

## CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES CEMENTANTES

Sáez del Bosque, I.F.\*(1), Martínez-Ramírez, S. (2), Martín-Pastor, M. (3), Blanco-Varela, M.T.(1)

(1) *Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC), Madrid, España*

(2) *Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC), Madrid, España*

(3) *Unidad de Resonancia Magnética, RIAIDT, USC, Santiago de Compostela, España*

La industria del cemento está interesada en la reducción de materias primas en la producción de cemento. Con este objetivo, es cada vez más frecuente, el reemplazamiento de cemento por ciertos materiales como el humo de sílice, la cáscara de arroz o la nanosílice coloidal o precipitada. Por ello, en este trabajo se explora el efecto de la adición de nanosílice amorfa (nSA) en la estructura y composición del gel C-S-H formado en la hidratación del silicato tricálcico triclínico ( $T_1$ ),  $C_3S$ , y en la hidratación del cemento blanco a 25°C y 65°C. La nSA empleada, con una elevada actividad puzolánica, produce un efecto acelerador en la hidratación del  $C_3S$  ( $T_1$ ) y en la hidratación de la alita/belita del WPC, lo que conduce a la formación de geles C-S-H que inicialmente presentan una mayor longitud media de cadena de los silicatos tipo dreierkette (MCL) que aquellos geles sin adición de nSA. Por otra parte, en ausencia de nSA, la hidratación de la alita es superior a la del  $C_3S$  produciendo además geles con mayor MCL, reforzándose este incremento por la adición de nSA.

**Palabras Clave:** nanosílice, hidratación, cemento, silicato tricálcico

## CHARACTERIZATION OF NEW CEMENT-BASED MATERIALS

The cement industry is keen on reducing natural resource consumption in the manufacture of cement. In pursuit of those objectives, the replacement of the cement by pozzolanic materials such as silica fume, rice husk and precipitated or colloidal nanosilica has become increasingly common. That practice inspired the present study, that explores the addition of amorphous nanosilica (nSA) in triclinic ( $T_1$ ) tricalcium silicate,  $C_3S$ , and white portland cement (WPC) hydration at 25°C y 65°C and its effect on C-S-H gel nanostructure and composition. The high pozzolanicity nSA used accelerated  $C_3S$  ( $T_1$ ) hydration and alite/belite hydration of WPC, favouring the generation of C-S-H gels whose drierkette-like silicate chains were initially longer than in non-nSA gels. Moreover, the hydration degree and MCL are higher for alite (monoclinic polymorphous) than  $C_3S$  in nSA-free pastes, improving this factor by addition of nSA.

**Key words:** nanosilica, hydration, cement, tricalicum silicate

\* i.fuencisla@ietcc.csic.es

### 1. INTRODUCCIÓN

La adición de diversos materiales al cemento está siendo cada vez más demandada, no solo por ser una forma de reducir el consumo de materias primas y consecuentemente de las emisiones de  $CO_2$ , sino también porque estas adiciones consiguen mejorar las propiedades finales del producto. Como resultado de una intensa investigación, desde hace años se vienen utilizando las adiciones de ceniza volante, humo de sílice, escoria de horno alto, etc. como componentes en la fabricación de cementos. Dicha incorporación se encuentran actualmente normalizadas en la norma europea UNE EN 197-1 (AENOR 2011). Sin embargo, se sigue trabajando en la incorporación de otro tipo de adiciones, así existen nuevas investigaciones que tratan de evaluar la viabilidad de utilizar diferentes subproductos industriales como la ceniza de cáscara de arroz o la de caña de azúcar como adición en la elaboración de cementos (Salas, Delvasto et al. 2009; Cordeiro, Toledo Filho et al. 2012). El reciente desarrollo de la nanotecnología también ha suscitado el interés de la industria cementera en el estudio de diferentes nanopartículas como nuevas adiciones al cemento. Las nanopartículas empleadas actualmente se pueden dividir en dos grupos: i) nanopartículas carentes de propiedades puzolánicas y ii) nanopartículas con propiedades puzolánicas. Estas últimas nanopartículas reaccionan con la portlandita generada en la hidratación de los silicatos del cemento, generando gel C-S-H adicional al procedente de la hidratación de las fases silicato del cemento. Dentro del primer grupo se encuentran por ejemplo las nanopartículas de  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , etc., que adicionadas al cemento producen un efecto nanofiller, reducen la porosidad, mejoran las propiedades mecánicas y dan lugar a microestructuras más compactas, además algunas de ellas pueden actuar como semilla de cristalización de los productos de hidratación, acelerando de alguna manera la reacción de hidratación del cemento (Nazari and Riahi 2011; Nazari and Riahi 2011). Dentro del segundo grupo de

nanopartículas se encuentra la nanosílice, que se caracteriza entre otras propiedades por tener elevadas superficies específicas comprendidas entre 50 a 1000 m<sup>2</sup>/g, existiendo principalmente dos tipos de nanosílice: la nanosílice coloidal que es una suspensión de sílice en medio acuoso a un pH determinado y la nanosílice precipitada conocida también como nanosílice pirogénica o gel de sílice. Al igual que las otras nanopartículas, la adición de nanosílice al cemento produce un efecto físico de tipo nanofiller rellenando los huecos entre granos de cemento, produciendo microestructuras más densas y menos porosas, lo que se traduce en una reducción de la permeabilidad y mejora de las resistencias mecánicas. La principal ventaja de las nanopartículas con propiedades puzolánicas con respecto a las que no lo son, es la formación de gel C-S-H adicional, por reacción de la nanosílice con la portlandita de la pasta hidratada del cemento (reacción puzolánica), que al ser el producto de hidratación mayoritario (alrededor de un 70%), es el principal responsable de la resistencia y durabilidad de los sistemas cementantes. El gel C-S-H se origina en una pasta de cemento, por la reacción de hidratación de las fases silicato, mayoritarias en el clinker, cuya estructura cristalina depende, entre otros, de los iones incorporados en disolución sólida en su estructura, lo que a su vez dependerá de la composición de las materias primas utilizadas. Por otra parte, la formación del gel C-S-H adicional reduce la porosidad dando lugar a estructuras más compactas. La reacción puzolánica de la nSA con la portlandita, además de disminuir el tamaño de los cristales portlandita formados, conduce a la densificación de la zona de transición interfacial (ITZ) pasta-árido lo que favorece la obtención de propiedades mecánicas mejoradas.

