de tablas

Tabla	Descripción	Página
2.1	Tiempos de gelación para diferentes temperaturas de reacción	16
2.2	Tiempo de gelación y pH de la solución para el sistema de TEOS empleando diferentes catalizadores	17
4.1	Relación molar de los reactivos empleados en la síntesis de las NS	43
4.2	Masas de los compuestos utilizados para la síntesis sol-gel para producir 15 g del NS	44
4.3	Nomenclatura designada para la NS sintetizada en medio básico (pH=9)	47
4.4	Nomenclatura designada para la NS sintetizada en medio ácido (pH=2)	47
5.1	Características de las nanopartículas sintetizadas al variar la composición y el pH	69
5.2	Mezclas de mortero para la determinación de la relación entre el agua y material cementante (A/MC) para obtener un mortero con una fluidez trabajable	70
5.3	Mezcla de mortero para la determinación de la dosificación del superplastificante para obtener un mortero fluido	71
5.4	Desempeño de las NS en morteros de fluidez trabajable de cemento portland	72
5.5	Desempeño de las NS y superplastificante en morteros fluidos de cemento portland	72
5.6	Desempeño de los materiales adquiridos y superplastificante en morteros de cemento portland	72
5.7	Desempeño de la ultrasonificación y del tratamiento térmico en las NS en las propiedades de los morteros	75
5.8	Caracterización química y física del cemento portland según la norma ASTM y la NMX	79
5.9	Determinación del porcentaje de agua y sólidos presentes en el MP	80
5.10	Requerimientos físicos y químicos del HS, según la ASTM, y del NS	81
5.11	Características de las nanopartículas sintetizadas en medio básico	86
5.12	Características de las nanopartículas sintetizadas en medio ácido	86

5.13	Propiedades mecánicas de morteros con diferentes dosificaciones de superplastificante	90
5.14	Propiedades mecánicas de morteros con diferentes dosificaciones de fosfato tributílico, manteniendo una dosificación constante del superplastificante	92
A.4.1	Fases del clinker y yeso presentes en el cemento portland	154
A.4.2	Productos de la hidratación del cemento portland	155
A.4.3	Bandas principales en el espectro de absorción infrarrojo y su asignación de las especies químicas en la formación de xerogeles de sílice	156
A.6.1	Resultado de los ensayos de morteros fabricados con una dosificación del 0.25% de nanopartículas sintetizadas en medio básico	168
A.6.2	Resultado de los ensayos de morteros fabricados con una dosificación del 0.25% de nanopartículas sintetizadas en medio ácido	169
A.7.1	Resultados de morteros con diferentes dosificaciones de las nanopartículas 3B3 y 3A3	170
A.7.2	Resultados de morteros con diferentes dosificaciones del HS y del NS	170
A.8.1	Valores promedios de las pruebas reológicas de pastas de cemento con diferentes dosificaciones de nanosílice 3B3, para los diferentes tiempos de curado	171
A.8.2	Valores promedios de las pruebas reológicas de pastas de cemento con diferentes dosificaciones de nanosílice 3A3, para los diferentes tiempos de curado	172
A.8.3	Valores promedios de las pruebas reológicas de pastas de cemento con diferentes dosificaciones del humo de sílice (HS), para los diferentes tiempos de curado	172

Lista de figuras

Figura	Descripción	Página
1.1	Cambios de tonalidad del vaso de Licurgo, de acuerdo con el ángulo de incidencia de la luz	2
1.2	Esquema de la variación de la síntesis de nanoestructuras y ensambles	5
1.3	Procesos genéricos involucrado en la formación de nanopartículas	6
2.1	Estructura genérica del poliacrilato	12
2.2	Tamaños de partícula obtenidas al reaccionar 0.28 moles/litro de TEOS en función de las concentraciones de agua y amonia en etanol	15
2.3	Comportamiento de polimerización de la sílice. En soluciones básicas (b) las partículas crecen en tamaño; en soluciones ácidas o en presencia de sales floclulantes (a), las partículas se aglomeran en una red tridimensional	16
2.4	Relación entre el tiempo de gelación, relación agua/TEOS para tres relaciones de etanol/TEOS	17
2.5	Estructura fuertemente ordenada de gel de C-S-H (Ca/Si = 0.9) observada a escala nanométrica	19
2.6	Tamaño de partículas y área superficial especifica aproximada de los materiales de concreto	20
2.7	Partículas de sílice coloidales amorfas ultra-finas observadas en el microscopio electrónico de transmisión	20
2.8	Referencia (izq.) y efecto de la aplicación combinada de la NS y NF (der.)	24
2.9	Micrografías del MEB de los materiales a) HS y b) SP	24
2.10	Micrografía del MEB de la superficie de la ceniza después de ser tratada con la SC	26
4.1	Relaciones molares de las composiciones de las nanopartículas de sílice	34
4.2	Tratamiento de las nanopartículas de sílice mediante el uso de ultrasonido. a) baño de ultrasonido, b) recipiente utilizado para la dispersión de las NS, y c) NS dispersado en solución acuosa	35

4.3	Esquema del desarrollo experimental para la caracterización de los materiales adquiridos y sintetizados	38
4.4	Esquema del desarrollo experimental de los morteros y pastas	38
4.5	Estructura genérica del a) ácido metacrílico y del b) fosfato tributílico	41
4.6	Zona del diagrama ternario del sistema TEOS-Etanol-Agua de la cual se obtendrán las nanopartículas	42
4.7	Diagrama del sistema TEOS-Etanol-Agua, donde se muestran las relaciones molares de las composiciones de las NS. a) Diagrama ternario; b) diagrama binario	43
4.8	Adaptación de un molino de bolas en un molino de vibro-energía; a) y b) adaptación externa en el molino, c) molino de bolas, donde se aprecia los dos tamaños de las esferas de acero inoxidable	45
4.9	Molienda de 30g de SiO ₂ pulverizadas en un molino de bolas y almacenadas en bolsas herméticas	45
4.10	Procedimiento para la producción de 15 g de NS	46
4.11	Esquema de las mezclas de mortero para determinar la cantidad óptima del superplastificante MP y de fosfato tributílico	49
4.12	Esquema de las mezclas de los morteros con dosificación constante del 0.25 % en peso de nanopartículas de sílice sintetizada	50
4.13	Esquema de las mezclas de los morteros con dosificaciones del 0.10, 0.25, 0.5 ó 1.0 en peso del humo de sílice o de las nanopartículas de sílice sintetizada o adquiridas	51
4.14	Preparación de la solución de los materiales con el agua de reacción; a) mezcladora de alta velocidad y vaso de precipitado; b) adición de los materiales al agua de reacción; c) mezclado de los materiales; d) materiales dispersados en el agua de reacción	54
4.15	Colocación de la muestra entre la geometría de los platos paralelos, donde el volumen de la muestra es: a) adecuada, b) escasa, y c) excesiva.	61
4.16	Almacenamiento de los especímenes fabricados con los morteros, a) distribución de los especímenes; b) solución acuosa saturada con cal; y c) malla plástica en el fondo del recipiente	64

4.17	Especímenes de las pastas; a) elaboración de los especímenes cilíndricos; b) y c) separación y desmolde; d) almacenamiento en bolsas; e) bolsas perforadas identificables	64
4.18	Ensaye a compresión de cubos de 50x50x50mm. a) Marco de ensaye, b) especímenes ensayados.	65
5.1	Difractogramas de rayos-X del nano-SiO ₂	68
5.2	Imágenes de las nanopartículas de sílice observadas en el microscopio electrónico de transmisión: a) en un medio ácido (pH=2); b) en un medio básico (pH=9)	69
5.3	Aglomerados de nanopartículas de sílice: a) después de secarse a 70°C y b) después de la ultrasonificación.	70
5.4	Desempeño de las NS en la resistencia a la compresión de morteros: a) sin superplastificante, b) con superplastificante	73
5.5	Efecto de la ultrasonificación de las nanopartículas de sílice en la resistencia a la compresión de: a) morteros con fluidez trabajable y, b) morteros fluidos.	75
5.6	Difractograma de rayos-X del CPO	80
5.7	Imágenes del MET de las nanopartículas adquiridas del HS y del NS	81
5.8	Imágenes del MET de las nanopartículas de SiO ₂ sintetizadas por el método de sol-gel en medio básico (pH=9) con diferentes relaciones molares a 3 h de tiempo de reacción	84
5.9	Imágenes del MET de las nanopartículas de SiO ₂ sintetizadas por el método de sol-gel en medio básico (pH=2) con diferentes relaciones molares a 3 h de tiempo de reacción	85
5.10	Espectros de IR del material sintetizado mediante el proceso sol-gel en medio básico (pH=9) y a 3 h de tiempo de reacción	88
5.11	Espectros de IR del material sintetizado mediante el proceso sol-gel en medio ácido (pH=2) y a 3 h de tiempo de reacción	89
5.12	Resistencia a la compresión a 1 y 3 días de curado de morteros con nanopartículas de sílice sintetizadas en medio básico.	94
5.13	Resistencia a la compresión a 7 y 28 días de curado de morteros con nanopartículas de sílice sintetizadas en medio básico.	95

5.14	Resistencia a la compresión a 1 y 3 días de curado de morteros con nanopartículas de sílice sintetizadas en medio ácido	97
5.15	Resistencia a la compresión a 7 y 28 días de curado de morteros con nanopartículas de sílice sintetizadas en medio ácido	98
5.16	Resistencia a la compresión de morteros fabricados con diferentes dosificaciones de las nanopartículas 3B3 y 3A3 a varios días de curado	100
5.17	Resistencia a la compresión de morteros fabricados con diferentes dosificaciones de las nanopartículas adquiridas (NS) y del humo de sílice (HS) a varios días de curado	101
5.18	Fluidez de morteros en estado fresco, fabricados con las nanopartículas 3B3 y 3A3	102
5.19	Fluidez de morteros en estado fresco, fabricados con los materiales HS y NS	102
5.20	Curvas del esfuerzo cortante y de la velocidad de corte de la pasta de referencia (RSF) y de las pastas con diferentes dosificaciones de la nanosílice en medio básico (3B3) con un tiempo de curado de 15 min	104
5.21	Esfuerzo de cedencia obtenido de la pasta de referencia y de las pastas con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) de la nanosílice 3B3, 3A3 y del HS	105
5.22	Viscosidad obtenida de la pasta de referencia y de las pastas con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) de la nanosílice 3B3, 3A3 y del HS	106
5.23	Difractograma de la pasta de la referencia (RSF) y de las elaboradas con la nanosílice sintetizada 3B3 y 3A3, dosificadas en 1.0 o 4.0%, a 1 día de curado	108
5.24	Difractograma de la pasta de la referencia (RSF) y de las elaboradas con la nanosílice sintetizada 3B3 y 3A3, dosificadas en 1.0 o 4.0%, a 28 días de curado	109
5.25	Difractograma de la pasta de la referencia (RSF) y de las elaboradas con la nanosílice sintetizada 3B3 y 3A3, dosificadas en 1.0 o 4.0%, a 90 días de curado	110

5.26	Intensidad del pico de la portlandita ($2\theta=18.05^\circ$) obtenido mediante la técnica de difracción de rayos X en polvos de pastas de cemento.	111
5.27	Termograma diferencial de las pastas de cemento hidratadas con diferentes dosificaciones de la nanosílice sintetizada 3B3 y 3A3, a un día de curado.	112
5.28	Termograma diferencial de las pastas de cemento hidratadas con diferentes dosificaciones de la nanosílice sintetizada 3B3 y 3A3, a 28 días de curado	113
5.29	Termogramas de las pastas de cemento hidratadas con diferentes dosificaciones de la nanosílice sintetizada 3B3 y 3A3, a 1 día de curado	113
5.30	Termogramas de las pastas de cemento hidratadas con diferentes dosificaciones de la nanosílice sintetizada 3B3 y 3A3, a 28 días de curado	114
5.31	Porcentaje de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) presente en la hidratación de la pasta de referencia RSF y de las pastas con nanosílice 3B3 y 3A3, a 1 y 28 días de curado.	115
5.32	Grano de cemento portland parcialmente hidratado: a) zona no hidratada del grano del cemento portland; b) zona hidratada del grano del cemento portland	117
5.33	Portlandita generada en la solución del poro	117
5.34	Etringita generada en un poro de la pasta	118
5.35	Formaciones de los silicatos de calcio hidratado (C-S-H): a) silicatos de calcio hidratado sin impurezas; b) silicatos de calcio hidratado con impurezas	118
5.36	Micrografías de la pasta de referencia (RSF) y de las pastas con nanosílice sintetizada 3B3 (RSF+0.25(3B3)) y 3A3 (RSF+0.25(3A3)) dosificadas en 0.25 %, a un día de curado.	121
5.37	Micrografías de la pasta de referencia (RSF) y de las pastas con nanosílice sintetizada 3B3 (RSF+1.0(3B3)) y 3A3 (RSF+1.0(3A3)) dosificadas en 1.0 %, a 28 días de curado. En las micrografías se observa la estructura de los silicatos de calcio hidratado (C-S-H), la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y granos de cemento parcialmente hidratados (CPH).	121

5.38	Relación Ca/Si de la pasta de referencia RSF y de las pastas fabricadas con diferentes dosificaciones de las nanopartículas 3B3 y 3A3.	122
A.1.1	Representación esquemática del proceso de hidratación del cemento portland. a) Microestructura de la pasta de cemento hidratado a 1 hora del mezclado de los materiales. b) Microestructura de la pasta de cemento hidratado a 2 horas del mezclado de los materiales	141
A.1.2	Representación esquemática de la pasta de cemento durante su hidratación a 5 horas del mezclado de los materiales	141
A.1.3	Representación esquemática de la pasta de cemento durante a las 9 horas de su hidratación después del mezclado	141
A.1.4	Representación esquemática de la pasta de cemento endurecida a los 28 días	141
A.1.5	Incremento en la porosidad debido al crecimiento de cristales masivos. 1-Partículas de cemento hidratadas; 2-poros nuevos; 3-portlandita masiva; 4-microfisuras y poros capilares	143
A.3.1	Reacciones de hidrólisis y condensación de un alcóxido metálico y agua	148
A.3.2	Reacciones de hidrólisis y condensación de un alcóxido metálico y agua en un medio ácido	149
A.3.3	Reacciones de hidrólisis y condensación de un alcóxido metálico y agua en un medio básico	150
A.3.4	Efecto del pH en la morfología de la partícula en la reacción de sol-gel	151
A.3.5	Relación estructural entre un precursor de sol-gel, un aerogel y un aerogel	152
A.3.6	Etapas de densificación mediante un tratamiento térmico	153
A.4.1	Difractogramas de pastas de cemento portland, a) 24 h de hidratación y b) siete días de hidratación	155
A.4.2	ATD del pastas a diferentes periodos de hidratación	157
A.4.3	Formación de C-S-H a) poroso y permeable de una pasta de cemento hidratada con una relación de agua/cemento alta; b) denso de una pasta de cemento hidratada con una relación de agua/cemento baja	159

A.4.4	Pasta de cemento hidratada donde se aprecian la estructura de la portlandita (P), los silicatos de calcio hidratados (C-S-H) y los cristales de etringita (E)	160
A.4.5	Cristales de etringita y de monosulfoaluminatos formados al mezclarse soluciones de aluminatos de calcio y de sulfato de calcio	160
A.4.6	Interface de la pasta de cemento con el agregado en la cual se aprecia a la portlandita (P) y al agregado (AG)	160
A.4.7	Grano de cemento sin hidratar en una pasta de cemento portland, donde las flechas (→→) muestran el avance de la hidratación	160
A.4.8	Imagen del sistema de platos paralelos y de cilindros concéntricos	161
A.5.1	Comportamiento constitutivo computarizado de acuerdo con varios modelos	162
A.5.2	Comportamiento del fluido de la pasta de cemento mostrando cambios debido a la floculación y a la alta concentración	163
A.5.3	Curva de fluidez de pasta de cemento muestra la histéresis cuando la velocidad de deformación es incrementada y reducida	165
A.5.4	Diagrama esquemático con los cambios microestructurales propuestos los cuales causan la ruptura estructural irreversible en el mezclado	167
A.9.1	Curvas del esfuerzo cortante y de la velocidad de corte para la pasta de referencia (RSF) y para las pastas con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) de la nanosílice en medio básico (3B3) con un tiempo de hidratación de 15 min.	173
A.9.2	Curvas del esfuerzo cortante y de la velocidad de corte para la pasta de referencia (RSF) y para las pastas con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) de la nanosílice en medio ácido (3A3) con un tiempo de hidratación de 15 min.	173
A.9.3	Curvas del esfuerzo cortante y de la velocidad de corte para la pasta de referencia (RSF) y para las pastas con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) del humo de sílice (HS) con un tiempo de hidratación de 15 min.	174
A.9.4	Curvas del esfuerzo cortante y de la velocidad de corte para la pasta de referencia (RSF) y para las pastas con diferentes	174

	dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) de la nanosílice en medio básico (3B3) con un tiempo de hidratación de 30 min.	
A.9.5	Curvas del esfuerzo cortante y de la velocidad de corte para la pasta de referencia (RSF) y para las pastas con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) de la nanosílice en medio ácido (3A3) con un tiempo de hidratación de 30 min.	175
A.9.6	Curvas del esfuerzo cortante y de la velocidad de corte para la pasta de referencia (RSF) y para las pastas con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) del humo de sílice (HS) con un tiempo de hidratación de 30 min.	175
A.9.7	Curvas del esfuerzo cortante y de la velocidad de corte para la pasta de referencia (RSF) y para las pastas con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) de la nanosílice en medio básico (3B3) con un tiempo de hidratación de 60 min.	176
A.9.8	Curvas del esfuerzo cortante y de la velocidad de corte para la pasta de referencia (RSF) y para las pastas con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) de la nanosílice en medio ácido (3A3) con un tiempo de hidratación de 60 min.	176
A.9.9	Curvas del esfuerzo cortante y de la velocidad de corte para la pasta de referencia (RSF) y para las pastas con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) del humo de sílice (HS) con un tiempo de hidratación de 60 min.	177
A.10.1	Zona magnificada para la determinación de la portlandita presente en las pastas de cemento portland	178
A.10.2	Zona magnificada para la determinación de la portlandita presente en las pastas de cemento portland	179

Nomenclaturas

τ - esfuerzo a cortante;

$\dot{\gamma}$ - velocidad de deformación;

η - viscosidad;

τ_0 - esfuerzo de cedencia;

μm = micrómetro (1 metro = 1 000 000 micrómetros);

A - agua destilada;

Ar - arena sílice estándar de Ottawa;

AQ - análisis químico;

AS - área superficial;

ASTM - American Society for Testing and Materials;

ATD - análisis térmico diferencial;

A/C - relación agua/cemento portland;

A/MC - relación agua/material cementante;

C-S-H - hidratos de silicato de calcio o silicato de calcio hidratado;

CaO - óxido de calcio libre;

CH - hidróxido de calcio o portlandita;

C₂S - silicato dicálcico;

C₃A - aluminato tricálcico;

C₃S - silicato tricálcicos;

C₄AF - aluminoferrito tetracálcico;

CPH - cemento parcialmente hidratado;

CPO 40 - cemento portland ordinario de clase resistente 40;

CV - ceniza volante;

DRX - difracción de rayos X en polvos;

Ds - densidad;

E - trisulfato de aluminato de calcio o etringita;

EITF - espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier;

FT - fosfato tributílico;

GAP - distancia entre los platos paralelos en los ensayos de reología;

Gel - red en una fase líquida continua;

HNO₃ - ácido nítrico;

HS - humo de sílice;

MC - material cementante (cemento portland + humo de sílice o nanopartículas de sílice o nanopartículas de referencia);

MEB - microscopia electrónica de barrido;

MEDRX - microanálisis por energía dispersada de rayos X;

MET - microscopia electrónica de transmisión;

MF - mortero fluido (fluidez=200%);

MgO - óxido de magnesio o periclasa;

MP - superplastificante a base de policarboxilatos “Megapol MP 40-100”;

MPa - mega pascal;

MSAC - hidrato de monosulfato de aluminato de calcio o monosulfoaluminato;

MT - mortero de fluidez trabajable (fluidez=100%);

nm - nanómetro (1 metro = 1 000 000 000 nanómetros);

NH₄OH - hidróxido de amonio;

NS - nanopartículas de dióxido de silicio;

Pa - pascal;

PAE - superplastificante a base de poliacrilato/policarboxilato;

PCH - pastas de cemento hidratado;

RSF - mortero con una fluidez trabajable (fluidez del mortero=110±5%);

SAP - sílice aglomerada en polvo;

SC - sílice coloidal;

SiO₂ - dióxido de silicio;

Sol - suspensión coloidal;

SP - sílice precipitada;

SO₃ - trióxido de azufre;

TEOS - tetraetóxido de silicio;

TG - termogravimetría;

TMP - tamaño máximo de las partículas;

TP - tamaño de partícula.

Resumen

Ing. Ismael Flores Vivián

Fecha de graduación: Octubre, 2009

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título de estudio:

OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SiO₂ Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES, MECÁNICAS Y REOLÓGICAS EN MATERIALES CEMENTANTES

Número de páginas: 184

Candidato para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales de Construcción y Estructuras

Área de estudio: Ingeniería en Materiales de Construcción y Estructuras

Se sintetizaron nanopartículas de dióxido de sílice (SiO₂) mediante el método sol-gel, para lo cual se utilizaron diferentes relaciones molares de Etanol/TEOS (de 6 a 23.25) y Agua/TEOS (de 6 a 24), los tiempos de reacción (3, 5 y 7 horas) y el pH de la reacción (2 ó 9). Al finalizar la síntesis de la nanosílice, el producto se secó a 70°C por 48h, posteriormente se pulverizó en un molino de bolas y finalmente fue secado a 70°C por 24h. Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas mediante el análisis textural por adsorción de nitrógeno, por espectroscopía infrarroja, por difracción de rayos X en polvo y por la microscopía electrónica de transmisión. Las nanopartículas de SiO₂ fueron dosificadas como reemplazo en peso del cemento portland en mezclas de morteros y pastas. El efecto de la nano-SiO₂ sintetizada fue analizado mediante pruebas reológicas, análisis de la microestructura de pastas, pruebas mecánicas de resistencia a la compresión y flexión y mediante la medición de la fluidez y peso volumétrico de morteros de cemento portland.

Conclusiones

Al utilizar la nanosílice sintetizada por el método sol-gel en la fabricación de los morteros elaborados con cemento portland se mejoraron las propiedades mecánicas en relación a los morteros de referencia. Los análisis de las pastas con adiciones de nanosílice demostraron que el incremento en las propiedades mecánicas se debió principalmente al comportamiento de las nanopartículas, ya que aceleraron las reacciones de hidratación al generar sitios de nucleación para la formación de los silicatos de calcio hidratados (C-S-H), generaron una microestructura muy compacta al incrementar los enlaces de Si-O-Si entre las capas de la estructura del C-S-H y muestran una reacción puzolánica con los productos de hidratación del cemento portland.

CAPÍTULO 1



INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción a los nanomateriales

Por millones de años, la naturaleza ha evolucionado a nivel nanométrico como las células en plantas y animales, los productos de la actividad volcánica o los producidos por la combustión. Los humos y las partículas en las bacterias son ejemplos de nanopartículas, las cuales han existido por siglos. Los primeros usos aparecen en la cultura egipcia y china. Los egipcios empleaban nanopartículas de oro como coloides medicinales para conservar la juventud y la buena salud; por otro lado, la civilización china usó nanopartículas con fines curativos y como colorantes inorgánicos en porcelanas [1]. Los romanos, en el siglo IV DC, produjeron el vaso de Licurgo (figura 1.1), el cual está compuesto de una matriz de vidrio que contiene una pequeña cantidad de nanopartículas metálicas (70 nm aprox.) de oro y plata [2].

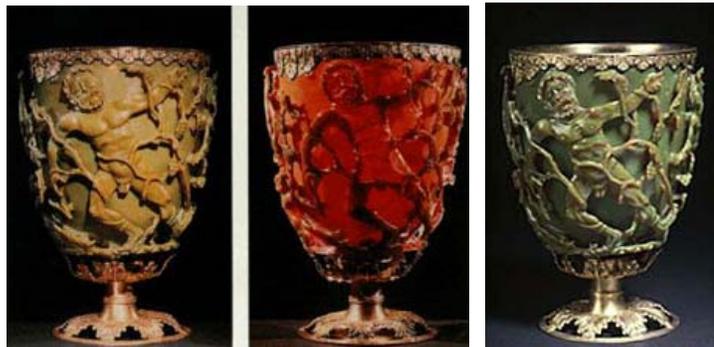


Figura 1.1. Cambios de tonalidad del vaso de Licurgo, de acuerdo con el ángulo de incidencia de la luz.

Es obvio que los objetos producidos en la antigüedad, en donde se emplearon nanopartículas, no llevaron un control de producción y las personas no estaban al pendiente de las características del material ya que no tenían el equipo para controlar el tamaño de la partículas, ni el conocimiento de la estructura nanométrica del material. Fue hasta 1857, cuando Faraday realizó el primer estudio sistemático de nanopartículas presentando un estudio de la síntesis de coloides de oro [3]. En 1959, Feynman introdujo el concepto de la nanotecnología argumentando que no había nada en las leyes de la física que

nos pudiera impedir el acomodo de los átomos en la forma que dispusiéramos. Propuso la creación de máquinas, las cuales puedan crear a su vez máquinas muy pequeñas, las cuales puedan crear máquinas mas pequeñas y así consecutivamente (aproximación “arriba-abajo”) [4]. La aparición del termino “nanotecnología” ocurrió en 1974 cuando Taniguchi lo utilizó para describir la precisión de objetos fabricados con una tolerancia en el intervalo de 0.1 a 100 nm [5]. La segunda manera para llegar a un material a nivel nanométrico ocurrió en 1981, cuando Drexler propuso la construcción de materiales y dispositivos con la técnica “abajo-arriba” para que cada átomo estuviera en un lugar deseado [6].

A mitad de los 80’s, Kroto descubrió el fullereno C_{60} o carbono 60, con moléculas esféricas de 1 nm de diámetro con 60 átomos de carbón ordenados en 20 hexágonos y 12 pentágonos; pero, fue hasta 1990 cuando se produjo en grandes cantidades y se ha utilizado como lubricante de superficies, en circuitos electrónicos y en medicamentos [7]. Por otro lado, los puntos cuánticos se aplican en celdas solares y en cubiertas biológicas fluorescentes que son constituidos por nanopartículas de semiconductores creadas en los 80’s. Las partículas pueden emitir o absorber longitudes de ondas específicas de luz, al controlarse el tamaño de éstas.

La aparición de nuevas herramientas para observar objetos a un nivel nanométrico fomentó la investigación de materiales a dicha escala. Lo anterior hizo posible el análisis de las propiedades de la nanoestructura, las moléculas y átomos en la superficie. Sin embargo, fue hasta 1989 cuando Eigler utilizó un microscopio de sonda de barrido para manipular y posicionar 35 átomos de xenón y deletrear las letras “IBM” en la superficie de un cristal de níquel [7]. En 1999, el gobierno de los Estados Unidos Americanos (EUA) creó la “National Nanotechnology Initiative (NNI)” (Iniciativa Nacional de Nanotecnología), y en el 2003, el gobierno del Reino Unido comisionó a dos entidades, “The Royal Society y The Royal Academy of Engineering” para investigar los desarrollos

actuales y futuros en la nanociencia, la nanotecnología y sus consecuencias. En el 2004, The Royal Society publicó la investigación sobre nanociencia y nanotecnología donde se definían los dos términos anteriores, los materiales nanométrico, sus aplicaciones, los métodos de síntesis, las consideraciones ambientales, los impactos en la salud, los efectos sociales y éticos, así como los temas regulatorios.

1.2. La nanociencia, nanotecnología y manufactura de nanoestructuras

La nanociencia y nanotecnología son vistas por todo el mundo con la esperanza de traer grandes beneficios en muchas disciplinas, tales como el desarrollo de medicamentos, en la descontaminación del agua, en la tecnología de información y comunicación, y en la producción de materiales resistentes y ligeros. Actualmente, los gobiernos, empresas y centros de investigación en todo el mundo están invirtiendo tiempo y capital en el desarrollo de éstas y nuevas áreas del conocimiento. La **nanociencia** estudia el fenómeno y la manipulación del material a escala atómica, moléculas y macromoleculares, donde las propiedades difieren significativamente de aquellas a escalas mayores. La **nanotecnología** se encarga del diseño, caracterización, producción y aplicación de estructuras, equipos y sistemas que controlan la forma y tamaño a escala nanométrica. La nanotecnología refiere a la manipulación y comprensión de la materia a una escala nanométrica, de 0.1 a 100 nm. Es en esta escala donde diferentes leyes de la física juegan un papel importante, como son los efectos cuánticos y el área superficial. La modificación de los efectos cuánticos causa que los metales y los cerámicos presenten propiedades mejoradas, y que el área superficial domine el comportamiento del material [8]. Lo esencial de la nanotecnología, es el poder entender y controlar los átomos, moléculas y la nanoestructura, con el objetivo de producir objetos y materiales con propiedades mejoradas, cuyas aplicaciones puedan mejorar, abaratar, limpiar, acelerar y/o reducir los productos y la producción.

The Royal Society [7] define que los procesos de manufactura para obtener estructuras nanométricas son: la reducción de tamaño mediante el método “arriba-abajo” o el incremento del tamaño mediante el procedimiento “abajo-arriba” (figura 1.2). La manufactura mediante el método **abajo-arriba** involucra la construcción de estructuras, átomo-por-átomo o molécula-por-molécula. El método abajo-arriba se divide en las siguientes categorías: síntesis química (utilización de grandes cantidades de moléculas, átomos o partículas con estructuras aleatorias), auto-ensamble y ensamble-posicional (átomos y moléculas son ensambladas una por una). La **manufactura arriba-abajo** comienza con grandes piezas del material hasta llegar a obtener una nanoestructura removiendo el material mediante la molienda, el aguafuerte o el maquinado. Los métodos “arriba-abajo” son confiables, utilizan dispositivos complejos, consumen mucha energía y producen muchos desperdicios, comparado con el método “abajo-arriba”.

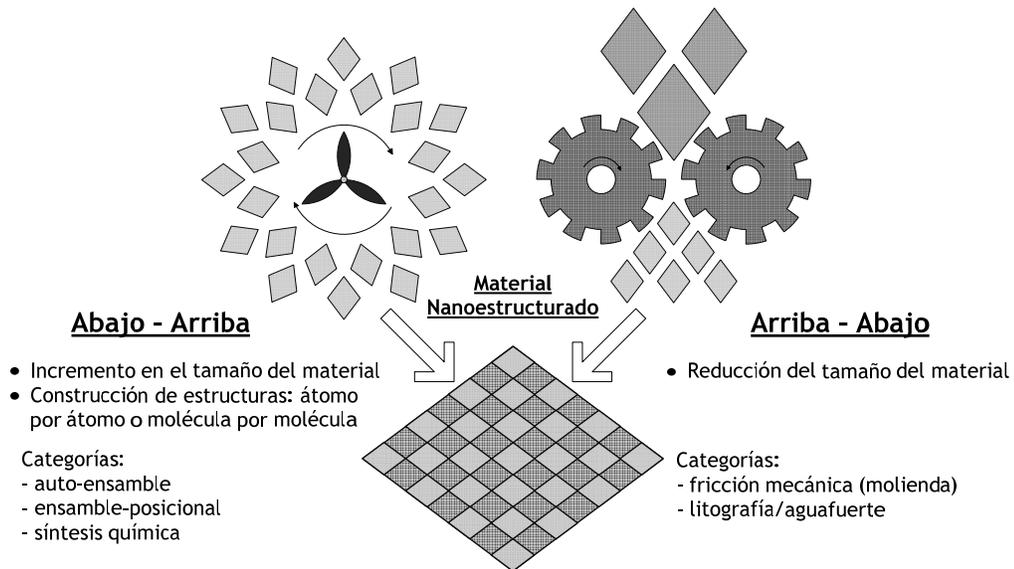


Figura 1.2. Esquema de la variación de la síntesis de nanoestructuras y ensambles [9].

1.3. Síntesis química: método sol-gel

De acuerdo con las técnicas de manufactura previamente comentadas, la producción de grandes volúmenes de nanomateriales se lleva a cabo mediante

la síntesis química. La **síntesis química** es un método de producción de materia prima, de moléculas y partículas, las cuales se pueden utilizar directamente en productos en su forma masivamente desordenada, o como unidades básicas en materiales avanzados. El proceso en general de la síntesis química se muestra en la figura 1.3. El punto de partida de este proceso es la selección de un precursor, el cual puede estar en forma sólida, líquida o gaseosa y el primer paso es la creación de un estado o fase nueva. La reacción química tiene efecto cuando se establece un medio adecuado para la formación de la nanoestructura. El producto final ocasionalmente requiere de una transformación de fase o de una reacción en estado sólido.

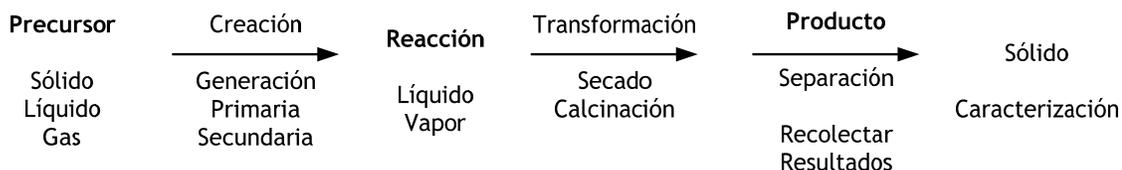


Figura 1.3. Proceso genéricos involucrado en la formación de nanopartículas [7].

Las nanopartículas tienden a aglomerarse y son producidas, generalmente, en estado líquido para controlar la energía superficial y reducir la aglomeración. Dependiendo de los cuidados durante el proceso y el manejo de los materiales, se pueden generar nuevas nanoestructuras incapaces de ser reproducidas mediante otro método. La mayoría de los materiales son sintetizados a nivel laboratorio. Sin embargo, nanomateriales de dióxido de titanio, óxido de zinc, dióxido de sílice, óxido de aluminio, óxido de hierro y la zirconia están disponibles en el mercado en forma de suspensión o en polvos.

Entre las tecnologías por síntesis químicas, el **método sol-gel** es uno de los más ampliamente utilizados para la producción de los materiales en escala nanométrica, como la nanosílice [10]. Las propiedades de la nanosílice sintetizada por el proceso sol-gel, varían según los parámetros del proceso. La innovación del proceso de sol-gel conlleva la formación de nanomateriales en los que el tamaño, la morfología y la superficie, puede ser controlados [11]. Las

aplicaciones del proceso sol-gel se derivan de las diferentes formas obtenidas directamente del estado gel y con la variación de los parámetros del proceso como son [12]:

1. Monolitos: componentes ópticos, super-aisladores transparentes y vidrios de baja expansión térmica.
2. Fibras: refuerzos de compósitos y textiles refractarios.
3. Películas delgadas y recubrimientos: recubrimientos ópticos, protectivos o porosos.
4. Compósitos: producción de geles con materiales anfitriones como, partículas metálicas u orgánicas.

CAPÍTULO 2



ANTECEDENTES

Los nanomateriales son capaces de mejorar el desempeño de los materiales de construcción. En este capítulo, se describen los materiales utilizados en la elaboración de pastas y morteros con cemento portland, la síntesis química de la nanosílice mediante el proceso de sol-gel, así como el efecto de algunos parámetros que afectan las propiedades del producto final. Además, se describe el efecto y desempeño de las nanopartículas en los materiales cementantes, y en especial sobre las nanopartículas de sílice utilizadas como reemplazo del cemento portland. Por último, se presenta un breve resumen del efecto de las nanopartículas de sílice reportado por algunos investigadores.

2.1. Materiales para la elaboración de pastas y morteros con cemento portland

2.1.1. Cemento portland

La American Society for Testing and Materials (ASTM), en el estándar C 150-07 [13] define al cemento portland como un cemento hidráulico producido por la pulverización de clinker consistente principalmente de silicatos de calcio hidráulico, y una pequeña cantidad de una o más formas de sulfato de calcio como adición. El clinker de cemento portland contiene compuestos de silicatos de calcio, aluminatos tricálcicos y aluminoferrito tetracálcicos. La materia prima es triturada, molida y mezclada para lograr una composición homogénea del material llamado harina cruda. Las reacciones químicas presentes en el horno del cemento se muestran en las ecuaciones 2.1 al 2.3 [14]. Finalmente, el clinker es pulverizado con aproximadamente 5% de yeso (sulfato de calcio) para controlar el tiempo de fraguado y el endurecimiento del cemento.

Es difícil realizar conclusiones del análisis de los óxidos del cemento; por lo tanto, para determinar la composición de los compuestos del cemento portland se utilizan las ecuaciones desarrolladas por R.H. Bogue [13]. En las ecuaciones de Bogue (ecuaciones 2.4 a 2.7) se asume que las impurezas pueden ser

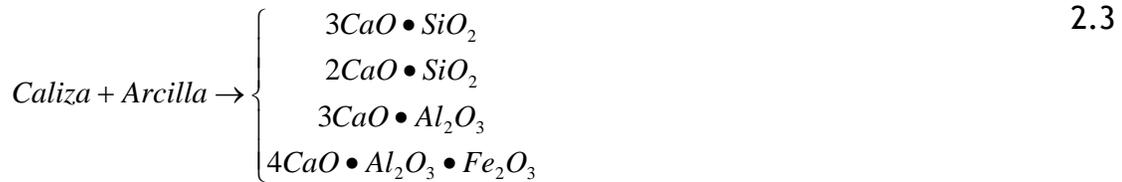
ignoradas y que se da la reacción química completa en la formación del clinker. Las suposiciones no son válidas; pero, las ecuaciones de Bogue proporcionan un método simple para determinar las proporciones de los compuestos presentes en el cemento portland del análisis de los óxidos.

Los silicatos tricálcicos (C_3S) y los silicatos beta-dicálcico (BC_2S) contienen pequeñas cantidades de iones de magnesio, aluminio, hierro, potasio, sodio y azufre. Las formas impuras del C_3S y del BC_2S son conocidas como alita y belita, respectivamente. El aluminato tricálcico (C_3A) y el aluminoferrito tetracálcico (C_4AF), perteneciente a la serie de solución sólida de ferrita C_2A-C_2F , que contienen cantidades significativas de magnesio, sodio, potasio y sílice en la estructura cristalina.

Una parte del total del óxido de magnesio (MgO) presente en el cemento (hasta un 2%) puede entrar en la solución sólida de varios compuestos, y el resto permanece puro en estado cristalino, llamado periclasa. La hidratación de la periclasa a hidróxido de magnesio es lenta y expansiva, bajo ciertas condiciones puede causar insanidad (agrietamiento y desprendimiento de los productos del cemento). El óxido de calcio libre (CaO) o sin combinar rara vez está presente en cantidades significativas en el cemento portland. El CaO expuesto a altas temperaturas en el horno del cemento se hidrata lentamente y la reacción de hidratación es capaz de causar insanidad en los productos del cemento portland.

La cantidad total de álcalis se expresa en Na_2O equivalentes (ecuación 2.8), los cuales varían de 0.3 a 1.5%. Los sulfatos en el horno del cemento provienen de los combustibles y, dependiendo de la cantidad disponible de azufre, pueden estar presentes en clinker de cemento portland como dobles-sulfatos solubles de álcalis, como la langbenita ($2C\bar{S} \cdot N\bar{S}$) y la aftitalita ($3N\bar{S} \cdot K\bar{S}$). Por otro lado, la fuente de la mayoría del trióxido de azufre (SO_3) presentes en el cemento portland ordinario, es el sulfato de calcio adicionado al clinker

durante su molienda. El contenido óptimo de yeso en el cemento está determinado generalmente, por la cantidad a la cual alcanza la resistencia máxima del cemento y donde la contracción sea mínima. Los sulfatos retardan el fraguado rápido ocasionado por la alta reactividad de la fase del C₃A; además, incrementan la solubilidad de los compuestos de silicatos de calcio acelerando la hidratación de la alita.



$$C_3S = 4.071(\% \text{CaO}) - 7.600(\% \text{SiO}_2) - 6.718(\% \text{Al}_2\text{O}_3) - 1.430(\% \text{Fe}_2\text{O}_3) - 2.852(\% \text{SO}_3) \quad 2.4$$

$$C_2S = 2.867(\% \text{SiO}_2) - 0.7544(\% C_3S) \quad 2.5$$

$$C_3A = 2.650(\% \text{Al}_2\text{O}_3) - 1.692(\% \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad 2.6$$

$$C_4AF = 3.043(\% \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad 2.7$$

$$Na_2O_{\text{equivalentes}} = Na_2O + 0.64K_2O \quad 2.8$$

2.1.2. Humo de sílice

La ASTM C 1240-05 [15], define al humo de sílice (HS) como un material puzolánico muy fino, compuesto de sílice amorfa producida por hornos de arco eléctrico como subproducto de la producción de aleaciones de sílice o ferro-sílice. Los componentes restantes del HS son el óxido de hierro y el carbón. Las partículas redondeadas del HS, con un tamaño de partículas promedio del 0.1 al 0.2 μm, tienen un área superficial entre 13,000 a 30,000 m²/kg determinada por adsorción de nitrógeno. Químicamente, el HS contiene, generalmente, más del 90 % de SiO₂ amorfo. Ya que las partículas del HS son más pequeñas que las del cemento portland; este material, altamente puzolánico, tiende a reducir

los poros en la matriz cementante y reacciona con el hidróxido de calcio, densificando el material, provocando una reducción de la permeabilidad de la matriz cementante y mejorando las condiciones de la zona de transición pasta-agregado [16,17]. La densificación y reducción de la permeabilidad de la matriz cementante promueven la formación de un material más resistente y durable. *La alta finura del HS demanda una mayor cantidad de agua en las mezclas con cemento portland para mantener una trabajabilidad deseada.* Por lo tanto, este material es utilizado junto con un superplastificante.

2.1.3. Superplastificante a base de policarboxilatos y fosfato tributílico

Los policarboxilatos son dispersantes altamente eficientes, los cuales son utilizados en detergentes y en procesos o fórmulas industriales en base acuosa. El grupo carboxílico (COOH) es un ácido débil, el cual se ioniza (carga) sólo en ambientes alcalinos [18]. La mayoría de estos polímeros comparten un poliacrilato común, o una cadena principal de polimetacrilato, con una variedad de grupos pendientes (cadenas laterales). Los grupos pendientes en la mayoría de los productos son los óxidos de polietileno (EO), los óxidos de polipropileno (PO), o una mezcla de estos dos. La estructura genérica de estos grupos de polímeros se ilustra en la figura 2.1. La química de los superplastificantes se ha vuelto más compleja debido a la adición de otros compuestos químicos.

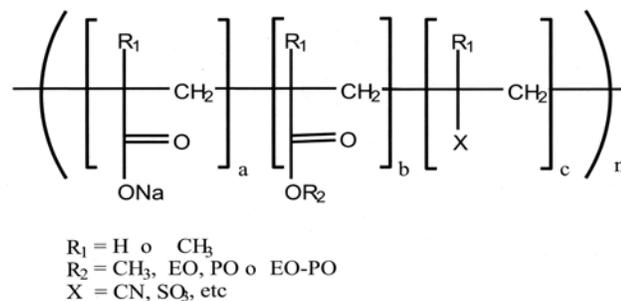


Figura 2.1. Estructura genérica del poliacrilato. [18]

El desempeño del superplastificante en un sistema cementante depende de la finura del cemento, de la composición del cemento, la forma de su adición en la mezcla, así como el tipo y la composición química del superplastificante. El fosfato tributílico adicionado en el superplastificante es un agente anti-burbujas. La presencia de este químico se justifica debido a que los policarboxilatos tienden a generar burbujas, o sea, incluyen aire en la matriz cementante [18].

2.2. Hidratación del cemento portland

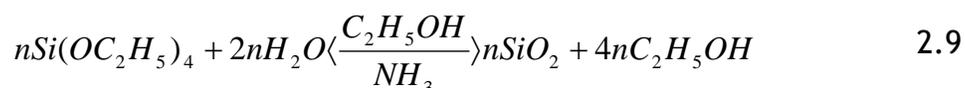
El cemento portland está compuesto por una mezcla de compuestos, y su proceso de hidratación consiste en reacciones simultáneas y secuenciales de los compuestos con el agua. Sin embargo, no todos los compuestos hidratan a la misma velocidad. Los aluminatos se hidratan rápidamente, más rápido que los silicatos, provocando la pérdida de consistencia y el fraguado en la pasta de cemento portland. Por otro lado, los silicatos juegan un papel importante en las características del endurecimiento de la pasta de cemento portland. Se han propuesto dos mecanismos para la hidratación del cemento portland [14]. El primero consiste en la hidratación por solución, la cual involucra la disolución de los compuestos anhídridos en sus constituyentes iónicos, la posterior formación de los hidratos en la solución y finalmente, debido a su baja solubilidad, la precipitación eventual de los hidratos de la solución supersaturada. Otro mecanismo llamado hidratación del estado sólido o topoquímica del cemento, es la reacción que se lleva a cabo en la superficie de los compuestos del cemento anhídrido, sin que estos estén en solución. Durante la primera etapa de la hidratación, el mecanismo predominante es el mecanismo a través de la solución. A etapas tardías, cuando la movilidad iónica es restringida en la solución, la hidratación de las partículas residuales del cemento puede ocurrir mediante las reacciones del estado sólido. El proceso de hidratación del cemento portland es muy complejo. Los detalles de las reacciones químicas no han sido aclarados en su totalidad. En el apéndice 1 se

presenta de manera esquemática, el proceso de hidratación del cemento portland descrito por C. Vernet [19] en cinco etapas, y en el apéndice 2 se presentan los productos de la hidratación de acuerdo con las fases presentes en el cemento portland.

2.3. Proceso sol-gel

2.3.1. Sistema TEOS-Etanol-Agua del proceso sol-gel

El proceso sol-gel involucra la formación de una suspensión coloidal (sol) y una gelificación del sólido para formar una red en una fase líquida continua (gel). Como precursor de la síntesis de nanosílice, se utiliza el tetraetóxido de silicio (TEOS) [20-24]. Los procesos de síntesis por sol-gel pueden ser simplificados en cuatro etapas [11,25]: 1) hidrólisis; 2) condensación y polimerización de monómeros para formar partículas; 3) crecimiento de partículas; y 4) aglomeración de partículas, seguidas por la formación de redes y subsecuentemente estructura gel. Las etapas del proceso sol-gel para el sistema TEOS-Etanol-Agua se describen en detalle en el apéndice 3. La reacción química para la síntesis de nanosílice puede ser resumida como sigue [26]:



En el proceso de síntesis por sol-gel, la hidrólisis ocurre cuando el TEOS y el agua se mezclan en un solvente mutuo, generalmente etanol [27]. La hidrólisis parcial del sistema TEOS-Etanol-Agua incluyen grupos de SiOH (silanoles), y grupos de Si(OC₂H₅) (etoxis). La hidrólisis completa del TEOS a Si(OH)₄ produciría un ácido silícico; sin embargo, esto no llega a ocurrir [28]. En lugar de ésto, se presenta una condensación entre los grupos etoxis y silanoles para formar un puente de oxígeno o grupos siloxanos de Si-O-Si [29], permaneciendo en la fase líquida el agua y alcohol, los silanoles, etoxisilanoles y polisiloxanos

[26]. El producto de este proceso es un alcogel (gel preparado con TEOS), que es un polímero de sílice, el cual condensa en la presencia del etanol [30]. Al finalizar la transición sol-gel, la fase solvente es removida con la evaporación ordinaria para generar xerogeles, o con una evacuación hipercrítica para formar aerogeles [31,32]. Cuando se seca el gel se forma una sílice microporosa, la cual puede ser hidrofóbico o hidrofílico dependiendo del grado de reesterificación que ha experimentado la superficie interna [33].

2.3.2. Parámetros que afectan los productos del proceso sol-gel

El tamaño de las partículas del sistema TEOS/Etanol/Agua depende en gran medida de las concentraciones de los materiales. Lo anterior se aprecia en la figura 2.2, en la cual para una misma concentración de TEOS, variando la concentración del agua y del catalizador, se observa una variación en el tamaño de las partículas.

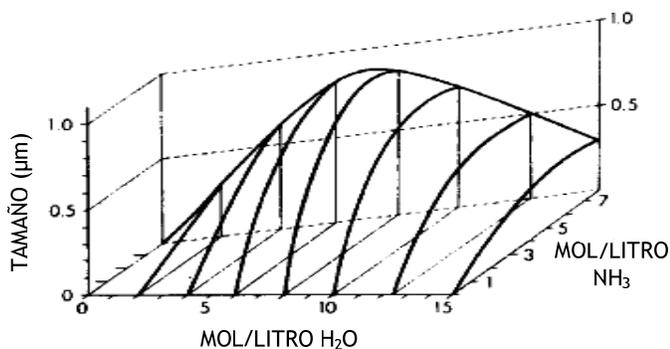


Figura 2.2. Tamaños de partícula obtenidas al reaccionar 0.28 moles/litro de TEOS en función de las concentraciones de agua y amoníaco en etanol [34].

El pH ácido (< 7), favorece la formación de polímeros lineales, y un pH básico (> 7) favorece la formación de partículas de gran tamaño, lo anterior se ilustra en la figura 2.3 [35]. La temperatura puede aumentar la velocidad de reacción tanto de la hidrólisis como de la condensación [36]. En la tabla 2.1, se presenta el efecto de la temperatura en los tiempos de gelación.

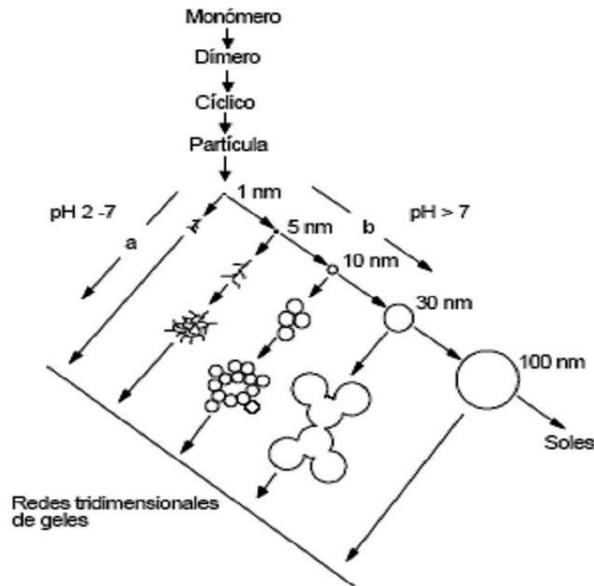


Figura 2.3. Comportamiento de polimerización de la sílice. En soluciones básicas (b) las partículas crecen en tamaño; en soluciones ácidas o en presencia de sales floclulantes (a), las partículas se aglomeran en una red tridimensional [35].

Tabla 2.1. Tiempos de gelación para diferentes temperaturas de reacción [36].

Temperatura, °C	Tiempo de Gelación, h
20	336
30	208
40	125
50	70
70	22

El catalizador influye significativamente en el tiempo de gelación. En la tabla 2.2, se presenta el efecto del uso de diferentes tipos de catalizadores en relación al pH y el tiempo de gelación. Cuando se utiliza amonía como catalizador, este proceso es capaz de producir nanopartículas perfectamente esféricas de SiO₂ dentro del rango de 1-100 nm, que pueden ser de tamaños uniformes [12,20-22,24,34,37].

En la figura 2.4, se muestra que a mayores relaciones de agua:TEOS se favorece la hidrólisis, pero si se mantiene constante la relación solvente:TEOS, la concentración de silicatos se reduce; provocando que las proporciones de la

hidrólisis y la condensación también se reduzca, incrementando el tiempo de gelación [25].

Tabla 2.2. Tiempo de gelación y pH de la solución para el sistema de TEOS empleando diferentes catalizadores [38]

Catalizador	Concentración (mol:TEOS)	pH inicial	Tiempo de gelación (h)
HF	0.05	1.9	12
HCl	0.05	0.01-0.05	92
HNO ₃	0.05	0.01-0.05	100
H ₄ SO ₄	0.05	0.01-0.05	106
HOAc	0.05	3.7	72
NH ₄ OH	0.05	9.9	107
Sin catalizador	-----	5	1000

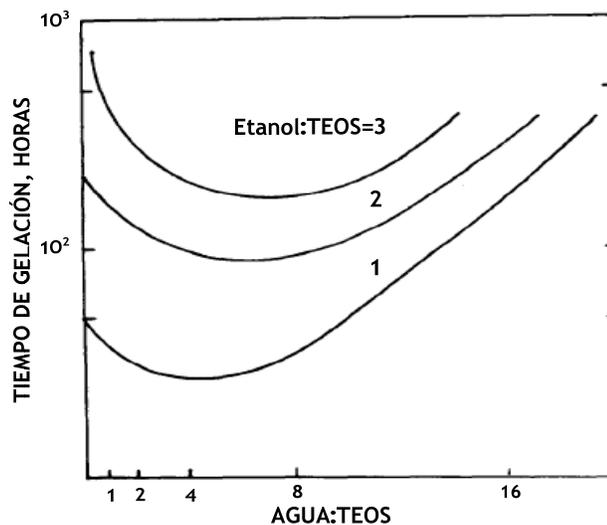


Figura 2.4. Relación entre el tiempo de gelación, relación agua/TEOS para tres relaciones de etanol/TEOS [25].

2.3.3. Ventajas y desventajas del proceso sol-gel

Las ventajas del proceso sol-gel con respecto al método tradicional son:

1. Muy alta homogeneidad y pureza de los reactivos [37].
2. Control total del tamaño de partícula [10,20,24,34,37,39].
3. Áreas específicas altas [38,39].
4. Mayor estabilidad térmica [37].
5. Distribución de tamaño de poro controlada y bien definida [12,37,40].

6. Facilidad en la adición de elementos en la red de los materiales [25].
7. La obtención de estructuras inorgánicas diferentes que pueden ser generadas en el “sol” [26].
8. Un excelente grado de hidroxilación del material, con OH^- estables a temperaturas mayores de 1000°C [26].
9. Permite en el diseño variar los parámetros de síntesis y por ende las propiedades estructurales, texturales, ópticas, etc. [26,39,40].

Entre las desventajas del proceso están: el alto costo de las materias primas, el encogimiento que acompaña a los procesos de secado y sinterización [40], los tiempos de procesamiento y la formación de grietas en capas gruesas y monolitos [26].

2.4. Nanomateriales en los materiales de construcción

2.4.1. Nanotecnología en los materiales de construcción

El cemento portland es uno de los principales productos utilizados por la humanidad como un material de construcción. Un mejor entendimiento del desarrollo científico para la obtención de una estructura extremadamente compleja de materiales cementantes a nivel nanométrico, deberá de dar como resultado una nueva generación de concretos, más resistente y más durables. Al mismo tiempo, estos nuevos concretos deberán ser sustentables, con bajos costo y consumos de energía, en esencia deben poseer la calidad que la sociedad moderna demanda. La mayoría de las investigaciones recientes de nanotecnología enfocada a la construcción han estado enfocadas en la investigación de la estructura de materiales cementantes y sus mecanismos de fractura [41-44]. Con los nuevos equipos avanzados es posible observar la estructura a nivel atómico e incluso medir la resistencia, dureza y otras propiedades básicas de las fases micro y nanoscópicas de los materiales [42]. La aplicación de la Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) utilizada en la

investigación de los productos de hidratación del cemento portland, específicamente la formación del gel amorfo del C-S-H, ha demostrado que a nanoescala, este producto tiene una estructura altamente ordenada (figura 2.5).

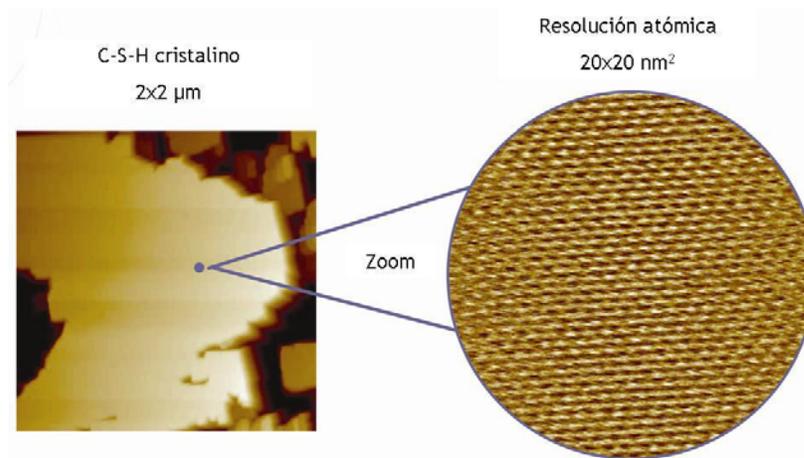


Fig. 2.5. Estructura ordenada del gel de C-S-H ($\text{Ca/Si}=0.9$) observada a escala nanométrica [45]

La nanotecnología ofrece la posibilidad de desarrollar nuevos aditivos para el cemento, tal como los superplastificantes, nanopartículas, o cementos nano-reforzados. Estos materiales pueden ser utilizados para manipular el desempeño y las propiedades del concreto, para reducir los procesos de degradación del concreto, para proveer al material propiedades inteligentes o avanzadas, con el fin de prolongar la vida útil de las estructuras, o para modificar la estructura del gel del C-S-H.

Por otro lado, los avances en el estudio del comportamiento del concreto fueron obtenidos con la aplicación de partículas superfinas: ceniza volante (CV), humos de sílice (HS), metacaolín y ahora las nanopartículas de sílice (NS) o nanosílice (figuras 2.6 y 2.7). El comportamiento óptimo de estos sistemas se obtuvo cuando se siguieron las reglas de empaquetamiento para obtener materiales con alta densidad, a niveles de fluidez deseados con la aplicación de superplastificantes efectivos.

