

INVESTIGACIÓN



Adición de nanopartículas de minerales para el endurecimiento de cementos tipo Portland

Alberto Muciño Vélez
Facultad de Arquitectura
Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)
arq_mucino@hotmail.com

Doctor en Arquitectura por la UNAM. Investigador de tiempo completo del Centro de Investigaciones en Arquitectura Urbanismo y Paisaje. Imparte clases en licenciatura y maestría, además de colaborar con el Instituto de Física de la UNAM que contribuyen al enriquecimiento de las tesis que dirige. Actualmente elabora proyectos mediante un diseño y metodología específicos que buscan la implementación de procedimientos experimentales para realizar investigaciones a través de pruebas de laboratorio, abriendo camino a la práctica profesional de la arquitectura desde un enfoque poco explorado, así como el estudio de los mecanismos de deformación de los nuevos materiales mediante técnicas físico-químicas que aportan beneficios en la construcción.

Eligio Alberto Orozco Mendoza
Instituto de Física, UNAM
eligio@fisica.unam.mx

Doctor en Ciencias con calificación *cum laude* en la Universidad Autónoma de Madrid. Es investigador de tiempo completo en el Instituto de Física de la UNAM, especializándose en la ciencia e ingeniería de materiales. Es profesor en las Facultades de Ingeniería y de Ciencias de la misma Casa de Estudios. Forma parte del padrón de tutores de los posgrados en Ingeniería, Ciencias Físicas, Ciencia e Ingeniería de Materiales y Arquitectura de la UNAM. Ha dirigido 34 tesis en licenciatura, maestría y doctorado, y es autor de 70 artículos de investigación, la mayoría publicados en revistas internacionales indizadas. Su campo de interés académico se centra en el estudio de las propiedades físico-químicas de materiales naturales y sintéticos.

Fecha de recepción: 12 de abril de 2016

Fecha de aceptación: 27 de abril de 2016

Resumen

Se sabe que es posible aumentar la resistencia mecánica de pastas de cemento Portland ordinario, al mezclar polvo de cemento con agua desionizada y cierto porcentaje en peso de partículas submicrométricas de fosfato tricálcico, es decir, $C_3(PO_4)_2$ o TCP, grado reactivo; sin embargo, este procedimiento no es viable económicamente para emplearse en la industria de la construcción por el costo de los reactivos. En este artículo mostramos que se obtiene el mismo resultado, al agregar partículas submicrométricas generadas por la molienda de minerales de fósforo, a polvo de cemento mezclado con agua potable de la red. Esta sustitución permitiría fabricar de manera más barata y eficiente concretos de mayor resistencia mecánica para la industria de la construcción.

Palabras clave: cemento Portland, fosfato tricálcico, nanopartículas, esfuerzo máximo a la fractura

Addition of mineral nanoparticles for the hardening of Portland type cements

Abstract

It is a known fact that the mechanical strength of ordinary Portland cement paste can be increased by mixing cement with de-ionized water and a certain weight percentage of submicron particles of tricalcium phosphate, which is $C_3(PO_4)_2$ or TCP reagent grade. However, this procedure is not economically feasible in the building industry due to the high cost of reagents. This paper shows that the same result may be achieved by adding sub-micron particles of ground phosphorous mineral ore to cement powder mixed with potable water from the local network. This substitution would allow for a cheaper and efficient way to manufacture higher mechanical resistance concrete for the construction industry.

Keywords: Portland cement, tricalcium phosphate, nanoparticles, maximum effort to fracture

Introducción

El concreto es el material de construcción más utilizado en el mundo. Se estima que el concreto se utiliza cinco veces más en peso que el acero; de hecho, en algunos países, este porcentaje excede la proporción de 10 a 1. Sin embargo, se sabe que el cemento, materia prima del concreto, conlleva en su fabricación la emisión de

grandes cantidades de CO_2 a la atmósfera, una tonelada por cada tonelada de cemento. Esto hace que, indirectamente, la industria de la construcción sea una de las más contaminantes en el mundo (Attcin, 2000). Así que es necesario explorar el uso eficiente y racional del concreto como material de construcción.