Por otro lado, teniendo en cuenta que los cementos con adiciones se pueden emplear en la prefabricación de piezas de hormigón curadas hidrotérmicamente, es interesante estudiar el efecto de la temperatura de curado en la hidratación del cemento con adiciones. Es conocido que la temperatura produce un efecto acelerador de las reacciones de hidratación de las fases del cemento (Escalante-García 1998) y modifica la microestructura de la pasta de cemento al modificar la estructura del gel C-S-H (Al-Dulaijan 1990), induciendo una heterogénea distribución de los productos de hidratación y una mayor porosidad de las pastas (Lothenbach 2006; Lothenbach 2007). Sin embargo, no es conocido como dicha temperatura junto con la nanosílice afectan a la hidratación de las fases silicato de diferente naturaleza cristalográfica y a la estructura del gel C-S-H formado.

En este trabajo se estudia el efecto de la adición de nanosílice precipitada y la temperatura de curado en la hidratación de C<sub>3</sub>S-sintético y en la hidratación del C<sub>3</sub>S-alita del cemento blanco por <sup>29</sup>Si MAS RMN.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales y preparación de las muestras

El silicato tricálcico (C<sub>3</sub>S) fue preparado en el laboratorio por calcinación a 1450°C a partir de una mezcla homogénea de carbonato cálcico y gel de sílice en relación molar CaO/SiO<sub>2</sub> de 3, realizándose un previo calentamiento de la mezcla a 1000°C para evitar la violenta expulsión de CO<sub>2</sub> en la descarbonatación del CaCO<sub>3</sub>. Se realizaron sucesivos ciclos de molienda y calcinación hasta la desaparición de las reflexiones del CaO en los difractogramas del producto y el contenido en cal libre (UNE 80-243-86) fuera menor del 0,5%. Posteriormente, el producto final se molió y se tamizó por 45 μm, caracterizándose por DRX-Rietveld, ATD y <sup>29</sup>Si MAS RMN.

El cemento blanco BL I 52.5 R (WPC) empleado en este trabajo fue proporcionado por la empresa CEMEX. Su composición química determinada por fluorescencia de rayos X (FRX) y su composición mineralógica, calculada a partir de los porcentajes expresados en forma de óxidos obtenidos por FRX y de acuerdo a las fórmulas de Bogue (Bogue 1929) modificadas, esto es, teniendo en cuenta que los iones Ca<sup>2+</sup> no sólo se encuentran en las fases silicato (alita y belita) y aluminato (aluminato tricálcico y fase ferrítica) sino que además se encuentran en forma de CaCO<sub>3</sub> y de CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química y mineralógica del cemento BL I 52.5 R

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
21,71	4,85	0,32	0,88	65,08	0,15	3,82	0,57	0,12	0,06	2,387
<b>C<sub>3</sub>S</b>			<b>C<sub>2</sub>S</b>			<b>C<sub>3</sub>A</b>			<b>C<sub>4</sub>AF</b>	
54,32			21,37			12,31			0,98	

LOI: pérdida por calcinación a 1000°C

La nanosílice amorfa precipitada (nSA) empleada en este trabajo con una superficie específica de 371 ± 2 m<sup>2</sup>/g presenta la siguiente composición química: 89,993% SiO<sub>2</sub>, 0,63% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,074% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,282% CaO, 0,386% Na<sub>2</sub>O, 0,059% TiO<sub>2</sub>, 0,015% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y 0,001% MnO.

A partir del C<sub>3</sub>S sintetizado se prepararon dos tipos de pasta. Las primeras pastas se prepararon por mezcla de agua desionizada y C<sub>3</sub>S, usando una relación agua/sólido (w/s) de 0,425 y las segundas pastas se prepararon por mezcla de 90% de C<sub>3</sub>S y 10% de nSA en peso, usando una relación agua/sólido de 0,7. Ambas mezclas se agitaron a mano durante 3 minutos (la muestra con adición fue previamente homogeneizada en seco). Estas pastas fueron almacenadas en botes de plástico cerrados a 100% de humedad relativa (HR) y curadas a 25 °C y 65°C. A las edades de curado de 1, 14, 28 y 62 días, las pastas

fueron molidas tratadas con acetona y secadas a vacío durante 1,5 h aproximadamente para parar la reacción de hidratación.

A partir del cemento blanco se prepararon igualmente dos tipos de pastas, las primeras pastas de referencia compuestas de 100% de WPC con una relación w/s=0,425 y las segundas pastas de composición 90% de WPC y 10% de nSA en peso con una relación w/s=0,66. Ambas pastas se curaron a 100% HR. La reacción de hidratación se paró a las edades de 1, 28 y 62 días con acetona y posterior secado a vacío durante aproximadamente 1,5 horas.

## 2.2 Técnicas instrumentales

Los experimentos de MAS RMN en estado sólido de las pastas sintéticas preparadas a partir de  $C_3S$ , se midieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Varian INOVA 750 (17.6 T), operando a la frecuencia de 148,95 MHz para el  $^{29}Si$ . Todos los experimentos se adquirieron con rotación en el ángulo mágico, siendo previamente calibrado este ángulo con una muestra de KBr, maximizando la intensidad y número de bandas de rotación. Se utilizó una longitud de pulso de 3,2  $\mu s$  (field strength  $\gamma B_1/2\pi = 70$  kHz), un tiempo de espera entre scans de 60 segundos, velocidad de rotación de 14 kHz y valores típicos de 960 scans. Además todos los espectros de  $^{29}Si$  se adquirieron con desacoplamiento de  $^1H$  mediante pulso continuo con un field strength  $\gamma B_2/2\pi$  de 50 KHz durante la adquisición de la FID (free induction decay). Como referencia para los desplazamientos químicos de  $^{29}Si$  MAS RMN se utilizó el caolín ( $\delta = -91,5$  ppm) respecto al TMS ( $\delta = 0$  ppm) como referencia externa.

