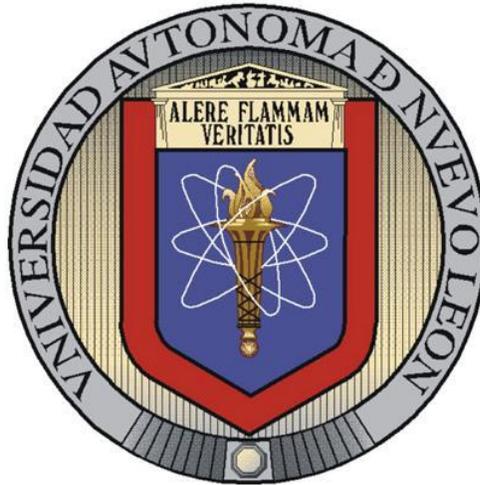


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**“MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE MATRICES
CEMENTANTES MEDIANTE LA ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE
SÍLICE”**

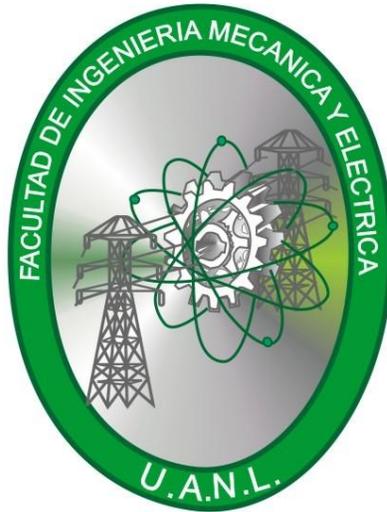
P R E S E N T A:

CARLOS ENRIQUE CASTILLO LINTON

T E S I S

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**“MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE MATRICES
CEMENTANTES MEDIANTE LA ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE
SÍLICE”**

P R E S E N T A:

CARLOS ENRIQUE CASTILLO LINTON

T E S I S

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA

Agosto de 2015

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de evaluación recomendamos que la tesis **“MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE MATRICES CEMENTANTES MEDIANTE LA ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE”**, realizada por el alumno CARLOS ENRIQUE CASTILLO LINTON, matrícula 613769 sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

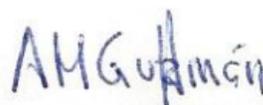
El comité de tesis



Dra. Lauren Y. Gómez Zamorano
Asesor



Dr. Tushar Kanti Das Roy
Revisor



Dra. Ana María Guzmán Hernández
Revisor



Dr. Edén Almaral Rodríguez Castellanos
Revisor

Dr. Jorge Leobardo Acevedo Dávila
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L., Agosto de 2015

AGRADECIMIENTOS

Quiero aprovechar este espacio para externar mi agradecimiento a todas las personas que de una u otra manera contribuyeron a la culminación de esta etapa de mi vida, tan importante y especial para mí.

Primero que nada, agradezco a Dios por regalarme la oportunidad de gozar de salud todos los días, ya que es lo que realmente ocupamos para desempeñar nuestras labores diarias, así como por estar siempre a mi lado presente en cada una de las personas que a lo largo de mi vida he tenido el privilegio de conocer, pero sobre todo, por brindarme la oportunidad de haber formado parte de una gran familia.

Quiero agradecer a CEMEX por todo el apoyo brindado durante el periodo que tomé para realizar esta investigación. Agradezco de manera muy especial al Ing. Jesús de la Calle, quien, cuando un día le expresé que tenía el deseo de hacer mi Doctorado, me brindó todo su apoyo para llevar a cabo esta tarea. Gracias Jesús.

Agradezco también al Ing. Homero Ramírez por facilitarme el tiempo requerido para asistir a la Facultad cada vez que fue necesario hacerlo.

De igual modo agradezco de manera muy especial a José Herrera, Darío González, Roberto Villarreal, Julio Mendoza, Ana Torres por su paciencia, por su dedicación y por todo su apoyo durante la realización de las pruebas llevadas a cabo durante esta investigación; agradezco también a Oscar y Eduardo, quienes me apoyaron con la realización de la microscopía electrónica, sin el apoyo de todos ustedes esto no hubiera sido posible.

Agradezco también al Dr. Konstantin Sobolev, quien me apoyó y facilitó el camino para entrar a la facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.

Mi más sincero agradecimiento a mi asesora, la Dra. Lauren Y. Zamorano, por brindarme todo su apoyo, sus enseñanzas, por aquellas discusiones constructivas, pero sobre todo por la paciencia que tuvo para un servidor, durante todo el tiempo que duró esta investigación.

A mis compañeras de posgrado, Cyndy Arlenn, Grisel García, por sus consejos y vivencias compartidas.

Quiero agradecer de manera muy especial a mis Padres, que siempre han estado alentándome, apoyándome a concluir no solo ésta, sino cada etapa importante de mi vida, académica y personal, pero sobre todo porque hay momentos en los que es imposible preguntarse si uno es capaz de culminar los objetivos trazados; ellos no lo dudaron nunca. Gracias Mamá, gracias Papá.

Sé que tal vez ahora no lo vean, pero no tengo palabras para agradecer a mis hijas, Mariana, Natalia y Katia, por el tiempo que “les robé” (porque era suyo) en la conquista de este objetivo personal. Espero recompensarles algún día.

Finalmente, quiero agradecer a quien ha sido mi compañera de vida, quien ha tenido que soportarme y ayudarme en las épocas duras y quien con una palabra o un gesto ha sido siempre capaz de despejar todas mis dudas. Por estar siempre al pendiente de mi y de mis hijas, solo puedo decir, ¡muchas gracias Silvia!, sin tu apoyo, soporte y paciencia, nada de esto hubiera sido posible.

DEDICATORIA

A mis Padres, quienes desde que tengo memoria, jamás han perdido la fé en mi:

Rita Margarita Linton Briseño

Andrés Carlos Castillo Sánchez

A mis hijas, fuente de inspiración, orgullo y sin duda, la motivación de mi vida:

Mariana Castillo Morales,

Natalia Castillo Morales,

Katia Castillo Morales,

Y sobre todo, a quien me ha sufrido, acompañado y motivado y en quien siempre he encontrado fortaleza en mis ratos de debilidad, a mi esposa con toda mi admiración y respeto:

Silvia Leonor Morales Azuara

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	XIII
OBJETIVO GENERAL	XV
Objetivos particulares:.....	XV
JUSTIFICACIÓN.....	XVI
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2	5
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. ORÍGENES DEL CEMENTO	5
2.2. CEMENTO PORTLAND.....	9
2.3. CONSTITUYENTES DEL CEMENTO PORTLAND	11
2.3.1. Silicato Tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C_3S).....	11
2.3.2. Silicato Dicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C_2S).....	12
2.3.3. Aluminato Tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, C_3A).....	12
2.3.4. Ferroaluminato de calcio, fase ferrita ($2\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ o $\text{C}_2(\text{AF})$, C_4AF).....	13
2.4. REACCIONES DE HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND	13
2.4.1. Silicato Tricálcico (C_3S).....	13
2.4.2. Silicato Dicálcico (C_2S).....	14
2.4.3. Aluminosilicato Tricálcico (C_3A).....	14
2.4.4. Aluminoferrita tetracálcica (C_4AF).....	16
2.5. HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND.....	17
2.5.1. Etapa I, Período de Pre-inducción (primeros minutos).....	17
2.5.2. Etapa II, Período de inducción o periodo durmiente (a las pocas horas).....	18
2.5.3. Etapa III, Periodo de Aceleración (3-12 horas después del mezclado).....	18
2.5.4. Etapa IV y V, Periodo de desaceleración.....	19
2.6. CEMENTOS SULFOALUMINOSOS.....	20
2.7. NANOTECNOLOGÍA	24
2.7.1. Nanomateriales en la industria de la construcción.....	26
2.7.2. Adición de nanosílice.....	28
2.8. CALENTAMIENTO GLOBAL	30
CAPÍTULO 3	36
DESARROLLO EXPERIMENTAL	36

3.1. INTRODUCCIÓN	36
3.2. ETAPA I: PROCESAMIENTO DE MATERIALES	37
3.2.1. Materias primas.....	37
3.2.2. Caracterización de cementos.	38
3.2.3. Caracterización de la nanosílice	43
3.3. ETAPA II: DETERMINACIÓN DE CONDICIONES ÓPTIMAS	47
3.4. ETAPA III: CARACTERIZACIÓN DE LOS MORTEROS ELABORADOS	49
3.4.1 Pruebas en estado fresco	49
3.4.2 Pruebas en estado endurecido.....	50
CAPÍTULO 4	55
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
4.1. INTRODUCCIÓN	55
4.2 ETAPA I: CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	56
4.2.1 Caracterización de Cementos.....	56
4.2.2. Caracterización de la nanosílice.	63
4.3 ETAPA II: DETERMINACIÓN DE CONDICIONES ÓPTIMAS DE PRUEBA	70
4.4. ETAPA III: CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS CEMENTOS	79
4.4.1 Pruebas en estado fresco	80
4.4.2 Pruebas en estado endurecido.....	86
CAPÍTULO 5	108
DISCUSIÓN GENERAL	108
a. Adición de la NS a las matrices cementantes.....	109
b. Efecto de la adición de NS sobre la microestructura y las propiedades de las matrices cementantes	110
CAPÍTULO 6	115
CONCLUSIONES	115
A) Sobre la etapa de Caracterización de Materiales.....	116
B) Sobre las pruebas preliminares	117
C) Sobre la Caracterización Físicoquímica de los cementos.....	118
COMENTARIO FINAL Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	122
REFERENCIAS	125

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. POLIMORFOS DEL C_3S EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA	11
FIGURA 2. POLIMORFOS DEL C_2S EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA	12
FIGURA 3. VELOCIDADES DE REACCIÓN DE LOS COMPUESTOS PUROS DE UN CEMENTO PORTLAND.....	16
FIGURA 4. EVOLUCIÓN DE CALOR DURANTE LAS ETAPAS DE HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND	20
FIGURA 5. EJEMPLOS DE NANOESTRUCTURAS UNIDIMENSIONALES.	25
FIGURA 6. EJEMPLOS DE MATERIALES Y SU TAMAÑO DE PARTÍCULA.	27
FIGURA 7. ÍNDICE DE TEMPERATURA GLOBAL EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.....	31
FIGURA 8. EMISIONES DE CO_2 A TRAVÉS DEL TIEMPO.	32
FIGURA 9. EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO POR SECTOR ECONÓMICO, EU 2011	33
FIGURA 10. EMISIONES DE CO_2 EN EL MUNDO POR TONELADA DE CEMENTO	33
FIGURA 11. DIAGRAMA GENERAL DEL PROCESO DE EXPERIMENTACIÓN.....	37
FIGURA 12. PROCESAMIENTO DE CEMENTOS.....	38
FIGURA 13. GENERACIÓN DE EMISIÓN DE RAYOS-X.....	39
FIGURA 14. DIAGRAMA GENERAL DEL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO.....	40
FIGURA 15. EQUIPO PW 2450, PHILLIPS, FLUORESCENCIA DE RAYOS-X.	40
FIGURA 16. MOLINO PULVERIZADOR SHATTER BOX Y LA PASTILLA DE POLVO, UNA VEZ PRENSADA A 15 TON DE PRESIÓN.....	41
FIGURA 17. PERLIFICADOR MARCA CLAISSE MODELO M4 OPERADO CON GAS	41
FIGURA 18. EQUIPOS UTILIZADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO,: A) CUBIX XRD Y B) XPERT PRO DE PANALYTICAL	42
FIGURA 19. PROCESAMIENTO DE LA NANOSÍLICE COMERCIAL.....	44
FIGURA 20. POTENCIÓMETRO METROHM, MODELO TRITINO	45
FIGURA 21. EQUIPO ZETASIZER, MARCA MALVERN PARA ANÁLISIS DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS A NIVEL NANOMÉTRICO.....	46
FIGURA 22. ESPECTRÓMETRO DE INFRARROJO, MARCA PERKIN ELMER, MODELO SPECTRUM TWO, UTILIZADO PARA LA IDENTIFICACIÓN DE ESPECTROS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS/INORGÁNICOS.....	46
FIGURA 23. EQUIPO DE CALORIMETRÍA ISOTÉRMICA, TAM AIR.	50
FIGURA 24. PATRÓN DEL ATAQUE QUÍMICO POR SULFATOS A ESTRUCTURAS DE CONCRETO Y BARRAS DE MORTERO	54
FIGURA 25. ESPECÍMENES ALMACENADOS, PRUEBA DE RESISTENCIA AL ATAQUE QUÍMICO POR SULFATOS.	54

FIGURA 26. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DEL CEMENTO CPO 40.....	58
FIGURA 27. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO DEL CEMENTO CSA.....	59
FIGURA 28. COMPARACIÓN PATRONES DE DIFRACCIÓN DE CEMENTOS. EN EL DETALLE LA FASE C4A3S PRESENTE EN EL CEMENTO CSA.....	60
FIGURA 29. ANÁLISIS RIETVELD PARA EL CEMENTO PORTLAND ORDINARIO.....	61
FIGURA 30. ANÁLISIS RIETVELD PARA EL CEMENTO SULFOALUMINOSO (CSA).....	62
FIGURA 31. RESIDUO DE SÍLICE EN EL ADITIVO LÍQUIDO.	63
FIGURA 32. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LAS PARTÍCULAS SÓLIDAS CONTENIDAS EN EL ADITIVO DE NS.	64
FIGURA 33. MICROGRAFÍAS DE ADITIVO DE NS.....	66
FIGURA 34. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA PARA EL ADITIVO DE NANOSÍLICE COMERCIAL.	67
FIGURA 35. ESPECTRO DE INFRARROJO DE LA NS ANALIZADA.	69
FIGURA 36. RESULTADOS DE RESISTENCIAS A LA COMPRESIÓN DE LA SERIE 1.....	72
FIGURA 37. RESULTADOS DE RESISTENCIAS A LA COMPRESIÓN DE LA SERIE 2.....	73
FIGURA 38. RESULTADOS DE RESISTENCIAS, SERIE 3 DE RESULTADOS	74
FIGURA 39. RESULTADOS DE RESISTENCIAS, 4TA. SERIE DE PRUEBAS	75
FIGURA 40. RESULTADOS DE RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN, RESULTADOS SERIE 5.....	76
FIGURA 41. RESULTADOS DE RESISTENCIAS A LA COMPRESIÓN, SERIE DE PRUEBAS 6.....	77
FIGURA 42. RESULTADOS DE RESISTENCIAS A LA COMPRESIÓN, SERIA DE PRUEBAS 7.....	78
FIGURA 43. CALORIMETRÍAS DE LOS CEMENTOS PUROS A DIFERENTES RELACIONES A/C (AGUA/CEMENTO).....	81
FIGURA 44. CALORIMETRÍAS DE LOS CEMENTOS ADICIONADOS CON NP Y CON SP; REL. A/C DE 0.40%	84
FIGURA 45. GRÁFICA DE COMPORTAMIENTO OBSERVADO DE TIEMPO DE MÁXIMA LIBERACIÓN EN FUNCIÓN DE LA ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS	85
FIGURA 46. RESULTADOS DE RESISTENCIAS A LA COMPRESIÓN DE LOS CEMENTOS CPO 40 Y C.S. A SIN AJUSTE DE LA CANTIDAD DE AGUA.	90
FIGURA 47. RESULTADOS DE RESISTENCIAS A LA COMPRESIÓN DE LOS CEMENTOS CPO 40 Y C.S. A SIN AJUSTE DE LA CANTIDAD DE AGUA.	91
FIGURA 48. RESISTENCIA A LA FLEXIÓN DE CEMENTOS BASE Y DE CPO 40 CON SP Y NS..	92
FIGURA 49. RESULTADO DE RESISTENCIA AL ATAQUE QUÍMICO POR SULFATOS, CEMENTO CPO, 550 DÍAS DE EXPOSICIÓN	94
FIGURA 50. RESULTADO DE RESISTENCIA AL ATAQUE QUÍMICO POR SULFATOS, CEMENTO CSA, 550 DÍAS DE EXPOSICIÓN.	95
FIGURA 51. MICROGRAFÍAS DEL CEMENTO CPO A 1500 Y 2500 X A 1300 DÍAS DE EXPOSICIÓN AL ATAQUE POR SULFATOS	100
FIGURA 52. MICROGRAFÍAS DEL CEMENTO CSA A 2000 X A 1300 DÍAS DE EXPOSICIÓN AL ATAQUE POR SULFATOS.....	100
FIGURA 53. MICROGRAFÍAS DEL CEMENTO CPO CON 5% NS A 1000 X A 1300 DÍAS DE EXPOSICIÓN AL ATAQUE POR SULFATOS	101

FIGURA 54. MICROGRAFÍAS DEL CEMENTO CSA CON 5% NS A 1000 X A 1300 DÍAS DE EXPOSICIÓN AL ATAQUE POR SULFATOS	102
FIGURA 55. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA MATRIZ CEMENTANTE DEL CEMENTO CPO, SIN ADICIÓN DE NS.....	103
FIGURA 56. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA MATRIZ CEMENTANTE DEL CEMENTO CSA, SIN ADICIÓN DE NS.....	103
FIGURA 57. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA MATRIZ CEMENTANTE DEL CEMENTO CPO, CON ADICIÓN DE.....	104
FIGURA 58. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA MATRIZ CEMENTANTE DEL CEMENTO CSA, CON ADICIÓN DE 5% DE NS.	104
FIGURA 59. CAMBIOS EN LAS RELACIONES ATÓMICAS DE LOS CEMENTOS EN FUNCIÓN DE LA ADICIÓN DE NS.....	106
FIGURA 60. FORMACIÓN DE PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN Y MICROESTRUCTURA DE LA PASTA DE CEMENTO	112

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. COMPAÑÍAS CEMENTERAS GLOBALES, RANKING 1-20 DE ACUERDO A LA CAPACIDAD INSTALADA.	8
TABLA 2. PRINCIPALES PAÍSES PRODUCTORES DE CEMENTO, EN FUNCIÓN DE LA CAPACIDAD INSTALADA.	9
TABLA 3. CO ₂ LIBERADO DURANTE LA CALCINACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE CEMENTO	22
TABLA 4. EJEMPLO DE INICIATIVAS DE LA INDUSTRIA DEL CEMENTO PARA REDUCIR LA EMISIÓN DE CO ₂ A LA ATMÓSFERA	34
TABLA 5. MATERIALES DE PARTIDA	37
TABLA 6. LISTADO DE ENSAYOS A REALIZAR A LAS MUESTRAS DE CEMENTO.....	43
TABLA 7. FACTORES UTILIZADOS EN LAS PRUEBAS EXPLORATORIAS	47
TABLA 8. RESISTENCIA TÉRMICA TOTAL (VALOR “R”) DE UN ELEMENTO DE LA ENVOLVENTE, NMX-C.460.	51
TABLA 9. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EN FUNCIÓN DE LAS DENSIDADES DE LOS CONCRETOS.	52
TABLA 10. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE CEMENTANTES PUROS	56
TABLA 11. COMPONENTES IDENTIFICADOS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.....	59
TABLA 12. RESULTADOS DE CUANTIFICACIÓN RIETVELD PARA LOS CEMENTOS DE ESTUDIO	61
TABLA 13. BLAINE Y PASANTE EN MALLA 325 (45M) DE LOS CEMENTOS DE ESTUDIO.	62
TABLA 14. CARACTERIZACIÓN DE ADITIVO LÍQUIDO DE NANOSÍLICE	63
TABLA 15. RESUMEN DE LAS PRUEBAS DE EXPLORACIÓN.....	71
TABLA 16. MEZCLAS DE CEMENTOS CON NANOPARTÍCULAS	79
TABLA 17. MUESTRAS PREPARADAS PARA LAS PRUEBAS DE CALORIMETRÍA ISOTÉRMICA POR BARRIDO, CEMENTOS CON NANOPARTÍCULAS Y SUPERPLASTIFICANTE.....	80
TABLA 18. MUESTRAS PREPARADAS PARA EVALUAR LAS RESISTENCIAS A LA COMPRESIÓN DE LAS MEZCLAS SELECCIONADAS.....	86
TABLA 19. MUESTRAS PREPARADAS PARA EVALUAR LAS RESISTENCIAS A LA COMPRESIÓN DE LAS MEZCLAS SELECCIONADAS, FLUIDEZ CONSTANTE	89
TABLA 20. MUESTRAS DE MORTEROS EXPUESTOS AL ATAQUE QUÍMICO POR SULFATOS, ANALIZADAS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	98
TABLA 21. PROMEDIO DE RELACIONES ATÓMICAS, Si/CA, AL/CA, S/CA Y CA/Si.....	105

NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES

Materiales:

CPO	Cemento Portland Ordinario
CPC	Cemento Portland Compuesto
CSA	Cemento Sulfoaluminoso
NS	Nanosílice
SP	Superplastificante
a/s	Relación agua/sólidos

Cemento:

C	CaO	Óxido de Calcio (Calcio)
S	SiO ₂	Óxido de Silicio (Sílice)
A	Al ₂ O ₃	Óxido de Aluminio (Alúmina)
F	Fe ₂ O ₃	Óxido de Hierro (Hematita)
H	H ₂ O	Agua
M	MgO	Óxido de Magnesio (Magnesia)
S	SO ₃	Trióxido de Azufre
C	CO ₂	Dióxido de Carbono

Fases del Cemento:

C ₃ S	Ca ₃ SiO ₅	Silicato Tricálcico (alita)
C ₂ S	Ca ₂ SiO ₄	Silicato Dicálcico (belita)
C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₆	Aluminato Triálcico (aluminato)
C ₄ AF	Ca ₂ (Al,Fe)O ₅	Aluminoferrita Tetracálcica (fase ferrita)

Productos de Hidratación:

C-S-H	Silicato de calcio hidratado
CH	Portlandita (Hidróxido de Calcio: Ca(OH) ₂)
AFt	Trisulfato (Etringita: 3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O)
AFm	Monosulfato (3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·12H ₂ O)
Mc	Monocarbonato
SF	Sal de Friedel (Hidrocalumita: 3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCl ₂ ·12H ₂ O)
Bt	Brucita (Mg(OH) ₂)

NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES (cont.)

Experimentación:

RC	Resistencia a la Compresión
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
DRX	Difracción de Rayos X
ATG	Análisis Termogravimétrico
ATD	Análisis Térmico Diferencial
ICP	Espectroscopía de Emisión Atómica
R.F	Resistencia a la flexión
CDT	Conductividad térmica
MOR	Módulo de ruptura

RESUMEN

En la presente investigación, se evaluó el efecto de adicionar nanopartículas de sílice a dos matrices cementes buscando establecer su influencia en las propiedades finales de dichos materiales. Para llevar a cabo esta evaluación, se adicionaron las nanopartículas en dosificaciones desde 0.30% - 5.0% en peso, con la finalidad de determinar la dosificación a la cual se obtienen los mejores resultados.

Una de las conclusiones obtenidas de la presente investigación señala que al utilizar este tipo de materiales, el mayor reto a superar, es la correcta dispersión de las nanopartículas en las matrices cementantes, ya que de no asegurar dicha dispersión y debido a la alta energía superficial que poseen las nanopartículas, se presenta una tendencia natural a aglomerarse conformando así materiales de tamaños muy superiores a los que presentan en su estado original, perdiendo así la ventaja de su uso.

Para prevenir este efecto y como resultado de la primera etapa de esta investigación, se propuso un método de mezclado en el cual se utilizó como dispersante un aditivo superplastificante (en adelante llamado SP) de base policarboxilato de calcio en dosificaciones de 0.5% en peso que se adicionó a ambas matrices cementantes.

Los resultados obtenidos sugieren que algunas propiedades tales como la resistencia mecánica a la compresión, la resistencia a la flexión y sobre todo, la resistencia al ataque químico por sulfatos, se ven mejoradas mediante la adición de nanopartículas de sílice. Dicha mejoría se observó tanto en la matriz de cemento Portland como en la matriz de cemento sulfoaluminoso.

Los resultados finales de la investigación mostraron que la resistencia mecánica a la compresión para un cemento Portland ordinario se mejoró hasta en un 40% a edad de 24 h cuando se adicionaron las nanopartículas en porcentaje de 0.50% en peso, sin embargo, los resultados al resto de las edades no presentaron mejoría. Para la matriz de cemento sulfoaluminoso (en adelante CSA), los mejores resultados se obtuvieron también con la dosificación de 0.50% en peso con relación al cemento, sin embargo, la mejoría no fue de la misma magnitud a la obtenida con la matriz de cemento Portland.

Por otro lado, la resistencia al ataque químico por sulfatos presentó una mejoría de hasta un 80% para la matriz de cemento sulfoaluminoso cuando se adicionaron las nanopartículas de sílice. Este resultado sugiere que la matriz con nanopartículas presenta una mayor densificación propiciado por ende, un menor grado de porosidad.

OBJETIVO GENERAL

El objetivo principal de esta investigación es evaluar el cambio en las propiedades mecánicas de dos matrices cementantes en función de la incorporación de nanopartículas de sílice con la finalidad de promover el desarrollo de nuevas composiciones de cemento, con propiedades atractivas para el mercado actual.

Objetivos particulares:

- Determinar el efecto de las nanopartículas sobre la resistencia mecánica a la compresión de los morteros.
- Determinar la dosis óptima en la cual las nanopartículas mejoran la resistencia mecánica a la compresión
- Evaluar el efecto de las nanopartículas sobre la durabilidad de los elementos fabricados con la incorporación de las nanopartículas.
- Establecer una metodología confiable para la adición de nanopartículas de modo que se asegure la correcta dispersión de las mismas en el sistema a evaluar.

JUSTIFICACIÓN

El uso de la nanotecnología para mejorar las propiedades de los materiales ha sido exitoso en áreas tales como la medicina, la electrónica, la industria alimenticia y, a una menor velocidad, en la industria de la construcción.

La justificación fundamental de este proyecto de investigación con carácter científico-tecnológico radica en la implementación y desarrollo de la nanotecnología en la industria cementera para la obtención de nuevos productos con características y propiedades atractivas en el mercado internacional, a través del establecimiento de los parámetros óptimos de dosificación, así como el método de dispersión y mezclado más adecuado para la incorporación de nanopartículas de sílice en dos diferentes matrices cementante, una de cemento Portland y la otra de cemento sulfoaluminoso.

El aporte científico se sustenta en el entendimiento de los parámetros más importante sobre la incorporación de nanopartículas en matrices cementantes que contribuyan a la capacidad de generar productos con propiedades superiores a los actualmente producidos.

Es importante hacer mención que a través del presente trabajo de investigación se sustentarán las bases de una novel contribución referente al estudio de un cemento sulfoaluminoso con concentraciones de nanopartículas, ya que en la revisión bibliográfica no se encontró información relacionada con el tema¹⁻³.

Una justificación adicional de la presente investigación lo constituye la evaluación de propiedades adicionales a la resistencia mecánica a la compresión como lo demostraron los resultados obtenidos para la resistencia al ataque químico por sulfatos mostradas por ambas matrices cementantes.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Uno de los principales retos a los que se enfrenta la industria cementera actual, radica no sólo en la optimización de sus procesos o de sus materias primas, sino también en la reducción del impacto ambiental de sus operaciones^{1,2}.

Actualmente la perspectiva de la mayoría de los procesos industriales ha cambiado y cada vez más está enfocada al desarrollo sustentable. La sustentabilidad es la cualidad de mantenerse por sí mismo sin ayuda y sin agotar los recursos disponibles; en un contexto económico y social, se refiere a la administración eficiente de los recursos para satisfacer las necesidades y mejorar el bienestar de la población actual, sin comprometer la calidad de vida de las generaciones futuras^{2,3,4}.

Entre los factores clave para el desarrollo sustentable, se encuentran el crecimiento poblacional, la demanda energética, el cambio climático, la escasez de recursos y del agua, y el manejo de residuos.

En la actualidad, se señala a la industria cementera como uno de los sectores industriales que contribuyen mayoritariamente a la emisión de dióxido de carbono o CO_2 , uno de los gases responsables del efecto invernadero (el vapor de agua, metano, el óxido nitroso y los clorofluorocarbonos constituyen el resto de los gases de efecto invernadero o GEI).

Como respuesta, la industria cementera ha estudiado y desarrollado diversas estrategias para disminuir esta situación, entre las que se pueden mencionar:

- Modificaciones de la composición de clinker (diferentes al clinker portland tradicional).
- Utilización de materias primas alternativas en la fabricación del clinker o en la fabricación del cemento.
- Uso de combustibles alternos⁵.
- Incremento de la reactividad de los clinker fabricados.
- Empleo de adiciones en los cementos, siendo de las más comunes la caliza o carbonato de calcio, puzolanas naturales y/o artificiales, cenizas volantes, escorias procedentes de procesos de fundición, etc.^{6,7}.
- Uso de aditivos reductores de agua en la fabricación de cemento.
- Uso de aditivos mejoradores de calidad (resistencias a la compresión).
- Uso de nanomateriales.
- Uso de nanoaditivos.

Con referencia a la nanotecnología y a los nanomateriales en general, se han observado desarrollos importantes en las aplicaciones de esta tecnología y han sido ampliamente utilizadas en ramas como la electrónica y medicina. La industria de la construcción ha comenzado también con el desarrollo de materiales mediante la aplicación de la nanotecnología.

El objetivo del presente trabajo consistió en estudiar el efecto que otorgan nanopartículas de sílice adicionadas a la matriz cementante, sobre las principales propiedades del cemento portland: resistencia a la compresión, resistencia a la flexión, resistencia química al ataque por sulfatos, modificación de la conductividad

térmica. Para estudiar este efecto, se utilizaron dos matrices cementantes, a las que fueron adicionadas nanopartículas de sílice en diferentes concentraciones y modificando la relación agua/cemento.

Para ello se realizó la siguiente caracterización:

- Ensayos de resistencia a la compresión para evaluar las propiedades mecánicas.
- Análisis de difracción de rayos X.
- Seguimiento de la cinética de reacción mediante calorimetría isotérmica.
- Microscopía electrónica de barrido obteniendo imágenes de electrones retrodispersados, para analizar la microestructura y los productos de reacción.
- Análisis de espectroscopía por dispersión de energía para evaluar la composición química de los diferentes productos de hidratación en las mezclas de cemento con y sin reemplazo.

Finalmente, esta tesis consta de seis capítulos. En el capítulo dos se realiza una revisión bibliográfica crítica del tema de estudio. Se incluye el análisis de investigaciones previas que explican las propiedades de las pastas de cemento reemplazadas. En el capítulo tres se describe el diseño experimental, así como cada uno de los materiales y métodos utilizados en la fabricación y caracterización fisicoquímica, para de tal forma poder establecer la correlación entre la microestructura y fase acuosa. El capítulo cuatro presenta los resultados y las discusiones de cada una de las pruebas de caracterización. En el capítulo cinco se presenta un compendio de la discusión general basada en el análisis de todos los resultados obtenidos. El capítulo seis expone las conclusiones a las que se llegó en la presente tesis.

Cabe destacar las principales ventajas encontradas durante el desarrollo de este proyecto fueron el mejoramiento de la durabilidad de los elementos fabricados con la adición de NS. Esto a largo plazo mejora la vida útil de las estructuras y con ello se reduce el material complementario a utilizar en caso de requerir reparaciones, lo que

contribuye al desarrollo sustentable. Los resultados obtenidos sugieren que es posible utilizar las nanopartículas para la mejora selectiva de la propiedad de interés dependiendo de cada situación particular. De este modo podría buscarse o bien la mejorar en la resistencia inicial, o bien la resistencia mecánica a la compresión a 28 días, mientras que en otra situación pudiese mejorarse la resistencia al ataque por sulfatos.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. ORÍGENES DEL CEMENTO

Desde que el ser humano supero la época de las cavernas, ha aplicado sus mayores esfuerzos a delimitar su espacio vital, satisfaciendo primero sus necesidades de vivienda y después levantando construcciones con requerimientos específicos.

De acuerdo con algunas investigaciones, los hallazgos más antiguos de los que se tiene conocimiento sobre el uso de mezclas cementantes datan de los años 7000 y 6000 a. C. cuando en las regiones de Israel y la antigua Yugoslavia respectivamente, se encontraron vestigios de los primeros pisos de concreto a partir de calizas calcinadas^{8,9}.

Posteriormente, cerca al año 2500 a. C., se emplearon mezclas de calizas y yesos calcinados para pegar los grandes bloques de piedra que se utilizaron para la construcción de las pirámides de Giza en Egipto. En el año 1950 a. C. se emplearon mezclas similares para rellenar muros de piedra, así se construyó el mural de Tebas en Egipto; años después estas mezclas empezaron a ser utilizadas como material estructural. En el Mediterráneo occidental, cerca al año 500 a. C., los antiguos griegos adoptaron el arte de hacer concreto y más tarde, en el año 300 a. C. la civilización romana copió algunas técnicas para construir varias de sus obras, entre ellas el Foro Romano. Durante el siglo 11 a. C. en la población de Puzzoli, mezclando caliza calcinada con finas arenas de origen volcánico se desarrolló el cemento puzolánico. Esta mezcla fue empleada para la construcción del Teatro de Pompeya en el año 75 a. C. También se sabe que, utilizando rocas de origen volcánico como agregado liviano y jarrones de barro incrustados para aligerar el concreto, se construyó el Coliseo Romano y el domo del Panteón con 50 metros de diámetro. Con la caída del Imperio Romano, el uso del concreto desapareció y fue recuperado por los ingleses hacia el año 700 a. C. En el siglo XVIII el concreto cobró gran importancia cuando el ingeniero John Smeaton aceptó el encargo de reconstruir el Faro de Edystone con un material resistente al viento, al fuego y al oleaje. Así, empezó a investigar diferentes mezclas de mortero hasta desarrollar un cemento hidráulico.

El 21 de octubre de 1824, Joseph Aspdin^{10,11} patenta el primer cemento portland, llamado así por su color grisáceo, similar al color de las rocas explotadas en la bahía de Portland en Inglaterra. La primera fábrica de cemento se instaló dos años después en Wakefield, Inglaterra. Más tarde, Isaac Johnson mejoró el proceso de producción incrementando la temperatura de calcinación, por lo que se le conoce como el padre moderno del cemento Portland.

Desde entonces y hasta ahora, el cemento se ha consolidado como el material de construcción por excelencia y su importancia queda constatada por el hecho de ser el material que más se produce en el mundo con cerca de 800 millones de toneladas al año¹². El crecimiento del cemento está directamente relacionado con el aumento de la población mundial y con el desarrollo de los países (obras de ingeniería civil, infraestructura, etc.)^{13,14}. Se puede pensar que al menos en el corto plazo, el concreto y el mortero de cemento, seguirán siendo los medios más económicos de construir y su consumo continuará incrementándose en función del crecimiento de la población mundial, debido a sus principales características:

- Resistencia y durabilidad.
- Versatilidad.
- Bajo costo de mantenimiento.
- Asequible.
- Resistente al fuego.
- Eficiencia Energética en su producción. Producir concreto utiliza menos energía que la que se emplea en producir cualquier otro material de construcción; en comparación, 1 ton de concreto requiere 1.4 GJ/t mientras que el acero requiere de 30 GJ/t y la producción de madera requiere de 2GJ/t.¹⁵
- Altamente disponible.
- Características reflectivas. El efecto "albedo" (reflective qualities) del concreto utilizado en paredes de edificios y pavimentos, significa que más luz es reflejada y menos calor es absorbido.

Este material no solo es impulsor de industrias como la de productos de cemento, sino también es fuente demandante de servicios y productos de otras industrias, como pueden ser empresas de transporte, las suministradoras de combustible y energía eléctrica, las proveedoras de sacos para envasar el cemento, las productoras de maquinaria y refacciones dentro y fuera de los países de origen.

En México las primeras fábricas de cemento iniciaron a principios del siglo XX; actualmente México posee la séptima empresa más importante del mundo en la producción de cemento, siendo Francia el primer productor más grande del mundo¹⁶.

En la Tabla 1, se presentan las 20 compañías productoras de cemento líderes a nivel mundial con información actualizada al cierre del 2012¹⁷. En el mismo reporte, hablando de la capacidad instalada en los países, la clasificación de los principales productores a nivel mundial se presenta en la Tabla 2.

Tabla 1. Compañías Cementeras Globales, ranking 1-20 de acuerdo a la capacidad instalada.

Fuente: Annual reports of respective companies and their websites and the Global Cement Directory 2013.

Ranking	Compañía	País	Capacidad (Mt/año)	No. Plantas
1	Lafarge	France	225	166
2	Holcim	Switzerland	217	149
3	CNBM	China	200	69
4	Anhui Conch	China	180	34
5	HeidelbergCement	Germany	118	71
6	Jidong	China	100	100
7	Cemex	Mexico	96	61
8	China Resources	China	89	16
9	Sinoma	China	87	24
10	Shanshui	China	84	13
11	Italcementi	Italy	74	55
12	Taiwan Cement	Taiwan	70	-
13	Votorantim*	Brazil	57	37
14	CRH**	Ireland	56	11
15	UltraTech	India	53	12
16	Huaxin	China	52	51
17	Buzzi	Italy	45	39
18	Eurocement	Russia	40	16
19	Tianrui	China	35	11
20	Jaypee***	India	34	16

* Incluye 15Mt/año de capacidad de las acciones de Cimpor.

** Capacidad de cemento calculada a partir de la capacidad de clinker, considerando un factor de clinker de 95%

*** Abril 2012.

Tabla 2. Principales países productores de cemento, en función de la capacidad instalada.*Fuente: USGS Mineral Programme Report 2011*

Ranking	Compañía	País	Capacidad (Mt/año)
1	Lafarge	China	1452
2	Holcim	India	301
3	CNBM	USA (inc. Puerto Rico)	114
4	Anhui Conch	Turkey	82
5	HeidelbergCement	Russia	80
6	Jidong	Vietnam	73
7	Cemex	Iran	71
8	China Resources	Japan	70
9	Sinoma	Brazil	69
10	Shanshui	Pakistan	65

2.2. CEMENTO PORTLAND

Se puede entender como “cementante” a aquella sustancia adhesiva que es capaz de unir fragmentos o masas de materiales y conjuntarlos en un “todo”¹⁸. Otra definición indica que los cementos inorgánicos son materiales en polvo que, si se les permite reaccionar con una fase líquida (usualmente agua o alguna solución acuosa de un reactante adecuado), comienzan a desarrollar reacciones químicas asociadas a determinada relación líquido/sólido, con la formación de una estructura firme.

La norma ASTM-C-219¹⁹, define como cemento Portland al material hidráulico producto de la molienda de clinker, el cual consiste de al menos dos tercios en masa de silicatos de Calcio $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ y $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, el resto contiene óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de hierro (Fe_2O_3). Usualmente contiene una o más formas mineralógicas del sulfato de calcio como adición en la molienda²⁰.