Actualmente, se aplican diversas metodologías para optimizar el empleo del concreto como material de construcción, por ejemplo, se cuenta con técnicas de análisis para estudiar con detalle las propiedades de cada uno de los componentes del concreto (cemento y agregados pétreos), sus reacciones físico-químicas durante el proceso de fraguado y endurecimiento, su comportamiento mecánico al someterse a diferentes tipos de cargas, así como su comportamiento en las condiciones ambientales de exposición a los fenómenos naturales.

La industria del cemento en México se caracteriza por ser de las más eficientes del mundo, gracias a las inversiones continuas en tecnología y equipamiento de punta, capacidad técnica de su personal, y la seguridad de sus procesos, equipos y operaciones; aunado a la buena calidad de los minerales que conforman el Clinker (Kosmatka, Kerkhoff, Panarese, Tanesi, 2004). Esto permite que México se encuentre entre los 15 principales productores de cemento en el mundo. La industria cuenta con 32 plantas con una capacidad total de producción de 51 millones de toneladas métricas.

Los cementos Portland son cementos hidráulicos compuestos principalmente de silicatos de calcio hidratados. Los componentes de los cementos hidráulicos fra-

guan y endurecen por su reacción química con el agua. Durante la reacción, llamada hidratación, el cemento se combina con el agua para formar una masa, primero dúctil durante el proceso de fraguado y después rígida similar a una piedra durante el proceso de endurecimiento. Cuando se adiciona la pasta (cemento y agua) a los agregados pétreos (arena y grava, piedra triturada u otro material granular), la pasta actúa como un adhesivo y une los agregados para formar el concreto, el material de construcción más usado en el mundo desde la época de los romanos.

Una descripción simplificada del proceso sería la siguiente: la hidratación empieza cuando el cemento entra en contacto con el agua; en la superficie de cada partícula de cemento se forma una capa fibrosa que gradualmente se propaga hasta enlazarse con la capa fibrosa de otra partícula de cemento o adherirse a los agregados adyacentes. El crecimiento de las fibras resulta en aumento de la rigidez, endurecimiento y desarrollo progresivo de la resistencia. La rigidez del concreto puede reconocerse por la pérdida de manejabilidad, la cual normalmente ocurre después de tres horas de mezclado, dependiendo de la composición y finura del cemento, de algún aditivo usado, de las proporciones de la mezcla agua-cemento y de las condiciones de temperatura del ambiente. Finalmente, a medida que la hidratación continúa, el concreto se vuelve más duro y resistente. Gran parte de la hidratación y el desarrollo de la resistencia ocurre a lo largo del primer mes, pero si hay humedad y temperatura adecuadas, continúa de manera más lenta, por un largo periodo. Se ha reportado el aumento continuo de resistencia, exce-

diendo 30 años (Washa y Wendt, 1975; Wood, 1992).

Entonces parece claro que una forma de conseguir cementos con características adecuadas para fabricar concretos con propiedades que redunden en el empleo eficiente del concreto como material de construcción, pasa por el estudio detallado del proceso de hidratación del cemento y su modificación mediante el empleo de aditivos, que aceleren o retarden el fraguado e incrementen la resistencia mecánica del concreto.

Basado en la experiencia desarrollada en el Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales del Instituto de Física de la UNAM (IF/UNAM) en el área de biomateriales, mostramos recientemente que es posible aumentar la resistencia mecánica de pastas de cemento Portland ordinario, al mezclar polvo de cemento con agua desionizada y cierto porcentaje en peso de partículas submicrométricas de fosfato tricálcico (TCP) grado reactivo de laboratorio (Muciño y Orozco, 2014). Sin embargo, aunque importante desde el punto de vista de la investigación básica, este procedimiento no es viable económicamente para emplearse en la industria de la construcción por el costo de los reactivos empleados. Así que exploramos la posibilidad de sustituir el TCP y el agua desionizada por minerales naturales de fósforo y agua potable de la red.