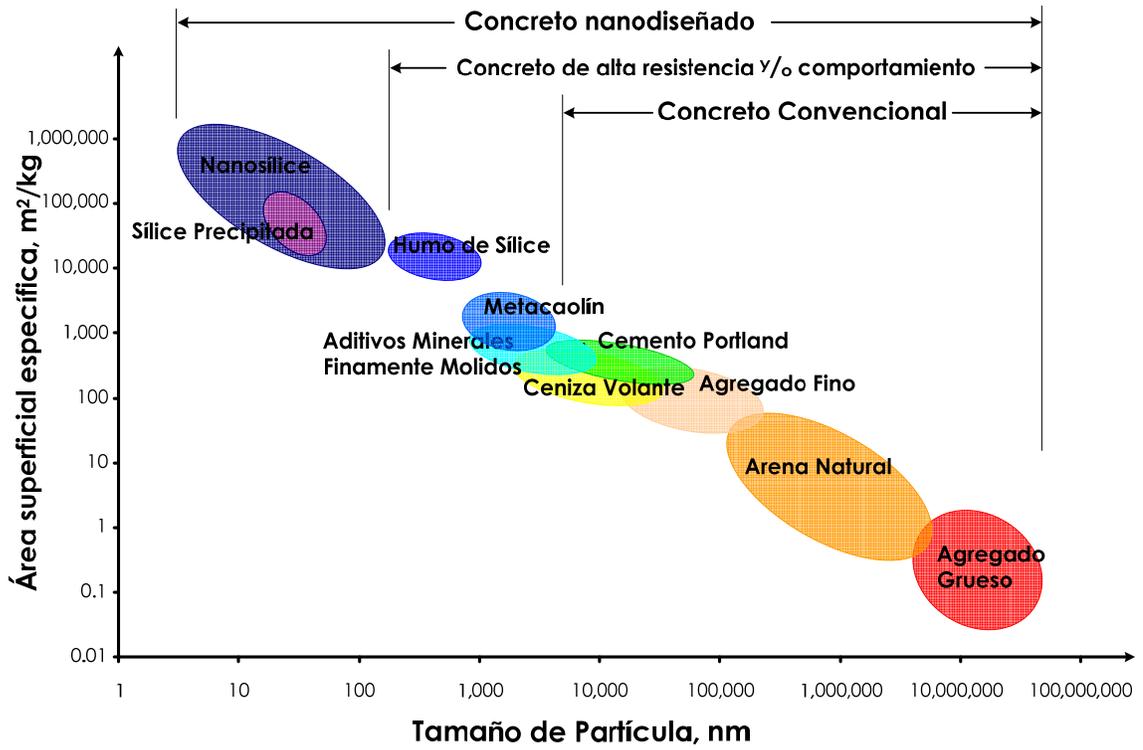


Figura 2.6. Tamaño de partículas y área superficial específica aproximada de los materiales de concreto [9]

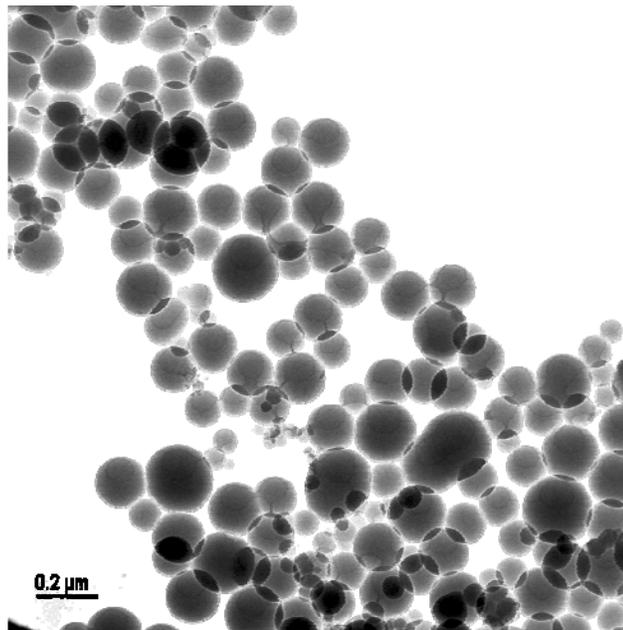


Figura 2.7. Partículas de sílice coloidales amorfas ultra-finas observadas en el microscopio electrónico de transmisión [46].

2.4.2. Nanopartículas de SiO₂ en los materiales cementantes

J. Björnström et al., investigaron el efecto de la adición de la sílice coloidal (SC) en el proceso de hidratación del C₃S (alita, Ca₃SiO₅) [47] y del β-C₂S (belita, β-Ca₂SiO₄) [48]. La sílice coloidal con un área superficial y tamaños de partículas de 500m²/g y 5nm respectivamente, fue dosificada en 1 y 5% el peso del C₃S o C₂S. La SC provocó una acelerada formación del gel de C-S-H, en especial al aumentar su dosificación; sin embargo, después de las 24 h las cantidades de C-S-H fue independiente de las adiciones en las pastas de C₃S.

Y. Qing et al., comparo el comportamiento de la sílice precipitada (SP) y el humo de sílice (HS) en pastas de Ca(OH)₂ [49] y en pastas y concreto de cemento portland [50]. La SP con un área superficial y tamaños de partículas de 160m²/g y 15nm respectivamente, fue dosificada en 1, 2, 3 y 5%. En las pastas de Ca(OH)₂ la velocidad de formación del gel de C-S-H fue más rápida a edades tempranas, acelerando el desarrollo de la resistencia a la compresión. El incremento en la dosificación de la SP aumento la viscosidad de la pasta y reduce los tiempos de fraguado. Los concretos fabricados con la SP mostraron mayores reducciones en la cantidad y en los tamaños de los cristales del hidróxido de calcio (CH) en la zona de interfase y una mayor resistencia a la flexión y compresión a edades tempranas en relación a los fabricados con HS. Sin excepción, la resistencia de los materiales fue incrementada al aumentar la dosificación de la SP.

I. Jansson et al. [51], investigó el efecto de adicionar pequeñas cantidades de sílice coloidal en mezclas fluidas con varios tipos de cemento portland. La dosificación utilizada de la sílice coloidal con tamaños de partículas de 3 a 40nm, fue la necesaria para eliminar los problemas de segregación y sangrado. La adición de la sílice coloidal fue benéfica para reducir los problemas de segregación y sangrado en concretos fluidos. Por otro lado, los concretos con la adiciones desarrollaron una acelerada resistencia temprana a la compresión.

A. Porro et al. [52], comparo el HS, la nanosílice aglomerada en polvo (SAP) y la SC en pastas de cemento portland. Las nanopartículas de sílice con tamaños promedios de 5 y 20nm para las SAP, y de 15, 20 y 30nm para las SC, fueron dosificadas en 0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 y 12%. El HS y las SAP provocaron una reacción puzolánica en las pastas de cemento portland, donde el consumo de la portlandita fue mayor cuando se adiciono las SAP. Por otro lado, la SC reaccionó con el C-S-H formando cadenas mas largas de silicatos. La nanosílice incremento la resistencia a la compresión por encima de los especimenes de referencia o con humo de sílice a los 28 días de curado, en especial al aumentar la dosificación de estas. Se observo que a menor el tamaño de las nanopartículas, mayor es el incremento en la resistencia a la compresión. Además, los mayores incrementos en la resistencia a la compresión se obtuvieron con la aplicación de la SC, e inclusive con menores dosificaciones en relación a las SAP.

J.J. Gaitero et al. [53,54], investigó la adición de la SC y de la SAP en el fenómeno de la lixiviación del calcio en el gel de C-S-H en pastas de cemento. Tres diferentes productos de SC y uno de SAP con tamaños de partícula de 20, 30, 120 y 5nm respectivamente, fueron dosificadas en un 6.0% de peso de cemento. En general, la SC modifico la estructura del gel de C-S-H y la SAP provoco una reacción puzolánica en las pastas, lo cual en ambos casos provoco la reducción en la porosidad y el incremento la resistencia a la compresión de las pastas en relación a la referencia. La modificación en la estructura del gel de C-S-H de las pastas de cemento se debió a que la SC favoreció el crecimiento de las cadenas de los silicatos e incremento la longitud promedio en la estructura del gel de C-S-H.

J.S. Dolado et al. [55], investigó los efectos de las adiciones de la SC en pastas de cementos belíticos a base de ceniza volante. La SC con tamaños de partículas de 15nm, fue dosificada en 7.5% del peso del cemento. El elevado pH de las pastas favoreció la disolución de la SC y consecuentemente, en la

formación de largas estructuras del gel de C-S-H. Se observó en el gel de C-S-H, un grado de polimerización más rápido en las muestras con la SC en relación a la referencia; sin embargo, a edades tardías (180 días) éste es igual al de la referencia. Las pastas belíticas con SC mostraron un buen desarrollo en la resistencia a la compresión a edades mayores de 90 días.

J.Y. Shih et al. [56], investigó los efectos de la adición de SC en la microestructura y en las propiedades mecánicas en pastas de cemento sin aditivos. La SC con tamaños de partículas de 20nm, fue dosificada en 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8% del peso del cemento con el propósito de determinar la dosificación óptima mediante pruebas a la compresión. La resistencia a la compresión aumentó al incrementarse la dosificación de la SC, en la cual los mayores resultados se presentaron para una dosificación del 0.6% de SC. La SC densificó la microestructura de la pasta al incrementarse el grado de hidratación y al reducirse el volumen y la distribución del tamaño de los poros, en especial cuando los tamaños de los poros eran mayores a 10nm.

H. Li et al. [57], comparó el efecto de las adiciones de humo de sílice, nano- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ y nano- SiO_2 en las propiedades microestructurales y mecánicas de morteros con cemento. Las nanopartículas de sílice (área superficial de $160\text{m}^2/\text{g}$) y hierro con tamaños de partículas de 15 y 30nm respectivamente, y fueron dosificadas en 3, 5 y 10% del peso del cemento. Las nanopartículas promovieron numerosos centros de nucleación de los productos de hidratación del cemento, acelerando la hidratación del cemento. Las nanopartículas redujeron el contenido de CH de los productos de la hidratación y desarrollaron una microestructura densa y compacta (figura 2.8). La resistencia a la compresión de los morteros se mejoró al incrementar el contenido de la sílice precipitada (SP); por otro lado, fue incluso mayor que la de morteros con el HS. La resistencia a la flexión fue mayor con las adiciones de las nanopartículas en relación a la referencia, cuando se utilizó la menor dosificación.

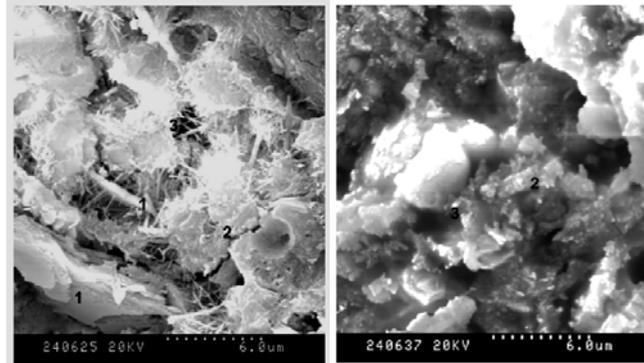


Figura 2.8. Referencia (izq.) y efecto de la aplicación combinada de la NS y NF (der.).

B.W. Jo et al. [58], comparo la influencia de la SP y del HS en morteros de cemento (figura 2.9). La SP utilizada con área superficial y tamaño de partícula de $60\text{m}^2/\text{g}$ y 40nm respectivamente, fue dosificada en 3, 6, 10 y 12% en peso del cemento. La microestructura de las mezclas con adiciones de SP fue mas compacta y se redujeron los cristales de CH provocada por la reacción puzolánica. Por otro lado, las adiciones de la SP provocaron un incremento en el calor de hidratación y en la resistencia a la compresión de los morteros.

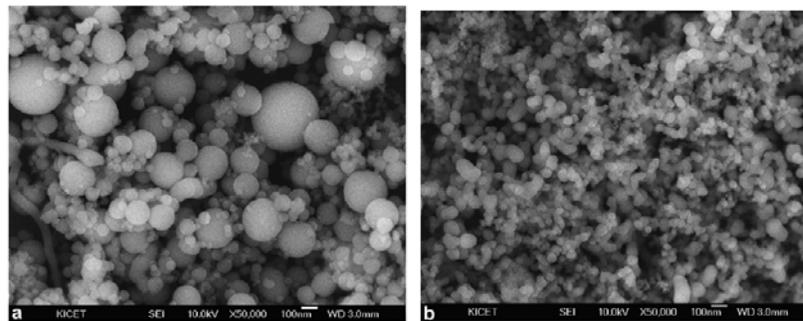


Figura 2.9. Micrografías del MEB de los materiales a) HS y b) SP.

B.H. Green [59] utilizó la SC como un agente modificador de viscosidad para controlar la estabilidad del mortero, minimizar la segregación de los agregados y el sangrado del agua en un mortero sin contracción de alta resistencia y alta densidad. La mezcla de mortero fue diseñada para igualar las propiedades de las rocas “in situ” con respecto a la resistencia a la compresión, densidad y la velocidad de pulso ultrasónico. La SC con tamaños de partículas de 5 a 150 nm, fue dosificada con un 0.33 % del material cementante.

M. Collepardi et al., fabricó concretos auto-compactable de bajo calor de hidratación, auto-compactable y fluidos con dosificaciones de 1 y 2% de SC. La SC con tamaños de partículas de 1 a 50nm, fue utilizada como un agente inorgánico modificador de la viscosidad [60] y como auxiliar de la CV para igualar las propiedades de un concreto con alta dosificación de HS [61]. La adición de la SC produjo un concreto más cohesivo, con una menor tendencia en la segregación y con un menor sangrado del agua. Sin embargo, el incremento en la dosificación de la SC aumentó el consumo del superplastificante, lo cual fue requerido para mantener constante el revenimiento del concreto. La resistencia a la compresión de los concretos fabricados con la combinación de la SC, CV y HS fue similar a los concretos con alta dosificación de HS.

G. Li [62] investigó el efecto de la SP en las propiedades de concretos de alta resistencia con altos consumos de CV. La SP con tamaños de partícula y área superficial de 10nm y 640m²/g respectivamente, fue dosificada en un 4.0% como reemplazo del cemento. La SP aceleró la reacción puzolánica de la ceniza volante con el cemento, en especial durante las primeras 24h de la hidratación del cemento. Lo anterior produjo en el concreto un incremento en el calor de hidratación, redujo la porosidad e incremento la resistencia a la compresión a edades tempranas.

M. Ferrada et al. [63], comparó un HS, SP y SC con tamaños de partículas de 200 a 1000nm, de 20 a 50nm y de 3 a 150nm, respectivamente, en mezclas de concreto. Las tres fuentes de sílice fueron dosificadas en cantidades de 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0% como reemplazo del cemento portland puzolánico. Demostró que los mayores incrementos en la resistencia a la compresión de 1 a 3 días de curado, se lograron cuando las adiciones de sílice fueron dosificadas con un porcentaje del 1.0%. La SC incremento la resistencia a la compresión del concreto por encima de las otras dos fuentes de sílice utilizadas.

J.S. Park et al. [64], utilizó ceniza del fondo de incineradores modificada con SC como agregado fino para la elaboración de mortero para ladrillos. La SC con un tamaño promedio de partículas de 20 nm, fue dosificada en 1, 2, 3, 4 y 8%, y se mezcló con la ceniza previamente calcinada por un día a 105 °C, para que esta fuera absorbida por la superficie del agregado (figura 2.10). Los mayores incrementos en la resistencia a la compresión se obtuvieron cuando la SC fue dosificada en un 4%, superando a ladrillos comerciales o a ladrillos elaborados con cemento de alta resistencia temprana. La SC reacciona con el cemento en la etapa inicial de la hidratación.

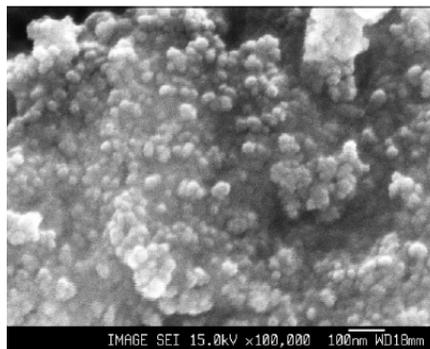


Figura 2.10. Micrografía del MEB de la superficie de la ceniza después de ser tratada con la SC.

2.5. Efectos benéficos de las nanopartículas en sistemas a base de cemento portland

Basados en el análisis de la información de las referencias anteriormente citadas, la acción positiva de las nanopartículas en la microestructura y en las propiedades de los materiales a base de cemento portland se puede explicar por los siguientes factores:

1. En estado fresco

- 1.1. Se reduce la segregación de los agregados y el sangrado del agua debido a un aumento en la viscosidad de la mezcla [47,58,60,63];

- 1.2. Se incrementa el calor de hidratación [50,57] y se acelera la formación de la fase C-S-H [51,52,55,59,61,62] debido a la alta reactividad de la nanosílice;
- 1.3. Por lo anterior, se reducen los tiempos de fraguado [60];
2. En estado endurecido
 - 2.1. La formación acelerada del gel de C-S-H modifica la estructura del gel de C-S-H haciéndola mas compacta [53,54,59,64] y provoca incrementos en la resistencia a la compresión a edades tempranas [48,50,55,58];
 - 2.2. Acelera la reacción puzolánica [50,53-55,57];
 - 2.3. La modificación de la estructura del gel de C-S-H y la aceleración de la reacción puzolánica provocan un incremento en la resistencia a la compresión [47,52,53,56,57,60,62,64], reducción en la porosidad de la matriz cementante [50,56,64] y una estructura mas compacta en la interfase de la matriz cementante y el agregado [52,55,57,60].

CAPÍTULO 3



JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

En base a la información presentada en el capítulo anterior, se presenta la justificación de la investigación, así como la hipótesis, el objetivo general y los objetivos específicos.

3.1. Justificación de la investigación

El cemento portland es uno de los principales productos utilizados por la humanidad; sin embargo no ha sido completamente explorado. Un mejor entendimiento del desarrollo científico para la obtención de una estructura extremadamente compleja de materiales cementantes, dará como resultado una nueva generación de concretos, más resistente, durables, sustentables, y con bajos costo y consumo de energía.

Se estima que las nanopartículas al ser incorporadas en los materiales convencionales de construcción, pueden tener propiedades inteligentes o avanzadas [8,35-37], requeridas para la construcción de infraestructuras de grandes niveles, largas losas o sistemas inteligentes. Sin embargo, a pesar del progreso reciente en la nanotecnología y en los nanomateriales, la aplicación de estos avances en los materiales a base de cemento es extremadamente limitada.

Existen pocas referencias en la literatura científica que describen la aplicación, los mecanismos de reacción y los beneficios del uso de las nanopartículas en los compuestos del cemento. En las referencias analizadas en el capítulo anterior, se detallan los mecanismos de reacción de la nanosílice en materiales a base de cemento portland. Sin embargo, los efectos de las nanopartículas no están completamente comprendidos. Las investigaciones existentes carecen de información sobre las propiedades físicas de las nanopartículas, y de los parámetros que definen su aplicación eficiente en los diferentes tipos de productos a base de cemento portland y su posterior uso en los diseños de materiales avanzados. La escasa información del uso de nanopartículas

considerando el tamaño y la morfología así como la dosis utilizada. Estos factores resultan ser los más importantes que afectan el comportamiento final de los materiales compuestos. La presente investigación pretende cubrir estas carencias, aportando información relevante que pueda llevar a la utilización eficiente de este tipo de nanopartículas.

3.2. Hipótesis

Las nanopartículas de sílice dosificadas en pequeñas proporciones como reemplazo del cemento portland, aceleran el proceso de hidratación de las fases del cemento portland, incrementan el esfuerzo de cedencia y la viscosidad de la matriz cementante en estado fresco, desarrollan una microestructura mas compacta del C-S-H e incrementa las propiedades mecánicas de la matriz cementante.

3.3. Objetivo general

Evaluar el efecto de las nanopartículas de SiO_2 sintetizadas mediante el proceso sol-gel en la microestructura, propiedades mecánicas y reológicas de nanomateriales cementantes.

3.4. Objetivos específicos

- 1 Sintetizar nanopartículas de SiO_2 con tamaños de partícula entre 1 y 100 nm utilizando el método sol-gel.
- 2 Caracterizar las nanopartículas sintetizadas de SiO_2 y determinar el efecto de las concentraciones de los reactivos en las propiedades físicas del producto final.
- 3 Determinar el efecto de las propiedades físicas de las nanopartículas sintetizadas de SiO_2 en las propiedades mecánicas de morteros a base de cemento portland.

- 4 Establecer una dosificación y una morfología óptima de las nanopartículas en base a las propiedades mecánicas de morteros de cemento portland con fluidez trabajable.
- 5 Establecer el mecanismo de reacción de las nanopartículas de sílice mediante análisis reológicos y microestructurales en pastas de cemento portland en estado fresco y endurecido, respectivamente.

CAPÍTULO 4



DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. Desarrollo Preliminar

Esta fase preliminar se orientó a la evaluación de parámetros en el proceso de síntesis de las nanopartículas de sílice (NS) y su efecto en las propiedades mecánicas y reológicas en morteros (mezclas de cemento portland, agua y arena). Las diferentes NS se obtuvieron usando el método sol-gel cambiando las condiciones de reacción, las concentraciones de los reactivos, las temperaturas del tratamiento térmico y el medio de dispersión de las nanopartículas. Se compararon diferentes muestras de NS con 2 referencias: mortero normal (sin superplastificante), y mortero con aditivo superplastificante. Los materiales como NS, humo de sílice (HS) y el aditivo comercial (superplastificante) con NS fueron usados como punto de referencia. En esta etapa los principales parámetros a evaluar fueron las propiedades reológicas (fluidez) y la resistencia a la compresión de los morteros.

4.1.1. Materiales

Para llevar a cabo la síntesis de las NS se utilizó el TEOS (Sigma-Aldrich, 99.9%), alcohol etílico (C_2H_5OH , Sigma-Aldrich), agua desionizada, hidróxido de amonio (NH_4OH) y ácido nítrico (HNO_3). Como principal cementante se utilizó un cemento portland Tipo I conforme a la American Society of Testing Materials (ASTM) ASTM C150-07[13] (NPC, CEMEX) y humo de sílice (HS, Norchem). El HS es un compuesto de microesferas vidriosas con un diámetro de 0.1-0.2 μm y un área específica superficial BET de 20,000 m^2/kg . Como material de referencia se utilizó el Cembinder-8, el cual es un material comercial disponible compuesto de NS suspendidas en agua, con una relación 50-50%. Se utilizó un superplastificante a base de poliacrilato/policarboxilato (PAE), disponible en disolución acuosa con una concentración de 31% de sólidos y el otro aditivo denominado como "GAIA" con NS en una concentración de 32% de sólidos. Para fabricar los morteros se utilizó agregado fino de Arena Ottawa Estándar (Ar). Para la preparación de los morteros se utilizó agua destilada (A).

4.1.2. Síntesis de las nanopartículas de sílice

La síntesis de nanopartículas de óxido de silicio se llevó a cabo mediante el método de sol-gel a partir de la hidrólisis ácida y básica del TEOS, utilizando alcohol etílico como solvente e hidróxido de amonio como catalizador. El ácido nítrico o el hidróxido de amonio se utilizaron para obtener los compuestos en condiciones ácidas (pH=2) o básicas (pH=9), respectivamente. El intervalo de composiciones se especificó mediante las relaciones molares de TEOS/etanol de 1:1 a 1:10 y las relaciones molares de TEOS/H₂O de 1:4 a 1:23.25 utilizando medio ácido/básico como un catalizador de hidrólisis (figura 4.1).

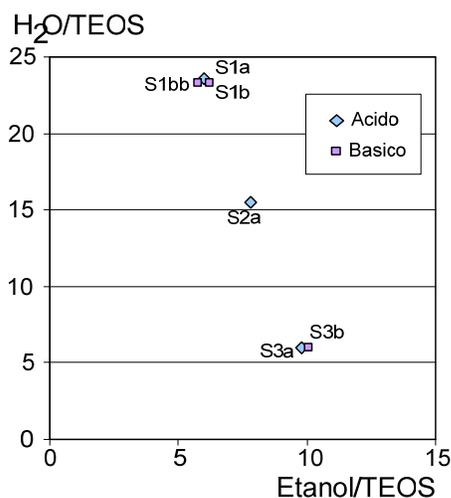


Figura 4.1. Relaciones molares de las composiciones de las nanopartículas de sílice.

Para llevar a cabo la síntesis a pH básico, se colocaron las cantidades estequiométricas de TEOS y Alcohol Etílico en un matraz de tres bocas, a reflujo a una temperatura de 70 °C y con agitación durante 1 hora. En seguida se añadió agua con un pH 9, manteniéndose en agitación continua durante 3 horas; posteriormente, se añadieron 20 mL de NH₄OH al 29%. La mezcla de reacción fue calentada a reflujo a una temperatura de 70 °C por 24 h. Para obtener el compuesto en condiciones ácidas, se siguió el mismo procedimiento, ajustando en este caso el agua con HNO₃ para obtener un pH de 2. En ambos casos, se obtuvieron geles transparentes los cuales se secaron a 70 °C en una

estufa, lo anterior con el fin de evaporar la mayor cantidad de solvente y agua. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico de los geles en una mufla eléctrica a 400, 600 y 800 °C por un período de 4 horas. Las NS obtenidas del tratamiento térmico fueron dispersadas en la solución acuosa utilizando para esto un tratamiento en un baño de ultrasonido (figura 4.2) durante 15min. Las NS se caracterizaron usando las técnicas de difracción de rayos X (DRX) de polvos, la microscopía electrónica de transmisión (MET) y mediante el análisis textural por la fisorción o adsorción física de nitrógeno.



4.1.3. Proporcionamiento de los morteros

En esta parte de la investigación se produjeron dos tipos de morteros de referencia: a) un mortero de fluidez trabajable (MT: fluidez=100%) sin superplastificante, y b) un mortero fluido (MF: fluidez=200%) con superplastificante. La fluidez de los morteros fue determinada de acuerdo con lo establecido en la norma ASTM C 1437-07 [65]. Para apreciar fácilmente los posibles efectos mecánicos y reológicos que nos pudiera proporcionar la adición de pequeñas cantidades de SiO_2 introducido a la mezcla de mortero, se propuso

una relación en masa de arena estándar (Ar) y material cementante (MC , cemento portland + nanopartículas de sílice) de 1.0. Manteniendo la relación Ar/MC constante en 1.0, la relación del agua (A) y el MC se determinó realizando mezclas variando la cantidad de A hasta lograr la fluidez del 100%. El valor obtenido de la relación A/MC , fue utilizado para fabricar el mortero de referencia de fluidez trabajable. El mortero fluido se elaboró en base al mortero de fluidez trabajable, al cual se le adicionó la cantidad necesaria del superplastificante para obtener una fluidez del 200%. En resumen, los parámetros para las mezclas de referencia MT y MF fueron:

$$\text{Mortero MT} \quad \frac{Ar}{MC} = 1.0 \quad \text{Fluidez (o consistencia) = 100\%}$$

$$\text{Mortero MF} \quad \frac{Ar}{MC} = 1.0 \quad \text{Fluidez (o consistencia) = 200\%}$$

4.1.4. Procedimiento para la elaboración y ensaye de los especímenes de morteros

En esta etapa los principales parámetros a evaluar fueron las propiedades reológicas (fluidez) y la resistencia a la compresión de los morteros con adiciones de NS. Las normas ASTM fueron utilizadas como guía para la ejecución de los experimentos realizados.

- Las mezclas de los morteros se realizaron de acuerdo con la norma ASTM C 305-06 [66].
- La fluidez de la mezcla de mortero se determinó de acuerdo con lo establecido en la norma ASTM C 1437-07 [65].
- Se fabricaron especímenes de 50x50x50 mm y se determinó la resistencia a la compresión de los morteros de acuerdo con la norma ASTM C 109-07 [67].

4.2. Desarrollo experimental de la investigación

En base a los resultados del desarrollo preliminar, en esta parte del capítulo se describen los materiales utilizados para la síntesis de las nanopartículas y los materiales para la elaboración de las pastas y morteros de cemento portland. Por otro lado, se detalla el procedimiento para la producción de la nanosílice mediante el proceso sol-gel, así como las concentraciones utilizadas de las materias primas, los parámetros, la producción y el tratamiento posterior a su síntesis. Posteriormente, se describe la preparación de los materiales, la dosificación de éstos en función de los tipos de pastas o morteros y la elaboración y almacenamiento de los especímenes. Por último, se detalla la elaboración y los procedimientos para los ensayos realizados a los especímenes para determinar las propiedades reológicas, microestructurales y mecánicas.

4.2.1. Síntesis del desarrollo experimental

En la figura 4.3, se muestra de forma esquemática las pruebas realizadas para caracterizar a los diferentes materiales involucrados en la investigación. Los materiales caracterizados fueron: las nanopartículas de sílice sintetizada por el método sol-gel y las adquiridas, el humo de sílice y el cemento portland. En la figura 4.4, se muestra el esquema experimental para evaluar en morteros la adición de la nanosílice. Los efectos de las nanopartículas de sílice se analizaron mediante pruebas para evaluar la resistencia a la compresión, flexión, fluidez del mortero en estado fresco y el peso volumétrico de los especímenes. Por el otro lado, se fabricaron pastas con el objetivo de describir el proceso de hidratación, utilizando para estos pruebas microestructurales (figura 4.4) y reológicas.

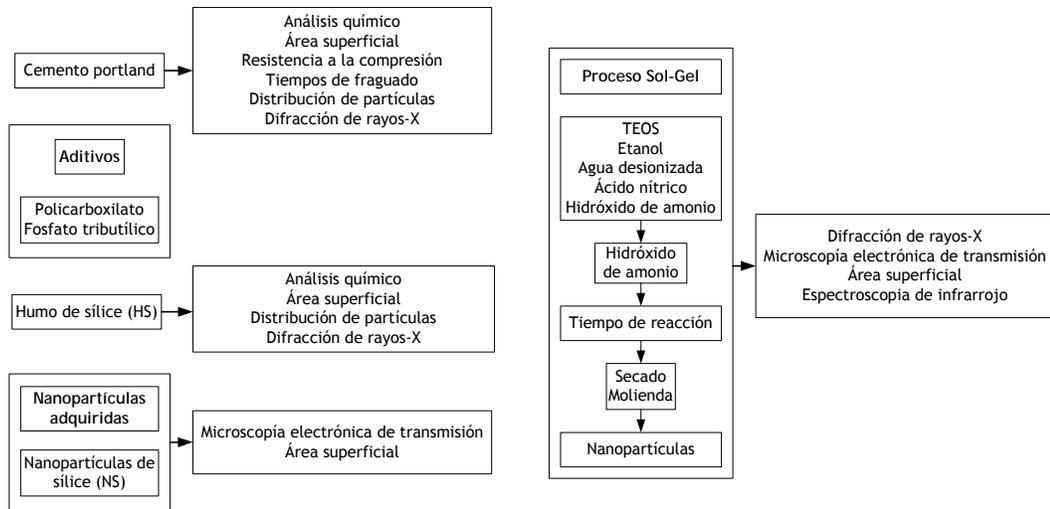


Figura 4.3. Esquema del desarrollo experimental para la caracterización de los materiales adquiridos y sintetizados.

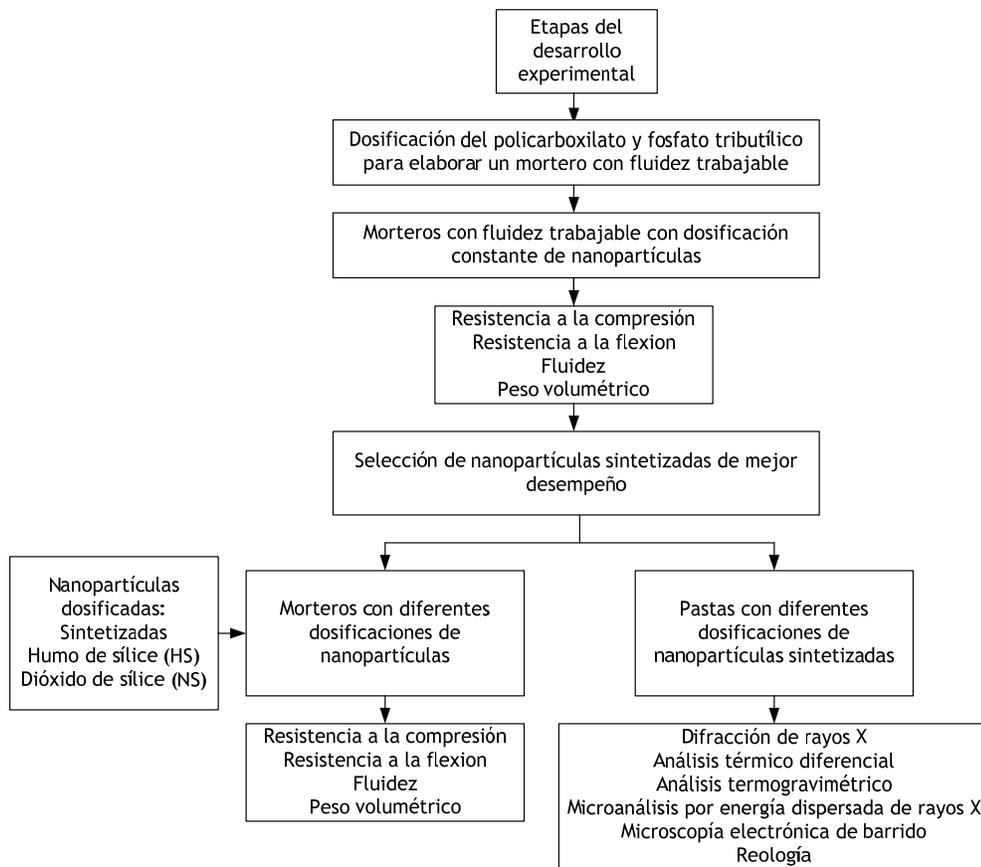


Figura 4.4. Esquema del desarrollo experimental de los morteros y pastas.

4.3. Materiales adquiridos

4.3.1. Reactivos para la síntesis de la nanosílice

El precursor utilizado durante la investigación es de tipo orgánico (grupos que contienen carbón como un alcóxido, ya que reaccionan rápidamente con el agua). El tetraetóxido de silicio o TEOS $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ fue adquirido de los laboratorios Sigma-Aldrich con una pureza del 98 %.

El etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) fue adquirido de los laboratorios “Desarrollo de Especialidades Químicas S.A. de C.V. (DEQ)”. El etanol fue el solvente utilizado en el proceso sol-gel con una pureza del 99.8 %. El agua destilada (H_2O) fue adquirida de los Laboratorios Monterrey S.A. de C.V., la cual fue desionizada mediante un sistema de purificación con cartuchos de resina de intercambio aniónico y catiónico, utilizando un equipo D4641 Barnstead Internacional. Los catalizadores utilizados fueron adquiridos de los laboratorios DEQ, siendo el ácido nítrico (HNO_3) y el hidróxido de amonio (NH_4OH) con una concentración del 29 y 35 % respectivamente.

4.3.2. Cemento portland ordinario (CPO 40)

El cemento portland utilizado en la investigación es un CPO 40 donado por la empresa CEMEX-Monterrey. El cemento cumple con lo especificado en la norma NMX-C-414-ONNCCE-2004 [68], la cual establece diversos requisitos físicos como la resistencia a la compresión de morteros a los 28 días, el tiempo de fraguado (cambio del estado fluido al rígido) y requisitos químicos como la pérdida por ignición (provocada por la carbonatación y la prehidratación) y la cantidad de SO_3 . Adicionalmente se ha caracterizado de forma comparativa, el material cementante (cemento portland) mediante pruebas químicas y físicas según se establece en la norma ASTM C 150-07 [13]. Para la composición química se realizó un análisis químico mediante la espectroscopía de rayos X y

se determinó la pérdida por ignición a los 950 °C. En relación a los requerimientos físicos, se realizaron las pruebas que a continuación se mencionan: la resistencia a la compresión para diferentes edades, la densidad del cemento hidráulico, medición del área superficial (aparato de permeabilidad del aire - Blaine) y los tiempos de fraguado inicial y final (aguja de Vicat). La preparación de los especímenes y el procedimiento de los ensayos se explican a detalle en la sección 4.7.

4.3.3. Aditivos minerales

4.3.3.1. Humo de sílice

El humo de sílice (HS) densificado utilizado durante la investigación fue el Rheomac SF-100 de la compañía BASF. El HS fue caracterizado mediante lo especificado en la norma ASTM C 1240-05 [15]. Para el cumplimiento de la norma, se realizaron las siguientes pruebas: análisis químico, pérdida por ignición, densidad, área superficial y distribución del tamaño de las partículas. La preparación de los especímenes y el procedimiento de los ensayos se explican a detalle en la sección 4.7.

4.3.3.2. Nanopartículas de SiO₂

Las nanopartículas de dióxido de silicio (SiO₂) utilizadas durante la investigación fueron las denominadas MKN-SiO₂-015 (NS) provenientes de MKNANO. El material cuenta con una pureza del 99.5 % y con un tamaño promedio de partículas de 15 nm. La determinación del área superficial específica del dióxido de sílice se realizó mediante la absorción de nitrógeno, analizando los resultados por el método BET. La preparación de los especímenes y el procedimiento de los ensayos se explican a detalle en la sección 4.7.

4.3.4. Aditivos químicos

4.3.4.1. Superplastificante a base de policarboxilatos

Se utilizó aditivo superplastificante a base de policarboxilatos, adquirido de la compañía Handy Chemicals LDT de Canadá. El Megapol MP 40-100 (MP) químicamente se clasifica como una sal de sodio con policarboxilito modificado. La solución es de un verde opaco, aniónica, con rango de pH del 5.5 al 7.5, con una densidad de 1.08 g/cm^3 y con un contenido de sólidos del 41%. El superplastificante contiene agua (60-80 %), fosfato tributílico (<0.9 %), un ácido metacrílico (<0.3 %) y un copolímero de ácido metacrílico (20-40 %).

4.3.4.2. Fosfato tributílico

El fosfato tributílico (FT) fue adquirido de los laboratorios Sigma-Adrich con una concentración del 97%, el cual tiene una fórmula lineal de $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O})_3\text{PO}$ y es utilizado frecuentemente como un agente para remover las burbujas generadas por los superplastificante a base de policarboxilatos. El ácido metacrílico es un agente dispersante, el cual tiene una fórmula lineal de $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$. La estructura genérica del FT y del ácido metacrílico se presenta en la figura 4.5.

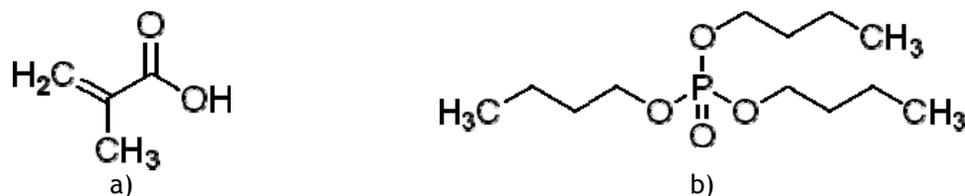


Figura 4.5. Estructura genérica del a) ácido metacrílico y del b) fosfato tributílico [69].

4.3.5. Otros materiales: agua y arena de sílice

El agua utilizada para ser mezclada con el cemento portland, de preferencia, debe ser potable [70]. Durante la investigación se utilizó en las mezclas de pastas y mortero agua destilada que cumple con la norma NMX-C-122-ONNCCE-

2004 [68]. En la preparación de morteros con cemento portland se utilizó arena de sílice estándar de Ottawa compuesta de granos redondeados de cuarzo casi puro, con tamaños de partículas de 1.18 mm a 150 μm , como se establece por el ASTM C 778-06 [71] para ser utilizada.

4.4. Síntesis de nanosílice por sol-gel

4.4.1. Determinación de la matriz de experimentos

Para esta investigación se estableció una zona específica para la producción de la NS, lo anterior se presenta en el diagrama ternario desarrollado por L.C. Klein [25] representado en la figura 4.6. Se propuso una matriz de experimentos que abarcara la zona antes mencionada. En la figura 4.7, se presentan las concentraciones de los reactivos, los cuales varían de tal manera que permiten distinguir la influencia de las concentraciones sobre el material producido y su relación con el material cementante. En la figura 4.7.a y 4.7.b se presenta, respectivamente, el diagrama ternario y el diagrama binario de la composición de los reactivos para la producción de la NS.

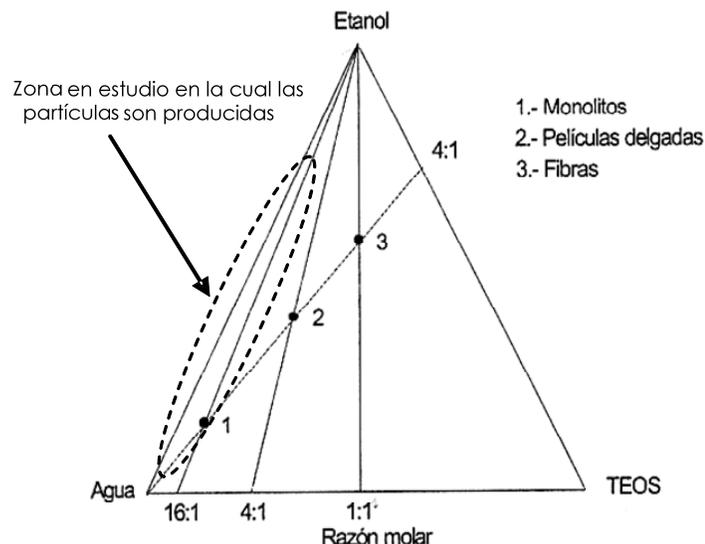


Figura 4.6. Zona del diagrama ternario del sistema TEOS-Etanol-Agua [25], de la cual se obtendrán las nanopartículas.

La matriz de experimentos fue diseñada para estudiar la influencia de los parámetros durante la síntesis en las propiedades físicas de las NS. Los parámetros propuestos para ser analizados son: las relaciones molares Etanol/TEOS contra Agua/TEOS, el tiempo de reacción y el medio ácido o básico en que se efectuaron las reacciones. La concentración de los reactivos se presenta en la tabla 4.1, y en base a la ecuación 2.9 (capítulo 2) se calcularon las cantidades en peso para la producción de 15 g de NS determinadas estequiométricamente (tabla 4.2). Los tiempos de reacción propuestos por evaluar en la presente investigación son a 3, 5 y 7 horas. El medio básico se ajustó con la adición del hidróxido de amonio (NH_4OH) en el agua hasta alcanzar un $\text{pH}=9$, y para el medio ácido se ajustó a un $\text{pH}=2$, utilizando para esto ácido nítrico (HNO_3).

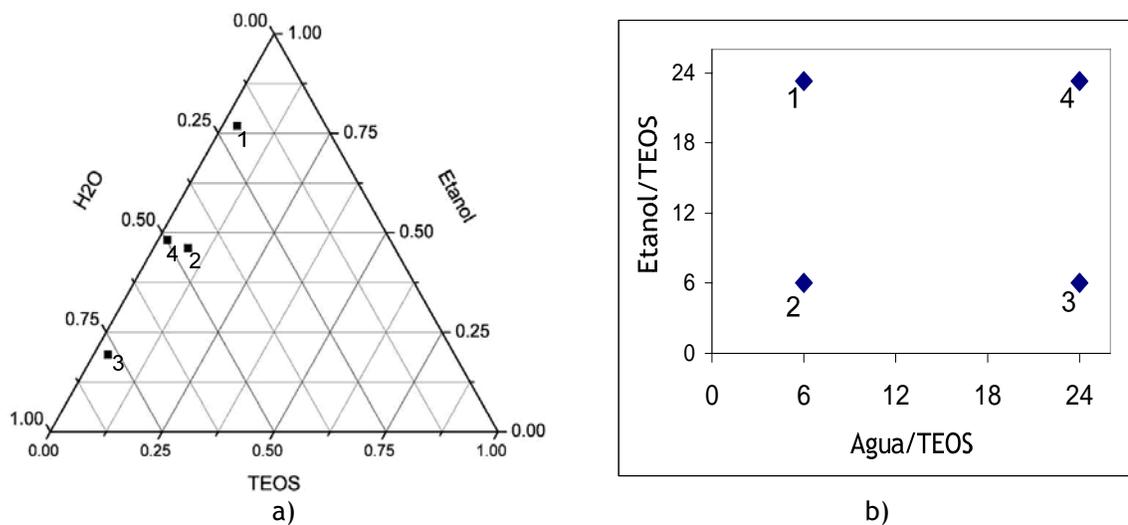


Figura 4.7. Diagrama del sistema TEOS-Etanol-Agua, donde se muestran las relaciones molares de las composiciones de las NS. a) Diagrama ternario; b) diagrama binario.

Tabla 4.1. Relación molar de los reactivos empleados en la síntesis de las NS

No.	Relación molar TEOS/Agua/Etanol	% Relación molar TEOS/Agua/Etanol
1	1/6/23.25	3.31/19.83/76.86
2	1/6/6	7.69/46.15/46.15
3	1/24/6	3.23/77.42/19.35
4	1/24/23.25	2.07/49.74/48.19

4.4.2. Procedimiento experimental para la síntesis de la nanosílice

En el caso de la síntesis con un pH básico, se colocaron en un matraz de tres bocas, las cantidades estequiométricas de TEOS y alcohol etílico a reflujo a una temperatura de 70 °C con agitación constante durante 1 a 1½ h. En seguida, se añadió el agua desionizada con un pH 9 en ½ h, manteniéndose en agitación continua durante 3, 5 ó 7 h. Posteriormente, se añadieron 20 mL de NH₄OH al 29 %, en ½ h. La mezcla fue calentada a reflujo a una temperatura de 70 °C por 24 h para alcanzar su envejecimiento. Para obtener el compuesto en condiciones ácidas, se siguió el mismo procedimiento, ajustando en este caso el agua con HNO₃ para obtener un pH de 2. En ambos casos, se obtuvieron geles húmedos, los cuales se secaron a una temperatura de 70°C en un horno por 48h, con el fin de evaporar la mayor cantidad de solvente y agua.

Tabla 4.2. Masas de los compuestos utilizados para la síntesis sol-gel para producir 15 g del NS.

No.	Cantidades en peso, g		
	TEOS	Agua	Etanol
1	52.0	27.0	267.4
2	52.0	27.0	69.0
3	52.0	108.0	69.0
4	52.0	108.0	267.4

Una vez que se han producido el xerogel de SiO₂, éste fue desaglomerado en un molino de vibro-energía (Molino Pulidor Swequipos - DM1), al cual se le adaptó un molino de esferas con capacidad de molienda de 100 g de material (figuras 4.8.a y 4.8.b). En el recipiente del molino se colocó 1.0 y 0.5 kg de esferas de acero inoxidable de un diámetro aproximado de 25 y 10 mm, respectivamente (figura 4.8.c). Se prepararon 30 g de nanopartículas de SiO₂ (figura 4.9.a), las cuales fueron depositadas en el molino de esferas para ser pulverizadas por 20 min (figura 4.9.b). El resultado de este tratamiento, produjo un material extremadamente fino (figura 4.9.c), el cual fue secado a 70 °C por un día, y después fue almacenado en bolsas de plástico herméticas (figura 4.9.d). Al

final del proceso sol-gel se obtuvieron 24 diferentes polvos de NS. En resumen, el procedimiento experimental para la síntesis de la NS por el método sol-gel se llevó a cabo como se muestra en la figura 4.10.



Figura 4.8. Adaptación de un molino de bolas en un molino de vibro-energía; a) y b) adaptación externa del molino, c) molino de bolas, donde se aprecia los dos tamaños de las esferas de acero inoxidable.

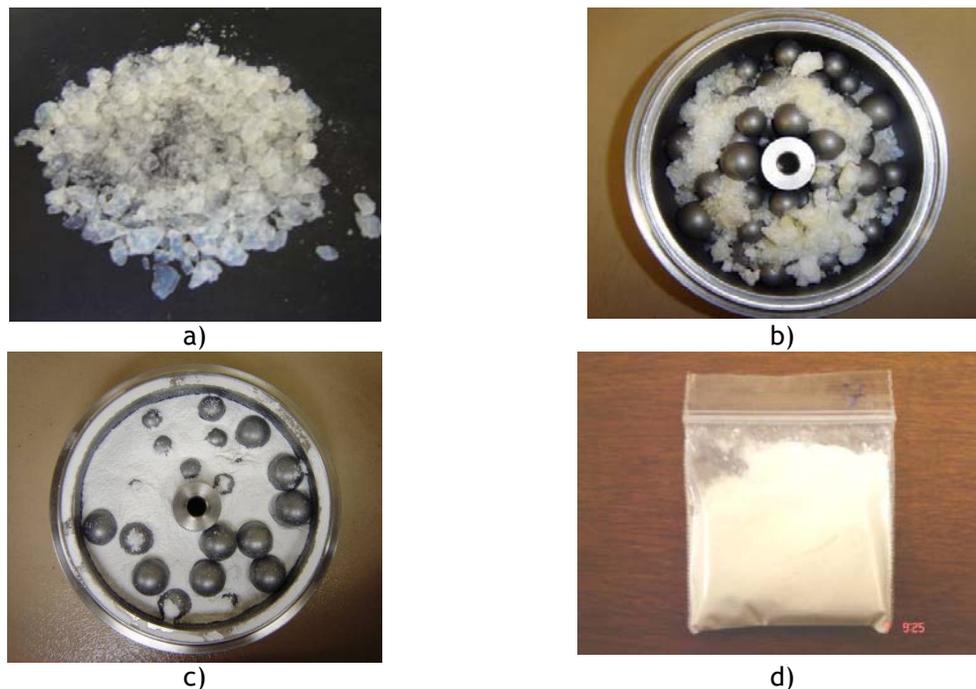


Figura 4.9. Molienda de 30 g de SiO_2 pulverizadas en un molino de esferas de acero y almacenadas en bolsas herméticas.

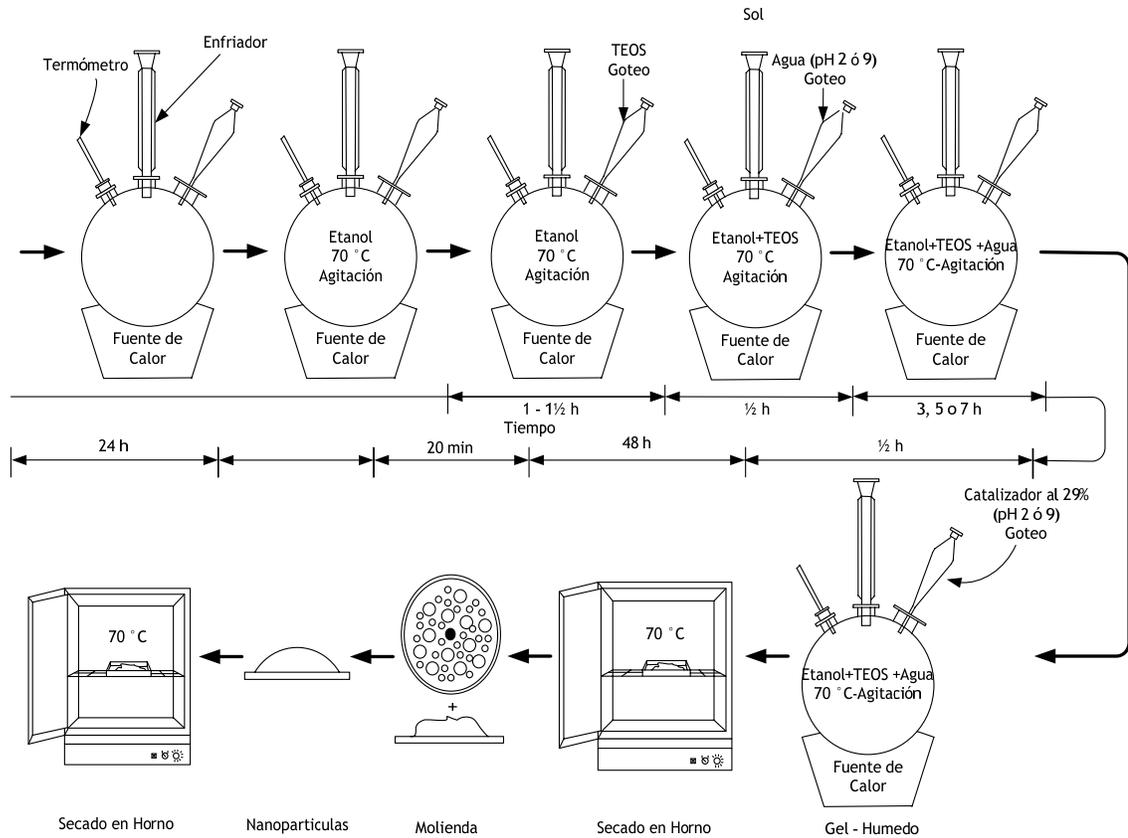


Figura 4.10. Procedimiento para la producción de 15 g de NS.

Los 24 diferentes polvos de NS fueron clasificados de acuerdo a los parámetros seleccionados para la investigación. En las tablas 4.3 y 4.4 se presentan las clasificaciones en el orden en que a continuación se indica: a) la relación molar de los reactivos (ver tabla 4.1), b) el pH de la reacción (ácido=2, básico=9), y c) el tiempo de reacción (3, 5 y 7 h). Por ejemplo: la NS sintetizada por el proceso sol-gel “1B3”, tal como se explicó, se refiere a: 1 - la elaborada con las concentraciones molares de TEOS/H₂O/Etanol igual a 1/6/23.25, B - en un pH básico y, 3 - tres horas de tiempo de reacción. De igual manera, la NS designada como “4A7” se refiere a: 4 - la elaborada con las concentraciones molares de TEOS/H₂O/Etanol igual a 1/24/23.25, A - en un pH ácido y, 7 - siete horas de tiempo de reacción. Las propiedades físicas de la nanosílice sintetizada fueron determinadas mediante el análisis textural por el método BET y mediante la microscopía electrónica de transmisión. La presencia de materia orgánica en la nanosílice sintetizada fue determinada mediante análisis

de espectroscopía de infrarrojo. La preparación de los polvos y el procedimiento de los ensayos se explican a detalle en la sección 4.7.

Tabla 4.3. Nomenclatura designada para la NS sintetizada en medio básico (pH=9)

Nomenclatura designada	Relación molar TEOS/Agua/Etanol	Tiempo reacción
1B3	1/6/23.25	3 h
1B5	1/6/23.25	5 h
1B7	1/6/23.25	7 h
2B3	1/6/6	3 h
2B5	1/6/6	5 h
2B7	1/6/6	7 h
3B3	1/24/6	3 h
3B5	1/24/6	5 h
3B7	1/24/6	7 h
4B3	1/24/23.25	3 h
4B5	1/24/23.25	5 h
4B7	1/24/23.25	7 h

Tabla 4.4. Nomenclatura designada para la NS sintetizada en medio ácido (pH=2)

Nomenclatura designada	Relación molar TEOS/Agua/Etanol	Tiempo reacción
1A3	1/6/23.25	3 h
1A5	1/6/23.25	5 h
1A7	1/6/23.25	7 h
2A3	1/6/6	3 h
2A5	1/6/6	5 h
2A7	1/6/6	7 h
3A3	1/24/6	3 h
3A5	1/24/6	5 h
3A7	1/24/6	7 h
4A3	1/24/23.25	3 h
4A5	1/24/23.25	5 h
4A7	1/24/23.25	7 h

4.5. Pastas, morteros y dosificación de los materiales

Para esta investigación se propuso una relación constante entre el agua y el material cementante (A/MC) de 0.30, la cual fue utilizada para la elaboración de pastas y morteros. La relación del A/MC propuesta es la requerida para obtener una pasta con una consistencia normal (tabla 5.8). Sin embargo, para la realización de las pruebas reológicas, las pastas de cemento portland, con esta relación, no son trabajables; por lo tanto, se incrementó a 0.40 [72,73]. Por otro lado, se estableció una relación de arena de sílice de Ottawa (Ar) y material cementante (MC) de un valor de 1.0.

Establecidos los parámetros principales (A/MC=0.30 y Ar/MC=1.0), se prosiguió con la determinación del efecto de las nanopartículas, del superplastificante y del fosfato tri-butílico de acuerdo a lo señalado en la sección 4.2. En primer lugar, se determinó la dosificación adecuada del superplastificante a base de

policarboxilatos (MP) y del fosfato tri-butílico (FT) para obtener un mortero con fluidez trabajable (fluidez=110±5%). Establecida la dosificación del MP y del FT, se determinó el efecto de las nanopartículas de sílice en morteros con fluidez trabajable con una dosificación constante de nanopartículas. El incremento en la resistencia a la compresión y flexión de los especímenes con adiciones de nanopartículas de sílice en relación a los especímenes del mortero de referencia RSF, fue el principal criterio para seleccionar una de las nanopartículas de sílice sintetizada en medio básico (pH=9) y otra sintetizada en medio ácido (pH=2). Posteriormente, mediante la fabricación de pastas y morteros se analizó el desempeño de diferentes dosificaciones de las nanopartículas de sílice seleccionadas en la microestructura de la matriz cementante y en las propiedades mecánicas.

4.5.1. Determinación de la dosificación del superplastificante y del fosfato tributílico para elaborar un mortero con fluidez trabajable

La dosificación adecuada del superplastificante a base de policarboxilatos (MP) y del fosfato tri-butílico (FT) para obtener un mortero con fluidez trabajable (RSF, fluidez=110±5%) con los parámetros de $A/MC=0.30$ y $Ar/MC=1.0$, se obtuvo fabricando morteros adicionando a la mezcla el superplastificante MP. El superplastificante fue dosificado en 0.02, 0.05, 0.10 y 0.15 % del peso de los sólidos del MP, en relación al peso del cemento portland. Seleccionada la dosificación del superplastificante para un mortero trabajable, se determinó la cantidad del fosfato tributílico necesaria para incrementar el peso volumétrico del mortero (reducción del aire incluido por el policarboxilato), sin afectar significativamente la fluidez del mortero (fluidez=110±5%) trabajable. Para este propósito, se realizaron mezclas con los parámetros para un mortero con fluidez trabajable, variando la dosificación del fosfato tributílico en 15, 30, 45, 60 y 75% del peso de los sólidos del superplastificante.

Las mezclas realizadas se muestran en la figura 4.11, en la cual para cada una se elaboró al menos una mezcla adicional con el fin de obtener al menos tres especímenes para la determinación de los promedios de los resultados. Adicionalmente, con el promedio del ensayo de tres especímenes se obtuvo la desviación estándar y la diferencia en porcentaje con respecto a la mezcla de referencia R (sin aditivos). La preparación de los especímenes y el procedimiento de los ensayos se explican en detalle en la sección 4.7. Con la realización de las mezclas se definieron las dosificaciones adecuadas del superplastificante MP y del FT para obtener un mortero con una fluidez trabajable de $110 \pm 5\%$. A dicho mortero se le denominó “RSF”.