En algunas pastas de cemento, el endurecimiento toma lugar únicamente en contacto con el aire y está asociado con una pérdida del agua libre y/o con una reacción con el CO_2 presente en el aire. Tales aglutinantes se conocen como

no-hidráulicos, contrariamente a los cementantes hidráulicos en donde el proceso de endurecimiento puede también llevarse a cabo bajo el agua, y está asociado a un proceso de hidratación²¹.

La naturaleza química de los cementos inorgánicos puede variar ampliamente. En algunos casos, estos pueden contener solo una fase, pero con mayor frecuencia poseen más de una de ellas. Algunos cementos son incluso un conglomerado de dos o más constituyentes, uno de los cuales puede ser un material hidráulicamente activo únicamente cuando está en presencia de los otros constituyentes.

Los materiales o constituyentes que reaccionan espontáneamente con el agua causando el fraguado y endurecimiento de la mezcla original, son considerados hidráulicamente activos. Este tipo de materiales son los que exhiben propiedades hidráulicas.

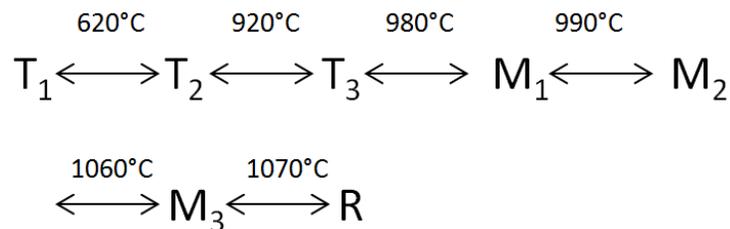
El cemento Portland se obtiene de la molienda a alta finura de un clinker Portland ya sea solo o más comúnmente, en combinación con sulfato de calcio, que actúa como un regulador de fraguado.

El clinker de cemento Portland es el producto de la calcinación de una mezcla de materiales los cuales contienen los óxidos de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , además de otros óxidos en menor proporción a temperaturas donde se promueve una fusión incipiente. Bajo estas condiciones, el CaO presente originalmente como CaCO_3 es convertido inicialmente en CaO y reacciona posteriormente con el resto de los elementos para formar los minerales de clinker. La fase más importante producida durante el proceso de clinkerización es el silicato tricálcico, ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ o Ca_3SiO_5 , de manera comúnmente aceptada C_3S). Las otras fases principales presentes en el clinker Portland son el silicato dicálcico (C_2S o $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ o Ca_2SiO_4 , o en su forma corta C_2S), el aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ o $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, o C_3A) y el ferroaluminato de calcio (fase ferrita, $2\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ o $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ también descrita como C_4AF). En los cementos industriales, estos minerales contienen porcentajes variables de otros iones en la estructura cristalina.

2.3. CONSTITUYENTES DEL CEMENTO PORTLAND

2.3.1. Silicato Tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C_3S)

El silicato tricálcico es un componente esencial de todos los cementos Portland. En su estructura cristalina contiene iones Ca^{+2} en combinación con los aniones de SiO_4^{-4} y O^{-2} en una relación de 3:1.1. Durante el calentamiento o enfriamiento, el C_3S experimenta una serie de transformaciones de fases reversibles, como se observa en la Figura 1:



(T = triclinico ; M = monoclinico ; R = Rombohédrico)

Figura 1. Polimorfos del C_3S en función de la temperatura

Las estructuras de estas fases son muy similares y difieren principalmente en la orientación espacial de los tetraedros de SiO_4^{2-} .

El C_3S se vuelve inestable termodinámicamente con respecto al C_2S y al CaO a temperaturas menores a los 1250°C ; de donde se obtiene que para producir un clinker con C_3S , la harina cruda debe ser calcinada a temperaturas superiores al límite inferior de la estabilidad termodinámica de esta fase; adicionalmente, deberá enfriarse lo más rápidamente posible para evitar la regresión del C_3S a sus compuestos C_2S y CaO ; esta transformación ocurre a temperaturas inferiores a los 1250°C . En los clinker industriales, el C_3S contiene iones extraños presentes en las materias primas que conforman la harina cruda. Estos iones previenen la conversión del C_3S a su fase T_1 , la cual es una de las fases metaestables a

temperatura ambiente, y estabilizan una de las fases de mayor temperatura, usualmente M1 o M3; a este C_3S dopado con estos iones se le conoce normalmente como *alita*.

2.3.2. Silicato Dicálcico ($2CaO \cdot SiO_2$, C_2S)

Se conocen cinco polimorfos del silicato dicálcico, denominados α , α'_H , α'_L , β y γ . La estructura del silicato dicálcico está formada por iones Ca^{+2} y SiO_4^{-4} , es muy similar para todos los polimorfos con excepción del γ - C_2S .

El polimorfo γ - C_2S , es el único que es termodinámicamente estable a temperatura ambiente, sin embargo, es una fase con nula actividad hidráulica. El polimorfo con la mayor actividad hidráulica y por lo tanto el de mayor interés para la industria del cemento, es el β - C_2S , sin embargo, este polimorfo es inestable a todas las temperaturas y durante el enfriamiento, tiende a formar la fase γ - C_2S a menos que sea estabilizada con los iones extraños. En su forma estable (dopada con iones) el β - C_2S se conoce como *belita*. Las modificaciones de alta temperatura del silicato dicálcico estabilizadas con diferentes iones, exhiben distinta reactividad y pueden ser encontrados en algunos cementos especiales^{22,20,21}.

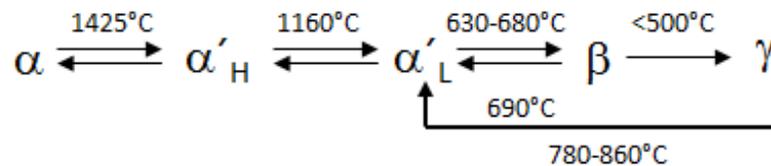


Figura 2. Polimorfos del C_2S en función de la temperatura

2.3.3. Aluminato Tricálcico ($3CaO \cdot Al_2O_3$, C_3A)

En los cementos Portland, el aluminato tricálcico existe en su forma cúbica, sin embargo, en presencia de un contenido elevado de álcalis en la harina cruda, las modificaciones mineralógicas, ortorrómbica o incluso la forma monoclinica puede ser obtenida. La estructura del C_3A se compone de anillos de seis tetraedros de AlO_4 y

de iones calcio. Todas las modificaciones del C_3A se hidratan de la misma manera, sin embargo, su reactividad puede variar dependiendo del tipo y la cantidad de iones extraños incorporados en su estructura cristalina.

2.3.4. Ferroaluminato de calcio, fase ferrita ($2CaO(Al_2O_3,Fe_2O_3)$ ó $C_2(AF)$, C_4AF)

La composición del ferroaluminato de calcio puede variar entre $C_2(A_{0.7},F_{0.3})$ y $C_2(A_3,F_{0.7})$ y esta variación puede ser expresada con la fórmula $C_2(A,F)$. En la escala nanométrica, la estructura de esta fase consiste de iones Ca^{+2} , cada uno de ellos rodeado de 7 iones de O_2 , combinado con iones Al^{+3} y Fe^{+3} distribuidos entre sitios octaédricos y tetraédricos. En los clinker industriales, la fase ferrita también contiene iones extraños, parte de los iones Fe^{+3} está sustituido por Mg^{+2} e iguales cantidades de iones Si^{+4} y/o Ti^{+4} .

2.4. REACCIONES DE HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND

Las reacciones químicas que describen la hidratación del cemento son muy complejas. Para entender estos procesos, lo ideal es estudiar la hidratación de cada uno de los minerales del clinker por separado. En este escenario, se supone que la hidratación de cada compuesto es un proceso independiente, suposición no siempre válida ya que las reacciones entre los compuestos de hidratación pueden tener consecuencias importantes.

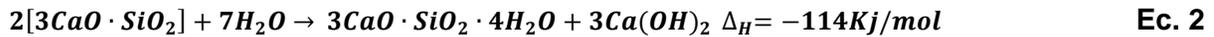
2.4.1. Silicato Tricálcico (C_3S)

El silicato tricálcico ($3CaO \cdot SiO_2$) o C_3S , es el constituyente principal del cemento Portland por lo que contribuye en gran medida en los procesos de fraguado y endurecimiento. Los productos de la hidratación del C_3S a temperatura ambiente son, un silicato amorfo hidratado con una relación molar CaO/SiO_2 inferior a 3.0

comúnmente llamada fase C-S-H y el hidróxido de calcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ o en su forma abreviada, $\text{CH}^{22,23}$.



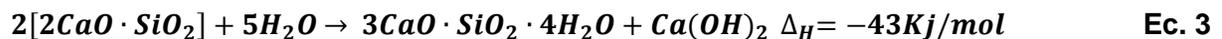
o típicamente:



Esta ecuación es aproximada ya que no es sencillo determinar la composición de C-S-H (la relación C/S y S/H) lo que también causa problemas asociados a la determinación exacta de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

2.4.2. Silicato Dicálcico (C_2S)

Los productos de la hidratación del C_2S son prácticamente los mismos que los obtenidos durante la hidratación del C_3S , variando únicamente en la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formado y el calor de hidratación liberado^{20,21}. Esta reacción de hidratación es más lenta que la del C_3S .

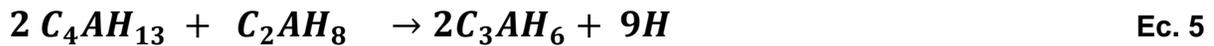


2.4.3. Aluminosilicato Tricálcico (C_3A)

Hidratación del C_3A en ausencia de yeso: la reacción de hidratación del C_3A es muy rápida y con una gran generación de calor ya que al contacto con el agua, se forman rápidamente los hidratos de aluminato de calcio:



Estos hidratos pertenecen a la familia de las fases AF_m . Estos hidratos son inestables, de modo que rápidamente se convierten a su forma estable,



El hidrato C_3AH_6 es el único hidrato del C_3A termodinámicamente estable a temperatura ambiente. La conversión de los hidratos iniciales a su forma estable C_3AH_6 , ocurre a una gran velocidad y conlleva también una liberación de calor alta. Está influenciada por la relación agua/cemento, el tamaño de grano del C_3A y a la presencia o ausencia de CO_2 .

Hidratación del C_3A en presencia de yeso: en esta situación, el porcentaje de C_3A hidratado en la etapa inicial del proceso de hidratación se ve reducido significativamente comparado con la hidratación en ausencia de yeso. En presencia de yeso el principal producto de hidratación es la etringita o trisulfato $C_6AS_3H_{32}$, de acuerdo a la siguiente ecuación:



Este proceso va acompañado de una importante liberación de calor. Una vez que todo el yeso se ha consumido en la reacción para formar etringita, el C_3A en exceso puede reaccionar con la etringita para formar un sulfoaluminato hidratado, también conocido como monosulfato.



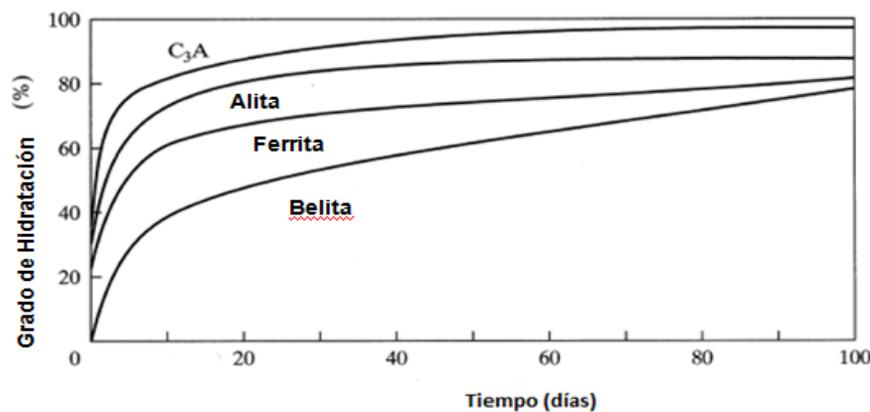
Cuando el monosulfato se encuentra en presencia de una nueva fuente de iones sulfato se puede formar nuevamente etringita. Esta reacción explica el efecto que causa una corriente de agua conteniendo sulfatos solubles, al entrar en contacto con un concreto endurecido.

2.4.4. Aluminoferrita tetracálcica (C₄AF)

La composición del ferroaluminato de calcio puede variar entre C₂(A_{0.7}F_{0.3}) y C₂(A_{0.3},F_{0.7}). En condiciones similares, los productos de hidratación del C₄AF son muy similares a los obtenidos en las reacciones de hidratación del C₃A, sin embargo, las velocidades de reacción son distintas, siendo la del C₄AF mucho más lenta que la del C₃A. La reactividad de la fase ferrita puede variar dependiendo de la relación Al/Fe, normalmente disminuye cuando se incrementa el contenido de Fe. Tiene menor influencia que el C₃A sobre la cantidad de agua en la consistencia normal de la pasta de cemento y es mejor que el C₃A para tener un cemento con buena trabajabilidad. Su contribución en la resistencia a la compresión es mínima. En presencia de agua, las reacciones de hidratación son:



En la Figura 3, se presentan las velocidades de hidratación de los compuestos puros del cemento .



⁴(A, F) Significa que el F se substituye por A en la fórmula

Figura 3. Velocidades de reacción de los compuestos puros de un cemento Portland.

2.5. HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND

Químicamente, el proceso de hidratación del cemento Portland consiste de una serie de reacciones que ocurren entre los minerales individuales del clinker, el sulfato de calcio y el agua, las cuales suceden de manera simultánea a diferentes velocidades.

El progreso del proceso depende de :

- La velocidad de disolución de las fases involucradas.
- La velocidad de nucleación y el crecimiento de los cristales de los hidratos a formarse.
- La velocidad de difusión del agua y la disolución de los iones a través del material hidratado ya formado.

El mecanismo de hidratación de una pasta de cemento a temperatura ambiente se caracteriza por diferentes etapas y son descritas en las siguientes secciones del presente capítulo.

2.5.1. Etapa I, Período de pre-inducción (primeros minutos)

Inmediatamente al tener contacto el cemento con el agua ocurre una rápida disolución de las especies iónicas en la fase líquida y la formación de las fases hidratadas da comienzo. Los sulfatos alcalinos presentes en el cemento, se disuelven completamente en segundos, contribuyendo con iones K^+ , Na^+ y SO_4^{-2} . El sulfato de calcio se disuelve hasta saturación contribuyendo también con iones Ca^{+2} y iones SO_4^{-2} adicionales. El silicato tricálcico se disuelve congruentemente y una capa de C-S-H precipita en la superficie de las partículas de cemento. En esta fase, la concentración de iones Ca^{+2} y OH^- incrementan. Al mismo tiempo, iones de silicato entran en la fase líquida, aunque su concentración es muy baja. La fracción de C_3S hidratado en la fase de pre-inducción permanece en niveles de 2 y 10%.

El C_3A se disuelve y reacciona con los iones Ca^{+2} y SO_4^{-2} presentes en la fase líquida formando etringita (AF_t) que también precipita en la superficie de la partícula de cemento. El contenido de C_3A que se hidrata en el periodo de pre-inducción puede variar entre 5% y 25%. Solo una ínfima fracción de $\beta-C_2S$ reacciona en esta fase.

2.5.2. Etapa II, Período de inducción o periodo durmiente (a las pocas horas)

Justo después del periodo inicial de hidratación acelerada, la velocidad de las reacciones de hidratación de todos los minerales del clinker se desarrolla a una velocidad muy baja. En este periodo el consumo de agua y la cantidad de hidratos formados es mínimo, lo que explica que el cemento adquiera plasticidad y sea trabajable durante un determinado tiempo. La concentración de hidróxido de calcio (CH) presenten en la fase líquida alcanza su máximo e inicia a disminuir, el pH alcanza valores de 12.5. Hay indicios de que la terminación del periodo de inducción y el inicio de la reacción principal se debe principalmente a la nucleación de una segunda etapa de formación de C-S-H proveniente de la fase líquida.

2.5.3. Etapa III, Periodo de aceleración (3-12 horas después del mezclado)

Después de 1-3 horas, es decir, al final del período de inducción, empieza la solidificación o *fraguado inicial*. En este periodo, la reacción de hidratación se acelera nuevamente y está controlada por la nucleación y crecimiento de los productos de hidratación. La velocidad del C_3S se acelera y el C-S-H de la segunda fase comienza a formarse. En este periodo se inicia también la hidratación del C_2S . Una vez que cierto valor crítico de iones Ca^{+2} e hidroxilo se alcanzan, comienza la precipitación de C-S-H y CH. El *fraguado final* se alcanza al finalizar esta etapa²³.

2.5.4. Etapa IV y V, Periodo de desaceleración

En este periodo hay una continua formación de productos de hidratación. A partir de este momento, mientras el espesor de la capa sigue creciendo y el movimiento a través de la capa C-S-H determina la velocidad de la reacción y la hidratación queda controlada por la velocidad de difusión dentro de la capa. Posteriormente, la velocidad de reacción empieza a disminuir hasta alcanzar un estado estable (etapa V) después de 12 a 24 horas.

A relaciones de agua/cemento altas, el proceso de hidratación continuará hasta que todo el cemento sea consumido. Sin embargo, residuos de partículas grandes de cemento pueden persistir aún en pastas endurecidas. A relaciones agua/cemento bajas, las reacciones pueden detenerse aún en presencia de grandes porcentajes de material sin reaccionar, este debido al agua insuficiente para llevar a cabo las reacciones de hidratación.

La hidratación, como otras reacciones químicas, es sensible con respecto a la temperatura. La velocidad de reacción aumenta con la temperatura. Pero la dependencia entre la velocidad y la temperatura está relacionada con el grado de reacción. La etapa en la que la temperatura tiene más importancia es en el período de aceleración (etapa III) donde la velocidad de reacción es controlada químicamente.

En la Figura 4, se presentan las 5 etapas de la hidratación del cemento Portland determinadas por calorimetría de conducción.

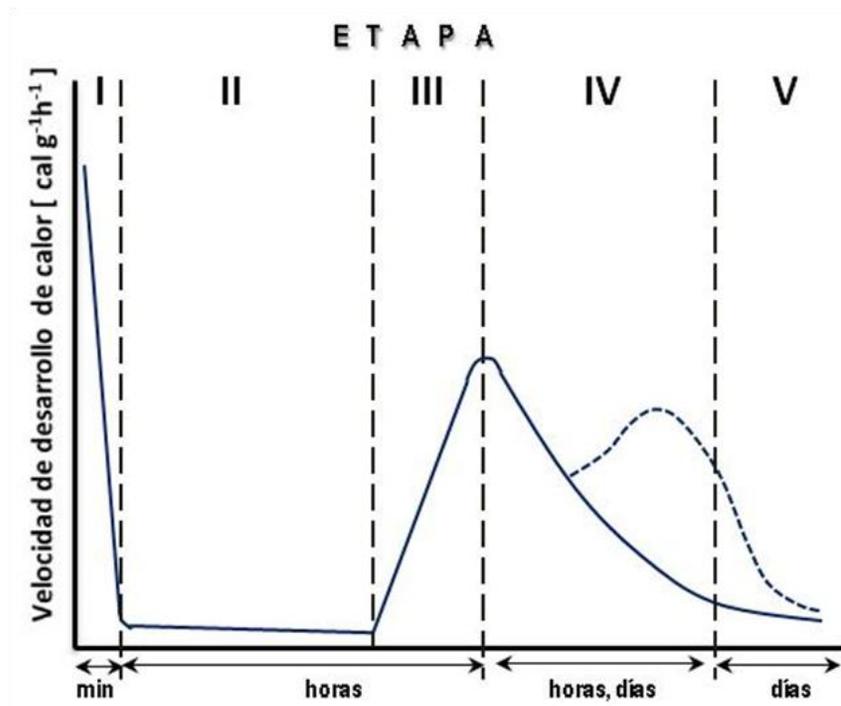


Figura 4. Evolución de calor durante las etapas de hidratación del cemento Portland.

2.6. CEMENTOS SULFOALUMINOSOS

En el presente trabajo se estudió también el comportamiento de un cemento sulfoaluminoso debido a la importancia que este tipo de materiales está e irá adquiriendo con el paso del tiempo. Cabe mencionar que la fabricación de cemento produce grandes cantidades de CO₂ debido al uso de energía y a la calcinación de CaCO₃. El porcentaje de CO₂ producido por tonelada de cemento varía dependiendo de la composición del cemento y la eficiencia en la producción, entre otros factores, y por tanto es difícil de cuantificar. Sin embargo, datos recientes de las emisiones globales de CO₂ de la industria del cemento considera un promedio de 0.88 toneladas de CO₂ por tonelada de cemento producido.

La presión por reducir el consumo de energía y las emisiones de CO₂ durante la fabricación del cemento, ha llevado a la industria a incrementar el grado en el que el

clinker es sustituido en los cemento convencionales por otros ingredientes que están actualmente aprobados en las normas existentes, tales como escorias granuladas de alto horno, puzolanas naturales, ceniza volante y caliza. Sin embargo, hasta hace recientemente, había muy pocos intentos serios para el desarrollo de nuevos cementos basados en composiciones alternativas de clinker con menores requerimientos energéticos y menores emisiones de CO₂ comparadas con las de los clinker tradicionales.

Hablamos aquí del desarrollo de los cementos que contienen una alta proporción de C₂S (belita) y sulfoaluminato de calcio (yeelimita). La fabricación de clinker y cementos basados en el sulfoaluminato de calcio, requieren una menor proporción de caliza y pueden ser producidos a una temperatura menor que la utilizada en los procesos convencionales. Como consecuencia de esto, se requiere de menos energía para su producción y las emisiones de CO₂ se ven reducidas^{24,25}.

Se sabe que el total de emisiones de CO₂ provenientes de la manufactura de cemento portland corresponde a la suma de las siguientes contribuciones:

$$\text{CO}_{2(\text{total})} = \text{CO}_{2(\text{materias primas})} + \text{CO}_{2(\text{combustibles})} + \text{CO}_{2(\text{consumo eléctrico})} \quad \text{Ec. 10}$$

Las emisiones de CO₂ asociadas a las materias primas provienen en su mayoría de la descarbonatación de la caliza. Aquellas asociadas a los combustibles corresponden al consumo energético requerido para llevar a cabo la descarbonatación y para formar componentes tales como la belita y alita. Las emisiones del consumo eléctrico son las provenientes de la molienda y del proceso de homogeneización (estas emisiones normalmente no se consideran en el cálculo debido a que dependen mucho de las políticas nacionales de generación de energía).

Esto nos lleva a que las emisiones de CO₂ dependerán principalmente de.

- i) La composición del cemento y del clinker.
- ii) La naturaleza del combustible y la eficiencia del proceso de manufactura.

El efecto de la composición del cemento sobre las emisiones de CO₂, se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3. CO₂ liberado durante la calcinación en la producción de cemento.

Compuesto	CO ₂ liberado en la calcinación al producir 1 Ton [Ton/Ton]
CaO	0.78
C ₃ S	0.58
C ₂ S	0.51
C ₃ A	0.49
PC	0.51
PC + 50% adición	0.26
PC + 75% adición	0.13
C ₄ A ₃ S	0.22

Dadas las diferentes tecnologías alrededor del mundo, estimar la emisión de CO₂ no es una tarea sencilla. La industria de cemento indica que se generan 0.83 ton de CO₂ por cada tonelada de cemento. La US Geological Survey indica una generación de 0.94 ton de CO₂ por tonelada de cemento producida. Los datos obtenidos de la “EA–WBCSD Workshop: Energy efficiency and CO₂ emission reduction potentials and policies in the cement industry”, indican el valor de 0.88 ton de CO₂ por tonelada de cemento producido²⁶.

Bajo estas condiciones, la fabricación de cementos de nuevas composiciones, con el uso de nuevos materiales culmina en una alternativa interesante para la reducción de emisiones de CO₂ a la atmosfera.

Dentro de esta categoría están los cementos belíticos o alíticos con sulfoaluminato de calcio C₄A₃S (yelimita). En estos cementos, la fase reactiva, C₄A₃S, se hidrata

para producir etringita como el hidrato principal y es el responsable de la resistencia inicial.

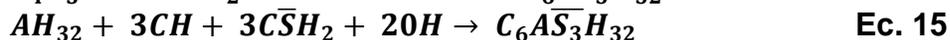
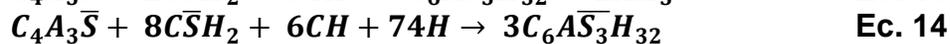
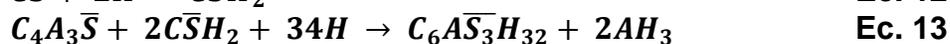
El C_4A_3S puede formarse en el horno de cemento a temperaturas de entre 1000°C y 1300 °C de acuerdo a la siguiente reacción química:



De acuerdo con esta reacción química la producción de 1 tonelada de sulfoaluminato de calcio genera 216 kg de CO_2 , lo que es significativamente menor a la del cemento Portland o cementos belíticos y/o alíticos.

Adicional a la disminución de emisiones de CO_2 que es posible alcanzar con este tipo de cementos, existen estudios en donde se han utilizado estas matrices cementantes para inmovilizar metales pesados tales como el Cr^{+6} y Cr^{+3} , como lo hicieron C. A Luz, J Pera et. al²⁷, y M Cheriaf y JC Rocha²⁸, quienes encontraron que era factible estabilizar con muy buenos resultados el Cr^{+3} .

Las reacciones de hidratación del $C_4A_3\hat{S}$ con los sulfatos de Calcio ($C\hat{S}$ y $C\hat{S}H_2$) inician rápidamente para formar etringita ($C_6A\hat{S}_3H_{32}$) y AH_3 , que contribuyen a la resistencia acelerada de los cementos de sulfoaluminato, Las reacciones de hidratación se presentan a continuación²⁵:



Es debido a la gama de posibilidades que se perciben que se decidió incluir en el presente trabajo, una matriz cementante con $C_4A_3\hat{S}$ en su composición.

2.7. NANOTECNOLOGÍA

Si bien el término “nanotecnología” comenzó a utilizarse a partir de 1974, años antes, en 1959, Richard P Feynman²⁹ dio una plática a la American Physical Society, en donde expuso la idea de la miniaturización, argumentando que no había leyes en la física que no permitieran el reacomodo y manipulación de los átomos y moléculas en formas que quisiéramos y necesitáramos; introdujo la idea de que era posible fabricar máquinas a nivel atómico que podrían ser utilizadas en diversas áreas³⁰ Planteó también el reto para las siguientes generaciones de mejorar instrumentos tales como el microscopio electrónico, de modo que esta rama de la ciencia pudiera evolucionar.

La nanociencia estudia el fenómeno y la manipulación del material a escala atómica donde las propiedades difieren significativamente de aquellas a escalas mayores. La nanotecnología es el diseño, fabricación y aplicación de nanoestructuras o nanomateriales, así como el estudio de las relaciones entre las propiedades físicas y la dimensión de los materiales. La nanotecnología implica trabajar con materiales o estructuras en la escala manométrica, típicamente en el rango de 1 a 100 nanómetros. Un nanómetro es la millonésima parte de 1 milímetro, o 10^{-9} metros, o para darnos una mejor idea, un nanómetro es aproximadamente igual a la longitud de 10 átomos de hidrógeno ó 5 átomos de silicio alineados en línea recta³¹.

A esta escala y de modo similar a la mecánica cuántica, los materiales pueden presentar propiedades físicas totalmente diferentes a las que conocemos en el mundo macroscópico. Los colores, la conductividad y el magnetismo, entre otras propiedades, son absolutamente diferentes. Esto permite que la manipulación de estos pequeños materiales de como resultado la creación de materiales a medida según las propiedades que se quieran obtener, algunas de ellas que no existen en la naturaleza.

Estas nuevas propiedades físicas o nuevos fenómenos, no simplemente satisfecerán la curiosidad humana, sino que su entendimiento promete toda una nueva gama de

avances tecnológicos, por ejemplo, materiales multifuncionales o materiales que exhiban más de una característica, material ultraligero y a la vez ultrarresistente puede ser fabricado a partir de nanoestructuras.

La nanotecnología promete también la creación de materiales metaestables con propiedades no convencionales como superconductividad y magnetismo. La posibilidad de miniaturización de instrumentos o mecanismos ya existentes, sensores o máquinas, es otro de los aspectos fundamentales de la nanotecnología. Algunos ejemplos de posibilidades de miniaturización son: creación de computadoras de mayor poder para desarrollo de algoritmos complejos, biosensores que permitan detectar enfermedades en sus etapas iniciales, liberación de drogas de manera localizada, nanorobots capaces de reparar daños internos, etc.

En la Figura 5, se presenta una lista de las nanoestructuras unidimensionales con sus rangos de dimensiones³¹.

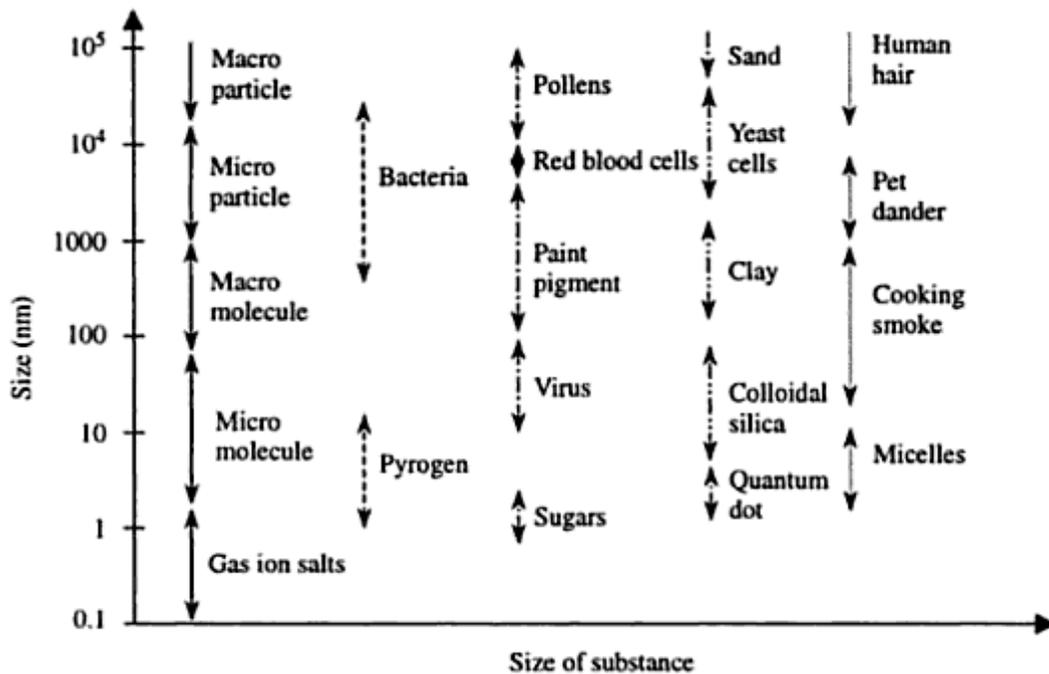


Figura 5. Ejemplos de nanoestructuras unidimensionales.

Algunas de las aplicaciones promisorias de la nanotecnología se encuentran en el ramo de la medicina, en los temas ambientales se puede citar a los procesos de

descontaminación de agua, tecnologías de comunicación y de información, entre otras.

En la industria de la construcción, el estudio de nanomateriales resulta de gran interés, ya que a través de la nanotecnología sería posible crear elementos de muy altas resistencias con un peso muy ligero.

2.7.1. Nanomateriales en la industria de la construcción

Como se ha dicho, la nanotecnología promete ser la nueva revolución industrial. Esta tecnología afectará la construcción y los materiales de construcción. Ahora es posible observar la estructura a niveles atómico y medir la dureza y la resistencia de las fases a nivel nanoscópico de materiales compósitos. Otro de los avances en esta rama, fue el descubrimiento acerca de que el gel C-S-H, producto de hidratación del cemento, posee una estructura altamente ordenada cuando se observa a nivel nanométrico. La creación de materiales con propiedades autolimpiantes, materiales resistentes a la decoloración, materiales con protección antigrafiti, materiales de alta resistencia al rayado y la dureza también ha sido de gran impacto en esta industria.

Ahora es posible aplicar la nano ingeniería en la síntesis de polímeros y fabricar superplastificantes de alta eficiencia para la elaboración de concreto, así como fibras de alta resistencia con una capacidad de absorción de energía excepcional. Estos materiales pueden modificar el desempeño y propiedades del concreto o dotarlo de propiedades inteligentes como pueden ser el automonitoreo, entre otras características.

Nanopartículas de SiO_2 han probado ser aditivos efectivos para polímeros y concretos permitiendo el desarrollo de concretos de alto desempeño y autocompactables que presentan una trabajabilidad extraordinaria. Una parte importante de estos desarrollos es que los nuevos concretos deben ser sustentables

y contar con un balance costo/beneficio positivo, de acuerdo a las demandas de la sociedad.

Entre las investigaciones recientes en la industria de la construcción, es posible identificar el uso de nanomateriales que, adicionados a las matrices cementantes, tienen como objetivo modificar las propiedades reológicas de los concretos.

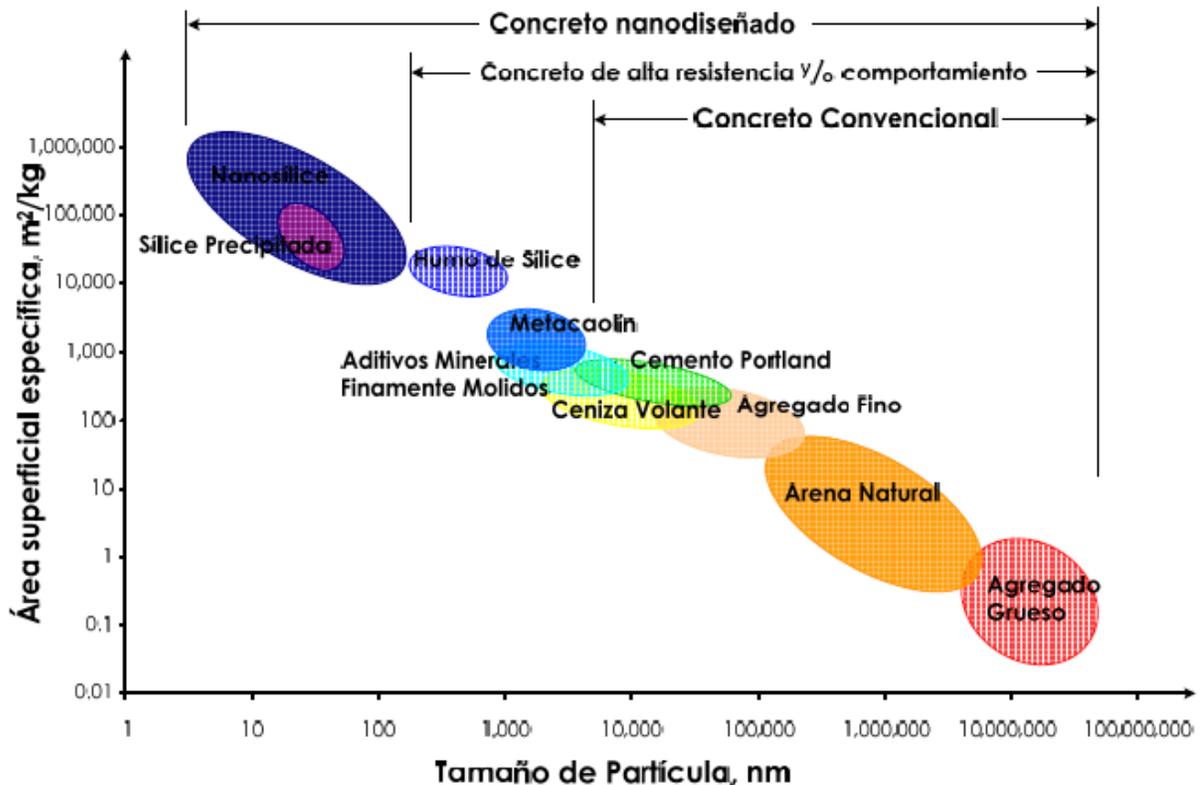


Figura 6. Ejemplos de Materiales y su tamaño de partícula.

Algunos de los compuestos más comúnmente usados son: nanosílices, nanocompuestos fotocatalíticos como el TiO_2 , nano CaCO_3 , nanoarcillas. Algunos otros casos donde se está aplicando la nanotecnología, es en el desarrollo de materiales híbridos, donde las nanopartículas no son adicionadas al cemento, sino que se forman en la matriz cementante. Otros tipos de materiales que han sido probados, son nanofibras de carbono, nano fibras de celulosa y, se ha trabajado

también con el uso de nanomateriales con la finalidad de modificar las propiedades de los agregados utilizados para la fabricación de cemento.

2.7.2. Adición de nanosílice

Como se mencionó anteriormente, uno de los materiales más utilizados a nivel nanométrico es la sílice (nano-SiO₂). La razón de esto puede ser explicada por las propiedades puzolánicas o de reactividad que dicho compuesto posee, incluso a nivel macro. Los resultados en general concuerdan que al utilizar este material, las propiedades mecánicas se ven mejoradas, tal como lo reportó K. Sobolev e I. Flores, quienes adicionaron nanopartículas de SiO₂ de tamaños de 5 - 70 nm encontrando que tanto las resistencias a la compresión como la resistencia a la flexión de los morteros fabricados con una adición de 0.25% de partículas de nano-SiO₂ se vieron mejoradas en porcentajes de 16% a edades de 24h y de 18% a 28 respectivamente³².

Otros estudios³³, se han enfocado en la comparación de las propiedades obtenidas en el concreto al utilizar partículas de microsilica y compararlas con nano-partículas de SiO₂, tal como lo mencionan en su estudio Paramita Mondal, Surendra P Shah et al en donde encontraron que al añadir nanopartículas de SiO₂ en concreto en porcentajes de entre 0% y 15%, mejora sustancialmente la durabilidad del concreto mediante el incremento en la rigidez del gel C-S-H³⁴.

Estas observaciones concuerdan también con lo observado por Hosseni, Biishehrian y Farshcho³⁵, aunque ellos trabajaron con morteros de Ferrocementos a los que adicionaron nanopartículas de SiO₂ en porcentajes de 1% a 3% obteniendo como resultado una mejora en la resistencia a la compresión y una mayor densidad en la zona interfacial de transición, todo esto a relaciones de agua de 0.35 y 0.40³⁶.

Otros de los avances en los que se está incursionando con los nanomateriales, es su aplicación para mejorar el comportamiento de los agregados, P. Hosseini, siguió esa línea de investigación buscando mejorar las propiedades de agregados reciclados³⁷.

Ellos reportaron después de la experimentación que si bien el uso de nanopartículas ayudaba a la reacción de hidratación, el uso de los agregados reciclados generaba resistencias y trabajabilidades menores a las obtenidas con un agregado nuevo cuando se dosificaban las nanopartículas de sílice en porcentajes de 1.5% y 3.0%.