En este artículo mostramos que con estas sustituciones de aditivos se obtiene el mismo resultado, por lo que suponemos que bajo este procedimiento se podrían fabricar de manera más barata y eficiente concretos de mayor resistencia mecánica para la industria de la construcción.

Procedimiento experimental

El procedimiento experimental que se siguió en la investigación fue el siguiente:

La caracterización mecánica del cemento, con y sin aditivos, se hizo a partir ensayos de deformación en compresión y de flexión en tres puntos. En todos los casos el parámetro mecánico que se tomó como referencia fue el esfuerzo máximo a la fractura. Además, se hicieron análisis por difracción de rayos X (XRD) para detectar la posible formación de nuevas fases cristalinas en la pasta de cemento durante el periodo de endurecimiento. La secuencia de actividades fue la siguiente:

- Fabricación de probetas con cemento básico.
- Fabricación de los cementos con adición de las nanopartículas de origen natural.
- Fabricación de probetas para pruebas mecánicas.
- Realización de pruebas de compresión y flexión en tres puntos.
- Determinación de las fases cristalinas presentes por XRD.
- Todo el trabajo experimental se llevó a cabo en el Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales del IF/UNAM.

Materiales

CEMENTO

Empleamos Cemento Portland Tipo II Modificado CPO 30-R, que satisface ampliamente las especificaciones de la Norma Mexicana NMX C-414-ONNCCE y de la Norma Norteamericana ASTM C-150, por lo que se le usa en todo tipo de obras,

desde la autoconstrucción hasta aquellas donde se requiere de ingeniería y arquitectura sofisticada; por ejemplo, se le utiliza ampliamente en la industria de los prefabricados y premezclados para la construcción de puentes, aeropuertos, edificios y conjuntos habitacionales, entre otros. Por su composición química, el cemento Portland Tipo II Modificado CPO 30-R genera menor calor de hidratación que otros similares, con lo que se disminuye notablemente la formación de fisuras y lo hace resistente al ataque moderado de agentes agresivos del agua y del suelo, principalmente de sulfatos y salitre.

FOSFATO TRICALCICO (TCP)

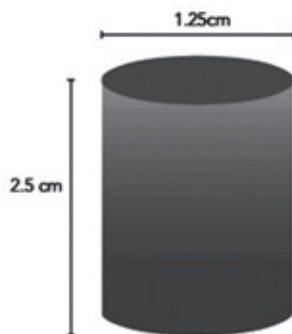
El TCP es un compuesto de calcio y fósforo con fórmula química $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, su aspecto es de polvo blanco, inodoro y es estable en condiciones ambientales de presión y temperatura. En el área de biomateriales, el TCP se usa para la fabricación de cementos para aplicaciones dentales o reparación de huesos (Gbureck, Grolms, Barralet, Grover, Thull, 2003). Como aditivo, en esta investigación empleamos partículas de minerales de fósforo de origen natural, generadas a partir de un proceso de molienda de alta energía en un molino planetario hasta obtener partículas submicrométricas (Muciño y Orozco, 2014).

AGUA

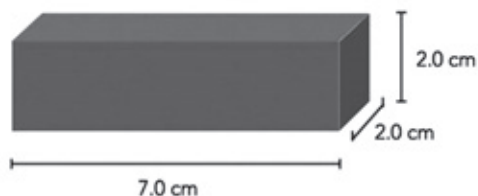
En esta investigación utilizamos agua potable de la red, con la intención de reproducir las condiciones comunes de fabricación de mezclas de cemento en las obras de construcción. Tanto para las pruebas de compresión como para las de flexión en tres puntos, se colaron probetas

subdimensionadas en moldes hechos de PVC como se muestra en las siguientes figuras, tratando de simular el comportamiento que se tienen en elementos estructurales de acuerdo a normas establecidas (véase, por ejemplo, NMX-C-109-ONNCCE y ASTM C-39-86, Standard Method of Test “Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens”).