El estudio de las pastas hidratadas de WPC con y sin adición se llevó a cabo mediante  $^{29}Si$  MAS RMN en un espectrómetro BRUKER AVANCE-400 (9.4 T), operando a la frecuencia de 79,4 MHz para el  $^{29}Si$ . Todos los experimentos se adquirieron con rotación en el ángulo mágico y con desacoplamiento de protón mediante pulso continuo con un field strength  $\gamma B_2/2\pi$  de 25 kHz durante la adquisición de la FID. Se utilizó una longitud de pulso de 7  $\mu s$ , velocidad de rotación de 4 kHz, tiempo de espera entre scans de 60 s y un número de scans de 128. Como referencia externa para los desplazamientos químicos de  $^{29}Si$  MAS RMN se utilizó el caolín ( $\delta = -91,5$  ppm) respecto al TMS ( $\delta = 0$  ppm). Cabe destacar que el tiempo de espera entre scans empleado asegura la cuantitatividad de los resultados al ser al menos 5 veces el valor del tiempo longitudinal de los Si presentes en la muestra. El tiempo longitudinal fue calculado mediante el experimento de saturación-recuperación, obteniéndose un valor de  $9 \pm 2$  s para la belita, no realizándose el cálculo para la alita al presentar dicha fase siempre un tiempo longitudinal menor al de la belita de acuerdo a la bibliografía (Skibsted 1995).

El procesamiento de espectros, e integración cuantitativa mediante deconvolución de señales se realizó utilizando el programa MestRe-C v3.9 [Cobas03] (Cobas 2003). Cada espectro fue deconvolucionado seis veces mostrándose en este trabajo la media de los valores obtenidos.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Silicato tricálcico

El  $C_3S$  sintetizado en la laboratorio fue caracterizado por DRX, identificándose como el polimorfo triclinico  $T_I$ , al presentar cuatro picos en el rango de  $2\theta = 32-33^\circ$  (rango característico de identificación), los parámetros de celda unidad obtenidos por Rietveld fueron:  $a = 11,630$  Å,  $b = 14,216$  Å,  $c = 13,690$  Å,  $\alpha = 105,345^\circ$ ,  $\beta = 94,558^\circ$ ,  $\gamma = 89,845^\circ$ . El espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{29}Si$  MAS RMN, presenta 7 señales independientes en el rango de -69 a -75,5 ppm (Sáez del Bosque 2013a). La alta pureza del  $C_3S$  triclinico,  $T_I$ , sintetizado se confirma por la ausencia en el espectro de  $^{29}Si$  de la señal a -71,3 ppm característica del  $\beta-C_2S$  (Hjorth 1988). El análisis térmico diferencial (ATD) del  $C_3S$  sintetizado (no mostrado aquí, y presentado en otro trabajo (Sáez del Bosque 2013a)) muestra que durante el calentamiento se producen las siguientes transformaciones polimórficas: a  $633^\circ C$ ,  $T_I \leftrightarrow T_{II}$ ; a  $915^\circ C$ ,  $T_{II} \leftrightarrow T_{III}$ ;  $956^\circ C$   $T_{III} \leftrightarrow M_I$  (Taylor 1997) y durante el enfriamiento se ven claramente las inversas de las dos últimas señales, en este caso exotérmicas, con una ligera histéresis. Todos estos resultados indican que se trata del polimorfo triclinico  $T_I$ .

### 3.2 WPC

El cemento blanco anhidro fue caracterizado por diferentes técnicas instrumentales, mediante  $^{29}Si$  MAS RMN se obtuvo el espectro mostrado en la Figura 1, el cual fue simulado con tres picos de acuerdo a estudios previos (Sáez del Bosque 2013b; Sáez del Bosque 2013c). Una señal estrecha alrededor de -71,3 ppm asociada a la belita ( $\beta-C_2S$ ) (Grimer 1985; Cong 1993) y un conjunto de 2 señales más anchas a -69,89 ppm y -73,51 ppm debidas a la alita (asimilable al  $C_3S$ ). Se puede observar que el espectro de la alita presenta menor número de señales que el del silicato tricálcico sintético triclinico, siendo además éstas mucho más anchas debido a la incorporación de diferentes iones ( $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  o el  $Fe^{3+}$ , etc.) dentro de su estructura cristalina (Taylor 1997), durante el proceso de clinkerización. La naturaleza polimórfica de la alita se determinó por DRX, mostrando que se trata del polimorfo monoclinico al presentar únicamente dos picos en el rango de  $2\theta = 32-33^\circ$ .

Los porcentajes molares de alita y belita obtenidos tras la deconvolución del espectro de  $^{29}Si$  MAS RMN del cemento blanco anhidro fueron: 65,61% alita y 34,39% belita y sus porcentajes en peso calculados a partir de los porcentajes molares y a la cantidad de  $SiO_2$  total determinada por FRX fueron: 54,13% alita y 21,40% belita. Consecuentemente, la relación belita/alita en peso fue de 0,395, valor en concordancia con la

relación obtenida a través de las fórmulas de Bogue modificadas (Tabla 1), cuyo valor es de 0,393. Esto indica un buen método de deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN del WPC anhidro avalado por una buena correlación entre los datos obtenidos a través de diferentes técnicas.

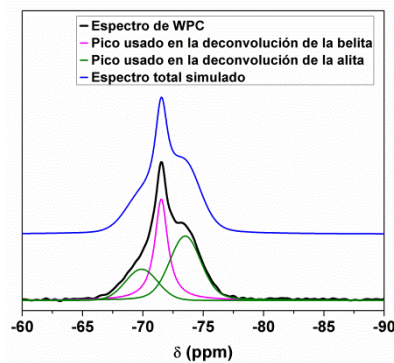


Figura 1. Deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN del WPC anhidro

### 3.3 Efecto de la temperatura y naturaleza cristalográfica del silicato tricálcico en la hidratación de $\text{C}_3\text{S}$ -sintético triclinico y de la alita monoclinica del WPC.