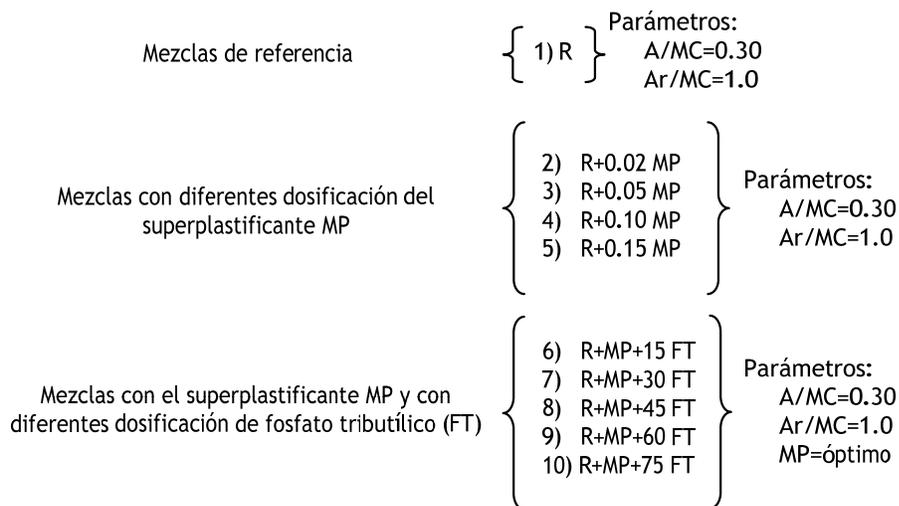


Figura 4.11. Esquema de las mezclas de mortero para determinar la cantidad óptima del superplastificante MP y de fosfato tributílico.

4.5.2. Morteros con fluidez trabajable con dosificación constante de nanopartículas

El desempeño de las nanopartículas de sílice en la resistencia a la compresión, flexión, fluidez y en el peso volumétrico de morteros con cemento portland se evaluó en relación a la mezcla de referencia RSF. Las nanopartículas sintetizadas y designadas en las tablas 4.3 y 4.4, fueron dosificadas en un 0.25

% como reemplazo en peso del cemento portland. En la figura 4.12, se presenta de forma esquemática las mezclas realizadas, en la cual para cada una se elaboró al menos una mezcla adicional con el fin de obtener al menos tres especímenes para la determinación de los promedios de los resultados. Adicionalmente, con el promedio del ensaye de tres especímenes se obtuvo la desviación estándar y la diferencia en porcentaje con respecto a la mezcla de referencia RSF. La preparación de los especímenes y el procedimiento de los ensayes se explican en detalle en la sección 4.7.

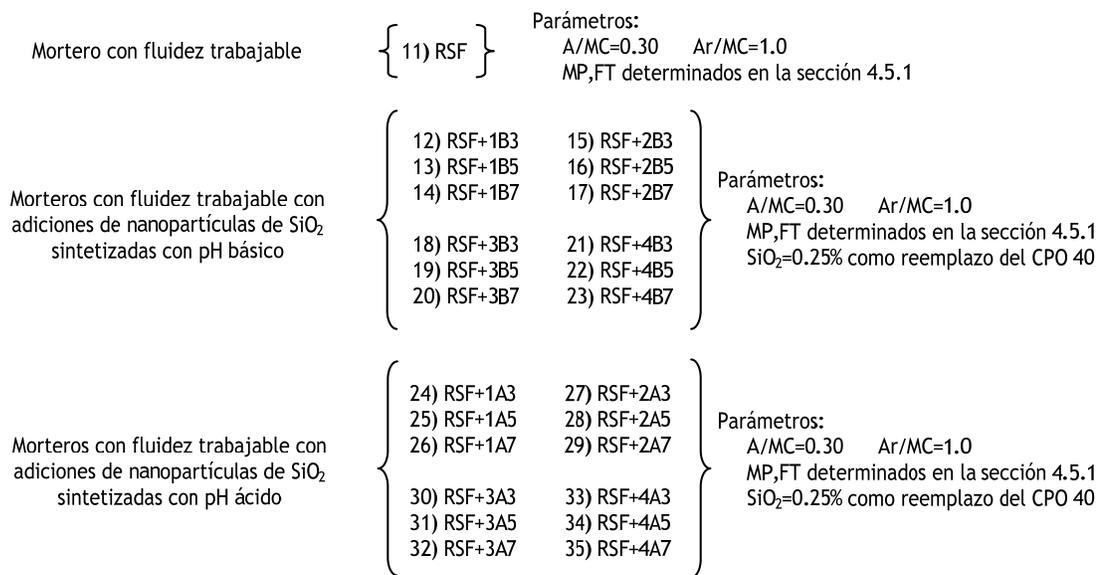


Figura 4.12. Esquema de las mezclas de los morteros con dosificación constante del 0.25 % en peso de nanopartículas de sílice sintetizada.

De los ensayes se seleccionaron dos tipos de nanopartículas de sílice, una sintetizada en medio básico (pH=9) y otra sintetizada en medio ácido (pH=2). Los mayores incrementos en la resistencia a la compresión y flexión de los especímenes con adiciones de nanopartículas de sílice en relación a los especímenes del mortero de referencia RSF en todos los tiempos de curado, fue el principal criterio para la selección de éstas.

4.5.3. Morteros con diferentes dosificaciones de nanopartículas

Con el fin de comparar el desempeño del material sintetizado contra materiales comercialmente disponibles, se fabricaron morteros para evaluar el desempeño del humo de sílice (HS), de las nanopartículas de sílice adquiridas (NS) y de las nanopartículas seleccionadas en la sección 4.5.2, en la resistencia a la compresión, flexión, fluidez y en el peso volumétrico en relación al mortero de referencia RSF. La dosificación de estos materiales fue de 0.10, 0.25, 0.50 ó 1.0% en peso como reemplazo del cemento portland. En la figura 4.13, se presenta de forma esquemática las mezclas realizadas, en la cual para cada una se elaboró al menos una mezcla adicional con el fin de obtener al menos tres especímenes para la determinación de los promedios de los resultados. Adicionalmente, con el promedio del ensaye de tres especímenes se obtuvo la desviación estándar y la diferencia en porcentaje con respecto a la mezcla de referencia RSF. La preparación de los especímenes y el procedimiento de los ensayes se explican en detalle en la sección 4.7.

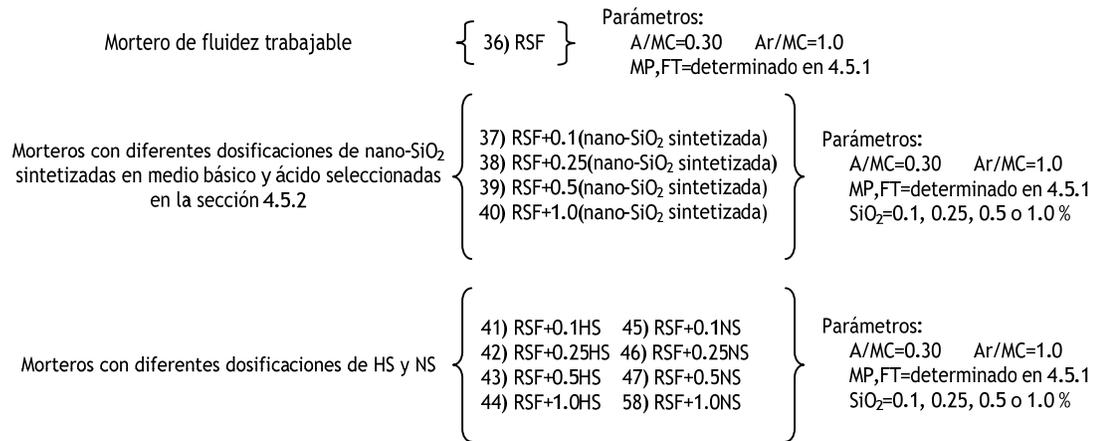


Figura 4.13. Esquema de las mezclas de los morteros con dosificaciones del 0.10, 0.25, 0.5 ó 1.0% en peso del humo de sílice o de las nanopartículas de sílice sintetizada o adquiridas.

4.5.4. Pastas con cemento portland

En estado fresco, el desempeño de las nanopartículas de sílice seleccionadas en la sección 4.5.2 en pastas de cemento portland se determinó mediante pruebas reológicas, monitoreando la evolución del esfuerzo de cedencia y la viscosidad a diferentes tiempos de hidratación. Una vez endurecida la pasta de cemento, el desempeño de éstas se evaluó utilizando las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y calorimetría de barrido diferencial y termogravimetría. Mediante la difracción de rayos X, se monitoreo el proceso de hidratación del cemento analizando cualitativamente las intensidades de los picos de los cristales de portlandita y de los silicatos de calcio (C_3S y C_2S) presentes. Utilizando la calorimetría de barrido diferencial y termogravimetría, se determinó el porcentaje de la portlandita producida en las pastas hidratadas y el consumo de ésta al adicionarse la nanosílice sintetizada en las pastas. Para comprender cualitativa y cuantitativamente la microestructura de las fases de las pastas de cemento endurecidas, fue necesario analizarla mediante la microscopía electrónica de barrido y microanálisis por energía dispersada de rayos X.

Para el análisis de las pastas en estado fresco se prepararon pastas con una relación A/MC de 0.40 y con la dosificación del superplastificante MP y del FT determinada en la sección 4.5.1. Las mediciones reológicas se efectuaron a 15, 30 y 60 min después de haber mezclado todos los ingredientes de la pasta. El humo de sílice y las nanopartículas de sílice sintetizadas fueron dosificadas en porcentajes de 0.0, 0.25, 0.50 y 1.0 % en peso como reemplazo del cemento portland para ser comparadas con la pasta de referencia RSF. La preparación de las muestras y el procedimiento de los ensayos se explican en detalle en la sección 4.7. Por otro lado, se prepararon pastas con una relación A/MC de 0.30 para evaluar el proceso de hidratación en pastas endurecidas a edades de 1, 3, 7, 28 y 90 días. Las partículas de sílice fueron dosificadas en porcentajes de 0.0, 0.25, 0.50, 1.0 y 4.0 % en peso como reemplazo del cemento portland. La

preparación de los polvos y las superficies fracturadas de los especímenes de las pastas de cemento portland endurecidas, así como el procedimiento de los ensayos se explican a detalle en la sección 4.7.

4.6. Procedimiento de mezclado de los materiales

Para la fabricación de las pastas o morteros, se requirió de vaso de precipitado de 1000 mL, en el cual se llevó a cabo la dispersión de las adiciones en el agua de reacción. Primeramente se introdujeron $\frac{2}{3}$ del agua de reacción, luego las adiciones, y posteriormente el FT y el superplastificante MP. Para procurar una distribución homogénea de los materiales en el agua de reacción se utilizó una mezcladora de alta velocidad Silverson L4RT como se muestra en la figura 4.14.a, a una velocidad de 5000 RPM por 4 minutos. El efecto de dicho procedimiento se aprecia mejor en las figuras 4.14.b, c y d. En la figura 4.14.d, se muestra como las adiciones se encuentran dispersadas en el agua de reacción utilizada. Finalmente, el agua de reacción restante se utilizó, una parte para limpiar la mezcladora de alta velocidad y, al vaciar el contenido en la olla de mezclado, el agua restante se utilizó para limpiar el vaso de precipitado. Por otro lado, la mezcla de todos los materiales para pastas y morteros se realizó de acuerdo a lo especificado en la norma ASTM C 305-06 [66]. En el caso del mortero, el remezclado posterior a la medición de la fluidez del mortero se realizó de acuerdo a lo especificado en la norma ASTM C 109-07 [67].

4.7. Preparación de muestras, especímenes y procedimientos de ensaye

4.7.1. Análisis químico

La composición química en forma de óxidos del cemento portland y del HS fue determinada utilizando un espectrofotómetro de rayos X Philips PW 2400. La

preparación de pastillas para la composición química del cemento portland y del HS se efectuó mezclando 0.06 g de ácido esteárico y 0.3 g de natrasol (adhesivo y auxiliar de molienda) con 6.0 g de muestra en un molino de anillos Shater Box 8500-115. Posteriormente, se utilizaron 5.0 g de la mezcla para formar las pastillas bajo una carga de 15 toneladas. Las pastillas fueron colocadas en una porta muestras de acero, y mediante el uso de un software, se seleccionan los posibles elementos químicos presentes en la muestra. Los resultados de la prueba se expresan en porcentaje en peso de óxidos de los elementos presentes en la muestra.

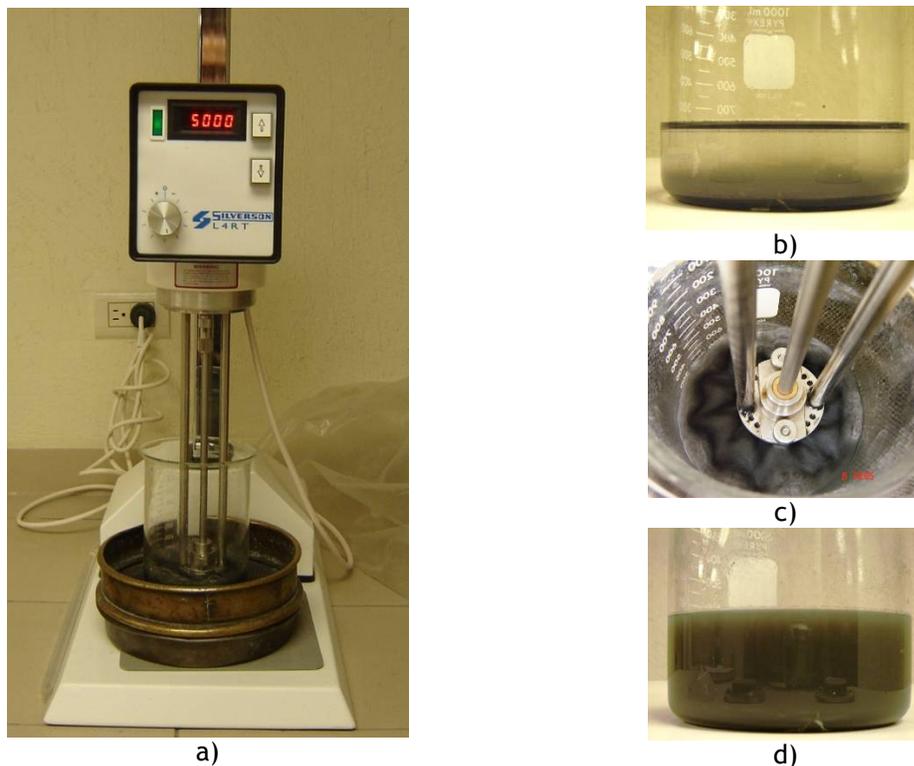


Figura 4.14. Preparación de la solución de los materiales con el agua de reacción; a) mezcladora de alta velocidad y vaso de precipitado; b) adición de los materiales al agua de reacción; c) mezclado de los materiales; d) materiales dispersados en el agua de reacción

4.7.2. Difracción de rayos X en polvos

Esta técnica permitirá monitorear la cristalinidad de cada una de las muestras sintetizadas por el método sol-gel y el proceso de hidratación de las pastas con

adiciones de NS; así como la determinación de las fases presentes en el cemento portland. La cristalinidad de los polvos obtenidos mediante el método sol-gel, la caracterización del cemento portland y su hidratación en presencia de partículas de dióxido de silicio, se realizó mediante el análisis de difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Bruker AXS D8 Advance. La muestra del cemento portland se realizó en un intervalo de 2 theta de 10 a 65 grados y para las pastas hidratadas se realizaron con un intervalo de 2 theta de 10 a 60 grados. Las muestras se realizaron con un tamaño de paso de 1 segundo e incrementos de 0.05 grados empleando detectores Vantec de alta velocidad y de centelleo.

Las pastas hidratadas se pulverizaron en un mortero de ágata, utilizando suficiente acetona para permitir la molienda del material. La acetona remanente en la muestra se removi6 someti6ndolo a las pastas a una temperatura de 40 °C por 10 min, lo anterior utilizando un horno Quincy Lab 21-350. En los espectros de DRX (difractogramas) del cemento portland, se pueden encontrar las fases del clinker y del yeso [74,75]. En el ap6ndice 4.1, se muestra la ubicaci6n de los picos característicos en el ángulo 2 theta para la caracterizaci6n de las fases del cemento portland, así como las fases presentes en la pasta hidratada fabricada a base de cemento portland.

4.7.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Esta técnica analítica nos permite la identificaci6n de los grupos funcionales de una muestra. Los materiales sintetizados por el método sol-gel se pueden analizar al identificar la ubicaci6n de las bandas de absorci6n de los grupos funcionales correspondientes en los espectros obtenidos. Esta informaci6n también permite comprobar la eliminaci6n completa de los solventes utilizados en la síntesis. La identificaci6n de las bandas principales de los xerogeles de sílice y de las moléculas de agua, permiten la determinaci6n de las bandas asociadas con las moléculas del solvente, es decir, las bandas adicionales

corresponderían a la molécula del solvente. En el apéndice A.4.2, se muestra la posición de las bandas principales en el espectro de absorción infrarrojo y su asignación correspondiente para las especies químicas participantes en la formación de xerogeles de sílice [40].

La caracterización de los polvos producidos por el método sol-gel se realizó utilizando en un equipo FTIR Nicolet 380, el cual utiliza la radiación del espectro electromagnético de 4000 a 400 cm^{-1} , para una muestra de aproximadamente 1 mg distribuida uniformemente, para que ésta pueda ser analizada. El equipo cuenta con un dispositivo ATR (Attenuated Total Reflection) que permite la transmisión de las vibraciones de los átomos y la detección de los cambios energéticos.

4.7.4. Análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico

Mediante el análisis termogravimétrico (TG) y análisis térmico diferencial (ATD), se puede detectar los productos de hidratación del cemento portland. En el apéndice A.4.3., se muestran las temperaturas características de las reacciones endotérmicas de las pastas hidratadas, en las cuales se puede detectar los productos de hidratación del cemento portland. Para la investigación, se utilizó un aparato TA-Instruments modelo STDQ-600, bajo una atmósfera de nitrógeno, y con un flujo constante de 100 mL/min. Se colocaron aproximadamente 10 mg de muestra, preparada de manera similar que las muestras para la difracción de rayos X, utilizando un crisol de platino y en otro crisol de platino se colocó una cantidad aproximada 10 mg de alúmina como material de referencia. Los experimentos se llevaron a cabo con un programa de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde una temperatura de 30 $^{\circ}\text{C}$ hasta 1000 $^{\circ}\text{C}$.

4.7.5. Análisis textural (Blaine, método BET)

Para la determinación del área superficial del cemento portland se utilizó el método de permeabilidad al aire “Blaine”. La calibración, la preparación y la cantidad de la muestra y el procedimiento de la prueba, se llevaron a cabo según lo especificado en la norma ASTM C 204-07 [76] utilizando para esto un equipo marca Maruto.

Las pruebas a cada una de las muestras de sílice para el análisis textural por fisisorción o adsorción física de nitrógeno por el método BET (Brunauer-Emmet-Teller), fueron realizadas en un equipo 2000e Quantachrome Instruments. En una celda de cuarzo se colocaron 0.6 g de la muestra y se desgasificó (remoción de humedad en los poros); posteriormente se sometió al vacío en un baño de nitrógeno a 195 °C. Bajo estas condiciones, se introdujeron volúmenes conocidos de gas de nitrógeno en el intervalo de presión relativa ($x=P/P_o$) de 0.025 a 0.3 tomando cinco puntos dentro del rango de la presión relativa. El nitrógeno se condensó sobre la superficie de la muestra formando una monocapa. Utilizando el software NOVA Win, se analizaron las variaciones de la presión relativa contra el volumen del poro, para la realización de la isoterma. Utilizando la ecuación 4.1 se determinó el área superficial de la monocapa de nitrógeno sobre la superficie de la muestra. En el apéndice A.4.4, se describen los factores que producen cambios en el área superficial de los materiales, los métodos para la medición del área superficial de polvos y una breve introducción de los métodos de sorción y del método BET.

$$\frac{v}{v_m} = \frac{ckx}{(1-kx)[1+(c-1)kx]} \quad 4.1 [74]$$

donde: x es la presión relativa (P/P_o), k es un número menor a 1, c es la constante de BET (coeficiente de adsorción), v_m es el volumen del sorbato en un recubrimiento de monocapa, v es el volumen del sorbato adsorbido.

4.7.6. Microscopía electrónica de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (MET) fue utilizado para investigar la estructura interna de la micro y nanoestructura. El MET utilizado para caracterizar la distribución, el tamaño y la dispersión de las nanopartículas de sílice fue un JEOL 2010. Una pequeña cantidad de la muestra a analizar (< 10 mg) fue mezclada con etilenglicol (anhídrido al 99.8 % de los laboratorios Sigma-Aldrich) para dispersar y fijar la muestra sobre el portamuestras. Se utilizaron como portamuestras, mallas de cobre Lacely/Carbon film de las marca Electronic Microscopy Sciences (EMS). El voltaje utilizado en la investigación para cada uno de las muestras observadas fue de 200 kV. La imagen final es tomada en negativos, los cuales son revelados y escaneados para la obtención de la información requerida.

4.7.7. Microscopía electrónica de barrido y microanálisis por energía dispersada de rayos X

Las muestras de las pastas de cemento hidratado (PCH) fueron inmersas en acetona para detener la hidratación, posteriormente fueron extraídas para ser observados en el microscopio electrónico de barrido (MEB) y analizadas en el microanálisis por energía dispersada de rayos X (MEDRX). En el apéndice A.4.5, se describen los diversos productos de la hidratación del cemento portland, así como las micrografías de los mismos. Antes de su análisis las muestras se colocaron en un horno a 40 °C por 10 min. con el objetivos de evaporar la acetona del espécimen. Se recubrieron los especímenes por debajo y por los lados con una pintura de carbón para provocar una superficie conductora en el material. Los especímenes pintados permanecieron en el horno a 40 °C por 10 min. La parte superior del espécimen fue fracturada para que la superficie analizada en el MEB/MEDRX no contuviese algún residuo de la pintura de carbón. Previo al análisis, la superficie a analizar fue recubierta por

deposición de oro para provocar que la superficie a analizar fuera conductora. El espécimen fue fijado en el portamuestra de acero con una cinta adherente de carbón. Los análisis de MEB/MEDRX fueron realizados en un equipo JEOL JSM-6490LV, con condiciones de trabajo de 20 kV como voltaje de aceleración y un tamaño de abertura de 50.

4.7.8. Reología de las pastas de cemento en base a la teoría de suspensiones de las partículas sólidas en un líquido

La reología estudia el comportamiento físico que regula el movimiento de los fluidos, y la reometría se refiere a la medición del comportamiento del fluido [74]. La fluidez típicamente es medida usando el esfuerzo a cortante (τ) y sus parámetros y la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) son calculados mediante mediciones del torque y de la velocidad de fluidez. La viscosidad (η) esta definida como $\eta = \tau / \dot{\gamma}$. En el apéndice A.4.6, se dan más detalles sobre los reómetros de cortante y las geometrías para las mediciones reológicas. En el apéndice 5, se presentan detalles adicionales sobre el comportamiento reológico de las pastas de cemento en base a la teoría de suspensiones de las partículas sólidas en un líquido.

El reómetro es controlado por computadora, la cual utiliza un software de control basado en modelos sobre las geometrías utilizadas para la determinación de la velocidad de corte y el esfuerzo cortante. Las siguientes formulas son validas para platos paralelos lisos o dentados [77]:

$$\text{Velocidad de corte } (s^{-1}) = \frac{R\omega}{D} \quad 4.2$$

$$\text{Esfuerzo cortante } (Pa) = \frac{2T}{\pi R^3} \quad 4.3$$

donde R es el radio del plato paralelo removible, D es la distancia entre el plato movable y el fijo, T es el torque medido por el instrumento y ω es la velocidad angular.

Para la medición de las propiedades reológicas de las pastas de cementante en estudio, se utilizó un reómetro AR 2000 de TA Instruments, el cual es capaz de trabajar con el esfuerzo o la velocidad controlada. El reómetro fue calibrado utilizando un aceite Newtoniano estándar (PTB 1000 A) con una viscosidad nominal de 1 Pa·s a 20 °C (la tolerancia es del 4.0 % de la viscosidad) utilizando una geometría de cono de acero inoxidable (diámetro=60 mm, ángulo=2 °) como lo recomienda el fabricante. Los resultados de la prueba de calibración fueron: viscosidad=1.007 Pa·s, y el esfuerzo de cedencia = 0; siendo aceptables con respecto a la tolerancia.

Para caracterizar la reología de las pastas de cemento, se utilizó platos paralelos de acero inoxidable con superficie lisa, donde el plato paralelo removible tiene un diámetro de 20 mm, el cual fue sugerido por el proveedor del equipo. La distancia entre los platos paralelos (GAP), recomendada por el proveedor, fue de 10 veces el tamaño máximo de las partículas del cemento. Antes de realizar el ensaye, la pasta de cemento fue almacenada en una bolsa hermética después de ser preparada y solamente fue abierta rápidamente para la extracción de la muestra por ensayar en el reómetro. Se realizó un barrido de velocidad de corte continua a los 15, 30 y 60min posteriores a la elaboración de la pasta de cemento. La curva descendente fue utilizada para calcular las propiedades reológicas [72,73,78,79], o sea, el esfuerzo de cedencia y la viscosidad plástica mediante la ecuación de Herschel-Bulkley.

Ecuación de Herschel-Bulkley

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad 4.4$$

El ensaye reológico se realizó en 8 etapas:

- 1) 3½ min. antes de la prueba y en caso de presentar sangrado la pasta de cemento (dentro de la bolsa hermética) fue sacudida y mezclada por 1 min. con el objetivo de homogenizarla;
- 2) 2½ min. antes de la realización de la prueba, se extrajo una muestra de la pasta de cemento a ensayar. La muestra se colocó entre la geometría de los platos paralelos tal como se indica en el inciso “a” de la figura 3. ;
- 3) ½ min. antes de la realización de la prueba se llevo a cabo un ajuste preliminar, con ayuda del software, para que el reómetro establezca la temperatura a 23 °C;
- 4) la muestra de la pasta de cemento fue ensayada por 1 min. a una velocidad de corte de 0.01 a 100 s⁻¹ para causar la fractura estructural de la muestra y establecer las condiciones de uniformidad antes de la prueba [72,73];
- 5) posteriormente, la muestra de la pasta de cemento fue ensayada por 1 min. a una velocidad de corte de 0.01 a 100 s⁻¹ para producir una curva ascendente;
- 6) después, la pasta fue ensayada por 1 min. de 100 a 0.01 s⁻¹ para producir una curva descendente;
- 7) se realizó de forma similar a las etapas 5
- 8) se realizó de forma similar a las etapas 6.

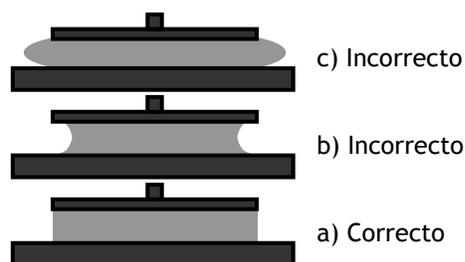


Figura 4.15. Colocación de la muestra entre la geometría de los platos paralelos, donde el volumen de la muestra es: a) adecuada, b) escasa, y c) excesiva.

Los valores de las dos curvas descendentes fueron tabulados en “Excel” para obtener un valor promedio del esfuerzo cortante para las diferentes velocidades de corte. Utilizando la ecuación de Herschel-Bulkley (ecuación 4.4), se graficaron los valores promedios del esfuerzo cortante contra las velocidades de corte para la obtención del esfuerzo de cedencia y la viscosidad de las pastas elaboradas.

4.7.9. Fluidez de los morteros

La fluidez del mortero se determinó de acuerdo a lo especificado en la norma ASTM C 1437-07 [65]. La fluidez del mortero fue determinada del promedio de al menos dos mezclas.

4.7.10. Preparación y almacenamiento de especímenes de morteros y pastas

En las figuras 4.16.a y 4.16.b, se presentan las imágenes del almacenamiento y distribución de los especímenes de los morteros para realizar los ensayos a compresión y flexión. Los especímenes fueron preparados y almacenados en una solución acuosa saturada con cal según lo establecido en las normas ASTM C 109-07 [67], C 348-02 [80] y C 511-06 [81]. Para lograr una completa hidratación de los especímenes se colocó una malla plástica a una altura de 1 cm de la base del recipiente permitiendo la circulación de la solución acuosa (figura 4.16.c).

Utilizando hojas de acetato, se elaboraron cilindros de 10 mm de diámetro y 50 mm de altura con las pastas de cemento portland utilizando un molde para cubos de 50 mm para la elaboración de los cilindros. Los tubos de acetato se colocaron verticalmente en el molde para cubos. Después de la fabricación de la pasta, se llenaron los cilindros con la pasta y ésta fue compactada golpeado

el molde con un mazo de goma (figura 4.17.a). De forma similar al almacenamiento de los especímenes realizados con los morteros, los especímenes de las pastas fueron desmoldados a las $24 \pm 1/2$ horas de permanecer almacenados en el cuarto de curado a 23 ± 3 °C. Se separaron todos los cilindros elaborados (figuras 4.17.b y 4.17.c), y se almacenaron en bolsas perforadas (figura 4.17.d) para ser almacenados en un recipiente como se establece en la norma ASTM C 511-06 [81] (figura 4.17.e). Los especímenes fueron inmersos en agua saturada en cal por diferentes edades a partir de su mezclado: 1, 3, 7, 28 y 90 días. A los días mencionados, se tomó una muestra de los especímenes fabricados y se mantuvieron en acetona hasta el día designado para realizar las determinaciones consideradas en la caracterización microestructural del proceso de hidratación de la pasta.

4.7.11. Resistencia a la compresión y flexión

La fabricación y ensaye de especímenes de 50x50x50mm para determinar la resistencia a la compresión se realizó de acuerdo a lo especificado en la norma ASTM C 109-07 [67]. La fabricación y ensaye de especímenes de 40x40x160mm para determinar resistencia a la flexión del mortero se realizó de acuerdo a lo especificado en la norma ASTM C 348-02 [80]. Los especímenes fabricados en la sección 4.5.1 y 4.5.2 se ensayaron a compresión a 1, 3, 7 y 28 días, y en la sección 4.5.3 los especímenes se ensayaron a 1, 3, 7, 28 y 90 días de su elaboración (figura 4.18). Los especímenes fabricados para las pruebas de flexión, se ensayaron a los 28 días de su elaboración. Todos los especímenes, antes de ser ensayados, se mantuvieron saturados superficialmente secos, utilizando una franela húmeda. La velocidad de aplicación de carga para las pruebas a compresión fue de 1.4 kN/s, y para las pruebas a flexión fue de 0.045 kN/s. La resistencia a compresión y flexión fue determinada por medio del ensaye de al menos tres especímenes.

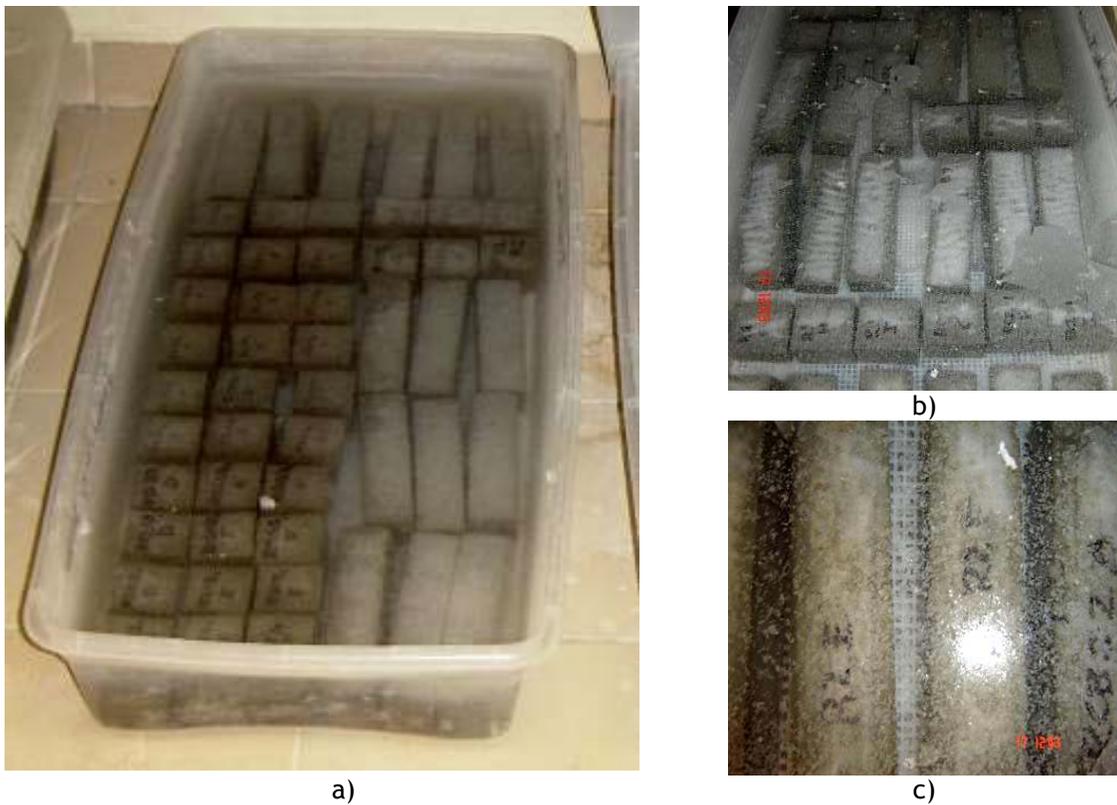


Figura 4.16. Almacenamiento de los especímenes fabricados de los morteros, a) distribución de los especímenes; b) solución acuosa saturada con cal; y c) malla plástica en el fondo del recipiente.

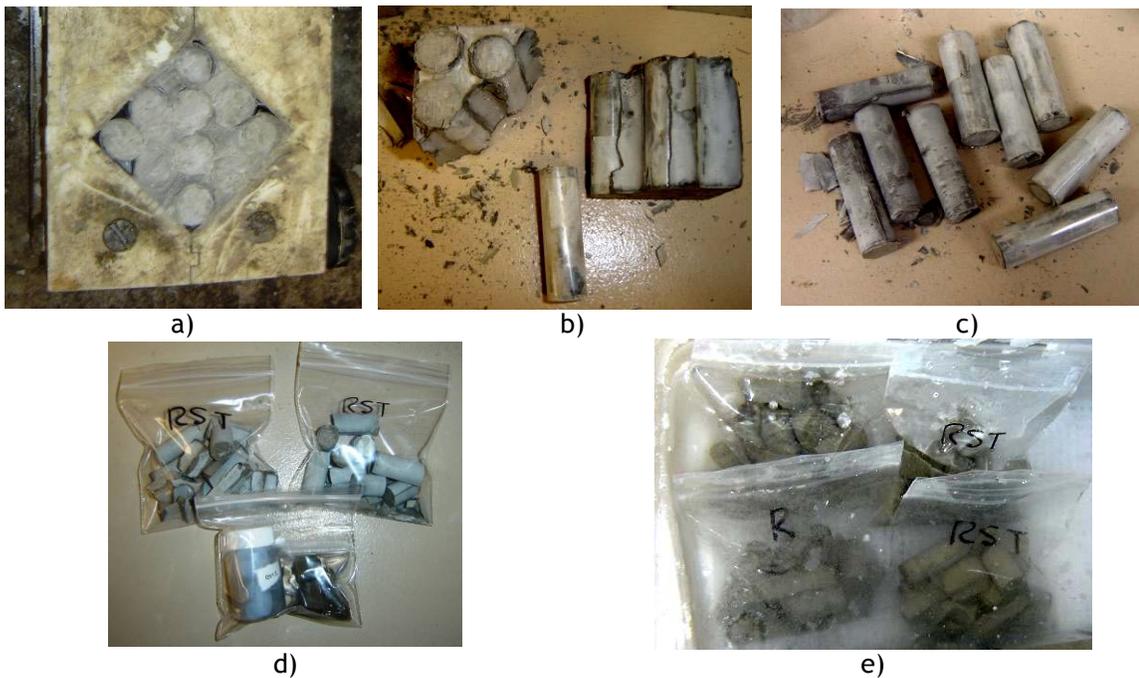


Figura 4.17. Especímenes de las pastas; a) elaboración de los especímenes cilíndricos; b) y c) separación y desmolde; d) almacenamiento en bolsas; e) bolsas perforadas identificables.

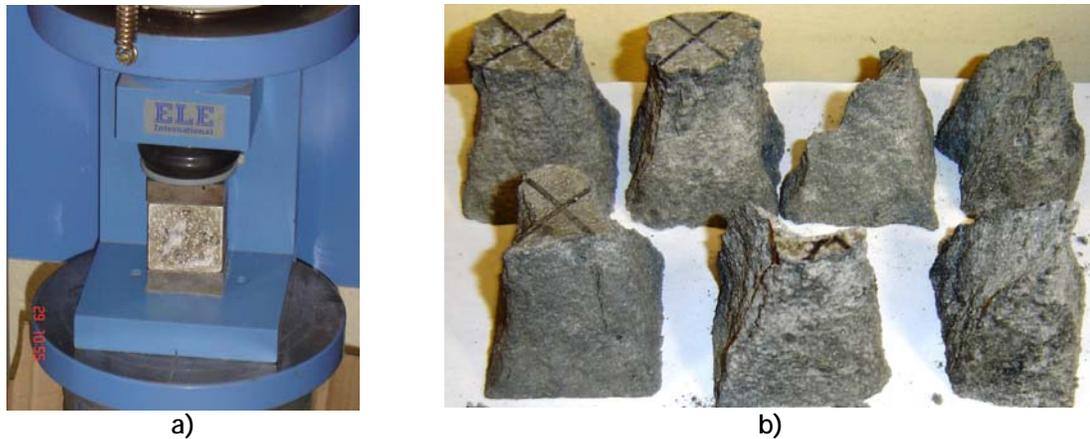


Figura 4.18. Ensaye a compresión de cubos de 50x50x50mm. a) Marco de ensaye, b) especímenes ensayados.

4.7.12. Peso volumétrico

Se calculó el peso volumétrico del mortero determinando el peso del espécimen después de ser desmoldado entre su volumen. La medición de los lados del espécimen, se realizó usando un calibrador con una precisión de 0.05 mm. El peso volumétrico de una mezcla fue determinada por medio de la sumatoria de todos los especímenes elaborados para ensayes a compresión.

4.7.13. Precisión de las mediciones experimentales

Debido a que la dosificación propuesta de las nanopartículas se presentan en un rango de 0 a 4 % (valores relativamente bajos), se propuso reducir la desviación estándar de los valores establecidos por las normas ASTM C 109-07 [67] y C 348-02 [80]. Para los ensayes a compresión y flexión, la desviación estándar fue propuesta de ± 2.0 MPa y ± 0.8 MPa, respectivamente. Para la determinación de la fluidez de los morteros frescos, la desviación estándar fue propuesta de ± 2.0 %. Para la determinación de la desviación estándar para el peso volumétrico del mortero, se propuso un rango de ± 100 kg/cm³. Las pruebas que no cumplieron lo propuesto, fueron descartadas y reemplazadas por resultados obtenidos de mezclas adicionales de morteros hasta alcanzar los valores establecidos previamente.

CAPÍTULO 5



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con lo descrito en el desarrollo experimental, el presente capítulo consta de dos secciones. La primera parte trata sobre los resultados obtenidos durante la etapa preliminar, en la cual se analizaron diferentes parámetros para la síntesis de las nanopartículas de sílice en morteros de cemento portland. La simplificación de los parámetros involucrados en la síntesis de las nanopartículas de sílice en la etapa preliminar, fue necesaria para reducir los ensayos de la investigación. Las conclusiones determinadas en la primera sección, permitieron un análisis más detallado del efecto de las nanopartículas de sílice en las propiedades mecánicas, reológicas y microestructurales de la matriz cementante en la segunda sección.

5.1. Ensayes realizados en la etapa preliminar

Esta parte de la investigación se realizó para proporcionar un panorama general del desempeño de las nanopartículas de sílice en morteros de cemento portland. Los resultados de esta etapa son cruciales para establecer un procedimiento general para la elaboración de las nanopartículas de sílice, así como para establecer los parámetros requeridos para obtener un buen desempeño del material sintetizado con el cemento portland. El desempeño de las nanopartículas de sílice fue analizado en base a ensayos de la fluidez del mortero en estado fresco y a la resistencia de compresión de especímenes de morteros a diferentes tiempos de curado.

5.1.1. Caracterización de las nanopartículas de sílice sintetizadas por el método sol-gel

Los análisis realizados por la técnica de difracción de rayos X (DRX) a algunas de las nanopartículas de SiO_2 producidas en medio ácido y básico según la figura 4.1 y para 3 y 5 h de tiempo de reacción, se muestran en la figura 5.1. En la figura se constata que el material producido por sol-gel, no presenta

alguna evidencia de la formación de cristales, independientemente del medio en que fueron sintetizados, de la concentración de los reactivos y de los tiempos de reacción.

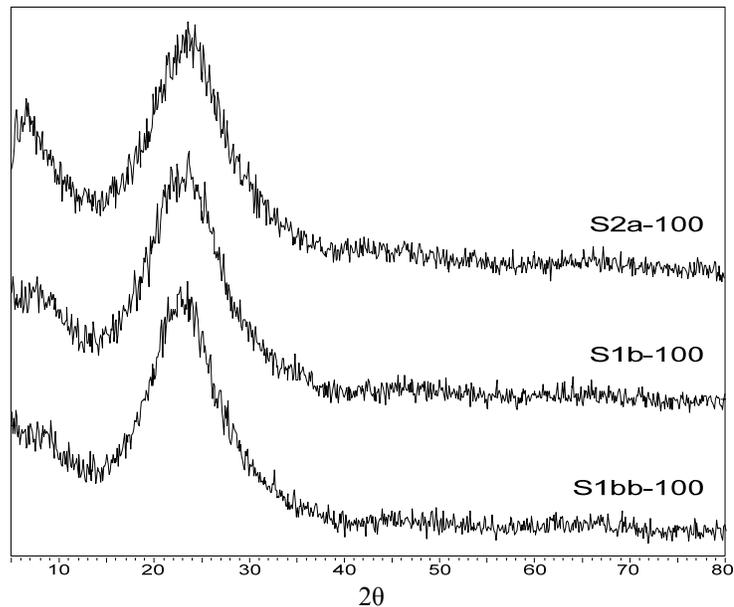


Figura 5.1. Diffractogramas de rayos-X del nano-SiO₂

En la figura 5.2 se muestran las imágenes obtenidas por la técnica de microscopía electrónica de transmisión (MET) de las nanopartículas de sílice (S1a y S1b, respectivamente) en medio ácido y básico. Las nanopartículas de sílice se encuentran más aglomeradas y con tamaños más pequeños cuando se sintetizaron en medio ácido (figura 5.2a). Por otro lado, los tamaños de las nanopartículas de sílice sintetizadas en medio básico (figura 5.2b) se presentan más uniformes y con mejor dispersión que en el medio ácido. Por lo tanto, el medio en que se sintetizan las nanopartículas de sílice desempeña un papel importante para producir materiales con diferentes tamaños y distribución de partículas.

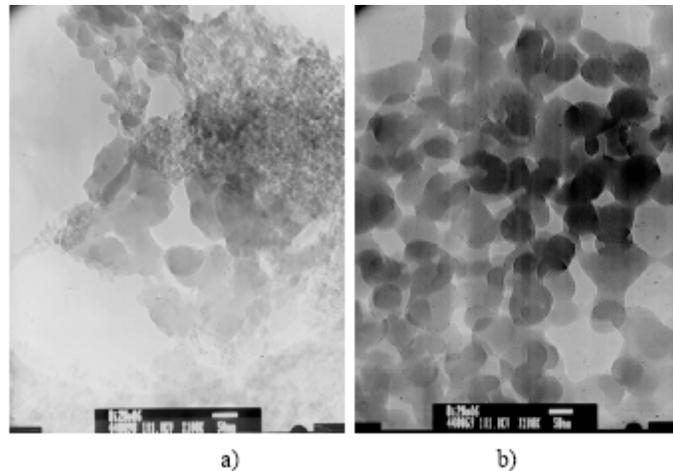


Figura 5.2. Imágenes de las nanopartículas de sílice observadas en el microscopio electrónico de transmisión: a) en un medio ácido (pH=2); b) en un medio básico (pH=9).

Fueron utilizados tratamientos térmicos de hasta 800°C para remover los grupos funcionales de las nanopartículas de sílice sintetizadas mediante el proceso sol-gel. Este tratamiento no desencadena a estructuras cristalinas; sin embargo, afecta el área superficial. El método BET fue utilizado para determinar el área superficial específica y el tamaño de poros de las nanopartículas obtenidas y de las tratadas térmicamente (tabla 5.1). Las nanopartículas presentaron valores de área superficial del orden de 27,000 m²/kg (muestra fresca), y hasta 510,000 m²/kg (para muestras tratadas a 400 °C), y se llegan a reducir hasta 80,000 m²/kg (para muestras tratadas a 800 °C) en las isothermas de absorción de N₂ y analizadas por BET. El tratamiento térmico resultó en una formación de aglomerados muy estables (figura 5.3.a), los cuales no pueden ser alterados por tratamientos ultrasónicos de 15 minutos (figura 5.3.b).

Tabla 5.1. Características de las nanopartículas sintetizadas al variar la composición y el pH

Muestra	Relación por 1 mol de TEOS		Tiempo de reacción, h	Tratamiento térmico, °C	pH de la reacción	BET Área Superficial, m ² /kg
	Etanol	Agua				
S1b-3	23.25	6	3	70	9	-
S1bb-5-100	23.25	6	5	100	9	27,000
S1bb-5-400	23.25	6	5	400	9	510,000
S1bb-5-600	23.25	6	5	600	9	482,000
S1bb-5-800	23.25	6	5	800	9	80,000
S3b-3	10	6	3	70	9	-
S1a-3	23.25	6	3	70	2	-
S2a-3	8	15.5	3	70	2	-
S3a-3	10	6	3	70	2	-

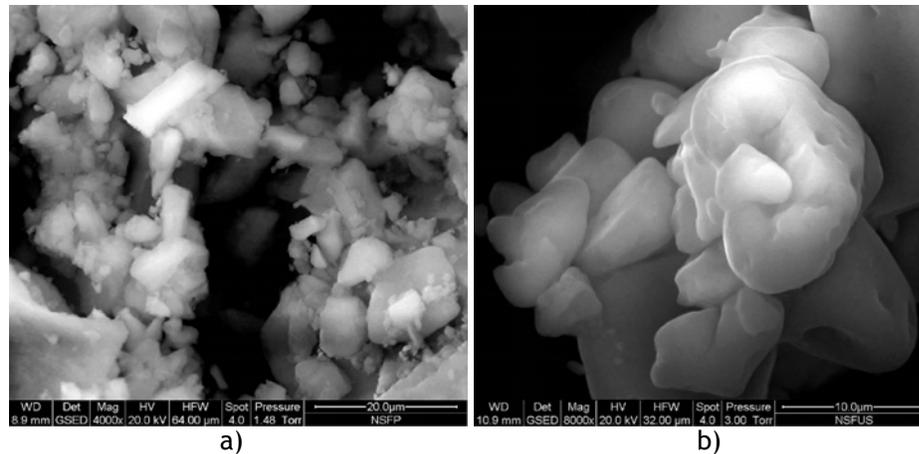


Figura 5.3. Aglomerados de nanopartículas de sílice: a) después de secarse a 70°C y b) después de la ultrasonificación.

5.1.2. Determinación de la relación entre el agua y el material cementante y de la dosificación del superplastificante para la elaboración de los morteros

De acuerdo con lo establecido en la sección 4.1.3 del capítulo 4, se fabricaron mezclas de morteros para determinar la relación A/MC para producir una fluidez del 100%, las proporciones de las mezclas y los resultados se muestran en la tabla 5.2. Como se puede observar la mezcla MT4, con una relación A/MC de 0.295, tiene una fluidez de 102%. Por lo tanto, la relación A/MC utilizada para determinar el efecto de las nanopartículas de sílice (NS) fue de 0.295.

Tabla 5.2. Mezclas de mortero para la determinación de la relación entre el agua y material cementante (A/MC) para obtener un mortero con una fluidez trabajable

Mezclas	Relación		Lecturas				Fluidez, %
	A/MC	Ar/MC	1	2	3	4	
MT1	0.260	1.00	10.5	9.5	10.0	10.0	40
MT2	0.270	1.00	17.0	16.5	16.5	17.0	67
MT3	0.290	1.00	23.0	23.0	23.0	23.0	92
MT4	0.295	1.00	25.0	25.0	26.0	26.0	102
MT5	0.300	1.00	27.5	27.5	28.0	28.0	111

Por otro lado, la dosificación necesaria del superplastificante para obtener un mortero fluido, se determinó de la misma forma que la relación A/MC. Las mezclas realizadas, así como los resultados de la fluidez medida en una superficie horizontal no absorbente se presentan en la tabla 5.3. De esta, se determinó que la mezcla MF4, con una relación A/MC de 0.295 y una dosificación del superplastificante del 0.1% del peso del material cementante, tiene una fluidez de 205%. Por lo tanto, la dosificación del superplastificante utilizada para determinar el efecto de las NS fue de 0.1%.

Tabla 5.3. Mezcla de mortero para la determinación de la dosificación del superplastificante para obtener un mortero fluido

Mezclas	Relación		PAE, %	Lecturas				Fluidez, %
	A/MC	Ar/MC		1	2	3	4	
MF1	0.295	1.00	0.03	28.0	28.0	27.5	27.5	111
MF2	0.295	1.00	0.05	29.5	28.5	28.5	30.0	116
MF3	0.295	1.00	0.07	35.0	35.0	35.0	34.0	139
MF4	0.295	1.00	0.10	30.5	30.5	30.5	30.5	205
MF5	0.295	1.00	0.30	36.8	37.4	37.6	37.0	272
MF6	0.295	1.00	0.50	38.4	39.7	39.4	40.5	295

En resumen, se utilizó una relación A/MC de 0.295 para la elaboración de un mortero con fluidez trabajable (MT, fluidez=100%) fabricada con una relación Ar/MC de 1.0. La dosificación del 0.1% del superplastificante en peso del MC fue seleccionado para fabricar un mortero fluido (MF, fluidez=200%) con una relación Ar/MC de 1.0, y una relación A/MC de 0.295.

5.1.3. Resultados de las propiedades reológicas (fluidez) y de la resistencia a la compresión de los morteros

En la tabla 5.4 se observa que las partículas de nano-SiO₂ que se utilizaron con una dosificación de 0.25% en los morteros, reducen la fluidez del cemento portland (en un ~5%), con excepción de las sintetizadas con una relación molar de H₂O/TEOS < 20, con un incremento en la fluidez de un ~5% en relación a la referencia. Cuando se utiliza un aditivo superplastificante en una proporción de 0.1%, la mayoría de muestras con nano-SiO₂ mostraron una fluidez similar a la

del mortero con aditivo puro (tabla 5.5). Sólo una muestra producida con relación molar TEOS/etanol/H₂O=1/8/15.5 (ph=2) redujo efectivamente la trabajabilidad en un 16%. La adición de HS (el cual fue usado en una proporción de 0.25%) no afectó la fluidez de los morteros con o sin superplastificante (tabla 5.6). Los resultados de los experimentos demostraron que el aditivo GAIA fue el menos efectivo mostrando 24% menos de fluidez comparado al superplastificante más efectivo usado en una mezcla de referencia.

Tabla 5.4. Desempeño de las NS en morteros de fluidez trabajable de cemento portland

Mezclas	SiO ₂		PAE, %	Ar/MC	A/MC	Fluidez, %	Resistencia a la Compresión, MPa				
	Tipo	%					1 día	3 días	7 días	28 días	90 días
MT	-	-	-	1.0	0.295	102	43.4	73.6	91.5	118.0	131.4
MT-S1b	S1b	0.25	-	1.0	0.295	98	48.2	71.9	93.5	107.8	115.4
MT-S1bb	S1bb	0.25	-	1.0	0.295	95	44.4	--	70.1	87.3	86.1
MT-S1a	S1a	0.25	-	1.0	0.295	97	43.7	--	74.5	110.1	114.9
MT-S2a	S2a	0.25	-	1.0	0.295	108	46.4	75.5	86.1	99.2	118.7
MT-S3a	S3a	0.25	-	1.0	0.295	106	48.7	77.8	90.4	101.9	119.3
MT-S3b	S3b	0.25	-	1.0	0.295	107	45.2	73.3	86.4	100.5	116.4

Tabla 5.5. Desempeño de las NS y superplastificante en morteros fluidos de cemento portland

Mezclas	SiO ₂		PAE GAIA, %	Ar/MC	A/MC	Fluidez, %	Resistencia a la Compresión, MPa				
	Tipo	%					1 día	3 días	7 días	28 días	90 días
MF	-	-	0.1	1.0	0.295	205	52.7	87.9	106.1	134.6	135.5
MT-GAIA	-	-	0.1	1.0	0.295	121	46.6	82.9	94.1	112.5	113.4
MF-S1b	S1b	0.25	0.1	1.0	0.295	198	49.1	70.5	90.0	114.6	127.7
MF-S1bb	S1bb	0.25	0.1	1.0	0.295	200	53.3	95.2	117.0	130.3	144.7
MF-S1a	S1a	0.25	0.1	1.0	0.295	202	52.1	89.9	106.4	136.3	142.9
MF-S2a	S2a	0.25	0.1	1.0	0.295	172	51.9	86.1	100.5	114.8	116.5
MF-S3a	S3a	0.25	0.1	1.0	0.295	174	50.7	90.3	96.1	112.4	126.4
MF-S3b	S3b	0.25	0.1	1.0	0.295	202	53.2	97.3	112.9	128.4	144.1

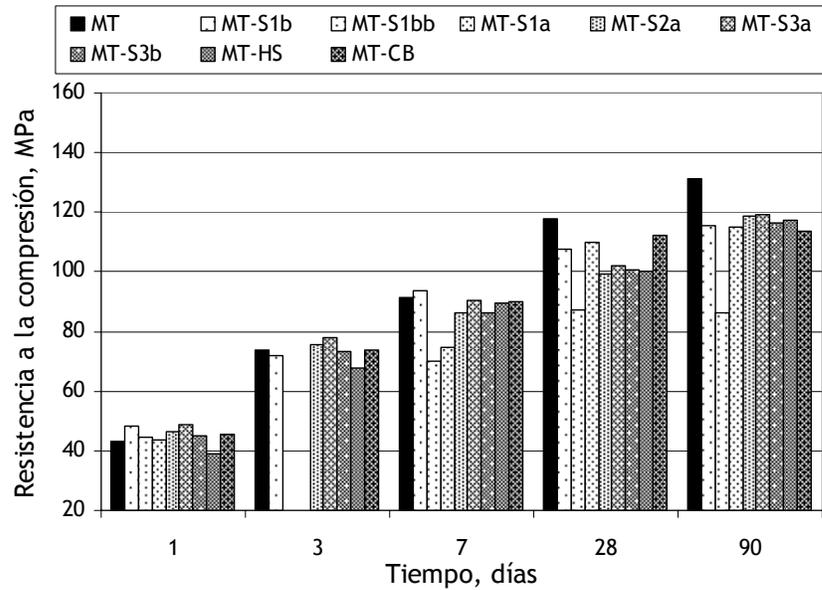
Tabla 5.6. Desempeño de los materiales adquiridos y superplastificante en morteros de cemento portland

Mezclas	SiO ₂		PAE, %	Ar/MC	A/MC	Fluidez, %	Resistencia a la compresión, MPa				
	Tipo	%					1 día	3 días	7 días	28 días	90 días
MT	-	-	-	1.0	0.295	102	43.4	73.6	91.5	118.0	131.4
MF	-	-	0.1	1.0	0.295	205	52.7	87.9	106.1	134.6	135.5
MT-HS	HS	0.25	-	1.0	0.295	105	39.0	67.9	89.4	100.4	117.3
MF-HS	HS	0.25	0.1	1.0	0.295	205	32.5	83.3	94.4	119.3	144.8
MT-CB	CB	0.25	-	1.0	0.295	104	45.7	73.8	90.0	112.2	113.6

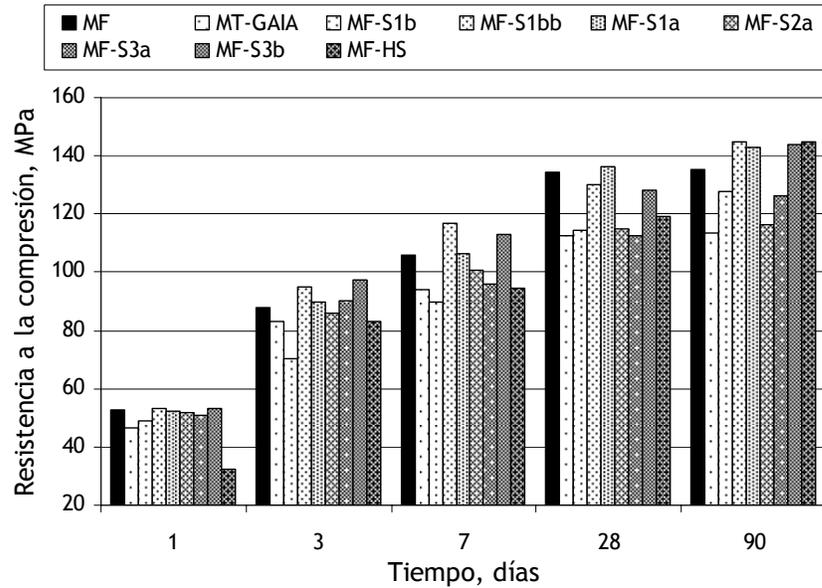
Se observó que todas las nanopartículas de sílice usadas a una dosificación de 0.25% (por peso, usada como adición en los materiales cementantes) mejora la resistencia a 1 día. La resistencia temprana (de 1 a 3 días) fue mejorada hasta en un 6% para la mayoría de las nanopartículas de sílice producida. Por el contrario, la resistencia a los 7 días no fue mejorada y todas las muestras con las nanopartículas de sílice afectaron adversamente la resistencia a los 28 y 90 días como se muestra en la figura 5.4a y en la tabla 5.4. Se determinó que la distribución de las nanopartículas de sílice dentro de la pasta de cemento juega el papel más importante en el desempeño de los morteros. Por lo tanto, la utilización de un superplastificante mejorara de manera adecuada la distribución de las nanopartículas de sílice en la matriz cementante.