Las pruebas mecánicas se hicieron en una máquina marca Shimadzu modelo AG100kNG instalada en el Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales del IF/UNAM y el análisis por XRD con un difractómetro de rayos X marca Brucker modelo D8 Advance Diffractometer instalado en el Laboratorio de Rayos X del IF/UNAM.



Dimensiones de las probetas fabricadas para pruebas a compresión. Elaboración de moldes y vaciado posteriormente con mezclas de cemento Portland y cementos con aditivos



Dimensiones de las probetas fabricadas para pruebas a flexión de 3 puntos. Fabricación y desmolde de las probetas de cemento básico y cemento con aditivos

Resultados

En la figura de abajo graficamos la evolución del esfuerzo máximo a la fractura como función del tiempo de endurecimiento, que obtuvimos a partir de pruebas mecánicas de compresión en muestras de cemento simple y cemento con aditivo. Es evidente que desde el inicio del proceso de endurecimiento (a los cinco días) el cemento con aditivo muestra valores superiores del esfuerzo a la fractura con respecto a los del cemento simple, en ambos casos la resistencia máxima se alcanza alrededor de los diez días, manteniéndose un nivel de mayor resistencia a la fractura en el cemento con aditivo de alrededor del 10%.

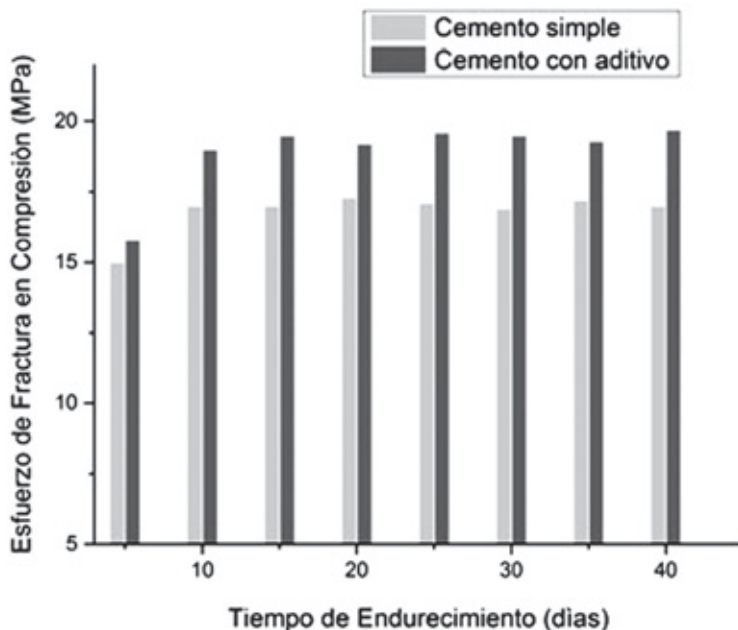
En las pruebas de flexión el comportamiento es diferente, prácticamente no se observa algún efecto del aditivo en la

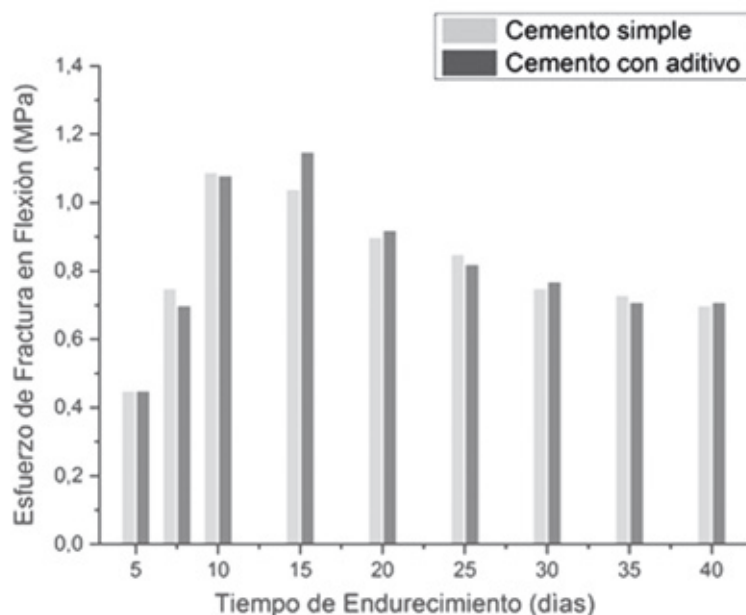
resistencia a la fractura. En la figura de la siguiente página se registra la evolución del esfuerzo a la fractura como función del tiempo de endurecimiento obtenido a partir de pruebas de flexión.