Los espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN de las pastas obtenidas de la hidratación del  $\text{C}_3\text{S}$  y del WPC se caracterizan por presentar un conjunto de señales en el rango de -66 a 76 ppm características de las unidades  $\text{Q}^0$  de las fases silicato sin reaccionar, mientras que las señales de los gel C-S-H formados aparecen a -79 ppm y -85 ppm asociadas a unidades  $\text{Q}^1$  y  $\text{Q}^2$  respectivamente (Barnes 1985; Richardson 1999). En las pastas de WPC aparece una tercera señal hacia -82 ppm, que no se distingue claramente en los espectros pero es necesaria para obtener una buena simulación del espectro experimental de  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN y está asociada a unidades  $\text{Q}^2(1\text{Al})$  del gel C-S-H (Richardson 1993; Faucon 1999). La existencia de esta señal es confirmada por estudios de  $^{27}\text{Al}$  MAS RMN (Sáez del Bosque 2013c) y por estudios de microscopía electrónica de transmisión con espectroscopia de energías dispersivas (TEM/EDS) (Richardson 1992), que demuestran la incorporación de  $\text{Al}^{3+}$  sustituyendo al  $\text{Si}^{4+}$  de los tetraedros en posición puente del gel C-S-H.

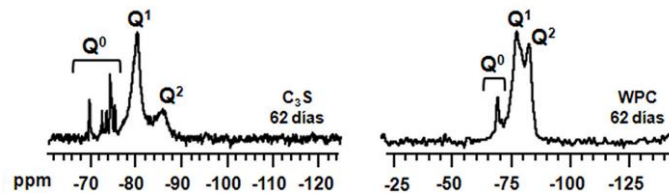


Figura 2. Espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN de la pasta obtenida de la hidratación durante 62 días a 25°C de  $\text{C}_3\text{S}$ -sintético (izquierda) y del WPC (derecha)

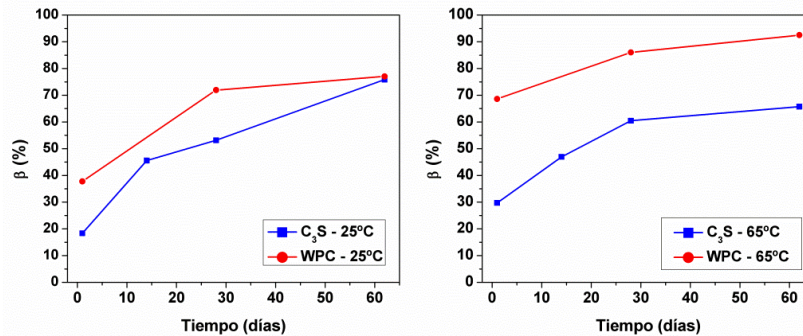
El porcentaje de cada unidad  $\text{Q}^n$  presente en las diferentes pastas fue determinado mediante la deconvolución de los espectros, mostrándose los resultados en la Tabla 2. Se puede observar que a medida que progresa la reacción de hidratación (tiempo de curado) se produce una disminución del conjunto de señales  $\text{Q}^0$  y aumenta la formación de unidades  $\text{Q}^1$  y  $\text{Q}^2$  a cualquier temperatura de curado y tipo de pasta.

Tabla 2. Porcentaje de las diferentes unidades  $\text{Q}^n$  obtenidas por  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN para las diferentes pastas curadas a 25°C y 65°C

	t (días)	25°C					65°C				
		$\text{Q}^0$	$\text{Q}^1$	$\text{Q}^2$	$\text{Q}^2(1\text{Al})$	$\text{Q}^2$	$\text{Q}^0$	$\text{Q}^1$	$\text{Q}^2$	$\text{Q}^2(1\text{Al})$	$\text{Q}^2$
WPC (Sáez del Bosque 2013c)	1	62,24	-	22,75	4,28	10,73	31,36	-	32,04	16,37	20,23
	28	28,07	-	40,33	12,95	18,64	14,00	-	33,13	19,13	33,74
	62	23,56	-	39,82	14,75	21,87	7,51	-	34,64	15,65	42,20
$\text{C}_3\text{S}$ (Sáez del Bosque 2013a)	1	81,65	-	14,70	-	3,65	70,28	-	22,06	-	7,66
	14	54,46	-	32,01	-	13,53	53,03	-	29,28	-	17,69
	28	46,83	-	38,02	-	15,15	39,58	-	32,47	-	27,95
	62	24,15	-	53,66	-	22,19	34,29	-	34,47	-	31,25

El análisis del grado de hidratación tanto del  $\text{C}_3\text{S}$  sintético como del cemento de las pastas sin ningún tipo de adición calculado de acuerdo a la ecuación:  $\beta (\%) = 100 - \text{Q}^0 = \text{Q}^1 + \text{Q}^2$  (ec. 1) (Al-Dulaijan

1990; Le Saoût 2006), mostrado en la Figura 3, indica que el grado de hidratación se incrementa con el tiempo y con la temperatura de curado independientemente de la composición de las pastas. Es destacable el mayor grado de hidratación alcanzado a edades iniciales por las pastas obtenidas en la hidratación del WPC respecto a las pastas de  $C_3S$  sintético a cualquiera de las temperaturas de curado debido a dos factores: i) el grado de hidratación del cemento es la contribución de dos fases silicato,  $C_3S$ -alita y  $\beta$ - $C_2S$ -belita y ii) la diferente naturaleza cristalográfica del silicato tricálcico puede ser un condicionante de su reactividad, siendo el  $C_3S$  sintético triclinico y el  $C_3S$ -alita monoclinico.



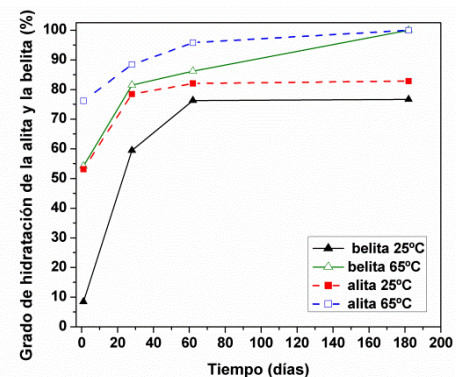
**Figura 3.** Evolución del grado de hidratación de las pastas de  $C_3S$ -sintético y los silicatos cálcicos del WPC con el tiempo de curado a diferentes temperaturas: (a) 25°C y (b) 65°C

Para comprobar la diferente reactividad del silicato tricálcico ( $C_3S$  sintético y  $C_3S$ -alita) se debe realizar en las pastas de WPC un análisis del grado de hidratación de las fases alita y belita por separado. El cálculo de dichos grados fue realizado de acuerdo a la ecuación 2.