Por otro lado, trabajando también con agregados, o más concretamente, con la zona de transición interfacial (ITZ por sus siglas en inglés), se puede citar el trabajo hecho por Jessica San Filippo y su equipo³⁸, en donde depositaron en forma de película delgada las nanopartículas directamente sobre la superficie de los agregados, obteniendo una mejora en la adherencia de los agregados y la pasta de cemento, teniendo como resultado, una mejora en general en las propiedades mecánicas. Adicionalmente reportan mejoras en las resistencias a la compresión de hasta 35% con una adición de tan solo 0.032% SiO₂ depositado sobre la superficie de los agregados.

Como se ha mencionado anteriormente, el uso de la nanotecnología en la industria de la construcción permite modificar las propiedades del cemento y/o concreto elaborado con estos materiales. Sin embargo, un punto en común de la mayoría de los estudios lo constituye el proceso de adición de las nanopartículas y su correcta dispersión en la matriz. Como lo menciona K. Sobolev, I. Flores, L.M. Torres³⁹, la distribución de la nano-SiO₂ en la pasta de cemento, juega un papel esencial y gobierna de manera total el desempeño de los productos obtenidos. Ellos decidieron utilizar un superplastificante para facilitar la dispersión de las partículas de nano-SiO₂. En otros tipo de nanomateriales, como los nanotubos de carbono, el problema de la dispersión también está presente como se señaló en el Nanoforum Report del 2006⁴⁰, donde además de la dispersión de los nanotubos en la matriz cementante, existe el problema de que los nanotubos se enlazan unos con otros y forman conglomerados, adicional a los problemas de adhesión a la matriz cementante relacionada con su naturaleza ("sliding" effect). S.P. Shah y M.S. Konsta-Gdoutos⁴¹ detallaron también que el mayor inconveniente de la incorporación de nanotubos de carbono a matrices cementantes es la pobre dispersión que se obtiene. Uno de los métodos para revertir este efecto adicional a los tratamientos químicos a nivel

superficial de los nanotubos⁴², fue el disolver los nanotubos en agua, aplicar un surfactante y aplicar posteriormente energía ultrasónica. Otras tecnologías en la industria del concreto han sido aplicadas para la liberación controlada y correcta dispersión de los aditivos en las mezclas han sido desarrolladas con este fin, como son los procedimientos de encapsulación ya sea en materiales sólidos porosos o bien, utilizando materiales con capacidades de intercambio iónico, como lo indica L.Raki y J.J. Beaudoin⁴³.

2.8. CALENTAMIENTO GLOBAL

Como se comentó al inicio de este capítulo, cada vez toman mayor relevancia los temas ambientales y para la industria del cemento, esto no es la excepción. El calentamiento global es el término utilizado para referirse al fenómeno de aumento de la temperatura promedio global, de la atmósfera y de los océanos, que posiblemente alcanzó el nivel de calentamiento de la época medieval a mediados del siglo XX para excederlo desde entonces.

El incremento de la temperatura global, causa cambios en los patrones del clima, es por eso que algunos lugares experimentan sequias mientras otros se inundan, los lugares fríos se vuelven más cálidos y, en algunos casos, los lugares calurosos se hacen más frescos. De aquí que el término “cambio climático” sea también utilizado con frecuencia al hablar del calentamiento global (ver Figura 7).

El calentamiento global es el principal responsable del efecto invernadero, fenómeno que se refiere a la absorción por ciertos gases atmosféricos (principalmente H₂O, CO₂ y O₃) de parte de la energía que el suelo emite, como consecuencia de haber sido calentado por la radiación solar.

El efecto invernadero, propuesto inicialmente por Joseph Fourier en 1824⁴⁴, es el proceso mediante el cual la absorción y emisión de radiación infrarroja por los gases en la atmósfera calienta la atmósfera interior de un planeta y su superficie.

Los gases de efecto invernadero de origen natural, tienen un efecto de calentamiento medio de unos 33°C. Los gases de efecto invernadero son el vapor de agua, que causa entre el 26 y 70% del efecto invernadero, el CO₂, que causa entre el 9 y el 26% , el metano (CH₄) que causa entre el 4 y 9% y el ozono, que es responsable del 3-7% ^{45-Error! Bookmark not defined.}

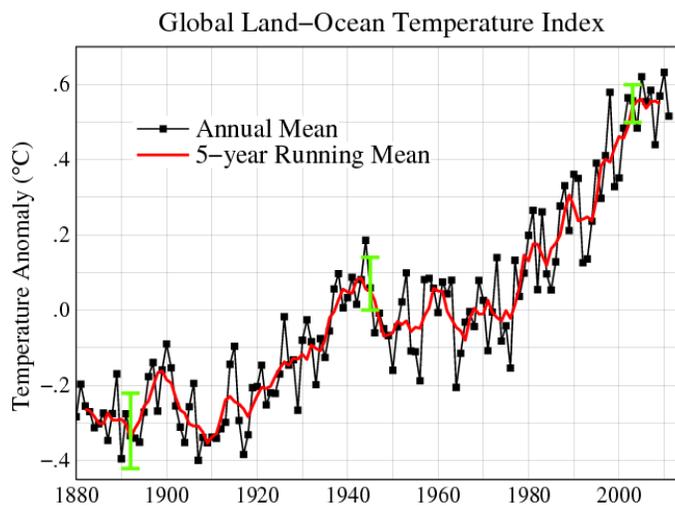


Figura 7. Índice de temperatura global en función del tiempo.

Se reconoce que la actividad humana, a partir de la revolución industrial, ha incrementado la cantidad de gases de efecto invernadero en la atmósfera. Las concentraciones de CO₂ y metano, han aumentado en un 36% y 148% respectivamente desde 1750. La quema de combustibles fósiles ha producido más de las tres cuartas partes del aumento de CO₂, atribuido principalmente a la actividad humana en los últimos 20 años⁴⁶.

Dado que en la naturaleza de la industria del cemento, se genera una cantidad considerable de CO₂ debido al proceso de calcinación y al proceso de

descarbonatación de la caliza en el horno, se ha señalada con frecuencia a esta industria como uno de los principales responsables de las emisiones de CO₂.

Como se ha mencionado, anteriormente, casi todos los científicos coinciden en señalar a la actividad humana como uno de los grandes responsables de los niveles de CO₂ observados durante el siglo XXI.

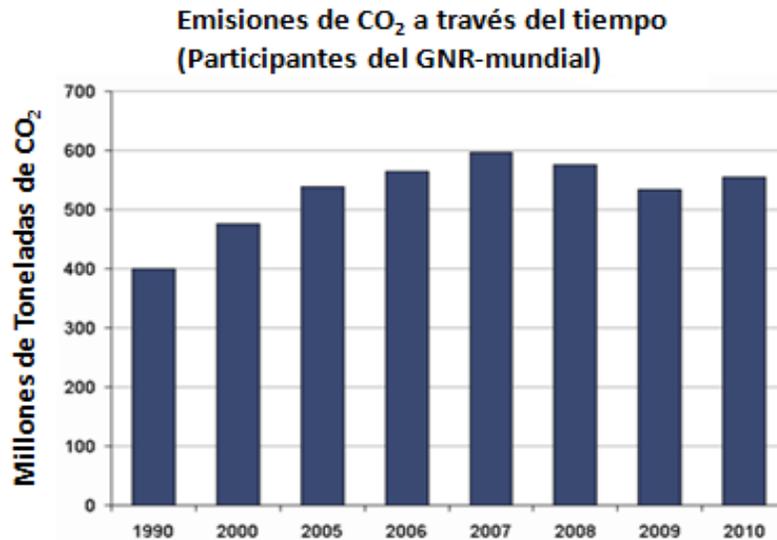


Figura 8. Emisiones de CO₂ a través del tiempo.

En la Figura 8 se presentan las emisiones globales de CO₂ y es posible observar que a partir del año 1990, las emisiones han ido en aumento y se han mantenido en los niveles altos para los años 2008-2010.

Revisando a detalle lo que ha ocurrido en USA, se puede observar que del total de emisiones de CO₂ registradas para el periodo 2011, el sector que mayor influencia tiene sobre la emisión de gases de efecto invernadero, es la industria de electricidad, seguido muy de cerca por la industria de la transformación con 28% de contribución. El sector industrial ocupa el tercer puesto en la contribución con el 20% de participación, complementados estos sectores con el comercial y vivienda con 11% de participación y finalmente el de agricultura con 8%.

En el sector industrial, se observa que la industria del cemento contribuye con 5% del total de emisiones de CO₂ a la atmósfera (ver Figura 9).

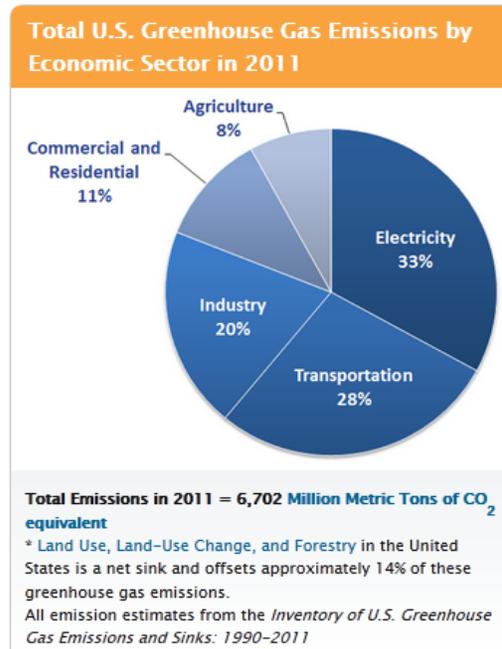


Figura 9. Emisiones de Gases de Efecto invernadero por sector económico, EU 2011

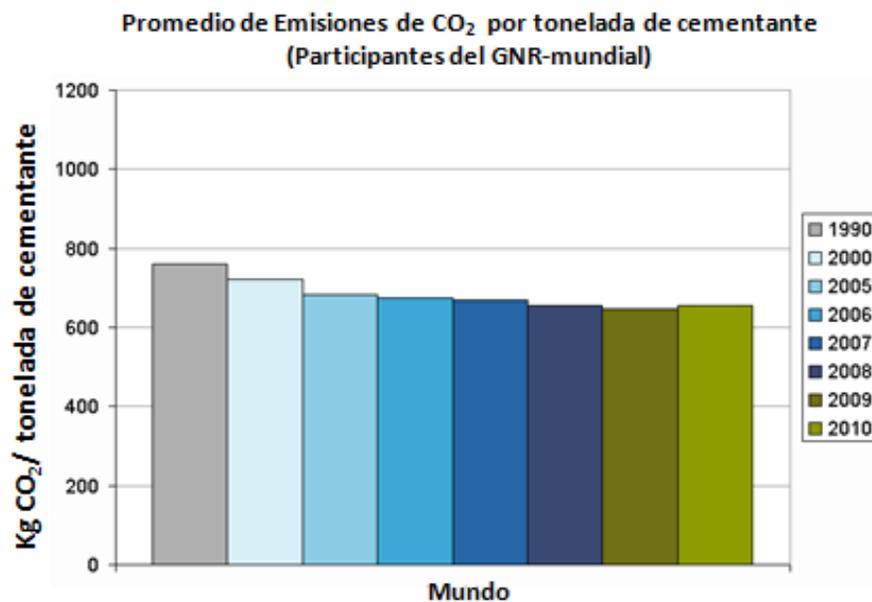


Figura 10. Emisiones de CO₂ en el mundo por tonelada de cemento.

En la Figura 10 se presenta el porcentaje de emisiones de CO₂ por tonelada de material cementante de los años de 1990 a 2010. En esta gráfica se observa que la

industria del cemento ha buscado alternativas para reducir su huella de carbono con diversas alternativas, de modo que de 1990 a la fecha las emisiones de gases de efecto invernadero, específicamente de CO₂ se han reducido en porcentajes de hasta un 15%.

Existen numerosas iniciativas implementadas por la industria del cemento para la reducción de emisiones a la atmósfera, entre las cuales se pueden mencionar:

- **Uso de materiales calcinados en la fabricación de cemento:** esta es una alternativa atractiva ya que los materiales alternativos o sustitutos, suelen tener un menor costo. Ejemplos de estos materiales pueden ser, fly-ash, escorias, fillers en el cemento como calizas, Estos materiales además poseen la ventaja de no generar emisiones de CO₂. Todos estos materiales, reducen el porcentaje de clinker utilizado para la producción de una tonelada de cemento y por lo tanto, reducen el porcentaje de CO₂ producido. Un ejemplo de esto se puede observar en la Tabla 4, en donde se observa que las emisiones para producir 1 tonelada de cemento es del orden de 970 kg de CO₂, mientras que las emisiones de CO₂ para la producción de 1 tonelada de escoria es de 70 kg. De aquí se puede observar que las sustituciones con estos materiales tiene un impacto positivo sobre el contenido total de emisiones de CO₂ ⁴⁷

Tabla 4. Ejemplo de iniciativas de la industria del cemento para reducir la emisión de CO₂ a la atmósfera.

	CO ₂ emission/t OPC	CO ₂ emission/t GGBFS
Calcination of CaCO ₃	540kg	0kg
Fossil fuel (coal)	340kg	20kg (drying)
Electricity generation	90kg	50kg
Total	970kg	70kg

From 'decreasing pollution,' G. Marchal, C&BMR 3, 2001.

- **La reducción de cemento en la elaboración de concreto** constituye otra iniciativa para disminuir las emisiones globales de CO₂. Esto es posible a través de la fabricación de cementos de muy alto desempeño con resistencias iniciales de hasta

44 MPa (Sobolev & Podmore^{48,49}) , lo que permite la producción de concreto con un menor contenido de cemento y por lo tanto de clinker.

- **Desarrollo de nuevos materiales cementantes**, como lo son los geopolímeros, que permiten también desarrollar materiales cementantes.

- **Modificación de la matriz cementante mediante:**

- Incorporación de fibras en las matrices cementantes, lo que genera cementos de alto desempeño.
- Incorporación de aditivos en las matrices cementantes, con la finalidad de mejorar significativamente la reactividad del clinker, promoviendo así un menor consumo de cemento por metro cúbico de concreto producido.
- Modificación de la matriz de clinker Portland, como se ha observado, la fabricación de cementos de baja temperatura como los cementos aluminosos o sulfoaluminosos, representan también la oportunidad de disminuir las emisiones de CO₂ tanto por el menor combustible requerido para su calcinación, como por la composición química requerida para la fabricación de clinker.
- Más recientemente y con el uso de nanotecnología, se puede adicionar nanopartículas a las matrices cementantes para modificar sustancialmente su desempeño.

El trabajo de esta tesis se enfoca en los dos últimos puntos, por una lado, se utilizaron nanopartículas de SiO₂ para determinar el efecto de esta adición sobre las propiedades de los cementos.

Otro de los puntos importantes sobre el presente trabajo, es el estudio del efecto de estas nanopartículas en matrices cementantes distintas al cemento portland, específicamente, el estudio de la modificación de las propiedades cuando estas nanopartículas son adicionadas a un cemento sulfoaluminoso, clasificado como un

cemento de baja temperatura y con una menor emisión de CO₂ asociada a su elaboración.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. INTRODUCCIÓN

La experimentación se llevó a cabo en tres etapas: en la primera se procesaron los materiales de partida, en la segunda etapa, se llevaron a cabo las experimentaciones preliminares y la definición de las condiciones de mezclado y concentraciones bajo las cuales se elaboraron las mezclas de morteros de cemento. Mientras que en la última etapa se determinaron las características finales de los morteros realizados durante esta investigación. En la Figura 11, se presenta de manera gráfica las diferentes etapas que conformaron el desarrollo experimental.

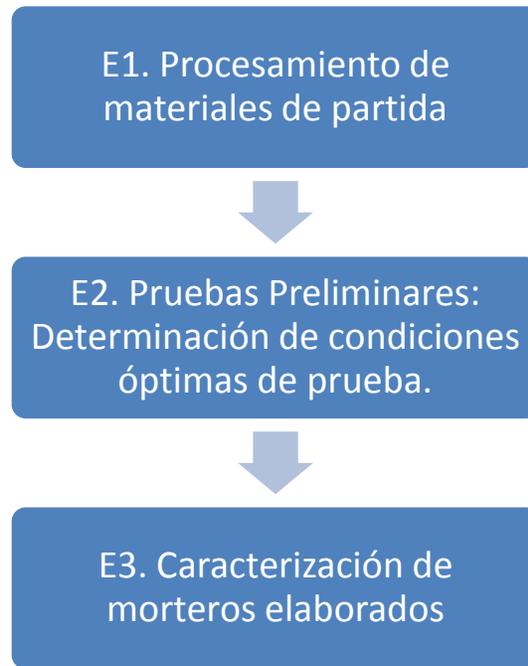


Figura 11. Diagrama general del proceso de experimentación.

3.2. ETAPA I: PROCESAMIENTO DE MATERIALES

3.2.1. Materias primas

Se utilizaron dos matrices cementantes: (a) Cemento Portland Ordinario, CPO 40, de acuerdo a la clasificación de la Norma NMX-C-414-ONNCCE-2010⁵⁰ y, (b) Cemento sulfoaluminoso (CSA) cuya característica principal es que contiene entre sus componentes, además de las fases tradicionales del cemento (C_3S , C_2S , C_3A y C_4AF), sulfoaluminato de calcio (C_4A_3S). Los materiales de partida se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Materiales de partida

CEMENTOS	NANOSÍLICES
Cemento Portland Tipo I (CPO)	Nanosílice Sólida
Cemento Sulfoaluminoso (CSA)	Aditivo Comercial

En la Figura 12 se presenta el procesamiento completo que se realizó a las muestras de cemento, el cual incluyó la caracterización química mediante la técnica de fluorescencia de rayos-X (FRX), la caracterización mineralógica por difracción de rayos-X en polvo (DRX), cuantificación de fases por método Rietveld, así como los análisis físicos de tamaño de partícula (finura 45 micras y superficie específica por el método de Blaine).



Figura 12. Procesamiento de cementos.

3.2.2. Caracterización de cementos

3.2.2.1. Caracterización química mediante Fluorescencia de Rayos-X

La región de rayos-X del espectro electromagnético, es quizá la más utilizada para realizar estudios estructurales, análisis y caracterización de sólidos. El espectro electromagnético (o simplemente espectro) es el rango de todas las radiaciones electromagnéticas posibles⁵¹ (Figura 14). Existen tres formas principales en que los rayos-X son utilizados: difracción, emisión y absorción⁵². La Fluorescencia de rayos-X es una técnica de emisión que utiliza el espectro de emisión característico que se

genera para cada elemento cuando un material es bombardeado con electrones de alta energía que provocan que los electrones de la capa interna del átomo sean removidos. Al momento que los electrones de las capas superiores llenan estos vacíos, el exceso de energía es liberado en forma de radiación electromagnética, siendo esta energía característica de cada elemento, como se ilustra en la Figura 13^{53,52,54}.

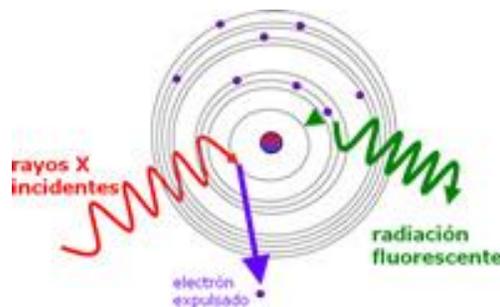


Figura 13. Generación de Emisión de Rayos-X.

Como se observa en la Figura 12 la caracterización química se realizó mediante la técnica de fluorescencia de rayos-X (FRX) utilizando para ello un equipo Phillips Sample Changer PW 2450 como el que se muestra en la Figura 15. La metodología utilizada para la preparación de las pastillas de polvo y vidrio para la determinación de la composición química por FRX, se menciona a continuación:

- a. *Preparación de pastillas en polvo:* Para la preparación de las pastillas de polvo se emplearon 6 g de material cementante al cual fue agregado el ayudante de molienda, que en este caso fue ácido esteárico (0.06g) y natrozol (0.30 g). Esta mezcla, fue molida durante dos (2) minutos en un molino pulverizador Shater Box. Posteriormente, el polvo producto de la molienda se prensó utilizando 15 ton de presión. La pastilla resultante de este proceso, fue analizada mediante FRX.
- b. *Preparación de pastillas de vidrio:* Para la elaboración de pastillas de vidrio, se mezclaron 5g de tetraborato de Litio como fundente con una cantidad de muestra (g) que fue determinada mediante la siguiente relación:

$$g \text{ muestra} = (100 - P_f) / (100 - P_m),$$

donde P_f es la pérdida por ignición del fundente y P_m es la pérdida por ignición de la muestra, ambas obtenidas a 1200°C ^{55,56}. El material con el fundente se

colocó en un crisol de platino dentro del perlicador CLAISSE modelo M4 para llevar a cabo la fusión y posterior enfriado de la pastilla. La fusión se realizó a 1150°C, de modo que los compuestos livianos o volátiles, no alcanzaran a eliminarse de la muestra original. Una vez obtenida la pastilla de vidrio, se llevó a cabo el análisis.

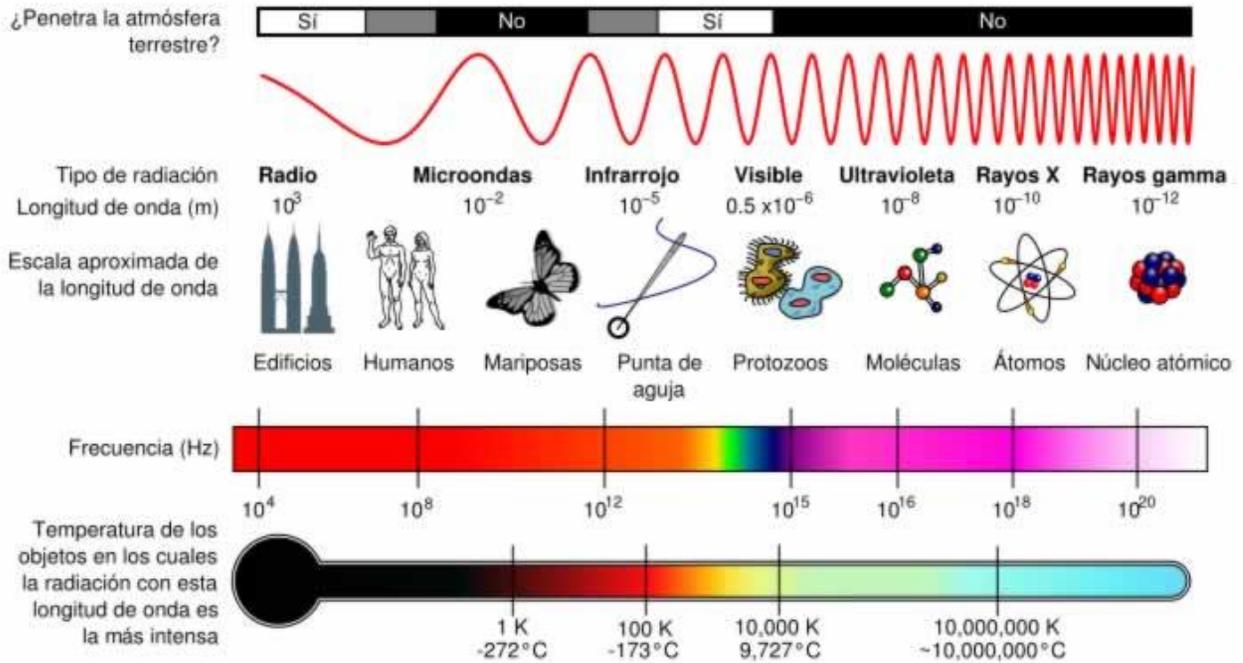


Figura 14. Diagrama general del espectro electromagnético.



Figura 15. Equipo PW 2450, Phillips, fluorescencia de rayos-X.



Figura 16. Molino pulverizador Shatter box y la pastilla de polvo, una vez prensada a 15 ton de presión.



Figura 17. Perlificador marca Claisse modelo M4 operado con gas.

3.2.2.2. Caracterización Mineralógica mediante la técnica de Difracción de Rayos-X

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más eficaces para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material, tanto natural como sintético^{57,58}.

La caracterización mineralógica de los cementos utilizados en el presente estudio, se realizó utilizando un equipo CUBIX XRD y un X'pert Pro ambos de la marca Panalytical con radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), como los que se muestran en la Figura 18.



Figura 18. Equipos utilizados para la determinación de los patrones de difracción de rayos-x en polvo,; a) Cubix XRD y b) Xpert Pro de Panalytical.

La identificación cualitativa de las fases presentes en los cementos se llevó a cabo mediante el programa X'Pert High Score Plus de la compañía PANalytical utilizando los patrones de difracción contenidos en la base de datos PDF-2. Los difractogramas de las muestras se realizaron en el intervalo angular 2θ de 5° a 85° . La cuantificación de las fases previamente identificadas, se llevó a cabo mediante el método Rietveld incorporado también en el Software X'Pert High Score Plus.

3.2.2.3. Caracterización física de los cementos

La caracterización física de los cementos incluyó la determinación del tamaño de partícula, así como la determinación del porcentaje de material de tamaño inferior a las 45 micras (finura o material que pasa la malla 325). La determinación de la finura se realizó de acuerdo al procedimiento estandarizado por la Norma NMX-C-049-2006⁵⁹, determinación de la finura de cementantes hidráulicos, ONNCCE. A los cementos también se les determinó la superficie específica (Blaine) de acuerdo al método establecido en la Norma NMX-C-056-2010⁶⁰, determinación de la finura de cementantes hidráulicos, método de permeabilidad al aire, Blaine.

En la Tabla 6, se presentan las pruebas realizadas a los cementos con la denominación oficial establecida en la normatividad.

Tabla 6. Listado de ensayos a realizar a las muestras de cemento.

Nomenclatura	TÍTULO DE LA NORMA
NMX-C-049-ONNCCE-2006	Método de ensayo para la determinación de la finura de cementantes hidráulicos mediante la malla 0,045 mm (No. 325)
NMX-C-056-ONNCCE-2010	Determinación de la finura de los cementantes hidráulicos (Método de permeabilidad al aire)
NMX-C-061-ONNCCE-2010	Determinación de resistencias a la compresión de cementantes hidráulicos
NMX-C-085-ONNCCE-2010	Determinación estándar para el mezclado de pastas y morteros de cementantes hidráulicos
NMX-C-144-ONNCCE-2010	Requisitos para el aparato usado en la determinación de la fluidez de morteros con cementantes hidráulicos
NMX-C-148-ONNCCE-2010	Gabinetes y cuartos húmedos y tanques de almacenamiento para el curado de especímenes de mortero y concreto de cementantes hidráulicos
NMX-C-185-ONNCCE-2010	Determinación de la expansión de barras de mortero sumergidas en agua
NMX-C-418-ONNCCE-2101	Determinación del cambio de longitud de morteros con cemento hidráulico expuesto a una solución de sulfato de sodio

Para la presente investigación, todas las pruebas de desempeño de los cementos se llevaron a cabo en mortero, es decir, en la mezcla de cemento, arena y agua, y fueron elaboradas con los procedimientos establecidos por la normatividad mexicana.

3.2.3. Caracterización de la nanosílice

Para el presente estudio se utilizaron aditivos comerciales cuya base consiste de nanosílice coloidal dispersa en agua y cuyos tamaños, de acuerdo a la información de los proveedores, se encuentra desde los 7 nm hasta los 50 nm. La nanosílice sólida se utilizó para comparar los primeros resultados y se decidió no continuar con su uso pensando en la etapa de transferencia de esta tecnología a una planta de cemento y las dificultades que implicaría el manejo de este sólido al momento de dosificarlo en los niveles recomendados de trabajo.

La caracterización de las nanosílices (NS) consistió en la determinación de su pH, así como la determinación del porcentaje de los sólidos totales para poder establecer las dosificaciones a emplear; se les realizó también la determinación de la distribución de tamaño de partícula, así como la determinación del tamaño promedio de partícula, la caracterización mineralógica por difracción de rayos-X en polvo y morfológica mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), ver Figura 19.



Figura 19. Procesamiento de la nanosílice comercial.

A la nanosílice dispersa en medio acuoso, se le determinó el pH con la finalidad de conocer su naturaleza ácida y/o básica y determinar su compatibilidad en las matrices cementantes. La determinación del pH se llevó a cabo en un potenciómetro de la marca Metrohm modelo Titrino, como el que se presenta en la Figura 20.



Figura 20. Potenciómetro Metrohm, modelo tritino.

La determinación del porcentaje de sólidos disueltos en el aditivo, se realizó eliminando la fase acuosa mediante un proceso de secado del aditivo. Para esto, se colocaron 50 ml de aditivo y se llevaron a un horno eléctrico a 70°C hasta la eliminación total de la fase líquida. El residuo obtenido se pesó para obtener el porcentaje de sólidos totales.

Para la determinación del tamaño de partícula de las nanopartículas de sílice, así como para la distribución del tamaño de partículas, se utilizó un analizador láser de la marca MALVERN, modelo Zetasizer nano Z, como el que se muestra en la Figura 21. De igual modo, a las nanosílices líquidas se les realizó la determinación del Potencial Z para verificar si dichas muestras presentaban un buen grado de dispersión. La determinación del potencial Z se llevó a cabo utilizando el mismo equipo.

Adicionalmente, al aditivo comercial conteniendo las nanopartículas de sílice se le analizó mediante la técnica de *espectroscopía de infrarrojo* o IR, con la finalidad de confirmar la presencia del grupo funcional Si-O. El equipo utilizado para verificar el espectro de infrarrojo fue un Spectrum Two de la marca Perkin Elmer que se muestra en la Figura 22.



Figura 21. Equipo ZetaSizer, marca Malvern para análisis de tamaños de partículas a nivel nanométrico.



Figura 22. Espectrómetro de Infrarrojo, marca perkin Elmer, modelo Spectrum Two, utilizado para la identificación de espectros de compuestos orgánicos/inorgánicos.

La NS fue analizada por *microscopía electrónica de barrido*, utilizando para esto un microscopio de la marca TESCAN, modelo VEGA 3, analizando la muestra mediante electrones retrodispersados en modo bajo vacío. La muestra fue preparada utilizando un portamuestras de aluminio, en el cual se colocó una gota del aditivo comercial y posteriormente se secó en una estufa a una temperatura de 70°C durante 1 hora. La muestra fue recubierta con oro para su posterior análisis ^{61-Error! Bookmark not defined.}

3.3. ETAPA II: DETERMINACIÓN DE CONDICIONES ÓPTIMAS

Esta etapa de la investigación se realizó con la finalidad de definir las condiciones de prueba óptimas para los ensayos de resistencia mecánica a la compresión y se consideraron los siguientes factores para definir las concentraciones tanto de NS como del aditivo dispersante (policarboxilato, SP) que fueron utilizados en la etapa final:

- Tipo de nanosílice utilizada
- Dosis de la nanosílice
- Relación agua cemento a utilizar
- Uso y dosis de SP
- Medio de adición de la nanosílice
- Medio de adición del SP

Para la determinación de las dosis óptimas a trabajar en la presente tesis, se consideraron los datos reportados en la bibliografía^{32,95}, como los empleados por I. Flores, quien utilizó dosificaciones de nanosilice de 0.25% a 4.0%, haciendo barridos desde concentraciones de 0% de nanosílice, hasta valores de 10% para las primeras pruebas. Las relaciones de agua utilizadas fueron las estipuladas en base a las especificaciones de la normatividad mexicana, es decir, una relación agua cemento (a/c) constante de 0.485 para el cemento Portland ordinario y buscando una fluidez de 110 % \pm 5% para el cemento mezclado⁵⁰.

En la Tabla 7, se presentan las condiciones utilizadas en las primeras pruebas exploratorias realizadas a los cementos.

Tabla 7. Factores utilizados en las pruebas exploratorias.

Serie de PBA	CEMENTO UTILIZADO	NS liquida	NS solida	Silida Fume	Rel a/cto cte	Fluidez Cte	P.Carboxilato	Medio de adición de NS	Medio adición PC
S-1	CPO 40	✓	-----	-----	✓	-----	-----	CTO	-----
S-2	CPO 40	✓	-----	-----	-----	✓	-----	CTO	-----
S-3	CPO 40	✓	-----	-----	-----	✓	-----	Agua Mezclado	-----
S-4	CPO 40	✓	✓	-----	-----	✓	✓	Agua Mezclado	Agua Mezclado
S-5	CPO 40	✓	-----	-----	-----	✓	✓	Agua Mezclado	Agua Mezclado
S-6	CPO 40	-----	-----	✓	✓	✓	✓	Agua Mezclado	Agua Mezclado

* Los porcentajes de NS utilizados fueron desde 0%, hasta 10%

** El PC se utilizó en porcentajes de 0.5% y 1.0%

Es importante mencionar que en esta etapa de la experimentación, se realizó una variación en la forma en que fue adicionada la NS a la matriz de cemento con la finalidad de evaluar la influencia del modo de incorporación de las nanopartículas, sobre las resistencias mecánicas a la compresión. En algunos de los especímenes elaborados, la NS se dosificó directamente en el cemento, en donde la cantidad total de NS requerida se adicionó a una fracción de la muestra, misma que posteriormente se tamizó y se homogeneizó con el resto del cemento, procediendo a realizar la determinación de las resistencias mecánicas a la compresión. En un segundo tratamiento, la NS fue incorporada directamente al agua de mezclado con la que se elaboró el mortero de cemento.

El motivo por el cual se realizó esta diferenciación, fue pensando en la aplicación industrial o masiva de este tipo de NS ya sea en el cemento y o en concreto. Adicionalmente, el método de mezclado utilizado, fue el descrito en la norma NMX-C-085-ONNCCE-2010⁶², para garantizar que todas las mezclas se realizaran de forma sistemática. Esto permitió también que todas las mezclas se realizaran con el método que se emplea actualmente para evaluar los cementos del mercado⁶².

Para evaluar los resultados de estas primeras pruebas se tomó como variable de respuesta la resistencia mecánica a la compresión a edades tempranas, 24 horas y 3 días. Con los resultados obtenidos a dichas edades fueron seleccionadas las dosis de NS a utilizar durante las pruebas finales, además de definirse el modo de integrarlas a las matrices cementantes.

De igual modo, en la Tabla 7 se indica que para una de las muestras preparadas, se dosificó polycarboxilato (SP) como dispersante en dosis de 0.5% y 1.0% en peso con referencia al cemento.

3.4. ETAPA III: CARACTERIZACIÓN DE LOS MORTEROS ELABORADOS

Una vez determinadas la dosis óptimas de NS para cada una de las matrices cementantes, se elaboraron los diferentes sistemas de CP dosificando la NS en el agua de mezclado de acuerdo a los resultados de las pruebas preliminares.

Las pruebas realizadas a las mezclas de morteros y su descripción se presentan a continuación.

3.4.1 Pruebas en estado fresco

3.4.1.1. Elaboración de morteros para la determinación de la resistencia mecánica a la compresión

Consistió en la elaboración de las mezclas de mortero (cemento + arena + agua), de acuerdo con la Norma NMX-C-085, a las cuales se les determinó la resistencia mecánica a la compresión.

3.4.1.2. Calorimetría isotérmica de barrido

Esta técnica permite dar seguimiento de manera continua a todas las etapas del proceso de hidratación del cemento, como lo indica Bensled (1987) y LarsWadso^{63,64}. La ventaja de esta técnica es que permite medir y registrar mediante una gráfica, el flujo de calor liberado durante las reacciones de hidratación del cemento⁶⁵.

Las pruebas se llevaron a cabo en un calorímetro isotérmico de la marca Tam Air, modelo Thermometric Tam Air, como el que se presenta en la Figura 23.



Figura 23. Equipo de calorimetría Isotérmica, Tam Air.

El equipo consta de 8 canales en donde se coloca la muestra experimental y una celda vacía utilizada como referencia cuyo objetivo es corregir la medición de la temperatura en el equipo.

En el presente trabajo, esta técnica se realizó en pastas de cemento (cemento + agua) en donde los aditivos de NS y SP, fueron adicionados en el agua de mezclado. Estas mezclas en estado fresco se utilizaron para determinar los cambios en la liberación de calor durante las reacciones de hidratación en función del tipo y cantidad de aditivo empleada.

3.4.2 Pruebas en estado endurecido

3.4.2.1. Determinación de las resistencias mecánicas a compresión

Se llevaron a cabo en morteros de cemento y constituyen la variable de respuesta principal de este estudio⁶⁶. Con esta información se determinó el efecto de las nanopartículas sobre dicha propiedad.

3.4.2.2. Determinación de resistencias a flexión

Con la finalidad de determinar si la adición de NS mejora la resistencia a la flexión se elaboraron morteros de cemento a los que se les evaluó dicha propiedad.

3.4.2.3. Determinación de la Conductividad Térmica

La conductividad térmica (R) es la capacidad de un material para permitir el paso de la energía o temperatura de un lado a otro. La norma Mexicana *NMX-C-460-Aislamiento Térmico- Valor "R" para las envolventes de vivienda por zona Térmica para la República Mexicana-Especificaciones y Verificación*, define la conductividad térmica como la cantidad de calor transmitido por unidad de tiempo y área, e indica también que no solo depende del espesor de la pared y del gradiente de temperatura, sino también de las propiedades intrínsecas del material en cuanto a su capacidad de conducir el calor. Esta característica es importante ya que en México de acuerdo a lo estipulado en la Norma Mexicana NMX-C-.460⁶⁷, la vivienda (incluida la de interés social), requiere de una resistencia térmica o valor de "R" para las nuevas construcciones^{68-Error! Bookmark not defined.}. En la Tabla 8, se muestra la especificación del valor R de acuerdo a la norma NMX-C-460⁶⁹.

Tabla 8. Resistencia Térmica Total (Valor "R") de un elemento de la envolvente, NMX-C.460.

Zona Térmica No.	Techos m ² K/W (ft ² h°F/BTU)			Muros m ² K/W (ft ² h°F/BTU)			Entrepisos Ventilados m ² K/W (ft ² h°F/BTU)		
	Mínima	Habitabilidad	Ahorro de Energía	Mínima	Habitabilidad	Ahorro de Energía	Mínima	Habitabilidad	Ahorro de Energía
1	1,40 (8,00)	2,10 (12,00)	2,65 (15,00)	1,00 (5,70)	1,10 (6,00)	1,40 (8,00)	NA	NA	NA
2	1,40 (8,00)	2,10 (12,00)	2,65 (15,00)	1,00 (5,70)	1,10 (6,00)	1,40 (8,00)	0,70 (4,00)	1,10 (6,00)	1,20 (7,00)
3A, 3B y 3C	1,40 (8,00)	2,30 (13,00)	2,80 (16,00)	1,00 (5,70)	1,23 (7,00)	1,80 (10,00)	0,90 (5,00)	1,40 (8,00)	1,60 (9,00)
4A, 4B y 4C	1,40 (8,00)	2,65 (15,00)	3,20 (18,00)	1,00 (5,70)	1,80 (10,00)	2,10 (12,00)	1,10 (6,00)	1,80 (10,00)	1,90 (11,00)

La norma Española NBE-CT-79^{Error! Bookmark not defined.} indica valores típicos de conductividad térmica para algunos concretos en función de su densidad. Estos valores se presentan en la Tabla 9.