Es notable el nivel de resistencia a la fractura que se alcanza en este caso si se le compara con el obtenido en las pruebas de compresión, un orden de magnitud por abajo. Esto se debe entre otras cosas a que durante la prueba de flexión, una sección de las probetas se ve sometida a esfuerzos de compresión mientras que la otra a esfuerzos de tensión, lo que las hace más frágiles ante este tipo de pruebas.

Es bien conocido el efecto que las estructuras de acero tienen en elementos de concreto sometidos a esfuerzos flexionantes. En su momento, investigaremos el efecto conjunto que este aditivo podría tener en este tipo de elementos.

Evolución del esfuerzo de fractura en compresión obtenido a partir de pruebas de compresión en muestras de cemento simple y cemento con aditivo.





Evolución del esfuerzo de fractura en flexión obtenido a partir de pruebas de compresión en muestras de cemento simple y cemento con aditivo.

Finalmente, el análisis por XRD no muestra la presencia de nuevas fases cristalinas que involucren la presencia de compuestos de fósforo. Suponemos entonces que las nanopartículas del aditivo, al final quedan incorporadas en los hidratos amorfos que se generan durante el proceso de endurecimiento de la pasta de cemento.

Discusión

La nanotecnología se ha ido integrando paulatinamente a la industria de la construcción con la intención de optimizar el rendimiento y comportamiento de los materiales usados en la infraestructura civil. Existen muchos ejemplos de materiales de construcción nanomodificados que se caracterizan por una mayor resistencia y mayor durabilidad, que incrementan la

velocidad de construcción y reducen el impacto ambiental (Kasthurirangan, Birgisson, Taylor, Nii O, 2009).

En particular, por la ruta de las nanotecnologías se está explorando la fabricación de concreto de ultraalto rendimiento mediante la adición de nanomateriales a las pastas de cemento, entre ellos se encuentran el nanosílice, la nanotitania, la nanoalúmina y los nanotubos de carbón (Sánchez y Sobolev, 2010). Esta metodología conocida como “sembrado” de nanopartículas en pastas de cemento induce el crecimiento rápido y homogéneo de los productos de hidratación, lo que provoca una disminución considerable de poros y cavidades con el consecuente incremento de la resistencia mecánica que se observa en esas pastas (Thomas, Jennings, Chen, 2009).

En este tema, uno de los casos más investigados es el relacionado con el efecto

de las nanopartículas de sílice en el proceso de hidratación de pastas de cemento (Singha, Goel, Bhattacharyya, Mishra, 2016). Muchos estudios indican que el incremento en la resistencia mecánica de cementos con nanopartículas de sílice, sobre todo al principio del proceso de hidratación se debe a la afinidad química de estas nanopartículas con los silicatos de calcio hidratado (CSH) (Land y Stephan, 2012).

Desde hace tiempo también se sabe que el proceso de hidratación de algunos fosfatos de calcio es similar al de los silicatos de calcio (Brown, 1999), por lo tanto no es de extrañar que se observe un efecto de endurecimiento similar al que presentan los cementos con nanopartículas de sílice si se incorporan nanopartículas de fosfatos de calcio a la pasta de cemento, tal como lo mostramos para el caso de las nanopartículas de TCP en nuestra investigación previa. Ahora, con los resultados obtenidos a partir de las pruebas de compresión, podemos afirmar que se obtiene el mismo resultado si se incorporan nanopartículas generadas por molienda mecánica de minerales naturales de fósforo.