Como se apreciar en la figura 5.4b, la resistencia de los morteros con cemento puede ser incrementada significativamente. Con la adición de 0.1% de superplastificante y 0.25% de nanopartículas de sílice (elaborado con una relación de TEOS/ETANOL/H₂O de 1:6:23.75 y con un pH de 9) el incremento en relación al mortero de referencia fue de 30 y 28% a una edad de 3 y 7 días, respectivamente. Sin embargo, sólo el 10% de mejoría fue alcanzado por las mismas muestras de NS a los 28 y 90 días. Si lo anterior se compara con el mortero de referencia MF, el desempeño de estas muestras fue solamente incrementado 8 y 10% a 3 y 7 días de edad, respectivamente (sin presentar alguna mejoría a 28 días de edad, pero con una mejoría de un 7% a 90 días). La resistencia de los morteros con GAIA fue de alrededor de 10-15% mas baja que la del cemento de referencia con superplastificante; y se encontró que no es muy efectivo (tabla 5.5) en relación a la combinación del superplastificante y las nanopartículas de sílice sintetizadas. Por lo tanto, pequeñas cantidades adicionadas de las nanopartículas de sílice, elaboradas en ciertas condiciones, incrementan la resistencia a edades tempranas para sistemas cementantes con superplastificantes. El desempeño de las NS observado en mezclas con cemento demostró depender de la relación molar de los reactantes, del pH de la reacción y del tratamiento térmico. El Cembinder-8 tiene un comportamiento

similar proporcionando una mejora en las resistencias a 1 día de edad. La adición de HS redujo la resistencia de los morteros en todas las etapas de endurecimiento (tabla 5.6). La adición de HS y superplastificante no fue efectiva sino hasta que el mortero tenía 90 días de edad, momento en que estas mezclas mostraron una resistencia considerable de 144.8 MPa.



a)



b)

Figura 5.4. Desempeño de las NS en la resistencia a la compresión de morteros: a) sin superplastificante, b) con superplastificante

5.1.4. Resultados de la fluidez y de la resistencia a la compresión de morteros con nanopartículas tratadas térmicamente y ultrasonificadas

En la tabla 5.7, se muestran los resultados obtenidos de la fluidez y de la resistencia a la compresión de morteros con fluidez trabajable (MT) y fluidos (MF), conteniendo nanopartículas de sílice tratadas térmicamente y mediante la ultrasonificación. Generalmente, el incremento de la temperatura en el tratamiento térmico (investigado con el espécimen S1bb) resulta en una reducción en la resistencia a la compresión en morteros con fluidez trabajable (figura 5.5a). Los productos tratados térmicamente afectaron adversamente la resistencia de los morteros a edades avanzadas de curado. Sin embargo, la aplicación de ultrasonificación mostró ser efectiva para restaurar la actividad de nanopartículas de sílice (figura 5.5b) afectada por el tratamiento térmico. De cualquier forma, el tratamiento ultrasónico fue menos efectivo para los especímenes regulares obtenidos por secado a 70°C (producidos sin tratamiento térmico).

Tabla 5.7. Desempeño de la ultrasonificación y del tratamiento térmico en las NS en las propiedades de los morteros

Mezclas	SiO ₂		PAE, %	Ar/MC	A/MC	Fluidez, %	Resistencia a la Compresión, MPa				
	Tipo	%					1 día	3 días	7 días	28 días	90 días
MT	-	-	0.1	1	0.295	267	58.9	81.7	93.8	113.4	124.3
MT-S1bb+100	S1bb	0.25	-	1	0.295	69	64.9	80.0	87.7	105.2	120.1
MF-S1bb+100	S1bb	0.25	0.1	1	0.295	211	64.8	79.9	91.8	99.9	110.9
MT-S1a+100	S1a	0.25	-	1	0.295	86	41.5	68.1	86.8	104.5	111.1
MF-S1a+100	S1a	0.25	0.1	1	0.295	248	36.6	71.3	93.8	115.9	123.0
MT-S1bb+400	S1bb	0.25	-	1	0.295	99	48.0	72.2	79.9	102.0	118.3
MF-S1bb+400	S1bb	0.25	0.1	1	0.295	215	47.3	70.7	87.6	104.2	109.1
MT-S1bb+600	S1bb	0.25	-	1	0.295	83	58.4	78.7	88.9	107.4	113.5
MF-S1bb+600	S1bb	0.25	0.1	1	0.295	215	69.1	85.2	93.2	103.0	114.9
MT-S1bb+800	S1bb	0.25	-	1	0.295	99	44.1	74.4	85.8	87.9	94.7
MF-S1bb+800	S1bb	0.25	0.1	1	0.295	236	45.2	75.2	87.4	97.2	106.6

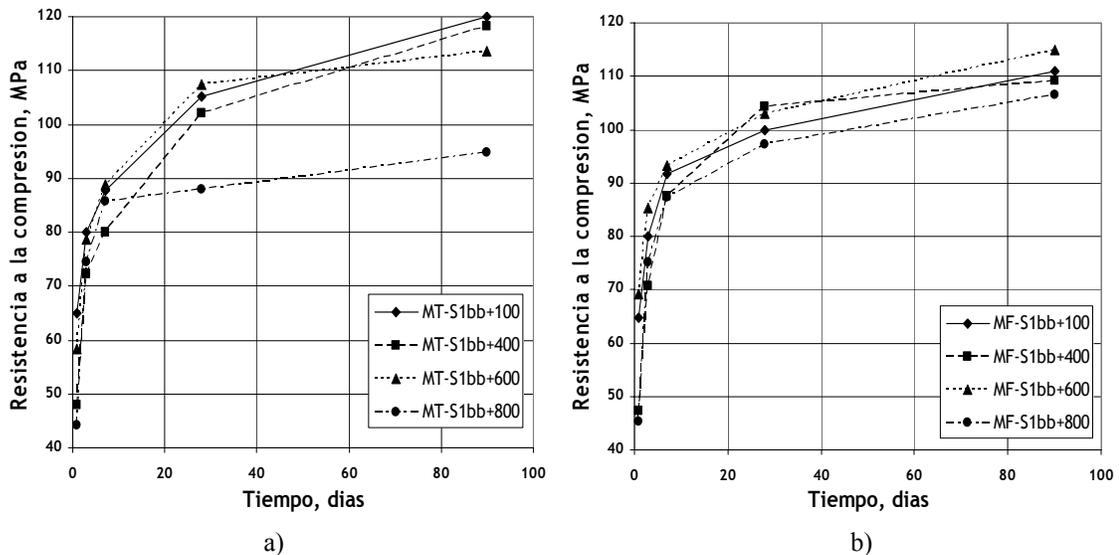


Figura 5.5. Efecto de la ultrasonificación de las nanopartículas de sílice en la resistencia a la compresión de: a) morteros con fluidez trabajable y, b) morteros fluidos.

5.1.5. Discusión general sobre la etapa preliminar

El desempeño de las NS dependió de su morfología y génesis, además del efecto del superfluidificante, así como de tratamientos adicionales como el tratamiento térmico, ultrasonificación, etc. El método sol-gel fue capaz de producir un amplio rango de nanopartículas con diferentes características físicas como: tamaño de partículas, porosidad y condiciones de superficie. Todas las nano-SiO₂ sintetizadas incrementaron la resistencia temprana (1-3 días) de morteros de cemento portland; de cualquier forma, a etapas avanzadas de curado, la resistencia fue afectada desfavorablemente por estos aditivos. La aplicación de superfluidificantes ayudo a dispersar las nanopartículas de sílice aglomeradas mejorando la resistencia de morteros de cemento portland a todas las edades de curado. El tratamiento térmico (400°C y mayor) aplicado a la NS afecto negativamente el desempeño del material en los morteros fabricados. La ultrasonificación resultó efectiva para activar el comportamiento de nano-SiO₂ térmicamente tratada; sin embargo, la resistencia a la compresión no fue superior a la obtenida cuando se utilizó la NS secadas a 70°C.

5.2. Resultados y discusión del desarrollo experimental

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de los materiales y de los ensayos realizados a los especímenes de pastas y morteros de cemento portland. En la primera parte se presentan y discuten los resultados de la caracterización de los materiales adquiridos de diferentes marcas comerciales utilizadas en la investigación, así como la caracterización de las nanopartículas de sílice sintetizada mediante el proceso sol-gel. La segunda parte trata sobre los ensayos realizados a especímenes elaborados con morteros de cemento portland, a los cuales se les determinó la fluidez de la mezcla realizada, el peso volumétrico y la resistencia a la compresión y a la flexión. Por último, en la tercera parte se presentan y discuten los resultados de los ensayos realizados a los especímenes elaborados con pastas de cemento portland para el análisis del proceso de hidratación mediante pruebas reológicas y microestructurales.

5.3. Caracterización de los materiales

5.3.1. Cemento portland

En la tabla 5.8, se muestran los resultados de los análisis químicos y físicos del cemento portland ordinario donado por CEMEX. La tabla está dividida en tres secciones para el análisis. En la primera parte, se presenta la composición química del cemento, en la cual se destaca que los valores del porcentaje del SO_3 y la pérdida de peso por ignición están ligeramente por encima de la especificación en la ASTM C 150-07 [13], pero no así en la NMX-C-414-ONNCCE-2004 [68]. El alto valor de SO_3 puede causar problemas en la pérdida de trabajabilidad del material cementante al utilizar un superplastificante a base de polisulfonatos y puede reducir drásticamente la velocidad de reacción del C_3A [82]. La alta concentración de SO_3 se puede deber a la utilización de combustibles ricos en sulfatos durante la producción del clinker de cemento

portland, y por esta razón, fue utilizado un superplastificante a base de polycarboxilatos. La pérdida por ignición se realizó para determinar la prehidratación, la cantidad de yeso o el contenido de polvo de caliza presente en el cemento portland. Debido a que el cemento portland utilizado en esta investigación fue donado por CEMEX como cemento portland ordinario hay que considerar que frecuentemente este material contiene polvo de caliza adicionado de un 0 a un 5%, ya que así lo permite la norma NMX-C-414-ONNCCE-2004 [68]. Por consiguiente, la adición del polvo de caliza puede ser la causante de que el valor de la pérdida de ignición de 3.2 sea ligeramente superior a lo establecido en la norma ASTM C 150-07 [13].

En la segunda parte de la tabla 5.8 se muestran los compuestos potenciales de las fases del cemento portland determinados por las ecuaciones de Bogue (ecuaciones 2.4 a 2.7 del capítulo 2), así mismo, la cantidad total de álcalis expresada en Na_2O equivalentes, fue determinada por ecuación 2.8 (capítulo 2). Las fases C_3S y C_3A son las más reactivas a edades tempranas y al estar presentes en grandes cantidades en el cemento, reaccionarán rápidamente, promoviendo el incremento de las resistencias a edades tempranas. Lo anterior se confirma con los resultados de la resistencia a la compresión presentados en la tabla 5.8. Por otro lado, se espera que la resistencia a la compresión después de los 28 días, no sea significativa, ya que contiene una baja concentración de la fase C_2S (<15 %), el cual es el responsable de la resistencia a edades tardías.

En la tercera parte de la tabla 5.8, se presentan los requerimientos físicos del cemento, con los cuales se confirman lo señalado en la segunda parte de la tabla. La resistencia a la compresión es alta a las edades tempranas por el alto contenido de las fases C_3S y C_3A ; además, esto mismo se aprecia en los tiempos de fraguado, en donde el tiempo de fraguado final está más próximo al inicial, que a los límites máximos para ambas normas. Adicionalmente, se presenta información sobre la distribución del tamaño de las partículas. El tamaño

máximo será de utilidad para establecer la separación de los platos paralelos (gap), según lo establecido en las etapas de los ensayos reológicos en la sección 4.7.8 del capítulo 4. El tamaño máximo de las partículas del cemento portland es de 88.0µm, y tomando en cuenta lo recomendado por el proveedor (10 veces el tamaño máximo de las partículas del cemento) la separación de los platos paralelos fue de: $10.0 \times 88.0 = 880 \mu\text{m} \sim 1 \text{ mm}$.

Por otro lado, se caracterizó cualitativamente el cemento portland ordinario utilizando la técnica de difracción de rayos X. El difractograma se presenta en la figura 5.6, en el cual se identificó la fase de yeso adicionada al cemento portland para el control del fraguado. La determinación de las fases del cemento sirven como referencia para efectuar los análisis de la hidratación de las pastas de cemento portland.

Tabla 5.8. Caracterización química y física del cemento portland según la norma ASTM y la NMX

Composición Química	Límite		Resultado	Requerimientos Físicos	Límite		Resultado
	ASTM	NMX	CPO 40		ASTM	NMX	CPO 40
SiO ₂ , %	-----	-----	19.5	Área Superficial, m ² /kg	280 min	-----	484
Al ₂ O ₃ , %	-----	-----	5.2	Resistencia a la compresión, MPa			
Fe ₂ O ₃ , %	-----	-----	1.8	1 día	-----	-----	17.6
CaO, %	-----	-----	63.3	3 días	12.0 min	-----	30.6
MgO, %	6.0 max	-----	1.6	7 días	19.0 min	-----	36.6
SO ₃ , %	3.5 max	4.0 max	4.8	28 días	28.0 min	40 max	46
Pérdida x Ignición, %	3.0 max	5.0 max	3.2	Tiempo de Fraguado (Vicat)			
Na ₂ O, %	-----	-----	0.5	Consistencia normal	-----	-----	0.30
K ₂ O, %	-----	-----	0.8	Inicial, minutos	45 min	45 min	106
Compuestos Potenciales	ASTM	NMX	CPO	Final, minutos	375 max	600 max	150
C ₃ S, %	-----	-----	66.9	Distribución de partículas			
C ₂ S, %	-----	-----	5.5	D10, µm	-----	-----	1.78
C ₃ A, %	-----	-----	10.8	D50, µm	-----	-----	12.93
C ₄ AF, %	-----	-----	5.4	D90, µm	-----	-----	42.55
C ₄ AF+2(C ₃ A), %	-----	-----	27.0	Tam. Max. Partículas, µm	-----	-----	< 88.0
Na ₂ O _{equi} , %	0.6 max	-----	1.0	Densidad, g/cm ³	-----	-----	3.077

5.3.2. Aditivos

Se realizaron 3 pruebas para determinar el promedio del porcentaje de sólidos presentes en el superplastificante Megapol MP 40-100 (MP), evaporando el agua

5.3.3. Complementos cementantes

En la tabla 5.10 se muestran las características químicas y físicas del humo de sílice (HS) y de las nanopartículas adquiridas de sílice (NS). Los requerimientos físicos y la composición química del HS, como la densidad (Ds), el área superficial (AS), el tamaño de partícula (TP), el tamaño máximo de las partículas (TMP), el porcentaje del SiO₂ y la pérdida de material por la calcinación a 950 °C del HS se determinaron de acuerdo con la norma ASTM C 1240-05 [15]. La morfología, el tamaño de partícula (TP) y el AS de las NS se determinaron mediante la técnica MET y mediante la adsorción física de nitrógeno por el método BET, además del porcentaje de SiO₂ presente en el material (dato del proveedor). En la figura 5.7 se muestran las imágenes tomadas del HS y del NS mediante el MEB y el MET, respectivamente.

Tabla 5.10. Requerimientos físicos y químicos del HS, según ASTM, y del NS

Material	Ds g/cm ³	AS, m ² /g		TP	SiO ₂ , %		P. x lgn., %		Morfología - Estado
		Limite	Resultado		Limite	Resultado	Limite	Resultado	
HS	2.200	15 min	29.95	20.35 μm	85 min	93.6	6.0 max	2.7	No definida - Aglomerado
NS	-----	-----	112	15 nm	-----	99.5	-----	-----	Redonda - Aglomerado

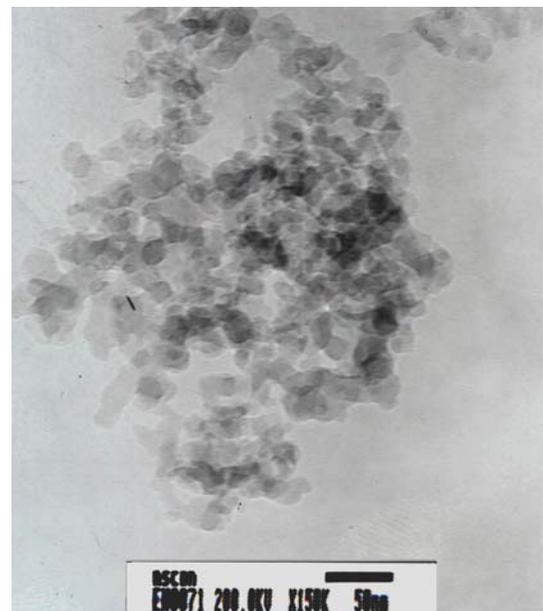
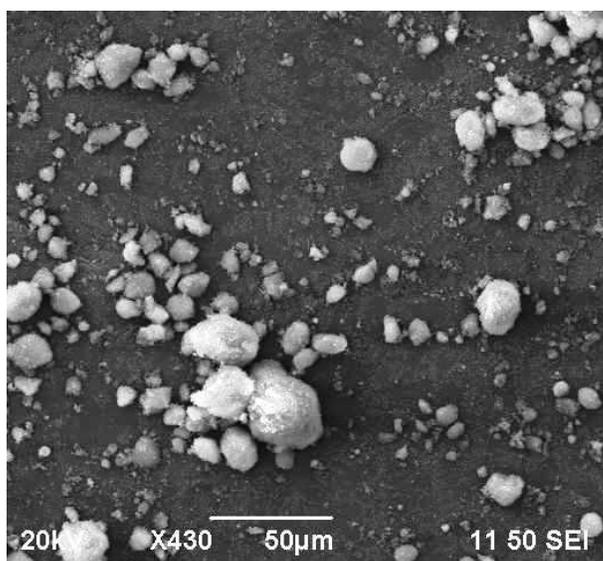


Figura 5.7. Imágenes del MET de las nanopartículas adquiridas del HS y del NS.

5.3.4. Nanosílice sintetizada

De acuerdo con el proceso de síntesis del método sol-gel, durante la etapa de gelación (apéndice 3) las cadenas de polímeros se unen para formar cadenas en 3 dimensiones. En esta etapa, la formación de enlaces no se detiene, provocando que pequeñas unidades poliméricas se agreguen a la cadena principal. Conforme transcurra el tiempo de reacción más unidades poliméricas se agregaran a la cadena principal, incrementando las dimensiones del material. Por lo tanto, los menores tiempos de reacción (3 h) fueron seleccionados para efectuar la caracterización de las nanopartículas sintetizadas, ya que se espera que estos materiales estén conformados de partículas de menor tamaño y que a su vez sean más reactivas en relación a los materiales sintetizados con mayores tiempos de reacción.

La caracterización de las nanopartículas sintetizadas y seleccionada a 3 h de tiempo de reacción fue realizada mediante las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (MET), la espectroscopía de infrarrojo y la determinación del área superficial mediante el método BET. Adicionalmente se determinó el área superficial de las nanopartículas sintetizadas a 5 y 7 h de tiempo de reacción con el fin de establecer una relación entre el área superficial de las nanopartículas y la resistencia a la compresión de los morteros fabricados. Los resultados de la caracterización se utilizaron para analizar y explicar el desempeño de las nanopartículas sintetizadas en las pastas y morteros de cemento portland.

Las figuras 5.8 y 5.9 muestran las imágenes obtenidas por el MET de las partículas de SiO₂ obtenidas mediante el proceso sol-gel en medio básico y ácido respectivamente, a 3 h de tiempo de reacción. Las imágenes fueron obtenidas con 181 y 200 kV en tres diferentes magnificaciones, a 50,000, 100,000 y 200,000. La magnificación de 50,000 se utilizó como imagen de referencia para obtener información global del estado de las muestras. Las

magnificaciones de 100,000 y 200,000 se realizaron para obtener información específica del material. Magnificaciones mayores no se pudieron realizar debido a las características físicas del material. El análisis de las imágenes se muestra en las tablas 5.11 y 5.12, al igual que la información obtenida por la medición del área superficial (método BET).

En general, se muestra que la nanosílice sintetizada en medio ácido se encuentra aglomerada, con áreas superficiales (AS) muy altas (250 a 500 m²/g), tamaños de partículas (TP) muy pequeños (<17 nm) y uniformes, y de morfología irregular. Por otro lado, la nanosílice sintetizada en medio básico tiende a mantener un área superficial entre 120 y 160 m²/g, una amplia variación en los tamaños de las partículas (de 5 a 70 nm) y una morfología redondeada. Las nanopartículas muestran más facilidad a dispersarse al ser sintetizadas en medio básico y sobre todo a bajas concentraciones de agua.

El material sintetizado en un medio ácido, presentan tamaños menores que las sintetizadas en medio básicos, tienen áreas superficiales del orden de 3 a casi 5 veces más que las sintetizadas en medio básico. Al tener una área superficial mayor, es probable que sean más reactivas que las producidas en medio básico y que esta característica se refleje en una mejora de las propiedades mecánicas al ser incluidas en las mezclas con cemento portland. Por otro lado, en el material sintetizado en medio básico, los TP tienden a variar en gran medida con la relación molar de agua/TEOS. Los TP son mayores (20-70 nm) cuando el material fue sintetizado utilizando una baja relación molar de agua/TEOS, y los menores tamaños se obtuvieron cuando ésta relación fue alta (5-20 nm). Aunque el TP sea muy pequeño cuando se presenta una alta relación molar de agua/TEOS, el AS de éstas no es muy grande y tienden a ser similar a las AS del material producido cuando la relación es baja. De las imágenes se observó que las partículas más pequeñas (alta relación molar de agua/TEOS) tienden a presentarse en mayor aglomeración, y las partículas con baja relación molar de agua/TEOS se encuentran muy dispersadas.

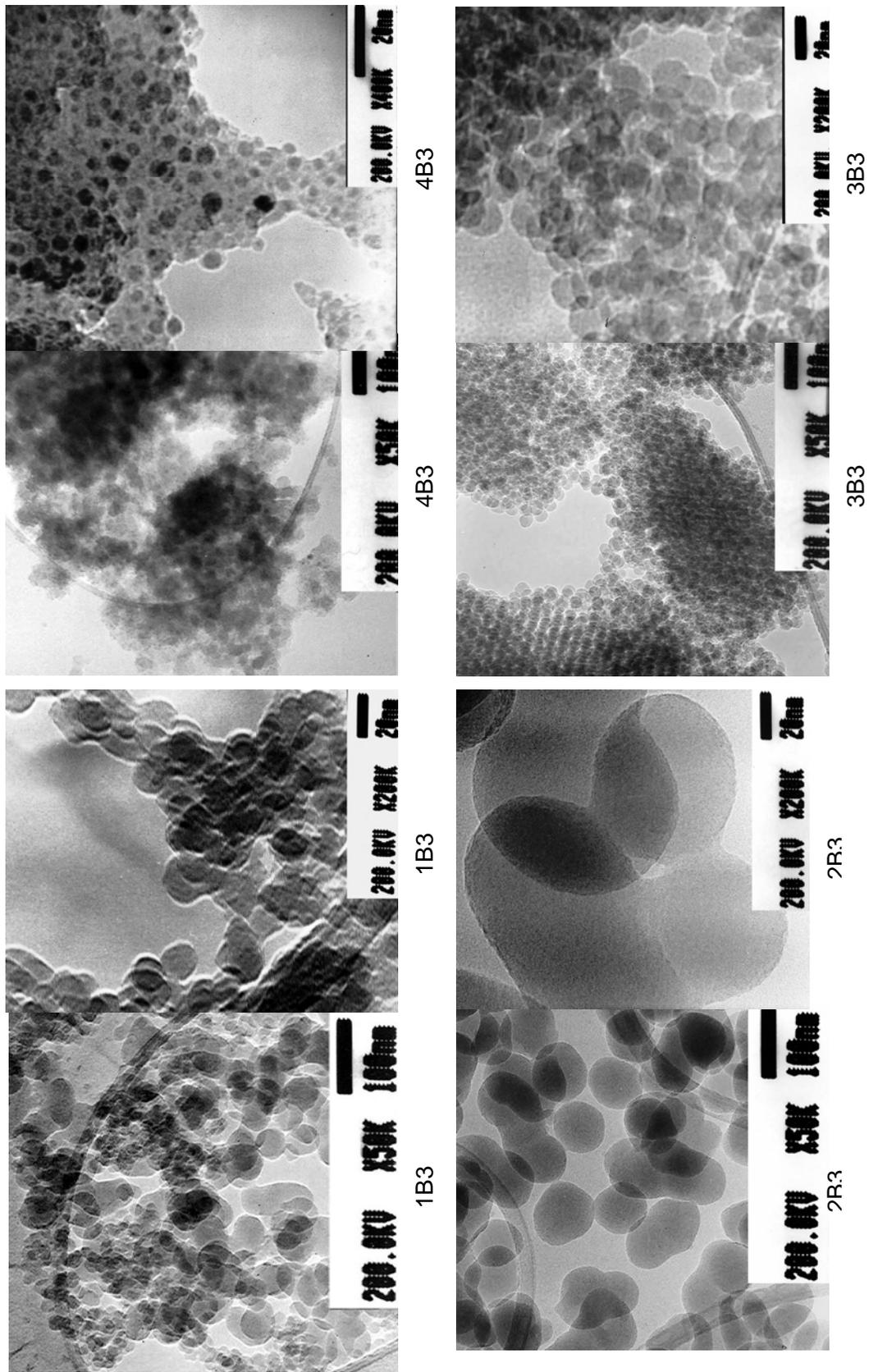


Figura 5.8. Imágenes del MET de las nanopartículas de SiO₂ sintetizadas por el método de sol-gel en medio básico (pH=9) con diferentes relaciones molares a 3 h de tiempo de reacción.

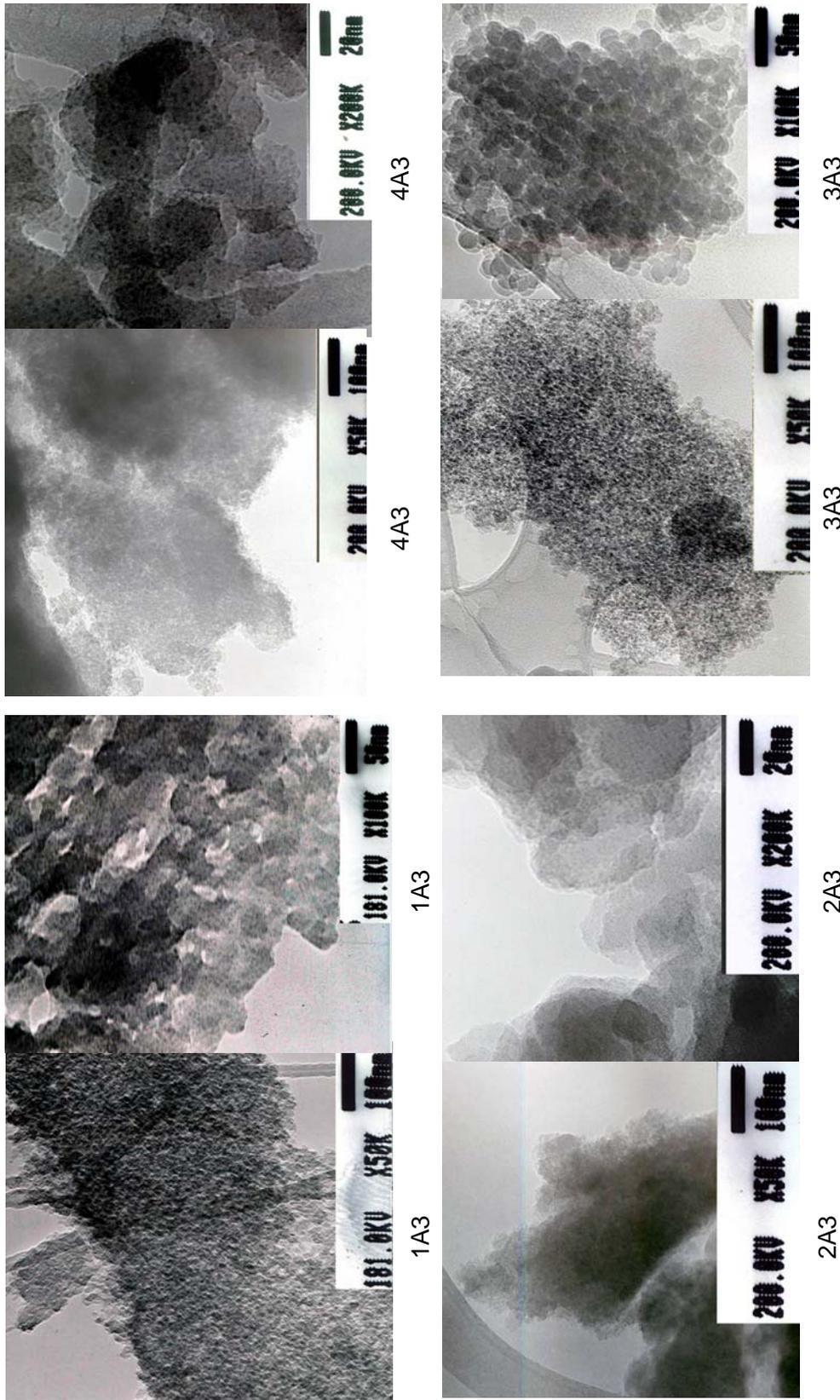


Figura 5.9. Imágenes del MET de las nanopartículas de SiO₂ sintetizadas por el método de sol-gel en medio ácido (pH=2) con diferentes relaciones molares a 3 h de tiempo de reacción.

Tabla 5.11. Características de las nanopartículas sintetizadas en medio básico.

Nanosílice sol-gel	Relación molar TEOS/Agua/Etanol	Tiempo reacción	Área Sup., m ² /g	TP, nm	Morfología	Estado
1B3	1/6/23.25	3 h	116.7	65-15	Redonda	Dispersado
1B5	1/6/23.25	5 h	102.3	-----	-----	-----
1B7	1/6/23.25	7 h	67.0	-----	-----	-----
2B3	1/6/6	3 h	145.0	70-60, 30	Redonda	Dispersado
2B5	1/6/6	5 h	87.4	-----	-----	-----
2B7	1/6/6	7 h	55.6	-----	-----	-----
3B3	1/24/6	3 h	133.0	20-15	Redonda	Arreglo 3D-Aglomerado
3B5	1/24/6	5 h	105.2	-----	-----	-----
3B7	1/24/6	7 h	95.2	-----	-----	-----
4B3	1/24/23.25	3 h	163.2	5	Redonda	Aglomerado
4B5	1/24/23.25	5 h	139.5	-----	-----	-----
4B7	1/24/23.25	7 h	78.4	-----	-----	-----

Tabla 5.12. Características de las nanopartículas sintetizadas en medio ácido.

Nanosílice sol-gel	Relación molar TEOS/Agua/Etanol	Tiempo reacción	Área Sup., m ² /g	TP, nm	Morfología	Estado
1A3	1/6/23.25	3 h	510.1	5	Redonda	Aglomerado
1A5	1/6/23.25	5 h	270.7	-----	-----	-----
1A7	1/6/23.25	7 h	184.2	-----	-----	-----
2A3	1/6/6	3 h	463.5	<10	Redonda	Aglomerado
2A5	1/6/6	5 h	372.1	-----	-----	-----
2A7	1/6/6	7 h	359.5	-----	-----	-----
3A3	1/24/6	3 h	337.1	17, <10	Redonda (17 nm), (<10 nm)	Arreglo 3D-Aglomerado
3A5	1/24/6	5 h	274.3	-----	-----	-----
3A7	1/24/6	7 h	259.2	-----	-----	-----
4A3	1/24/23.25	3 h	382.2	5	Redonda	Aglomerado
4A5	1/24/23.25	5 h	244.1	-----	-----	-----
4A7	1/24/23.25	7 h	225.9	-----	-----	-----

En el material sintetizado en medio ácido, el TP fue afectado por la relación molar de etanol/TEOS. Con una alta relación molar de etanol/TEOS, las partículas tienen tamaños de 5 nm aproximadamente; pero, al reducir la relación éstas tienden a incrementar su tamaño. Las partículas de mayor tamaño se presentan cuando se tiene una baja relación etanol/TEOS y una alta relación agua/TEOS. Para una baja relación molar de etanol/TEOS, se presentan variaciones en los TP; pero, la mayor variación se presenta al aumentar la relación. El material tiende a aglomerarse en menor grado cuando ya sea el etanol o el agua están presentes en grandes cantidades.

El material sintetizado con altas relaciones molares de etanol/TEOS y agua/TEOS, para ambos medios, presentan un tamaño de partícula de 5 nm aproximadamente. Por otro lado, el material sintetizado con altas relaciones molares de agua/TEOS y con una relación molar baja de etanol/TEOS (3B3 y 3A3, figuras 5.8 y 5.9) presentan, en general, una orientación constante de las partículas en tres dimensiones.

Los materiales sintetizados por el método sol-gel se pueden analizar al identificar la ubicación de las bandas de absorción de los grupos funcionales correspondientes en los espectros por infrarrojo. Esta información también permite comprobar la eliminación completa de los solventes utilizados en la síntesis. En las figuras 5.10 y 5.11 se muestran los espectros de infrarrojo de la nanosílice sintetizada a 3 h de tiempo de reacción en medio básico y ácido, respectivamente. La nanosílice sintetizada con relaciones molares similares de agua/TEOS y etanol/TEOS (2B3, 4B3, 2A3 y 4A3) presentaron picos en las frecuencias 1250-1500 y 2830-3000 cm^{-1} , relacionadas con la presencia del solvente en el material (**apéndice 4**), probablemente debido a que éste se encuentra ocluido en el material. El alto grado de aglomeración y el menor tamaño de las partículas en las muestras 4B3, 2A3 y 4A3 pueden ocasionar la oclusión del solvente. Por el otro lado, el material 2B3, el cual se encuentra disperso y con los tamaños de partículas relativamente más grandes respecto a las demás nanopartículas sintetizadas, parece tener una mayor cantidad de solvente, debido posiblemente a un menor porcentaje de empaquetamiento de sólidos [83], para lo cual se requiere prolongar el tiempo de secado, o incrementar la temperatura de secado.

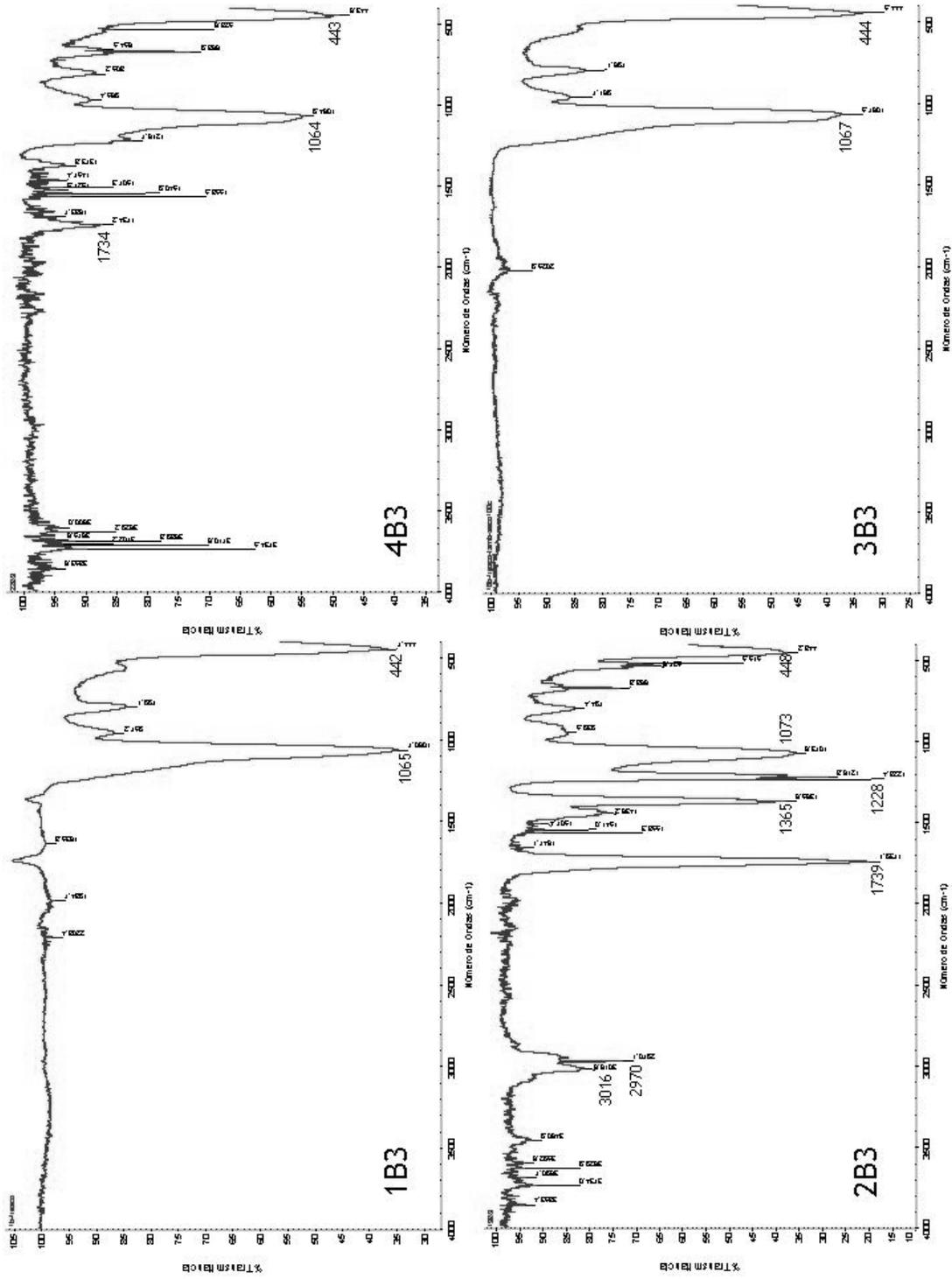


Figura 5.10. Espectros de IR del material sintetizado mediante el proceso sol-gel en medio básico (pH=9) y 3 h de tiempo de reacción.

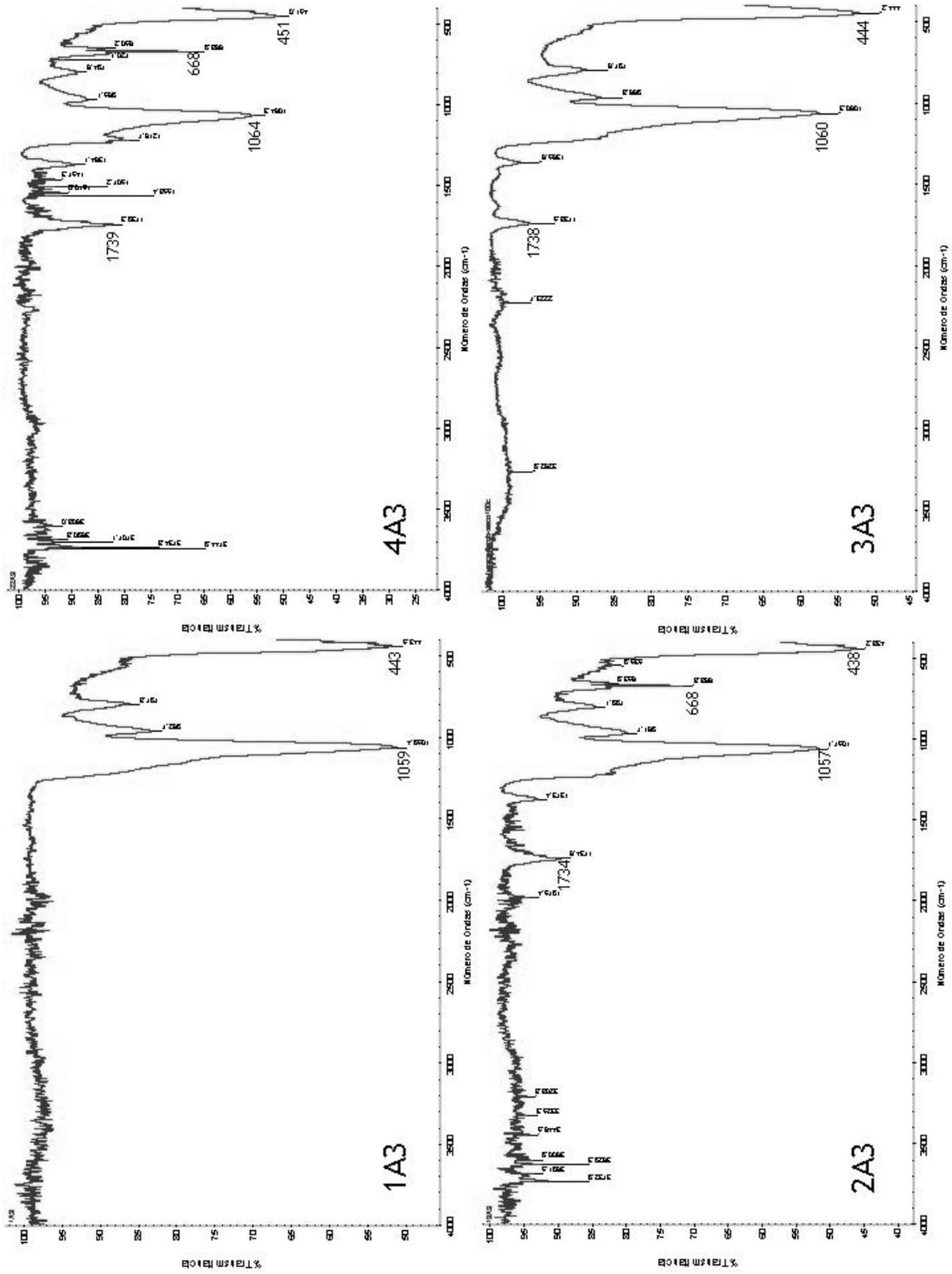


Figura 5.11. Espectros de IR del material sintetizado mediante el proceso sol-gel en medio ácido (pH=2) y a 3 h de tiempo de reacción.

5.4. Morteros con cemento portland

5.4.1. Determinación de la dosificación del superplastificante y del fosfato tributílico para elaborar un mortero con fluidez trabajable

Para obtener un mortero con fluidez trabajable (RSF, fluidez del mortero=110±5%), se utilizó un aditivo superplastificante MP a base de policarboxilatos con una fase sólida de 41 % en la solución. La fase líquida (59 %) del MP es agua, la cual fue considerada como reemplazo del agua de reacción de la mezcla. La determinación de la dosificación del MP para obtener la fluidez de un mortero trabajable, se efectuó dosificando la fase sólida del aditivo en 0.0, 0.02, 0.05, 0.1 y 0.15 % del peso del cemento portland utilizado para los morteros de prueba. En la tabla 5.13 se muestran las dosificaciones utilizadas del superplastificante, el promedio de los resultados, la desviación estándar y la diferencia en porcentaje con respecto a la mezcla de referencia R, de la resistencia a la compresión a 7 y 28 días de curado, la fluidez del mortero fresco y el peso volumétrico de los especímenes después del desmoldeo. Se encontró que el mortero con una dosificación de 0.1 % presenta una fluidez de 115 %, la cual es requerida para desarrollar un mortero con fluidez trabajable.

Tabla 5.13. Propiedades mecánicas de morteros con diferentes dosificaciones de superplastificante

Mezclas	% MP	% FT	Resistencia a la Compresión, MPa				Flexión, MPa 28 días	Fluidez, %	Peso Vol., kg/m ³
			1 día	3 días	7 días	28 días			
R	0.00	----	-----	-----	76.5 ± 0.67 100.0%	89.5 ± 1.77 100.0%	-----	67 ± 1.71 100.0%	2231 ± 5.22 100.0%
R+0.02MP	0.02	----	-----	-----	76.4 ± 0.28 99.8%	83.3 ± 1.37 93.1%	-----	80 ± 1.41 119.0%	2230 ± 5.23 100.0%
R+0.05MP	0.05	----	-----	-----	76.2 ± 1.17 99.6%	86.8 ± 1.42 97.0%	-----	94 ± 0.82 139.8%	2219 ± 6.31 99.4%
R+0.10MP	0.10	----	-----	-----	76.1 ± 1.75 99.5%	90.8 ± 0.99 101.5%	-----	115 ± 0.82 171.0%	2209 ± 4.73 99.0%
R+0.15MP	0.15	----	-----	-----	78.8 ± 1.52 103.0%	90.6 ± 0.15 101.2%	-----	137 ± 0.96 204.1%	2195 ± 6.89 98.4%

Un superplastificante dispersa las partículas del cemento portland cuando la mezcla se encuentra en estado fresco, obteniéndose una mejor hidratación del cemento e incrementando la resistencia del mortero o del concreto [70]. De la tabla 5.13, se aprecia un incremento en la fluidez de la mezcla; pero el incremento de la resistencia no es significativo. Esto se debe a que el policarboxilato tiende a introducir aire en la mezcla, el cual provoca una disminución de la resistencia a la compresión. Lo anterior se deduce por la reducción del peso volumétrico de los especímenes al incrementarse la dosificación del dispersante. Para la remoción del aire incluido por el policarboxilato, se fabricaron morteros incluyendo en la mezcla el fosfato tributílico con diferentes dosificaciones (15, 30, 45, 60 y 75) en porcentaje del peso de los sólidos del policarboxilato.

En la tabla 5.14, se muestra el comportamiento de morteros conteniendo diferentes dosificaciones de fosfato tributílico. De ésta, se puede apreciar que el peso volumétrico aumenta cuando el fosfato tributílico fue incluido en el mortero. El incremento en la dosificaciones del fosfato tributílico aumentó la fluidez del mortero hasta un máximo de 111% cuando se dosificó en un 45% del peso de los sólidos del superplastificante MP. La resistencia a la flexión tiene sus valores máximos (23.0-23.1 MPa) con una dosificación del fosfato tributílico del 30 al 45%. La resistencia a la compresión muestra valores máximos a 1 y 3 días de curado con una dosificación del fosfato tributílico del 45%; a 7 días de curado los máximos se presentan con una dosificación del fosfato tributílico del 45 y 60%; y a 28 días de curado, la resistencia a la compresión aumenta con el incremento en la dosificación del fosfato tributílico. De estos valores, se determinó que cualquier incremento en la dosificación del fosfato tributílico por encima del 45% del peso de los sólidos del superplastificante MP “no mejoran” significativamente el desempeño del mortero. Por lo tanto, para la elaboración de morteros con una fluidez trabajable, a la cual se le denominó como **RSF**, se propuso una dosificación del superplastificante del 0.1% del peso

del cemento portland y una dosificación del fosfato tributílico 45% del peso de los sólidos del superplastificante.

Tabla 5.14. Propiedades mecánicas de morteros con diferentes dosificaciones de fosfato tributílico, manteniendo una dosificación constante del superplastificante

Mezclas	% MP	% FT	Resistencia a la Compresión, MPa				Flexión, MPa 28 días	Fluidez, %	Peso Vol., kg/m ³
			1 día	3 días	7 días	28 días			
R	0.0	0.0	53.3 ± 1.53 100.0%	65.8 ± 1.10 100.0%	74.7 ± 0.70 100.0%	86.1 ± 1.71 100.0%	19.0 ± 0.79 100.0%	74 ± 1.96 100.0%	2235 ± 8.05 100.0%
R+MP	0.1	0.0	52.6 ± 0.36 98.7%	64.0 ± 0.25 97.2%	70.1 ± 0.26 93.8%	86.1 ± 1.71 100.0%	19.7 ± 0.20 103.7%	106 ± 1.41 143.5%	2184 ± 8.23 97.7%
RMP+FT15	0.1	15.0	54.6 ± 0.50 102.4%	65.4 ± 1.00 99.4%	75.1 ± 0.17 100.6%	90.9 ± 0.56 105.6%	22.3 ± 0.16 117.2%	106 ± 1.77 143.0%	2225 ± 8.30 99.5%
RMP+FT30	0.1	30.0	57.2 ± 0.15 107.3%	67.9 ± 0.47 103.1%	75.1 ± 1.09 100.6%	91.0 ± 1.26 105.7%	23.1 ± 0.20 121.3%	108 ± 1.13 145.9%	2230 ± 5.39 99.8%
RMP+FT45	0.1	45.0	57.5 ± 0.33 107.9%	72.6 ± 0.78 110.3%	76.5 ± 0.37 102.4%	92.1 ± 1.25 107.0%	23.0 ± 0.65 120.6%	111 ± 0.92 149.2%	2233 ± 8.24 99.9%
RMP+FT60	0.1	60.0	56.3 ± 0.84 105.6%	71.0 ± 0.34 107.9%	76.7 ± 0.13 102.7%	93.1 ± 0.59 108.2%	21.3 ± 0.79 111.8%	107 ± 1.77 143.7%	2234 ± 4.63 100.0%
RMP+FT75	0.1	75.0	55.6 ± 0.28 104.2%	70.0 ± 1.53 106.4%	76.2 ± 0.06 102.0%	93.8 ± 1.30 109.1%	20.6 ± 0.74 108.1%	109 ± 1.41 146.5%	2231 ± 8.94 99.9%

5.4.2. Morteros con fluidez trabajable con dosificación constante de nanopartículas

5.4.2.1. Morteros con nanopartículas sintetizadas en medio básico

De acuerdo con lo descrito en la sección 4.5.2 del capítulo 4, la selección de la nanopartículas de sílice sintetizada en medio básico (pH=9) y otra sintetizada en medio ácido (pH=2), se basó en los mayores incrementos en la resistencia a la compresión y flexión de los especímenes con adiciones de nanopartículas de sílice en relación a los especímenes del mortero de referencia RSF. Los resultados obtenidos de los ensayos a los morteros fabricados se muestran en el **apéndice 6**.

En la figura 5.12 y 5.13 se muestra la resistencia a la compresión a varios días de curado de morteros con dosificaciones de 0.25% de nanopartículas de sílice

sintetizadas en medio básico (pH=9). En la figura 5.12 se observó que la resistencia a la compresión de los morteros con nanopartículas de sílice es superior a la del mortero de referencia RSF a 1 y 3 días de curado. A un día de curado, la resistencia a la compresión de los morteros es en general 5 MPa superior a la referencia, con excepción de los morteros fabricados con las nanopartículas 1B5 y 1B7 con una mayor resistencia a la compresión de 2 MPa en relación a la referencia. El tiempo de reacción durante la síntesis de las nanopartículas de sílice parece ser clave en el desempeño de los morteros fabricados a un día de curado. Se observó que las nanopartículas sintetizadas con un tiempo de reacción de 3 h provocaron mayores incrementos en la resistencia a la compresión que los materiales sintetizados a 5 y 7 h de tiempo de reacción, en especial las nanopartículas 1B3 y 4B3 con resistencia a la compresión de aproximadamente 9 MPa superior a la del mortero de referencia. De acuerdo con lo descrito al comienzo de la sección 5.3.4 y en el **apéndice 3**, las nanopartículas sintetizadas a 3 h de tiempo de reacción son más reactivas en presencia del cemento portland debido a que tienen menores tamaños de partículas que las producidas a 5 y 7 h de tiempo de reacción.

A tres días de curado, el comportamiento de las nanopartículas de sílice no se puede generalizar, ya que algunas nanopartículas sintetizadas no provocaron incrementos significativos en la resistencia a la compresión en relación a la referencia. El mortero elaborado con las nanopartículas de sílice 4B3, el cual incrementó significativamente la resistencia a la compresión a un día de curado, se redujo drásticamente a los tres días del curado. Por otro lado, las nanopartículas sintetizadas con la relación molar de TEOS/Agua/Etanol de 1/6/6 tuvieron el mejor desempeño a tres días de curado, con un incremento superior de 5 MPa en relación a la referencia.

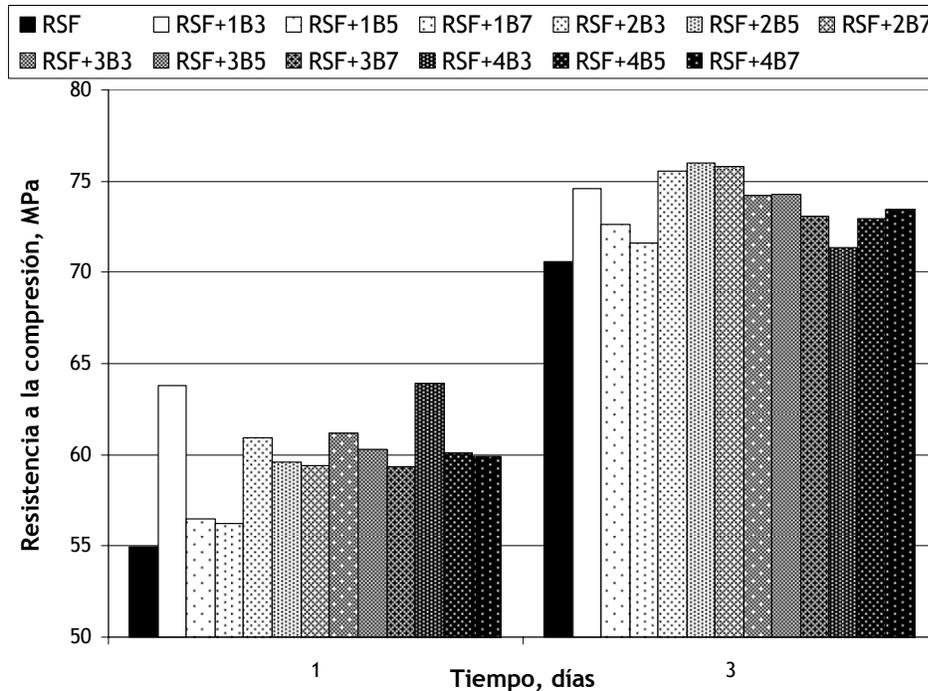


Figura 5.12. Resistencia a la compresión a 1 y 3 días de curado de morteros con nanopartículas de sílice sintetizadas en medio básico.

En la figura 5.13 se observó que el incremento en la resistencia a la compresión de los morteros con nanopartículas de sílice se reduce y, para algunos morteros, es casi similar al mortero de referencia RSF a 7 días de curado. El mortero realizado con las nanopartículas 2B7 presentó el mayor incremento a la resistencia a la compresión, con un aumento de 5 MPa sobre la referencia RSF. Por otro lado, a 28 días de curado se observó que la resistencia a la compresión de los morteros fabricados con las nanopartículas sintetizadas 1B3, 1B5, 1B7 Y 4B7 fue inferior a la del mortero de referencia. Además, se observó que las nanopartículas tienden a presentar mayores aumentos en la resistencia a la compresión a 28 días cuando en la síntesis de las nanopartículas se incrementó el tiempo de reacción, con excepción del material sintetizado con la relación molar de TEOS/Agua/Etanol de 1/24/6. Los morteros elaborados con la relación molar de TEOS/Agua/Etanol de 1/24/6 presentaron los mayores incrementos (de 3 a 4 MPa) en la resistencia a la compresión en relación a la referencia.

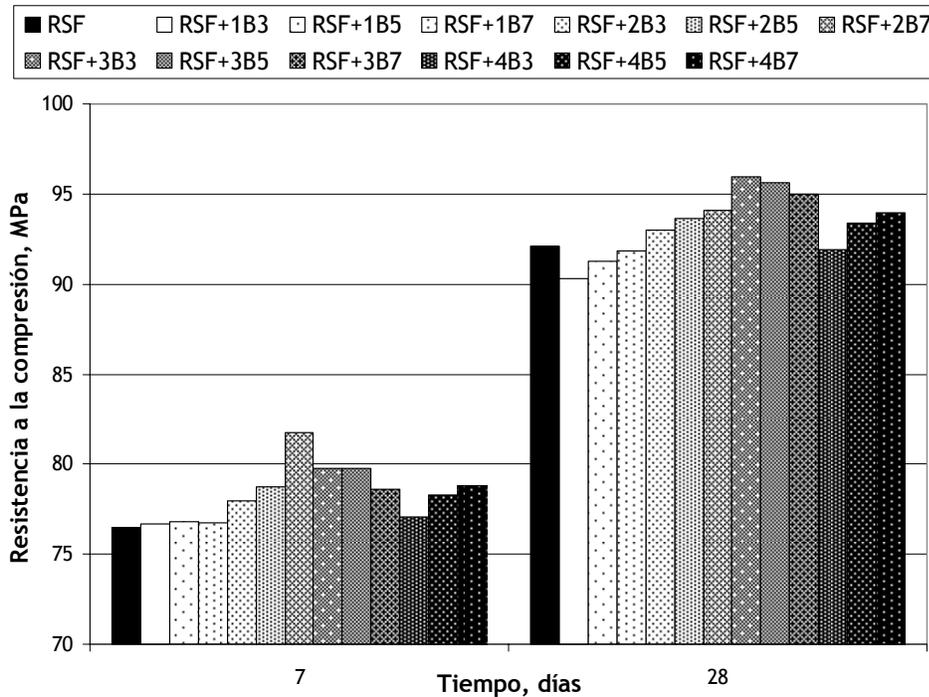


Figura 5.13. Resistencia a la compresión a 7 y 28 días de curado de morteros con nanopartículas de sílice sintetizadas en medio básico.

En general, la fluidez se ve disminuida debido a las diferencias de áreas superficiales de las nanopartículas de SiO_2 reaccionando en un sistema complejo con el cemento portland. Por otro lado, como las nanopartículas de sílice sintetizadas en medio básico mostraron incrementos significativos en la resistencia a la compresión en relación al mortero de referencia a 1 y 3 días de curado, se considero que la edad critica para determinar el buen desempeño de las nanopartículas fuera 28 días, debido a que a esta edad algunas nanopartículas no presentan incrementos significativos. Por presentar el mayor incremento en la resistencia a la compresión a los 28 días de curado en relación al mortero de referencia, las nanopartículas “3B3” fue seleccionada para ser dosificada con diferentes porcentajes en la fabricación de morteros y pastas de cemento portland, de acuerdo con la sección 4.5.2.

5.4.2.2. Morteros con nanopartículas sintetizadas en medio ácido

De acuerdo con lo descrito en la sección 4.5.2 del capítulo 4, la selección de la nanopartículas de sílice sintetizada en medio ácido ($\text{pH}=2$), se basó en los mayores incrementos en la resistencia a la compresión y flexión de los especímenes con adiciones de nanopartículas de sílice en relación a los especímenes del mortero de referencia RSF. Los resultados obtenidos de los ensayos a los morteros fabricados se muestran en el **apéndice 6**.