Para el presente estudio, la prueba de conductividad térmica se llevó a cabo en morteros con la finalidad de determinar si las nanopartículas adicionadas a las matrices cementantes, modifican esta característica. Como se puede observar en la Tabla 9, el mortero de cemento y el concreto poseen una conductividad térmica alta en relación a otros materiales de construcción debido a la naturaleza de su composición; por lo que es muy importante conocer si esta propiedad puede ser modificada mediante la adición de nanopartículas.

Tabla 9. Conductividad Térmica en función de las densidades de los concretos.

Densidad kg/m ³	Conductividad W/m °K	Material: Pastas y hormigones <i>Fuente: NBE-CT-79</i>
305	0.09	Hormigón celular sin áridos
450	0.08	Hormigón de fibra de madera
500	0.12	Hormigón en masa arcilla expandida L
570	0.18	Enlucido de yeso con perlita
600	0.17	Hormigón con áridos ligeros L
800	0.30	Enlucido de yeso
1000	0.33	Hormigón con áridos ligeros M
1500	0.55	Hormigón en masa arcilla expandida P
1600	0.73	Hormigón en masa áridos ligeros
1600	0.87	Mortero de cal o bastardo
2000	1.16	Hormigón en masa sin vibrar
2000	1.40	Mortero de cemento
2100	0.93	Arcilla
2400	1.63	Hormigón en masa vibrado
2400	1.63	Hormigón armado normal

3.4.2.4. Difracción de rayos-X

Se realizó a las matrices de cemento con la finalidad de estudiar los cambios de fase de cada composición en función del tiempo de reacción de los morteros.

3.4.2.5. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido, al igual que la microscopía óptica, permite el análisis de especímenes preparados para observar sus detalles. La interacción del haz de electrones con el espécimen, puede emplearse para generar información

adicional. Tres señales pueden utilizarse, electrones secundarios de baja energía, comúnmente utilizados para el estudio de la topografía de la superficie; electrones retrodispersados de alta energía, sensibles al número atómico promedio de la superficie y que otorgan contraste químico a la imagen, útil para la identificación rápida de las fases ya que permite distinguir entre las fases anhidras y las hidratadas mediante diferencia en las tonalidades de grises y los rayos-X, que pueden ser cualitativos o cuantitativos⁷⁰. El espectro de energía de los electrones retrodispersados se relaciona directamente con el número atómico de los componentes del material y su microporosidad⁷¹. En esta investigación, se llevó a cabo para observar las modificaciones estructurales en las matrices de cemento por efecto de la adición de las nanopartículas. Esta prueba se llevó a cabo en los morteros de cemento.

3.4.2.6. Determinación de resistencia al ataque químico por sulfatos

Uno de los aspectos más importantes de las estructuras de cemento y concreto es la durabilidad de los elementos elaborados con ellos. El ataque químico es uno de los factores con mayor efecto sobre la durabilidad de los concretos. Dentro de estos químicos, uno de los que se considera más perjudicial es el sulfato de magnesio, ya que éste afecta directamente al aluminato tricálcico⁷².

El ataque del sulfato se manifiesta con una exudación de apariencia blanquecina y agrietamiento progresivo que reduce al concreto a un estado quebradizo y suave, como se ilustra en la Figura 24.



Figura 24. Patrón del ataque químico por sulfatos a estructuras de concreto y barras de mortero.

El uso de materiales suplementarios tales como las puzolanas naturales, ceniza volante, escorias granuladas de alto horno, etc, mejoran la durabilidad del concreto^{73,74}, es por esta razón que uno de los resultados esperados por el efecto de densificación de las matrices cementantes asociada a la incorporación de las nanopartículas de SiO_2 es el mejoramiento de la durabilidad de los elementos fabricados con estos cementos.

Se utilizó la prueba de resistencia al ataque químico por sulfatos⁷⁵ NMX-C-418-ONNCCE-2010. El método cubre la determinación del cambio de longitud de barras de mortero almacenadas en una solución de sulfato de sodio al 5 por ciento. La proporción de las mezclas de mortero fue de una parte de cemento y 2.75 partes de arena y una relación agua/cemento de 0.485 para el cemento CPO mientras que para el cemento CSA, se buscó una fluidez de 110 ± 5 ; se utilizaron moldes para barras de 25 x 25 x 285 mm. Los especímenes se curaron hasta obtener un valor de 20 MPa de resistencia a la compresión en cubos de mortero. La prueba se realizó en morteros expuestos a estas condiciones por periodos de 1 año como lo indica la norma y posteriormente los elementos se mantuvieron en condiciones de exposición hasta por 1500 días.

En la Figura 25 se presentan imágenes de los especímenes preparados y almacenados en la solución. .

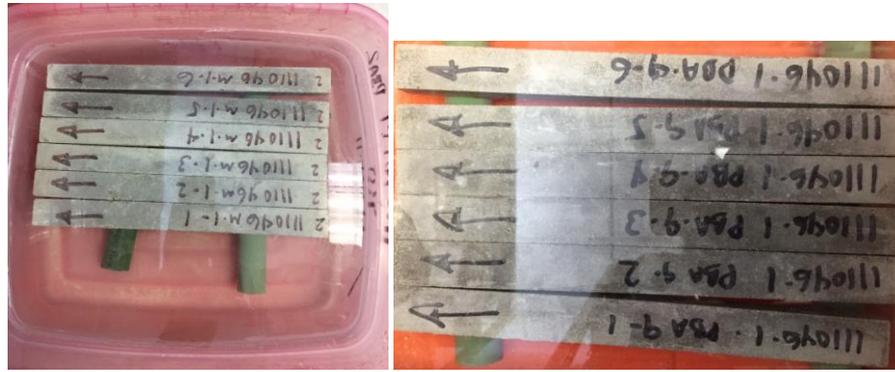


Figura 25. Especímenes almacenados, prueba de resistencia al ataque químico por sulfatos.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos en la etapa de experimentación con relación a:

- ✓ Caracterización de los materiales de partida
- ✓ Difracción de Rayos-X
- ✓ Resistencias Mecánicas a la compresión
- ✓ Resistencia al ataque químico por sulfatos

4.2 ETAPA I: CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

4.2.1 Caracterización de Cementos

Como se mencionó en el capítulo anterior, la caracterización química se realizó utilizando la técnica de espectroscopía de fluorescencia de rayos-X (FRX), mientras que la caracterización mineralógica se realizó mediante la difracción de rayos-X en polvo (DRX).

En la Tabla 10, se presenta la caracterización química de ambos cementos. De esta manera, con los resultados obtenidos confirmamos, que el CPO 40 es un cemento ordinario de acuerdo a la clasificación de cementos de la norma mexicana NMX-C-414-2010, mientras que el cemento sulfoaluminoso, en adelante identificado como CSA, es un cemento compuesto de acuerdo a la clasificación de la misma norma mexicana.

Tabla 10. Composición química de cementantes puros.

Caracterización Química de Cementos Estudio			
Componentes	% Peso	CPO 40	C.S.A
SiO ₂	[%]	19.07	18.67
Al ₂ O ₃	[%]	4.97	4.44
Fe ₂ O ₃	[%]	1.98	1.66
CaO	[%]	62.54	63.14
MgO	[%]	1.55	0.83
SO ₃	[%]	4.14	3.91
Na ₂ O	[%]	0.36	0.20
K ₂ O	[%]	0.68	0.15
TiO ₂	[%]	0.21	0.18
P ₂ O ₅	[%]	0.13	0.07
Mn ₂ O ₃	[%]	0.067	0.03
CaO(l)	[%]	1.20	0.60
Pérdida x Ign	[%]	4.00	6.42
R Insoluble	[%]	1.06	0.50
Alcalis Totales	[%]	0.813	0.295

De la Tabla 10 se puede observar que el contenido de SO_3 de ambos cementos está en el rango del 4.0%, siendo de 4.14% para el CPO y de 3.91% para el CSA. Se observa también que el contenido de CaO es ligeramente mayor en el cemento CSA que en el cemento CPO (63.14% vs. 62.54%) lo que sugiere un mayor contenido de adición de caliza (el compuesto mayoritario de la caliza es el CaCO_3 , mismo que se expresa como CaO en el análisis químico) en el cemento CSA si se considera que el compuesto que aporta CaO en los cementos es, adicionalmente al clinker, el carbonato de calcio o caliza, que es un mineral inerte, normalmente utilizado como “filler” o adición, en la fabricación de cemento. Esta consideración o hipótesis se confirmó con los valores obtenidos para la pérdida por ignición, siendo mayor la del cemento CSA que la del cemento CPO (6.42% para el CSA comparado con el 4.00% para el CPO). Considerando que la prueba para la determinación de la pérdida por ignición se lleva a cabo a 950°C , temperatura a la cual el CaCO_3 se descompone en $\text{CaO} + \text{CO}_2$, un porcentaje mayor de la pérdida por ignición indica un mayor contenido de caliza o CaCO_3 en el cemento; en cuanto al contenido de álcalis (Na_2O y K_2O) expresados como álcalis totales o álcalis equivalentes, se observa un mayor contenido en el cemento CPO, 0.813% comparado con el 0.295% para el cemento CSA, lo que ubica a éste último como un cemento de bajo contenido de álcalis de acuerdo a la clasificación establecida en la norma ASTM-C-150⁷⁶.

La ecuación mediante la cual se obtuvo el contenido total o equivalente de álcalis se presenta a continuación:

$$\text{Álcalis Totales} = \text{Na Eq} = 0.658 \cdot \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} \quad \text{Ec. 16}$$

Es importante tener en cuenta esto porque se ha reportado en literatura que un cemento con un mayor contenido de álcalis solubles, favorece las resistencias a la compresión a edades tempranas (24 horas), pero disminuye las resistencias a la compresión a los 28 días, como lo documentaron H. W. Taylor⁷⁷, y Lerch⁷⁸. Otros estudios, como lo reporta Knöfel⁷⁹, Mohamed⁸⁰ y N. Smaoui et al⁸¹, indican una disminución en la resistencia a la compresión en todas las edades cuando el cemento contiene una alta cantidad de álcalis (alrededor de 1.6%), ya sea en la

forma de sulfatos alcalinos, o bien incorporados a la estructura cristalina de los minerales del clinker. Otros estudios⁸², reportan un decremento de las resistencias después de 7 y 28 días debido al contenido de K_2O soluble en el clinker, mientras que el efecto de dicho álcali en la RC a 1 y 3 días, fue insignificante.

La caracterización mineralógica de los cementos CPO y del CSA se realizó mediante difracción de rayos-X para obtener la información cualitativa y cuantitativa de las fases, ésta última utilizando el método de refinación Rietveld^{83-Error! Bookmark not defined.}. En la Figura 26 y en la Figura 27 se presentan los patrones de difracción obtenidos para ambos cementos.

Como se puede observar en la Figura 26, el difractograma del cemento CPO presentó las reflexiones características de los compuestos C_3S , C_2S , C_4AF , C_3A , $CaSO_4$ y $CaCO_3$, mientras que en el difractograma del cemento CSA de la Figura 27 fue posible identificar además de dichas fases, las reflexiones características de la fase “Yelimita” o C_4A_3S y cal libre.

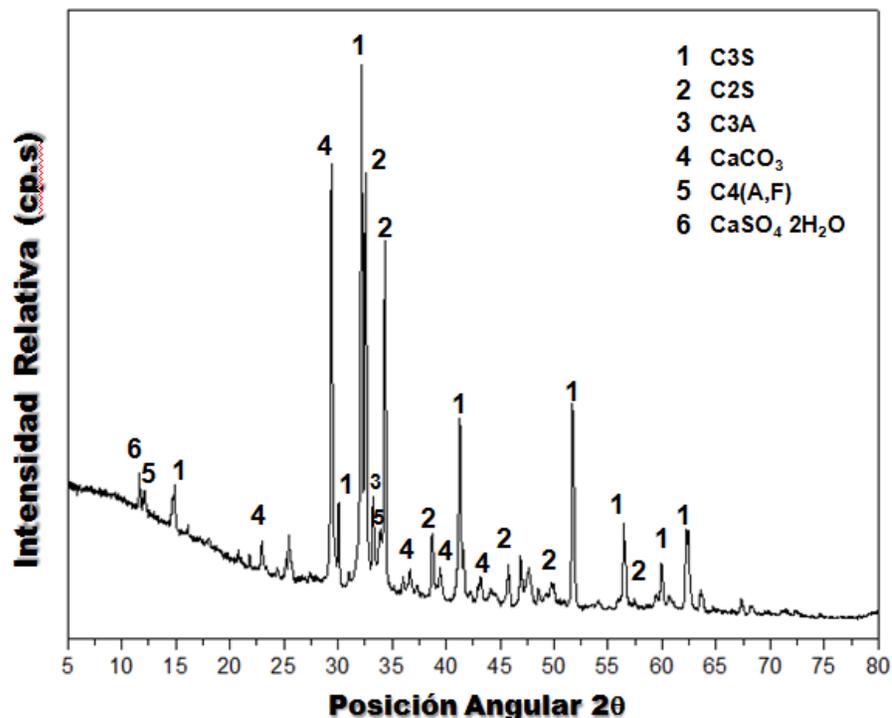


Figura 26. Patrón de difracción de rayos-X del cemento CPO 40.

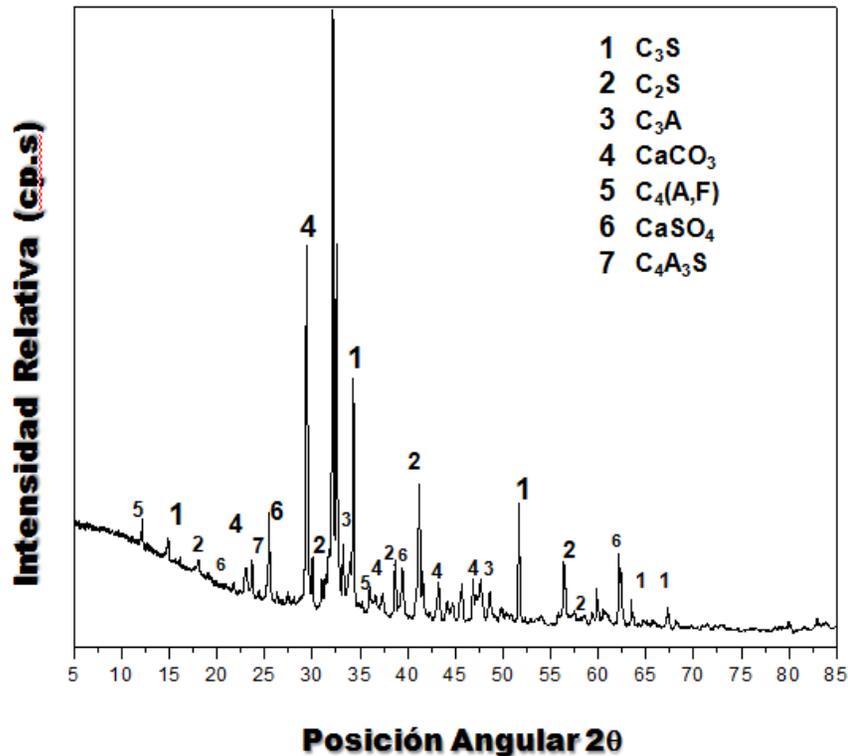


Figura 27. Patrón de Difracción de Rayos-X en polvo del cemento CSA.

En la Tabla 11, se presentan las fases mineralógicas identificadas en los cementos de estudio, indicándose la abundancia del componente en cada uno de los cementos.

Tabla 11. Componentes identificados mediante difracción de rayos-X.

FASES MINERALOGICAS		CPO 40	C.S.A
Ca ₃ Si O ₅	Hatrurite, syn	*****	*****
Brownmillerite, syn	Ca ₂ (Al , Fe +3) ₂ O ₅	***	***
Calcite	Ca C O ₃	***	****
Anhydrite	Ca (S O ₄)	**	***
Gypsum	Ca (S O ₄) (H ₂ O) ₂	**	*
Larnite, syn	Ca ₂ Si O ₄	****	****
Yeelimite, syn	Ca ₃ Al ₆ O ₁₂ ! Ca S O ₄		***
Calcium Aluminum Oxide	Ca ₃ Al ₂ O ₆	**	**
Lime	Ca O	-----	**

* Las estrellas indican abundancia o presencia de la fase en el cemento.

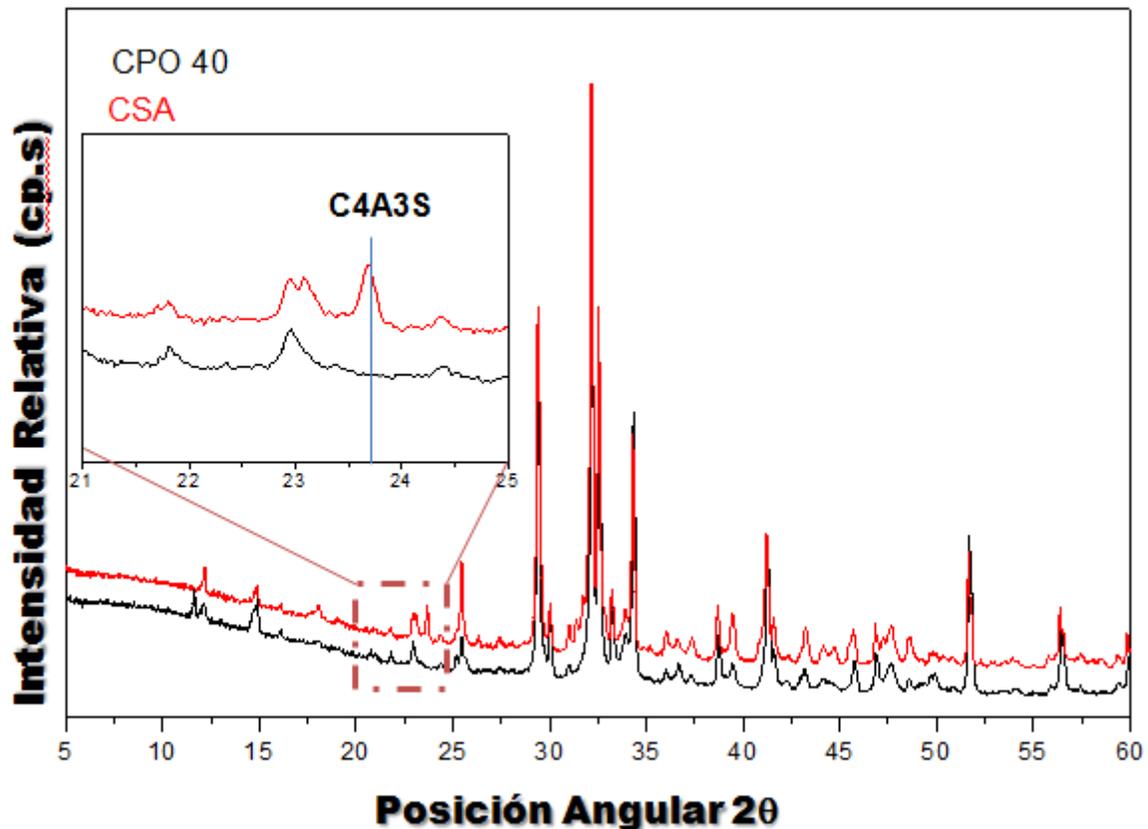


Figura 28. Comparación patrones de difracción de cementos. En el detalle la fase C_4A_3S presente en el cemento CSA.

La cuantificación de fases para ambos cementos se llevó a cabo mediante el método de refinamiento Rietveld, empleando para ello el Software HighScore Plus versión 3.05. Los resultados del refinamiento Rietveld se presentan en la Tabla 12, y de manera gráfica en la Figura 29 y en la Figura 30.

El resultado de la cuantificación mineralógica por Rietveld confirmó que los cementos CPO y CSA, presentan contenidos diferentes de los principales minerales del clinker, C_3S , C_2S , C_3A .

El análisis también confirmó la presencia de $CaCO_3$ como adición en ambos cementos aunque en el cemento CSA, fue posible determinarlo en contenidos de hasta 15% a diferencia del 2.5% determinado para el cemento CPO. La principal

diferencia mineralógica de los cementos lo constituye la Yelimite o C_4A_3S , identificada únicamente en el cemento CSA en contenido de 1.5%.

Tabla 12. Resultados de cuantificación Rietveld para los cementos de estudio.

Componente	Fórmula Química	Cemento CPO	Cemento C.S.A
C3S - Alite, de la Torre et al	$Ca_3(SiO_4)O$	61.9	36.4
C2S - beta - Belite	$Ca_2(SiO_4)$	18.9	27.3
C3A - cubicAluminate	$Ca_9(Al_6O_{18})$	5.0	1.2
C3A - Aluminate	$Ca_9(Al_6O_{18})$	----	1.8
Brownmillerite (2/1.52/0.48/5)	$Ca_2Fe_{1.52}Al_{0.48}O_5$	3.7	3.7
Yeelimite	$Ca_4(Al_6O_{12})(SO_4)$	----	1.5
Calcium sulfate - Anhydrite	$Ca(SO_4)$	0.8	3.2
Calcium sulfate dihydrate - Gypsum	$Ca(SO_4)(H_2O)_2$	7.2	5.5
Calcium carbonate - Calcite	$CaCO_3$	2.5	15.1
Lime	(CaO)	----	4.3
GOF		8.6	11.2

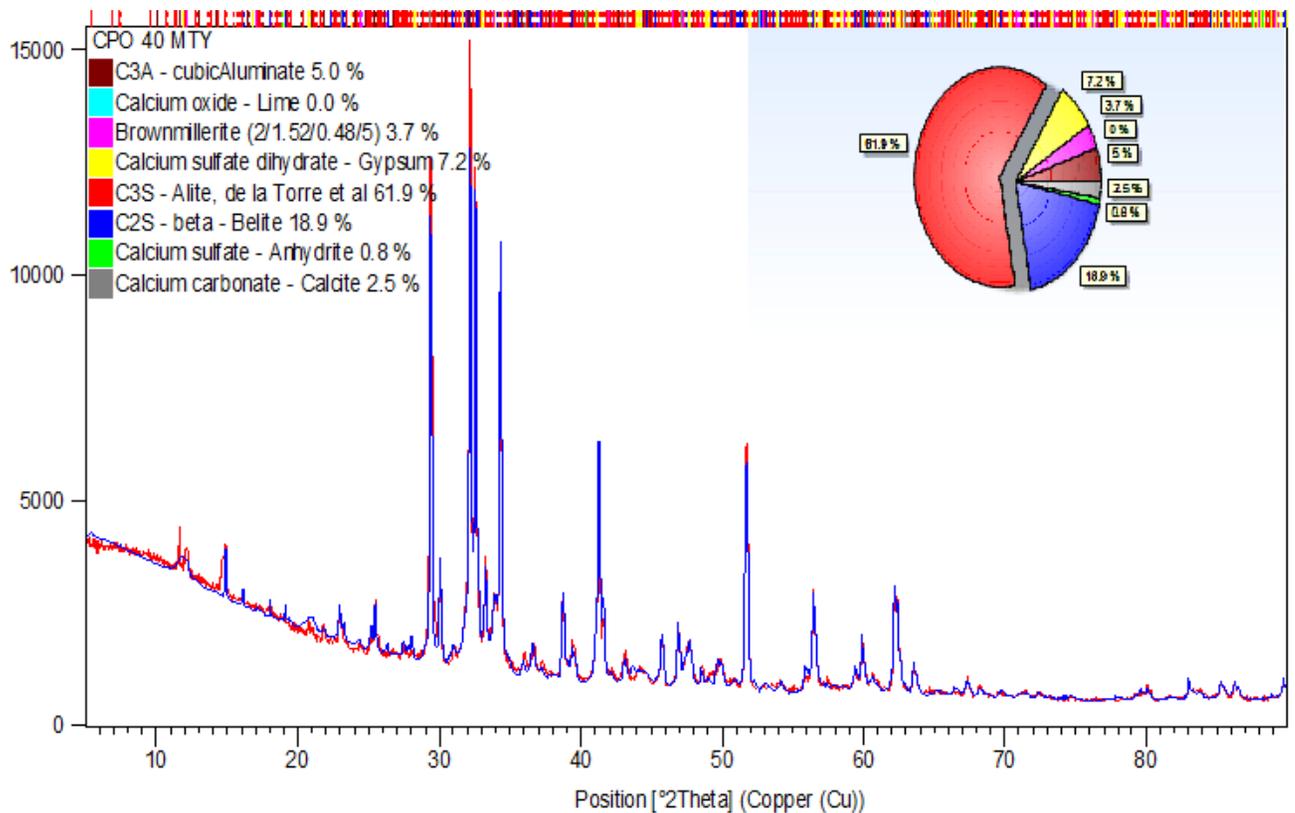


Figura 29. Análisis Rietveld para el cemento Portland Ordinario.

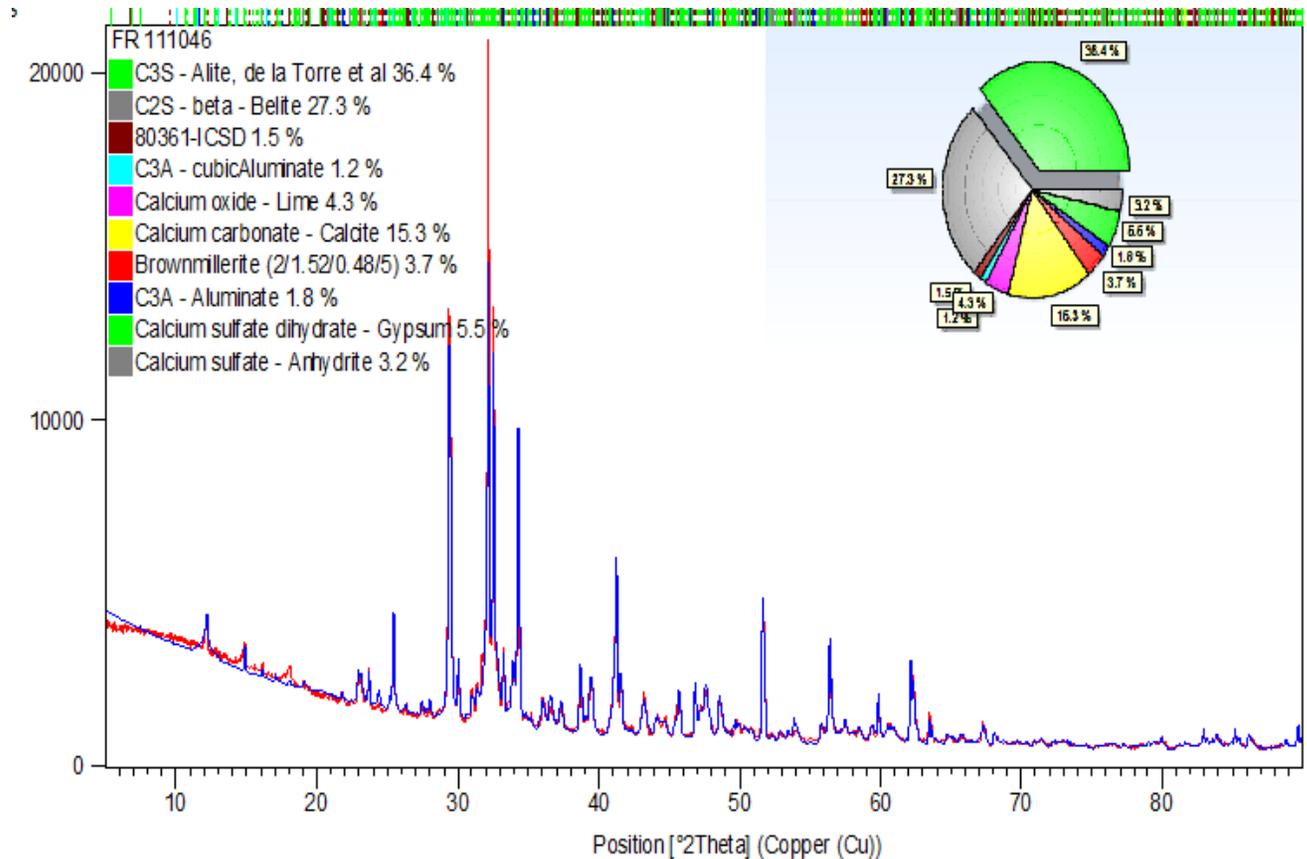


Figura 30. Análisis Rietveld para el cemento sulfoaluminoso (CSA).

Como parte de la caracterización se obtuvo el tamaño de partícula de ambos cementos expresados como el pasante en 45 micras (en porcentaje) y la superficie específica de los cementos, como se observa en la Tabla 13.

Tabla 13. Blaine y pasante en malla 325 (45m) de los cementos de estudio.

Especificaciones Físicas	Método de Prueba	Unidades	CPO 40
Blaine	NMX-C-056-ONNCCE-2006	cm ² /g	3912
Malla 325	NMX-C-049-ONNCCE-2006	%	96

4.2.2. Caracterización de la nanosílice.

Durante las pruebas preliminares, se caracterizaron varios aditivos comerciales para determinar el pH, porcentaje de sólidos y contenido de sílice. Posteriormente, se seleccionó uno de los aditivos basado en dichos resultados. La caracterización de este aditivo seleccionado se presenta en la Tabla 14.

Tabla 14. Caracterización de aditivo líquido de nanosílice

CARACTERÍSTICA	ESPECIFICACIÓN	RESULTADO
Forma	Líquido	Líquido
Color	Transparente lechoso	Transparente lechoso
Gravedad Específica	1.2	1.22
Viscosidad	>10 MPa	14 MPa
pH	>9	10.3
% Sólidos	---	32.5

El porcentaje de sólidos se determinó mediante la pérdida en peso del material a 110°C durante 2 horas (ver Figura 31).



Figura 31. Residuo de sílice en el aditivo líquido.

En la Figura 32, se presenta el difractograma obtenido de la NS seca. Como puede observarse, el patrón de difracción indica la presencia de una muestra con alto grado de amorficidad, indicado por el halo observado entre los ángulos 2θ de 20-30, característico de los silicatos con baja cristalinidad. No obstante, fue posible obtener e identificar las reflexiones típicas del óxido de sílice en su forma mineralógica de Tridimita.

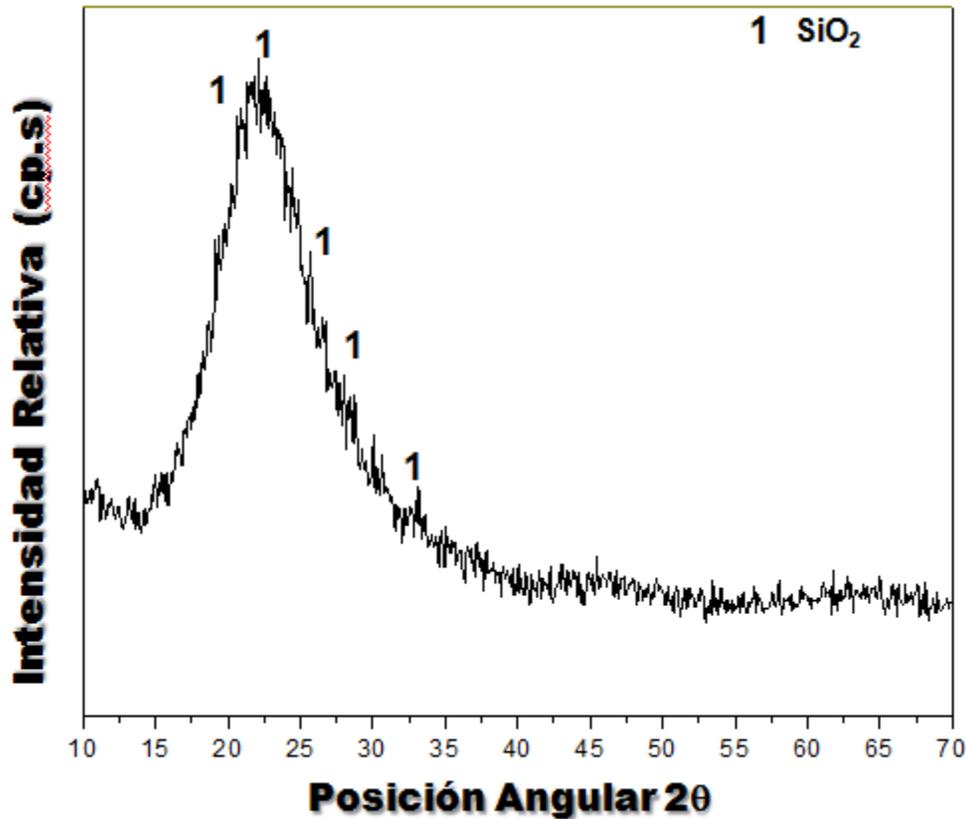


Figura 32. Patrón de difracción de rayos-X de las partículas sólidas contenidas en el aditivo de NS.

Si bien existen diferencias en los resultados reportados por diversos grupos de investigación sobre la influencia de la adición de nanopartículas de sílice, como lo indican Tobón, et. Al.⁸⁴, prácticamente todos coinciden en que es de suma importancia tanto la amorficidad de las nanopartículas de SiO₂, así como las condiciones en que dichas nanopartículas fueron obtenidas⁸⁴.

Ye Qing et al, utilizaron nanopartículas de SiO₂ amorfas y estudiaron la influencia de estos materiales comparándolos con el uso de sílica fume, encontrando que las nanopartículas aceleraron el proceso de hidratación y por consiguiente las resistencias a la compresión se vieron mejoradas⁸⁵.

Por otro lado, Quercia et al,⁸⁶ utilizaron dos tipos de nanopartículas de SiO₂ dosificándolas en un 3.7% en peso con relación al cemento, para determinar su influencia sobre las propiedades de un concreto autocompactable. En su estudio, utilizaron nanopartículas en polvo provenientes de un proceso de pirólisis y nanopartículas de sílice sintetizadas a partir de sol-gel y observaron que aún y cuando las nanopartículas tenían distribuciones granulométricas y tamaños de partícula similares, la nanosílice coloidal mostró un desempeño superior en resistencias a la compresión a edades iniciales en comparación a la nanosílice en polvo y esto se vió reflejado en las propiedades finales del concreto autocompactables. Adicionalmente, también confirmaron vía MEB la densificación y homogeneización de la estructura de concreto endurecido.

Flores sintetizó nanopartículas de SiO₂ mediante sol-gel encontrando que el medio en que fueron preparadas las nanopartículas influye en los tamaños y grado de dispersión de las mismas, de modo que, al realizar la síntesis en medios ácidos, se favorece la producción de nanopartículas de sílice de menor tamaño y con un mayor grado de aglomeración, mientras que, las nanopartículas sintetizadas en medio básico, presentan una mayor uniformidad en cuanto a su tamaño y obtuvo también una mejor dispersión⁸⁷. Por este motivo se midió el pH del aditivo de NS confirmando un pH básico (10.3), lo que favorecería la dispersión de las nanopartículas.

Como parte de la caracterización del aditivo, se determinó el tamaño de las partículas mediante microscopía electrónica de transmisión. Los resultados se presentan en la Figura 33. En las imágenes se puede observar que las nanopartículas de SiO₂ presentes en el aditivo, se encuentran en el rango de 20 a 100 nm.

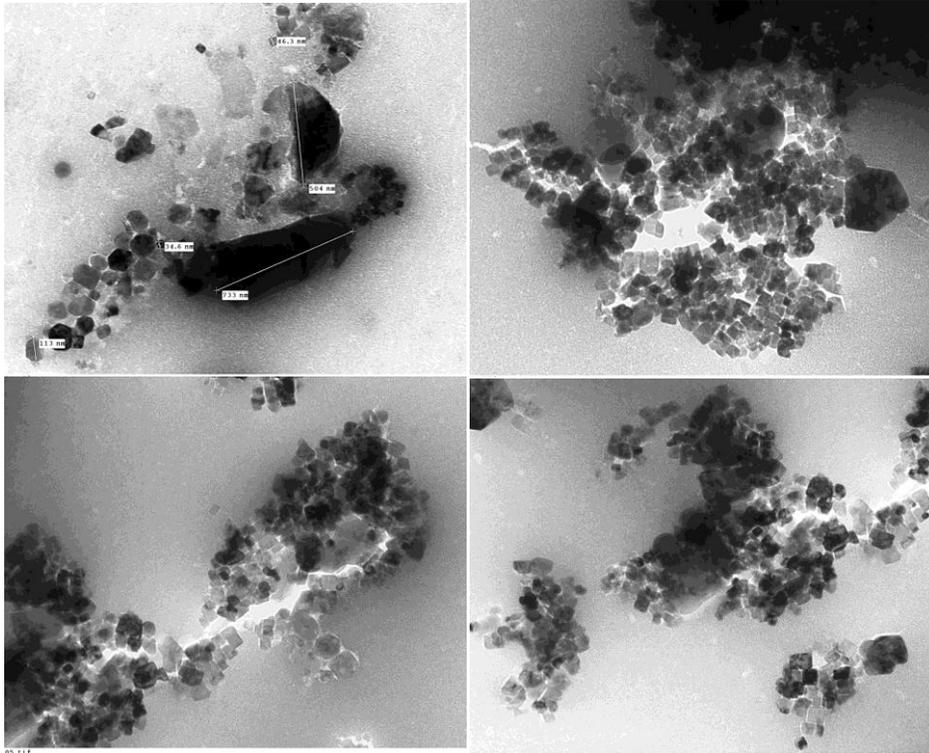


Figura 33. Micrografías de aditivo de NS.

La gráfica de distribución de tamaño promedio de partícula obtenida se presenta en la Figura 34, en donde se observó solamente una población de datos, por lo que se puede decir que el aditivo de NS tiene una buena dispersión, libre de aglomeraciones, con un tamaño promedio de 25 nm.

Esto resulta importante, ya que de acuerdo a varios investigadores, la mayoría coinciden en que el uso de los nanomateriales influye o modifica en mayor o menor grado las propiedades de los concretos elaborados con ellas. De este modo, Flores⁸⁷ y K. Sobolev³² señalan como factor de gran importancia sobre los resultados no solo la adición de las nanopartículas, sino también la distribución de las mismas al ser incorporadas a la matrices cementantes.