Para comprender los mecanismos que dan origen al incremento en la resistencia mecánica por la introducción de nanopartículas en las pastas de cemento, a continuación presentamos una descripción del proceso de fraguado y endurecimiento.

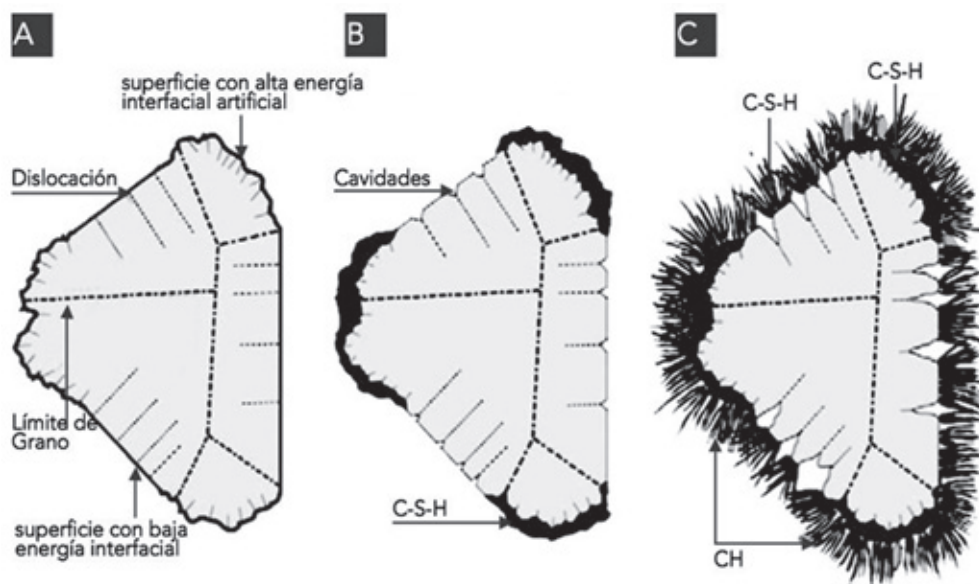
La nanomodificación de materiales para la construcción basados en cemento involucran, como ya dijimos, el empleo de nanocerámicas y/o nanotubos de carbono (Kutschera, Nicoleau, Bräu, 2011). A su vez, las nanocerámicas que se emplean en este proceso pueden ser inertes

o activas. Las primeras sólo tienen la función de rellenar las cavidades que se forman durante el fraguado de la pasta de cemento y las segundas influyen en el proceso de hidratación y/o en el desarrollo de la microestructura de la pasta, que está íntimamente relacionada con su resistencia mecánica.

A este procedimiento de modificación de pastas de cemento se le conoce también como “Siembra de nanopartículas activas”. Para entender el efecto que las nanopartículas activas tienen en la modificación de las pastas de cemento, empezaremos por una descripción breve del proceso de consolidación del cemento al mezclarlo con agua.

En general, el proceso de consolidación de las mezclas de cemento con agua (pasta de cemento) consta de dos etapas, el fraguado y el endurecimiento. Durante el fraguado, la hidratación de las partículas de silicato tricálcico (C_3S) o alita, sucede en periodos que van de minutos a horas. En las partículas de alita policristalinas mostradas en la siguiente figura, se observa una distribución heterogénea de sitios de alta y baja reactividad, es decir, con alta y baja energía interfacial. Por este motivo, cuando la partícula de alita se pone en contacto con agua, las primeras zonas hidratadas se distribuyen de manera discontinua sobre su superficie.