En la figura 5.14 y 5.15 se muestra la resistencia a la compresión a varios días de curado de morteros con dosificaciones de 0.25% de nanopartículas de sílice sintetizadas en medio ácido ($\text{pH}=2$). A un día de curado, la resistencia a la compresión de los morteros es en general de 3 a 7 MPa superior a la referencia, con excepción de los morteros fabricados con las nanopartículas 1A5 y 1A7 cuyos incrementos en la resistencia a la compresión no fueron significativos en relación a la referencia RSF. El tiempo de reacción durante la síntesis de las nanopartículas de sílice parece ser clave en el desempeño de los morteros fabricados a un día de curado. Se observó que las nanopartículas sintetizadas con un tiempo de reacción de 3 h provocaron mayores incrementos en la resistencia a la compresión que los materiales sintetizados a 5 y 7 h de tiempo de reacción, en especial las nanopartículas 1A3 con una resistencia a la compresión de aproximadamente 7 MPa superior a la del mortero de referencia. De acuerdo con lo descrito al comienzo de la sección 5.3.4 y en el **apéndice 3**, las nanopartículas sintetizadas a 3 h de tiempo de reacción son más reactivas en presencia del cemento portland debido a que tienen menores tamaños de partículas que las producidas a 5 y 7 h de tiempo de reacción. Cabe aclarar que este comportamiento se presentó de forma similar en los morteros fabricados con nanopartículas sintetizadas en medio básico.

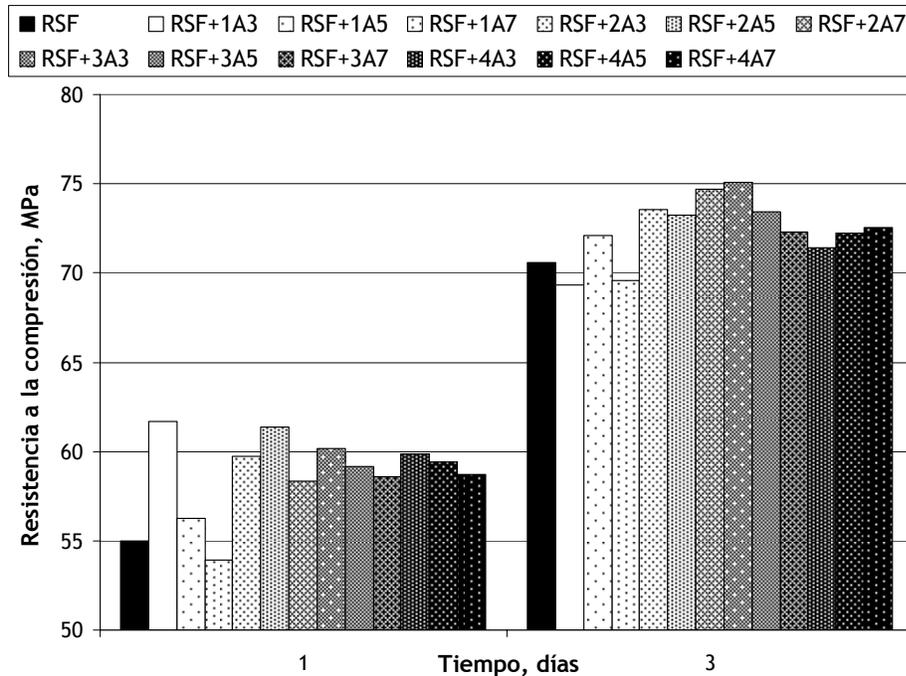


Figura 5.14. Resistencia a la compresión a 1 y 3 días de curado de morteros con nanopartículas de sílice sintetizadas en medio ácido.

A tres días de curado, el comportamiento de las nanopartículas de sílice no se puede generalizar, ya que las nanopartículas sintetizadas 1A3 y 1A7 redujeron la resistencia a la compresión en relación a la referencia. El mortero elaborado con las nanopartículas de sílice 1A3, el cual incremento significativa la resistencia a la compresión a un día de curado, se redujo drásticamente a los tres días del curado. Por otro lado, las nanopartículas sintetizadas 2A7 y 3A3 tuvieron el mejor desempeño a tres días de curado, con un incremento del aproximadamente 5 MPa en relación a la referencia. A 7 días de curado, la diferencia entre la resistencia a la compresión de los morteros con nanopartículas sintetizadas y la del mortero de referencia se reduce notablemente. El mortero realizado con las nanopartículas 2A7 y 3A3 presentaron los mayores incrementos a la resistencia a la compresión, con incrementos de 5 y 4 MPa sobre la referencia RSF, respectivamente. Por otro lado, a 7 y 28 días de curado se observó que la resistencia a la compresión de los morteros fabricados con las nanopartículas sintetizadas 1A3 y 1A7 fue inferior a la del mortero de referencia. A 28 días de curado, los morteros

elaborados con las nanopartículas sintetizadas 1A5 y 3A3 presentaron los mayores incrementos (de 4 MPa) en la resistencia a la compresión en relación a la referencia.

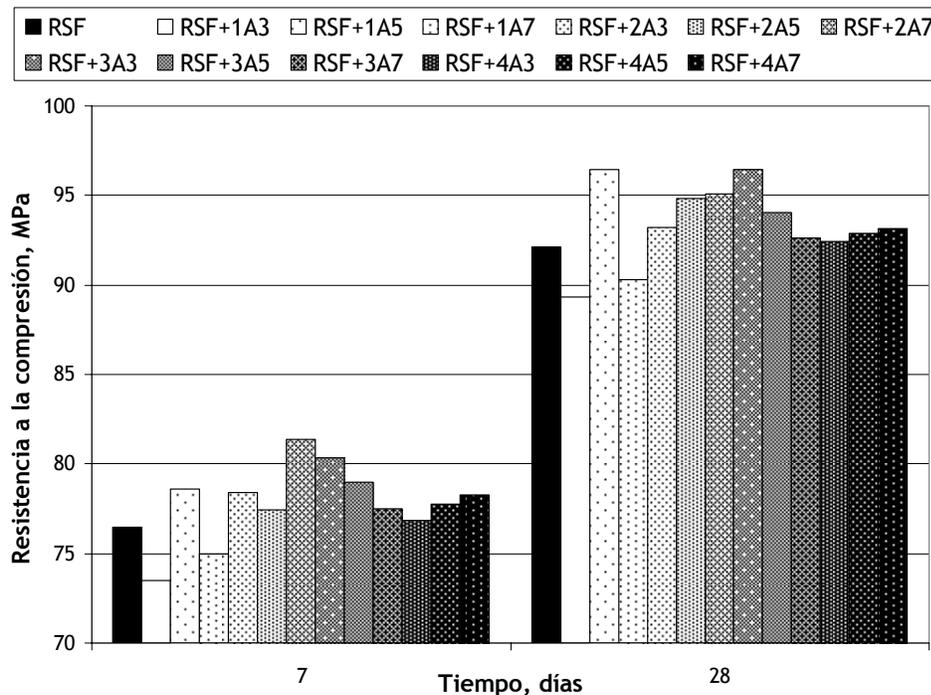


Figura 5.15. Resistencia a la compresión a 7 y 28 días de curado de morteros con nanopartículas de sílice sintetizadas en medio ácido.

En general, la fluidez se ve disminuida debido a las diferencias de áreas superficiales de las nanopartículas de SiO₂ reaccionando en un sistema complejo con el cemento portland. Por otro lado, como las nanopartículas de sílice sintetizadas en medio básico mostraron incrementos significativos en la resistencia a la compresión en relación al mortero de referencia a 1 y 3 días de curado, se considero que la edad critica para determinar el buen desempeño de las nanopartículas fuera 28 días, debido a que a esta edad la mayoría de las nanopartículas no presentan incrementos significativos. Por presentar el mayor incremento en la resistencia a la compresión a los 28 días de curado en relación al mortero de referencia, las nanopartículas “3A3” fue seleccionada para ser dosificada con diferentes porcentajes en la fabricación de morteros y pastas de cemento portland, de acuerdo con la sección 4.5.2.

5.4.2.3. Relación de las características físicas de las nanopartículas sintetizadas a 3 h de tiempo de reacción y la resistencia a la compresión de los morteros

De acuerdo con el procedimiento establecido en la sección 4.5.2 del desarrollo experimental, primero, se descartó la nanosílice sintetizada que provocó resistencias a la compresión y a flexión por debajo de la referencia. Posteriormente, se seleccionó una de las nanopartículas sintetizadas en medio básico (pH=9) y otra en medio ácido (pH=2) en base a sus desempeños en la resistencia a la compresión a varios días de curado, en cuyo caso fueron la 3B3 y la 3A3, respectivamente.

De la selección de las dos nanopartículas, se observó que utilizando una relación molar TEOS/Agua/Etanol de 1/24/6 y el tiempo de reacción de 3 h para la síntesis de las nanopartículas de sílice, ya sea en un medio básico o ácido, se produjo un material capaz de incrementar significativamente la resistencia a la compresión de los morteros cuando las nanopartículas 3B3 y 3A3 fueron dosificadas en 0.25% en peso como reemplazo del cemento portland. Además, se observó que las nanopartículas de sílice 3B3 y 3A3 son sintetizadas en la presencia de poco etanol, que los tamaños de sus partículas oscilan entre los 10 y 20 nm, y que las partículas se encuentran aglomeradas y orientadas en tres dimensiones.

5.4.3. Morteros con diferentes dosificaciones de nanopartículas

Con el fin de comparar el desempeño del material sintetizado contra materiales comercialmente disponibles, se fabricaron morteros para evaluar el desempeño del humo de sílice (HS), de las nanopartículas de sílice adquiridas (NS) y de las nanopartículas seleccionadas 3B3 y 3A3, en la resistencia a la compresión, flexión, fluidez y en el peso volumétrico en relación al mortero de

referencia **RSF**. Estos materiales fueron dosificados en 0.1, 0.25, 0.5 y 1.0% en peso, como reemplazo del cemento portland. Los resultados obtenidos de los ensayos a los morteros fabricados se muestran en el **apéndice 7**.

En la figura 5.16 se presentan los resultados de la resistencia a la compresión, obtenidos de los ensayos de los especímenes fabricados con diferentes dosificaciones de las nanopartículas 3B3 y 3A3 a 1, 3, 7, 28 y 90 días de curado. Se observó que las resistencias a compresión tienden a disminuir con el incremento en la dosificación de las nanopartículas. Los morteros con diferentes dosificaciones de nanosílice 3B3, presentaron valores de resistencia a la compresión por encima de los de la mezcla de referencia. La resistencia a la compresión de los morteros con diferentes dosificaciones de nanosílice 3A3, fueron superiores en relación a la referencia, cuando las dosificaciones son menores a 0.5%. Los incrementos máximos en la resistencia a la compresión se lograron cuando la nanosílice 3B3 y 3A3 fue dosificada con 0.1 % como reemplazo del cemento portland.

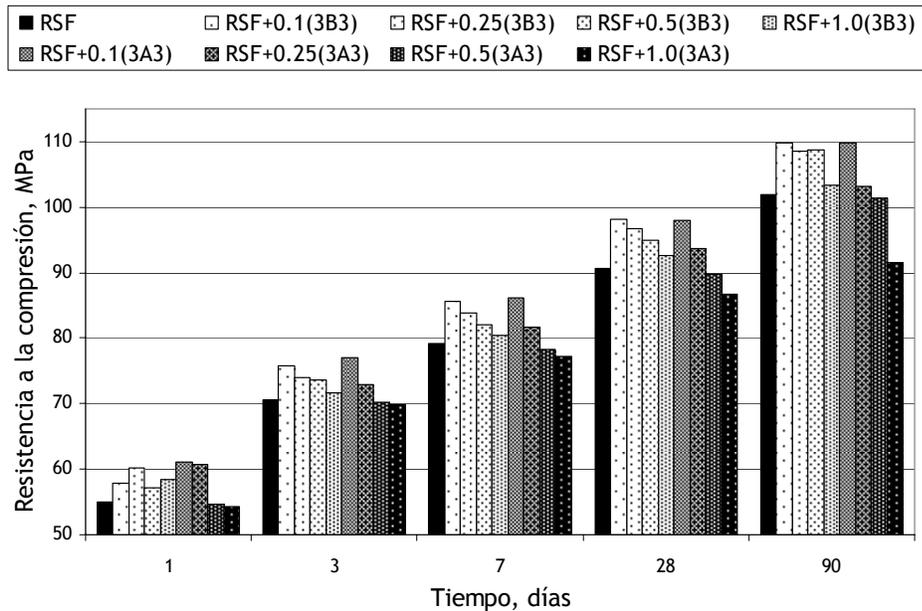


Figura 5.16. Resistencia a la compresión de morteros fabricados con diferentes dosificaciones de las nanopartículas 3B3 y 3A3 a varios días de curado

Por otro lado en la figura 5.17 se muestra los resultados de la resistencia a la compresión, obtenidos de los ensayos de los especímenes fabricados con diferentes dosificaciones del HS y del NS a 1, 3, 7, 28 y 90 días de curado. Los incrementos máximos en la resistencia a la compresión, se logran cuando el humo de sílice (HS) y las nanopartículas de sílice adquiridas (NS) fueron dosificadas con 0.1 % como reemplazo del cemento portland. Se observó que las resistencias a compresión tienden a disminuir con el incremento en la dosificación de los materiales a partir de los 7 días de curado.

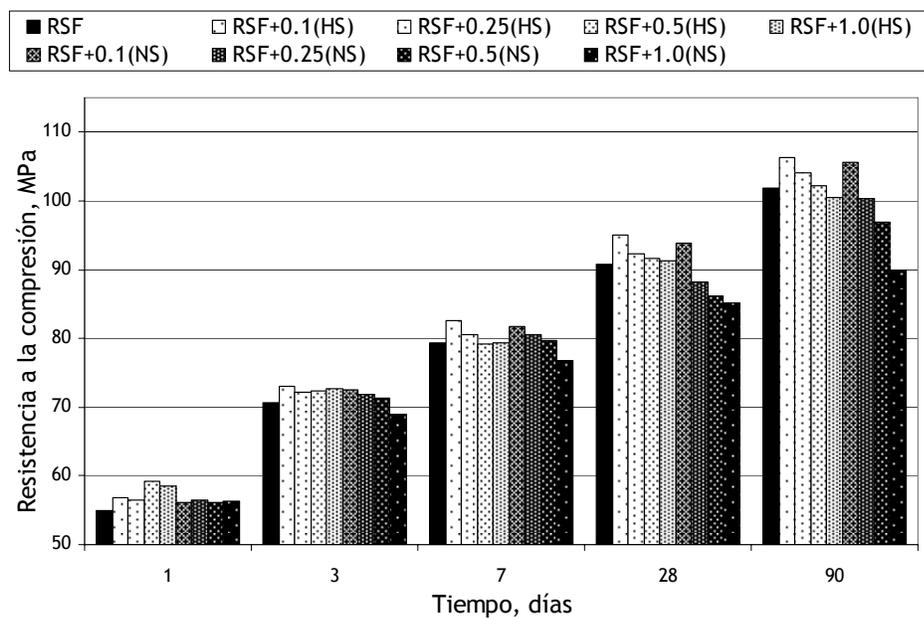


Figura 5.17. Resistencia a la compresión de morteros fabricados con diferentes dosificaciones de las nanopartículas adquiridas (NS) y del humo de sílice (HS) a varios días de curado

En las figuras 5.18 y 5.19, se constata que al mantener constante la dosificación del superplastificante y del fosfato tributílico, el incremento de la cantidad de las adiciones a la mezcla, promueve una reducción en la fluidez, provocando que el material sea cada vez más difícil de trabajar, afectando la compactación y reduciendo la densificación del material. Se observó que los morteros con fluidez trabajable presentaron resistencias a la compresión por encima de la mezcla de referencia. Los valores de la resistencia a la flexión, ver **apéndice 7**, son generalmente inferiores a los que produce el mortero de

referencia, con la excepción de los morteros elaborados con la nanosílice 3B3 con valores de 6.8 y 4.1 % sobre la referencia cuando fue dosificada en 0.1 y 0.25 % como reemplazo del cemento portland, respectivamente.

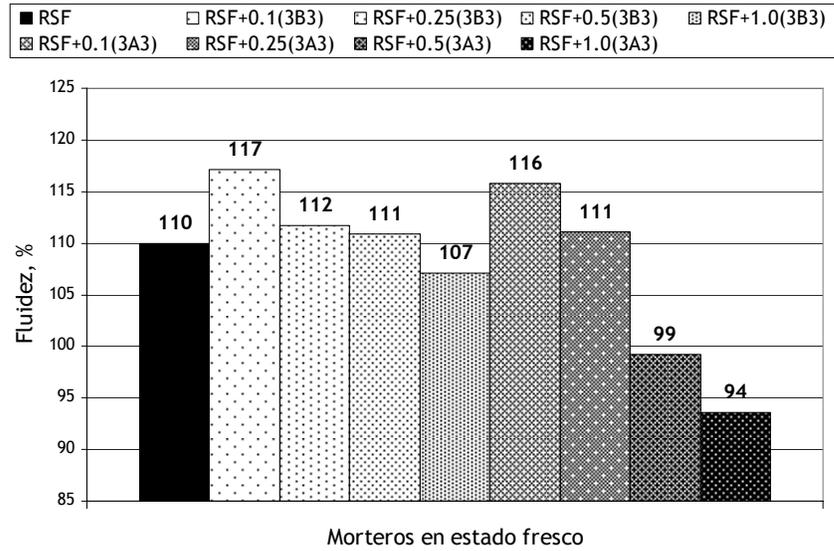


Figura 5.18. Fluidez de morteros en estado fresco, fabricados con las nanopartículas 3B3 y 3A3

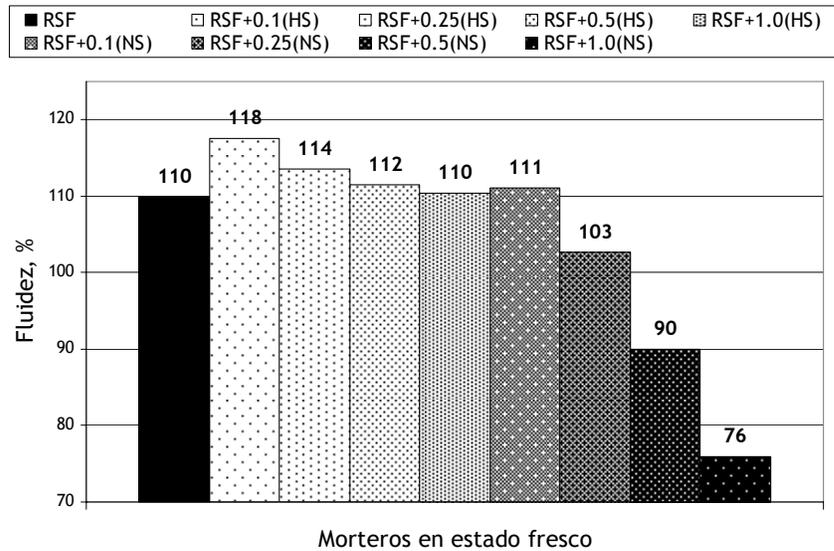


Figura 5.19. Fluidez de morteros en estado fresco, fabricados con los materiales HS y NS

En general, la dosificación del 0.1 % de nanopartículas como reemplazo del cemento portland mejoró las propiedades en la mayoría de los morteros, por tal razón fue considerada como la dosificación óptima para utilizarse en las

mezcla de cemento portland. Los incrementos máximos en la resistencia de la compresión, en relación a la referencia, se lograron con la nanosílice sintetizada.

5.5. Caracterización reológica y microestructural del proceso de hidratación de las pastas con cemento portland

5.5.1. Reología de las pastas con cemento portland

La reactividad o el desempeño de las nanopartículas 3B3 y 3A3 en las pastas de cemento portland en estado fresco, se determinó mediante pruebas reológicas, monitoreando la evolución del esfuerzo de cedencia y la viscosidad a diferentes tiempos de hidratación. Las pruebas reológicas de pastas de cemento portland en estado fresco fueron realizadas para diferentes tiempos de curado (15, 30 y 60 min), con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) de nanosílice 3B3, 3A3 y HS. Los promedios de los resultados obtenidos de la aplicación del esfuerzo cortante y de la velocidad de corte en el reómetro, de acuerdo con la aplicación del procedimiento descrito en la sección 4.7.8, se muestran en el **apéndice 8**. Las graficas de esfuerzo cortante contra la velocidad de corte, desarrolladas con los valores de las tablas del **apéndice 8**, fueron utilizadas para determinar el esfuerzo de cedencia y la viscosidad de la pasta de referencia RSF y de las pastas con diferentes dosificaciones de nanosílice 3B3, 3A3 y HS, utilizando la ecuación 4.4 en la sección 4.7.8. En la figura 5.20 se muestran las curvas de la pasta de referencia (RSF) y las pastas con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) de nanosílice en medio básico (3B3) con un tiempo de hidratación de 15 minutos. De la misma manera, se obtuvieron curvas promedios para las diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) de la nanosílice en medio básico y ácido (3B3 y 3A3) y del humo de sílice (HS), para los diferentes tiempos de hidratación (15, 30 y 60 min.). Las curvas promedio restantes obtenidas de las pruebas reológicas se presentan en el **apéndice 9**.

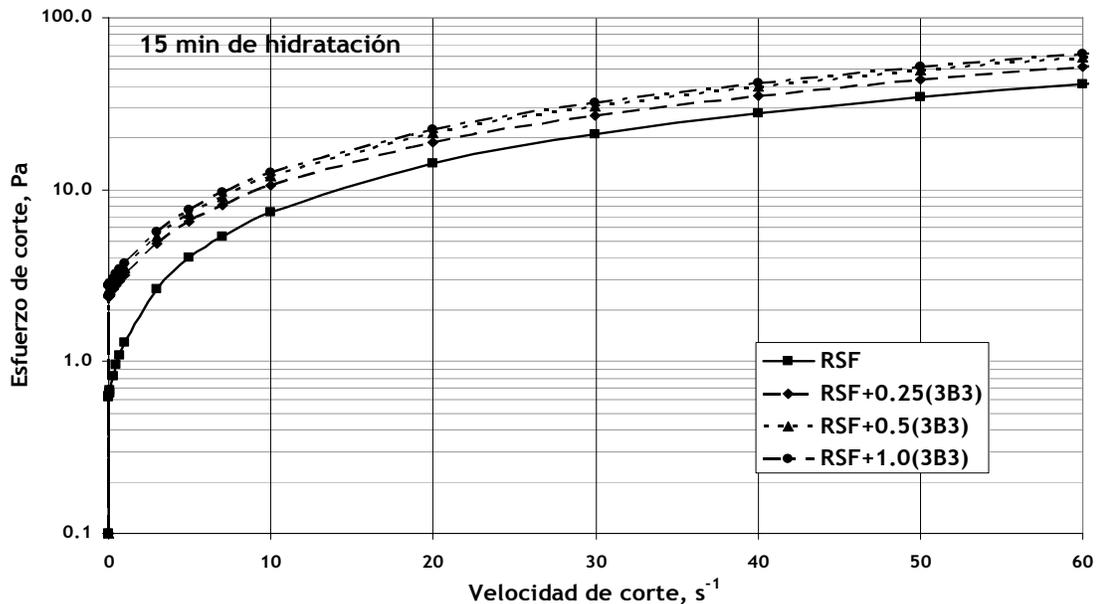


Figura 5.20. Curvas del esfuerzo cortante y de la velocidad de corte de la pasta de referencia (RSF) y de las pastas con diferentes dosificaciones de la nanosílice en medio básico (3B3) con un tiempo de curado de 15 min.

En la figura 5.21 y 5.22 se muestran los valores obtenidos del esfuerzo de cedencia y la viscosidad para la pasta de referencia (RSF) y para las pastas con diferentes dosificaciones de la nanosílice 3B3 y 3A3, y del humo de sílice (HS). En todos los casos, la adición de la nanosílice sintetizada y del humo de sílice incrementó el esfuerzo de cedencia y la viscosidad. El incremento en la dosificación de la nanosílice sintetizada y del humo de sílice aumentó el esfuerzo de cedencia y la viscosidad de las pastas. Lo anterior posiblemente se deba a que la nanosílice tiene una mayor área superficial, demandando con esto parte del agua de reacción. La nanosílice 3B3 no parece reaccionar rápidamente con el cemento portland, ya que el incremento en el esfuerzo de cedencia y la viscosidad de las pastas en relación a la referencia no es significativo de los 15 a los 60 minutos de hidratación; con excepción de la pasta fabricada con una dosificación de 1.0% de la nanosílice 3B3 a 60 min de la hidratación. A 15, 30 y 60 minutos de hidratación, la nanosílice 3A3 mostró los mayores incrementos en el esfuerzo de cedencia y en la viscosidad en relación a la nanosílice sintetizada en medio básico en todas las edades. Lo anterior,

posiblemente se deba a que el área superficial de la nanosílice en medio ácido ($337 \text{ m}^2/\text{g}$) es aproximadamente 3 veces mayor que la nanosílice sintetizada en medio básico ($133 \text{ m}^2/\text{g}$), demandando por consiguiente más agua de reacción a 15 minutos de hidratación y acelerando el proceso de hidratación a 30 y 60 minutos de hidratación.

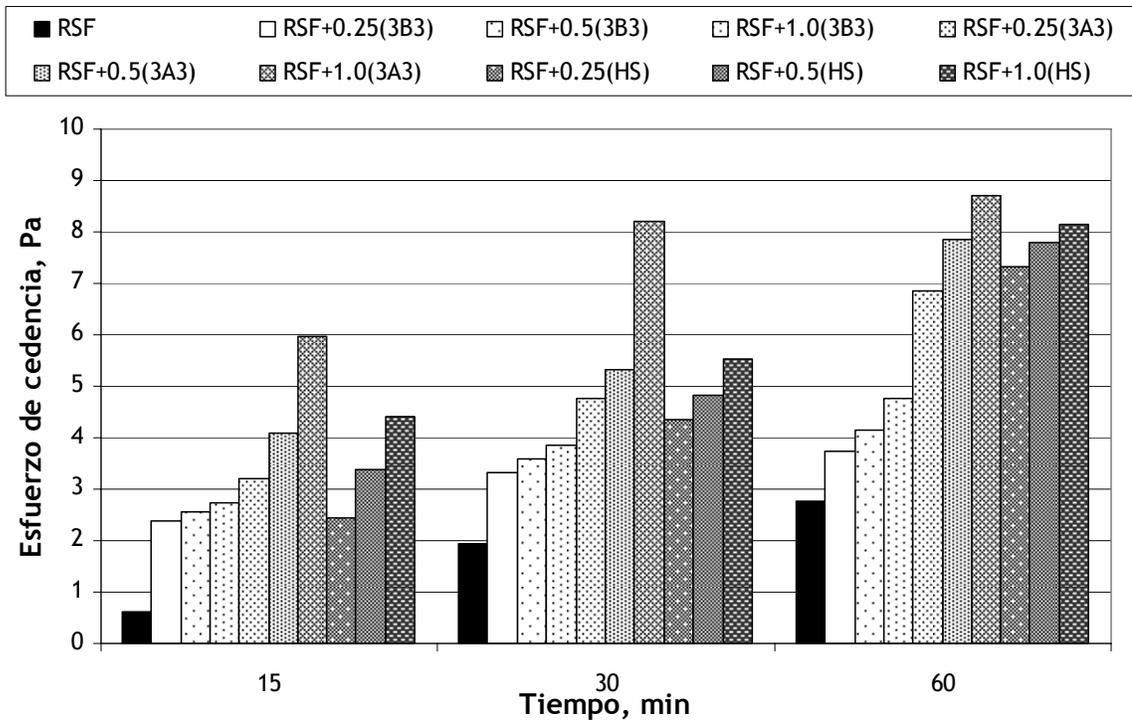


Figura 5.21. Esfuerzo de cedencia obtenido de la pasta de referencia y de las pastas con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) de la nanosílice 3B3, 3A3 y del HS.

A 15 minutos de hidratación, el esfuerzo de cedencia de las pastas con humo de sílice (HS) es superior a la provocada por la nanosílice 3B3, pero inferior a la provocada por la 3A3. A 30 y 60 días de hidratación, el esfuerzo de cedencia de las pastas con HS se aproximó a los incrementos producidos por la nanosílice 3A3. Sin embargo, la viscosidad de las pastas a 30 y 60 minutos de hidratación, se asemeja a lo obtenido a 15 minutos de hidratación. De lo anterior, se dedujo que las partículas del HS no reaccionan durante la primera hora de hidratación. El HS parece que se comporto como un material de relleno, el cual sus partículas generaron una mayor resistencia a fluir.

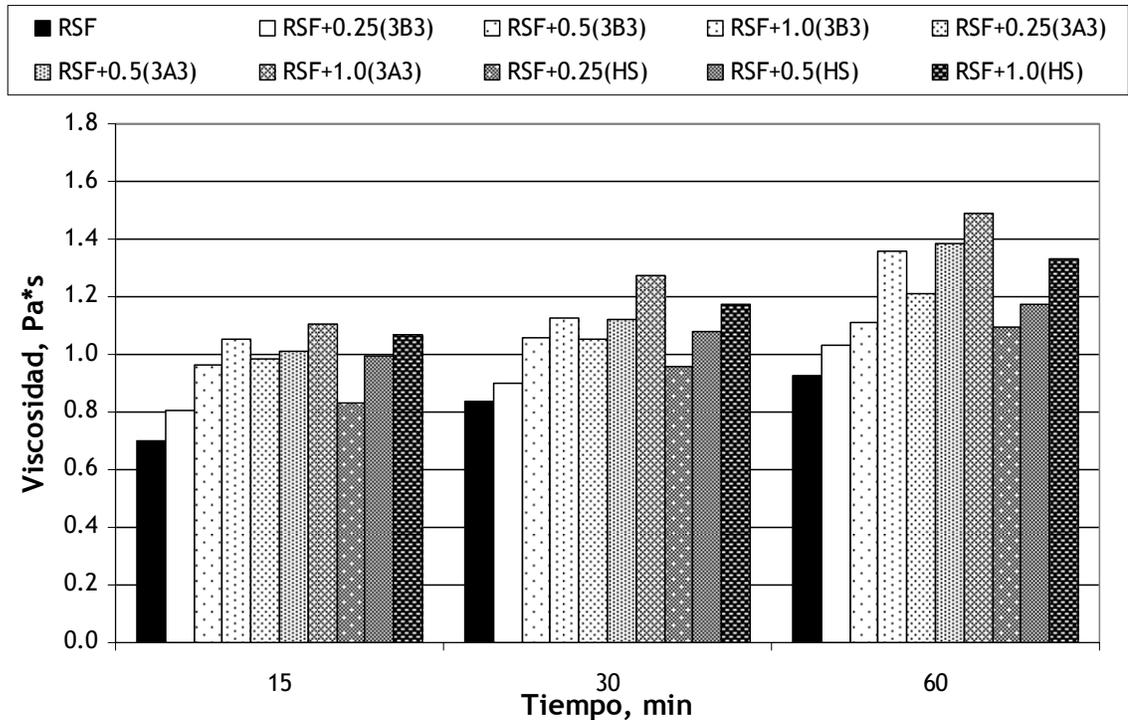


Figura 5.22. Viscosidad obtenida de la pasta de referencia y de las pastas con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) de la nanosílice 3B3, 3A3 y del HS.

En general, la mayor área superficial de las nanopartículas provoca una rápida formación de los silicatos de calcio hidratados, acelerando las reacciones de hidratación, que a su vez incrementa la resistencia mecánica a la compresión a edades tempranas, un 10 % mayor que la mezcla de referencia, tal como se aprecia en la figura 5.13.

5.5.2. Difracción de Rayos X en polvos de pasta de cemento

Mediante la técnica de difracción de rayos X de polvos, se puede detectar los productos de hidratación del cemento portland a diferentes tiempos de curado. El proceso de hidratación del cemento portland se puede analizar cualitativamente por las intensidades de los picos de los cristales del cemento no hidratado y por la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en la pasta de cemento hidratada. La pasta de cemento, al no estar completamente hidratada, presenta picos característicos de la alita (C_3S), la belita (C_2S) y en ocasiones, el aluminoferrito

tetracálcico (C_4AF); cuyo consumo puede ser monitoreado durante el proceso de hidratación. En las figuras de la 5.23 a 5.25, se muestran los difractogramas de las pastas hidratadas de la mezcla de referencia RSF y de pastas hidratadas con diferentes dosificaciones (1.0 y 4.0 %) de la nanosílice sintetizada 3B3 y 3A3, a 1, 28 y 90 días de curado, respectivamente. En las figuras se identificó las fases de la alita (D), belita (E) y del aluminoferrito tetracálcico (F), lo cual indican que el cemento portland no se ha hidratado completamente.

A un día de hidratación (figura 5.23), se observó que la nanosílice 3B3 provocó una ligera reducción en las intensidades de los picos característicos de la portlandita (B) al ser dosificada en 1.0% (RSF+1.0(3B3)) como reemplazo del cemento portland; pero al ser dosificada en un 4.0% (RSF+4.0(3B3)), no se apreció algún cambio significativo en las intensidades de los picos de la portlandita. Por otro lado, las intensidades de los picos característicos de la alita y belita aumentaron para ambas dosificaciones. El incremento en las intensidades de los picos de alita y belita, así como la reducción en la portlandita, sugieren que la nanosílice 3B3 acelera levemente la reacción de hidratación, debido a que el área superficial de las nanopartículas reducen el agua que interactúa con el cemento. La nanosílice 3A3 redujo significativamente las intensidades de los picos de la portlandita, alita y belita en relación a la referencia RSF. La reducción se pudo deber a que las pequeñas partículas (5 nm) de la nanosílice 3A3 actúan como un centro de nucleación, acelerando el consumo de las fases del cemento portland y formando silicatos de calcio hidratado, reduciendo por consecuencia la generación de la portlandita.

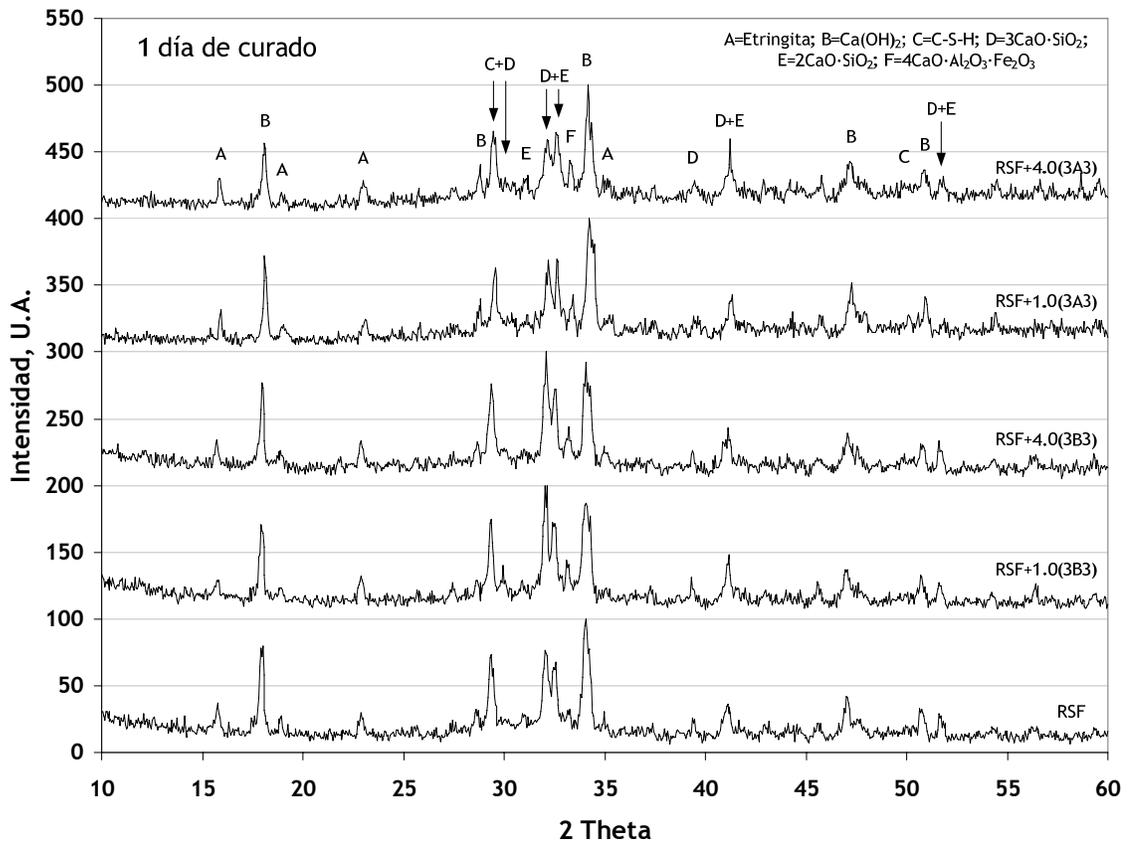


Figura 5.23. Difractograma de la pasta de la referencia (RSF) y de las elaboradas con la nanosílice sintetizada 3B3 y 3A3, dosificadas en 1.0 o 4.0%, a 1 día de curado.

A los 28 días de hidratación (figura 5.24), la nanosílice redujo la intensidad del pico más intenso ($2\theta \sim 18^\circ$) de la portlandita. La mayor reducción en la intensidad de la portlandita y en las fases sin hidratarse del cemento (alita y belita) se presentó cuando la nanosílice 3A3 fue dosificada en un 1.0 % como reemplazo del cemento portland. De la misma forma que a 1 día de hidratación, a los 28 días la nanosílice 3A3 es más reactiva que la nanosílice 3B3, posiblemente por tener un área superficial 3 veces mayor. Para las nanosílice sintetizada 3B3 y 3A3, la dosificación del 1.0 % como reemplazo del cemento portland promovió una mayor reducción en las intensidades de los picos de la portlandita que la dosificación del 4.0 %. Lo anterior posiblemente se debió a que el incremento en la dosificación de las nanopartículas, aumenta la demanda del agua de reacción, reduciendo la dispersión de las partículas del cemento portland, y como consecuencia, afectó la hidratación del cementante.

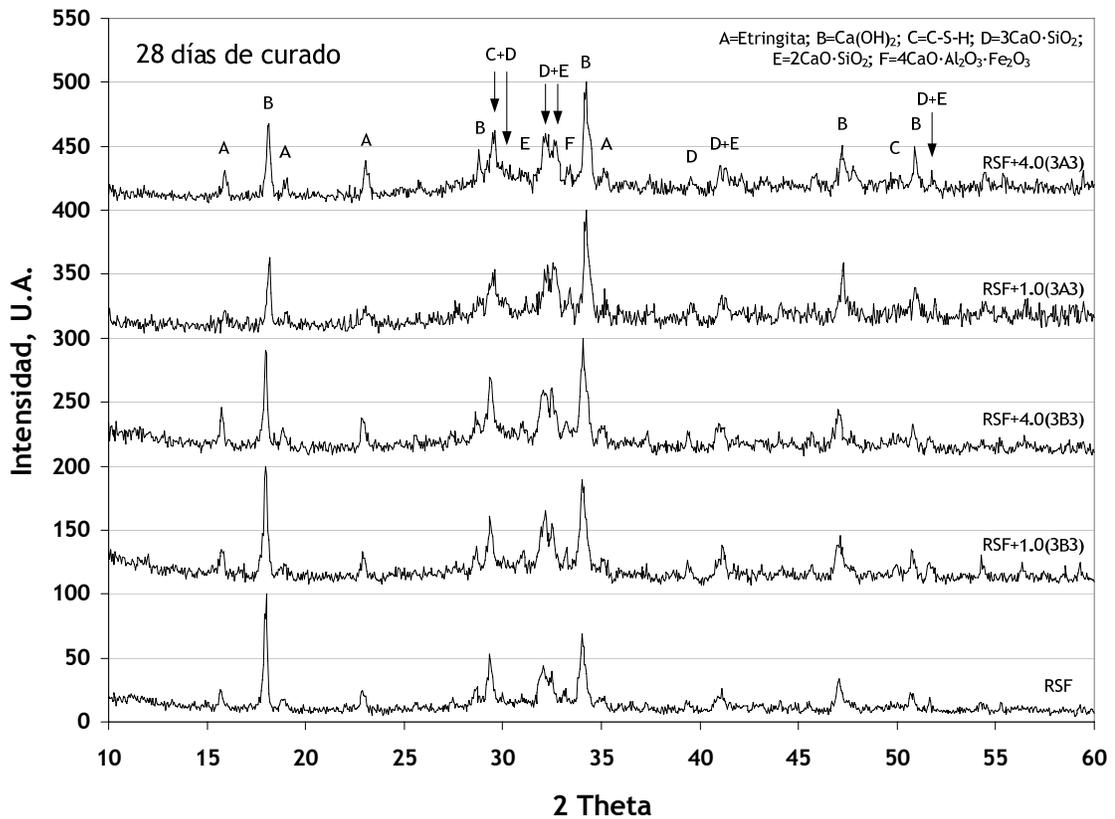


Figura 5.24. Difractograma de la pasta de la referencia (RSF) y de las elaboradas con la nanosílice sintetizada 3B3 y 3A3, dosificadas en 1.0 o 4.0%, a 28 días de curado.

A 90 días de hidratación (figura 5.25), el efecto puzolánico de la nanosílice produjo una reducción en las intensidades de los picos característicos de la portlandita, en especial cuando se dosificó en 1.0% como reemplazo del cemento portland. Por otro lado, cuando la nanosílice fue dosificada en 4.0%, se observó un aumento en las intensidades de los picos característicos de la portlandita en relación a las pastas con 1.0% de nanosílice. Posiblemente se debió a la reducida hidratación de las partículas del cemento, ya que se detectó la presencia de la alita y belita, provocado por la baja trabajabilidad de la pasta que generó una mala dispersión cuando la nanosílice fue dosificada en un 4.0%. Cabe destacar que aunque las intensidades de los picos característicos de la alita y belita en las pastas con dosificaciones de nanosílice del 4.0% fue significativa, ésta es menor en relación a la encontrada en la pasta de referencia.

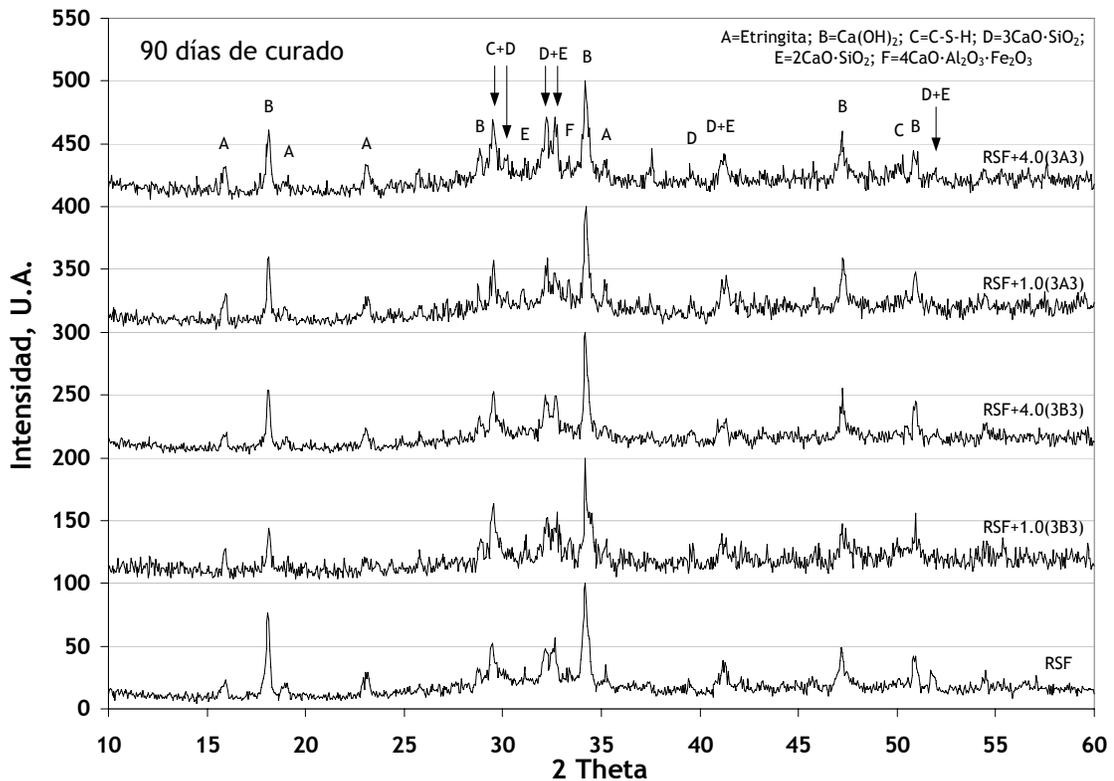


Figura 5.25. Difractograma de la pasta de la referencia (RSF) y de las elaboradas con la nanosílice sintetizada 3B3 y 3A3, dosificadas en 1.0 o 4.0%, a 90 días de curado.

Comparativamente, la nanosílice 3A3 es más reactiva por tener un área superficial 3 veces mayor que la nanosílice 3B3. En la figura 5.26 se muestran las intensidades del pico de la portlandita ($2\theta=18.05^\circ$) de las pastas hidratadas a 1 y 28 días. Los valores presentados son semi-cuantitativos; sin embargo, son válidos para fines comparativos debido a que fueron obtenidos y analizados bajo las mismas condiciones. De la figura se confirmó que la nanosílice 3A3 es más reactiva, debido a la significativa reducción de las intensidades de los picos de la portlandita. La nanosílice 3B3, con una dosificación del 1.0 %, redujo drásticamente las intensidades de los picos característicos de la portlandita. Las fases no hidratadas del cemento portland tienen intensidades en sus picos muy bajas, inclusive algunos de los picos característicos de la etringita han desaparecido. Posiblemente, la nanosílice 3B3 se desempeña como un material puzolánico y la nanosílice 3A3, por su alta área superficial se desempeña como un acelerador de la reacción de hidratación del cemento portland.

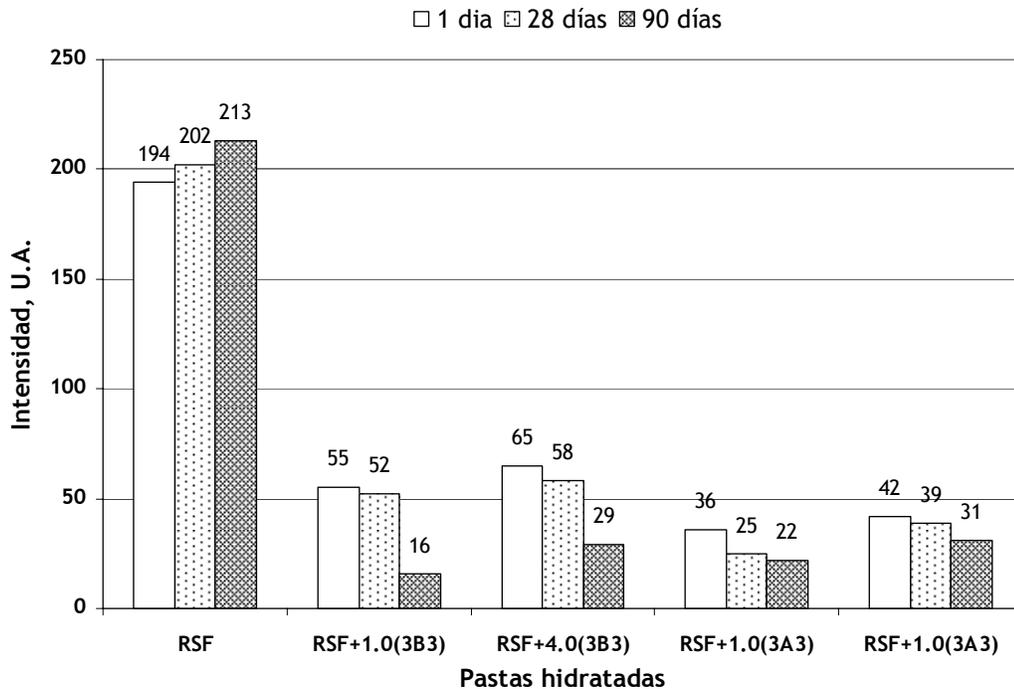


Figura 5.26. Intensidad del pico de la portlandita ($2\theta=18.05^\circ$) obtenido mediante la técnica de difracción de rayos X en polvos de pastas de cemento.

5.5.3. Análisis térmico diferencial y termogravimetría en polvos de pasta de cemento

El análisis termogravimétrico fue utilizado para la determinación cuantitativa de algunas fases presentes en pastas de cemento hidratadas. En el proceso de hidratación de las pastas se puede medir cuantitativamente el porcentaje de portlandita producido durante la reacción de hidratación. De los termogramas de las pastas del cemento portland hidratada, se determinó el porcentaje evaporado de agua en el intervalo de temperaturas en el cual se ubica la descomposición del Ca(OH)_2 en CaO y H_2O . Con el porcentaje del agua determinado, fue posible determinar el porcentaje de la portlandita, presente en la hidratación de las pastas de cemento hidratada a 1 y 28 días de curado.

En las figuras 5.27 y 5.28, se muestran los termogramas diferenciales de pastas de cemento hidratada a 1 y 28 días de curado respectivamente. En los

termogramas se muestra la pasta de referencia (RSF) y las elaboradas con la nanosílice sintetizada 3B3 y 3A3 con dosificaciones del 0.25 y 1.0 % como reemplazo del cemento portland. En las figuras se observan dos picos endotérmicos debidos a la remoción del agua a diferentes intervalos de temperaturas, para las diferentes fases en las pastas. El primer pico endotérmico se debe a la evaporación del agua absorbida por el C-S-H, y el segundo (~ 420 °C) se debe a que la portlandita producida durante la hidratación del cemento portland se descompone a CaO. Lo anterior se explica en detalle en el **apéndice 4**.

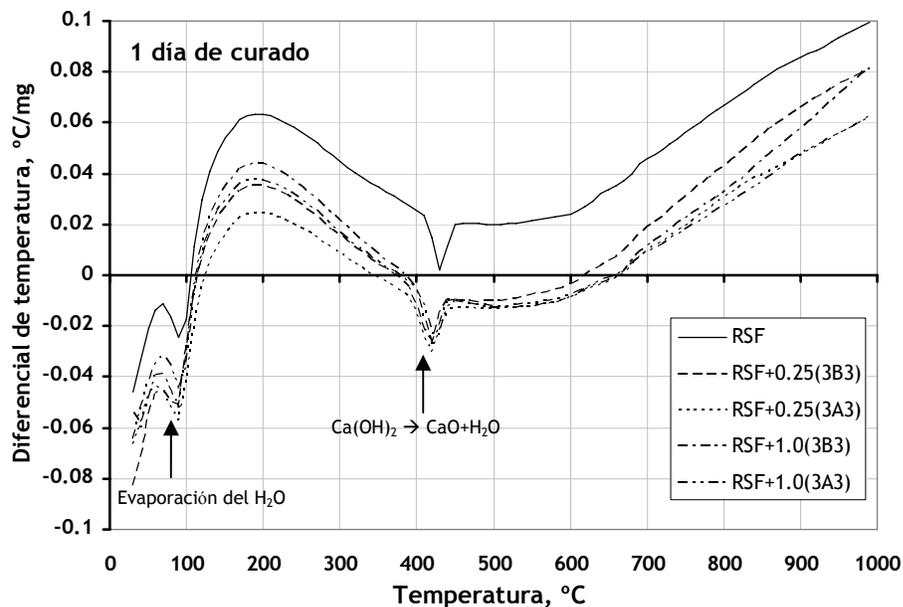


Figura 5.27. Termograma diferencial de las pastas de cemento hidratadas con diferentes dosificaciones de la nanosílice sintetizada 3B3 y 3A3, a un día de curado.

Posteriormente, se determinó cuantitativamente el porcentaje de la portlandita producida en la pasta de referencia y el consumo de ésta al adicionarse la nanosílice sintetizada 3B3 y 3A3, dosificadas en 0.25 y 1.0 % como reemplazo del cemento portland en las pastas de cemento hidratada. En las figuras 5.29 y 5.30, se muestran los termogramas de la pasta de referencia y de las pastas con la nanosílice sintetizada 3B3 y 3A3, a 1 y 28 días de curado, respectivamente. El rango de temperaturas de los termogramas fue reducido para amplificar la zona de interés (descomposición de la portlandita). El

porcentaje de la remoción del agua evaporada, debida a la descomposición de la portlandita se obtuvo al ubicar los cambios de pendiente en los termogramas antes y después de los 410 °C.

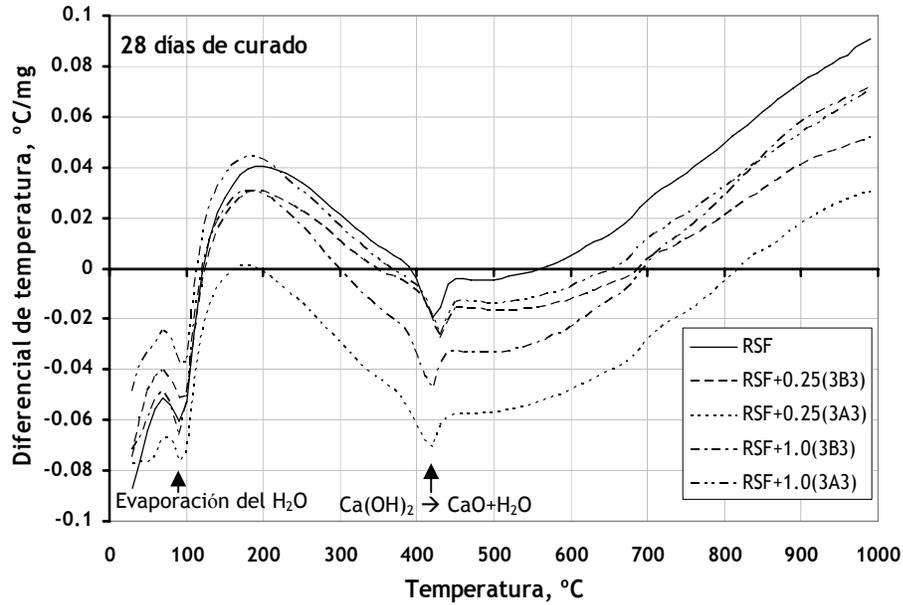


Figura 5.28. Termograma diferencial de las pastas de cemento hidratadas con diferentes dosificaciones de la nanosílice sintetizada 3B3 y 3A3, a 28 días de curado.

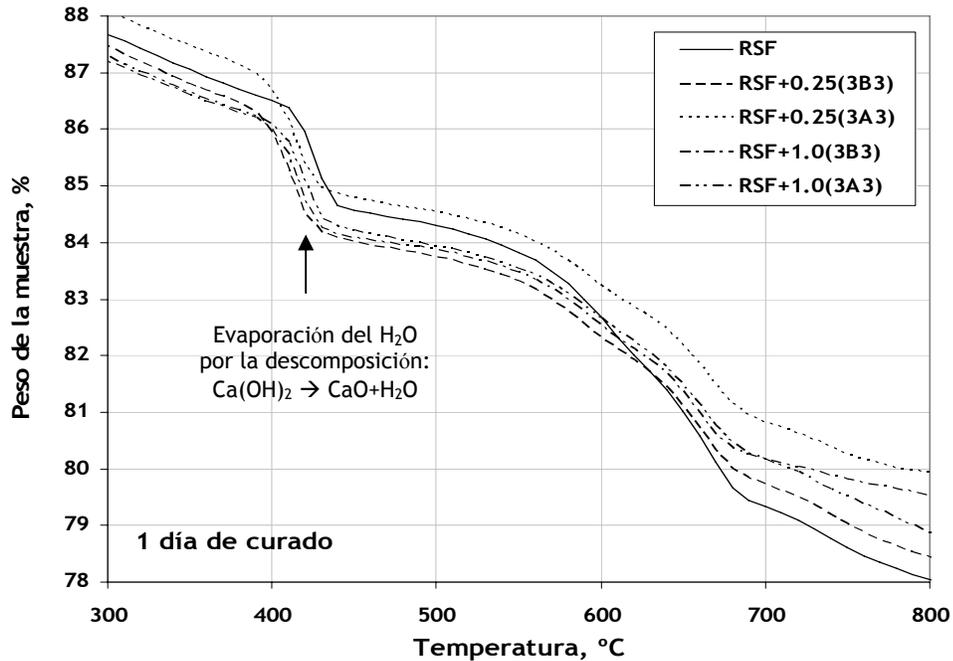


Figura 5.29. Termogramas de las pastas de cemento hidratadas con diferentes dosificaciones de la nanosílice sintetizada 3B3 y 3A3, a 1 día de curado.

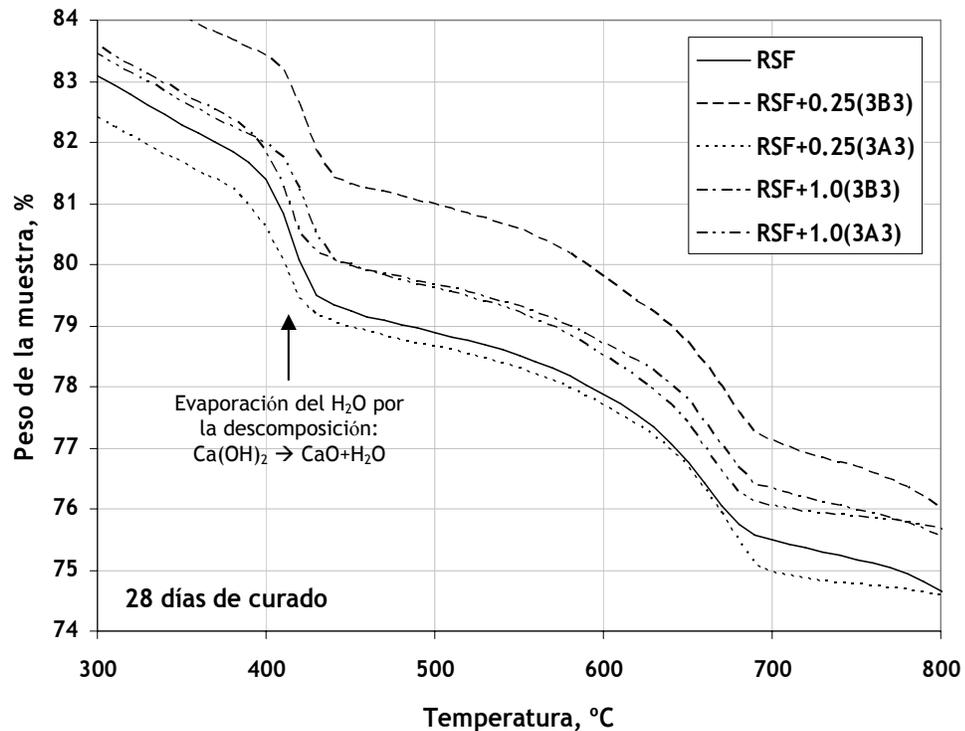


Figura 5.30. Termogramas de las pastas de cemento hidratadas con diferentes dosificaciones de la nanosílice sintetizada 3B3 y 3A3, a 28 días de curado.