$$\text{Grado de hidratación de la Alita o Belita} = \{1 - ([AQ^0_{\text{Alite/Belita}}(t)]/[AQ^0_{\text{Alite/Belita}}(t=0)])\} \times 100 \quad \text{Ec. 2 (Justnes 1990)}$$

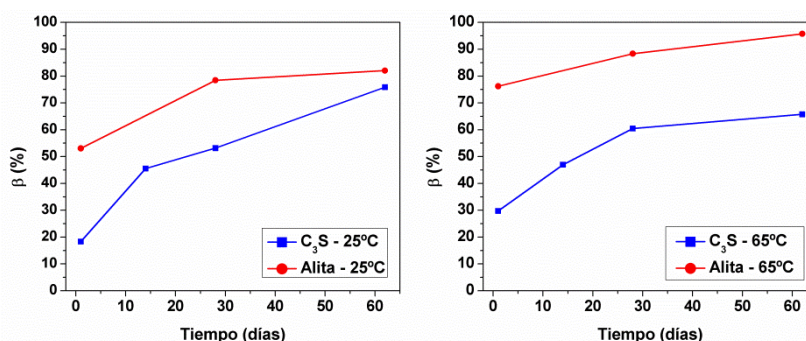
donde  $A[Q^0_{\text{alita/belita}}(t)]$  es el área correspondiente a la señal  $Q^0$  de la alita o de la belita respectivamente en la pasta hidratada aun tiempo de hidratación dado y  $A[Q^0_{\text{alita/belita}}(t=0)]$  es el área correspondiente a la señal  $Q^0$  de la alita o de la belita a tiempo cero.

En la Figura 4 se observa que la temperatura de curado tiene un efecto acelerador intenso sobre la velocidad de hidratación de la belita sobre todo a edades iniciales, así a 1 día de curado, el grado de hidratación de la belita se multiplica por 6 al aumentar la temperatura de curado mientras que el de la alita lo hace por 1,5.



**Figura 4.** Evolución del grado de hidratación de la belita y de la alita con el tiempo de curado en las pastas de WPC a diferentes temperaturas: 25°C y 65°C

Ahora bien si se analiza el grado de hidratación del  $C_3S$  sintético y del  $C_3S$ -alita con el tiempo de hidratación (Figura 5) se comprueba que el polimorfo monoclinico del silicato tricálcico ( $C_3S$ -alita) es más reactivo que el triclinico  $T_1$  ( $C_3S$ -sintético).



**Figura 5.** Evolución del grado de hidratación de las pastas de  $C_3S$ -sintético y  $C_3S$ -alita con el tiempo de curado a diferentes temperaturas: (a) 25°C y (b) 65°C



En cuanto a la longitud media de cadena (MCL) de los geles C-S-H formados calculada de acuerdo a la ecuación propuesta por Richardson (Richardson 1999), (Figura 6), se observa que dicha MCL aumenta con el tiempo de curado de acuerdo al mecanismo de polimerización propuesto tradicionalmente por Brought et al. A su vez, se observa que la temperatura de curado favorece la formación de geles más polimerizados linealmente, esto es, de mayor MCL.

Es destacable que el polimorfismo y tipo de silicatos influye en la estructura de los geles, ya que el C<sub>3</sub>S-sintético, cuya estructura cristalina es triclinica forma geles de menor MCL que la alita monoclinica y la belita del cemento. Esto debe a dos factores: i) la menor reactividad del C<sub>3</sub>S-sintético respecto al C<sub>3</sub>S-alita del cemento debido a su diferente naturaleza cristalográfica como se vio en la Figura 5 y ii) a que la MCL obtenida en el cemento es la contribución no solo de la hidratación de la fase alita sino también de la hidratación de la fase belítica.

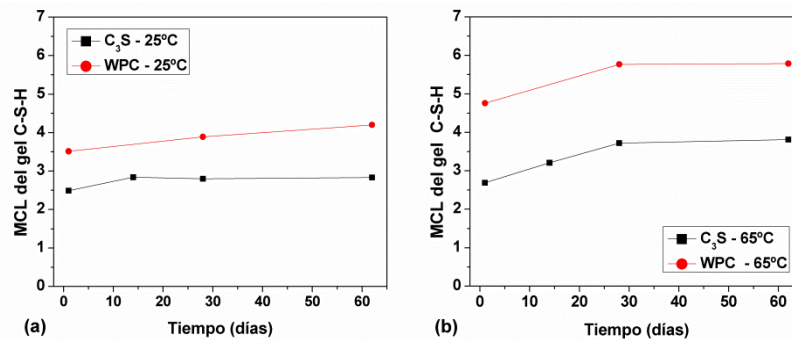


Figura 6. Evolución de la MCL de los geles C-S-H formados en la hidratación de C<sub>3</sub>S-sintético y WPC con el tiempo de curado a diferentes temperaturas: (a) 25°C y (b) 65°C

Por otra parte, en las pastas de WPC se observa que las unidades Q<sup>2</sup>(1Al) aumentan solo a cortas edades de curado con el incremento de la temperatura, lo que indica que la temperatura favorece la incorporación inicial del Al<sup>3+</sup> en la estructura del gel C-S-H, manteniéndose constante su proporción desde aproximadamente los 62 días. Por tanto la incorporación de Al<sup>3+</sup> no es un factor decisivo en el incremento de la MCL con el aumento de la temperatura de curado, aunque sí lo es si comparamos estas longitudes de cadena con las producidas en la hidratación del C<sub>3</sub>S sintético.

### 3.4 Efecto de la temperatura, adición de nSA y naturaleza cristalográfica del silicato tricálcico en la hidratación de C<sub>3</sub>S-sintético + nSA y del WPC + nSA

La evolución de las unidades Q<sup>n</sup> mostrada en la Tabla 3 sigue la misma tendencia que en las pastas sin adición de nSA, disminución de las unidades Q<sup>0</sup> y aumento de las unidades Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup>, aunque la adición de nSA conduce a todas las edades a una mayor proporción de unidades Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> debido a que la nSA produce un efecto acelerador del grado de hidratación de los silicatos y a que parte de las unidades Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> provienen de la reacción puzolánica de la nSA.