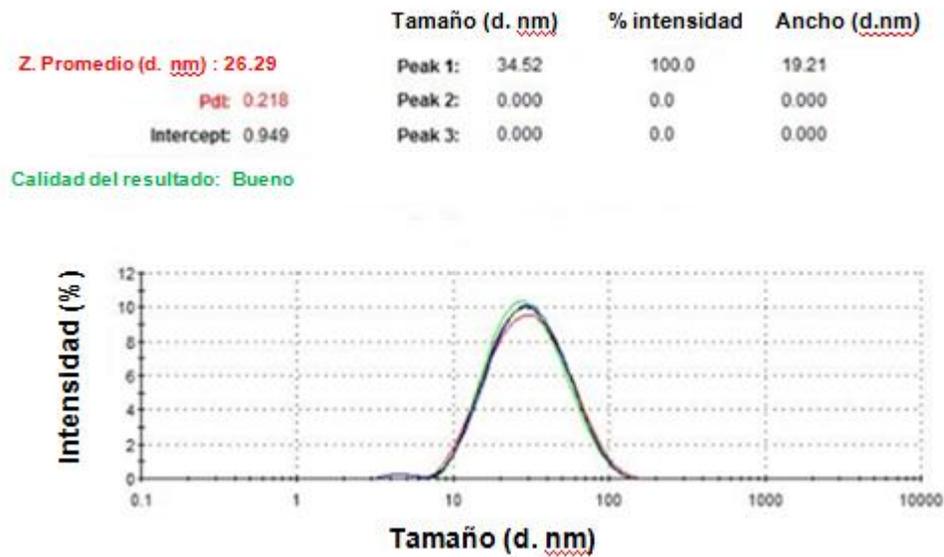


Figura 34. Distribución de tamaño de partícula para el aditivo de nanosílice comercial.

Debido a esto, una de las recomendaciones para la dispersión de las nanopartículas ha sido a través de la aplicación de un superplastificante como lo realizó I. Flores⁸⁷, e incluso, utilizar adicionalmente la ultrasonificación y mezclar a altas velocidades para asegurar la correcta dispersión de estos materiales, como lo reportaron Makar y Beaudoin⁴².

Maheswaran S. et al⁸⁸ señalan también este efecto y cita al mismo Sobolev al comentar que las nanopartículas de sílice actúan como fillers en los espacios vacíos de la matriz cementante. También indica que cuando la nanosílice se ha dispersado correctamente, ésta actúa como sitios de nucleación o de cristalización de los productos hidratados, acelerando la velocidad de hidratación y contribuyendo a la formación de cristales de menor tamaño de hidróxido de calcio y generando una mayor cantidad de gel C-S-H.

Elfeky, et. al.⁸⁹, señalan también la importancia de la dispersión e inclusive, el modo de adicionar los nanomateriales a las matrices cementantes ya que ambos factores

influyen de manera directa sobre las resistencias a la compresión y la trabajabilidad de los concretos obtenidos con estos materiales. Incluso se atribuye como una posible explicación a la inconsistencia de resultados reportados por los diferentes investigadores, tanto al proceso de adicionar las nanopartículas de SiO_2 , como a la dispersión o el método de dispersión utilizado. También señalan que al agregar las nanopartículas directamente a la masa de cemento/concreto, las nanopartículas se aglomeran perdiendo así gran parte de su área superficial. Se concluyó indicando que la sonicación probó ser el mejor método para prevenir la aglomeración de las nanopartículas y su uso mejoró la resistencia a la compresión del concreto en un 23% al utilizar el 1% de adición de nanopartículas.

La importancia del proceso de dispersión o de asegurar la dispersión correcta de las nanopartículas en la matriz cementante es de tal relevancia, que podría explicar el hecho de que algunos autores tengan resultados similares al utilizar dosificaciones de nanopartículas desde 1 hasta el 10%.

Los resultados obtenidos en la caracterización del aditivo de NS utilizado en el presente estudio, confirman que la elección fue correcta en cuanto al tamaño y la dispersión de las partículas.

En la Figura 35, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) de la NS. El espectro mostró las bandas características reportadas para el SiO_2 ^{90,91} en el rango de longitudes de onda de 800 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} .

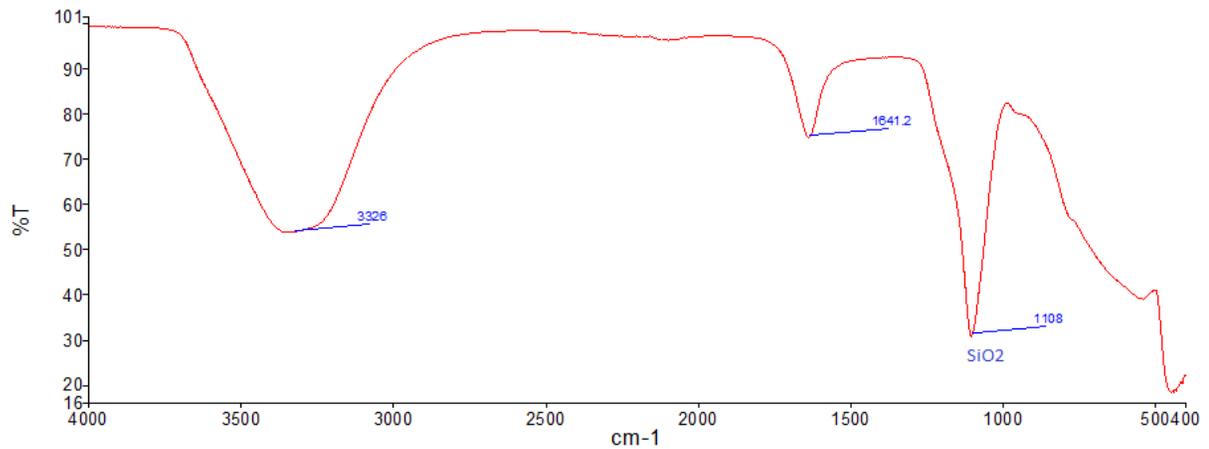


Figura 35. Espectro de infrarrojo de la NS analizada.

El resultado de la caracterización por espectroscopía de infrarrojo, coincide con lo reportado por L. P. Singh et al, en su trabajo para la fabricación de nano partículas de sílice y su papel benéfico sobre los materiales cementantes⁹². Ellos sintetizaron nano partículas de SiO_2 modificando la composición de la mezcla de reacción de modo que para controlar el tamaño y la forma de las nano-partículas de SiO_2 , utilizaron aditivos como electrolitos, surfactantes, ácidos grasos, etc.

Las dos bandas más fuertes del espectro de absorción a 1100 y 480 cm^{-1} inician con la extensión y las vibraciones de los enlaces Si-O-Si. La banda de absorción a 800 cm^{-1} es originada por la vibración de los tetraedros de SiO_4 . Las bandas de absorción a 3450 y 1630 cm^{-1} , se originan por la vibración de los enlaces OH del agua molecular absorbida.

4.3 ETAPA II: DETERMINACIÓN DE CONDICIONES ÓPTIMAS DE PRUEBA

El objetivo de las pruebas de esta primera etapa fue definir las condiciones generales requeridas en la investigación considerando lo siguiente:

- Modo de dosificación de la NS, con la finalidad de definir si las nanopartículas serían dosificadas sobre la matriz cementante, o bien, adicionadas al agua de mezclado
- Cantidad adecuada de superplastificante a utilizar para asegurar la dispersión de la NS.
- Dosificación óptima de la NS.
- Proceso de mezclado, esto es importante señalarlo ya que a pesar de que originalmente se empleó el proceso establecido en la norma NMX-C-061-ONNCCE-2010⁶⁶, fue necesario modificarlo en la parte inicial, para obtener una correcta dispersión de la NS.

En la Tabla 15, se presenta un resumen de los resultados obtenidos de estas pruebas exploratorias.

Es importante mencionar que en gran parte de la literatura consultada se detallan resultados obtenidos en pastas, y es poca la investigación sobre el uso de NS en morteros. Sin embargo, en los estudios que se han realizado en morteros^{39,87,114}, se indica que es necesario modificar el proceso de mezclado con la finalidad de asegurar la dispersión de las nanopartículas en las matrices cementantes.

En algunas investigaciones^{40,48,87}, la adición de nanopartículas se realizó al agua de mezclado utilizada en los diseños de concreto, lo que, favorecería la dispersión de las nanopartículas. En la presente investigación, se realizaron las pruebas de desempeño en morteros y se utilizó, en la medida de lo posible, la metodología de mezclado señalada en la norma NMX-C-085-ONNCCE-2010⁶², esto teniendo en cuenta las posibles aplicaciones industriales inmediatas de la presente investigación.

Tabla 15. Resumen de las pruebas de exploración

Serie	Características	Resultado
1	Aditivo dosificado en el cemento. Una vez agregado, el cemento fue tamizado para homogeneizar el aditivo. Se utilizó la relación de agua/cemento constante, en 0.485% (cabe mencionar que no se realizó ajuste del agua que incluía la dosificación del aditivo).	El uso del aditivo No está favoreciendo el desarrollo de resistencias La trabajabilidad se vio mejorada sustancialmente, se puede observar en los valores de fluidez. La resistencia a la compresión es inversamente proporcional al contenido de aditivo dosificado El 1.0% es el óptimo en cuanto a nivel de resistencia.
2	Aditivo dosificado en el cemento. Una vez agregado, el cemento fue tamizado para promover la homogeneización. Se utilizó la relación de agua/cemento REAL, recalculada, considerando el porcentaje de sólidos y líquido que trae el aditivo. Con este ajuste, se consiguió obtener una FLUIDEZ similar en todas las muestras.	La trabajabilidad se mantuvo en los 3 cementos (similar dato de Fluidez) La muestra con el 1.5% presenta los mejores resultados, alcanzando desarrollos al menos equivalentes a la referencia. Al incrementar la dosificación de aditivo de NS, la resistencia se ve afectada negativamente.
3	Esta tercer serie de pruebas, se realizó con el aditivo dosificado en el AGUA DE MEZCLADO, posteriormente se dosificó el cemento y la arena. Se buscó igualar la Fluidez. La mezcla de cemento se observó "SECA" al contrario de lo que sucedió cuando el aditivo se adicionó al cemento.	La trabajabilidad disminuye cuando se dosifica el aditivo en el agua de mezclado. Las resistencias a partir de 3d, son equivalentes a la referencia Las resistencias a 28D, son ligeramente superiores a la referencia, aunque el beneficio continúa siendo marginal Los mejores resultados se obtienen con el 1.0% -1.5% de dosificación.
4	Se utilizó la nanosilice + Policarboxilato en 2 dosificaciones y además se probó la nanosilice sólida. El policarboxilato se utilizó en el agua de mezclado.	La trabajabilidad se ve incrementada con los aditivos, de hecho fue necesario reducir el agua de mezclado sobre todo en la M3. A 24 hr, los máximos resultados son 8% superiores a la referencia. A 3d, se observan mejoras de hasta el 14%, con 1% de Policarboxilato SV y 1% Cerninder A 7D sólo la Muestra con 1% de Policarboxilato supera a la referencia A 28D todas las muestras quedan por debajo de la referencia.
5	Se utilizó la nanosilice y Policarboxilato en 2 dosificaciones. El proceso de mezclado fue de agregar agua, adicionar el Policarboxilato y mezclar por 60s, posteriormente agregar el aditivo con las nanosilices y mezclar por 60 s, posteriormente agregar cemento lentamente y al final, la arena lentamente.	El exceso de aditivo no se reflejó en una disminución de agua, ya que aunque la mezcla se ve fluida, al momento de elaborar la fluidez, no "fluye" A 24 hr, sólo la mezcla con 5% de Nanosilice y con 0.5% de Superplastificante, dieron resultados similares a los de la referencia.
6	Se realizaron las pruebas utilizando la silica fume para fines de comparar resultados. Se utilizó el policarboxilato en porcentajes de 0.5% y 1%, aunado a las pruebas con 5 y 10% de silica Fume. Las mezclas aparentan estar muy fluidas, se presentan trabajables, el uso de la silica Fume imparte un color negro al mortero, presentando "burbujas" en las orillas del mortero utilizado para medir la fluidez.	El uso del policarboxilato incrementa en 17% la Ra 24 horas, estos resultados se mantienen en la mezcla con 5% de Silica Fume Las mezclas con 10% de Silica Fume, se mantienen un 7% abajo de la resistencia obtenida por la referencia.
7	Se realizaron las pruebas utilizando la silica Fume Se utilizó el policarboxilato CEMEX 802, en porcentajes de 0.3% en peso. Los morteros se comportaron fluidos, aunque al momento de determinar la fluidez, no fluía.	El uso del CEMEX 825 incrementa en 7% la resistencia a la compresión a edades de 3 y 7 D. Este aditivo también permitió disminuir la cantidad de agua adicionada al mortero. La mezcla con 0.5% de nanosilice pesta presentando los mejores resultados, a 24 y 3D.

Como se puede observar en la Tabla 15, se realizaron 7 series de pruebas en las cuales se consideraron los siguientes factores: cantidad de NS, dosificación de los materiales, proceso de mezclado, y cada una de estas series fue arrojando información nueva de cara a los resultados finales:

Serie 1. Se dosificó el aditivo sobre el cemento. La relación agua/cemento se mantuvo constante en 0.485, sin realizar ajuste por el agua contenida en el aditivo.

Resultado: no se obtuvo mejoría en las resistencias a la compresión; a medida que se incrementó el porcentaje de adición de nanopartículas (0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2% y 3%) la resistencia disminuyó, alcanzando con 3.0% de NS una resistencia a la

compresión de 40 MPa a 28 días, es decir, 90% de la resistencia obtenida por el cemento referencia para la misma edad. Sin embargo, se observó una mejora sustancial en la fluidez, ya que ésta se incrementó de manera directamente proporcional a la dosificación de nanopartículas, lo que puede ser explicado por el exceso de agua utilizado. La trabajabilidad se vio mejorada.

Muestra	% NS	r a/c	Fluidez (%)	R24 H N/mm ²	R3D N/mm ²	R7D N/mm ²	R28D N/mm ²
CPO 40	0.00	0.485	107	22.70	32.40	36.80	44.70
CPO 40	0.50	0.485	116	20.20	31.70	36.00	42.40
CPO 40	1.00	0.485	119	19.60	30.00	35.80	43.30
CPO 40	1.50	0.485	122	18.00	31.00	36.10	41.90
CPO 40	2.00	0.485	123	16.30	28.90	34.60	42.70
CPO 40	3.00	0.485	129	13.50	26.80	31.60	40.10

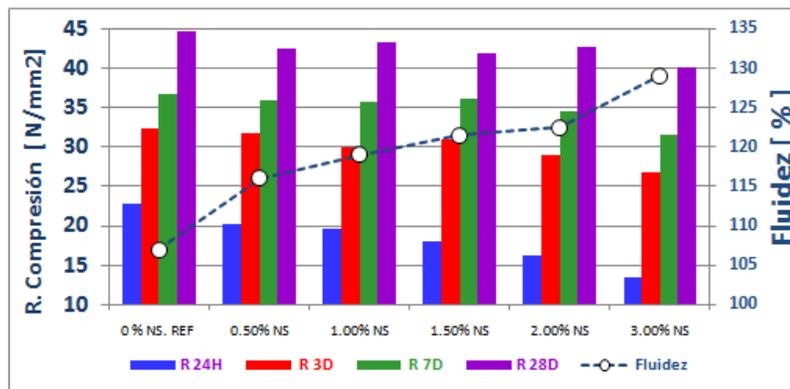


Figura 36. Resultados de resistencias a la compresión de la serie 1.

Serie 2. Se dosificó el aditivo sobre el cemento. La relación agua/cemento se mantuvo constante en 0.485 considerando el agua aportada por el aditivo. La fluidez se mantuvo igual en todas las muestras⁹³.

Resultado: a diferencia de las primeras pruebas, no se observó una disminución importante en las resistencias a la compresión a medida que se incrementó el porcentaje de adición; es decir, las resistencias se mantuvieron en niveles similares a los del cemento referencia. Los mejores resultados se obtuvieron con la dosificación de 1.5% de NS.

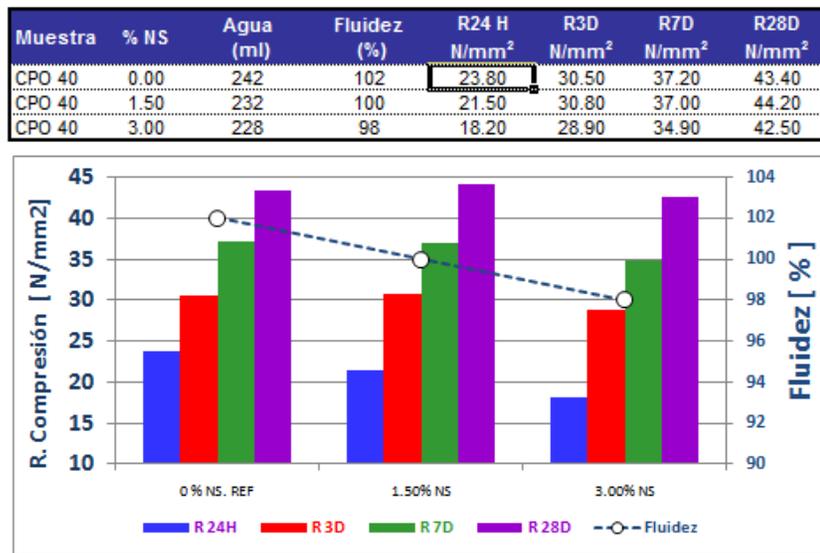


Figura 37. Resultados de resistencias a la compresión de la serie 2.

Serie 3. Se modificó el medio de adición del aditivo; para estas pruebas el aditivo se dosificó en el agua de mezclado con la finalidad de mejorar la dispersión en el mortero de cemento. Se buscó mantener constante la fluidez de todas las mezclas.

Resultado: Las mezclas se observaron “secas”, se presenta un comportamiento muy distinto al observado al agregar el aditivo al cemento. Las dosificaciones estudiadas fueron de 0%, 1.0%, 1.5% y 3.0% de NS. Los resultados de resistencias indicaron que a partir de 3 días de curado, todas las resistencias se pueden considerar equivalentes, alcanzando valores de 30 a 32 MPa. A 28 días, las mezclas con las nanopartículas desarrollaron una resistencia a la compresión 3% mayor al cemento de referencia, por lo que se pueden considerar equivalentes (43.8 MPa).

Muestra	% NS	Agua (ml)	Fluidez (%)	R24 H N/mm ²	R3D N/mm ²	R7D N/mm ²	R28D N/mm ²
CPO 40	0.00	242	105	23.60	30.90	37.40	42.60
CPO 40 + 1.0	1.00	252	105	21.80	28.40	36.40	43.80
CPO 40 + 1.5	1.50	252	102	22.80	32.30	37.00	43.80
CPO 40 + 3.0	3.00	252	105	21.90	30.30	36.20	42.50

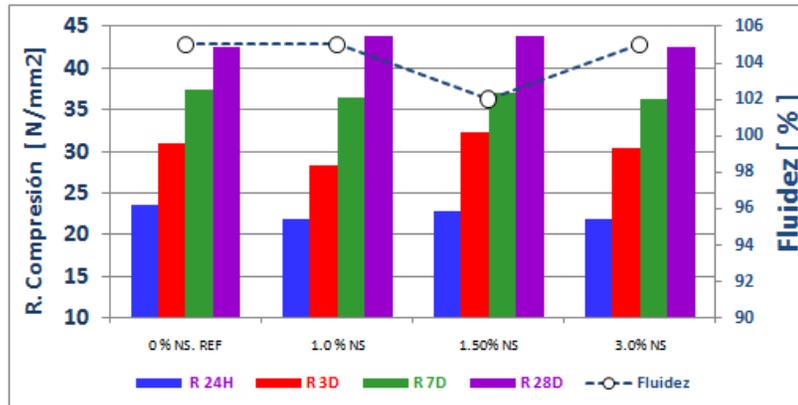


Figura 38. Resultados de Resistencias, serie 3 de resultados.

Serie 4.- Con la finalidad de mejorar la dispersión de las nanopartículas y de acuerdo a la bibliografía consultada^{23,32,87} se utilizó como aditivo SP en dosificaciones de 0.5% y 1.0%. El SP fue dosificado en el agua de mezclado. Adicionalmente, se probó una NS sólida para ver si su uso mejoraba los resultados obtenidos hasta el momento.

Resultado: Con el uso del SP, la trabajabilidad se vio mejorada. Fue necesario disminuir la demanda de agua para mantener la fluidez constante, sobre todo en la mezcla que utilizó 1% de NS y 0.5% de SP. En esta serie de pruebas, se obtuvo una mejoría de 8% en la resistencia a 24 horas para las mezclas con SP. A 3 días, se obtuvo un incremento en la resistencia a la compresión de 14% para el sistema con 1.0% de NS y 1.0% de SP, llegando a 33 MPa contra los 29 MPa de la referencia para la misma edad. Sin embargo, a 28 días, todas las mezclas con SP quedaron ligeramente por debajo de los valores alcanzados por la referencia, en alrededor de 5 a 9%.

Muestra	% NS	NanoSilica Sólida	SP	Agua (ml)	Fluidez (%)	R24 H N/mm ²	R3D N/mm ²	R7D N/mm ²	R28D N/mm ²
CPO 40	0.00	-----	-----	243	108	21.70	29.30	36.00	42.90
CPO 40 + 5% NS	5.00	-----	-----	252	109	16.00	25.00	29.70	35.00
CPO 40 +1% NS + 0.5 SP	1.00	-----	0.50	215	105	23.40	30.50	34.20	38.90
CPO 40 +1% NS +1.0 SP	1.00	-----	1.00	205	108	23.30	33.30	39.40	39.10
CPO 40 + 1% Solid Nano-Silice	-----	1.00	-----	247	106	20.20	29.23	34.60	40.60

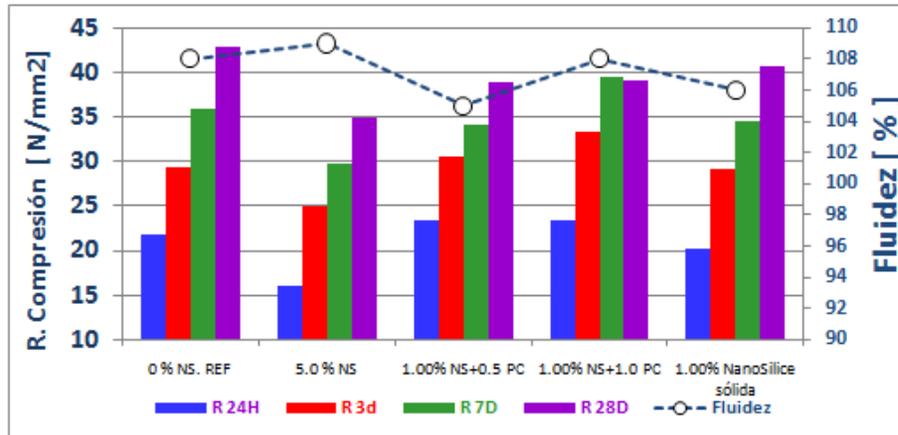


Figura 39. Resultados de resistencias, 4ta. Serie de pruebas.

Serie 5.- Se modificó ligeramente el proceso de adición de las nanopartículas y el SP: se agregó agua, se adicionó el SP y estos materiales se mezclaron por 60 segundos; se adicionó posteriormente la NS y se mezcló también durante un minuto; posteriormente, se agregó el cemento lentamente y finalmente se adicionó la arena. Se continuó después con el proceso normal de mezclado descrito en la NMX-C-085-ONNCCE-2010⁶².

Resultado: Para estas pruebas, se incrementó drásticamente la adición de nanopartículas para verificar si se tenía algún efecto sobre las resistencias a la compresión. Para esta serie de pruebas, se dosificó un 5% y 10% de nanopartículas con 0.5% y 1% de SP. El resultado indicó que aún cuando la mezcla mostraba trabajabilidad, al momento de realizar la medición de la fluidez, la mezcla quedaba consolidada, de modo que fue necesario incrementar la relación agua cemento. Las resistencias disminuyeron a todas las edades, alcanzando desarrollos del 79% al 88% a edad de 28 días.

CEMENTO	% Adicion Cembinder W36	SP (%)	Agua (ml)	FLUDEZ (%)	R24 H N/mm ²	R3D N/mm ²	R7D N/mm ²	R28D N/mm ²
CPO 40 Sol 9748	0.00	0.00	243	106	23.00	32.50	37.90	45.10
CPO 40 + 5% CW36 + 0.5% SikaVisc	5.00	0.50	243	107	20.10	29.20	32.70	39.50
CPO 40 + 5% CW36 + 1.0% SikaVisc	5.00	1.00	213	108	23.60	32.20	33.00	37.50
CPO 40 + 10% CW36 + 0.5% SikaVis	10.00	0.50	243	108	19.90	30.60	34.20	37.30
CPO 40 + 10% CW36 + 1.0% SikaVis	10.00	1.00	247	105	19.80	30.00	33.50	35.50

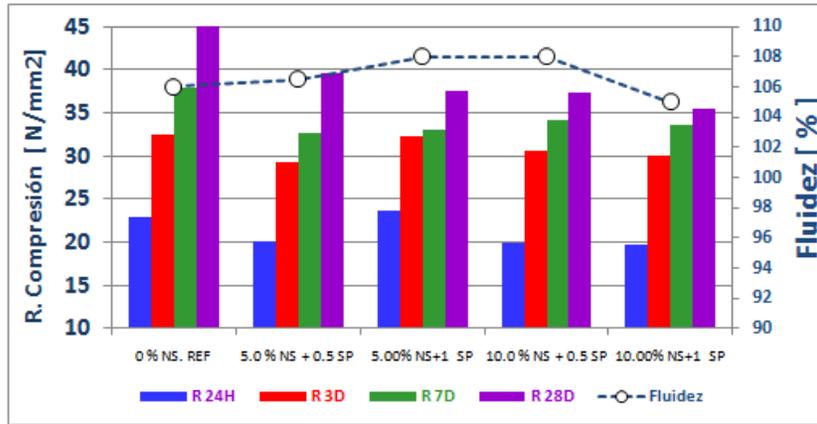


Figura 40. Resultados de Resistencia a la compresión, resultados serie 5.

Serie 6.- Se continuó con el uso de polycarboxilato y se utilizó humo de sílice a manera de comparar los resultados obtenidos con las nanopartículas. El humo de sílice se dosificó en porcentajes de 5 y 10%.

Resultado: La trabajabilidad de las mezclas se ve mejorada nuevamente. Se ensayó el efecto del SP por sí solo y se observó que incrementó hasta un 17% la resistencia a la compresión a las 24 h, alcanzando valores de 25 MPa comparado con la referencia, que alcanzó 21.8 MPa a la misma edad. A 28 días, la muestra con SP desarrolla un 11% más que el cemento de referencia (51.7 MPa vs 46.1 de la referencia). En la mezcla con humo de sílice, los resultados con el 5% de adición indicaron una mejoría en la resistencia similar a la que presentó el uso del polycarboxilato, es decir, un incremento de 17% a 24 horas. Para el resto de las edades, la combinación de humo de sílice y polycarboxilato adicionado en 0.5%, se mantuvo por arriba de la referencia en porcentajes de 10%, 16% y 21 % a edades de 3, 7 y 28 días, respectivamente.

La combinación de humo de sílice dosificada en porcentajes de 10% y con 1% de SP, presenta valores de resistencia a la compresión superiores a la referencia en 2%, 6% y 20% a edades de 3, 7 y 28 días. Los mejores resultados de esta serie de experimentos se obtuvieron con la combinación de 5% de humo de sílice con 0.5 % de SP.

Muestra	Silica Fume	SP	Agua (ml)	FLUDEZ (%)	R24 H N/mm ²	R3D N/mm ²	R7D N/mm ²	R28D N/mm ²
Cpo 40	0.00	0.00	242	108	21.80	32.10	38.20	46.10
CPO 40 + 0.5% SP	0.00	0.50	220	112	25.40	37.10	42.30	51.70
CPO 40 + 5% Silica Fume + 0.5% SP	5.00	0.50	213	108	25.50	35.00	44.20	55.60
CPO 40 + 10% Silica Fume + 0.5% SP	10.00	0.50	223	109	20.30	33.90	45.60	44.70
CPO 40 + 5% Silica Fume + 1.0% SP	5.00	1.00	212	115	18.90	32.50	35.20	49.10
CPO 40 + 10% Silica Fume + 1.0% SP	10.00	1.00	202	106	20.20	32.70	40.40	55.30

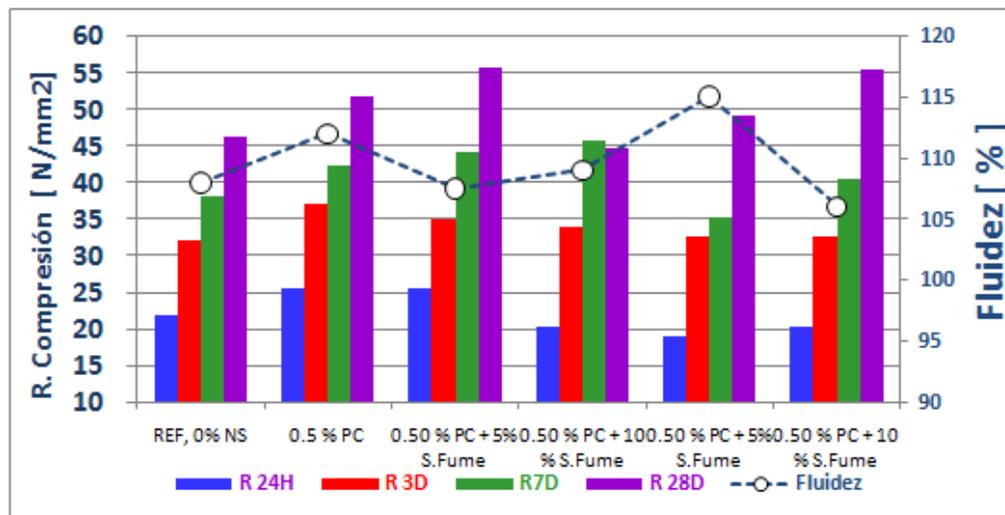


Figura 41. Resultados de resistencias a la compresión, serie de pruebas 6.

Serie 7.- Se continuo con el uso de la silica fume y se utilizó nuevamente el aditivo de nanosílice. Se utilizó un SP distinto, un aditivo desarrollado por CEMEX denominado CEMEX 802 y se dosificó en porcentaje de 0.3%.

Resultado: El comportamiento fue similar en cuanto al comportamiento de la mezcla en húmedo, las mezclas se observan fluidas. El aditivo CEMEX 802, presenta un incremento en la resistencia a la compresión de 7% a todas las edades por arriba de las resistencias de la referencia. Los mejores resultados de esta serie de pruebas se obtuvieron con el uso del SP y la dosificación de 0.5% de nanosílice, presentando

desarrollos de 6% y de 4% a edades de 3 y 7 días, sin embargo, a 28 días, la resistencia obtenida fue similar a la de la referencia.

CEMENTO	S. Fume	CM 825	Agua (ml)	FLUDEZ (%)	R24 H N/mm ²	R3D N/mm ²	R7D N/mm ²	R28D N/mm ²
CPO 40	0.00	0.00	242	112	23.70	33.40	40.10	45.90
CPO 40 + 0.3% CMEX 825	0.00	0.30	230	110	25.40	35.80	42.60	49.70
CPO 40 + 0.3% CMEX 825 + 10% S. Fume	10.00	0.30	255	110	18.60	30.10	42.20	48.70
CPO 40 + 0.3% CMEX 825 + 0.5% NS Solida	0.00	0.30	235	109	23.80	35.30	41.90	46.10
CPO 40 + 0.3% CMEX 825 + 1.0% NS Solida	0.00	0.30	243	110	23.90	34.20	38.10	45.80

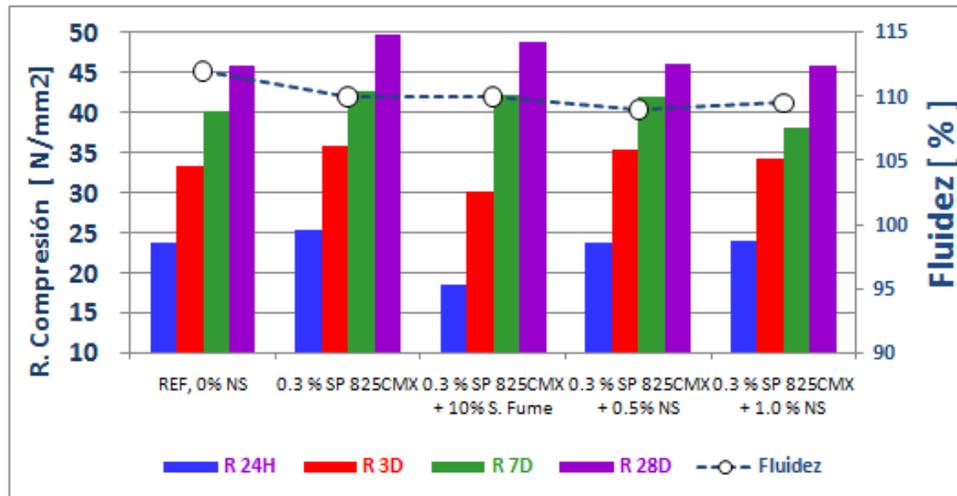


Figura 42. Resultados de resistencias a la compresión, seria de pruebas 7.

Como resultado de estas pruebas preliminares, se concluyó que:

- Las concentraciones de nanopartículas a utilizar fueron de 0%, 0.3%, 1% y 5%. Cabe mencionar que aún cuando para este tipo de materiales, utilizar dosificaciones por arriba de 1.0% resultarían por el momento poco atractivos debido al costo de estos materiales, en la presente investigación se utilizaron dichos niveles para determinar su influencia en las propiedades del cemento.
- El proceso de mezclado el cual fue básicamente el indicado en la Norma NMX-C-085, con una ligera modificación.
- Fue necesario emplear SP para asegurar la dispersión de las nanopartículas.

4.4. ETAPA III: CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS CEMENTOS.

Una vez determinadas la dosis óptima de nanopartículas para cada una de las matrices cementantes, se llevaron a cabo las mezclas finales de cemento para su posterior análisis. En la Tabla 16, se presentan los sistemas elaborados y sus dosificaciones.

Tabla 16. Mezclas de cementos con Nanopartículas.

No. Mezcla	Tipo de Cemento	NS [%]	SP [%]
M1	CPO 40	0.00	0.00
M2	C.S.A	0.00	0.00
M3	CPO 40	0.00	0.50
M4	C.S.A	0.00	0.50
M5	CPO 40	0.30	0.50
M6	CPO 40	1.00	0.50
M7	CPO 40	5.00	0.50
M8	C.S.A	0.30	0.50
M9	C.S.A	1.00	0.50
M10	C.S.A	5.00	0.50

Nota: CPO 40, cemento Portland, CSA cemento sulfoaluminoso, NS.- aditivo de nanosílice, SP, superplastificante base policarboxilato.

Como se puede observar en la Tabla 16, los porcentajes elegidos de nanopartículas fueron de 0.3%, 1.0% y 5.0%. De igual modo, el superplastificante seleccionado, base policarboxilato, se dosificó en un porcentaje de 0.50%.

4.4.1 Pruebas en estado fresco

4.4.1.1 Calorimetría isotérmica

Las pruebas de calorimetría isotérmica se realizaron a las pastas elaboradas con el cemento CPO y con el cemento CSA, En la Tabla 18 se presentan las mezclas preparadas para la realización de la prueba de calorimetría isotérmica. A los cementos se les adicionó el SP en dosis de 0.50% y las nanopartículas en dosis de 1.0% y 5.0%, con la finalidad de evaluar el efecto sobre el calor generado durante las reacciones de hidratación. Las pastas se realizaron con una relación a/c de 0.40% y 0.50%(ver Tabla 17). En la Figura 43 se presentan los resultados obtenidos de la calorimetría para los cementos sin adiciones, con ambas relaciones a/c.

Tabla 17. Muestras preparadas para las pruebas de calorimetría isotérmica por barrido, cementos con nanopartículas y superplastificante.

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6	Muestra 7	Muestra 8
Cemento	CPO 40	CPO 40	CSA	CSA	CPO 40	CPO 40	CSA	CSA
PC	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
NS	----	----	----	----	1.0%	5.0%	1.0%	5.0%
Rel a/c	0.40	0.40	0.40	0.40	0.50	0.40	0.50	0.40

En las gráficas se observa que el periodo de inducción terminó alrededor de las 2.0 horas para el cemento CPO mientras que para el cemento CSA, termino antes de las 2.0 horas, es en este periodo cuando inicia el periodo de fraguado, cuando la capa de CSH se rompe y el proceso de hidratación continua. En los resultados obtenidos se observó además que a relaciones menores de agua cemento, aceleran la reacción de hidratación ligeramente y este efecto es más pronunciado para el cemento CPO 40 que para el cemento CSA.

Por otro lado, se observa que comparando los perfiles de calor de ambos cementos, con la misma relación a/c, el cemento CSA presenta una curva de evolución de calor muy diferente a la presentada por el cemento CPO 40, presentando el pico principal debido a la reacción exotérmica del C_3S a las 6.5 h para el cemento CPO y de 4.5 h

para el cemento CSA adicionalmente el pico exotérmico del cemento CSA alcanzó un flujo de calor máximo de 0.07 W/g contra el 0.06 W/g del CPO 40. Esto indica que la reacción de hidratación del cemento CSA sucede con mayor rapidez y que la resistencia inicial debería ser mayor en el cemento CSA, sin embargo, los resultados obtenidos de resistencia a la compresión a relación a/c constante mostraron una mayor resistencia a 24 horas para el cemento CPO alcanzando 18.0 MPa vs 13.1 MPa alcanzados por el cemento CSA. Esto puede explicarse por el efecto de dilución del cemento CSA, que de acuerdo a los resultados de la composición química, contiene un mayor contenido de adición, en comparación con el cemento CPO. Los resultados también sugieren un tiempo de fraguado menor del CSA con respecto al obtenido con el cemento CPO 40.