De las figuras 5.29 y 5.30, se determinó estequiométricamente el porcentaje de la portlandita presente en la pasta de referencia y en las pastas con la nanosílice sintetizada 3B3 y 3A3 con dosificaciones del 0.25 y del 1.0 %. En la figura 5.31 se muestra los resultados del análisis y en el **apéndice 10** se muestra el procedimiento y los resultados para la determinación de la portlandita en las pastas. En la pasta de referencia se observa que la cantidad de portlandita se incrementa con el tiempo, de 7.5 a 9.0 % a 1 y 28 días de curado, respectivamente. En general, la nanosílice provocó una reducción de la portlandita producida por la reacción de hidratación del cemento portland.

A un día de curado, la nanosílice sintetizada 3B3 dosificada en 1.0 %, provoca la mayor reducción en el porcentaje de la portlandita, 1.0 % aproximadamente, en relación a la referencia. De acuerdo con los análisis de difracción de rayos X y con el resultado de mostrado en la figura 5.28, la reducción de la cantidad de

portlandita, para esta misma pasta, parece deberse a que los granos de cemento no se encuentran completamente hidratados, debido a que el área superficial de las nanopartículas reduce el de agua de reacción de la pasta. Consecuentemente, la reducción de la hidratación del cemento genera una reducción en la cantidad de portlandita en la pasta hidratada a un día de curado.

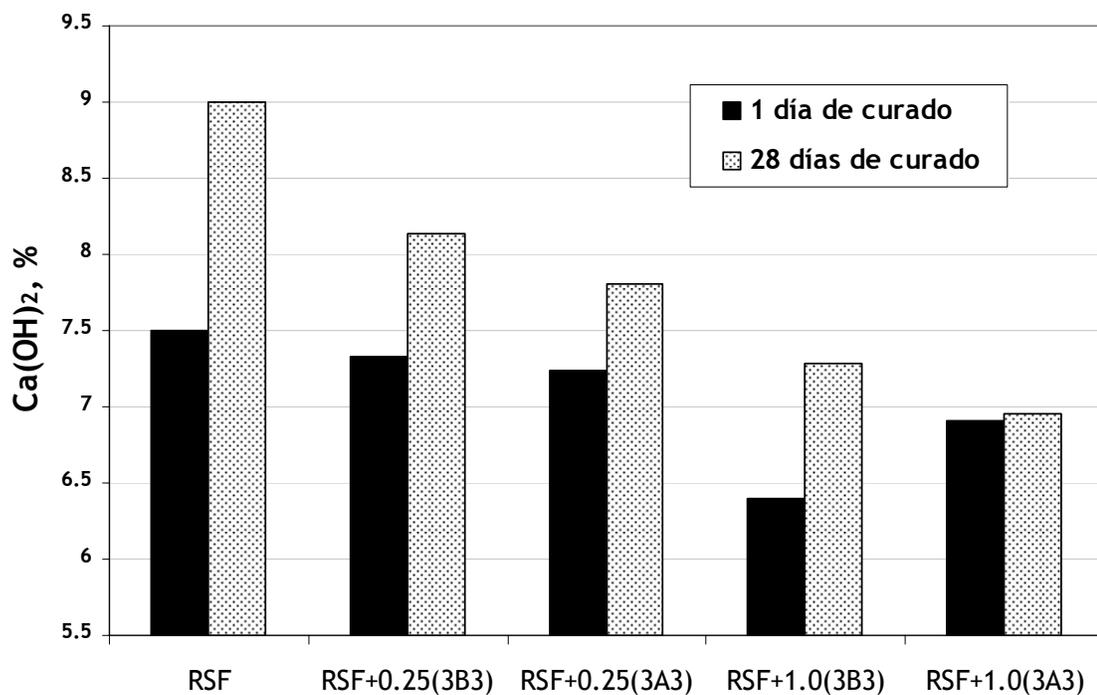


Figura 5.31. Porcentaje de portlandita (Ca(OH)_2) presente en la hidratación de la pasta de referencia RSF y de las pastas con nanosílice 3B3 y 3A3, a 1 y 28 días de curado.

A 28 días de curado, la mayor reducción del porcentaje de la portlandita se presenta cuando la nanosílice es dosificada en 1.0 % como reemplazo del cemento portland, es especial con la nanosílice sintetizada 3A3, con una reducción aproximada de la portlandita del 2.0 % en relación a la referencia, figura 5.31. Esta observación concuerda con lo determinado en los análisis de la difracción de rayos X. El área superficial y el menor tamaño de partícula de la nanosílice 3A3, parece ser un factor principal en el consumo de la portlandita, ya que la nanosílice sintetizada A tiene un área superficial 3 veces mayor a la

nanosílice 3B3, y es la que presenta mayores reducciones en la portlandita a diferentes dosificaciones. La nanosílice sintetizada 3A3 reacciona rápidamente a un día de reacción, y sigue reaccionando a los 28 días, de acuerdo con los análisis de difracción de rayos X; por esta razón el porcentaje de la portlandita, aparentemente permanece constante a 1 y 28 días de curado en la figura 5.31.

5.5.4. Microscopía electrónica de barrido y microanálisis por energía dispersada de rayos X en superficies de pastas fracturadas

Mediante la microscopía electrónica de barrido (MEB) se estudió la morfología de la pasta de referencia y de las pastas con la nanosílice sintetizada de alto desempeño en medio básico y ácido. Por otro lado, mediante el microanálisis por energía dispersada de rayos X (MEDRX) se identificaron las diferentes fases presentes en una pasta de cemento hidratada. Para identificar las fases presentes en la pasta de cemento portland, se analizaron diferentes superficies fracturadas de la pasta fabricadas con cemento portland (referencia) a 28 días de curado mediante el MEDRX.

En las figuras de la 5.32 a la 5.35, se presentan micrografías obtenidas por la microscopía electrónica de barrido (MEB) y los espectros obtenidos mediante el microanálisis por energía dispersada de rayos X (MEDRX), de la pasta de referencia RSF. La obtención de estos espectros simplificaron los análisis para el estudio morfológico y para la identificación de las diferentes fases presentes en la pasta de cemento portland.

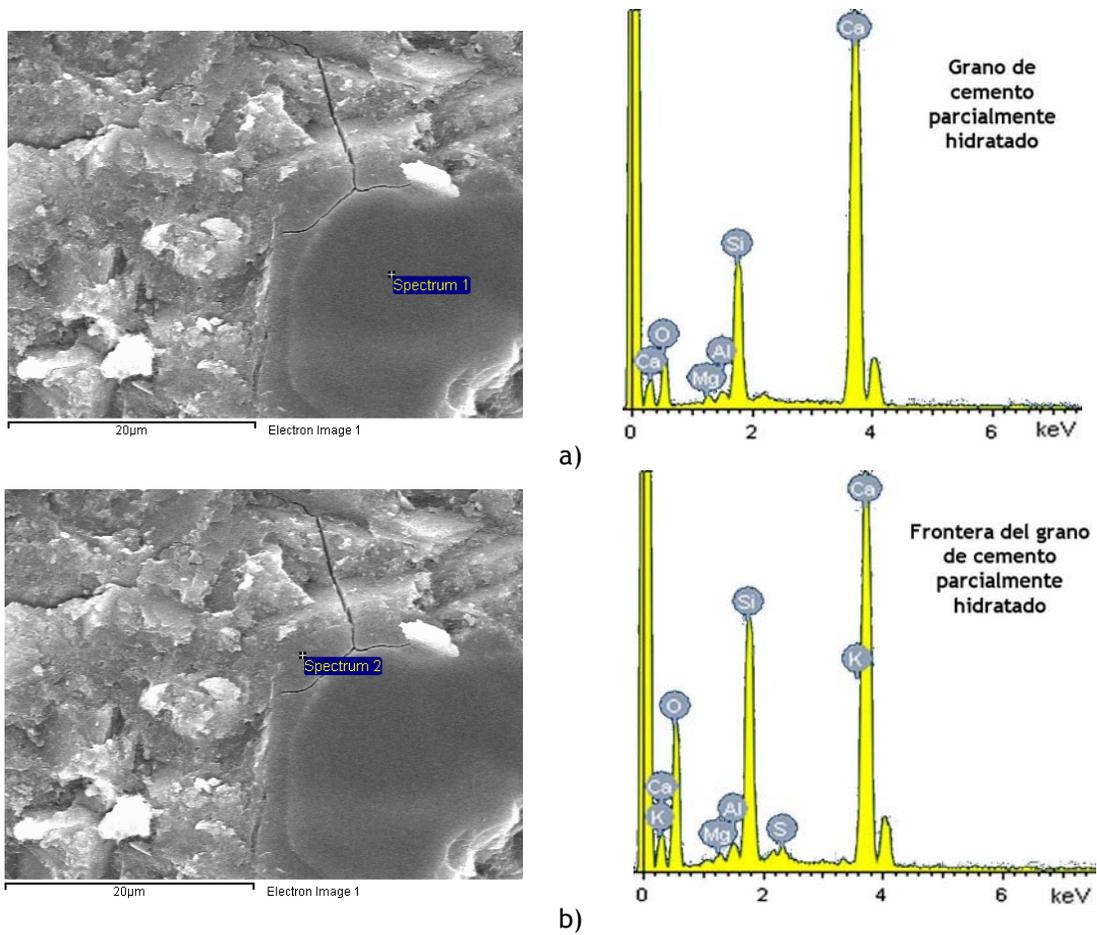


Figura 5.32. Grano de cemento portland parcialmente hidratado: a) zona no hidratada del grano del cemento portland; b) zona hidratada del grano del cemento portland.

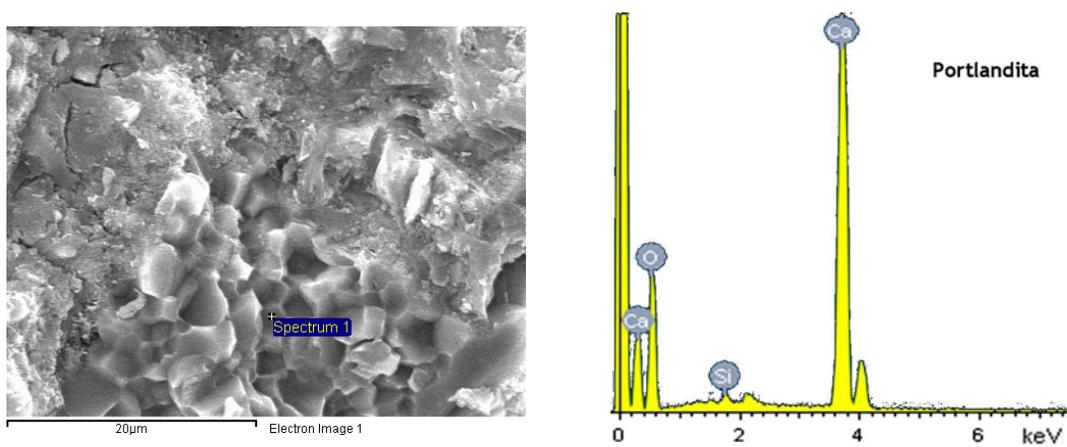


Figura 5.33. Portlandita generada en la solución del poro.

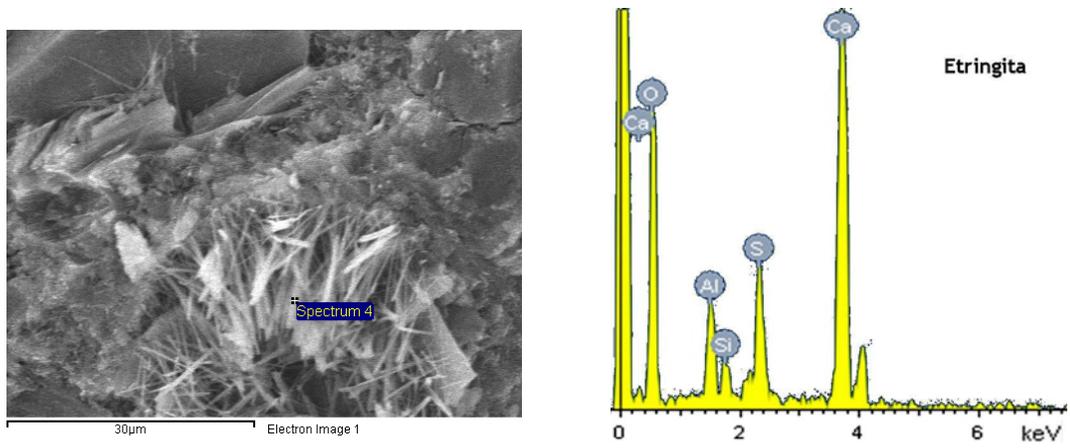


Figura 5.34. Etringita generada en un poro de la pasta.

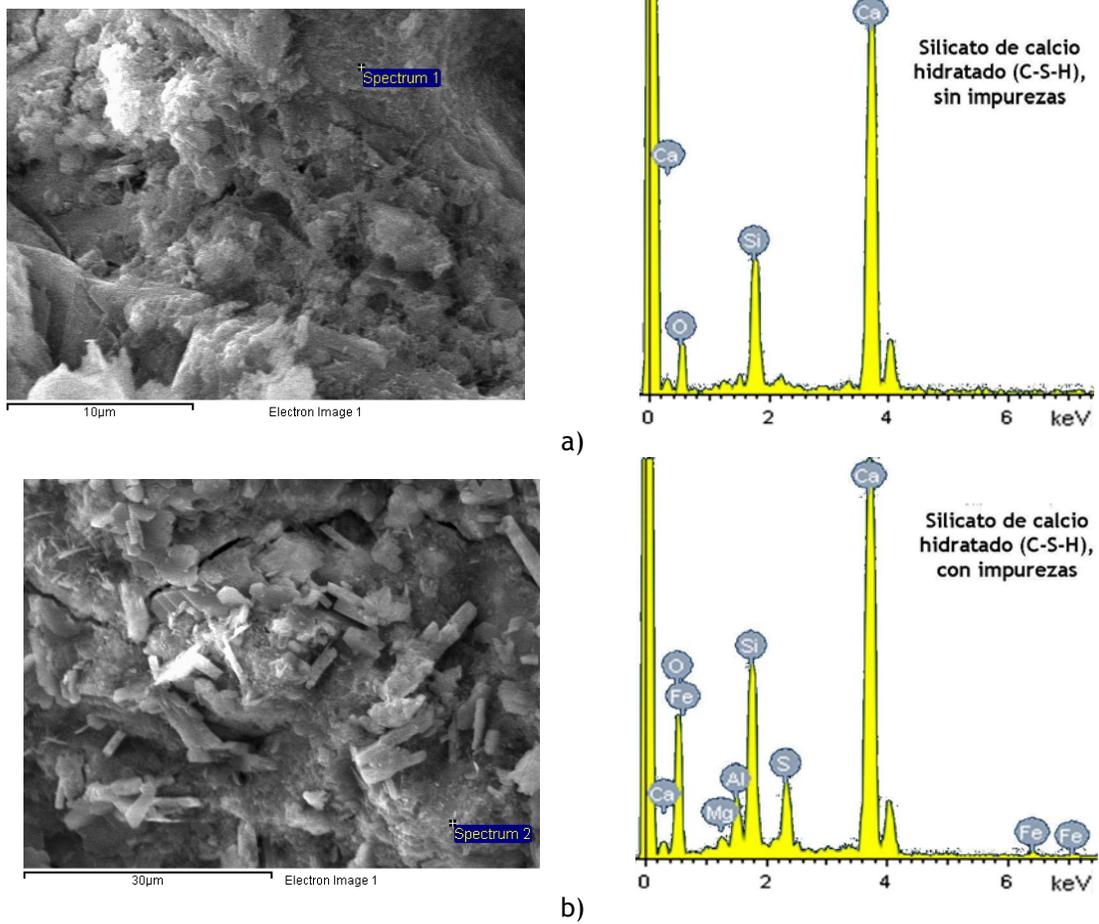


Figura 5.35. Formaciones de los silicatos de calcio hidratado (C-S-H): a) silicatos de calcio hidratado sin impurezas; b) silicatos de calcio hidratado con impurezas.

En la figura 5.32, se presenta un grano de cemento portland parcialmente hidratado, en donde se aprecia la zona no hidratada y la zona hidratada. El grano de cemento portland fracturado sin hidratar se caracteriza por tener una tonalidad oscura y una superficie lisa en la zona fracturada. La evolución de la hidratación del grano del cemento se localiza en la parte externa, en donde su tonalidad es muy similar al de los silicatos de calcio hidratados (C-S-H), con una superficie fracturada menos lisa que la zona sin hidratarse. La presencia del cemento parcialmente hidratado en las micrografías, concuerda con las observaciones realizadas en los difractogramas de las pastas de cemento portland al encontrarse en estas picos característicos de la alita y belita.

En la figura 5.33 y 5.34, se muestra la micrografía y el espectro del MEDRX de la pasta de referencia (RSF), en la que se presenta la portlandita generada en la solución del poro y la etringita presente en un poro de la pasta. En la figura 5.35, se presentan formaciones de los silicatos de calcio hidratado (C-S-H) con y sin impurezas. Las impurezas no producen cambios significativos en la morfología del C-S-H cuando están presentes en su microestructura.

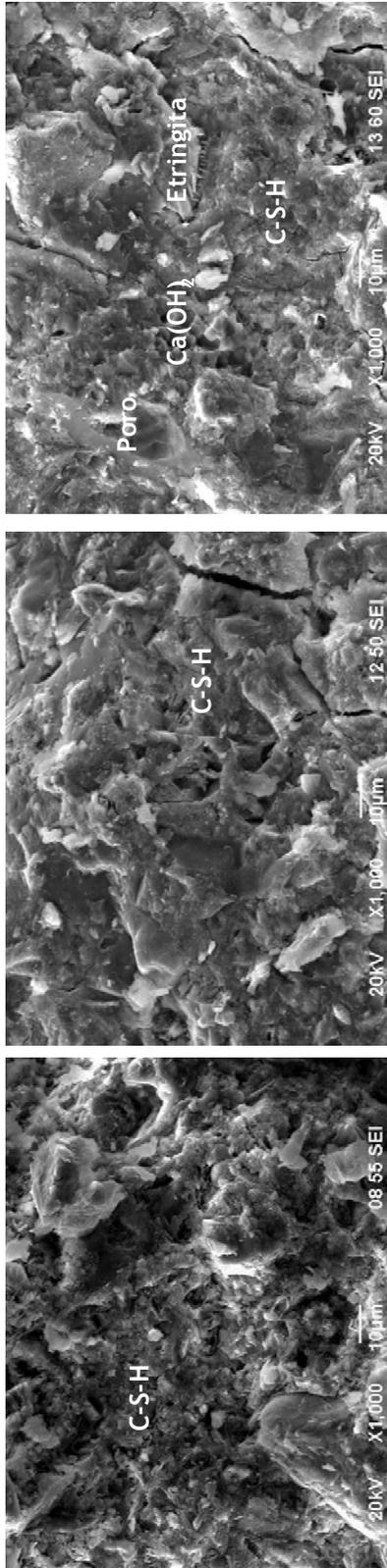
En la figura 5.36, se muestran las micrografías de la pasta de referencia (RSF) y de las pastas con nanosílice 3B3 (RSF+0.25(3B3)) y 3A3 (RSF+0.25(3A3)) dosificadas en 0.25 % en peso como reemplazo del cemento portland, a *1 día de curado*. Las pastas con nanosílice sintetizada en ambos medios dosificada en 0.25 %, mostraron una morfología más compacta en relación a la referencia. La densificación de las pastas con la nanosílice sintetizada produce una microestructura muy compacta, incrementando como consecuencia la resistencia a la compresión del material.

En la figura 5.37, se muestran las micrografías de la pasta de referencia (RSF) y de las pastas con nanosílice 3B3 (RSF+1.0(3B3)) y 3A3 (RSF+1.0(3A3)) dosificadas en 1.0 %, a 28 días de curado. En las micrografías se observan la estructura de los silicatos de calcio hidratado (C-S-H), la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), la etringita, poros y granos de cemento parcialmente hidratados (CPH),

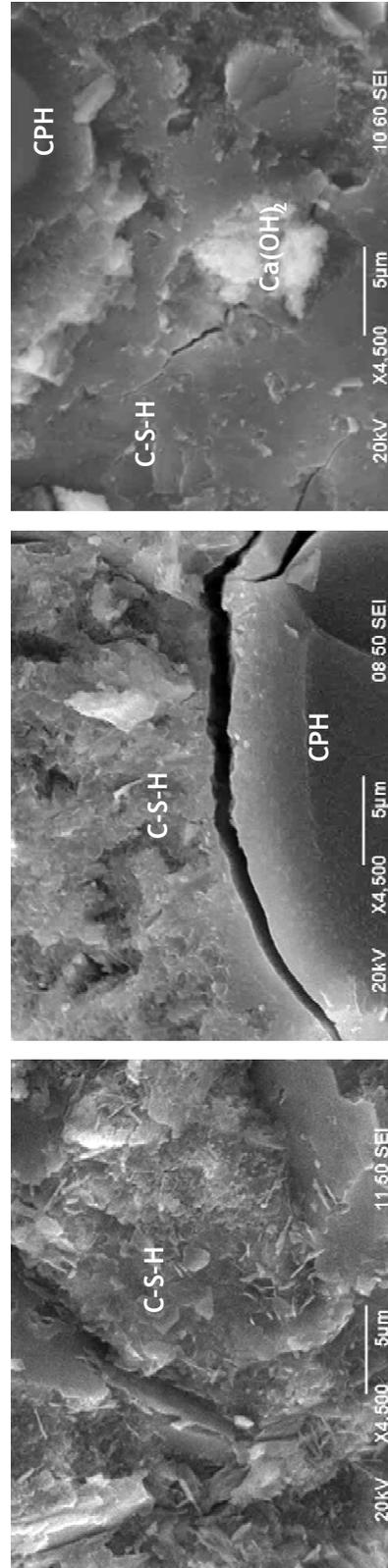
determinados mediante el microanálisis por energía dispersada de rayos X. A 28 días de curado, las pastas con nanosílice sintetizada en ambos medios dosificada en 1.0 %, mostraron una morfología mas compacta en relación a la referencia.

De las figuras 5.36 y 5.37, se observó que la microestructura de las pastas es más densa a 28 días que a un día de curado. Como era de esperarse, a los 28 días de curado se presenta una mayor presencia de los productos de la reacción de hidratación del cemento portland, que a un día de curado. Por otro lado, también se observan granos de cemento parcialmente hidratados a 28 días de curado, en presencia de las adiciones de nanosílice. Lo anterior confirma la presencia de la alita y belita, por la falta de hidratación de los granos de cemento, en las observaciones realizadas por la técnica de difracción de rayos X.

Mediante los microanálisis con el MEDRX se presentan, figura 5.38, los valores obtenidos de las relaciones de Ca/Si de la fase C-S-H en las pastas de cemento portland con adiciones de la nanosílice 3B3 y 3A3 con diferentes dosificaciones (0.25, 1.0 y 4.0 %) a 28 días de curado. Se utilizó un voltaje constante de 20kV para obtener los espectros del MEDRX para la determinación de las relaciones Ca/Si. La pasta de referencia (RSF) presenta un valor de Ca/Si de 2.6, el cual es superior a los reportados en diferentes bibliografías (1.5 a 2.0 [74,82,84]). Sin embargo, Taylor [85] reportó que los valores pueden variar debido al voltaje utilizado en los análisis con el MEDRX en pastas de C₃S y B-C₂S.



RSF
 Figura 5.36. Micrografías de la pasta de referencia (RSF) y de las pastas con nanosilíce sintetizada 3B3 (RSF+0.25(3B3)) y 3A3 (RSF+0.25(3A3)) dosificadas en 0.25 %, a un día de curado.



RSF+1.0(3A3)
 RSF+1.0(3B3)
 RSF
 Figura 5.37. Micrografías de la pasta de referencia (RSF) y de las pastas con nanosilíce sintetizada 3B3 (RSF+1.0(3B3)) y 3A3 (RSF+1.0(3A3)) dosificadas en 1.0 %, a 28 días de curado. En la micrografía se observa la estructura de los silicatos de calcio hidratado (C-S-H), la portlandita (Ca(OH)₂) y granos de cemento parcialmente hidratados (CPH).

En general, las pastas con adiciones de nanosílice presentaron una reducción significativa en las relaciones de Ca/Si, en relación a la referencia RSF. La reducción de estos valores al adicionarse la nanosílice sintetizada se incrementó con el aumento en la dosificación de la nanosílice. La mayor reducción en la relación de Ca/Si se presenta cuando la nanosílice 3B3 es dosificada en un 4.0 % en peso como reemplazo del cemento portland. Sin embargo, la nanosílice 3A3 dosificada en un 1.0 % en peso como reemplazo del cemento portland, presentó una mayor reducción en la relación Ca/Si en relación a la nanosílice 3B3 dosificada con el mismo porcentaje. La nanosílice 3A3 es más reactiva que la nanosílice 3B3, reduciendo en mayor grado la relación Ca/Si.

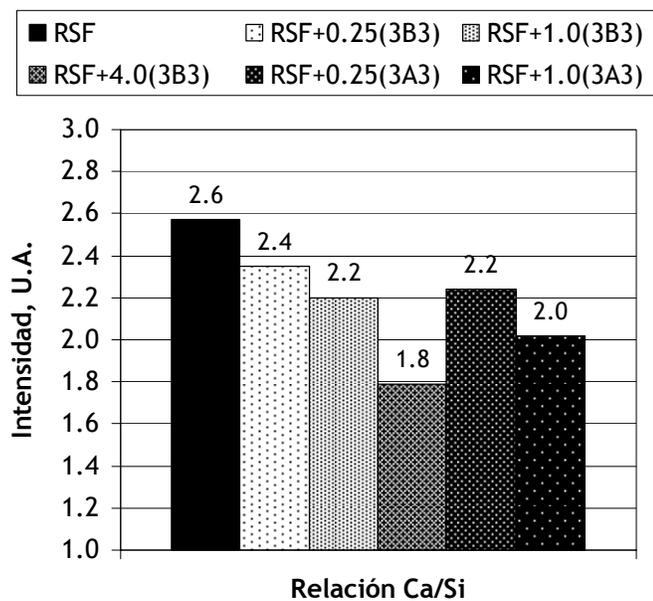


Figura 5.38. Relación Ca/Si de la pasta de referencia RSF y de las pastas fabricadas con diferentes dosificaciones de las nanopartículas 3B3 y 3A3.

La reducción en la relación de Ca/Si puede ocurrir por un incremento en el contenido de Si-OH y por la presencia de enlaces de Si-O-Si entre las capas de la estructura del C-S-H, disminuyendo la carga negativa, la cual es balanceada por el calcio disponible entre las capas [84]. La presencia de la nanosílice puede provocar un incremento en los puentes tetraédricos de la estructura del C-S-H o generar formaciones adicionales de C-S-H entre las capas de la

estructura del cementante. Lo anterior, densificaría la matriz cementante, incrementando consecuentemente la capacidad mecánica de los morteros, tal como se observó en la resistencia a la compresión y flexión de los morteros.

5.6. Discusión general

En la investigación se sintetizaron nanopartículas de sílice mediante el proceso sol-gel para comprender el desempeño de las nanopartículas en sistemas cementantes a base de cemento portland. Para la síntesis del material, se modificaron las relaciones molares de los reactivos, se sintetizó el material en un medio básico y uno ácido y se utilizaron diferentes tiempos de reacción. El material producido fue molido y tratado térmicamente a diferentes temperaturas. Antes de ser introducido en la mezcla de los materiales para la fabricación de los morteros, las nanopartículas fueron dispersadas por ultrasonido o por una mezcladora de alta velocidad. Las nanopartículas de sílice fueron utilizadas en diferentes dosificaciones como reemplazo en peso del cemento portland en mezclas de morteros y pastas. El efecto de diferentes dosificaciones de la nano-SiO₂ fue analizado mediante pruebas reológicas y mediante el análisis de la microestructura de pastas; además, mediante pruebas mecánicas de resistencia a la compresión y flexión y mediante la medición de la fluidez y peso volumétrico de morteros de cemento portland.

Las nanopartículas fueron dosificadas en 0.25% en peso como reemplazo del cemento portland, en morteros con fluidez trabajable (110±5%). A un día de curado, la resistencia a la compresión de las nanopartículas sintetizadas en medio básico mostraron los mayores incrementos cuando se utilizó el material producido con menor tiempo de reacción; sin embargo, a 28 días de curado el efecto fue el contrario. Los tamaños de las partículas tienden a disminuir cuando se reduce el tiempo de reacción, y se incrementan al aumentar el tiempo de reacción. Parece ser que las partículas más pequeñas reaccionan

rápidamente en la matriz cementante, mientras que las más grandes requirieron de más tiempo para la reacción. Por otro lado, las nanopartículas sintetizadas en el medio ácido tienden a ser muy pequeñas, las cuales provocaron los mayores incrementos en la resistencia a la compresión durante los primeros días de curado.

El incremento del área superficial de las nanopartículas aceleró la formación de los hidratos de silicato de calcio. Las nanopartículas sintetizadas en medio ácido, con un área superficial ($337 \text{ m}^2/\text{g}$) 3 veces mayor que la nanosílice sintetizada en medio básico ($133 \text{ m}^2/\text{g}$), aceleró el proceso de hidratación del cemento portland e incrementó rápidamente la resistencia a la compresión del mortero durante los primeros días de curado. Por otro lado, a edades más avanzadas de curado (90 días), las nanopartículas sintetizadas en medio básico mostraron una alta actividad puzolánica.

En general, las nanopartículas de sílice aceleraron la reacción del cemento portland al generar sitios de nucleación para la formación de los silicatos de calcio hidratados (C-S-H), en donde algunas fueron más reactivas que otras, dependiendo de su área superficial. La adición de las nanopartículas en la matriz cementante modificó la estructura del gel de C-S-H, debido al incremento en los enlaces de Si-O-Si entre las capas de la estructura del C-S-H. Además, mostraron una reacción puzolánica con la portlandita generada de la hidratación de los silicatos de calcio para formar más material cementante. Lo anterior, dio como resultado en la formación de una matriz más compacta y resistente a las pruebas mecánicas.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referencias

1. G. Cao; *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications*; Imperial College Press; 2004.
2. L. Liz-Marzan; *Nanometals and formation of color*; *Materials Today*; Feb. 2004; 26-31.
3. J.P. Turkevich, et al; *Disc. Of the Faraday Society*; 1951; 11; p. 55-57.
4. R. Feynman; *There is plenty of room at the botton*; *Engineering and Sciences*; 1960.
5. N. Taniguchi; *On the basic concept of nanotechnology*; *Proc. Inter. Conf. on Production Engineering*; Tokyo; 1974; p. 18-23.
6. K.E. Drexler; *Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation*; *Proc. of the National Academy of Sciences*; 1981; 78-9; p. 5275-5278.
7. The royal society; *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*; 2004.
8. W. Zhu, P.J.M. Bartos, A. Porro; *Application of nanotechnology in construction*; *Materials and Structures*; 2004; 37; p. 649-658.
9. K. Sobolev, M. Ferrada; *How Nanotechnology Can Change the Concrete World, Part 1*; *American Ceramic Society Bulletin*; 2005; 84; 10; p. 14-17.
10. M. Wilson, K.K.G. Smith, M. Simmons, B. Raguse; *Nanotechnology - Basic Science and Emerging Technologies*; Chapman & Hall/CRC; 2000.
11. A.S. Edelstein, R.C. Cammarata; *Nanomaterials: Síntesis, properties and applications*; *Institute of Physics Publishing*; 1998.
12. M. Nogami, Y. Moriya; *Glass formation through hydrolysis of $Si(OC_2H_5)_4$ with NH_4OH and HCl solution*; *Journal of Non-crytalline Solids*; 1980; 37; p. 191-201.
13. American Society for Testing and Materials; *Standard specification of portland cement*; *ASTM C 150-07*; 2007; 4.01; p. 144-150.
14. P.K. Metha, P.J.M. Monteiro; *Concrete: Microstructure, properties and Materials*; 3 ed.; McGraw Hill; 2006.
15. American Society for Testing and Materials; *Standard specification for use of silica fume as a mineral admixture in hydraulic cement concrete, mortar, and grout*; *ASTM C 1240-05*; 2005; 4.01; p. 659-664.
16. ACI Committee 234; *Guide for the use of silica fume in concrete*; *ACI 234R-06*; 2006; p. 63.
17. Committee E-701: *Materials for concrete construction; Cementitious materials for concrete*; *ACI*; Education bulleting E3-01; 2001; p. 25.

18. N. Spiratos, M. Pagé, N.P. Mailvaganam, V.M. Malhotra, C.Jolicoeur; *Superplasticizers for concrete: Fundamentals, technology and practice*; AGMV Marquis; 2003.
19. C. Vernet; Mécanismes chimiques d'interactions ciment-adjuvants; CTG Spa. Guerville Service Physico-Chimic du Ciment, Janvier; 1995; p. 10.
20. A.K. Van Helden, J.W. Jansen, A. Vrij; *Preparation and characterization of spherical monodisperse silica dispersions in nonaqueous solvents*; Journal of Colloid and Interface Science; 1981; 81; p. 354-368.
21. K.D. Keefer; *Better ceramics throu chemistry*; Material Research Society Symposium Proceeding; Pittsburg; 1986; 73; p. 295.
22. G.H. Bogush, C.F. Zukoski, M.A. Tracy; *Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction* ; Journal of Non-Crystalline Solids; 1988; 104; p. 95-106.
23. T. Matsoukas, E. Gulari; *Dynamic of growth of silica particles from ammonia-catalyzed hydrolysis of tetra-ethyl-orthosilicate*; Journal of Colloid and Interface Science; 1988; 124; 1; p. 252-261.
24. S.K. Park, K.D. Kim, H.T. Kim; *Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles*; Colloids and Surfaces; 2002; 197; p. 7-17.
25. L.C. Klein; *Sol-gel processing of silicates*; Annual Reviews Materials Sciences; 1985; 15; p. 227-248.
26. S.P. Li, W.S. Lew, Y.B. Xu, A. Hirohata, A. Samad, F. Baker, J.A.C. Bland; *Magnetic nanoscale dots on colloid crystal surfaces*; *Applied Physics Letters*; 2000; 76; 6.
27. B.E. Yoldas; *Monolithic glass formation by chemical polymerization*; Journal of materials science; 1979; 14; p.1843-1849.
28. E.J.A. Pope, J.D. Mackenzie; *Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst*; Journal of Non-Crystalline Solids; 1986; 87; p. 185-198.
29. H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser; *Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes*; Journal of Non-Crystalline Solids; 1984; 63; p. 1-11.
30. S.J. Teichner, G.A. Nicolaon, M.A. Vicarini, G.E.E. Gardes; *Inorganic oxide aerogels*; *Advances in Colloid and Interface Science*; 1976; 5; 3; p. 245-273.
31. G.A. Nicolaon, S.J. Teichner; *Bulletin de la Societe Chimique de France*; 1968; 5; 1906-1911.
32. J. Zarzycki, M. Prassas, J. Phalippou; *Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels*; Journal of materials science; 1982; 17; p.3371-3379.
33. M. Prassas, J. Phalippou, J. Zarzycki; *Monolithicite des gels de silice*; *Le Journal de Physique Colloques, Proceedings of the 5th International Conference*; 1982; 43; C9; p. 257-260.

34. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn; *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*; Journal of Colloid and Interface Science; 1968; 26; p. 62-69.
35. R.K. Iler; *The chemistry of silica*; Wiley; New York; 1979.
36. X. Zhongfu, P. Günther; *Silicondioxide electret films prepared by the sol-gel process*; IEEE Transactions on dielectrics and electrical insulation; 1994; 1; 1; p. 31-37.
37. C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, C.S. Ashley; *Sol-gel transition in simple silicates*; Journal of Non-Crystalline Solids; 1982; 48; p. 47-63.
38. B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor; *Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles*; Chemical Reviews; 2004; 104; p. 3893-3946.
39. R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich; *Hydrolysis of Ethyl Silicate*; Journal of the American Chemical Society; 1950; 72; p. 5705-5712.
40. J. González, J.F. Pérez; *Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por sol-gel: revision*; Superficies y Vacío; 2000; 11; 1-16.
41. D. Gann; *A Review of Nanotechnology and its Potential Applications for Construction*; SPRU; University of Sussex; 2002.
42. P. Trtik, P.J.M. Bartos; *"Nanotechnology and concrete: what can we utilise from the upcoming technologies?"*; Proceeding of the 2nd Annamaria Workshop: Cement & Concrete : Trends & Challenges; 2001; pp. 109-120.
43. Scottish Centre for Nanotechnology in Construction Materials, <http://www.nanocom.org>
44. J.J. Beaudoin; *"Why Engineers Need Materials Science"*; Concrete International; 1999; 21; 8; pp. 86-89.
45. C. Plassard, E. Lesniewska, I. Pochard, A.A. Nonat; *"Investigation of the surface structure and elastic properties of calcium silicate hydrates at the nanoscaled"*; Ultramicroscopy; 2004; 100; 3-4; pp. 331-338.
46. Cortesía: Andri Vital; EMPA Mat'ls Testing and Research, Laboratory for High-Performance Ceramic, Duebendorf, Switzerland.
47. J. Björström, A. Martinelli, A. Matic, L. Börjesson, I. Panas; *Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement*; Chemical Physics Letters; 2004; 392; p. 242-248.
48. J. Björström, I. Panas; *Antagonistic effect of superplasticizer and colloidal nano-silica in the hydration of Alite and Belite pastes*; Journal of Materials Science; 2007; 42; 11; p. 3901-3907.
49. Y. Qing, Z. Zenan, S. Li, C. Rongshen; *A comparative study on the pozzolanic activity between nano-SiO₂ and silica fume*; Journal of Wuhan University of Technology - Materials Sciences Ed.; 2006; 21; 3; p. 153-157.

50. Y. Qing, Z. Zenan, K. Deyu, C. Rongshen; *Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume*; Construction and building materials; 2007; 21; p. 539-545. [57]
51. I. Jansson, U. Skarp, C. Bigley; *The value of colloidal silica for enhanced durability in high fluidity cement based mixes*; 5 International RILEM simposium on self-compacting concrete; 2007.
52. A. Porro, J.S. Dolado, I. Campillo, E. Erkizia, Y. de Miguel, Y. Sáez de Ibarra, A. Ayuela; *Effects of nanosilica additions on cement pastes*; Applications of nanotechnology in concrete design; Thomas Telford; Londres; 2005.
53. J.J. Gaitero, I. Campillo, A. Guerrero; *Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles*; Cement and concrete research; 2008; 38; p. 1112-1118.
54. J.J. Gaitero, Y. Saez de Ibarra, E. Erkizia, I. Campillo; *Silica nanoparticle addition to control the calcium-leaching in cement-based materials*; Physica Status Solidi (a); 2006; 203; 6; p. 1313-1318.
55. J.S. Dolado, I. Campillo, E. Erkizia, J.A. Ibáñez, A. Porro, A. Guerrero, S. Goñi; *Effecy of nanosilica additions on belite cement pastes held in sulfate Solutions*; Journal of the American Ceramic Society; 2007; 90; 12; p. 3973-3976.
56. J.Y. Shih, T.P. Chang, T.C. Hsiao; *Effect of nanosilica on characterization of portland cement composite*; Materials Science and Engineering A; 2006; 424; p. 266-274.
57. H. Li, H. Xiao, J. Yuan, J. Ou; *Microstructure of cement mortar with nano-particles*; Composites Part B: Engineering; 2004; 35; 2; p. 185-189.
58. B.W. Jo, C.H. Kim, G.H. Tae, J.B. Park; *Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles*; Construction and building Materials; 2007; 21; p. 1351-1355.
59. B.H. Green; *Development of a high-density cementitious rock-matching grout using nano-particles*; Proceedings of ACI Session on "Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives, SP-254; 2008; p. 121-132.
60. M. Collepardi, J.J. Ogoumah, U. Skarp, R. Troli; *Influence of Amorphous Colloidal Silica on the Properties of Self-Compacting Concretes*; Proceedings of the International Conference, *Challenges in Concrete Construction - Innovations and Developments in Concrete Materials and Construction*, Dundee, UK; 2002; p. 473 - 483.
61. M. Collepardi, S. Collepardi, U. Skarp, R. Troli; *Optimization of silica fume, fly ash and amorphous nano-silica in superplasticized high-performance concrete*; Proceedings of 8th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, SP-221; 2004; p.495-506.
62. G. Li; *Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂*; Cement and Concrete Research; 2004; 34; p.1043-1049.

63. M. Ferrada, M. Escobar, W. Domínguez, R.V. Ferrada, P.I. Avalos; *U-Sílice ISO-14001: Sílice a Favor del Medio Ambiente*; XIV Jornadas Chilenas del Hormigón, Valdivia, Chile, 2003.
64. J.S. Park, Y.J. Park, J. Heo; *Solidification and recycling of incinerator botton ash through the addition of colloidal silica (SiO₂) solution*; Waste Management; 2007; 27; p. 1207-1212.
65. American Society for Testing and Materials; *Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar*; ASTM C 1437-07; 2007; 4.01; p. 611-612.
66. American Society for Testing and Materials; *Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency*; ASTM C 305-06; 2006; 4.01; p. 219-221.
67. American Society for Testing and Materials; *Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in or 50-mm Cube Specimens)*; ASTM C 109-07; 2007; 4.01; p. 64-68.
68. Organismo Nacional de Normalización y Certificación de la Construcción y Edificación, S.C.; *Industria de la construcción-cementos hidráulicos-especificaciones y métodos de prueba, ficha técnica*; NMX-C-414-ONNCCE-2004; 2004; p. 1-2.
69. www.sigmaaldrich.com.
70. A.M. Neville; *Tecnología del concreto*; IMCYC; 1999.
71. American Society for Testing and Materials; *Standard specification of standard sand*; ASTM C 778-06; 2006; 4.01; p. 372-374.
72. M.A. Rahman, M. Nehdi; *Effect of geometry, gap, and surface friction of test accessory on measured rheological properties of cement paste*; ACI Material Journal; 2003; 100; 4; p. 331-339.
73. M.A. Rahman, M. Nehdi; *Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap, and surface friction*; Cement and concrete research; 2004; 34; p. 1993-2007.
74. V.S. Ramachandran, J.J. Beaudoin; *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: principles, techniques and applications*; William Andrew Publishing; 2001; p. 964.
75. P.E. Stutzman; *Guide for X-Ray Powder diffraction analysis of portland cement and clinker*; NIST; 1996; p. 38.
76. American Society for Testing and Materials; *Standard Test Method for Fineness of Hydraulic Cement by Air-Permeability Apparatus*; ASTM C 204-07; 2007; 4.01; p. 186-192.
77. Rheometrics Series; *Operator's Manual*; TA Instruments; 2005.

78. C.F. Ferraris; *Measurement of the rheological properties of cement paste: a new approach*; Proceeding of the International simposium "The role of admixtures in high performance concrete; RILEM; 1999; p. 333-342.
79. C.F. Ferraris, K.H. Obla, R. Hill; *The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete*; Cement and concrete research; 2001; 31; p. 245-255.
80. American Society for Testing and Materials; *Test Method for Flexural Strength of Hydraulic-Cement Mortars*; ASTM C 348-02; 2002; 4.01; p. 226-230.
81. American Society for Testing and Materials; *Specification for Moist Cabinets, Moist Rooms and Water Storage Tanks Used in the Testing of Hydraulic Cements and Concretes*; ASTM C 511-06; 2006; 4.01.
82. P.C. Aitcin; *Libros del curso "Ingeniería de los Cementantes Hidráulicos"*; Doctorado en Ingeniería de Materiales de Construcción y Estructuras; Cuerpo académico de Tecnología del Concreto; 2005; p. 608.
83. K. Sobolev, A. Amirjanov, R. Hermosillo and F.C. Lozano; *Packing of Aggregates as an Approach to Optimizing the Proportioning of Concrete Mixtures*; Aggregates: asphalt concrete, portland cement concrete, bases, and fines - ICAR/AFTRE/NSSGA SYMPOSIUM, Denver, Colorado, USA; 2004 (CD).
84. H.F.W. Taylor; *Cement chemistry*; Taylor and Thomas Telford Services; 2nd Edition; 1997.
85. H.F.W. Taylor y D.E. Newbury; *Calcium hydroxide distribution and calcium silicate hydrate composition in tricalcium silicate and B-dicalcium silicate pastes*; Cement and concrete research; 1984; 14; p. 93-98.
86. D. Gallagher, T.A. Ring; *International Journal for Chemistry (Chimia)*; 1989; 43; p. 298.
87. L.M. Bautista, M.E. Meza; *Seminarios de Eco-materiales y energía: sol-gel*; 17 abril 2008; Instituto de Ingeniería Civil (UANL).
88. K. Mather; *Examination of cement pastes hydrated phases, and synthetic products by X-Ray diffraction*; U.S. ARMY Engineer Waterways Experiment Station; 1972; p. 59.
89. V.S. Ramachandran, R.M. Paroli, J.J. Beaudoin y A.H. Delgado; *Handbook of thermal analysis of construction materials*; 2003; p. 43, 78, 87, 89,111.
90. L.J. Struble, W.G. Lei, G.K. Sun, R.S. Szecsy; *Rheology of cement paste and concrete*; Cement and concrete aggregates; 1996.
91. G. Sotelo; *Hidráulica general: Fundamentos*; Limusa; 1998; 1; p. 561.
92. C.F. Zukoski, L.J. Struble; *Rheology for cementitious systems*; Materials Research Society Bulletin; 1993; 18; p. 39-42.
93. B.W. Russel, D.A. Saville, W.R. Schowalter; *Colloidal dispersions*; Cambridge University Press; 1989.
94. H.A. Barnes, J.F. Hutton, K. Walters; *An introduction to rheology*; Elsevier; 1989.



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. Conclusión general

La adición de las nanopartículas de sílice modificó la matriz cementante de las pastas de cemento portland de la siguiente manera: a) aceleró la reacción del cemento portland, b) transformó la portlandita en gel del C-S-H mediante la reacción puzolánica, y c) modificó la estructura interna del gel C-S-H incrementando la longitud promedio de las cadenas de los silicatos. La suma de los tres efectos provocó que la microestructura de la matriz cementante fuera más compacta, incrementando la resistencia a la compresión y flexión de los morteros fabricados.

6.2. Conclusiones particulares

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación se tienen las siguientes conclusiones:

1. Las nanopartículas sintetizadas por el método sol-gel, están constituidas principalmente de SiO_2 amorfo, las cuales presentan variaciones en su tamaño, grado de aglomeración y área superficial, en función de las relaciones molares, de los tiempos y pH de la reacción.
2. Las nanopartículas producidas en medio básico (pH=9) presentaron una amplia variación en el tamaño de las partículas (desde 5 a 70 nm), una morfología redondeada y una menor área superficial, con poca variación (de 120 a 160 m^2/g), con respecto a las sintetizadas en medio ácido.
3. Las nanopartículas producidas en medio ácido (pH=2) mostraron poca variación en el tamaño de partícula (de 5 a 17 nm), en aglomeradas y cuentan con una mayor área superficial (250 a 500 m^2/g) con respecto a las sintetizadas en medio básico.
4. Las pruebas reológicas en pastas frescas y la determinación de la fluidez en morteros frescos muestran que la viscosidad de la matriz cementante aumenta considerablemente debido principalmente a la alta área superficial

- de la nanosílice y, posteriormente se presentó un rápido endurecimiento de la matriz cementante provocado por la alta reactividad de las nanopartículas. Este incremento es mayor cuando la dosificación de la nanosílice aumenta.
5. En las pastas endurecidas a diferentes periodos de reacción, la nanosílice sintetizada provocó cambios significativos en la microestructura de la matriz cementante. Las pastas con adiciones de las nanopartículas mostraron una matriz cementante (C-S-H) más compacta, en donde la relación del C/S pasó a ser de 2.6 de la pasta de referencia (microestructura irregular), a 1.8 por la adición del 1.0 % de la nanosílice (microestructura compacta). Además, parte de la portlandita generada por la reacción de hidratación del cemento portland, fue parcialmente consumida por la adición de la nanosílice. El consumo de la portlandita fue mayor cuando se incrementó la dosificación de la nanosílice.
 6. Los resultados de la resistencia a la compresión obtenidos de los morteros con un 0.25% de nanosílice mostraron que los especímenes a 1 día de curado tuvieron incrementos de 16% en relación a la mezcla de referencia para morteros con aditivos. A 28 días de curado los especímenes tuvieron incrementos hasta de un 5% en relación a la mezcla de referencia para morteros con aditivos.
 7. La resistencia a la flexión de los morteros con un 0.25% de nanosílice sintetizada, mostraron que los especímenes a 28 días de curado tuvieron incrementos hasta de un 18% en relación a la mezcla de referencia para morteros con aditivos.
 8. Los resultados de la resistencia a la compresión obtenidos de los morteros con aditivos, en los cuales se incrementó la dosificación de la nanosílice sintetizada en 0.1, 0.25, 0.5 y 1.0%, a 1, 28 y 90 días de curado, tuvieron incrementos del 8 al 11 %, en relación a la mezcla de referencia. La resistencia a la flexión de estos morteros a 28 días de curado tuvieron incrementos hasta de un 7%.

9. Los mayores incrementos en la resistencia a la compresión y flexión de los morteros se atribuyeron principalmente a la nanosílice con tamaños de partículas de entre 10 y 20 nm (3B3 Y 3A3) y con una dosificación del 0.1%. Las nanopartículas 3B3 y 3A3 tienen diferentes áreas superficiales (133 y 337 m²/g, respectivamente), pero presentan una distribución y tamaños de partículas muy similar.

6.3. Recomendaciones

La acelerada hidratación del cemento portland en presencia de la nanosílice, produce un incremento considerable del calor de hidratación en la matriz cementante, por lo cual no sería conveniente su uso en concretos masivos, al menos que se tomen las consideraciones necesarias por dicho efecto. Por otro lado, la acelerada hidratación del cemento portland incrementa significativamente la resistencia a la compresión a edades tempranas, asíéndola adecuada para proyectos en donde se requiera descimbrar rápidamente o para la elaboración de material para reparación.

La nanosílice adicionada con puzolanas naturales o con ceniza volante, posiblemente acelerará la reacción de dichos materiales en concretos con bajo consumo de cemento portland.

La microestructura compacta de las pastas del cemento portland en presencia de la nanosílice, incrementaría la durabilidad de morteros y/o concretos expuestos a agentes deletéreos o en un ambiente agresivo.



ANEXO

Anexo 1. Suspensiones de las partículas sólidas en un líquido

Como las suspensiones de las partículas sólidas en un líquido generalmente se comportan como un fluido, siempre es necesario caracterizar el comportamiento reológico (figura An 1.1). Los factores principales que afectan el comportamiento son: la fracción del volumen de las partículas sólidas en la suspensión y la magnitud en que las partículas están aglomeradas o floculadas. El aumento del volumen de la fracción de los sólidos (Φ) causa un incremento considerable en la viscosidad. Para volúmenes de pequeñas fracciones dicho efecto se expresa en base a la ecuación An 1.1. Por otro lado, la relación entre el volumen de la fracción y la viscosidad en suspensiones coloidales se expresa en la ecuación An 1.2, donde η es la viscosidad de la suspensión y η_c es la viscosidad de la fase fluida, Φ_M es el máximo posible del volumen de la fracción de un conjunto especial de partículas.

$$\eta = \eta_c (1 - 2.5\phi) \quad \text{An 1.1}$$

$$\eta = \eta_c \left(1 - \frac{\phi}{\phi_M}\right)^{-[\eta]\phi_M} \quad \text{An 1.2}$$

El volumen máximo de la fracción tiene un valor del 65 % de esferas empaquetadas al azar. El otro parámetro, $[\eta]$, es la viscosidad intrínseca, definida como:

$$[\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta/\eta_c - 1}{\phi} \quad \text{An 1.3}$$

La viscosidad intrínseca es 2.5 para partículas esféricas, pero es más alta para partículas irregulares. La ecuación An 1.2, predice correctamente el incremento substancial en la viscosidad observada por el incremento del volumen de la fracción como $\Phi \rightarrow \Phi_M$.

El otro factor que afecta el comportamiento del fluido, es el grado al cual las partículas están floculadas. La floculación es importante para las partículas coloidales, las cuales pueden flocular espontáneamente, provocando agregados

discretos o de un gel, como se muestra en la figura An 1.2. La unión de las partículas suelen ser débiles y fáciles de fracturar mediante el esfuerzo cortante, por lo tanto, se puede aplicar el esfuerzo (esfuerzo de cedencia) suficiente que cause una alteración de la red floculada, provocando que la suspensión comience a fluir. Entonces, la floculación produce el comportamiento plástico con el esfuerzo de cedencia reflejando la fuerza necesaria para mantener unidas a las partículas.

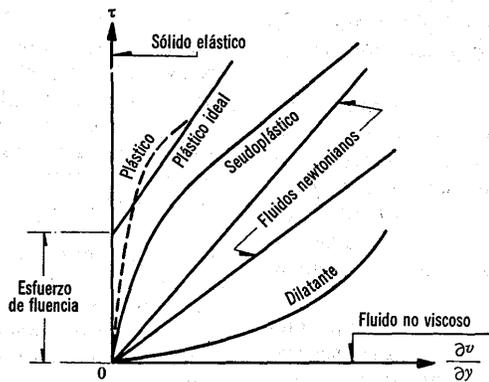


Figura An 1.1. Tipos de comportamientos reológicos [91].

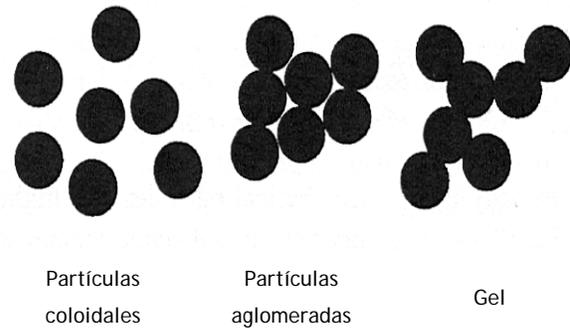


Figura An 1.2. Microestructuras en suspensión [90].

Usualmente, la alteración no se completa en el esfuerzo de cedencia así que la suspensión continua de alguna manera floculada a pesar de que este fluyendo y la floculación remanente es alterada progresivamente al incrementarse la velocidad de deformación. Dicha situación produce un comportamiento pseudoplástico comúnmente acompañado por una tixotropía, un decremento progresivo y reversible en la viscosidad con una aplicación constante del nivel del esfuerzo. Las suspensiones dispersas suelen presentar comportamiento Newtoniano, aunque a altas concentraciones se comportan como un pseudoplástico con un esfuerzo de cedencia modesto. De este modo, el esfuerzo de cedencia y la viscosidad dependen de la concentración y del grado de floculación. En una suspensión dispersa, el esfuerzo de cedencia se incrementa con la concentración; las suspensiones dispersas muestran un comportamiento plástico a altas concentraciones porque el aglutinamiento restringe la habilidad de las partículas a fluir. Como las altas concentraciones y

la floculación causan un comportamiento plástico o pseudoplástico, llega a ser difícil la diferenciación entre una suspensión floculada y una dispersa, pero, las suspensiones altamente concentradas se basan sólo en la curva de fluidez.

La ecuación An 1.2 indica que la viscosidad se incrementa con la concentración (suspensiones dispersas). El esfuerzo de cedencia también se incrementa al aumentar la concentración. Esta relación se puede expresar como una ley potencial:

$$\tau_{YS} = \phi^X \quad \text{An 1.4}$$

donde la X variando entre 2 y 4 [92]. El esfuerzo de cedencia depende también de la fuerza (potencial interpartículas) responsable por la floculación. Para las suspensiones débilmente floculadas, el efecto de las concentraciones y del potencial interpartículas puede ser combinado de la siguiente manera [93]:

$$\tau_{YS} = \frac{\phi^2}{a^2} \Phi'_{max} \quad \text{An 1.5}$$

donde a es el radio de la partícula y Φ'_{max} es la fuerza interpartícula máxima.

Los líquidos con viscosidades altas generalmente son altamente sensibles a la temperatura [94]. De este modo, el agua no es muy sensible a la temperatura, aunque polímeros líquidos pueden ser algo sensibles. La viscosidad generalmente se incrementa al incrementarse la presión, pero los cambios son menores en presión atmosférica.



APÉNDICES

Apéndice 1. Proceso de hidratación del cemento portland

El proceso de hidratación del cemento portland es muy complejo. Los detalles de las reacciones químicas no han sido aclarados en su totalidad. Por lo tanto, de manera esquemática, se presenta el proceso de hidratación del cemento portland descrito por C. Vernet [19] en cinco etapas.

Etapas 1 - Periodo de mezclado.

Se liberan los diferentes iones de las fases que entran en solución. Esta disolución es de naturaleza rápida y exotérmica, en la cual aparecen dos hidratos muy reactivos. La superficie de las partículas de cemento se recubren parcialmente con silicatos de calcio hidratado (C-S-H) formados por iones de Ca^{2+} , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ y OH^- , provenientes de las fases de silicatos del clinker, y con etringita (sal de calcio de trisulfoaluminato hidratado) formado por los iones de Ca^{2+} , AlO_4^{2-} , SO_4^{2-} y OH^- , provenientes de las fases intersticiales y de las diferentes formas de sulfatos de calcio presentes en el cemento.

Etapas 2 - Periodo de incubación (figuras A.1.1.a y A.1.1.b)

Esta etapa se desarrolla entre 1 y 8 horas después del mezclado. El incremento en el pH y en el contenido de iones Ca^{2+} en el agua de mezclado, reduce la disolución de las fases del clinker; el calor liberado se reduce considerablemente pero sin detenerse. Una pequeña cantidad de C-S-H y etringita se forman continuamente y la solución acuosa se satura de Ca^{2+} , incrementándose la conductividad del material. La portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) no se forma debido a su baja velocidad de crecimiento, comparada con la velocidad de formación del C-S-H.

Etapas 3 - Fraguado y aceleración de la hidratación (figura A.1.2)

Esta etapa ocurre cerca de las 5 horas del mezclado. El fraguado es desencadenado por una rápida precipitación de los cristales de portlandita. La precipitación de los cristales de portlandita ocurre cuando la concentración de los silicatos en la fase acuosa se reduce. El rápido consumo del Ca^{2+} y del OH^- durante la formación y crecimiento de los cristales de portlandita acelera la disolución de las fases anhídridas del clinker. La conductividad del material es reducida drásticamente, hasta estabilizarse y liberar algo de calor. El calor liberado no es considerable al principio porque la precipitación de la portlandita es endotérmica.