Los sitios de baja reactividad inicial se empiezan a disolver, en general en fronteras de grano o dislocaciones que emergen a la superficie. En este momento el ritmo de hidratación crece considerablemente. Aquí se empiezan a formar los núcleos de CSH (silicato de calcio hidratado) y CH (hidróxido de calcio). A partir de este



Representación esquemática del proceso de hidratación de una partícula de silicato tricálcico o alita (Juilland , Gallucci, Flatt, Scrivener, 2010)

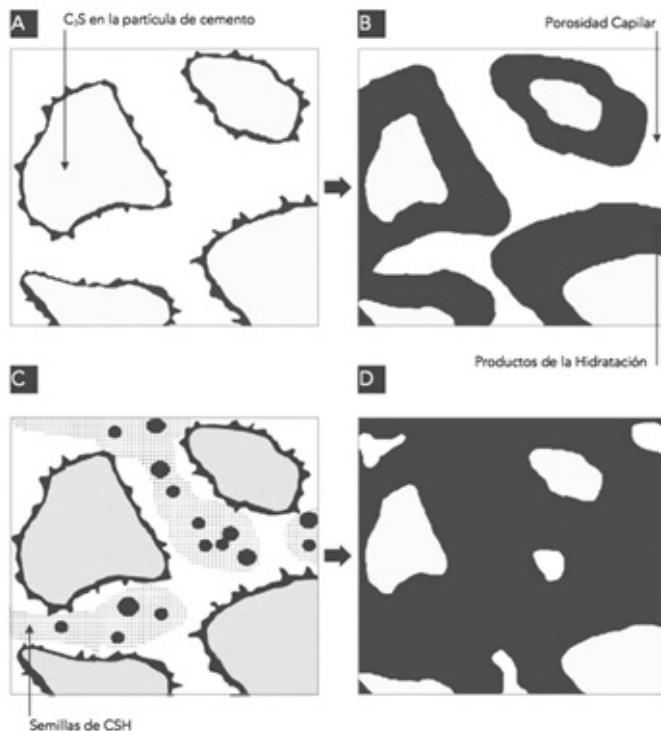
punto, el fraguado de la mezcla cemento-agua se acelera.

Durante el endurecimiento (periodos de días) el ritmo de hidratación de la alita disminuye y compite con la hidratación del silicato dicálcico (C_2S) o belita. En conjunto, la hidratación de la alita y la belita llevan a la pasta de cemento de un estado visco elástico moldeable a un estado de consolidación que le permite actuar como material estructural de carga.

Como ya se mencionó, la consolidación de las pastas de cemento puede ser alterada notablemente con la siembra de nanopartículas cerámicas activas. Por ejemplo, la “siembra” de nanopartículas de CSH (< 4% en peso) modifica notablemente la microestructura de la alita y de la pasta de cemento (Thomas, Jennings, Chen, 2009).

Conforme avanza el proceso de hidratación, se forma la fase amorfa CSH que da lugar a el “amarre” paulatino de los granos de alita y belita, sin embargo, el volumen ocupado por los productos de hidratación es inferior al que inicialmente ocupa la mezcla de cemento con agua, en consecuencia, al final, el material consolidado presenta inevitablemente un cierto porcentaje de cavidades y poros que afectan la resistencia mecánica de la pasta.

Por otro lado, la “siembra” de nanopartículas (etiquetadas como CSH en la figura anterior) además de acelerar la reacción, da lugar a una distribución mas homogénea y abundante de los productos de hidratación (imágenes C y D de la figura siguiente). Como consecuencia de esto, el porcentaje de poros y cavidades es menor lo que se traduce en una



Representación esquemática de la hidratación de la alita o cemento con y sin la "siembra" de nanopartículas de C-S-H (Thomas, Jennings, Chen, 2009)

mayor resistencia a la compresión de la pasta.

Los resultados experimentales de esta investigación nos indican que es muy probable que estemos en el caso de cementos modificados por la "siembra de nano-partículas cerámicas activas" ya que:

A la mezcla de cemento Portland ordinario le agregamos partículas submicrométricas obtenidas de la molienda de minerales naturales de fósforo, en proporciones del 1% en peso.