Tabla 3. Porcentaje de las diferentes unidades Q<sup>n</sup> obtenidas por <sup>29</sup>Si MAS RMN para las diferentes pastas curadas a 25°C y 65°C

	t(días)	25°C					65°C				
		Q <sup>0</sup>	Q <sup>4</sup>	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup> (1Al)	Q <sup>2</sup>	Q <sup>0</sup>	Q <sup>4</sup>	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup> (1Al)	Q <sup>2</sup>
WPC + nSA (Sáez del Bosque 2013b)	1	37,74	9,60	28,56	6,43	17,66	12,16	-	39,75	17,86	30,22
	28	13,02	-	40,93	17,96	28,09	10,11	-	33,63	21,59	34,66
	62	9,74	-	41,81	18,16	30,18	7,27	-	30,53	22,40	39,79
C <sub>3</sub> S + nSA (Sáez del Bosque 2013a)	1	54,68	-	27,58	-	17,74	41,00	-	33,39	-	25,61
	14	37,38	-	45,71	-	16,91	25,14	-	40,58	-	34,28
	28	30,60	-	50,05	-	19,35	22,04	-	38,62	-	39,34
	62	14,04	-	61,34	-	24,62	12,03	-	43,08	-	44,79

La evolución del porcentaje de unidades Q<sup>0</sup> en las pastas con adición de nSA no es una medida de su grado de reacción (100-Q<sup>0</sup>) ya que en este caso hay dos reacciones, la puzolánica y la de hidratación de los silicatos que contribuyen a la formación de unidades Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> del gel. Por tanto el grado de hidratación no se calcula directamente mediante la aplicación de la ecuación 1 sino que se calcula de acuerdo a la ecuación 3:

$$\text{Grado de hidratación total} = \beta = \{1 - ([AQ^0(t)]/[AQ^0(t=0)])\} \times 100$$

donde  $A[Q^0(t)]$  es el área correspondiente a la suma de todas las señales  $Q^0$  para la pastas de cemento con adición a un tiempo de hidratación dado y  $A[Q^0(t=0)]$  es el área correspondiente a la suma de todas las señales  $Q^0$  a tiempo cero, es decir, en el cemento con adición anhidro. En el caso de las pastas de  $C_3S$  sintético, el grado de hidratación se puede calcular con la ecuación 1 teniendo en cuenta que el Si en forma de unidades  $Q^0$  del  $C_3S$  no representa el 100% de la misma sino el 72,20%.

El análisis de los grados de hidratación obtenidos en las pastas sin adición (Figura 3) junto con el obtenido en las pastas con adición indica que la nSA tiene un efecto acelerador en la hidratación de los silicatos debido a que en el transcurso de la reacción puzolánica se genera gel C-S-H adicional al procedente de la hidratación de los silicatos que sirve de semilla para la formación de una mayor cantidad de gel (Land 2012). Así, los productos de hidratación, se forman principalmente sobre la superficie del gel C-S-H, más que sobre los granos del  $C_3S$ , incrementando así la superficie expuesta de  $C_3S$  lo que permite una mayor re-disolución del mismo, y por tanto un incremento de su hidratación.

Por otra parte, el consumo de portlandita por la reacción puzolánica disminuye la concentración de iones  $Ca^{2+}$  en disolución lo cual provoca una nueva redisolución de los silicatos para alcanzar de nuevo la sobresaturación en iones  $Ca^{2+}$  y una nueva precipitación de portlandita y gel C-S-H. Además según diversos autores, los iones  $Ca^{2+}$  se adsorben fácilmente en la superficie de la nSA de manera que también disminuye la concentración de ellos en la disolución porosa, produciendo una disminución en el grado de saturación de  $Ca^{2+}$  y una redisolución de las fases silicato (Ogawa, Uchikawa et al. 1980; Wei 2012).

De igual manera que en las pastas sin adición, si se calcula el grado de hidratación del  $C_3S$ -alita del WPC en las pastas con adición de nSA (Figura 7) se puede observar que el  $C_3S$ -alita se hidrata en mayor medida que el  $C_3S$ -sintético debido a la diferente naturaleza cristalográfica del silicato tricálcico.

El efecto de la temperatura en las pastas con adición de nSA es el mismo que en las pastas sin adición, de manera que conjuntamente la adición de nSA y la temperatura incrementan el grado de hidratación tanto del  $C_3S$ -sintético como del  $C_3S$ -alita, fundamentalmente a cortas edades.

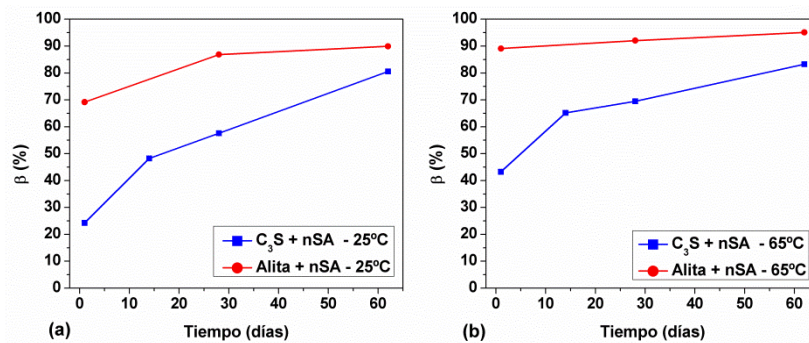


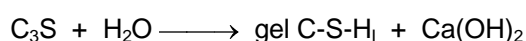
Figura 7. Evolución del grado de hidratación de las pastas de  $C_3S$ -sintético + nSA y  $C_3S$ -alita + nSA con el tiempo de curado a diferentes temperaturas: (a) 25°C y (b) 65°C

En lo que respecta a la MCL (Figura 8), ésta aumenta con el incremento de la temperatura de curado cualquiera que sea la edad de hidratación y la composición de la pasta ( $C_3S$ -sintético + nSA o WPC + nSA) de modo similar a lo observado en las pastas sin adición de nSA.

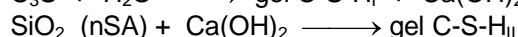
Del mismo modo que la temperatura, la adición de nSA conduce a la formación de geles C-S-H más polimerizados linealmente, esto es, de mayor MCL (mayor relación  $Q^2/Q^1$ ) a cualquier edad y temperatura de curado, obteniéndose mayores MCL para las pastas de WPC + nSA respecto a las pastas exentas de nSA.