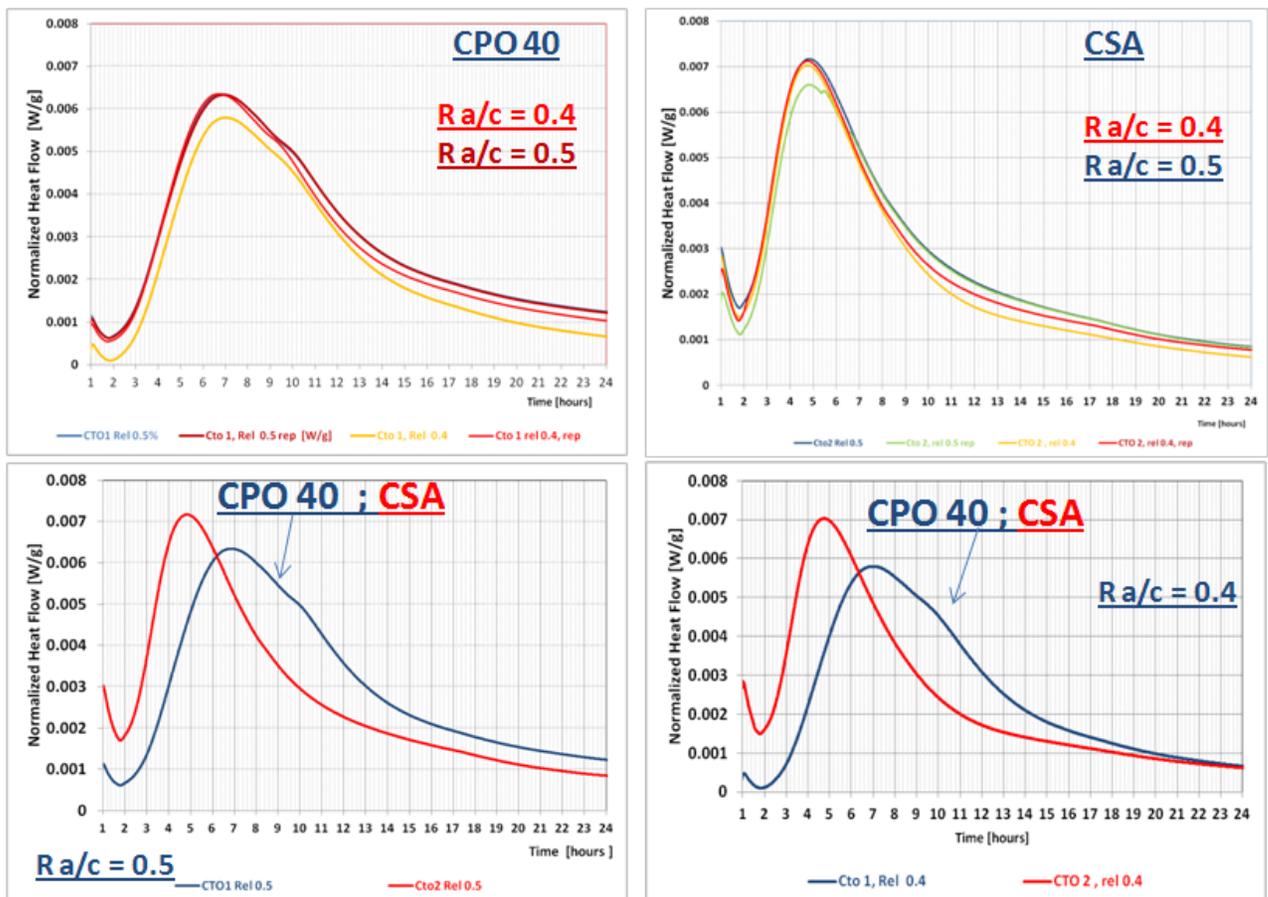


Figura 43. Calorimetrías de los cementos puros a diferentes relaciones a/c (agua/cemento)

Una vez obtenidas las curvas calorimétricas de los cementos referencia sin la incorporación de aditivos y a las dos relaciones a/c, se determinó el calor desprendido por las mezclas de cemento con la incorporación de las nanopartículas, cuyos resultados se presentan en la Figura 44.

Como se puede observar en la Figura 44, el efecto que se presentó en ambos cementos al dosificar el 0.5% de SP, fue un desplazamiento de la curva de desprendimiento de calor, indicando un alargamiento del periodo durmiente, provocando que la curva se hiciera más pronunciada y con una menor cresta registrando el nivel máximo de desprendimiento de calor a las 15 h para el cemento CPO 40 con 0.5% de SP comparado con las 7 h que le toma al cemento CPO 40 sin SP alcanzar su punto más alto, es decir, la adición del 0.5% SP implica que tomará el doble de tiempo en iniciar con el desarrollo de resistencia. Un comportamiento similar es el mostrado para el cemento CSA; en donde el efecto del superplastificante pareciera ser incluso un poco mayor, ya que el cemento sin SP registra su máximo desprendimiento de calor a las 4.7 h, mientras que con la adición del 0.5% SP, el punto de máximo desprendimiento de calor se registra a las 13 h, es decir, casi 3 veces más lento que el cemento de referencia.

Estos resultados confirman lo observado por F. Puertas y T. Vázquez en el estudio que realizaron sobre el efecto que presentan los aditivos superplastificantes sobre la hidratación inicial del cemento^{94,95}. En dicho estudio evaluaron el comportamiento de 3 aditivos superplastificantes sobre la velocidad de hidratación de pastas de cemento, encontrando que independientemente de la naturaleza del aditivo superplastificante adicionado, todos ellos retrasaban las reacciones de hidratación de los silicatos de calcio, específicamente de la alita (C_3S) y que esto se reflejaba a su vez, en una extensión de los tiempos de fraguado. Cuando trabajaron con la adición SP base policarboxilato llegaron a la conclusión que la reacciones de hidratación se van retrasando a medida que se incrementaba su concentración. Esto se pudo observar también reflejado en los tiempos de fraguado, donde se alargaron tanto el tiempo de fraguado inicial, como el tiempo de fraguado final.

Este efecto de retraso en la velocidad de hidratación de los silicatos y específicamente de la fase C_3S , puede ser explicado debido a un fenómeno de adsorción del polímero en los granos de cemento, formando de este modo una barrera o capa alrededor de dichos granos, impidiendo el paso de las moléculas de agua a las partículas de cemento, además de la formación de complejos entre los iones Ca^{+2} formados en la hidratación inicial y los aniones de los polímeros que afectan a la nucleación y precipitación del $Ca(OH)_2$ ⁹⁵.

Sin embargo, las resistencias a la compresión de las morteros adicionados con SP indicaron que a 24 h, la resistencia del cemento CPO adicionado con SP es mayor a la obtenida del cemento de referencia, pasando de 18 MPa para el cemento CPO y de 23.5 MPa para el mismo cemento adicionado con 0.5% de SP.

Estos resultados sugerirían una extensión importante del tiempo de fraguado inicial, sin embargo, este resultado no necesariamente implicaría alguna relación con las resistencias a la compresión esperadas por estas mezclas de cemento debido a que el proceso de fraguado y el proceso de desarrollo de resistencias son independientes uno del otro. Es importante mencionar que para el cemento CSA el efecto fue diferente, y la adición de SP disminuyó la resistencia a 24 horas, pasando de 13.1 a 8.2 MPa.

Por otro lado, se observa también en la Figura 44, que al adicionar las nanopartículas a una misma relación a/c, las curvas de evolución de calor se desplazan hacia menores tiempos, lo que sugeriría que los procesos de fraguado y de evolución de las reacciones de hidratación se ven acelerados por la adición de las nanopartículas de sílice. Esta tendencia se observó para ambos tipos de cemento.

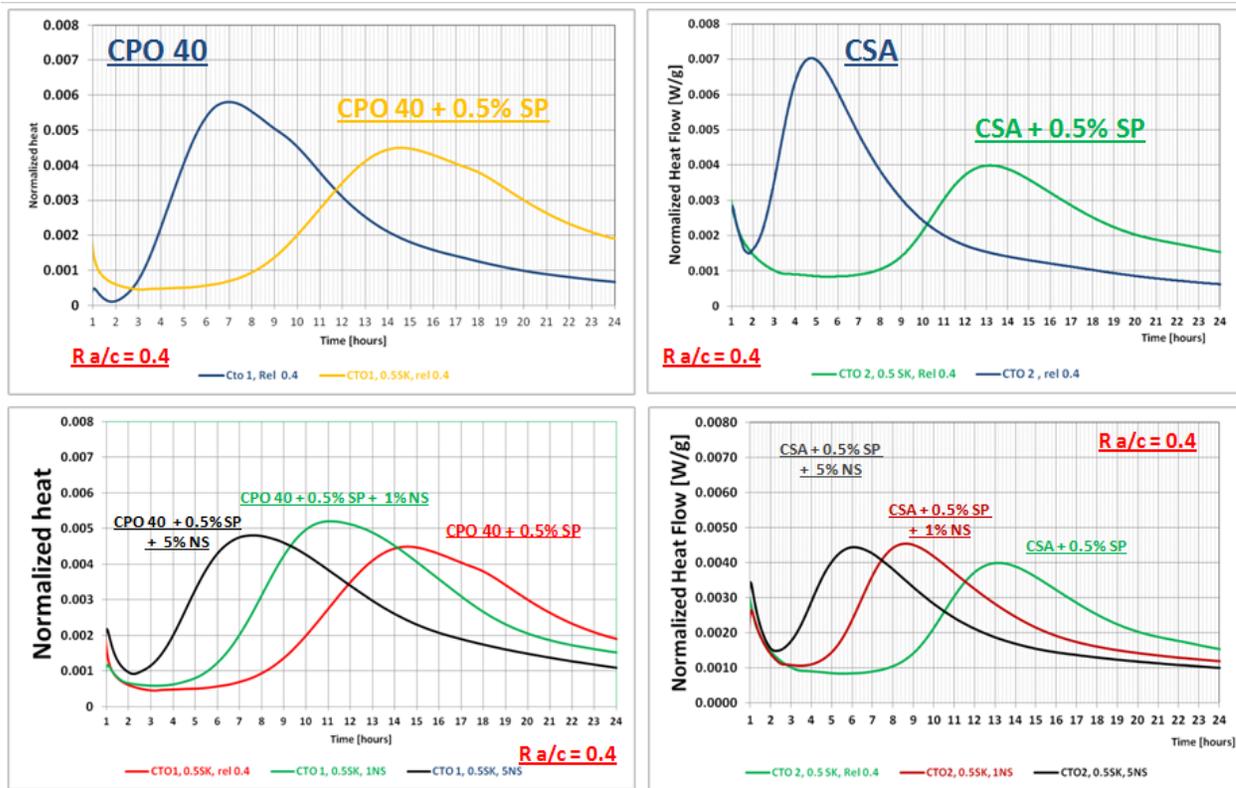


Figura 44. Calorimetrías de los cementos adicionados con NP y con SP; rel. a/c de 0.40%.

Este comportamiento confirma lo reportado por Qing et al⁸⁵ cuando observaron en un estudio que al incrementar el porcentaje de adición de partículas de nanosílice, la consistencia de la pasta decrecía, es decir, observaron que aceleró el proceso de hidratación en comparación con otros materiales puzolánicos como el humo de sílice. Otros autores como Björnström (2004)^{96,97} y Li⁹⁸ (2004) encontraron que la sílice en tamaños nanométricos acelera el proceso de hidratación y la formación de gel C-S-H gracias a su elevada energía superficial. De igual modo, Byung-Wan Jo et al (2006)⁹⁹ evidenciaron que al incrementar el porcentaje de adición de la NS, se incrementa el calor de hidratación de la mezcla como consecuencia de la finura de las nanopartículas.

De este modo, es posible observar también en la gráfica de la Figura 45, que a mayor contenido de nanopartículas adicionadas, es menor el tiempo en el que se alcanza el máximo desprendimiento de calor. De acuerdo a los datos del cemento

CPO 40, el pasar de 0 a 1.0% NS, el tiempo en el que se alcanzó el nivel máximo de calor liberado bajó de 14.5 h a 11 h y al agregar NS en un 5% el tiempo disminuyó de 11 h a 7.5 h. Para el caso del CSA, el comportamiento, fue similar, de manera que sin adiciones el tiempo fue de 13.3 h con NS en 1% de 8.8 h y con 5% NS de 6 h.

Este comportamiento observado experimentalmente tiene una forma parabólica y puede ser explicado a través de la siguiente ecuación:

$$f(x)=ax^2+bx+c$$

donde : $f(x)$ = tiempo de máxima liberación de calor, x = % de nanopartículas; a , b y c son coeficientes de cada uno de los sistemas.

Ecuación para el sistema con CPO 40:

$$TTMáx = 0.525(\%NS)^2 - 4.025(\%NS) + 14.5 \quad \text{Ec. 17}$$

Ecuación para el sistema con CSA:

$$TTMáx = 0.76(\%NS)^2 - 5.26(\%NS) + 13.3 \quad \text{Ec. 18}$$

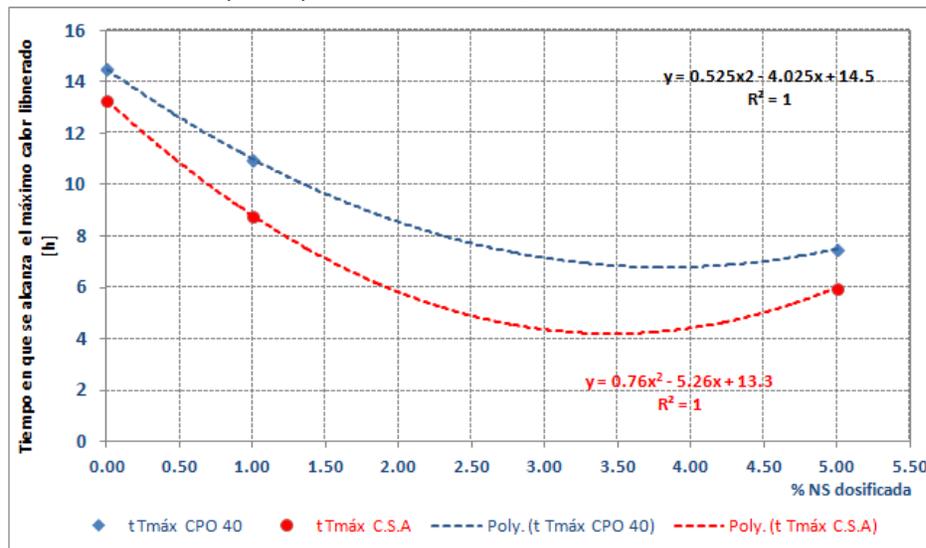


Figura 45. Gráfica de comportamiento observado de tiempo de máxima liberación en función de la adición de nanopartículas.

De la Figura 45 se puede concluir que, si bien al agregar las nanopartículas a la matriz cementante acelera las reacciones de hidratación y por ende es de esperarse un incremento en las resistencias a la compresión, llega un punto en que aún cuando se continúe incrementando el contenido de nanopartículas, no se tendrá el efecto de aceleración de la reacción. De la gráfica puede observarse que en dosificaciones mayores a 3.5% de NS, la velocidad a la que se alcanza el máximo desprendimiento de calor comienza a incrementarse nuevamente.

Esto confirmaría que las nanopartículas “aceleran” el desarrollo de las resistencias a las edades iniciales siempre y cuando no se exceda el punto de dosificación óptimo determinado, como se mencionó anteriormente.

4.4.2 Pruebas en estado endurecido

4.4.2.1 Resistencias a la compresión

Para realizar los ensayos de resistencia a la compresión se elaboraron muestras con dosificaciones de 0.5% de SP y adiciones de nanopartículas de 0.3%, 1% y 5%. La dosificación de 5% se eligió con la finalidad de provocar una modificación importante en las propiedades mecánicas del cemento elaborado. Los resultados de las resistencias mecánicas a la compresión a 24h, 3, 7, 28, 90 y 150 días, se presentan en la **Tabla 18** y gráficamente en la Figura 46.

Tabla 18. Muestras preparadas para evaluar las resistencias a la compresión de las mezclas seleccionadas.

Característica	CPO 40	CPO 40 + 0.5% SP	CPO 40 + 0.5% SP + 0.3% NS	CPO 40 + 0.5% SP + 1% NS	CPO 40 + 0.5% SP + 5% NS	C.S.A	C.S.A + 0.5% SP	C.S.A + 0.5% SP + 0.3% NS	C.S.A + 0.5% SP + 1% NS	C.S.A + 0.5% SP + 5% NS
Fluidez [%]	115	< 143	138	134	53	128	< 143	< 143	< 143	64
R 24H MPa	18.0	23.5	21.7	23.2	25.8	13.1	8.2	7.8	9.1	19.2
R 3D MPa	34.9	40.3	37.4	35.6	40.3	30.8	16.6	18.0	20.4	36.6
R 7D MPa	42.4	47.1	44.6	43.2	45.7	39.9	20.9	22.1	26.8	46.4
R 28D MPa	47.1	54.9	52.1	48.0	52.3	45.1	27.9	21.7	26.0	51.6
R 90D MPa	53.3	59.7	52.6	54.5	51.8	53.1	29.3	27.1	33.5	52.2
R 150d MPa	53.6	63.2	54.2	55.0	53.8	51.8	26.0	28.4	32.8	54.7

Es importante señalar que para esta primera serie de resultados, el agua adicionada a la mezcla se corrigió considerando el agua aportada por las adiciones, de modo que las relaciones agua/cemento no fueron constantes, esto con la finalidad de mantener la relación a/c constante en 0.485. Esto puede observarse en las diferentes medidas de la fluidez registradas.

De los resultados de la Tabla 18 se puede observar que, para el cemento CPO 40, las mejores resistencias a todas las edades se obtuvieron de la mezcla de cemento con el SP únicamente. De las mezclas que contenían adición de NS, se observa que a la edad de 24 h, prácticamente todas las mezclas preparadas superan a los resultados obtenidos por la referencia, mejorando su valor en hasta en un 43% (25.8 MPa vs 18 MPa) para la muestra con 5% de NS y 0.5% de NS. A partir de la edad de 3 días, estos porcentajes disminuyen, teniendo un 15% de mejora para las mezclas con SP y con la muestra con 5% de NS (40 MPa vs 34.9 MPa de la referencia). A 7 días, fue posible alcanzar un 11% de mejora en la resistencia a la compresión para las muestra con SP mientras que la muestra con 5% de NS desarrolló un 8% más de resistencia que la obtenida por la muestra de referencia. A la edad de 28 días, la muestra con SP desarrollo un 17% más de resistencia que la referencia (54.9 vs 47.1 MPa), mientras que la mejora alcanzada por las muestras con NS resultaron del orden de 11% con respecto a la referencia para las muestras con 0.3% de NS y 5% de NS (52.1 y 52.3 MPa respectivamente contra 47.1 MPa de la referencia). Para los 90 y los 150 dias, todas las muestras con NS alcanzan prácticamente el mismo valor que el obtenido por la referencia y únicamente la muestra con la adición de SP desarrolla un 12% y un 18% de resistencia a la compresión mayor que la referencia.

El efecto observado para la matriz de cemento CSA, fue diferente al presentado por el cemento CPO 40. Lo primero que se observó fue que la adición del SP, no favorecía el desarrollo de la resistencia, sino más bien inhibe los procesos de hidratación para esta matriz. Esto se puede observar en todos los resultados de las mezclas con 0.5% de SP, donde el desarrollo de resistencias con respecto a la

referencia fue del orden de 63%, 54%, 52%, 62% y 55% a las edades de 24 h, 3, 7, 28, 90 y 150 días respectivamente.

Para esta matriz, se observó este comportamiento en todas las muestras con excepción de la mezcla con 5% NS, en donde fue incluso posible observar un incremento en la resistencia a la compresión del orden de 47% a 24h, 19% a 3 días, 16% a 7 días, 14% a 28 días. Esto coincide con lo reportado por Bing Ma et al ¹⁰⁰ en donde al estudiar una matriz de cemento belítico-sulfoaluminoso, al adicionar SP (policarboxilato) la resistencia a 23 horas disminuyó a todas las dosis que ensayaron, sin embargo, ellos reportaron que a 28 días se obtenían resistencias equivalentes que las de la referencia e incluso superior cuando se dosificó en porcentaje de 0.075% Esto podría explicar que la dosis de 0.5% para el cemento CSA utilizada en la presente investigación puede resultar alta para naturaleza del cemento. La explicación que encontraron es que al adicionar el SP, las moléculas de éste entra en contacto con las partículas del cemento y son absorbidas creando partículas cargadas negativamente que se repelen unas con otras, generando que las partículas del cemento no se floclen. Entonces, el SP actúa como retardante y reduce las resistencias a la compresión a 24 horas. El SP retarda la formación de etringita a 1 día de hidratación especialmente a concentraciones elevadas, obteniendo como resultado resistencias a la compresión pobres^{95,100}.

Una vez obtenidos los resultados anteriores, se realizaron probetas ajustando la relación a/c con la finalidad de igualar la fluidez en todas las pruebas. Los resultados de esta etapa para el cemento CPO 40 se presentan de manera gráfica en la Figura 47.

Como se puede observar en la Figura 47, a valores de fluidez similares, los resultados de resistencias del CPO 40 con la adición de NS cambian con respecto a lo observado anteriormente, si bien los mejores resultados se observan con la muestra de cemento con SP, los resultados con la adición de las nanopartículas son

muy similares, e incluso resultan superiores a 24 horas para las adiciones de 0.3% y de 1% NS.

Estos resultados son relevantes porque nos plantea una observación sobre las especificaciones que marca la norma mexicana de cemento sobre el consumo de agua a utilizar cuando se trata de evaluar cementos ordinarios. Como se sabe, la norma indica que al tratarse de un cemento ordinario, la relación a/c constante recomendada para evaluar las resistencias a la compresión es de 0.485. Los resultados obtenidos en la presente investigación sugieren que para sistemas con aditivos SP, o con sistemas que utilicen nanopartículas, lo más recomendable es buscar la fluidez y buscar el agua necesaria para ajustar a esta fluidez.

Tabla 19. Muestras preparadas para evaluar las resistencias a la compresión de las mezclas seleccionadas, fluidez constante

Característica	U	CPO 40,	CPO 40, + 0.5% SP	CPO 40, + 0.5% SP + 0.3% NS	CPO 40, + 0.5% SP +1.0 % NS	CPO 40, + 0.5% SP +5.0 % NS
Agua	ml	232	206	202	195	213
Fluidez [%]	[%]	111.5	113	108	108	106
R 24H	[MPa]	21.7	28.5	33.7	35.6	27.8
R3D	[MPa]	37.2	45.7	46.4	46.3	36.9
R 7D	[MPa]	43.2	52.3	52.1	50.8	42.3

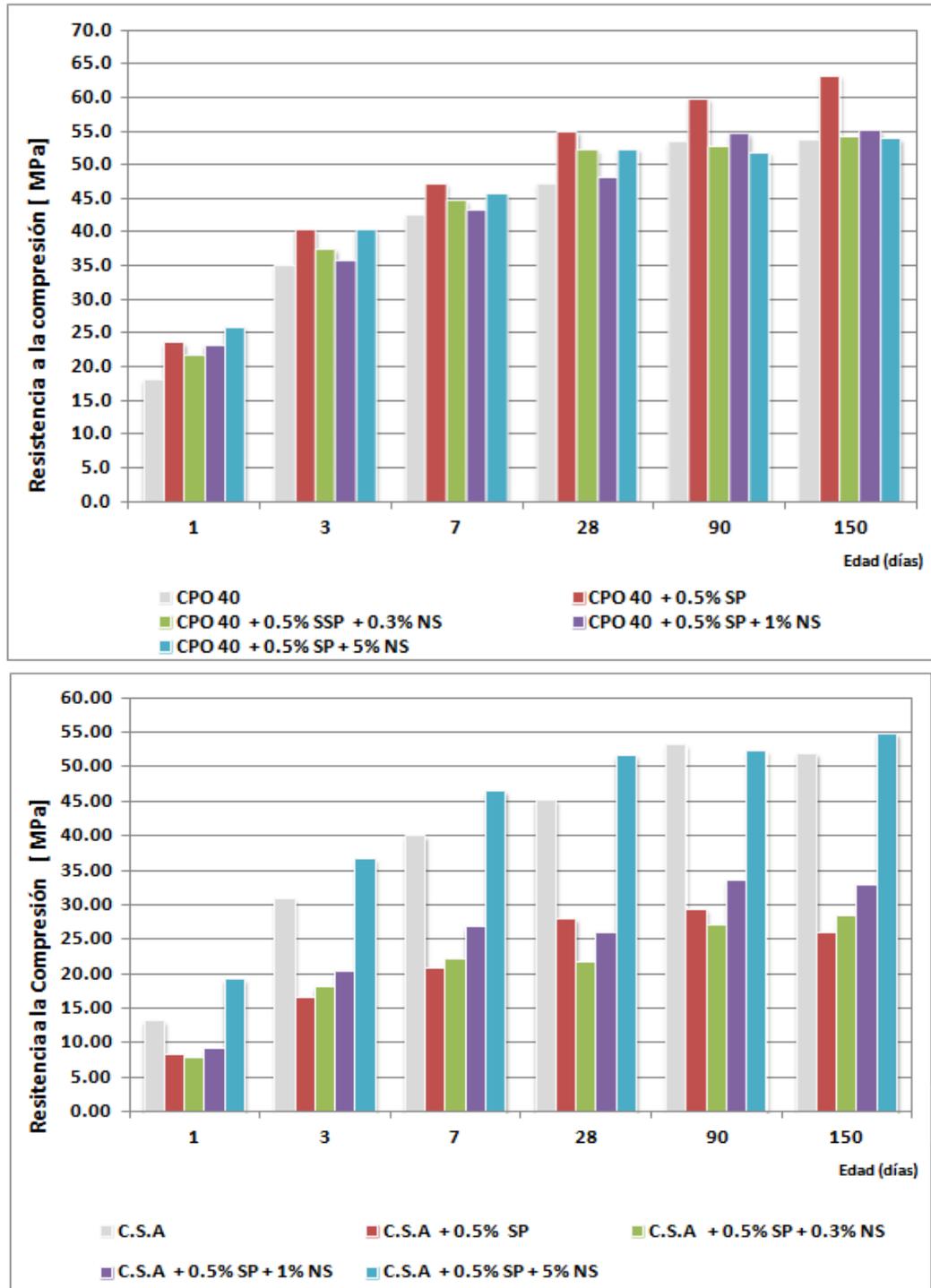


Figura 46. Resultados de resistencias a la compresión de los cementos CPO 40 y C.S. A sin ajuste de la cantidad de agua.

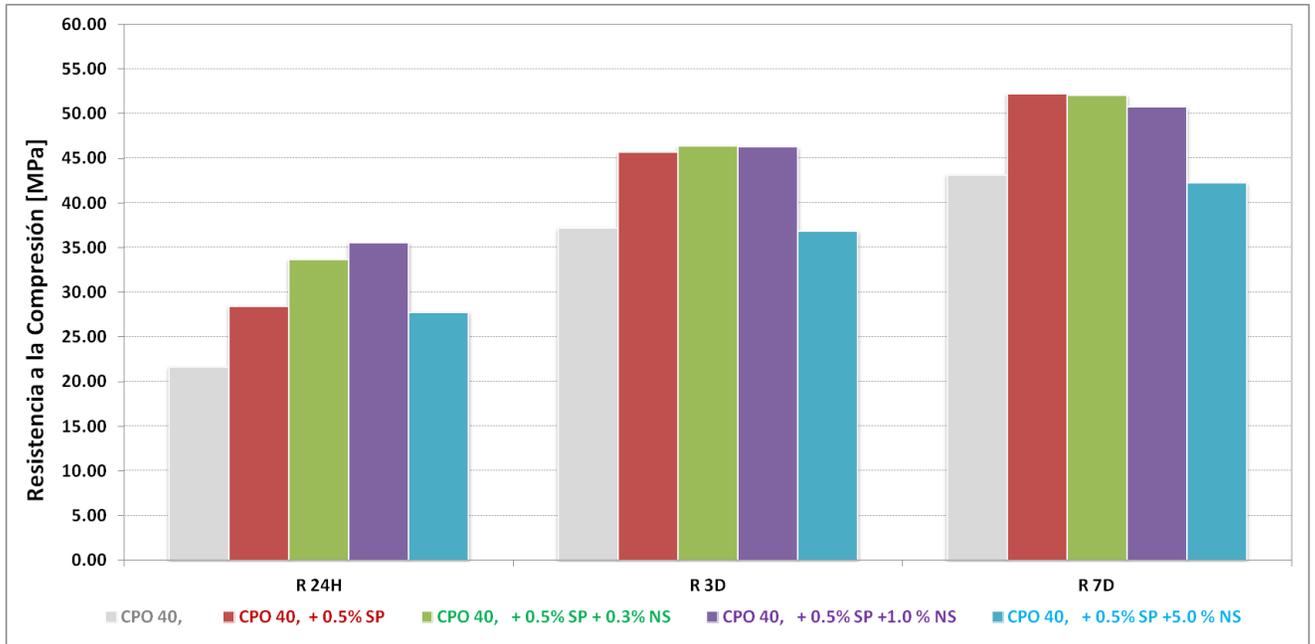


Figura 47. Resultados de resistencias a la compresión de los cementos CPO 40 y C.S. A sin ajuste de la cantidad de agua.

4.4.2.2 Determinación de resistencias a flexión

La resistencia a la flexión es una medida de la resistencia a la falla por momento de una viga o losa de concreto no reforzada. Se expresa como el Módulo de rotura o ruptura (MOR) y este valor es normalmente del 10% al 20% de las resistencias a la compresión^{101,102}. La resistencia a la flexión se realizó a los cementos base (CPO y CSA) y a la mezcla de CPO 40 con 0.5% de SP y 0.3 de NS. Los resultados se presentan en la Figura 48.

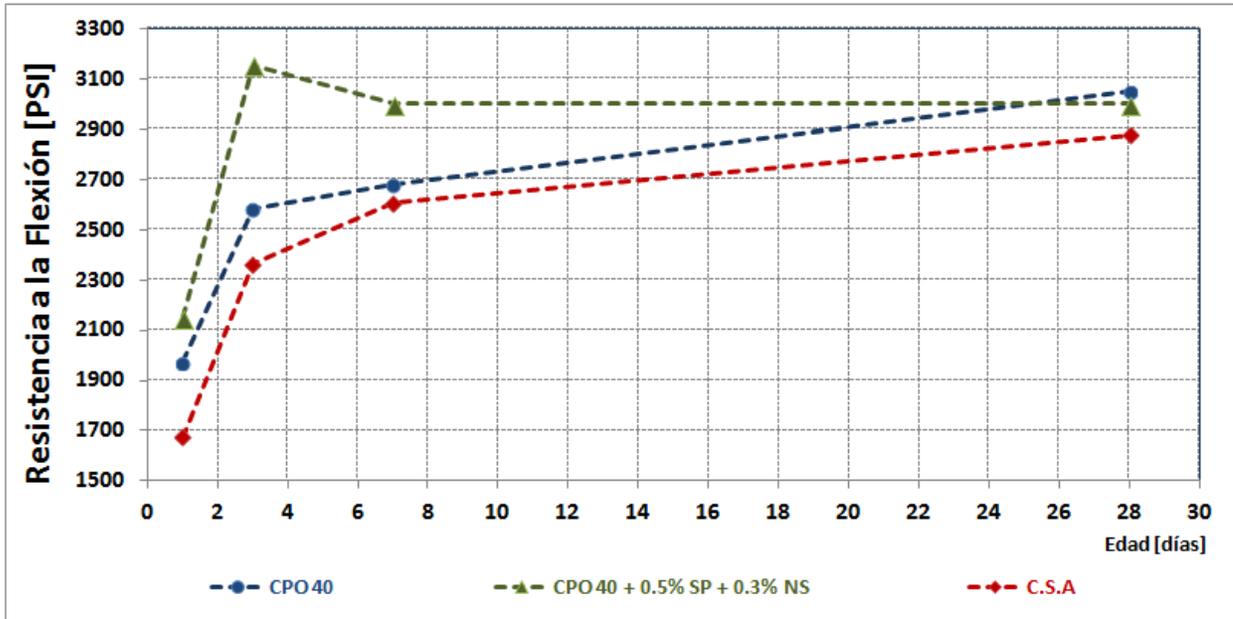


Figura 48. Resistencia a la flexión de cementos base y de CPO 40 con SP y NS.

Mediante los resultados obtenidos (ver Figura 48), se puede observar que el cemento CPO 40 presenta una mayor resistencia a la flexión que el cemento CSA prácticamente a todas las edades. Esto coincide con el comportamiento observado en las resistencias a la compresión.

Cabe señalar que la resistencia a la flexión expresada como módulo de ruptura, está relacionada con la resistencia a la compresión a través de la siguiente expresión:

$$\text{MOR} = k (\text{Rcomp})^{1/2}$$

Donde:

MOR = Módulo de ruptura estimado para el concreto (kg/cm^2)

Rcomp= Resistencia a la compresión en concreto (Kg/cm^2)

k= constante, normalmente entre 2,0 y 2,7 para resistencias en Kg/cm^2 a 28 días.

Como se puede observar, la mezcla de cemento con el contenido de NS de 0.3% presenta valores de resistencia a la flexión superiores a los observados con el

cemento CPO 40; este comportamiento se mantiene a todas las edades y podría ser explicado por una densificación de la matriz cementante.

El comportamiento observado concuerda con lo observado con algunos autores, como Li et. al.¹⁰³; Li, XiaO & Ou⁹⁸ quienes encontraron que la resistencia a la flexión se mejora con la adición de nanopartículas, aunque también destacan que con el incremento en la concentración de nano-sílice y de nano-Hierro se observa una disminución de la resistencia.

Al referirse a la resistencia a la flexión, Li, Wang & Zhao, explican la mejoría en las propiedades mecánicas al utilizar nano tubos de carbono mediante la densificación de la microestructura gracias a que los nanotubos de carbono actúan como un puente a través de los poros y las grietas; además que estos son cubiertos por la tobermorita, indicando a su vez una buena adherencia entre los nanotubos y la matriz del cemento¹⁰⁴.

Otros investigadores encontraron que al combinar nanotubos de carbono con el cemento Portland, es posible mejorar significativamente las propiedades mecánicas y la microestructura de la matriz cementante¹⁰⁵.

Sobolev et al, explican los factores que promueven el mejoramiento mecánico observado: una disminución significativa de la segregación debido a la dispersión de las nanopartículas, la formación de una microestructura mucho más densa debido a una reducción de los poros y a un incremento en la resistencia de la zona de transición. Estas mejoras en el comportamiento de la matriz cementante no pueden ser alcanzadas a menos que los nanotubos de carbono estén perfectamente dispersos y ligados a la matriz cementante. En el mismo estudio se indica que esta liga o unión entre los nanotubos de carbono y la matriz puede verse mejorada si la superficie de los tubos es tratada previamente¹⁰⁴.

Un tratamiento de la superficie de los nanotubos de carbono que demostró ser eficaz fue la carboxylación de la superficie de los mismos, alcanzando mejoras de hasta 23% en la resistencia a la flexión en los morteros elaborados con 0.5% de los nanotubos tratados previamente.

5.4.2.3 Resistencia química al ataque por sulfatos

La prueba para determinar la resistencia al ataque químico por sulfatos se realiza de acuerdo al procedimiento indicado en la Norma ASTM-C-1012, Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution.

En las siguientes figuras, se presentan los resultados obtenidos para cada tipo de cemento en mediciones llevadas a cabo durante 550 días, cabe mencionar que la norma establece una duración mínima de 12 meses.

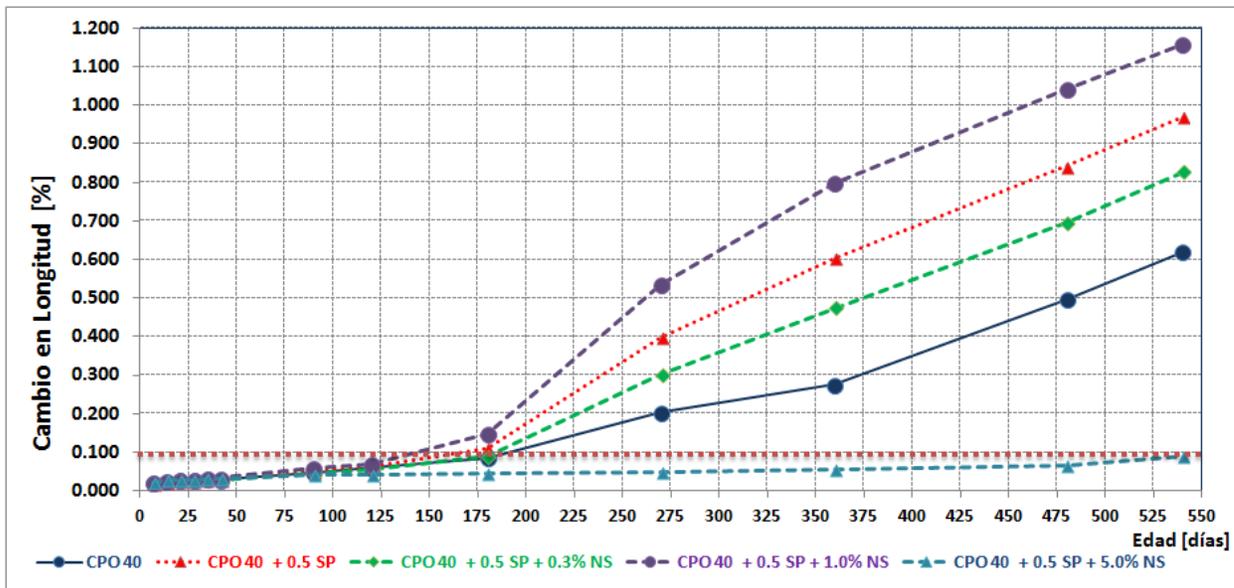


Figura 49. Resultado de resistencia al ataque químico por sulfatos, cemento CPO, 550 días de exposición.

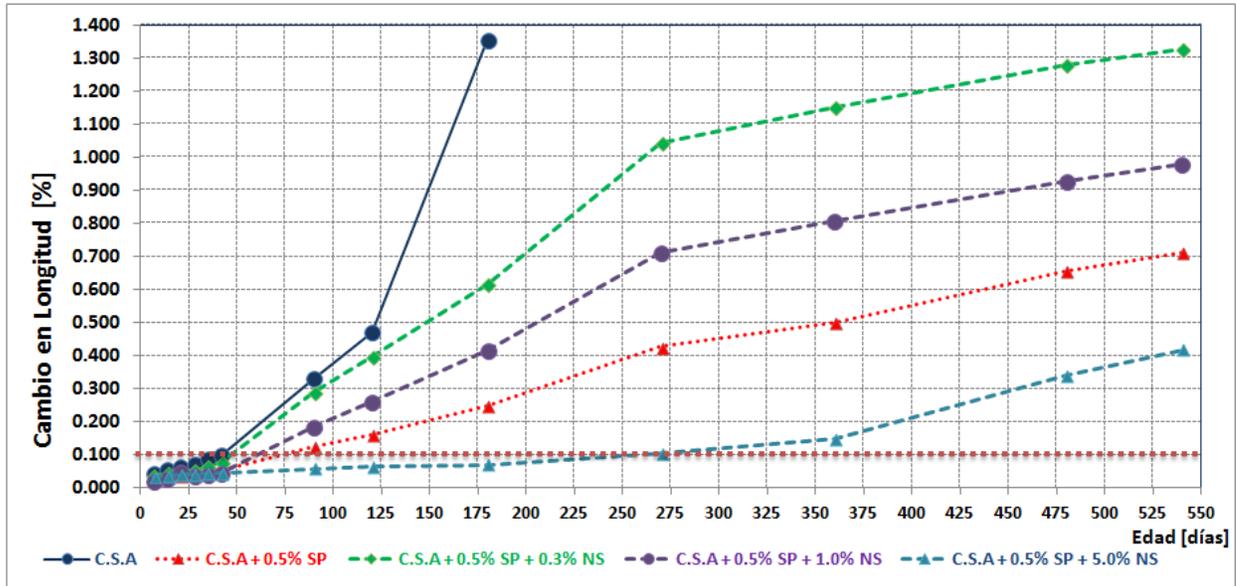


Figura 50. Resultado de resistencia al ataque químico por sulfatos, cemento CSA, 550 días de exposición.