La resistencia mecánica a la compresión de probetas de cemento con nanopartículas de fosfatos de origen natural es superior a la de las probetas fabricadas con cemento simple.

Los análisis por difracción de rayos X (DRX) no muestran la presencia de fases adicionales a las esperadas durante el proceso de fraguado y endurecimiento de las pastas, aunque no descartamos la existencia de diferentes tipos de hidratos de CSH con fósforo incorporado a escala nanométrica.

Conclusiones

La adición de nanopartículas de minerales naturales de fosfatos incrementa la resistencia mecánica a la compresión de los cementos tipo Portland. El empleo conjunto de este tipo de partículas y agua potable de la red hace económicamente competi-

tivo el procedimiento para obtener pastas de cemento con mayor resistencia mecánica a la compresión.

Resultados preliminares recientemente obtenidos en el marco de este proyecto de investigación, nos sugieren que este

tipo de aditivos también incrementa la resistencia mecánica de cierta clase de morteros, al parecer, estaríamos en la posibilidad de incrementar la resistencia mecánica a la compresión de cementos tipo Portland con agregados pétreos. 🏗️

Bibliografía

- Atcin P.C. Cement and Concrete Development from an Environmental Perspective. Concrete Technology for a Sustainable Development in the 21th Century, Edited by Odd Gjorv and Koji Sakai, 2000.
- Kasthurirangan Gopalakrishnan Shift, Birgisson Bjorn, Taylor Peter, y Nii O. Nanotechnology in Civil Infrastructure A Paradigm. Attoh-Okine (Eds.) Springer, 2009.
- Kosmatka Steven H, Kerkhoff Beatrix, Panarese William C, Tanesi Jussara. Diseño y Control de Mezclas de concreto. Illinois: Portland Cement Association, Skokie, 2004.
- Kutschera Michael, Nicoleau Luc, y Bräu Michael. "Nano-optimized construction materials by nano-seeding and crystallization control", y Michael Kutschera, Luc Nicoleau, and Michael Bräu (Eds.) Nanotechnology in Civil Infrastructure. Springer 2011.
- Muciño A, Orozco E. "Endurecimiento de Cementos Tipo Portland Inducidos por Fosfatos y/o Silicatos" en: Oliva Salinas G., Valdez Olmedo E., (comps.). Tecnología-Textos Fa. México: UNAM, 2014
- Singha L. P, Goel A, Bhattacharyya S. K, Mishra G. Quantification of hydration products in cementitious materials incorporating silica nanoparticles. *Front. Struct. Civ. Eng.* 2016 DOI 10.1007/s11709-015-0315-9
- Wood, Sharon L. Evaluation of the Long-Term Properties of Concrete (Evaluación a Largo Plazo de las Propiedades del Concreto), Research and Development Bulletin RD102. Portland Cement Association, 1992

Hemerografía

- Brown P. W. Hydration behavior of calcium phosphates is analogous to hydration behavior of calcium silicates. *Cement and Concrete Research* 29 (1999)
- Gbureck U, Grolms O, Barralet J. E, Grover L. M, Thull R. Mechanical activation and cement formation of b-tricalcium phosphate. *Biomaterials* 24 (2003)
- Juillard Patrick, Gallucci Emmanuel, Flatt Robert, Scrivener Karen. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. (2010), *Cement and Concrete Research*, 40
- Land G, Stephan D. The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(2)
- Sánchez F, Sobolev K. Nanotechnology in concrete: A review. *Construction & Building Materials*, 2010, 24(11)
- Thomas J. J, Jennings H. M, Chen J. J. "Influence of Nucleation Seeding on the Hydration Mechanisms of Tricalcium Silicate and Cement" (2009), *J. Phys. Chem C* (113)
- Washa, George W, Wendt, Kurt F. "Fifty Year Properties of Concrete (50 Años de Propiedades del Concreto)." ACI Journal, American Concrete Institute. Michigan: Farmington Hills (enero 1975)