Sin embargo, la evolución de MCL de los geles de las pastas  $C_3S$ -sintético + nSA curadas a 25°C es diferente al resto, ya que experimenta una disminución entre 1 y 14 días para a continuación aumentar muy ligeramente con el tiempo de hidratación.

En general, la bibliografía (Dobson 1988; Brough 1994) reporta un incremento de la de MCL de los geles C-S-H formados en la hidratación de mezclas de  $C_3S$  + nSA con el tiempo de hidratación a temperatura ambiente (~25°C) debido a que la nSA contribuye principalmente a la formación de unidades diméricas a edades tempranas y por tanto bajas relaciones  $Q^2/Q^1$  de los geles, mientras que a edades mayores, ésta contribuye en la formación de geles C-S-H con MCL superiores por una mayor formación de unidades  $Q^2$ , no habiendo en ningún caso evidencia de cross-linking, que correspondería a unidades  $Q^3$ . Sin embargo, este mecanismo de polimerización no satisface el comportamiento observado en las pastas  $C_3S$  sintético + nSA curadas a 25°C, donde la adición de nSA produce geles iniciales con altas relaciones  $Q^2/Q^1$ . Estos altos valores de MCL encontrados a 25°C se pueden explicar en relación a las dos reacciones de formación del gel C-S-H que se están produciendo simultáneamente:



Ec. 4



Ec. 5

La formación del gel C-S-H<sub>I</sub> de acuerdo a la ecuación 4 es descrita por Brought et al. (Brough 1994) a través de diferentes etapas: en la 1ª etapa se forman principalmente unidades diméricas:  $2 Q^0 \rightarrow 2 Q^1$  a partir de dos unidades monoméricas, posiblemente a través de especies monoméricas hidratadas,  $Si(OH)_4$  o  $Si(OH)_3O^- = H_3SiO_4^-$  como producto intermedio; en una 2ª etapa se forman cadenas más largas de gel C-S-H por la polimerización (condensación) de dos dímeros con un monómero para dar pentámeros:  $2 Q^1 + Q^0 \rightarrow 3 Q^2$  y en etapas posteriores se formarían cadenas mayores por la polimerización de pentámeros y así sucesivamente. Esto justifica los resultados de la hidratación del C<sub>3</sub>S-sintético o del WPC sin adición donde inicialmente las unidades Q<sup>1</sup> son superiores a las unidades Q<sup>2</sup> y la relación Q<sup>2</sup>/Q<sup>1</sup> aumenta con el tiempo de hidratación, pero no justificaría la evolución del gel C-S-H formado en la hidratación del C<sub>3</sub>S-sintético + nSA.

En cambio, el gel C-S-H<sub>II</sub> obtenido a través de la ecuación 5, reacción puzolánica de la nSA, genera geles iniciales ricos en unidades Q<sup>2</sup> y pobres en Q<sup>1</sup> y por tanto de elevada MCL tal y como se observa en la Figura 8 para las pastas de C<sub>3</sub>S-sintético + nSA. Esto es debido a se está produciendo una depolimerización de la nSA desde unidades Q<sup>4</sup> a unidades Q<sup>3</sup> y unidades Q<sup>2</sup> predominantemente. Este mecanismo está confirmado en el estudio de formación de geles C-S-H<sub>II</sub> a partir de nSA en disolución saturada de portlandita, en los cuales, se observa cómo inicialmente a 1 día de hidratación se obtiene fundamentalmente unidades Q<sup>4</sup> y unidades Q<sup>3</sup> procedentes de la nSA sin reaccionar y un gel C-S-H que solo presenta una señal a -85 ppm correspondiente a unidades Q<sup>2</sup> y cómo a partir de los 7 días de curado la formación de unidades Q<sup>2</sup> continúa junto a la formación de una pequeña proporción de unidades Q<sup>1</sup> (representada bajo la aparición de un hombro a -79 ppm). Finalmente a los 60 días, la nSA ha reaccionado completamente y sólo se observan las señales Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> del gel C-S-H formado (Sáez del Bosque 2013a).

En base a las dos reacciones descritas de formación de geles C-S-H se puede explicar que a edades tempranas para la pasta de C<sub>3</sub>S-sintético + nSA curadas a 25°C y dada la enorme superficie específica de la nSA se favorece la formación del gel C-S-H<sub>II</sub> a través de la ecuación 5 frente a la formación del gel C-S-H<sub>I</sub>. Este gel C-S-H<sub>II</sub> tiene una relación Q<sup>2</sup>/Q<sup>1</sup> alta y por tanto una MCL alta. La disminución de la MCL del gel C-S-H observada entre 1 y 14 días de hidratación, se debe entonces al progreso de la hidratación del C<sub>3</sub>S que transcurre inicialmente por la formación de unidades diméricas (mayor formación de unidades Q<sup>1</sup>), (mecanismo propuesto por Brought et al. (Brough 1994)). Por el contrario, el gel C-S-H<sub>II</sub> en contacto con la nueva portlandita irá evolucionando con el tiempo hacia una estructura de longitud más corta. Pero a partir de 28 días la MCL va aumentando ligeramente debido a que la formación de unidades Q<sup>1</sup> es mucho más lenta indicándonos que nos encontramos en la segunda etapa del mecanismo de polimerización propuesto para los silicatos. Para las pastas de WPC + nSA curadas a 25°C y 65°C y las pastas de C<sub>3</sub>S-sintético + nSA curadas a 65°C, se debe producir el mismo comportamiento a edad temprana, formación mayoritaria del gel C-S-H<sub>II</sub> frente al gel C-S-H<sub>I</sub>, sin embargo no se observa dicho efecto debido al mayor grado de hidratación presente en estas pastas, el cual justifica una mayor velocidad de polimerización lineal del gel C-S-H<sub>II</sub>, conduciendo a la formación de geles con crecientes MCL con el tiempo de hidratación desde el inicio.