En la Figura 49 y en la Figura 50, se puede observar que tanto el cemento CPO 40 como el cemento CSA no presentan una buena resistencia al ataque químico por sulfatos, ya que se excede el valor permitido por la norma NMX-C-414-ONNCE-2010⁵⁰ de expansión de 0.1% a 12 meses desde los 125 días para el cemento CPO 40 y desde los 50 días para el cemento CSA.

Sin embargo, se observa que para ambos cementos, el efecto de adicionar las nanopartículas en porcentajes de 5%, favorece la resistencia al ataque químico por sulfatos. En el caso del cemento CPO 40, el beneficio de adicionar las nanopartículas es tan favorable que dicho cemento pasa de ser un cemento sin resistencia al ataque químico por sulfatos (“RS” en la nomenclatura utilizada en la norma mexicana NMX-C-414-2010-ONNCE⁵⁰) a ser un cemento resistente a los sulfatos hasta al menos 550 días, con contenidos de 0.5% de SP y 5% de NS. Sin embargo y de acuerdo a los datos obtenidos experimentalmente, para el caso del cemento CPO 40, la adición de nanopartículas en porcentajes menores al 5%, no ofrecen ventaja en la mejora del ataque químico.

Para el caso del cemento CSA, la adición de nanopartículas a la matriz cementante mejoró la resistencia al ataque químico por sulfatos, ya que como se mencionó anteriormente, el cemento CSA sin adición de otros componentes, a partir de los 2 meses excedía el límite establecido por la norma ASTM. Sin embargo, al adicionar el SP y las nanopartículas, el cemento se mantuvo con características de resistencia al ataque químico hasta 275 días (9 Meses). Este cambio químico fue incluso superior al presentado por el cemento CPO 40 y significó una mejoría del 94.8% para 180 días, que fue la máxima edad en la que la barra del cemento referencia mantuvo estabilidad volumétrica.

Para las composiciones intermedias también se observaron diferencias interesantes; mientras la matriz de cemento CPO 40 parece exponer un comportamiento deficiente al adicionar o bien el SP o bien la NS en dosificaciones bajas, para el cemento CSA todas las formulaciones ensayadas mejoraron en cierta medida el comportamiento del cemento sin adiciones.

Como se mencionó anteriormente, este comportamiento se podría explicar por una densificación de la matriz, lo que reduce la porosidad y por ende la transferencia o el ataque de los iones sulfato tiende a ser más lento que en las muestras de cemento sin adición de nanopartículas. De nuevo, las nanopartículas estarían actuando como centros de nucleación para el desarrollo de nuevo gel C-S-H promoviendo esta disminución en la porosidad.

Este comportamiento lo confirmaron otros autores como George Quercia et al, en donde ellos midieron el efecto de adicionar NS amorfa en el desempeño mecánico y la durabilidad de mezclas de concreto autocompactado. Ellos indicaron que la adición de nanopartículas incrementa la resistencia mecánica a la compresión y disminuye de manera general la permeabilidad del concreto endurecido gracias a la reacción puzolánica del SiO₂, lo que resulta una mayor formación de C-S-H y en una estructura más densa¹⁰⁶.

Quercia y su grupo utilizaron para su estudio dos tipos de NS; una sólida y una NS coloidal. Los resultados que obtuvieron al final de su investigación indicaron que las resistencias a la compresión y a la tensión se vieron mejoradas por la adición de ambos tipos de NS. La NS coloidal resultó con mejores propiedades a la compresión mientras que la nanosílice sólida presentó los mejores resultados en los ensayos a la tensión. Observaron también que al agregar la NS, los concretos autocompactables elaborados se volvieron prácticamente impermeables a la penetración del agua bajo presión.

Otros investigadores (Li(2004), Shi, Chang & Hsiao y Byung-Wan Jo et al,) observaron mediante análisis microestructural que los cementos elaborados con nano-SiO₂ presentan texturas más densas y compactas porque las nanopartículas rellenan los poros.

En situaciones similares When Yih Kuo y otros investigadores,^{107,108} aunque utilizando materiales distintos, montmorillonitas modificadas en su caso, observaron que la permeabilidad se veía reducida hasta en 100 veces comparadas con los cementos tradicionales.

De este modo, la mejora en la durabilidad de los cementos y los concretos elaborados con las nanopartículas se presenta como una característica que es posible modificar con el uso de estos materiales. La razón para esta mejora en la durabilidad, puede ser explicada debido a que las nanopartículas rellenan los poros del cemento, densificando la matriz y disminuyendo la porosidad y permeabilidad de pastas y morteros, esto a su vez, incrementa la resistencia mecánica a la compresión, tal como lo hace el humo de sílice.

5.4.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido. Se llevaron a cabo dos diferentes tipos de análisis mediante la misma técnica:

a. Estudio microestructural de las matrices cementantes mediante el uso de electrones retrodispersados. Para el tipo de muestras cerámicas, como lo constituyen las matrices cementantes, los electrones retrodispersados resultan ideales ya que pueden distinguir zonas de la muestra con distinto número atómico, lo que facilita la identificación de las distintas fases que componen un material, de tal modo que zonas con menor número atómico se verán más oscuras que aquellas zonas con mayor número atómico^{109,110,111}.

Para llevar a cabo esta determinación se utilizaron los morteros elaborados y expuestos al ataque químico de sulfatos durante 1300 días, edad a la que se detuvo la reacción de hidratación de todas las muestras. Del total de muestras elaboradas y expuestas al ataque químico, se seleccionaron las cuatro muestras indicadas en la Tabla 20.

Tabla 20. Muestras de morteros expuestos al ataque químico por sulfatos, analizadas por Microscopía Electrónica de Barrido.

Matriz Cementante	% NS
CPO	0
CPO	5
CSA	0
CSA	5

b. Análisis composicional de las matrices cementantes y sus productos de hidratación mediante la técnica de espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X. El análisis cuantitativo comprende 5 pasos: reconocimiento de picos, identificación de los elementos presentes en la muestra, extracción del ruido de

fondo, resolución de los picos espectrales y cálculo de la concentración de los elementos.

5.4.2.4.1 Evaluación microestructural

En la Figura 51 y en la Figura 52 se presentan micrografías generales de las matrices cementantes de referencia, es decir, los cementos sin adición de NS. El análisis de estas muestras presenta las características de un mortero de cemento con un alto grado de hidratación. En la matriz de cemento CPO, es posible identificar granos de Si (partículas claras en las micrografías), así como algunos granos de clinker y en la frontera de los granos fue posible identificar los productos internos. Para este cemento la relación a/c utilizada fue de 0.485.

Por otro lado, en la matriz de cemento CSA (ver Figura 52), se observan menos granos de Si y no se determinaron partículas de clinker, del mismo modo, en las micrografías es posible identificar un patrón de grietas característico de la etringita. En esta matriz la apariencia sugiere un mayor grado de hidratación. Para esta matriz se utilizó la relación a/c requerida para asegurar una fluidez de 110 ± 5 .

Si se comparan ambas matrices, sin la contribución de las nanopartículas, se puede decir de manera general que el mortero elaborado con el cemento CSA presenta un mayor grado de hidratación (no se identificaron granos de clinker o cemento) y la matriz en general se observa más uniforme, con menor presencia de poros en las micrografías.

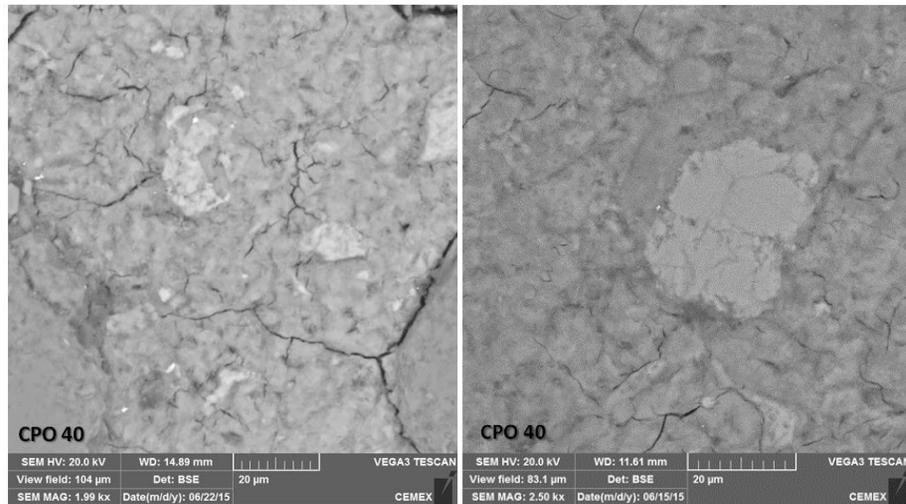


Figura 51. Micrografías del cemento CPO a 1500 y 2500 x a 1300 días de exposición al ataque por sulfatos.

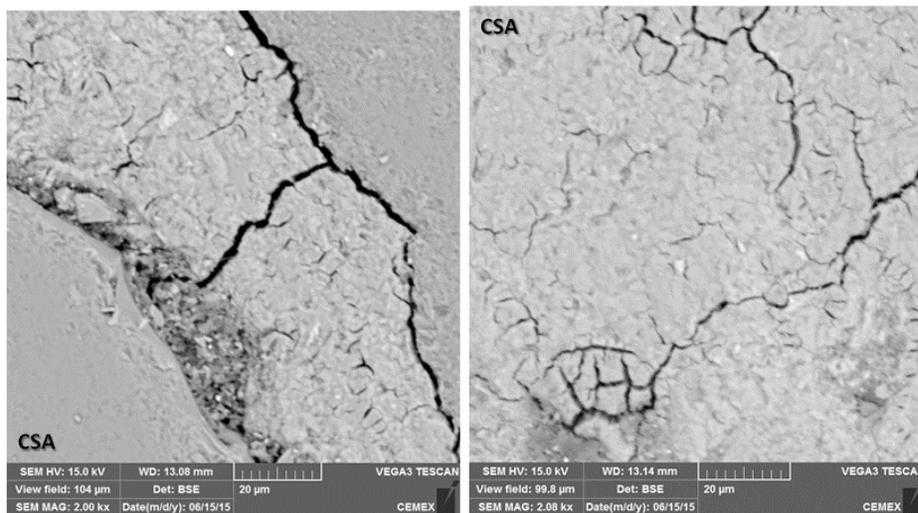


Figura 52. Micrografías del cemento CSA a 2000 x a 1300 días de exposición al ataque por sulfatos.

Por otro lado, en la Figura 53 y en la Figura 54, se presentan las micrografías obtenidas de las matrices cementantes con la adición de la NS en dosificación de 5%.

En general ambas matrices cementantes presentan diferencias comparadas con las muestras originales (sin la adición de las NS). En las micrografías se puede observar que las muestras con NS, presentan un aspecto de mayor uniformidad, con una porosidad aparentemente menor. Estos cambios resultan más evidentes en la matriz

de cemento CPO, donde no se observaron partículas de sílice (arena) no reaccionada, así como tampoco partículas de cemento sin reaccionar.

En la matriz de cemento CSA se observó también la característica de una densificación o disminución de la porosidad, comparada con las muestras sin adición de NS. En este cemento se observaron algunos anillos de reacción con sus respectivos productos de hidratación. Cabe mencionar que el agrietamiento observado en las muestras puede explicarse o bien por la preparación o por tratarse de morteros de cemento y no de una pasta.

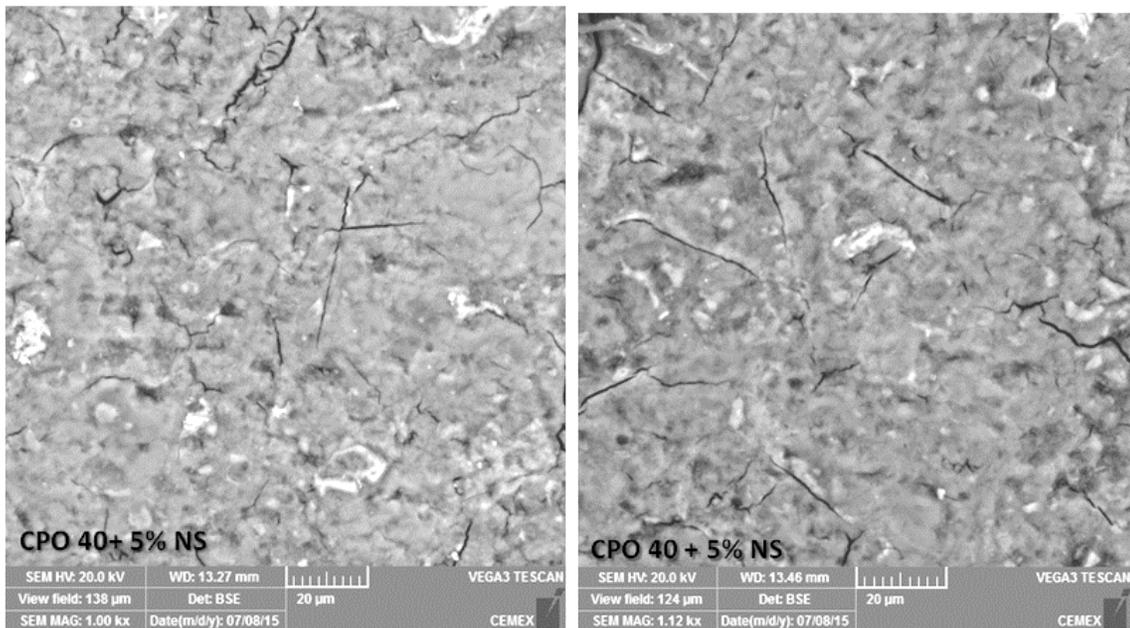


Figura 53. Micrografías del cemento CPO con 5% NS a 1000 x a 1300 días de exposición al ataque por sulfatos.

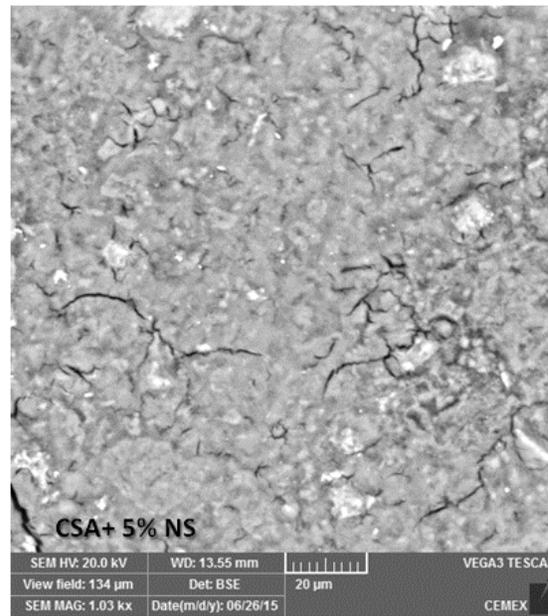


Figura 54. Micrografías del cemento CSA con 5% NS a 1000 x a 1300 días de exposición al ataque por sulfatos.

5.4.2.4.2 Espectroscopía por dispersión de energía.

Como parte del estudio y con la finalidad de ver el efecto de la adición de NS en la composición de los productos de hidratación, se realizaron microanálisis por EDS tanto a las muestras de los cementos referencia, como a las muestras dopadas con NS.

Para llevar a cabo estos análisis, se tomaron las imágenes obtenidas por electrones retrodispersados y se realizaron alrededor de 25 a 30 análisis puntuales por cada una de las muestras. Los análisis se realizaron tanto a la matriz cementante original, como a las matrices cementantes con 5% de adición de NS. Los microanálisis se obtuvieron con un tiempo de exposición de 40 segundos y con condiciones de 15 kV, un spot Size de 16 mm y una distancia focal de 13.4 mm.

En la

Figura 55 y en la Figura 56 se presenta la morfología y la composición química de los matrices cementantes puras, sin la adición de NS. En la

Figura 55 se observa el espectro característico de la portlandita identificada por las relaciones de los elementos presentes.

En la Figura 56 se observa un espectro diferente, con una concentración menor de calcio y presentando las relaciones del gel C-S-H. Por otro lado, en la

Figura 57, correspondiente al cemento CPO adicionado con 5% de NS, los resultados sugieren la presencia de C-S-H, al igual que la morfología y la composición química de la matriz de cemento CSA adicionado con 5% de NS, como se observa en la Figura 58.

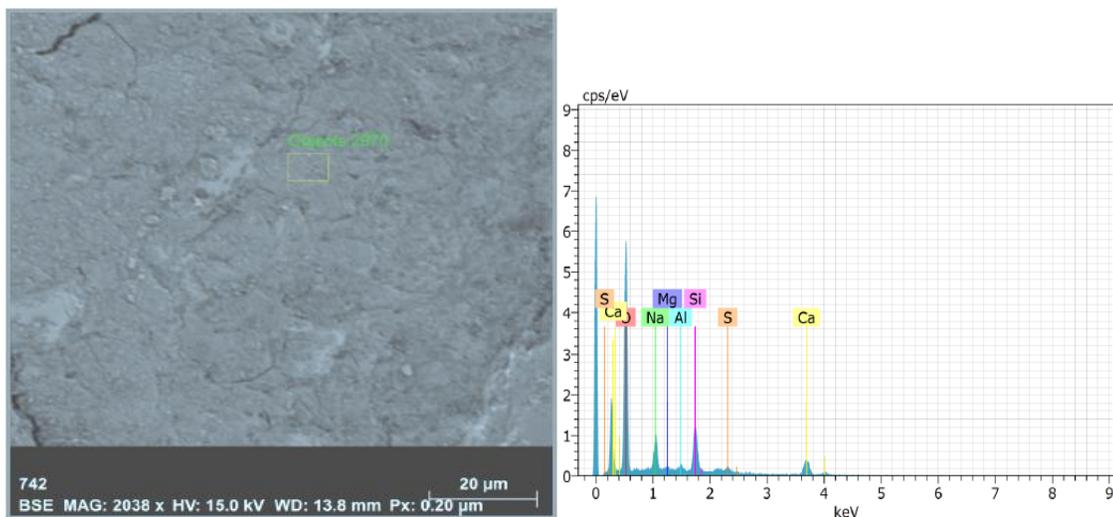


Figura 55. Composición química de la matriz cementante del Cemento CPO, sin adición de NS.

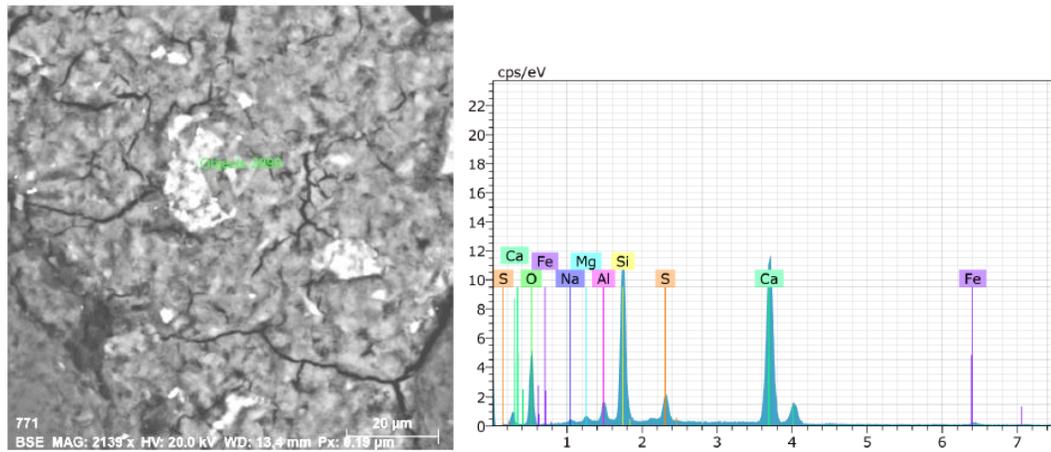


Figura 56. Composición química de la matriz cementante del Cemento CSA, sin adición de NS.

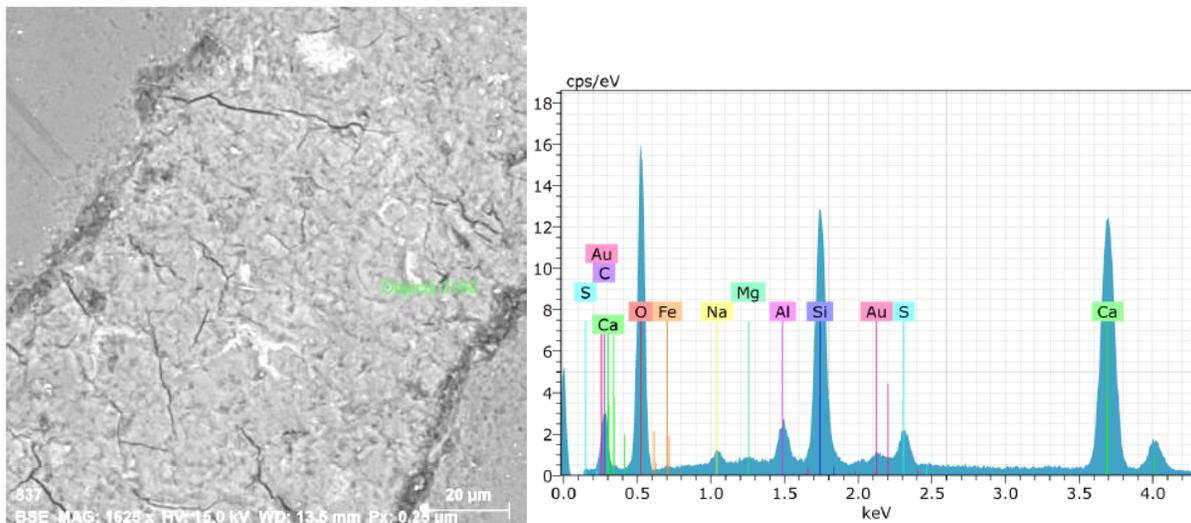


Figura 57. Composición química de la matriz cementante del Cemento CPO, con adición de 5% de NS.

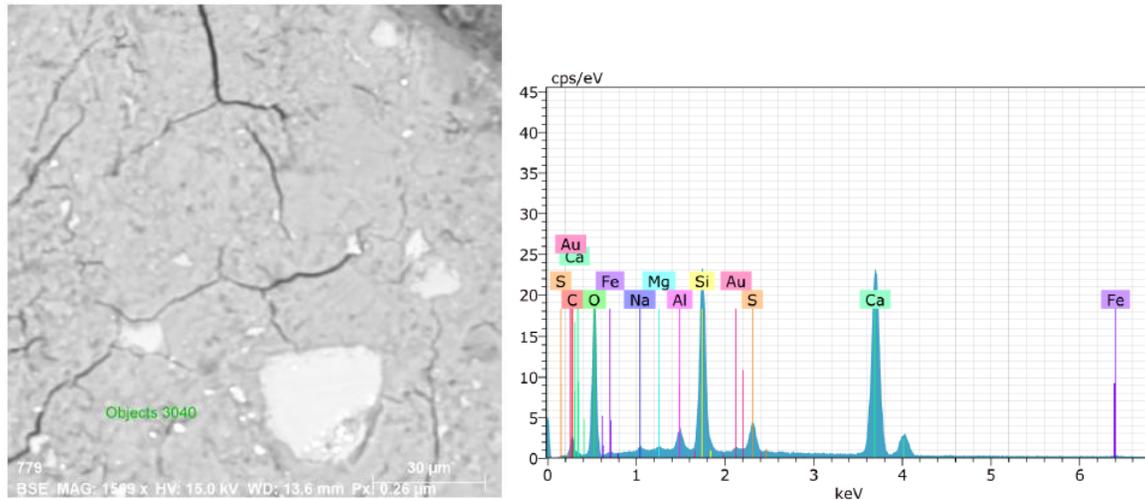


Figura 58. Composición química de la matriz cementante del Cemento CSA, con adición de 5% de NS.

A manera de resumen, se observaron cambios en las relaciones atómicas obtenidas por EDS en las matrices cementantes una vez que se adicionó la NS, como se puede observar en la Tabla 21:

Tabla 21. Promedio de relaciones atómicas, Si/Ca, Al/Ca, S/Ca y Ca/Si.

Muestra	Si/Ca	Al/Ca	S/Ca	Ca/Si
CPO 40	0.40	0.05	0.10	2.72
CSA	0.53	0.07	0.13	1.89
CPO 40 + 5% NS	0.44	0.05	0.06	2.36
CSA + 5% NS	0.47	0.04	0.06	1.99

Para el análisis se tomaron algunas consideraciones: los análisis se tomaron tanto en granos de cemento hidratados y parcialmente hidratados, en anillos de reacción y en la matriz. Los resultados presentados en la Tabla 21, corresponden a los promedios de todos los análisis de donde se eliminaron aquellos que correspondían a las composiciones de CH y de AFm.

Como se puede observar, se encontraron diferencias en función de la matriz cementante. De este modo, el cemento CPO pasa de una relación Si/Ca de 0.40 a 0.44 por la adición de la NS. Por el contrario, para el cemento CSA, se observó cambio en la relación Si/Ca de 0.53 a 0.47. Un comportamiento similar se encontró

para la relación Ca/Si, mientras que la relación Al/Ca no presentó cambio en el cemento CPO al adicionar la NS, el cemento CSA si presentó una disminución en esta relación. Estos resultados se presentan de manera gráfica en la Figura 59.

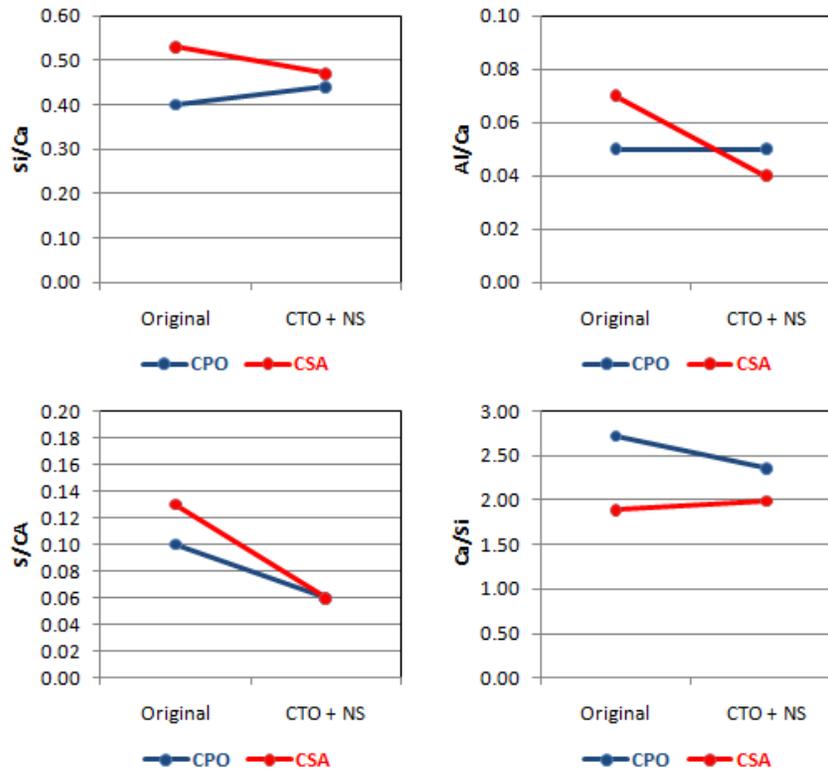


Figura 59. Cambios en las relaciones atómicas de los cementos en función de la adición de NS.

Estos resultados concuerdan con lo reportado por algunos investigadores^{112,113,114} en donde se indica que la relación Ca/Si es menor para un cemento compuesto como es el caso del CSA que para un cemento Portland, como lo es el CPO. Sin embargo, es interesante observar que al adicionar la NS, si bien este comportamiento se mantiene el diferencial entre el cemento compuesto y el cemento ordinario, disminuye, o expresado de otro modo, los cementos son más similares. La bibliografía indica que dicha reducción de la relación de Ca/Si ocurre por la disminución de la carga negativa del gel C-S-H debido a la presencia de enlaces Si-O-Si entre las capas de dicho gel¹¹⁵.

Para la relación S/Ca no se observaron diferencias muy grandes entre los cementos y una vez que la NS fue adicionada a ambas matrices cementantes, esta relación fue similar para ambas matrices, como se puede observar en los resultados de la Tabla 21. Esto sugeriría que el azufre no está participando en la reacción de formación de gel C-S-H sino que permanece como parte de la estructura de las fases AFm y AFt.

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN GENERAL

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos en las matrices cementantes estudiadas como resultado de la adición de la NS. Se evalúa el efecto que tiene el modo de adición y mezclado de la NS sobre las resistencias a la compresión del mortero y los resultados que llevaron a la definición del proceso final de mezclado de los morteros.

Se presentan también los resultados que llevaron a la dosificación de NS adecuada para generar mejoras en las resistencias mecánicas de los morteros elaborados.

Se discuten también los cambios estructurales en la microestructura de los morteros elaborados y que fueron confirmados mediante la microscopía electrónica de barrido, así como en la mejora confirmada en la característica de resistencia al ataque químico de los morteros.

a. Adición de la NS a las matrices cementantes

Durante la primera etapa de esta investigación, se modificó el modo en que la NS fue adicionada a las matrices cementantes; inicialmente se realizaron pruebas adicionando la NS directamente a la matriz cementante sin obtener resultados positivos a cualquiera que fuese la dosificación utilizada. Esto confirma lo reportado por Elfeky, et. Al.¹¹⁶ y Sobolev³² sobre la dosificación de las NS.

Posteriormente la NS se adicionó al agua de mezclado utilizada para la elaboración del mortero para la prueba de resistencia a la compresión, tratando de apegarse al procedimiento definido en la Normatividad Mexicana para la evaluación de las resistencias a la compresión⁶⁶.

Esto es importante porque en la mayoría de los estudios de nanomateriales, las condiciones bajo las cuales dichos componentes son incorporados a las matrices cementantes difieren a los procedimientos de uso y evaluación utilizados en la industria con la finalidad de promover una adecuada dispersión^{35,87,89} de las nanopartículas en la matriz cementante.

Finalmente, el procedimiento adaptado en esta investigación implica el adicionar la NS al agua de mezclado y dejar que se disperse con el agua de mezclado para posteriormente incorporar el resto de los materiales y proseguir con el proceso estándar de la norma. La modificación implica 30 segundos más de mezclado a velocidad baja antes de proceder con el procedimiento original.

Estos resultados confirman el comportamiento de las nanopartículas reportado por Elfeky, et. al.¹¹⁷ y Sobolev³² y su dificultad en su uso. Una explicación es que al ser incorporadas directamente a la matriz cementante, la parte acuosa del aditivo comienza a reaccionar con los granos de cemento ocasionando una aglomeración de las nanopartículas, perdiendo así el efecto de alta reactividad debido a su tamaño.

b. Efecto de la adición de NS sobre la microestructura y las propiedades de las matrices cementantes.

Cuando se identificó y estandarizó el proceso de adición de la NS fue posible obtener mejores resultados, llegando a presentarse incremento en las resistencias a la compresión de ambas matrices. Sin embargo, los resultados sugieren que las NS interaccionan de distinta manera sobre las matrices cementantes y esto se observó en dos formas; la dosificación requerida para obtener los mejores resultados de resistencia a la compresión fueron diferentes para cada matriz, así como la edad a la que se obtuvieron dichas mejoras. De este modo, para la matriz CPO, la adición en la que se obtuvieron las mejores resistencias a la compresión fue de 1.0% de NS, mientras que para el cemento CSA, la dosificación requerida para observar mejoras en la resistencia a la compresión a 24 h, fue de 5%, una diferencia considerable entre ambas matrices, relacionadas posiblemente al nivel de C3S de los cementos, ya que el cemento CSA es un cemento compuesto cuyo contenido de C3S es menor que el del cemento CPO. Todo esto es a relación a/c constante para ambos cementos. Para el cemento CPO incluso los resultados sugieren que el 1.0% de adición de NS pudiera estar excedido del punto óptimo para las resistencias mecánicas a la compresión.

Tabla 18. Muestras preparadas para evaluar las resistencias a la compresión de las mezclas seleccionadas.

Característica	CPO 40	CPO 40 + 0.5% SP	CPO 40 + 0.5% SP + 0.3% NS	CPO 40 + 0.5% SP + 1% NS	CPO 40 + 0.5% SP + 5% NS	C.S.A	C.S.A + 0.5% SP	C.S.A + 0.5% SP + 0.3% NS	C.S.A + 0.5% SP + 1% NS	C.S.A + 0.5% SP + 5% NS
Fluidez [%]	115	< 143	138	134	53	128	< 143	< 143	< 143	64
R 24H	18.0	23.5	21.7	23.2	25.8	13.1	8.2	7.8	9.1	19.2
R 3D	34.9	40.3	37.4	35.6	40.3	30.8	16.6	18.0	20.4	36.6
R 7D	42.4	47.1	44.6	43.2	45.7	39.9	20.9	22.1	26.8	46.4
R 28D	47.1	54.9	52.1	48.0	52.3	45.1	27.9	21.7	26.0	51.6
R 90D	53.3	59.7	52.6	54.5	51.8	53.1	29.3	27.1	33.5	52.2
R 150d	53.6	63.2	54.2	55.0	53.8	51.8	26.0	28.4	32.8	54.7

Este efecto de la modificación en la hidratación de las mezclas se confirmó también por microscopía electrónica de barrido en donde fue posible observar en las micrografías obtenidas una mayor homogeneidad de la matriz adicionada con NS, además de una menor porosidad aparente. También fue posible observar los cambios en las relaciones atómicas como resultado de la adición de la NS. Se obtuvieron resultados distintos para cada una de las matrices cementantes, en donde la relación de Si/Ca aumenta de 0.40 a 0.44 para el cemento CPO debido a la adición de NS, mientras que esta misma relación disminuye para la matriz cementante del CSA, pasando de valores de 0.53 a 0.47.

Estas modificaciones coinciden con los resultados de resistencias a la compresión observados y confirmarían la modificación de los productos de reacción obtenidos y su comportamiento. De nuevo, los resultados sugieren una densificación de la matriz, alteración de las capas de los geles C-S-H, que explicarían los cambios en las relaciones atómicas observados, como lo reportó C.A. Iñiguez, X.Feng. et al y Wojciech^{114,118,119}

Tabla 21. Promedio de relaciones atómicas, Si/Ca, Al/Ca, S/Ca y Ca/Si

Muestra	Si/Ca	Al/Ca	S/Ca	Ca/Si
CPO 40	0.40	0.05	0.10	2.72
CSA	0.53	0.07	0.13	1.89
CPO 40 + 5% NS	0.44	0.05	0.06	2.36
CSA + 5% NS	0.47	0.04	0.06	1.99

En la Figura 60 se presentan las etapas del proceso de hidratación y sus compuestos hidratados determinados por SEM. En la primera etapa de la hidratación del cemento, la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) se forma como resultado de la hidrólisis del C_3S y del C_2S que se lleva a cabo a las pocas horas del mezclado del cemento con agua, la portlandita ocupa el 25% del volumen de la fase sólida de una pasta de cemento hidratada. En el segundo periodo de la hidratación, se forman los silicatos hidratados y constituyen entre el 50% y el 60% del volumen total de las fases sólidas. De acuerdo al modelo sugerido por Diamond¹²⁰ de la distribución morfológica del gel

C-S-H en una pasta de cemento, el gel C-S-H se forma en un arreglo tipo fibras de 2 micrones y posteriormente se forma una malla, conoica como “honeycomb”.

En el tercer periodo de hidratación de la pasta, los poros se rellenan con pasta endurecida en forma de fibras laminares, La característica de esta etapa es el cambio de aluminato cálcico trisulfato $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ a aluminato cálcico monosulfato. $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Los cristales de etringita y las fases Aft, forman cristales elongados similares a agujas, mientras que la tobermorita forma laminas¹¹⁸.

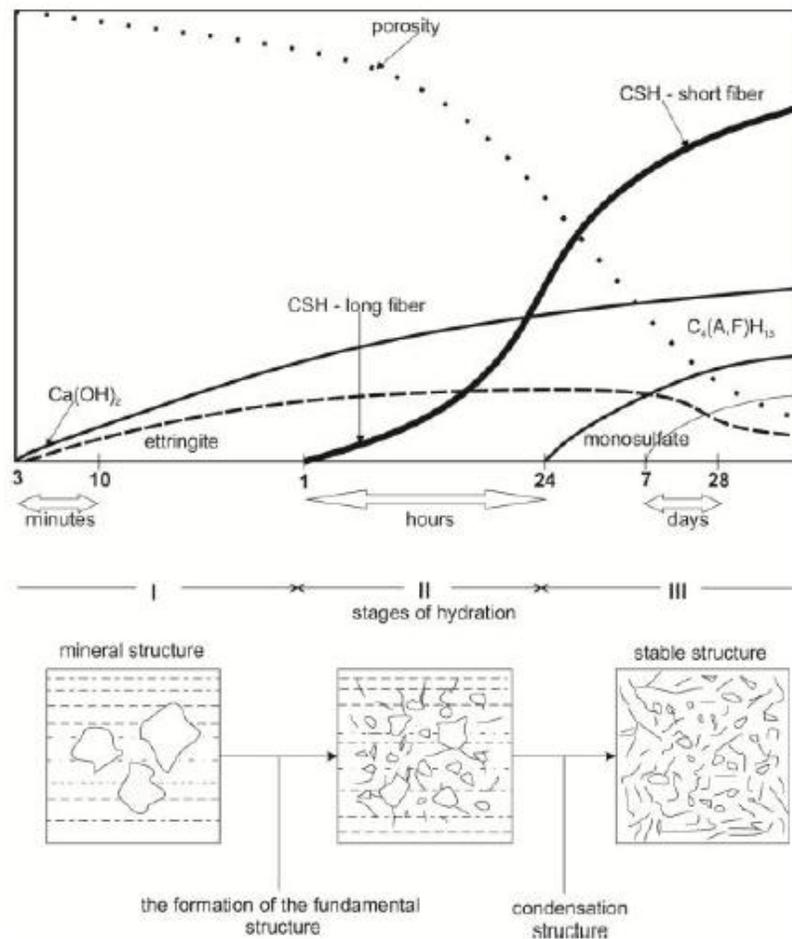


Figura 60. Formación de productos de hidratación y microestructura de la pasta de cemento

Por otra parte, los resultados obtenidos en la prueba de resistencia al ataque químico por sulfatos confirmaron la influencia de las NS sobre la matriz cementante. Para el cemento CPO un resultado interesante es que la dosificación de 1.0% si bien es la que mejores resultados a la compresión brinda, no es suficiente para obtener una mejora en la resistencia al ataque químico. Para esta matriz, la dosis de 5% logra evitar el ataque químico por sulfatos aun a edades de exposición de 550 días, mientras que en el cemento de referencia, sin adición de NS, rebasa los límites establecidos en la norma a solo 6 meses de exposición.