La señal ultrasónica obtenida al monitorear la pasta de cemento portland, se atenúa debido a los puentes formados entre las partículas del cemento en la formación de los cristales. El fraguado inicial de la pasta hidratada se presenta con la reducción de la conductividad en el material, cuando las primeras estructuras aparecen debido a la formación de los cristales de etringita. El tiempo de fraguado final corresponde a una débil señal en el monitoreo ultrasónico y a una rápida generación de calor. La conductividad es muy baja y se pueden realizar los primeros ensayos a la compresión.

Etapa 4 - Endurecimiento (figura A.1.3)

Esta etapa ocurre cerca de las 9 horas después del mezclado. En la mayoría de los cementos portland las proporciones molares de calcio y sulfatos alcalinos son menores que la de los aluminatos, consecuentemente la formación rápida de etringita al final del periodo de incubación provoca el agotamiento de los iones de SO_4^{2-} entre las 9 a 15 horas después del mezclado. Para entonces, la etringita comienza a descomponerse y libera SO_4^{2-} para formar cristales de monosulfato de calcio. Esta reacción consume 2 moles de aluminatos por cada mol de etringita que es descompuesto. Consecuentemente, los aluminatos comienzan a reaccionar rápidamente generando un pico exotérmico. La intensidad de este pico depende del contenido de C_3A en el cemento. El calor

liberado, acelera la velocidad de hidratación de la fase de silicatos. Se observa un pico pequeño en la curva de conductividad debido al paso en la solución de los álcalis atrapados en la matriz del C_3A . El calor de hidratación es liberado rápidamente, pero sin ninguna mejora significativa en la resistencia a la compresión. En un mortero, a pesar del hecho de que algo de calor continúa desarrollándose hasta las 20 horas, la resistencia a la compresión en este periodo no presenta ningún aumento en su magnitud. Después de las 20 horas, la resistencia a la compresión comienza a incrementarse substancialmente.

Etapa 5 - Periodo de reducción

Las partículas del cemento se recubren con capas de hidratos, las cuales reducen el avance del agua hacia la interfase entre los hidratos y los constituyentes anhídridos. La reacción de hidratación se reduce, pero las reacciones químicas continúan a una velocidad baja. En este momento, el encogimiento autógeno se convierte en un factor muy importante, afectando las variaciones volumétricas del concreto en mezclas con bajas relaciones de agua/cementante. La conductividad eléctrica es muy baja, siendo un indicador del contenido de agua en el concreto.

Representación esquemática de una pasta de cemento hidratada a los 28 días (figura A.1.4)

La pasta de cemento hidratada es compacta, y el C-S-H es el componente esencial de la matriz del concreto. Algunos cristales de portlandita han crecido más que algunas partículas de cemento. En algunas zonas muy impermeables, la hidratación continúa por algún tiempo, debido a que los componentes anhídridos tienen la capacidad de extraer algo del agua del agua del gel. Esto corresponde a la auto-desección de la pasta de cemento.

Conexión de la hidratación y el mecanismo de resistencia

Esencialmente, el C-S-H y, en menor medida, la etringita contribuyen en el desarrollo del endurecimiento de la matriz cementante en el concreto. El monitoreo del calor de hidratación aporta información relacionada con la cantidad de cementante formado, pero el proceso químico en el origen de la formación del C-S-H resulta en una contracción volumétrica. Si estos procesos actuaran individualmente se pudiera establecer una relación simple entre la resistencia a la compresión y el grado de hidratación, sin embargo sería necesario considerar un bajo efecto cementante debido a la contracción volumétrica. Además, alguna de estas reacciones químicas producen cristales, los cuales en su crecimiento desarrollan presiones de cristalización relacionadas con su velocidad de sobre-saturación μ .

$$P = R * T * \ln(\mu/v) \quad \text{A.1.1}$$

donde v es el volumen molar de la especie considerada, R es la constante del gas, y T es la temperatura absoluta en K. Durante el crecimiento, los cristales se comportan como una microgrieta, creando porosidad adicional. Esto mismo se aplica a los cristales de portlandita y etringita (figura A.1.5), los cuales son utilizados en algunos cementos expansivos. En estos cementos, la expansión volumétrica aparente ocurre a pesar de la reducción volumétrica absoluta. La variación volumétrica resultante es causada por el incremento en la porosidad debido al crecimiento de los cristales y a la contracción química.

La retracción del concreto es provocada por estos fenómenos, y además, por la auto-deseccación en la que se extrae el agua de la matriz capilar hacia la nanoporosidad creada por la contracción química. En estructuras de concreto, la contracción térmica, o la retracción térmica contribuyen a la retracción global del concreto. La retracción térmica varía en función de la pérdida del

calor, del espesor del elemento del concreto y de la conductividad del calor del concreto endurecido.

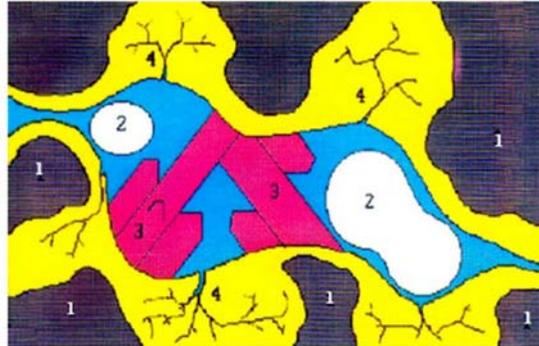


Figura A.1.5. Incremento en la porosidad debido al crecimiento de cristales masivos. 1- Partículas de cemento hidratadas; 2-poros nuevos; 3-portlandita masiva; 4-microfisuras y poros capilares.

A nivel microscópico, el esfuerzo cortante se puede desarrollar en las diferentes interfases presentes en el concreto: partículas de arena, agregados gruesos, y cerca de los cristales de la portlandita. Las variaciones volumétricas locales pueden ser compensadas por el cementante creado, para rellenar las microgrietas relacionadas con el crecimiento de los cristales.

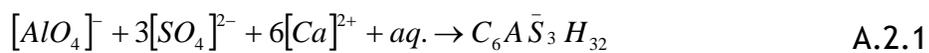
La resistencia mecánica es el resultado de una situación compleja. Durante el proceso de hidratación, cuando el crecimiento de los cristales es rápido, la velocidad de calor es suficiente para generar incrementos en la resistencia. De los resultados experimentales, se ha encontrado que durante el periodo de endurecimiento las presiones de la cristalización son altas, mientras que los productos del C-S-H son bajos, lo cual explicaría el cambio en la pendiente en la curva de resistencia.

Apéndice 2. Productos de la hidratación de las principales fases del cemento

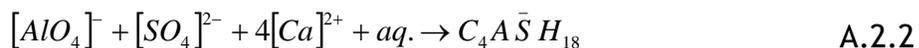
A.2.1. Productos de la hidratación de las fases C₃A y C₄AF

La reacción del C₃A con el agua es inmediata, apareciendo hidratos cristalinos de C₃AH₆, C₄AH₁₉ y C₂AH₈, con una gran liberación de calor de hidratación. La rápida velocidad de hidratación del C₃A es reducida mediante la adición del yeso durante la molienda del clinker. Los productos formados de la reacción de hidratación de los ferroaluminatos (C₄AF) con el agua en presencia de sulfatos son similares a los formados por el C₃A. Dependiendo de la concentración de los sulfatos, la hidratación del C₄AF produce C₆A(F)S₃H₃₂ o C₄A(F)S₁H₁₈, los cuales tienen una estructura cristalina similar a la etringita y al monosulfoaluminato, respectivamente. Generalmente, la reactividad de la fase de ferrita es menor a la del C₃A, pero se incrementa con el aumento del contenido de alúmina y con la reducción de la temperatura de su formación durante la elaboración del clinker. Teóricamente, en el mecanismo de la reacción retardada del C₃A y debido a que el yeso y los álcalis entran en solución rápidamente, la solubilidad del C₃A es reducida en presencia de iones de sulfatos, álcalis e hidróxidos. Dependiendo de la concentración de los iones de aluminatos y sulfatos en la solución, los productos cristalinos precipitados es el hidrato de trisulfato de aluminato de calcio (E) o el hidrato de monosulfato de aluminato de calcio (MSAC) (ecuaciones A.2.1 y A.2.2). La formación de cristales de pequeñas agujas prismáticas es referida como de alto-sulfato o etringita. El monosulfato es llamado bajo-sulfato y cristaliza en forma de platos hexagonales. La reacción química se puede expresar de la siguiente manera:

Etringita



Monosulfoaluminato de calcio



La etringita (E) es el primer hidrato en cristalizar debido a la alta relación sulfato/aluminato de la fase en solución durante la primera hora de hidratación. La precipitación de la E contribuye a la rigidez (pérdida de consistencia), fraguado (solidificación de la pasta), y al desarrollo temprano de resistencia. Después de la disminución de los sulfatos, cuando la concertación de los iones de aluminato en la solución aumentan debido a la renovación de la hidratación del C_3A y del C_4AF , la E se vuelve inestable y gradualmente se convierte en fase de MSAC, el cual es el producto final de la hidratación del cemento portland con más del 5 % de C_3A , como se puede analizar en la ecuación A.2.3.



A.2.2. Productos de la hidratación de las fases de los silicatos de calcio

Los hidratos de los silicatos de calcio son estructuralmente similares, pero varían en la relación calcio/sílice y en el contenido de agua combinada. Como la estructura determina las propiedades, las diferentes composiciones de los hidratos de los silicatos de calcio tienen un pequeño efecto en las características físicas.

Los hidratos de los silicatos de calcio están pobremente cristalinos y forman un sólido poroso exhibiendo características similares a un gel sólido [14]. Actualmente, a los hidratos de silicato de calcio se le conoce como C-S-H, ya que su composición química en pastas de cemento portland varía en función de la relación agua/cemento (a/c), la temperatura y el tiempo de hidratación. Esta notación no tiene una composición química fija, pero para una completa hidratación la composición aproximada puede ser asumida como $C_3S_2H_3$. Las

reacciones estequiométricas para pastas completamente hidratadas se puede expresar de la siguiente manera [14]:

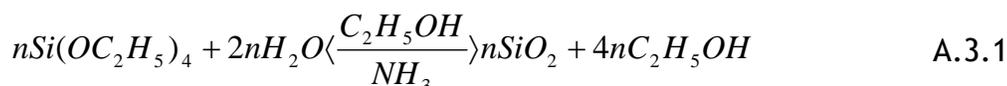


En los cálculos estequiométricos se muestra que la hidratación del C_3S producirá un 61 % de $C_3S_2H_3$ y 39 % de hidróxido de calcio (CH), mientras que la hidratación del C_2S producirá un 82 % de $C_3S_2H_3$ y 18 % de CH. Por lo tanto, la resistencia última de un cemento portland con alto contenido de C_3S es menor que la de un cemento con alto contenido de C_2S , debido a que este último tiene más $C_3S_2H_3$. Un cemento con alto contenido de C_2S es más durable en un medio ácido y sulfatado que un cemento con alto contenido de C_3S debido a la poca presencia del CH. De lo contrario, se recomienda utilizar como complemento a una puzolana para reducir la cantidad del CH y producir C-S-H, que mejorará la densificación, resistencia y durabilidad del mortero y concreto.

De las ecuaciones A.2.4 y A.2.5, se puede determinar que se requiere un 24 y un 21 % de agua para la completa hidratación del C_3S y del C_2S , respectivamente. Debido a la estructura cristalina y al alto calor de hidratación, el C_3S se hidrata más rápidamente que el C_2S . En la presencia del yeso, las partículas muy finas de C_3S comienzan a hidratarse a una hora de la adición del agua, contribuyendo al tiempo de fraguado final y a la temprana resistencia de la pasta de cemento hidratada.

Apéndice 3. Etapas del proceso sol-gel para el sistema TEOS-Etanol-Agua

El método sol-gel es un proceso químico que consta de las siguientes etapas: preparación de los reactivos, mezclando eficiente, maduración de la reacción y por último al material sintetizado se le aplican una serie de tratamiento para obtener el producto deseado. En síntesis el proceso sol-gel involucra: 1) la hidrólisis, 2) la condensación, 3) la gelación, 4) la maduración, y 5) el densificado. La reacción química para la síntesis de nanosílice puede ser resumida como sigue [26]:



Los precursores pueden ser de tipo inorgánico (que no contienen carbón) como una sal, u orgánicos (grupos que contienen carbón) como un alcóxido. Los alcóxidos son los tipos de precursores más ampliamente usados en el campo de la técnica de sol-gel debido a que reaccionan rápidamente con el agua, es decir que se hidrolizan fácilmente.

Un alcóxido esta compuestos por un ión metálico unido de un enlace de oxígeno con uno o más ligandos de tipo “alcoxi”. Un grupo alcoxi se forma al remover un protón del grupo hidroxilo presente en un alcohol. El alcóxido más ampliamente estudiado en los procesos de sol-gel para la obtención de películas delgadas, fibras o monolitos de SiO_2 es el tetraetóxido de silicio (u ortosilicato de tetraetilo) o TEOS $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

El proceso de sol-gel utilizando un alcóxido orgánico (TEOS) como precursor, comienza con la homogenización por agitación del precursor y el solvente orgánico a una temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada a la temperatura ambiente. La hidrólisis comienza con la adición del agua a la mezcla del precursor (figura A.3.1-1) en un solvente. El agua

reacciona con ion metálico (figura A.3.1-2) y libera un grupo alcoxi (O-R) (figura A.3.1-3), el cual extrae un protón (H) para formar un alcohol (H-O-R), dejando prehidrolizado el alcóxido (figura A.3.1-4).

Las reacciones de condensación ocurren entre las moléculas prehidrolizadas y las del precursor para formar enlaces metal-oxígeno-metal. Los grupos prehidrolizados reaccionan a las moléculas del precursor (figura A.3.1-5) formando un enlace metal-oxígeno-metal (puente de oxígeno) (figura A.3.1-6), liberando un grupo alcoxi (figura A.3.1-7). Durante la última etapa, el grupo alcoxi expulsado atrae al protón (H) para genera alcohol (figura A.3.1-8). Cuando se forman suficientes enlaces interconectados Si-O-Si en una región, se comportan colectivamente como si fueran partículas coloidales o soles. Con el tiempo, las partículas coloidales y las especies de sílice condensada se unen para formar redes tridimensionales. La polimerización puede continuar y construir moléculas cada vez más grandes que contienen silicio.

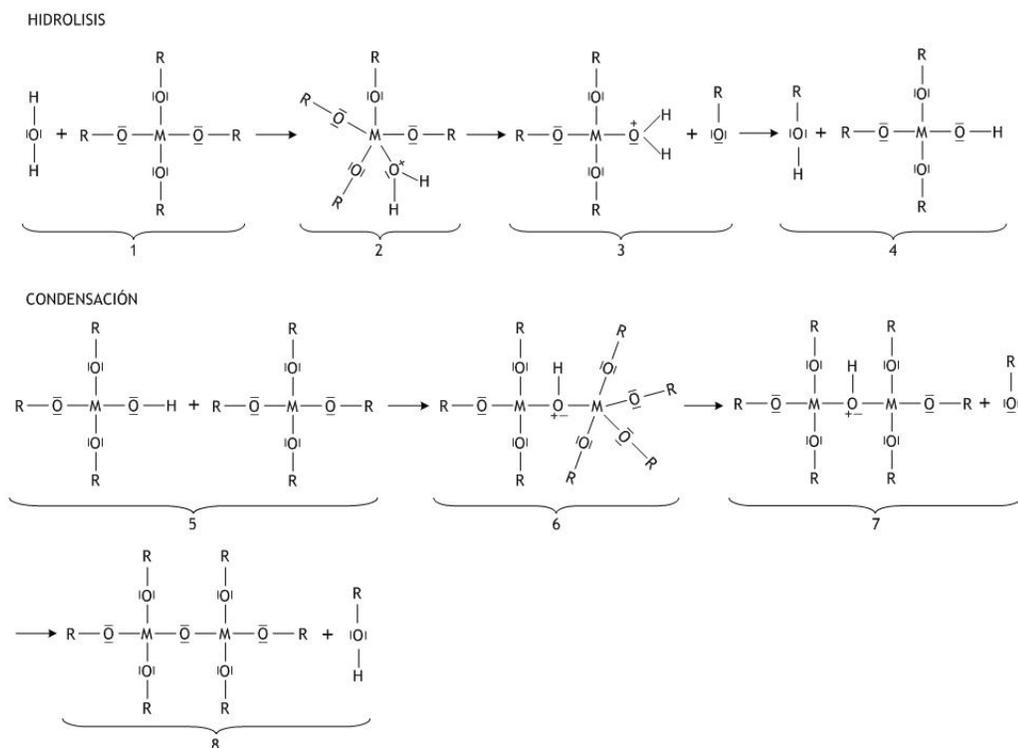


Figura A.3.1. Reacciones de hidrólisis y condensación de un alcóxido metálico y agua.

Ácidos o bases, adicionados al agua, son comúnmente utilizados para elevar la velocidad de la reacción. Cuando las condiciones de la reacción se llevan en condiciones ácidas, en la hidrólisis, el agua llega con un protón de más para reaccionar con el precursor (figura A.3.2-1) y lo cede al grupo alcoxi (figura A.3.2-2). Se acelera la reacción del agua con el ion metálico y sale un grupo alcoxi en forma de alcohol (figura A.3.2-3). Debido a estas reacciones, la hidrólisis se ve acelerada o se ve favorecida.

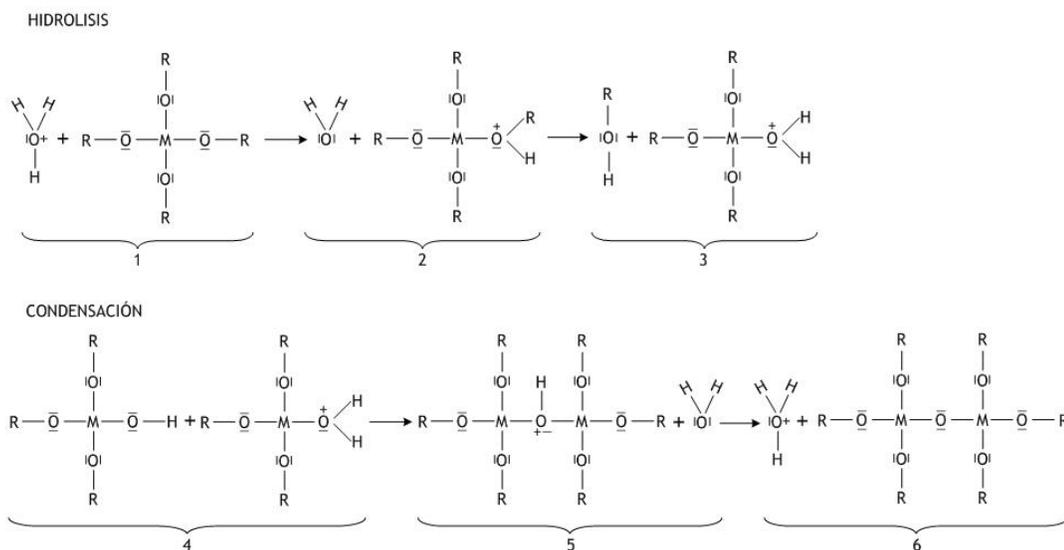


Figura A.3.2. Reacciones de hidrólisis y condensación de un alcóxido metálico y agua en un medio ácido.

Durante la condensación en un medio ácido las moléculas prehidrolizadas reaccionan con el alcóxido protonado en la hidrólisis (figura A.3.2-4). El protón (H) de la nueva molécula es expulsado para unirse con una molécula de agua (figura A.3.2-5), para hacer la unión metal-oxígeno-metal (figura A.3.2-6). La condensación se ve desfavorecida.

En condiciones básicas la hidrólisis y la condensación se llevan de manera simultánea. Se elimina un grupo orgánico y permanece un oxígeno cargado negativamente (figura A.3.3-1 y A.3.3-2). La molécula sin un grupo orgánico reacciona con una molécula prehidrolizada (figura A.3.3-3). El ataque al ion

metálico se facilita y se agiliza la sustitución del OH^- para formar la unión metal-oxígeno-metal. La condensación se ve favorecida.

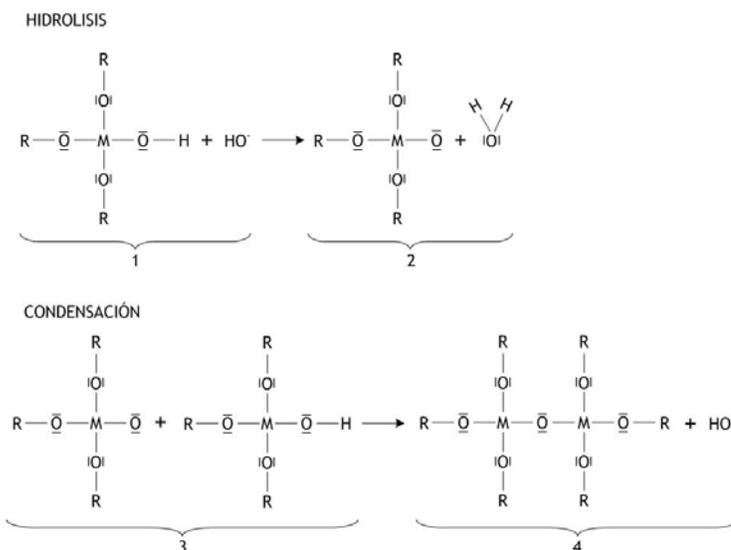


Figura A.3.3. Reacciones de hidrólisis y condensación de un alcóxido metálico y agua en un medio básico.

En la etapa de la gelación, las cadenas de polímeros se unen para formar cadenas en 3 dimensiones a través del líquido. El sistema se vuelve viscoso, característico de un gel. El solvente y los productos de la reacción de condensación, agua y alcohol, permanecen en los poros del gel. La agregación de pequeñas unidades poliméricas hacia la cadena principal continúa progresivamente si el gel se deja envejecer.

En la figura A.3.4, se muestra la etapa de gelación para medio básico y ácido, en la cual se aprecia el crecimiento de las redes poliméricas y sus enlaces. En condiciones ácidas las redes formadas son lineales y con el tiempo y la temperatura aparecen cruces entre ellas. En condiciones básicas las redes crecen de forma individual formando aglomerados ramificados, creciendo hasta formar enlaces entre aglomerados.

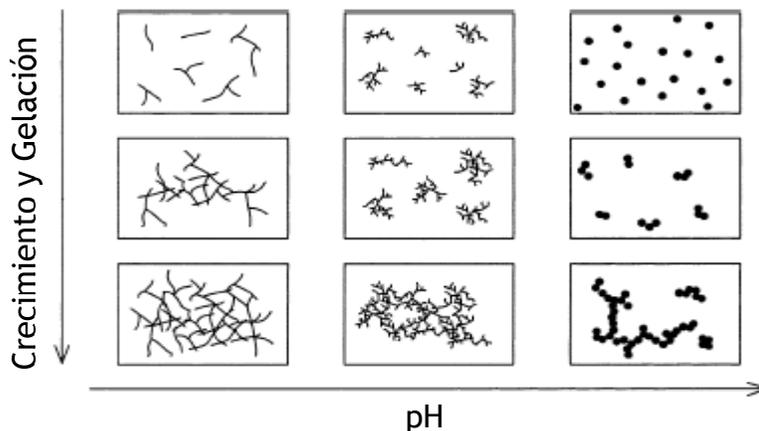


Figura A.3.4. Efecto del pH en la morfología de la partícula en la reacción de sol-gel [86].

La formación de enlaces no se detiene en el punto de gelación, la maduración consiste en el proceso de cambio en la estructura y propiedades del gel después del punto de gelación. La maduración puede involucrar procesos adicionales de condensación, disolución y reprecipitación de monómeros o transformaciones de fase dentro de las fases sólidas o líquidas. Durante esta etapa ocurren las siguientes modificaciones en la estructura dependiendo de la temperatura, solvente y condiciones de pH [25,87]:

1. Separación del gel en dos regiones, de alta y baja densidad del polímero (cambios de tonalidad en el material).
2. Generación de entrecruzamientos adicionales como grupos funcionales (OH y OR) que no hayan reaccionado aún.
3. Aceleración del proceso de separación de fases y la creación de interfases líquido-sólido.
4. Con el tiempo se incrementa la velocidad de disolución por efecto de la temperatura o el pH y como consecuencia podrían ocurrir cambios en la estructura del gel:
 - a. Disolución \leftrightarrow redeposición \rightarrow formación de fibrillas o poros.
 - b. Disolución excesiva \rightarrow desintegración de la estructura del gel para formar un sol coloidal.

Durante la etapa de secado el agua y el alcohol son removidos del sistema a temperaturas moderadas ($\leq 100^\circ\text{C}$), dejando un óxido metálico altamente hidroxilado con algún contenido residual de orgánicos. Las condiciones de secado son muy importantes para definir el tipo de material que se desea obtener, como son [87]:

1. Polvos cerámicos, en estos no se requiere de cuidado para prevenir fragmentación.
 - a. Xerogel: si el tratamiento es por evaporación del agua y solvente. Estos materiales son densos, con un área superficial muy alta y pueden utilizarse como materiales de soporte. Ver figura A.3.5.
 - b. Aerogel: si el solvente es extraído bajo condiciones supercríticas. Estos materiales mantienen su estructura polimérica original (en comparación con el xerogel), tienen densidades bajas y son muy buenos aislantes. Ver figura A.3.5.
2. Monolitos a partir de gel polimérico (condiciones ácidas): como las redes están débilmente unidas, una vez evaporado el solvente pueden unirse y compactarse formando un sólido denso.
3. Monolitos a partir de sol coloidal: es determinante minimizar las fuerzas internas, las cuales son causadas por el cambio en el volumen y la capilaridad en los poros.

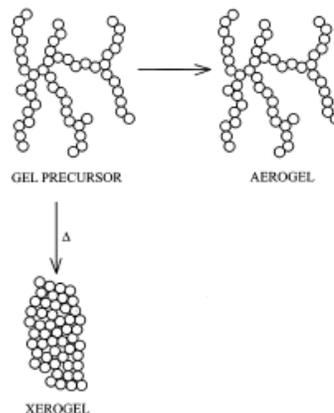


Figura A.3.5. Relación estructural entre un precursor de sol-gel, un aerogel y un xerogel [38].

En la etapa de densificación, el material sintetizado es sometido a un tratamiento térmico con el fin de eliminar el solvente, la materia orgánica y

los poros, y con ello obtener un óxido metálico cristalino. En la figura A.3.6 se presenta el rango de temperatura aproximado para la remoción del solvente, la materia orgánica y los poros, para formar una estructura cristalina según la temperatura aplicada al material sintetizado. La forma y velocidad de aplicación del tratamiento térmico influyen determinantemente en la estructura final del material. La eliminación de solvente y material orgánico pueden ocasionar que los materiales incrementen su volumen, adquieran tonalidades grisáceas o oscuras o que se conviertan en una espuma sólida.

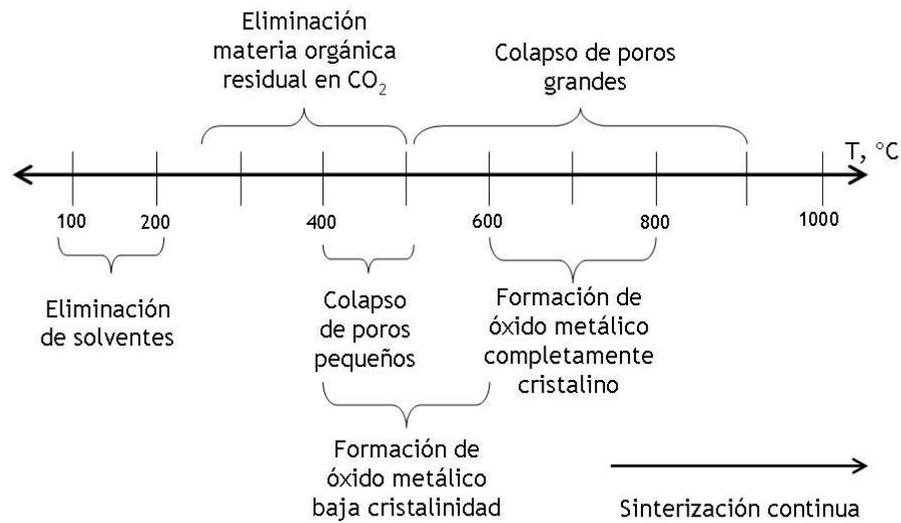


Figura A.3.6. Etapa de densificación mediante un tratamiento térmico [37].

Apéndice 4. Información adicional de las técnicas de caracterización

A.4.1. Difracción de rayos X

En la tabla A.4.1, se muestran fases del clinker y yeso en donde se ubican los picos característicos en el ángulo 2θ , para la caracterización del cemento portland mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX).

Tabla A.4.1. Fases del clinker y yeso presentes en el cemento portland.

Fases del clinker y yeso	Ubicación de los picos característicos en el ángulo 2θ [74,75]
Yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	11.5 y 20.7 °
Hemihidrita o basanita ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)	14.74 °
Anhidrita (CaSO_4)	25.48 °
Óxido de calcio libre (CaO)	37.3 y 53.9 °
CaO expuesto a humedad	18.1 °
Óxido de magnesio o periclasa (MgO)	42.8 °
Sulfatos de sodio y potasio:	
aftitalita	18.4 y 22.39 °; 32.3 ° traslape con ferrita; 25.3 y 31.5 ° traslape con aluminatos
arcanita	21.3 y 29.77 °
langbeinita	tres picos en el 27.3 °
Ferrita	12.1, 24.4 y en 33.9 °
Aluminato de calcio	20 ° y 23 °; 33.3, 47.7, 59.4 ° en forma cúbica; 33.2 °, doblete 32.9 - 33.0 °, forma ortorrómbica
Belita	31.0 °, dos picos 32 - 33 °, 34.3, 35.2, 38.6, 41.2, 44.2, 45.6 y 50.0 °
Alita:	29.3, 30.4, 34.3, 39.6, 41.2, 46.8, 56.3, 59.9 y 62.2 °; dos picos entre 32 y 33 °,
Monoclínica 1	sencillo en 51.7 °
Monoclínica 3	doblete en 51.7 °
Triclínico	triplete 51 - 52 °

Mediante la DRX de polvos, se puede detectar y monitorear los productos de hidratación del cemento portland a diferentes días de hidratación [74,88]. En la figura A.4.1, se muestran los difractogramas de pastas de cemento portland a 24 h y a 7 días de hidratación. En la figura se aprecian variaciones en las intensidades en los picos característicos de la etringita y portlandita. En la tabla A.4.2, se muestran los productos de la hidratación del cemento portland y las fases parcialmente hidratadas, en donde se ubican los picos característicos en el ángulo 2θ .

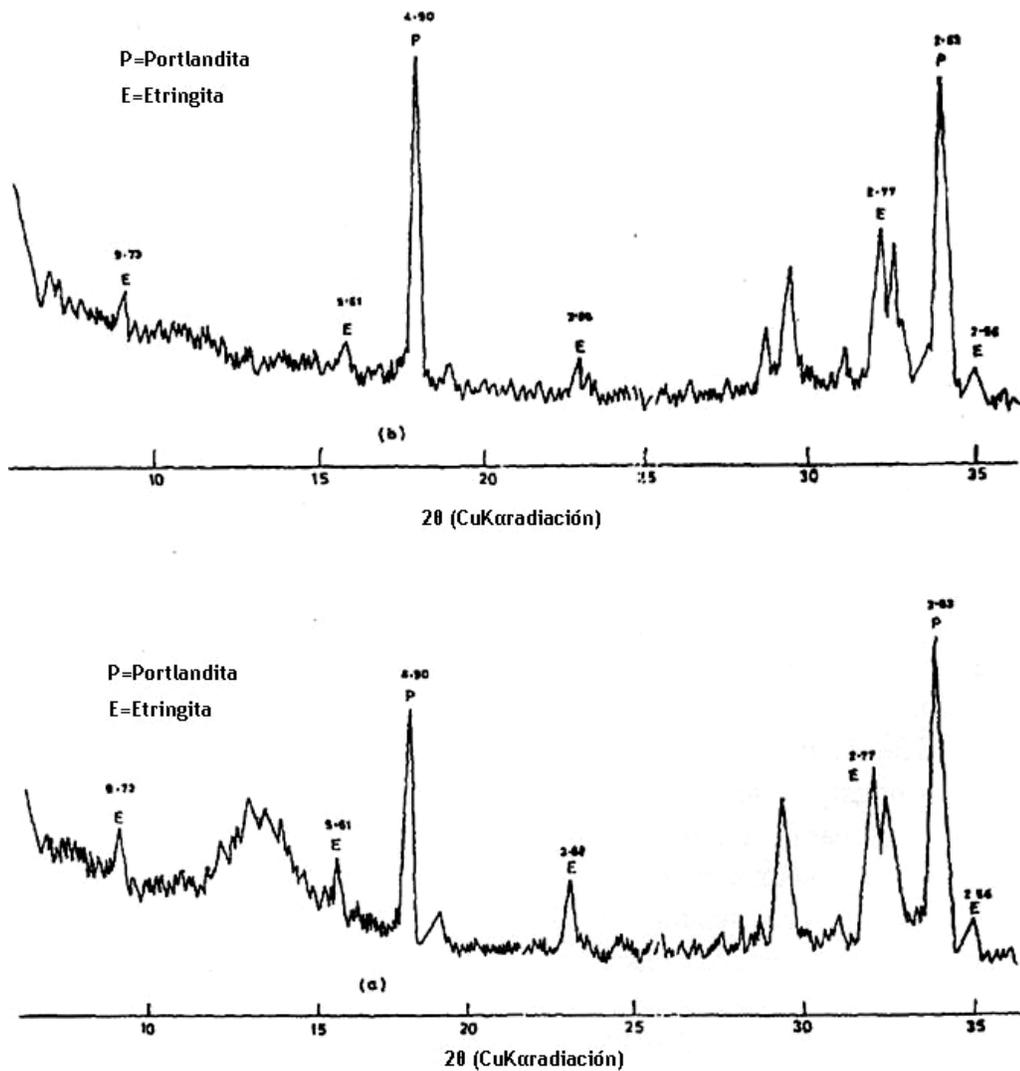


Figura A.4.1. Difractogramas de pastas de cemento portland, a) 24 h de hidratación y b) siete días de hidratación. [74]

Tabla A.4.2. Productos de la hidratación del cemento portland.

Productos de hidratación del cemento portland	Ubicación de los picos característicos en el ángulo 2 theta [74,88]
Etringita	15.7, 18.9, 23.0 y 35.0°
Portlandita	18.0, 28.6, 34.0, 47.0, 50.8 y 54.3 °
Solución sólida de ferrita-aluminosa	33.2 °
Silicato de calcio hidratado (C-S-H)	29.3 30.0 y 49.7 °
La pasta de cemento portland parcialmente hidratada:	
Alita	29.3 y 30.0 °, entre los picos 32.0 y 32.6 °, en 39.2, 41.0 y 51.6 °
Belita	entre los picos 32.0 y 32.6 °, en 30.9, 41.0 y 51.6 °

A.4.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

En la tabla A.4.3, se muestra la posición de las bandas principales en el espectro de absorción infrarrojo y su asignación correspondiente para las especies químicas participantes en la formación de xerogeles de sílice [40].

Tabla A.4.3. Bandas principales en el espectro de absorción infrarrojo y su asignación de las especies químicas en la formación de xerogeles de sílice [40].

Frecuencia (cm ⁻¹)	Grupo
~450	Si-O-Si
~850	Si-O-Si
900-980	Si-(OH)
1000-1250	Si-O-Si
1250-1500	C-H
~1650	H ₂ O
2830-3000	C-H
3000-3750	O-H

A.4.3. Análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico

Mediante las técnicas mencionadas anteriormente, se puede detectar los productos de hidratación del cemento portland. En la figura A.4.2, se presenta un análisis térmico diferencial (ATD) en el cual se puede observar que en el gel de C-S-H se detecta agua absorbida entre 90-110 °C y en el rango de 120 a 150 °C agua entre capas, la deshidratación de la etringita (E) se ubica entre 120-130 °C, el yeso sin reaccionar se identifica por un pico endotérmico entre las temperaturas 140-170 °C, el monosulfoaluminato (MSA) de 180-200 °C, con un pico endotérmico de la descomposición del hidróxido de calcio {Ca(OH)₂} y/o del MSA en el rango de 425-550 °C, el cemento sin hidratar presenta un pequeño pico endotérmico cerca de los 485 °C, a los 550 °C se presenta un pico debido a la deshidratación del C-S-H y de la fase de alumina, y el carbonato de calcio se descompone entre 750-850 °C [89]. Los picos endotérmicos por debajo de 500 y 800 °C son generados por la descomposición del Ca(OH)₂ y CaCO₃, respectivamente.

Existen algunas interferencias a bajas temperaturas, dependiendo del procedimiento de secado y del estado del material. En ocasiones un pico adicional endotérmico aparece antes del pico característico del hidróxido de calcio debido a la deshidratación del agua químicamente absorbida o por la cal finamente dividida. La cantidad de cal es casi proporcional al grado de hidratación del cemento.

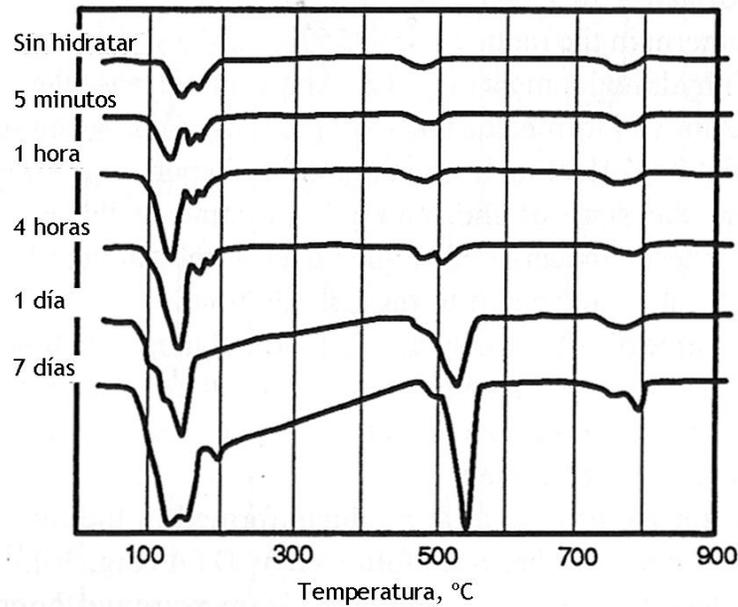


Figura A.4.2. ATD de pastas a diferentes periodos de hidratación. [89]

A.4.4. Análisis textural (Blaine, método BET)

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química de sólidos, gases o líquidos. El área superficial depende del tamaño y forma de la partícula y de cualquier imperfección o defecto presente en la superficie. Las partículas diminutas exhiben mayor área superficial y son, por tanto, mucho más reactivas. La mayoría de las partículas, además, tienen superficies bastante irregulares. Estas irregularidades pueden ir desde la escala atómica hasta grietas o poros relativamente grandes. La medición del área superficial de

polvos se puede realizar mediante los siguientes métodos: a) para partículas gruesas, se utiliza la sedimentación o la elutriación (hidroseparación); b) para el cemento se utiliza la permeabilidad al aire (método Blaine); y c) para los polvos más finos que el cemento portland (humo de sílice, ceniza volante o nanopartículas) se utiliza la adsorción por nitrógeno o la porosimetría por intrusión de mercurio.

Las técnicas de sorción de gas (interacción de gas con la superficie del sólido, la cual puede ser por adsorción, absorción o por condensación capilar) esta basada en la adsorción física de gases o vapores (sorbatos) en la superficie de los sólidos, en contrastes a la absorción química, en la cual las moléculas sorbidas no están restringidas a sitios específicos en la superficie del sólido y son libres de cubrir toda la superficie. El método para la medición del área superficial más utilizado es el método BET, con el cual se puede determinar esta propiedad para diversos materiales, tales como catalizadores, carbón, sílice finamente divididos, y los componentes e hidratos de la pasta de cemento (si se utiliza como sorbato el vapor de agua o el nitrógeno se producen errores en la medición del área superficial). Este método proporciona resultados dos o tres veces mayores a los determinados por el método Blaine.

[74]

A.4.5. Microscopía electrónica de barrido y microanálisis por energía dispersada de rayos X

La evaluación visual de los materiales cementantes a base de cemento portland es posible mediante el uso del microscopio óptico. Sin embargo, un análisis mas detallado de la estructura del cementantes se logra a grandes magnificaciones (mayores a x500 aumentos). Con este último propósito, la utilización del microscopio electrónico de barrido (MEB) y del microanálisis por energía dispersada de rayos X (MEDRX) son de gran importancia para la comprensión cualitativa y cuantitativa del material cementante, respectivamente.

Los principales intereses al estudiar al concreto, los morteros o pastas de cemento portland en el MEB, son relacionados con los efectos de deterioro y su desempeño, identificación cualitativa de las fases, morfología de los granos, patrones de distribución y la asociación con otras fases. La pasta de cemento hidratado (PCH) esta formada por productos de la hidratación del cemento que incluyen silicatos de calcio hidratados (C-S-H) el cual constituye del 50 al 60 % del volumen sólido del PCH, en la figura A.4.3 y A.4.4 se presentan imágenes características del C-S-H. Así mismo, es posible identificar los cristales de hidróxido de calcio (CH) que contribuyen aproximadamente del 20 a un 25 % del volumen sólido del la PCH (figura A.4.4 y A.4.6); y el volumen remanente esta formado por hidratos de sulfoaluminatos de calcio en forma de etringita (E) o monosulfoaluminatos (MSAC), ver (figura A.4.4 y A.4.5); granos de cemento parcialmente hidratados (CPH), ver (figura A.4.7); y porosidad (poros de gel pequeños de 5 a 20 nm en el C-S-H sólido y grandes poros capilares en la matriz de la pasta) [74].

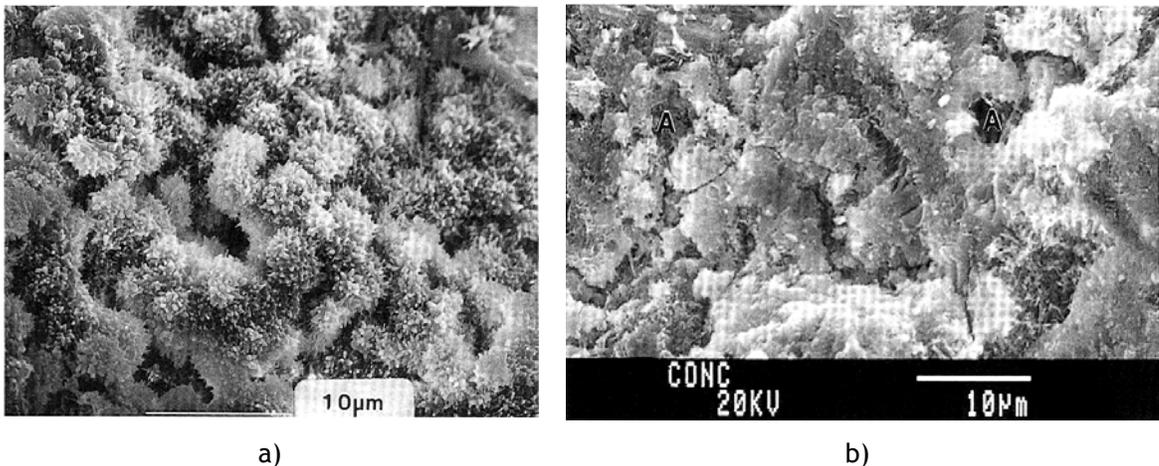


Figura A.4.3. Formación de C-S-H a) poroso y permeable de una pasta de cemento hidratada con una relación de agua/cemento alta; b) denso de una pasta de cemento hidratada con una relación de agua/cemento baja. [74]

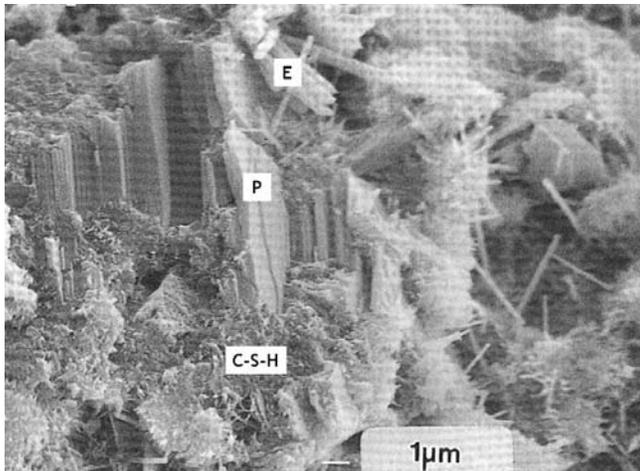


Figura A.4.4. Pasta de cemento hidratada donde se aprecian la estructura de la portlandita (P), los silicatos de calcio hidratados (C-S-H) y los cristales de etringita (E). [74]

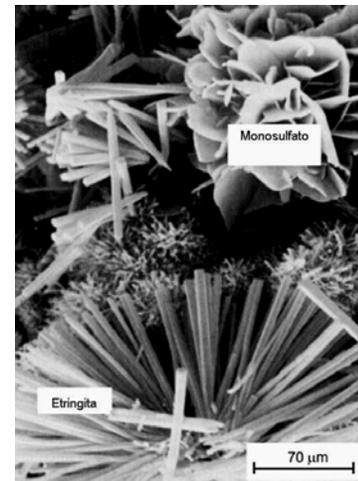


Figura A.4.5. Cristales de etringita y de monosulfoaluminatos formados al mezclarse soluciones de aluminatos de calcio y de sulfato de calcio. [14]

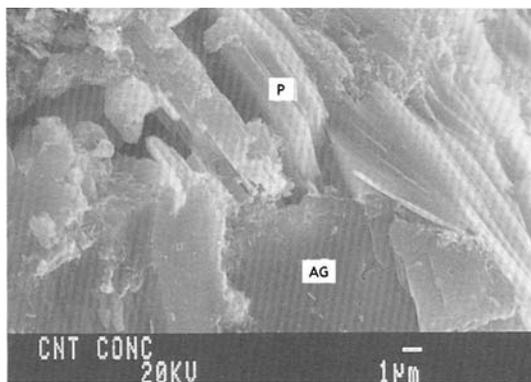


Figura A.4.6. Interface de la pasta de cemento con el agregado en la cual se aprecia a la portlandita (P) y al agregado (AG). [74]

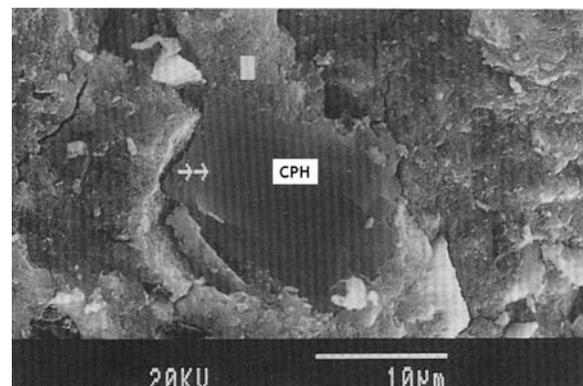


Figura A.4.7. Grano de cemento sin hidratar en una pasta de cemento portland, donde las flechas (→→) muestran el avance de la hidratación. [74]

A.4.6. Reología

Los reómetros de cortante son utilizados para investigar el comportamiento del fluido al aplicar este tipo de esfuerzo por la rotación. Como resultado se mide el torque y la velocidad de rotación para obtener valores sobre los parámetros reológicos de esfuerzo y la velocidad de deformación. A menudo los reómetros

emplean cilindros coaxiales o platos paralelos para las mediciones reológicas. En la figura A.4.8, se presenta diferentes aditamentos utilizados en los reómetros. Para realizar una prueba reológica, la muestra se deposita en uno de los cilindros o platos y posteriormente giran. En estas geometrías, es necesario que la separación sea más amplia que el diámetro de la partícula más grande. En los cilindros coaxiales, la separación entre estos debe ser estrecha (aproximadamente 0.7 mm) comparada con el diámetro del cilindro, lo anterior para obtener una velocidad de deformación uniforme.

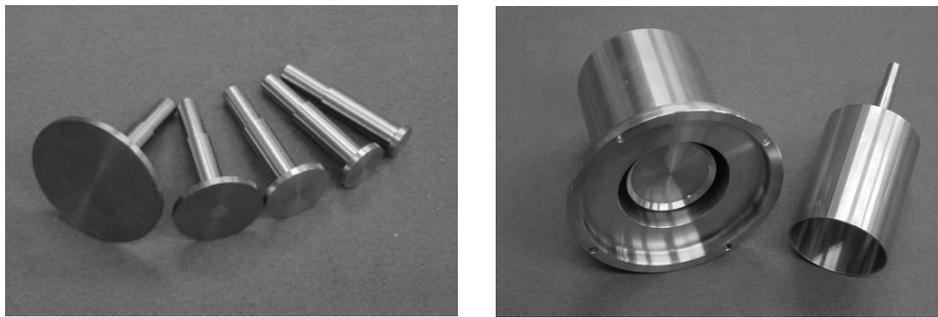


Figura A.4.8. Imagen del sistema de platos paralelos y de cilindros concéntricos.

Los reómetros controlan el esfuerzo y miden la velocidad de deformación o vice versa; de cualquier maneras, se pueden obtener las curvas de fluidez estática y la mediciones del cortante oscilatorio. Los reómetros con esfuerzos controlados son más precisos y sensibles a niveles de esfuerzos menores. Las mediciones de deformación plástica/recuperación se pueden realizar únicamente utilizando reómetros de esfuerzos controlados.

Apéndice 5. Comportamiento reológico de las pastas de cemento en base a la teoría de suspensiones de las partículas sólidas en un líquido

La reología estudia el comportamiento físico que regula el movimiento de los fluidos, y la reometría se refiere a la medición del comportamiento del fluido [74]. La fluidez típicamente es medida usando el esfuerzo a cortante (τ) y sus parámetros y la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) son calculados mediante mediciones del torque y de la velocidad de fluidez. La viscosidad (η) esta definida como $\eta = \tau / \dot{\gamma}$. Las técnicas de fluidez estática miden el esfuerzo requerido para alcanzar una velocidad de deformación (o viceversa). Comúnmente se utiliza una serie de velocidades de deformación para proveer una curva de fluidez o curva de esfuerzo en función de la velocidad de deformación (figura A.5.1.a), o representarse como una gráfica de la viscosidad en función de la velocidad de deformación o del esfuerzo (figura A.5.1.b).

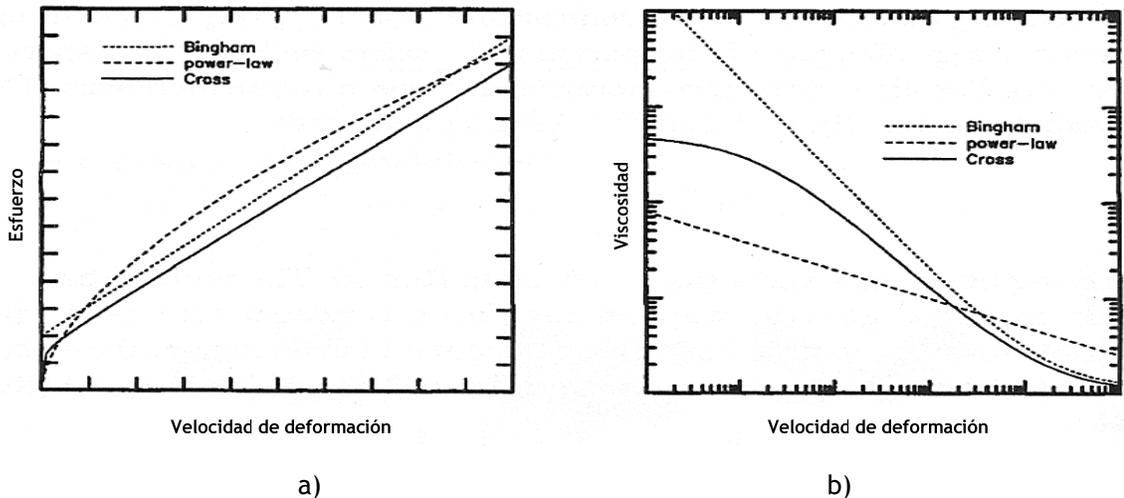


Figura A.5.1. Comportamiento constitutivo computarizado de acuerdo con varios modelos [74].

El comportamiento típico de un fluido estático de pasta de cemento se muestra en la figura A.5.2. Cuando se dispersa mediante el uso de un superplastificante, la pasta de cemento muestra un comportamiento

Newtoniano en bajas concentraciones y comportamiento plástico en altas concentraciones.

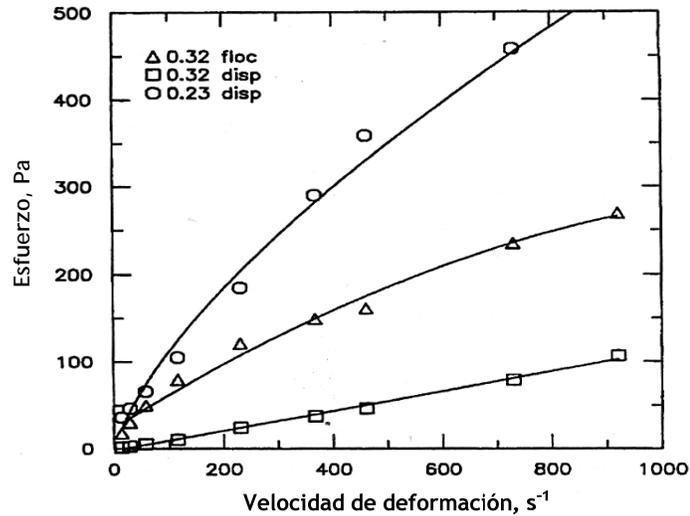


Figura A.5.2. Comportamiento del fluido de la pasta de cemento mostrando cambios debido a la floculación y a la alta concentración [90].

Los modelos constitutivos describen el comportamiento reológico, la relación entre el esfuerzo y la velocidad de deformación. Con estos modelos es posible simplificar el comportamiento del fluido, especialmente el comportamiento más complejo (no-Newtoniano), a unos parámetros reológicos para determinar fácilmente la relación entre el comportamiento del fluido y los aspectos de los materiales como la estructura molecular, la microestructura y la composición química.

Las ecuaciones de A.5.1 al A.5.5, representan los modelos del comportamiento del fluido, el modelo de Bingham, la ley potencial, el modelo de Herschel-Bulkley, el modelo de Cross, o el modelo de Eyring, respectivamente.

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \dot{\gamma} \tag{A.5.1}$$

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \tag{A.5.2}$$

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \tag{A.5.3}$$

$$\frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (K \dot{\gamma})^m} \quad \text{A.5.4}$$

$$\tau = \alpha \sinh^{-1}(b \dot{\gamma}) \quad \text{A.5.5}$$

donde τ_0 es el esfuerzo de cedencia, K es la consistencia, y n es el índice potencial, el cual representa la derivación del comportamiento Newtoniano, el valor de n es menor que la unidad para los sistemas de pseudoplásticos, η_0 y η_∞ son los valores asintóticos de viscosidad a muy bajas y muy altas velocidades de deformación, y K , a , b y m son constantes.

La ley potencial y el modelo de Cross describen un comportamiento pseudoplástico mientras que el modelo de Bingham describe el comportamiento plástico. El comportamiento plástico y el pseudoplástico, presentados en la figura A.5.1, muestran el esfuerzo en función de la velocidad de deformación y a la viscosidad en función de la velocidad de deformación. Cuando la viscosidad es graficada en función de la velocidad de deformación se puede apreciar que en el modelo de Cross se muestra una viscosidad limitada a baja y alta velocidad de deformación, mientras que el modelo de la ley potencial no. Esta diferencia en el comportamiento puede no ser percibidas en la grafica de esfuerzo contra la velocidad de deformación.

El esfuerzo de cedencia debe de ser determinado por extrapolación si el material es pseudoplástico, de la curva de fluidez, para el valor de cero en la velocidad de deformación de la región alta de la velocidad de deformación. En el modelo de la ley potencial, la curva no es lineal particularmente, inclusive a una velocidad de deformación alta, haciendo la extrapolación incierta. *Para pasta de cemento con una relación de a/c entre 0.30 y 0.45, el modelo de Herschel-Bulkley, el cual es una combinación de la ley potencial y el modelo de Bingham, provee un buen ajuste, mientras que el modelo de Bingham se ajusta a relaciones de a/c muy altas, y el modelo de Eyring, en el cual no se involucra a la cedencia, siempre da el peor ajuste.*

La histéresis refleja falta de equilibrio entre la microestructura y la velocidad de deformación, causado generalmente porque el material es sometido a un tipo de falla estructural durante el cortante. En tal caso, el esfuerzo al incrementarse la velocidad de deformación es mayor que el esfuerzo que cuando la velocidad de deformación se reduce y la histéresis toma la forma mostrada en la figura A.5.3.

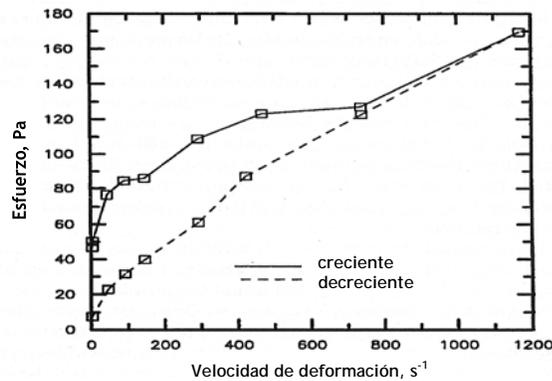


Figura A.5.3. Curva de fluidez de pasta de cemento muestra la histéresis cuando la velocidad de deformación es incrementada y reducida [74].

En los materiales cementantes, la hidratación produce histéresis. Al contrario de la tixotropía (decremento dependiente del tiempo en la viscosidad cuando se ensaya a un esfuerzo o velocidad de deformación constante, y es recuperable al removerse el esfuerzo o la velocidad de deformación), la hidratación produce un esfuerzo alto durante la segunda medición (si se incrementa o decrece la velocidad de deformación) que en la primera medición. El esfuerzo se incrementa progresivamente con cada medición subsiguiente. Estos cambios no son reversibles.

En los materiales cementantes, la primera medición produce una ruptura estructural irreversible, produciendo histéresis del tipo que se muestra en la figura A.5.3. Esto no es tixotropía (no es reversible), pero puede ser fácilmente confundida con tixotropía si la reversibilidad no se evalúa. A esto se le conoce como *ruptura estructural irreversible*. Una vez que el material se ha

fracturado, se observa un comportamiento reversible. Este comportamiento tiene implicaciones críticas para las técnicas reológicas. Cuando el cortante se incrementa por primera vez, el esfuerzo de cedencia es alto y variable. Cuando el cortante se reduce (y en cortantes subsecuentes) el esfuerzo de cedencia es muy bajo y es mas reproducible.