Por otro lado, el cemento CSA sin adición de NS a los 3 meses de exposición al ataque químico excede el valor de 0.1% en cambio de longitud establecido en la norma como máximo. Con la adición de 5% de NS, el cemento presenta una resistencia al ataque químico prácticamente a 360 días, sin embargo, a edades posteriores de igual modo es susceptible a dicho ataque.

El resultado global de estos resultados indican que la matriz mejora por la adición de la NS básicamente por la disminución de la porosidad del cemento, promoviendo una densificación de la matriz. Esto puede ser explicado por un proceso de hidratación más eficiente en los cementos debido a la formación de sitios de nucleación alrededor de la NS.

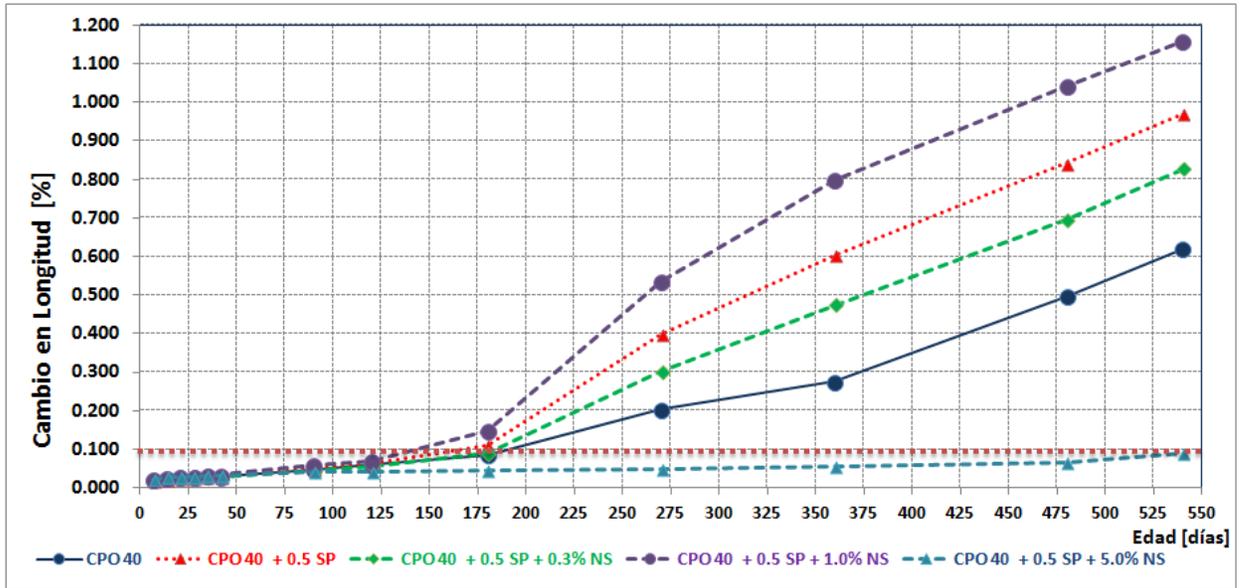


Figura 49. Resultado de resistencia al ataque químico por sulfatos, cemento CPO, 550 días de exposición

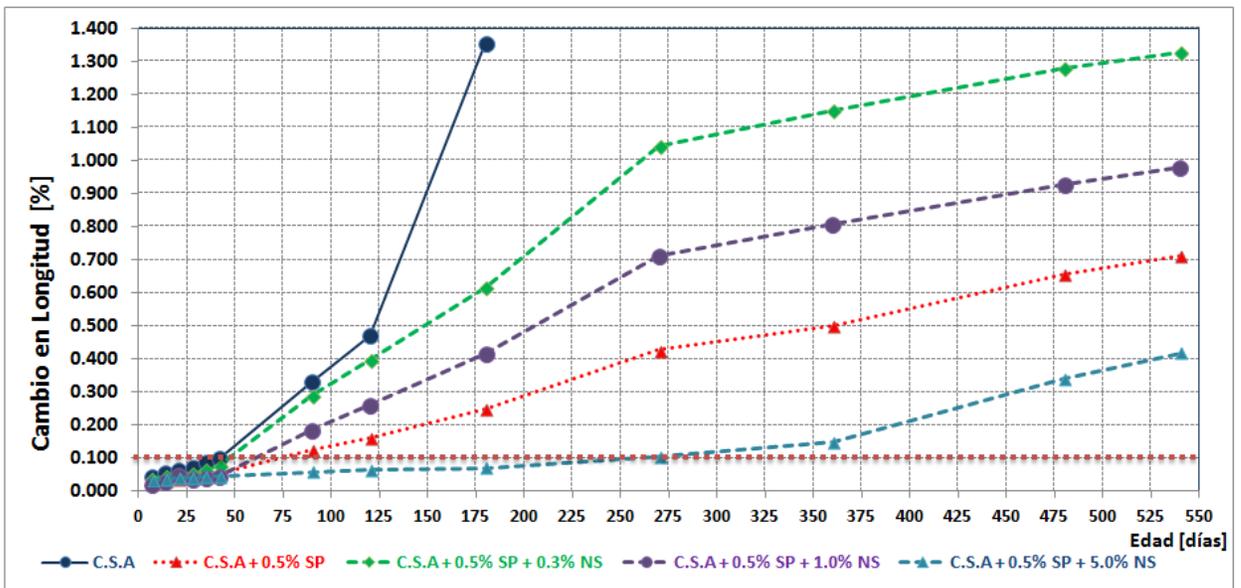


Figura 50. Resultado de resistencia al ataque químico por sulfatos, cemento CSA, 550 días de exposición.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

En la presente investigación se estudió el efecto que tienen la adición de partículas de NS sobre la microestructura de dos matrices cementantes así como el efecto que tienen dichas modificaciones sobre las propiedades de los morteros elaborados y curados a temperatura ambiente.

Es importante mencionar que como resultado de la presente investigación se realizaron pruebas a escala industrial para confirmar los beneficios sobre la resistencia al ataque químico por sulfatos, característica que hoy se puede alcanzar de distintas maneras; controlar la composición química del clinker y cemento limitando el contenido de C_3A a niveles de 5 como máximo, situación que dependiendo de las materias primas disponibles NO será posible realizar en algunos casos, o bien, utilizando adiciones activas en el proceso de molienda, típicamente puzolanas que nuevamente, no son fáciles de conseguir, además de ser materiales que en México han disminuido paulatinamente su característica de actividad.

Es en casos como estos, que resultados como los obtenidos en la presente investigación representan oportunidades de desarrollo, el empleo de nuevos materiales y procesos tecnológicos.

A) Sobre la etapa de Caracterización de Materiales.

1. De la caracterización de los cementos.

Se puede concluir que los cementos utilizados en el estudio presentan diferencias en la composición química, lo cual se confirmó primeramente con el análisis químico básico en donde se observa una diferencia en la pérdida por ignición del cemento C.S.A mayor que la del cemento CPO. El cemento C.S.A contiene como adición CaCO_3 en mayor porcentaje que el CPO.

Esto se confirmaría también con el análisis por Difracción de Rayos-X en polvo, donde se obtuvo un contenido de CaCO_3 estimado mediante el análisis Rietveld de un 15% para el cemento C.S.A, mientras que para el cemento portland, se tiene un contenido de CaCO_3 de 2.5%, determinado mediante la misma técnica.

Adicionalmente, se puede observar que el contenido de álcalis del cemento CPO40 es mayor que el contenido del cemento CSA. Esto sugeriría también que los procesos de hidratación y desarrollo de resistencias iniciales, se presentara en mayor medida en el cemento CPO. Sin embargo, la composición mineralógica del cemento C.S.A. indica la presencia de la fase $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, misma que presenta una cinética de hidratación más rápida que la del C_3A , con lo que se esperarían también unas mayores resistencias iniciales.

En conclusión y de acuerdo a la norma mexicana, NMX-C-414-0NNCCE-2010⁵⁰, los cementos del presente trabajo se pueden clasificar como:

Tabla 5. Materiales de partida

Cemento de Estudio	Clasificación de acuerdo a la Norma NMX-C-414-2010
CPO 40	Cemento Portland Ordinario, CPO 40
C.S.A	Cemento Portland Compuesto, CPC 30

2. De la caracterización del aditivo de nanosílice seleccionado.

El aditivo utilizado en el presente estudio, es un aditivo líquido de la marca BASF. Su color es transparente lechoso y de acuerdo a los resultados obtenidos, contiene un 32.5% de sólidos disueltos en un medio básico, de pH 10.3. Esto es importante para generar compatibilidad con los procesos de hidratación del cemento que se llevan a cabo en ambientes básicos.

Los resultados del análisis de difracción de rayos-X, confirmaron que se trata de partículas de SiO_2 que adicionalmente presentan cierta amorficidad lo que es de suponer favorecerá su reactividad hidráulica. El resultado de espectroscopia de Infra Rojo confirmó la naturaleza de las partículas contenidas en el aditivo mediante la identificación de las bandas características del SiO_2 .

Los resultados del análisis de tamaño de partícula mostraron que las partículas contenidas en el aditivo tienen un tamaño promedio de 25 nm y además mostraron que se encuentran con un grado de dispersión aceptable ya que no se observó conglomerados de otros tamaños.

A manera de conclusión, se puede decir que el aditivo seleccionado para el estudio está constituido por nanopartículas de SiO_2 de 25 nanómetros de tamaño promedio, dispersas en un ambiente alcalino.

B) Sobre las pruebas preliminares

Las pruebas llevadas a cabo en la etapa preliminar, arrojaron la siguiente información:

1.- Las concentraciones de nanopartículas a utilizar son de 0%, 0.3%, 1% y 5%. Si bien es cierto que para este tipo de materiales, dosificaciones a utilizar por arriba de 1,0%, resultarían por el momento poco atractivos debido al costo de estos materiales. En la presente investigación se utilizaron dichos niveles para determinar su influencia en las propiedades del cemento.

2.- Se definió el proceso de mezclado, básicamente es el indicado en la Norma NMX-C-085, con una ligera modificación.

3.- Se definió la necesidad de utilizar el PC y la dosificación para asegurar la dispersión de las nanopartículas.

C) Sobre la Caracterización Fisicoquímica de los cementos

1. Resultados de calorimetría de cementos puros y cemento aditivados.

Para los cementos puros se observó que las relaciones menores de agua cemento, aceleran la reacción de hidratación y este efecto es más pronunciado para el cemento CPO 40 que para el cemento CSA.

Se puede concluir también que el cemento C.S.A presenta una mayor velocidad de hidratación que el cemento CPO 40, con lo que se espera que las resistencias iniciales sean mayores.

De los resultados obtenidos también es posible concluir que la adición de SP retrasa las reacciones de hidratación del cemento y que este efecto se ve revertido a medida que se adicionan nanopartículas a las matrices cementantes.

Las nanopartículas adicionadas a las matrices cementantes presentan en efecto acelerante sobre las reacciones de hidratación, sin embargo, se puede concluir que este efecto tiene un umbral de trabajo, después del cual, mayor adición de nanopartículas no representará necesariamente un beneficio. En los sistemas estudiados, el nivel de dosificación aceptable o donde aún se tiene un efecto de aceleración de la reacción de hidratación es hasta un 3.5% de NS.

2. Sobre los resultados de la resistencia a la compresión

Se observó que la adición de SP (policarboxilato) mejora sustancialmente la resistencia a la compresión del cemento CPO 40. Este comportamiento es totalmente distinto cuando el SP es dosificado al cemento C.S.A, incluso, con la adición de PC, el cemento desarrolló solamente el 50% de la resistencia a la compresión de la alcanzada por la referencia. Estos resultados se obtienen cuando la relación agua/cemento se mantiene constante e igual a 0.485 total.

Cuando se busca igualar la fluidez de los cementos, los resultados parciales indican que con la la adición de NS en valores de 1.0%, permite mejorar la resistencia hasta en un 64% para el CPO, esto es, un 10% adicional a lo que alcanza el PC únicamente.

Las nanopartículas están teniendo un efecto de actividad puzolánica favoreciendo la formación de gel de tobermorita, aunque dicho efecto es más pronunciado a edades iniciales.

Para el cemento C.S.A, la adición de nanopartículas mejora la resistencia a la compresión a todas las edades únicamente en la composición con 5.0% de NS . En este punto es donde las nanopartículas parecen revertir el efecto negativo de la adición de SP para esta matriz cementante.

3. Sobre los resultados de la resistencia a la flexión

Los resultados obtenidos con la matriz del cemento CPO 40, indican que la adición de 0.3% de NS, mejora sustancialmente la resistencia a la flexión obtenida sobre todo a las edades iniciales, dando resultados del orden de 10%, 22% y 12% de resistencia por arriba de la alcanzada por el cemento de referencia para las edades de 24h, 3D y 7D. A 28D, sin embargo, los resultados obtenidos son prácticamente similares.

Esto podría ser explicado por la relación entre la resistencia a la compresión y la resistencia a la flexión dada por la fórmula de MR, en donde se indica que a mayor resistencia a la compresión, mayor el módulo de ruptura. Esto podría explicarse por la densificación de la matriz cementante durante el proceso de hidratación del cemento generado por las nanopartículas.

4. Sobre los resultados de la resistencia al ataque químico por sulfatos

En general se observó que para ambos cementos, el efecto de adicionar las nanopartículas en porcentajes de 5%, favorece la resistencia al ataque químico por sulfatos.

En el caso del cemento CPO 40 esta adición confiere al cemento la característica RS cuando originalmente no lo es.

Sin embargo, en la presente investigación se concluye que porcentajes de adición menores al 5%, no ofrecen ventaja en la resistencia al ataque químico por sulfatos para el cemento CPO 40.

Para el cemento CSA a diferencia de lo observado con el cemento CPO 40, la adición de nanopartículas a la matriz cementante mejoró la resistencia al ataque

químico por sulfatos, en todas las composiciones ensayadas. La mejora observada fue sustancial ya que este cemento sin la adición de algún material adicional, a los 2 meses excede el límite establecido por la Norma Mexicana para un cemento resistente a los sulfatos.

Con la adición de nanopartículas en porcentajes de 5%, la característica de resistencia a los sulfatos mejoró en un 95%.

Como comentario adicional, la hipótesis general de este trabajo supone que si bien hay resultados alentadores para el uso de las nanopartículas en las matrices cementantes, el porcentaje de adición de 5% de NS resulta en extremo alto y se piensa que en el sistema probado, utilizando los procesos de mezclado y homogeneizado lo más similar posible a las aplicaciones industriales de hoy día, no es la forma más efectiva de adicionar los materiales o bien, debido a la ineficiencia del proceso es necesario adicionar las NS en tal proporción.

Se estima que, si es posible mejorar los procesos de mezclado, dispersión y homogeneizado, este porcentaje debería ser menor al 1% de NS.

COMENTARIO FINAL Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

De acuerdo a la información obtenida durante el desarrollo de esta investigación, se observa que el uso de nanopartículas adicionadas a las matrices cementantes, pueden modificar las propiedades del cemento tradicional.

Las propiedades que mostraron ser factibles de modificar fueron, por una lado, la resistencia a la compresión y fue posible también observar que es factible mejorar las propiedades al ataque químico por sulfatos es decir, a través de la adición de este tipo de materiales sería posible modificar la durabilidad de las estructuras realizadas con cementos conteniendo este tipo de materiales.

Sin embargo, y de acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo, hay cuestiones aún por resolver para el uso de este tipo de materiales tales como:

- 1) El modo de adicionar las nanopartículas a la mezcla de cemento: ya que se observó que influye en gran medida en los resultados que se obtienen. Para utilizar con éxito este tipo de materiales, resulta de gran importancia asegurar la dispersión de las nanopartículas en las mezclas a utilizar, ya que de lo contrario, es necesario adicionar gran cantidad de nanopartículas y esto, además de resultar costos, puede generar conglomerados de material que nulifiquen los beneficios de adicionar este tipo de materiales.
- 2) Método de mezclado: Continuando con el uso de este tipo de materiales en las matrices de cemento, es necesario tener especial cuidado en el método de mezclado elegido, ya que lo observado en este estudio, así como gran parte de las bibliografías consultadas, por ahora y con el fin de asegurar la dispersión de las nanopartículas, es necesario realizar algunas modificaciones a los métodos de mezclado definidos en la normativa vigente. En otras palabras, si se adicionaran

las nanopartículas a las matrices cementantes y se utilizaran los métodos de mezclado definidos para los materiales convencionales, es muy posible que los beneficios esperados por el uso de estos materiales no se vean reflejados.

- 3) Costos de nanomateriales: Los resultados de esta investigación sugieren que hay posibilidades de uso de estos nanomateriales para modificar las propiedades de los cementos, sin embargo, utilizar estos materiales en los porcentajes que sugieren los resultados obtenidos, no es por el momento una alternativa económicamente viable, ya que para propiedades como la resistencia a la compresión, se observó que puede ser modificada para obtener valores incluso superiores a los de los nanomateriales con otro tipo de materiales, como pueden ser el PC.

Con la finalidad de ahondar en el estudio y modificación de propiedades de los cementos a través de este tipo de materiales, se sugieren para trabajos futuros las siguientes líneas de investigación.

1.- Modificación de adición de nanopartículas a las matrices cementantes.

a. Dispersión de nanopartículas en distintos medios

b. Utilizar un sustrato para depósito de nanopartículas, en lugar de adicionarlas al agua de mezclado o al cemento en sí. (un ejemplo sería los catalizadores utilizados en la industria petroquímica, en donde la sustancia activa está depositada en bases de Al_2O_3 que es la que se dosifica). Esto permitiría asegurar la dispersión, evitar las conglomeraciones de materiales y dosificar de manera controlada las adiciones de este tipo de materiales.

2.- Tipo de nanomateriales para distintas propiedades

En el presente estudio se trabajó con nanopartículas de Silicio, sin embargo, se podría estudiar el efecto de nanomateriales base Al_2O_3 , base CaCO_3 , base C, o bien, materiales híbridos como nanotubos de carbono, grafenos, etc, con la finalidad de modificar propiedades térmicas, eléctricas o bien de flexión.

REFERENCIAS

¹ A. E. de Villalonca, “La industria del cemento dentro de la problemática de la contaminación atmosférica”, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, <http://materconstrucc.revistas.csic.es>

² <http://www.cemex.com/ES/DesarrolloSustentable.aspx>

³ <http://www.hormigonsustentable.cl/sustentabilidad-y-hormigon/desarrollo-sustentable>

⁴ <http://www.cemex.com/ES/DesarrolloSustentable/InformesGlobales.aspx#2014>

⁵ <https://www.veoverde.com/2014/04/crean-cemento-sustentable-a-base-de-residuos-ceramicos/>

⁶ L.Y. Gómez, Tesis de Doctorado, “Geothermal waste as a replacement material of Portland cement Pastes, Mayo 2004

⁷ A.F.Battagin; G.Camarini and M.A. Cincotto, “A study of early hydration of slag cement pastes subjected to termal curing”, 10th International Congress on the Chemistry of Cement, 3, 1997.

⁸ https://www.ieca.es/reportaje.asp?id_rep=5

⁹ <http://www.understanding-cement.com/history.html>

¹⁰ Cámara Nacional del Cemento, Historia del Cemento, <http://www.canacem.org.mx/>

¹¹ J. Aspdin, “Specification for Artificial Stone”, <http://www.cementkilns.co.uk/cemkilndoc008.html>

¹² <http://www.wbcdcement.org/GNR-2013/index.html>, GNR PROJECT Reporting CO₂

¹³ <http://www.cembureau.be/about-cement/cement-industry-main-characteristics>

¹⁴ <http://www.wbcdcement.org/index.php/en/about-cement/benefits-of-concrete>

¹⁵ <http://www.nrmca.org/>

-
- ¹⁶ G. B. Kumaran, S. M. González; “Evolución reciente de la industria de cemento: un estudio comparativo entre México y la India”, Portes, revista Mexicana de estudios sobre la cuenca del Pacífico, 2008..
- ¹⁷ Global Cement Directory 2013, Global Cement Magazine, Top 20 global cement companies 2012, <http://www.globalcement.com/magazine>
- ¹⁸ P.C. Hewlett; “Chemistry of cement and concrete”, Elsevier Science & Technology Books, Fourth Edition, January 2004
- ¹⁹ *ASTM C219 - 14^a, Standard Terminology Relating to Hydraulic Cement*
- ²⁰ H.F.Taylor; “The chemistry of Portland Cement Manufacture”, Cement Chemistry, Editorial Thomas Telford, Second Edition; 1997
- ²¹ I. Odler; “Special Inorganic Cements”; E&FN Spon, 2000
- ²² P.C. Hewlett, “Lea’s Chemistry of Cement and Concrete”, Fourth Edition, Elsevier Science 2004
- ²³ G. G. Guillen, “Estudio del proceso de hidratación de pastas de cemento Portland reemplazadas con escoria granulada de alto horno, ceniza volante y metacaolin, utilizando dos aditivos superplastificantes”, Julio 2011
- ²⁴ K. Quillin, “Calcium Sulfoaluminate Cements, CO2 reduction, concrete properties and applications”, Brepress, 2007
- ²⁵ I. A.Chen, “Synthesis of Portland Cement and Calcium Sulfoaluminate-Belite Cement for Sustainable Development and Performance”
- ²⁶ L. Price and E. Worrell, “Global energy use, CO2 emissions and the potential for reduction in the cement industry”, IEA–WBCSD workshop: Energy efficiency and CO2 emission reduction potentials and policies in the cement industry, Paris, 4–5 September 2006.
- ²⁷ J. Péra and J. Ambroise, “New Applications of Calcium Sulfoaluminate Cement“ , Unité de Recherche en Genie Civil, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

-
- ²⁸ C.A. Luz, J. Pera, M. Cheriaf, J.C. Rocha, "Behaviour of calcium sulfoaluminate cement in presence of high concentrations of chromium salts", *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 624–629
- ²⁹ R. P. Feynman, "Plenty of room at the bottom", American Physical Society in Pasadena on December 1959
- ³⁰ K. Sobolev y M. F. Gutierrez, "How nanotechnology can change the Concrete World", *American Ceramic Society Bulletin* Vol 84 No. 10, October 2005.
- ³¹ G. Cao, "Nanostructures & Nanomaterials Synthesis, Properties & Applications", Imperial Colleger Press, 2008
- ³² K. Sobolev, I. Flores, L.M. Torres-Martinez P.L.Valdez, E. Zarazua and E.L. Cuellar, "Engineering of SiO₂ Nanoparticles for Optimal Perfomance in Nano Cement-Based Materials", *Proceedings of the Nanotechnology in Construction 3 (NICOM3) 01/2009*;;
- ³³ J. S. Belkowitz and D. Armentrout, "An investigation of Nano Silica in the Cement Hydration Process", *Concrete Sustainability Conference*, 2010
- ³⁴ P. Mondal, S. P. Shah, L. D. Marks and J.Gaitero, "Comparative Study of the effect of Microsilica and Nanosilica in concrete", *Transportation Research Record; Journal of the transportation Research Board* No. 2141, *Nanotechnology in Cement and Concrete*, Vol 1, 2010.
- ³⁵ P Hossenii, A. Booshehrian and S. Farshchi, "Influence of Nano-SiO₂ addition on Microsestructure and mechanical Properties of Cement Mortars for Ferrocement", *Transportation Research Record; Journal of the transportation Research Board* No. 2141, *Nanotechnology in Cement and Concrete*, Vol 1, 2010
- ³⁶ J.S. Belkowitz and D. Armentrout, "An Investigation of Nano Silica in the Cement Hydration Proces"s, *2010 Concrete Sustainability Conference*, National Ready Mixed Concrete Association

³⁷ P. Hosseini, A. Booshehrian, M. Delkash, S. Ghavami, and M.K. Zanjani, Use of Nano-SiO₂ to Improve Microstructure and Compressive Strength of Recycled Aggregate Concretes, *Nanotechnology in Construction* 3,,

³⁸ J. M. San Filippo, J.F. Muñoz, M. Isabel Tejedor, Marc. A. Anderson and Steven M. Cramer., “Nanotechnology to Manipulate the aggregate-Cement Paste Bond Effects on Mortar Performance”, *Nanotechnology in Construction* 3,

³⁹ K. Sobolev, I. Flores, L.M. Torres- Martinez, P.L. Valdez, E. Zarazua, and E.L. Cuellar1, “Engineering of SiO₂ Nanoparticles for Optimal Performance in Nano Cement-Based Materials”, *Nanotechnology in Construction* 3, Proceedings of the NICOM3

⁴⁰ Nanoforum Report, “Nanotechnology and construction”, November 2006

⁴¹ S.P. Shah, M.S. Konsta-Gdoutos, Z.S. Metaxa, and P. Mondal, “Nanoscale Modification of Cementitious Materials”, *Nanotechnology in Construction* 3, Proceedings of the NICOM3

⁴² J.M Makar, J.J Beaudoin, “Carbon nanotubes and their applications in the construction Industry”. In: *Nanotechnology in construction. Proceedings of the 1st International Symposium on Nanotechnology in Construction*, pp. 331–341. Royal Society of Chemistry (2004)

⁴³ L. Raki, J.J. Beaudoin, and R. Alizadeh,” *Nanotechnology Applications for Sustainable Cement-Base Products*”, *Nanotechnology in construction. Proceedings of the 1st International Symposium on Nanotechnology in Construction*, pp. 331–341. Royal Society of Chemistry (2004)

⁴⁴ <https://calentamientoglobalmex.wordpress.com/category/calentamiento-global/el-efecto-invernadero/>, “El efecto Invernadero“

⁴⁵ J.T Kiehl, “Earth's Annual Global Mean Energy Budget”,*Bulletin of the American Meteorological Society* (1997). 78 (2): pp. 197–208.

⁴⁶ “Summary for Policymakers”. *Climate Change 2001: IPCC (2001). The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the*

Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC. Consultado el 21 de abril de 2009.

⁴⁷ R. Mccaffrey, "Climate Change and the Cement Industry", GCL: ENVIRONMENTAL SPECIAL ISSUE 2002

⁴⁸ K. Sobolev and C. Podmore, "VICON: the Next Big Thing?", Global Cement Magazine, May-2001

⁴⁹ R. McCaffrey, "The Cement Industry's Role in Climate Change", Publication #J02D030 , 2002 Hanley-Wood

⁵⁰ Norma NMX-C-414-ONNCCE-2010, Industria de la construcción-Cementantes-Especificaciones y método de ensayo.

⁵¹ <http://www.espectrometria.com>, "El Espectro Electromagnético"

⁵² A. R. West, "Solid State Chemistry and its Applications", John Wiley & Sons, 1997p.48,85

⁵³ <http://ingenieriaentufacu.blogspot.mx/>

⁵⁴ <http://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/espectrometra-de-fluorescencia-de-rayos-x>

⁵⁵ Metodologías de preparación de muestras en polvo para análisis químico, Laboratorio Central de CEMEX México, 2010

⁵⁶ Metodologías de preparación de pastillas fundidas, para análisis químico, Laboratorio Central de CEMEX México, 2010

⁵⁷ <http://www.ucm.es/tecnicasgeologicas/difraccion-de-rayos-x-drx>

⁵⁸ L. A. Nicasio, "Métodos de difracción de rayos-X", Instituto de física de la Universidad de Guanajuato

⁵⁹ Norma NMX-C-049-ONNCCE-2013, Industria de la construcción - Cementantes hidráulicos - Método de ensayo para la determinación de la finura de cementantes hidráulicos mediante la malla 0,045 mm (No. 325).

⁶⁰ Norma NMX-C-056-ONNCCE-2013, Industria de la construcción - Cementantes hidráulicos - Determinación de la finura de los cementantes hidráulicos (Método de permeabilidad al aire)

⁶¹ J. R. Piqueras & M. Faura, "Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido", Centro de Investigación. Hospital "La Fé". Avda. Campanar, 21. 46009 VALENCIA.

⁶² Norma NMX-C-085-ONNCCE-2010, Industria de la construcción - Cementos hidráulicos - Determinación estándar para el mezclado de pastas y morteros de cementantes hidráulicos.

⁶³ LarsWadso, "The Study of Cement Hydration by Isothermal Calorimetry", Building Materials, Lund University, Sweden

⁶⁴ J. Bensted,. "Some applications of conduction calorimetry 10 cement hydration", (1987) Adv. Cement Res. I 35-44

⁶⁵ L. Pelletier, "Conduction Calorimetry Thermometric TAM Air", EMPA Concrete / Construction Chemistry Laboratory

⁶⁶ NMX-C-061-ONNCCE-2010- Industria de la construcción – Cemento – Determinación de la resistencia a la compresión de cementantes hidráulicos

⁶⁷ Norma Mexicana NMX-C-460-Aislamiento Térmico- Valor "R" para las envolventes de vivienda por zona Térmica para la República Mexicana-Especificaciones y Verificación

⁶⁸ M.A.Izaguirre, "Concreto aireado para la vivienda de interés social", <http://www.imcyc.com/revista/1998/julio/aireado.htm>

⁶⁹ Norma Mexicana NMX-C-460-Aislamiento Térmico- Valor "R" para las envolventes de vivienda por zona Térmica para la República Mexicana-Especificaciones y Verificación

⁷⁰ P. C. Hewlett, "Lea's Chemistry of Cement and Concrete", Fourth Edition 2004, P.685.

-
- ⁷¹ C. A. Iñiguez, “Microestructura y propiedades mecánicas de Cementos compuestos: efecto de la reactividad de adiciones puzolánicas e hidráulicas”, Septiembre 2012,
- ⁷² W. G. Pire, Tesis, “Estudio de durabilidad al ataque de sulfatos del concreto con agregado reciclado”, Universidad Nacional de Colombia, 2013.
- ⁷³ R. E. Rodriguez, D. Damazo, R. Uribe, “Los cementos puzolánicos aumentan la resistencia del concteo al ataque de sulfatos”, IMCYC, 2000
- ⁷⁴ G. García, “Estudio del proceso de hidratación de pastas de cemento Portland reemplazadas con escoria granulada de alto horno, ceniza volante y metacaolin, utilizando dos aditivos superplastificantes, Tesis UANL, 2011.
- ⁷⁵ Norma Mexicana NMX-C-418-ONNCCE-2010, Industria de la construcción- Cemento Hidráulico- Determinación del cambio de longitud de morteros con cemento Hidráulico Expuestos a una solución de Sulfato de Sodio.
- ⁷⁶ ASTM C150 / C150M.- Standard Specification for Portland Cement,2015
- ⁷⁷ F.W Taylor, “Cement Chemistry”, Academic London 1990, p 236-237.
- ⁷⁸ W. Lerch,. „Proc. Am. Soc. Testing Muter”. 1946, 46, 1252.
- ⁷⁹ D. Knöfel., “Effect of alkalis on the properties of Portland cement clinker and Portland cement”, Silikattechnik, 1971; 22:262-5
- ⁸⁰ M. M. Selman, A. M. Ali, “The Effect of Alkalis on The Properties of Portland Cement”, Anbar Journal for Engineering Sciences,
- ⁸¹ N. Smaouia , M.A. Be´rube, B. Fournierc , B. Bissonnetted , B. Durande, “Effects of alkali addition on the mechanical properties and durability of concrete”, Cement and Concrete Research 35 (2005) 203 – 212
- ⁸² B. Osbaeck, “The influence of alkalis on the strength of Portland cement”, Zement-Kalk-Gips, 1979; 32:72-7
- ⁸³ “Rietveld Refinement from Powder Diffraction Data”, International Union of Crystallography, 2001

-
- ⁸⁴ J. I. Tobón, O. J. Restrepo, J.J. Payá, “Adición de Nanopartículas al cemento Portland”, *Dyna*, Año 74, No 152, Medellín Julio de 2007.
- ⁸⁵ 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* 21 (2007) 539–545
- ⁸⁶ G. Quercia, P. Zpuesz, G. Hüsken and J. Brouwers, “Effects of Amorphous Nano-Silica additions on Mechanical and Durability Performance of SCC Mixtures”, *International Congress on Durability of Concrete*, 2012
- ⁸⁷ I. Flores, “Obtención de nanopartículas de SiO₂ y su efecto en las propiedades microestructurales, mecánicas y reológicas en materiales cementantes”, Tesis UANL, Noviembre 2009.
- ⁸⁸ S. Maheswaran, B. Bhuvaneshwari, Palani G.S., Nagesh R Iyer, and Kalaiselvam S, “An Overview on the Influence of Nano Silica in Concrete and a Research Initiative”, *Research Journal of Recent Sciencies*, Vol 2 (ICS-2012), 17-24 (2013).
- ⁸⁹ S. Muhammad. Elfeky, I. Serag, H. Elkady, “Effect of Nano Silica De-agglomeration, and Methods of Adding Super-plasticizer on the Compressive Strength, and Workability of Nano Silica Concrete”, *Civil and Environmental Research*, ISSN 2222-1719(paper) ISSN 2222-2863 (Online), Vol. 3, No.2, 2013.
- ⁹⁰ I.P Lisovskyy, V.G. Litovchenko, D.O. Mazunov, S. Kaschieva, J. Koprinarova, S.N.Dimitriev, “Infrared Spectroscopy Study of Si-SiO₂ structures irradiated with high-energy electrons”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol 7, No.1, Feb 2005, p325-328
- ⁹¹ A. M. Acevedo y G. F. Pérez, “Caracterización por espectroscopía en el infrarrojo de óxidos de silicio depositados en ambiente de N₂O”, *Superficies y Vacío* 16(2), 16-18, junio de 2003
- ⁹² L. P. Singh, S. K. Agarwal, S. K. Bhattacharyya, U. Sharma and S. Ahalawat, *Preparation of Silica Nanoparticles and Its Beneficial Role in Cementitious Materials*, CSIR-Central Building Research Institute (CBRI), India, July 2011.

-
- ⁹⁴ F. Puerta y T. Vázquez, “Hidratación inicial del cemento. Efecto de aditivos superplastificantes”, Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, Noviembre 2011
- ⁹⁵ F. Puertas, H. Santos, M. Palacios and S. Martínez, “Polycarboxylate superplasticizer admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behavior in cement pastes”, *Advances in Cement Research*, 2005, 17, No. 2, April 77-89
- ⁹⁶ J. Bjornstrom, J. Martinelli, A. Matic, L. Borjesson, I. Panas, “Accelerating effects of colloidal nano-Silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement”, *Chem Phys Lett* 2004;392:242–8
- ⁹⁷ B. Morteza, M. Baghbadrani, F. Aslani, “Performance of nano-Silica modified high strength concrete at elevated temperatures”, *Construction and Building Materials*, Elsevier 2014.
- ⁹⁸ H. Li, H. Xiao, J. Yuan, J. Ou,” Microstructure of cement mortar with nano-particles”, *Composites Part B: Engineering* , Elsevier 2004
- ⁹⁹ J. B. Wan, C. H. Kim, T. Ghi-ho, “Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles”, Elsevier , *Construction and Building Materials* 21 (2007)
- ¹⁰⁰ B. Ma, M. Ma, X. Shen, X. Li, X. Wu, “Compatibility between a polycarboxylate superplasticizer and the belite-rich sulfoaluminate cement: Setting time and the hydration properties”, *Construction and Building Materials*, 2014
- ¹⁰¹ G. A Rivera, “Concreto SIMPLE”, Capítulo 6, resistencia del concreto.
- ¹⁰² “Resistencia a la flexión del concreto”, NRMCA, National Ready Mixed Concrete Association, <http://www.nrmca.org/aboutconcrete/cips/CIP16es.pdf>
- ¹⁰³ G. Li, “Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂”, *J. Cem. Concr. Res.*, 34 (2004), pp. 1043–1049

¹⁰⁴ G. Ying, P. M. Wangb, X. Zhaoa, “Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes”, Volume 43, Issue 6, May 2005, Pages 1239–1245, Elsevier, 2005

¹⁰⁵ “Macro-and Micro-Characterization of Mortars Produced with Carbon Nanotubes”, Nanomaterials Laboratory of the Physics Department at the Univesidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

¹⁰⁶ G. Quercia, P. Zpuesz, G. Hüsken and J. Brouwers, “Effects of Amorphous Nano-Silica additions on Mechanical and Durability Performance of SCC Mixtures”, International Congress on Durability of Concrete, 2012

¹⁰⁷ W. Kuo, J.S.Huang, C.H.Lin, “Effects of organo modified montmorillonite on strengths and permeability of cement mortars”, Cement and Concrete Research” 2006; 36, 886 895.

¹⁰⁸ H.M.Khater, B.A.El-Sabbagh, M.Fanny, M.Ezzat, M.Lottfy, ”Effect of Nano-Clay on Alkali Activated Water-Cooled Slag Geopolymer”

¹⁰⁹ Universidad de los Andes, Colombia,
<https://investigaciones.uniandes.edu.co/index.php/en/centro-de-microscopia/microscopio-electronico-de-barrido-meb/descripcion-de-la-tecnica-meb>

¹¹⁰ <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/sem.htm>

¹¹¹ Servicios Técnicos de investigación,
<http://ssyf.ua.es/es/formacion/documentos/cursos-programados/2012/especifica/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficie/sem-sesion-12-de-noviembre.pdf>

¹¹² I.G.Richardson, and J.G. Cabrera, “The nature of C-S-H in model slag-cements”; Cement and Concrete composites; 22, 259, 2000

¹¹³ H.S.Pietersen, “Reactivity of fly-Ash and slag in cement”; PhD Thesis, Technische Universiteit Delft, 1993

¹¹⁴ C.A. Iñiguez, “Microestructura y propiedades mecánicas de cementos compuestos; Efecto de la reactividad de adiciones puzolánicas e hidráulicas”, PhD Tesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2012

¹¹⁵ H.W. Taylor, “Cement Chemistry”, 2nd Edition, Thomas Telford, London, 1997

¹¹⁶ M. S. Elfeky, M. I. Serag, H. Elkady, “Effect of Nano Silica De-agglomeration, and Methods of Adding Super-plasticizer on the Compressive Strength, and Workability of Nano Silica Concrete”, Civil and Environmental Research, ISSN 2222-1719(paper) ISSN 2222-2863 (Online), Vol. 3, No.2, 2013.

¹¹⁷ M. S. Elfeky, M. I. Serag, H. Elkady, “Effect of Nano Silica De-agglomeration, and Methods of Adding Super-plasticizer on the Compressive Strength, and Workability of Nano Silica Concrete”, Civil and Environmental Research, ISSN 2222-1719(paper) ISSN 2222-2863 (Online), Vol. 3, No.2, 2013.

¹¹⁸ W. Franus, R. Panek, M. Wdowin, “SEM investigation of microstructures in hydration products of portland cement”

¹¹⁹ X. Feng, E.J. Garboczi, D.P. Bentz, and P.E. Stutzman, “Estimation of the degree of hydration of blended cement pastes by a scanning electron microscopy point-counting procedure”, Cement and Concrete Research, Vol. 34, No. 10, 1787-1793, October 2004

¹²⁰ S. Diamond, “The Microstructures of cement paste in concrete”, 8th ICCCC. Vol. 1 pp. 113-121, Rio de Janeiro (1986)