Dependiendo de la historia cortante, esta ruptura puede o no ocurrir durante el mezclado; de lo contrario, entonces se observara durante los experimentos reológicos. Si se realiza el tratamiento del alto cortante en el reómetro, así la ruptura ocurre antes de cualquier medición del comportamiento de fluidez. De esta manera se obtiene una suspensión con un bajo esfuerzo de cedencia, sin histéresis, y con un comportamiento fluido reproducible. Se puede mezclar lentamente, usando mezclado gentilmente a mano, para minimizar la ruptura antes de la medición del fluido. Se realiza una mezcla gentil si el objetivo del estudio es el evaluar la ruptura estructural inicial, la cual es irreversible. Por otro lado, se realiza una mezcla de alto cortante cuando el objetivo es el estudio de la subsecuente respuesta al cortante. Si el objetivo es la predicción del desempeño en el campo, entonces el mezclado debe de igualar las condiciones del campo.

Se ha sugerido que la ruptura ocurre porque el mezclado causa que la estructura floculada inicial se rompa. Antes del cortante, las fuerzas interpartícula incluyen la fuerza que causa a las partículas secas flocular y la fuerza adicional proveniente por la capa delgada de los productos de hidratación (llamada membrana envolvente). Con el cortante, la estructura se fractura y el puente de la membrana se rompe. Cuando el cortante se detiene las partículas se refloculan. Como el cortante rompió el puente de la membrana, la microestructura refloculada es débil que antes del cortante causando la reducción del esfuerzo de cedencia. Esto explica la reducción irreversible del esfuerzo de cedencia en la primera medición.

Otra explicación de la ruptura se ilustra en la figura A.5.4, donde se asume que la floculación inicial de las partículas de cemento antes de la hidratación ocurre (en cierta medida) debido a la heterocoagulación. Esta es una atracción electrostática que ocurre en partículas poliminerálicas con cargas de diferentes signos en diferentes sitios en la superficie [74]. En el cortante, las partículas floculadas se rompen y cualquier superficie anhídrida remanente se recubre con productos de hidratación. Cuando el cortante se detiene, las partículas se refloculan. Sin embargo, el producto de hidratación ahora protegido de las diferencias de la carga superficial y es prevenido del reestablecimiento de la heterocoagulación. La refloculación es, entonces, debida a las fuerzas de van der Waal's entre la superficie de los productos de hidratación, de alguna manera débil que la atracción electrostática inicial.

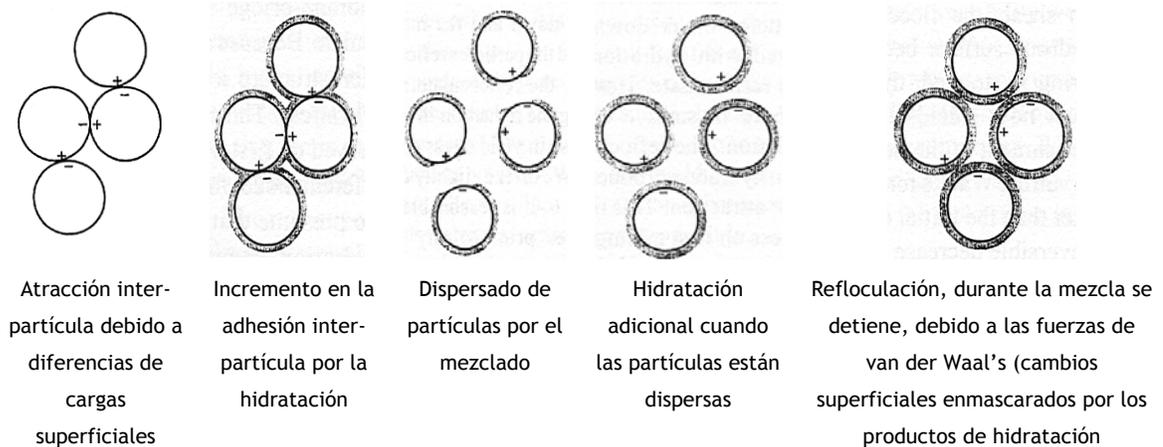


Figura A.5.4. Diagrama esquemático con los cambios microestructurales propuestos los cuales causan la ruptura estructural irreversible en el mezclado [74].

Apéndice 6. Resultados de las pruebas realizadas a los morteros con fluidez trabajable con dosificación constante de nanopartículas

Los resultados del desarrollo experimental descritos en la sección 4.5.2 se muestran en las tablas A.6.1 y A.6.2 en donde se presentan los morteros elaborados, el tiempo de reacción y el área superficial de las nanopartículas sintetizadas, y los resultados obtenidos de la resistencia a la compresión y flexión, la fluidez y el peso volumétrico del mortero. En gris se indico los porcentajes de la resistencia a la compresión y flexión que están por debajo de la mezcla de referencia (RSF).

Tabla A.6.1. Resultado de los ensayos de morteros fabricados con una dosificación del 0.25% de nanopartículas sintetizadas en medio básico

Mezclas	Tiempo reacción, h	AS de la nanosílice, m ² /g	Resistencia a la Compresión, MPa				Flexión, MPa	Fluidez, %	Peso Vol., kg/m ³
			1 día	3 días	7 días	28 días	28 días		
RSF	-----	-----	55.0 ± 0.77 100.0%	70.6 ± 0.83 100.0%	76.5 ± 0.37 100.0%	92.1 ± 1.25 100.0%	23.0 ± 0.65 100.0%	110 ± 1.41 100.0%	2231 ± 8.14 100.0%
RSF+1B3	3	116.7	63.8 ± 1.12 116.0%	74.6 ± 1.35 105.7%	76.7 ± 1.55 100.3%	90.3 ± 1.12 98.0%	19.3 ± 0.34 84.1%	108 ± 1.69 97.8%	2232 ± 6.49 99.9%
RSF+1B5	5	102.3	56.5 ± 0.20 102.8%	72.7 ± 0.83 102.9%	76.8 ± 1.22 100.5%	91.2 ± 1.76 99.1%	25.3 ± 0.68 110.2%	112 ± 1.77 101.4%	2227 ± 4.99 99.6%
RSF+1B7	7	67	56.2 ± 1.39 102.3%	71.6 ± 0.80 101.4%	76.7 ± 1.19 100.3%	91.8 ± 1.50 99.7%	21.2 ± 0.58 92.3%	111 ± 1.83 100.7%	2226 ± 5.64 99.6%
RSF+2B3	3	145	60.9 ± 1.09 110.9%	75.6 ± 1.86 107.0%	78.0 ± 1.75 102.0%	93.0 ± 1.65 100.9%	23.4 ± 0.74 101.9%	103 ± 1.75 93.4%	2227 ± 6.18 99.6%
RSF+2B5	5	87.4	59.6 ± 1.06 108.5%	76.0 ± 0.56 107.6%	78.7 ± 1.37 103.0%	93.7 ± 1.55 101.7%	24.4 ± 0.26 106.1%	109 ± 1.55 99.2%	2233 ± 6.00 99.9%
RSF+2B7	7	55.6	59.4 ± 1.71 108.1%	75.8 ± 0.63 107.3%	81.8 ± 1.51 106.9%	94.1 ± 0.68 102.2%	24.5 ± 0.67 106.9%	110 ± 1.41 100.0%	2226 ± 4.67 99.6%
RSF+3B3	3	133	61.2 ± 0.97 111.4%	74.2 ± 1.30 105.1%	79.8 ± 1.27 104.4%	96.0 ± 1.21 104.2%	25.1 ± 0.42 109.1%	109 ± 1.89 99.0%	2230 ± 5.98 99.8%
RSF+3B5	5	105.2	60.3 ± 1.55 109.7%	74.3 ± 1.19 105.2%	79.8 ± 0.92 104.3%	95.6 ± 0.65 103.8%	24.9 ± 0.60 108.3%	108 ± 1.51 97.8%	2230 ± 6.90 99.8%
RSF+3B7	7	95.2	59.4 ± 1.01 108.0%	73.1 ± 0.18 103.5%	78.6 ± 0.23 102.8%	95.0 ± 0.98 103.1%	24.7 ± 0.64 107.7%	112 ± 1.51 102.2%	2233 ± 5.10 99.9%
RSF+4B3	3	163.2	63.9 ± 0.76 116.3%	71.3 ± 1.15 101.0%	77.1 ± 1.46 100.8%	91.9 ± 0.65 99.8%	21.2 ± 0.68 92.3%	108 ± 1.55 98.1%	2229 ± 8.15 99.7%
RSF+4B5	5	139.5	60.1 ± 1.19 109.3%	72.9 ± 0.10 103.3%	78.3 ± 1.41 102.4%	93.4 ± 1.61 101.4%	23.5 ± 0.47 102.4%	107 ± 1.49 97.0%	2230 ± 9.02 99.8%
RSF+4B7	7	78.4	59.9 ± 1.65 109.0%	73.4 ± 1.26 104.0%	78.8 ± 1.65 103.1%	93.9 ± 0.24 102.0%	27.1 ± 0.56 118.2%	107 ± 1.83 97.5%	2227 ± 4.79 99.6%

Tabla A.6.2. Resultado de los ensayos de morteros fabricados con una dosificación del 0.25% de nanopartículas sintetizadas en medio ácido

Mezclas	Tiempo reacción, h	AS de la nanosilíce, m ² /g	Resistencia a la Compresión, MPa				Flexión, MPa	Fluidez, %	Peso Vol., kg/m ³
			1 día	3 días	7 días	28 días	28 días		
RSF	-----	-----	55.0 ± 0.77 100.0%	70.6 ± 0.83 100.0%	76.5 ± 0.37 100.0%	92.1 ± 1.25 100.0%	23.0 ± 0.65 100.0%	110 ± 1.41 100.0%	2231 ± 8.14 100.0%
RSF+1A3	3	510.1	61.7 ± 1.32 112.2%	69.4 ± 1.38 98.2%	73.5 ± 1.73 96.1%	89.3 ± 1.49 97.0%	20.5 ± 0.16 89.4%	98 ± 1.77 89.4%	2230 ± 6.31 99.8%
RSF+1A5	5	270.7	56.3 ± 1.01 102.4%	72.1 ± 1.15 102.1%	78.6 ± 1.57 102.8%	96.4 ± 1.43 104.7%	24.5 ± 0.43 106.5%	108 ± 1.96 98.1%	2223 ± 5.43 99.5%
RSF+1A7	7	184.2	53.9 ± 1.16 98.1%	69.6 ± 1.12 98.6%	75.0 ± 1.39 98.1%	90.3 ± 1.02 98.0%	22.3 ± 0.43 97.2%	107 ± 1.49 97.5%	2231 ± 4.96 99.8%
RSF+2A3	3	463.5	59.7 ± 0.16 108.7%	73.5 ± 1.08 104.2%	78.4 ± 1.32 102.5%	93.2 ± 1.01 101.2%	23.4 ± 0.54 101.8%	102 ± 1.60 92.7%	2226 ± 3.49 99.6%
RSF+2A5	5	372.1	61.4 ± 1.11 111.7%	73.2 ± 0.14 103.7%	77.4 ± 1.31 101.3%	94.8 ± 1.28 102.9%	21.9 ± 0.70 95.5%	107 ± 1.51 97.3%	2226 ± 6.48 99.6%
RSF+2A7	7	359.5	58.4 ± 0.27 106.2%	74.7 ± 1.67 105.7%	81.4 ± 1.49 106.4%	95.1 ± 1.17 103.2%	25.1 ± 0.49 109.1%	108 ± 1.69 98.5%	2229 ± 5.51 99.7%
RSF+3A3	3	337.1	60.2 ± 1.37 109.5%	75.1 ± 1.22 106.4%	80.3 ± 1.37 105.1%	96.5 ± 1.70 104.7%	23.5 ± 0.28 102.3%	102 ± 1.85 92.7%	2227 ± 7.43 99.6%
RSF+3A5	5	274.3	59.2 ± 1.38 107.6%	73.4 ± 1.19 104.0%	79.0 ± 0.78 103.3%	94.1 ± 0.60 102.1%	24.8 ± 0.13 108.1%	107 ± 1.60 96.8%	2225 ± 6.39 99.6%
RSF+3A7	7	259.2	58.6 ± 1.09 106.6%	72.3 ± 0.87 102.4%	77.5 ± 1.29 101.4%	92.6 ± 1.21 100.5%	26.0 ± 0.68 113.1%	108 ± 1.58 98.0%	2231 ± 4.23 99.8%
RSF+4A3	3	382.2	59.8 ± 1.67 108.9%	71.4 ± 1.37 101.1%	76.8 ± 1.11 100.5%	92.4 ± 0.84 100.3%	20.9 ± 0.72 90.8%	102 ± 1.41 92.3%	2228 ± 4.11 99.7%
RSF+4A5	5	244.1	59.4 ± 1.22 108.1%	72.2 ± 1.48 102.3%	77.7 ± 0.95 101.7%	92.9 ± 1.53 100.8%	23.3 ± 0.68 101.3%	109 ± 1.77 99.1%	2227 ± 5.00 99.6%
RSF+4A7	7	225.9	58.7 ± 1.52 106.8%	72.5 ± 1.49 102.7%	78.3 ± 0.92 102.4%	93.1 ± 1.13 101.1%	26.1 ± 0.19 113.7%	108 ± 0.99 98.1%	2229 ± 5.66 99.8%

Apéndice 7. Resultados de las pruebas realizadas a los morteros con diferentes dosificaciones de nanopartículas

Los resultados del desarrollo experimental descritos en la sección 4.5.3 se muestran en las tablas A.7.1 y A.7.2 en donde se presentan los morteros elaborados, el porcentaje de la dosificación del material como reemplazo del cemento portland y los resultados obtenidos de la resistencia a la compresión y flexión, la fluidez y el peso volumétrico del mortero. En gris se indicó los porcentajes de los resultados que están por debajo de la de referencia (RSF).

Tabla A.7.1. Resultados de morteros con diferentes dosificaciones de las nanopartículas 3B3 y 3A3

Mezclas	% SiO ₂	Resistencia a la Compresión, MPa					Flexión, MPa	Fluidez, %	Peso Vol., kg/m ³
		1 día	3 días	7 días	28 días	90 días	28 días		
RSF	0.00	55.0 ± 0.77 100.0%	70.6 ± 0.83 100.0%	79.3 ± 1.36 100.0%	90.7 ± 0.66 100.0%	101.9 ± 0.47 100.0%	23.9 ± 0.68 100.0%	110 ± 1.41 100.0%	2231 ± 8.14 100.0%
RSF+0.1(3B3)	0.10	57.9 ± 1.25 105.3%	75.9 ± 0.91 107.5%	85.6 ± 0.31 108.0%	98.2 ± 0.87 108.2%	109.9 ± 1.78 107.8%	25.6 ± 0.68 106.8%	117 ± 1.36 106.5%	2235 ± 6.69 100.2%
RSF+0.25(3B3)	0.25	60.3 ± 1.57 109.7%	74.0 ± 1.57 104.8%	83.9 ± 1.39 105.8%	96.8 ± 0.81 106.7%	108.6 ± 1.33 106.5%	24.9 ± 0.40 104.1%	112 ± 1.49 101.6%	2230 ± 7.03 99.9%
RSF+0.5(3B3)	0.50	57.2 ± 1.43 104.2%	73.6 ± 0.40 104.3%	82.1 ± 1.02 103.6%	95.0 ± 1.18 104.7%	108.7 ± 0.76 106.7%	23.7 ± 0.20 98.8%	111 ± 1.64 100.8%	2229 ± 5.43 99.9%
RSF+1.0(3B3)	1.00	58.5 ± 0.40 106.4%	71.7 ± 0.80 101.5%	80.4 ± 1.14 101.4%	92.7 ± 1.30 102.2%	103.3 ± 1.79 101.4%	22.8 ± 0.20 95.3%	107 ± 1.73 97.4%	2221 ± 5.32 99.5%
RSF+0.1(3A3)	0.10	61.2 ± 1.73 111.3%	77.0 ± 1.45 109.0%	86.2 ± 1.44 108.7%	98.0 ± 0.80 108.0%	109.8 ± 0.97 107.7%	23.5 ± 0.85 98.3%	116 ± 1.83 105.2%	2228 ± 4.97 99.9%
RSF+0.25(3A3)	0.25	60.8 ± 1.15 110.6%	72.9 ± 1.12 103.3%	81.8 ± 0.76 103.2%	93.8 ± 0.66 103.3%	103.1 ± 1.48 101.2%	23.0 ± 0.65 95.9%	111 ± 1.55 101.0%	2223 ± 6.41 99.6%
RSF+0.5(3A3)	0.50	54.6 ± 1.52 99.3%	70.2 ± 1.49 99.4%	78.2 ± 0.77 98.7%	89.7 ± 0.94 98.9%	101.5 ± 1.81 99.5%	22.1 ± 0.20 92.1%	99 ± 1.39 90.2%	2221 ± 7.64 99.5%
RSF+1.0(3A3)	1.00	54.2 ± 0.85 98.7%	69.8 ± 1.18 98.9%	77.2 ± 1.51 97.4%	86.7 ± 0.72 95.5%	91.5 ± 0.66 89.7%	21.4 ± 0.59 89.5%	94 ± 1.69 85.1%	2214 ± 5.95 99.2%

Tabla A.7.2. Resultados de morteros con diferentes dosificaciones del HS y del NS

Mezclas	% SiO ₂	Resistencia a la Compresión, MPa					Flexión, MPa	Fluidez, %	Peso Vol., kg/m ³
		1 día	3 días	7 días	28 días	90 días	28 días		
RSF	0.00	58.5 ± 0.57 100.0%	72.7 ± 0.61 100.0%	79.4 ± 1.21 100.0%	91.3 ± 1.44 100.0%	100.5 ± 0.64 100.0%	20.6 ± 0.20 100.0%	110 ± 0.74 100.0%	2231 ± 8.14 100.0%
RSF+0.1(HS)	0.10	56.9 ± 1.97 103.5%	73.0 ± 1.95 103.4%	82.6 ± 1.07 104.2%	95.1 ± 0.77 104.8%	106.2 ± 1.61 104.2%	22.7 ± 0.34 94.7%	118 ± 1.31 106.8%	2232 ± 7.74 100.0%
RSF+0.25(HS)	0.25	56.4 ± 0.25 102.7%	72.2 ± 0.20 102.3%	80.5 ± 1.46 101.6%	92.3 ± 1.41 101.7%	104.1 ± 0.52 102.2%	22.3 ± 0.68 93.2%	114 ± 1.77 103.2%	2226 ± 6.29 99.8%
RSF+0.5(HS)	0.50	59.1 ± 1.41 107.6%	72.3 ± 0.89 102.4%	79.2 ± 1.36 100.0%	91.5 ± 1.40 100.9%	102.1 ± 1.94 100.2%	21.0 ± 0.40 87.7%	112 ± 0.93 101.4%	2225 ± 7.11 99.7%
RSF+1.0(HS)	1.00	58.5 ± 0.57 106.5%	72.7 ± 0.61 102.9%	79.4 ± 1.21 100.1%	91.3 ± 1.44 100.6%	100.5 ± 0.64 98.6%	20.6 ± 0.20 86.0%	110 ± 0.74 100.3%	2222 ± 6.07 99.6%
RSF+0.1(NS)	0.10	56.2 ± 0.91 102.3%	72.5 ± 1.02 102.6%	81.8 ± 1.55 103.2%	93.8 ± 0.44 103.4%	105.6 ± 1.88 103.6%	22.8 ± 0.88 95.3%	111 ± 1.36 101.0%	2226 ± 6.52 99.8%
RSF+0.25(NS)	0.25	56.4 ± 1.35 102.7%	71.8 ± 0.46 101.7%	80.5 ± 1.47 101.5%	88.2 ± 1.54 97.2%	100.3 ± 1.91 98.4%	20.2 ± 0.79 84.2%	103 ± 1.30 93.3%	2221 ± 7.21 99.6%
RSF+0.5(NS)	0.50	56.1 ± 0.87 102.1%	71.4 ± 1.27 101.1%	79.7 ± 0.89 100.6%	86.2 ± 1.16 95.0%	96.9 ± 1.46 95.1%	20.1 ± 0.59 84.0%	90 ± 1.31 81.8%	2216 ± 7.46 99.3%
RSF+1.0(NS)	1.00	56.4 ± 0.81 102.5%	69.0 ± 1.20 97.7%	76.8 ± 1.39 96.9%	85.1 ± 0.62 93.8%	89.9 ± 0.41 88.2%	20.0 ± 0.68 83.6%	76 ± 0.99 69.0%	2217 ± 6.21 99.4%

Apéndice 8. Resultados de las pruebas reológicas para la determinación del esfuerzo de cedencia y viscosidad de las pastas de cemento portland

De la aplicación del procedimiento descrito en la sección 4.7.8, se obtuvieron las tablas A.8.1, A.8.2 y A.8.3, con los valores promedios de las pruebas reológicas de las pastas de cemento portland en estado fresco para diferentes tiempos de curado (15, 30 y 60 min), con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) de nanosílice 3B3, 3A3 y el HS, respectivamente.

Tabla A.8.1. Valores promedios de las pruebas reológicas de pastas de cemento con diferentes dosificaciones de nanosílice 3B3, para los diferentes tiempos de curado

Velocidad de Corte s^{-1}	Esfuerzo cortante, Pa											
	RSF			RSF+0.25(3B3)			RSF+0.5(3B3)			RSF+1.0(3B3)		
	15 min	30 min	60 min	15 min	30 min	60 min	15 min	30 min	60 min	15 min	30 min	60 min
0.01	0.62	1.94	2.78	2.39	3.33	3.75	2.58	3.60	4.15	2.75	3.86	4.78
0.03	0.63	1.96	2.80	2.40	3.35	3.77	2.60	3.62	4.17	2.77	3.88	4.80
0.05	0.65	1.97	2.82	2.42	3.36	3.79	2.62	3.64	4.19	2.79	3.90	4.83
0.07	0.66	1.99	2.83	2.44	3.38	3.81	2.64	3.66	4.21	2.81	3.92	4.85
0.10	0.68	2.01	2.86	2.46	3.41	3.84	2.66	3.69	4.24	2.84	3.95	4.89
0.30	0.82	2.18	3.04	2.63	3.60	4.06	2.85	3.90	4.46	3.03	4.16	5.15
0.50	0.95	2.34	3.22	2.79	3.78	4.27	3.04	4.10	4.67	3.23	4.37	5.40
0.70	1.09	2.50	3.40	2.96	3.97	4.48	3.22	4.31	4.89	3.42	4.58	5.65
1.00	1.29	2.74	3.68	3.20	4.24	4.80	3.50	4.61	5.21	3.72	4.90	6.04
3.00	2.65	4.37	5.48	4.85	6.10	6.93	5.37	6.66	7.36	5.67	7.00	8.58
5.00	4.01	5.99	7.29	6.50	7.95	9.06	7.24	8.71	9.50	7.63	9.10	11.12
7.00	5.37	7.62	9.10	8.15	9.80	11.19	9.11	10.76	11.65	9.59	11.21	13.67
10.00	7.41	10.05	11.82	10.62	12.58	14.38	11.91	13.83	14.87	12.52	14.36	17.48
20.00	14.21	18.18	20.86	18.87	21.84	25.03	21.25	24.07	25.60	22.30	24.88	30.20
30.00	21.01	26.30	29.90	27.11	31.10	35.68	30.59	34.31	36.34	32.08	35.40	42.92
40.00	27.81	34.42	38.95	35.36	40.37	46.33	39.93	44.55	47.07	41.85	45.92	55.64
50.00	34.61	42.54	47.99	43.60	49.63	56.97	49.27	54.79	57.80	51.63	56.44	68.36
60.00	41.40	50.66	57.04	51.84	58.89	67.62	58.61	65.03	68.54	61.41	66.95	81.08
70.00	48.20	58.79	66.08	60.09	68.15	78.27	67.95	75.27	79.27	71.19	77.47	93.80

Tabla A.8.2. Valores promedios de las pruebas reológicas de pastas de cemento con diferentes dosificaciones de nanosilíce 3A3, para los diferentes tiempos de curado

Velocidad de Corte s^{-1}	Esfuerzo cortante, Pa											
	RSF			RSF+0.25(3A3)			RSF+0.5(3A3)			RSF+1.0(3A3)		
	15 min	30 min	60 min	15 min	30 min	60 min	15 min	30 min	60 min	15 min	30 min	60 min
0.01	0.62	1.94	2.78	3.23	4.78	6.88	4.10	5.33	7.85	5.97	8.21	8.72
0.03	0.63	1.96	2.80	3.25	4.80	6.90	4.12	5.35	7.88	5.99	8.24	8.76
0.05	0.65	1.97	2.82	3.26	4.82	6.93	4.14	5.38	7.91	6.01	8.26	8.79
0.07	0.66	1.99	2.83	3.28	4.85	6.95	4.16	5.40	7.94	6.04	8.29	8.82
0.10	0.68	2.01	2.86	3.31	4.88	6.99	4.19	5.43	7.98	6.07	8.33	8.86
0.30	0.82	2.18	3.04	3.51	5.09	7.24	4.38	5.65	8.27	6.28	8.58	9.17
0.50	0.95	2.34	3.22	3.70	5.29	7.49	4.58	5.88	8.56	6.50	8.83	9.47
0.70	1.09	2.50	3.40	3.90	5.50	7.75	4.77	6.10	8.85	6.71	9.08	9.78
1.00	1.29	2.74	3.68	4.19	5.82	8.12	5.07	6.43	9.28	7.03	9.45	10.24
3.00	2.65	4.37	5.48	6.13	7.91	10.64	7.01	8.66	12.17	9.17	11.95	13.29
5.00	4.01	5.99	7.29	8.07	10.00	13.15	8.96	10.89	15.06	11.31	14.45	16.35
7.00	5.37	7.62	9.10	10.01	12.09	15.67	10.91	13.12	17.95	13.45	16.95	19.41
10.00	7.41	10.05	11.82	12.92	15.23	19.44	13.84	16.46	22.28	16.65	20.70	23.99
20.00	14.21	18.18	20.86	22.63	25.68	32.02	23.58	27.60	36.73	27.35	33.20	39.28
30.00	21.01	26.30	29.90	32.34	36.14	44.60	33.33	38.75	51.17	38.04	45.70	54.56
40.00	27.81	34.42	38.95	42.04	46.59	57.17	43.07	49.89	65.62	48.74	58.20	69.84
50.00	34.61	42.54	47.99	51.75	57.05	69.75	52.82	61.03	80.06	59.43	70.70	85.13
60.00	41.40	50.66	57.04	61.45	67.50	82.33	62.57	72.17	94.51	70.12	83.19	100.41
70.00	48.20	58.79	66.08	71.16	77.95	94.90	72.31	83.32	108.95	80.82	95.69	115.70

Tabla A.8.3. Valores promedios de las pruebas reológicas de pastas de cemento con diferentes dosificaciones del humo de sílice (HS), para los diferentes tiempos de curado

Velocidad de Corte s^{-1}	Esfuerzo cortante, Pa											
	RSF			RSF+0.25(HS)			RSF+0.5(HS)			RSF+1.0(HS)		
	15 min	30 min	60 min	15 min	30 min	60 min	15 min	30 min	60 min	15 min	30 min	60 min
0.01	0.62	1.94	2.78	2.45	4.36	7.32	3.40	4.83	7.82	4.43	5.55	8.16
0.03	0.63	1.96	2.80	2.46	4.38	7.35	3.42	4.85	7.84	4.46	5.57	8.18
0.05	0.65	1.97	2.82	2.48	4.40	7.37	3.44	4.87	7.86	4.48	5.60	8.21
0.07	0.66	1.99	2.83	2.50	4.42	7.39	3.46	4.89	7.89	4.50	5.62	8.23
0.10	0.68	2.01	2.86	2.52	4.45	7.42	3.49	4.92	7.92	4.53	5.66	8.27
0.30	0.82	2.18	3.04	2.69	4.64	7.64	3.69	5.13	8.16	4.75	5.89	8.54
0.50	0.95	2.34	3.22	2.85	4.83	7.87	3.89	5.34	8.39	4.97	6.13	8.80
0.70	1.09	2.50	3.40	3.01	5.02	8.09	4.09	5.54	8.62	5.18	6.36	9.06
1.00	1.29	2.74	3.68	3.26	5.31	8.42	4.38	5.86	8.97	5.51	6.72	9.45
3.00	2.65	4.37	5.48	4.91	7.22	10.63	6.36	7.94	11.31	7.68	9.08	12.06
5.00	4.01	5.99	7.29	6.55	9.14	12.83	8.34	10.01	13.65	9.85	11.43	14.68
7.00	5.37	7.62	9.10	8.20	11.05	15.04	10.32	12.09	15.99	12.03	13.79	17.29
10.00	7.41	10.05	11.82	10.67	13.92	18.35	13.28	15.21	19.50	15.28	17.33	21.21
20.00	14.21	18.18	20.86	18.89	23.49	29.39	23.17	25.60	31.19	26.14	29.12	34.27
30.00	21.01	26.30	29.90	27.12	33.06	40.43	33.06	35.99	42.89	37.00	40.91	47.34
40.00	27.81	34.42	38.95	35.35	42.63	51.47	42.95	46.39	54.58	47.86	52.71	60.40
50.00	34.61	42.54	47.99	43.58	52.20	62.51	52.84	56.78	66.27	58.72	64.50	73.46
60.00	41.40	50.66	57.04	51.81	61.77	73.55	62.73	67.17	77.97	69.58	76.29	86.53
70.00	48.20	58.79	66.08	60.03	71.34	84.59	72.62	77.56	89.66	80.44	88.08	99.59

Apéndice 9. Gráficas de los resultados de las pruebas reológicas para la determinación del esfuerzo de cedencia y viscosidad de las pastas de cemento portland

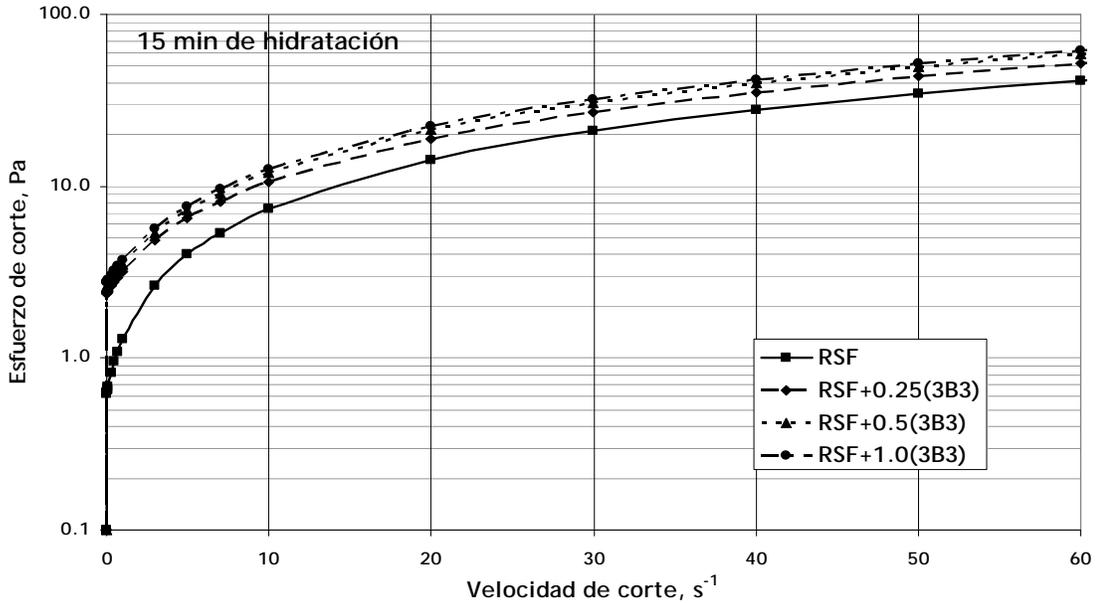


Figura A.9.1. Curvas del esfuerzo cortante y de la velocidad de corte para la pasta de referencia (RSF) y para las pastas con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) de la nanosílice en medio básico (3B3) con un tiempo de hidratación de 15 min.

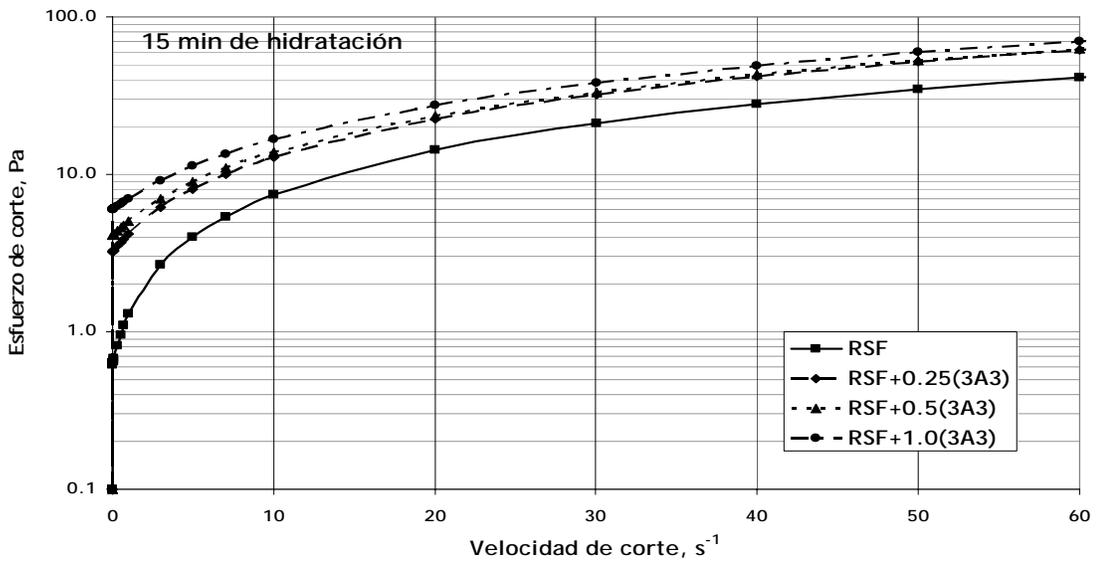


Figura A.9.2. Curvas del esfuerzo cortante y de la velocidad de corte para la pasta de referencia (RSF) y para las pastas con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) de la nanosílice en medio ácido (3A3) con un tiempo de hidratación de 15 min.

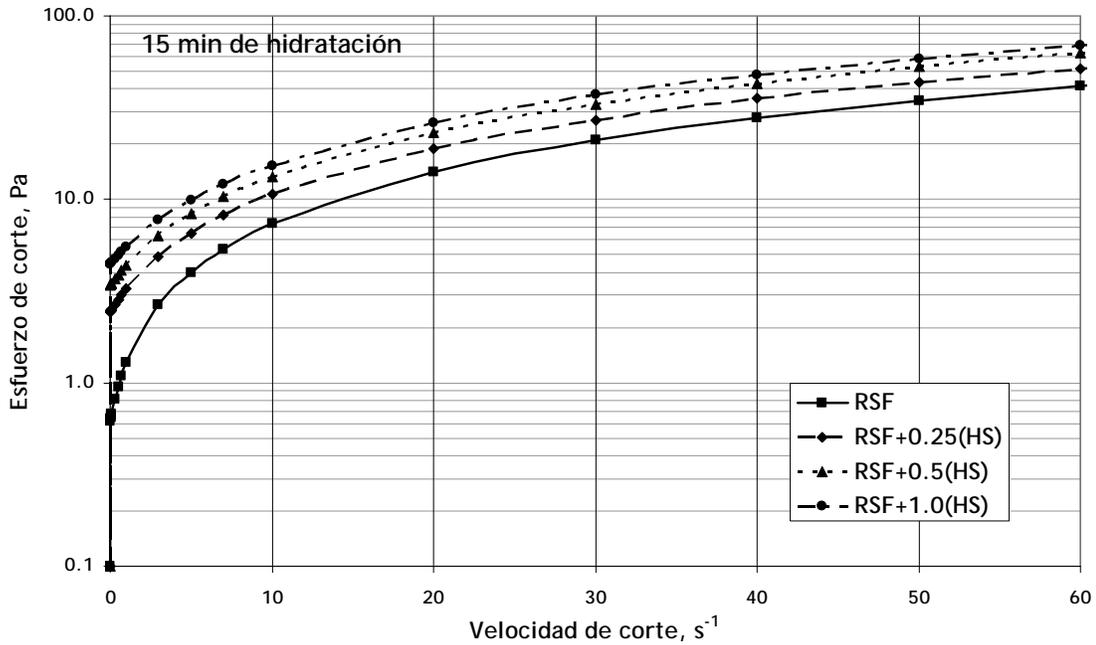


Figura A.9.3. Curvas del esfuerzo cortante y de la velocidad de corte para la pasta de referencia (RSF) y para las pastas con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) del humo de sílice (HS) con un tiempo de hidratación de 15 min.

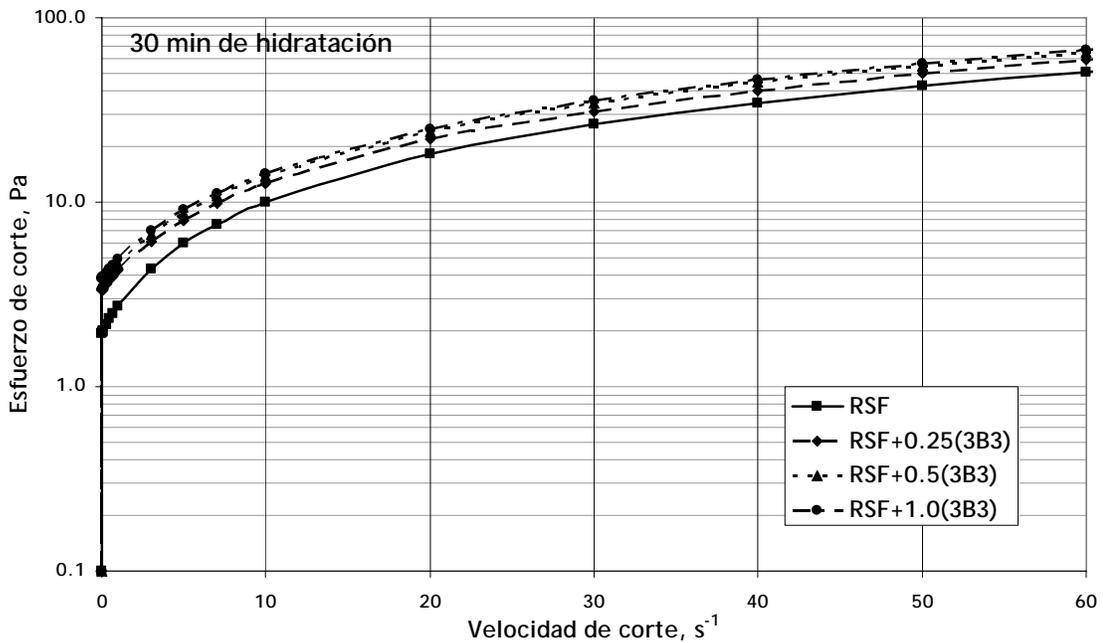


Figura A.9.4. Curvas del esfuerzo cortante y de la velocidad de corte para la pasta de referencia (RSF) y para las pastas con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) de la nanosílice en medio básico (3B3) con un tiempo de hidratación de 30 min.

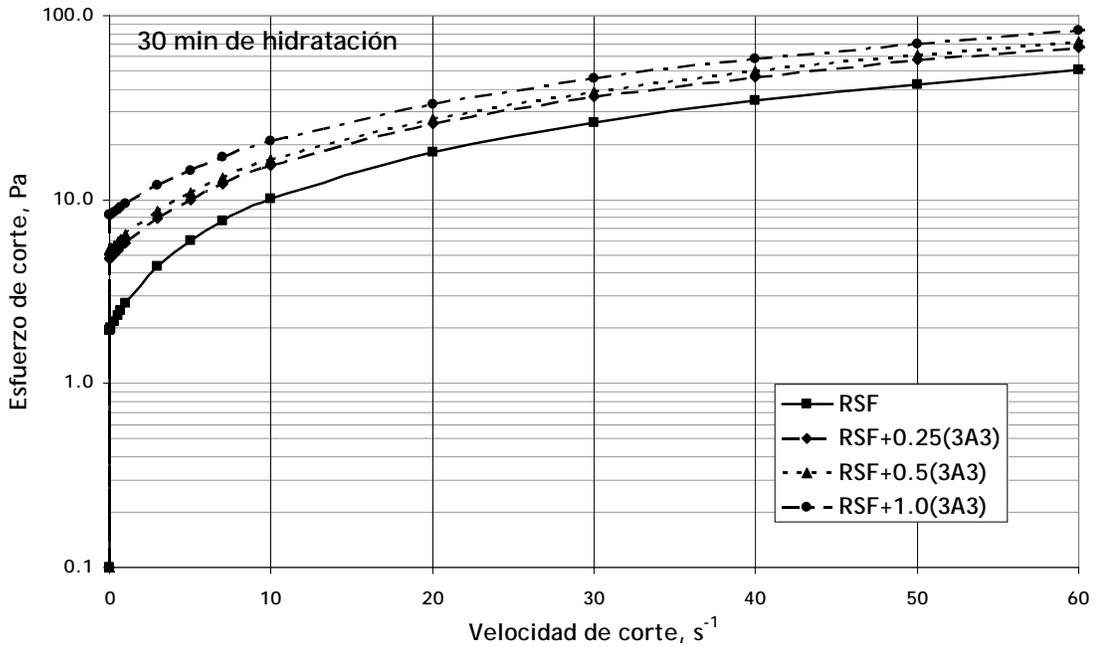


Figura A.9.5. Curvas del esfuerzo cortante y de la velocidad de corte para la pasta de referencia (RSF) y para las pastas con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) de la nanosílice en medio ácido (3A3) con un tiempo de hidratación de 30 min.

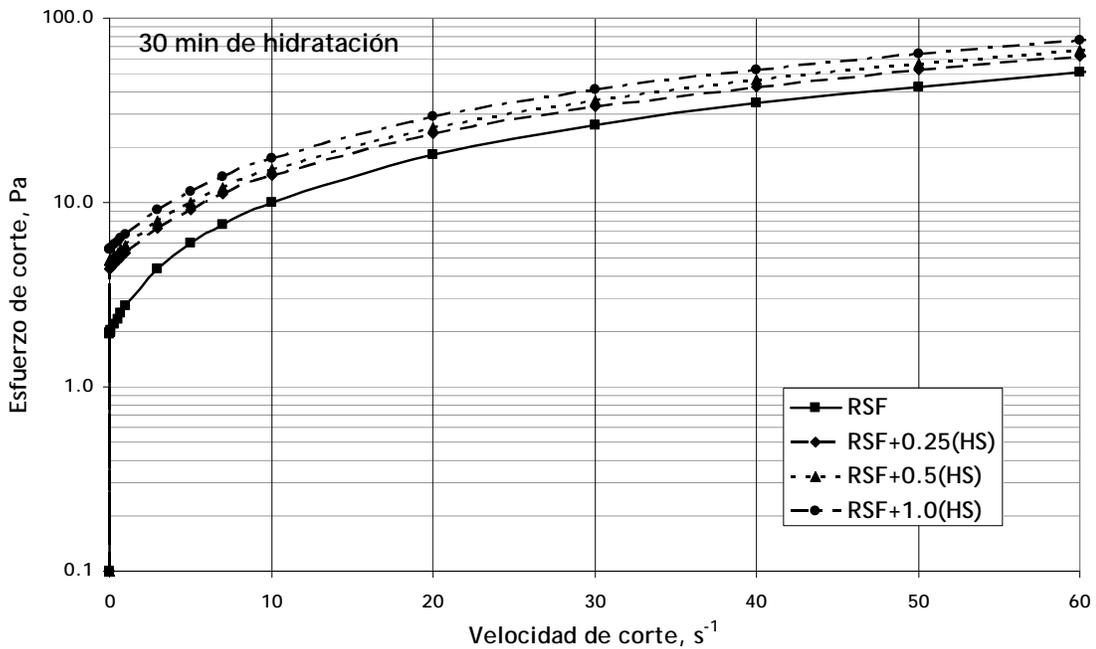


Figura A.9.6. Curvas del esfuerzo cortante y de la velocidad de corte para la pasta de referencia (RSF) y para las pastas con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) del humo de sílice (HS) con un tiempo de hidratación de 30 min.

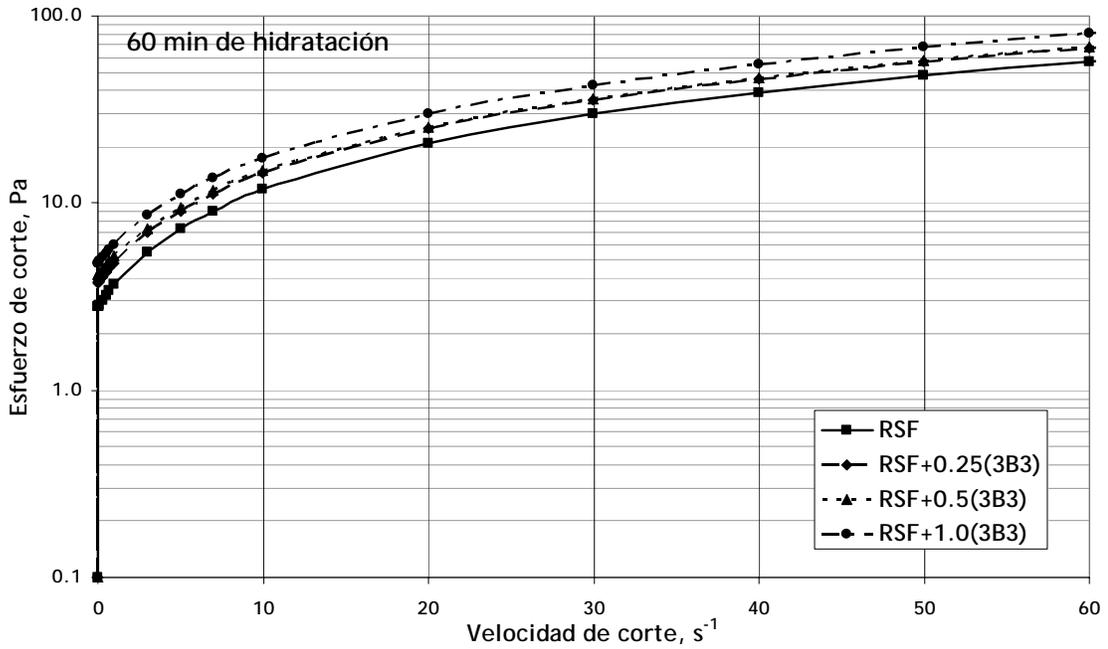


Figura A.9.7. Curvas del esfuerzo cortante y de la velocidad de corte para la pasta de referencia (RSF) y para las pastas con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) de la nanosílice en medio básico (3B3) con un tiempo de hidratación de 60 min.

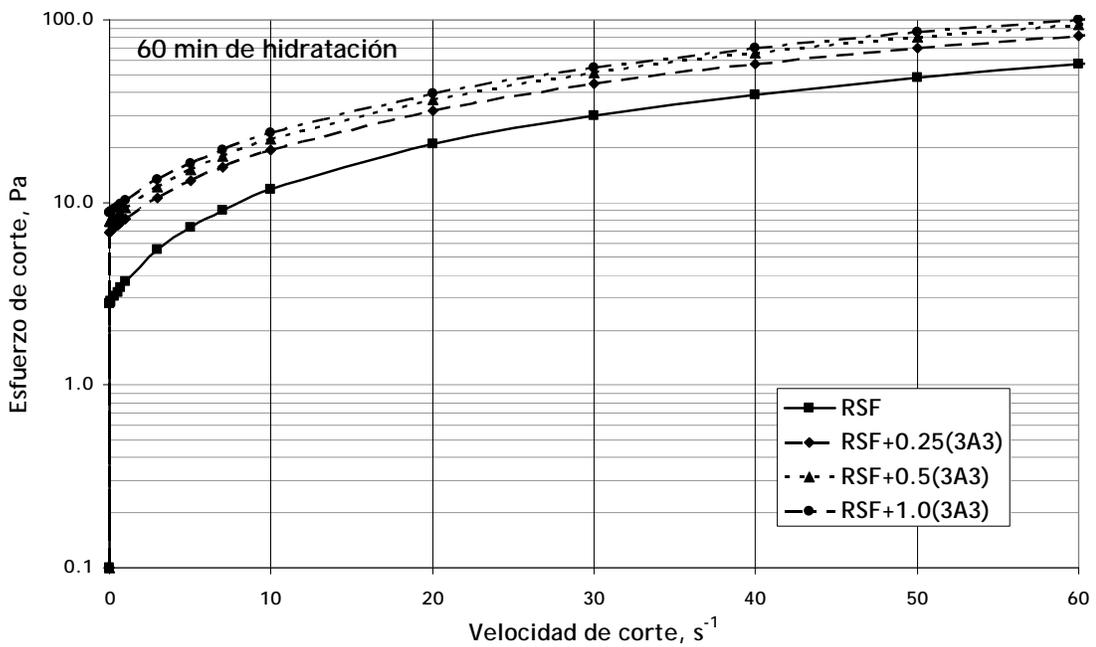


Figura A.9.8. Curvas del esfuerzo cortante y de la velocidad de corte para la pasta de referencia (RSF) y para las pastas con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) de la nanosílice en medio ácido (3A3) con un tiempo de hidratación de 60 min.

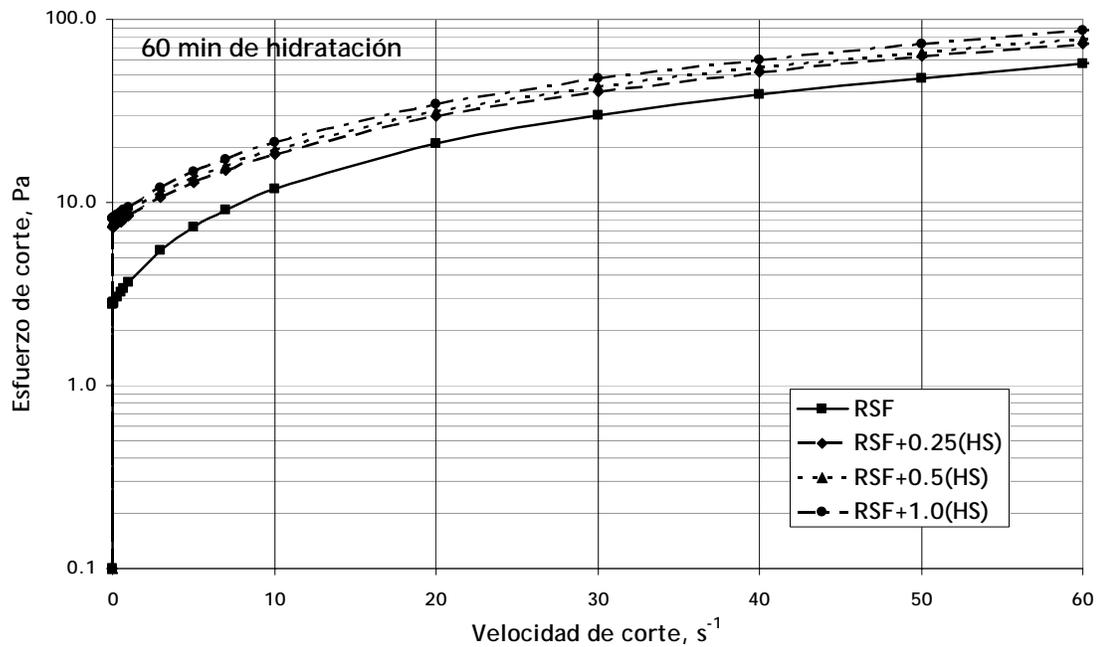


Figura A.9.9. Curvas del esfuerzo cortante y de la velocidad de corte para la pasta de referencia (RSF) y para las pastas con diferentes dosificaciones (0.25, 0.5 y 1.0 %) del humo de sílice (HS) con un tiempo de hidratación de 60 min.

Apéndice 10. Determinación del porcentaje de portlandita presente en las pastas de cemento portland

En las figuras A.10.1 y A.10.2, se muestra la zona magnificada de las figuras 5.29 y 5.30, respectivamente, para la determinación del porcentaje de portlandita presente en las pastas de cemento portland. Además, en las figuras se muestran, a manera de ejemplo, el intervalo seleccionado de la descomposición de la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a CaO en la pasta de referencia (RSF), a 1 y 28 días de curado, respectivamente.

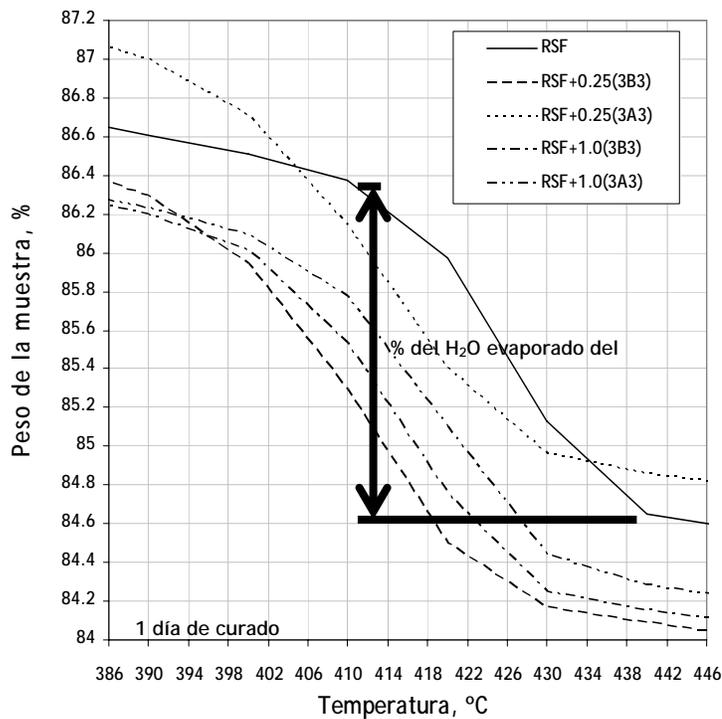


Figura A.10.1. Zona magnificada de los termogramas para la determinación de la portlandita presente en las pastas de cemento portland.

El procedimiento para la determinación del porcentaje de portlandita es el siguiente:

1. Se determina de las figuras A.10.1 y A.10.2 el porcentaje de H_2O evaporada al descomponerse la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en CaO .

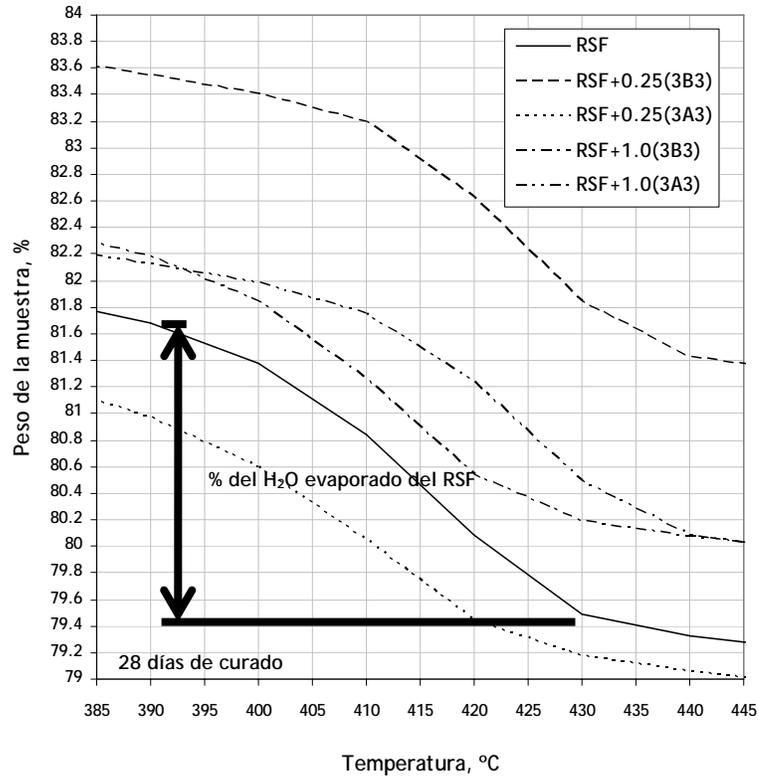


Figura A.10.2. Zona magnificada de los termogramas para la determinación de la portlandita presente en las pastas de cemento portland.

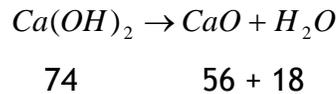
1 día de curado

28 días de curado

$$\%H_2O_{1_dia} = 1.825$$

$$\%H_2O_{28_dias} = 2.188$$

- Se calculan las masas moleculares de los compuestos presentes de la siguiente reacción:



- Utilizando las masas moleculares de los compuestos y el valor obtenido en el paso 1, se determinó el porcentaje de CaO.

$$\begin{aligned}
 \%CaO &= \frac{\%H_2O * 56}{18} \\
 \%CaO_{1_dia} &= \frac{1.825 * 56}{18} = 5.677 \\
 \%CaO_{28_dias} &= \frac{2.188 * 56}{18} = 6.807
 \end{aligned}$$

4. Se obtiene el porcentaje de portlandita sumando los porcentajes de $\%H_2O$ y $\%CaO$:

1 día de curado (RSF)

28 días de curado (RSF)

$$\% \text{Portlandita} = 1.825 + 5.677 = 7.50$$

$$\% \text{Portlandita} = 2.188 + 6.807 = 9.00$$

5. Siguiendo el mismo procedimiento se determinaron los porcentajes de portlandita para las pastas con diferentes dosificaciones de nanosílice 3B3 y 3A3, a 1 y 28 días de curado:

Pastas	Días de curado	% H ₂ O	% CaO	% Ca(OH) ₂
RSF	1	1.825	5.677	7.50
RSF+0.25(3B3)	1	1.782	5.545	7.33
RSF+0.25(3A3)	1	1.760	5.475	7.24
RSF+1.0(3B3)	1	1.557	4.845	6.40
RSF+1.0(3A3)	1	1.680	5.226	6.91
RSF	28	2.188	6.807	9.00
RSF+0.25(3B3)	28	1.980	6.160	8.14
RSF+0.25(3A3)	28	1.900	5.911	7.81
RSF+1.0(3B3)	28	1.772	5.512	7.28
RSF+1.0(3A3)	28	1.692	5.264	6.96