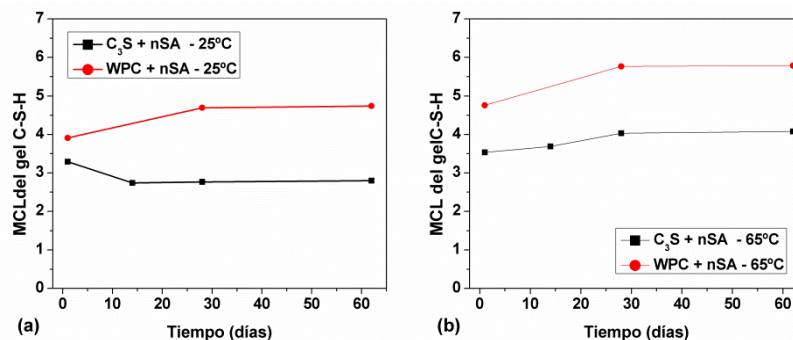


Figura 8. Evolución de la MCL de los geles C-S-H formados en la hidratación del C<sub>3</sub>S-sintético + nSA y del WPC + nSA con el tiempo de curado a diferentes temperaturas: (a) 25°C y (b) 65°C

#### 4. CONCLUSIONES

Las siguientes conclusiones pueden ser extraídas de la influencia de la adición de nSA, la temperatura y la naturaleza cristalográfica del silicato tricálcico en la hidratación del C<sub>3</sub>S-sintético y del WPC:

- La temperatura juega un papel esencial en la hidratación ya que incrementa el grado de hidratación del C<sub>3</sub>S-sintético y del C<sub>3</sub>S-alita del WPC tanto en presencia como en ausencia de nSA a todas las edades de curado, incrementando además el grado de polimerización alcanzado por los geles.
- En las pastas de WPC, la temperatura acelera la velocidad de hidratación inicial tanto de la alita como de la belita pero lo hace de modo mucho más intenso en el caso de la belita, siendo a 1 día 6 veces superior en las muestras curadas a 65°C que en las curadas a 25°C.
- La estructura cristalina del silicato tricálcico (C<sub>3</sub>S) determina su reactividad, independientemente de la temperatura de curado aplicada. Así, el C<sub>3</sub>S-sintético con una estructura triclinica T<sub>1</sub> reacciona más lentamente que el C<sub>3</sub>S-alita del cemento, con una estructura cristalina monoclinica.



- Los geles C-S-H de las pastas de WPC presentan mayores grados de polimerización lineal, de mayor grado de longitud media de cadena que los formados de las pastas de C<sub>3</sub>S-sintético debido a su mayor grado de hidratación.
- La nSA acelera la hidratación del C<sub>3</sub>S-sintético y del C<sub>3</sub>S-alita del WPC a cualquier edad y temperatura de curado.
- La adición de nSA al C<sub>3</sub>S-sintético y al C<sub>3</sub>S-alita modifica la estructura del gel C-S-H obtenido en su hidratación, dando lugar a la formación de dos tipos de geles C-S-H (gel C-S-H<sub>I</sub> y gel C-S-H<sub>II</sub>) de mayor MCL.
- En las pastas de C<sub>3</sub>S-sintético + nSA se obtienen, inicialmente a 25°C geles más ordenados y de cadena más larga debido a que se favorece la formación de gel C-S-H<sub>II</sub>. A edades más largas, una vez consumida la nSA, se hidrata el C<sub>3</sub>S-sintético dando C-S-H<sub>I</sub>, produciéndose una reducción de la longitud media de la cadena del gel.

## 5. AGRADECIMIENTOS

La investigación ha sido financiada por el Ministerio de Educación y Ciencia (MAT2006-11705 y CONSOLIDER CSD2007-00058), la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (PIE 201160E103) y el Gobierno Regional de la Comunidad de Madrid (programa de geomateriales S2009/MAT-1629). Agradecer también la beca ministerial FPI (BES-2007-16686).

## 6. BIBLIOGRAFÍA

AENOR (2011). Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements..

Al-Dulajjan, S. U., Parry-Jones, G., Al-Tayyib, A-H.J., Al-Mana, A.I. (1990). <sup>29</sup>Si Magic-Angle-Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of Hydrated Cement Paste and Mortar. *Journal of American Ceramic Society* 73: 736-739.

Barnes, J. R., Clague, D.H., Clayden, N.J., Dobson, C.M., Hayes, C.J., Groves G.W., Rodger, S.A. (1985). Hydration of Portland cement followed by <sup>29</sup>Si solid-state NMR spectroscopy. *Journal of Material science Letters* 4: 1293-1295.

Bogue, R. H. (1929). Calculation of the compound in portland cement. *Industrial and Engineering Chemistry (Anal.)* 1(2): 192-197.

Brough, A. R., Dobson, C.M. (1994). Application of selective <sup>29</sup>Si isotopic enrichment to study of the structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gels. *Journal of the American Ceramic Society* 77(2): 593-596.

Brough, A. R., Dobson, C.M., Richardson, I.G., Groves, G.W. (1994). In situ solid-state NMR studies of Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>: Hydration at room temperature using <sup>29</sup>Si enrichment. *Journal of Material Science* 29: 3926-3940.

Cobas, J. C., Sardina, F.J. (2003). Nuclear magnetic resonance data processing: MestRe-C, a software package for desktop computers. *Concepts in Magnetic Resonance A* 19: 80-96.

Cong, X., Kirkpatrick, R.J. (1993). <sup>17</sup>O and <sup>29</sup>Si MAS NMR study of β-C<sub>2</sub>S hydration and the structure of calcium-silicate hydrates. *Cement and Concrete Research* 23: 1065-1077.

Cordeiro, G. C., R. D. Toledo Filho, et al. (2012). Experimental characterization of binary and ternary blended-cement concretes containing ultrafine residual rice husk and sugar cane bagasse ashes. *Construction and Building Materials* 29(0): 641-646.

Dobson, C. M., Goberdhan, D.G.C. (1988). <sup>29</sup>Si MAS NMR study of the hydration of tricalcium silicate in the presence of finely divided silica. *Journal of Material Science* 23: 4108-4111.

Escalante-García, I. J., Sharp, J.H. (1998). Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: Part I, neat cements. *Cement and Concrete Research* 28: 1245-1257.

Faucon, P., Delagrave, A., Petit, J.C., Richet, C., Marchand, J.M., Zanni, H. (1999). Aluminium incorporation in calcium silicate hydrates (C-S-H) depending on their Ca/Si ratio. *Journal of Physical Chemistry B* 103: 7796-7802.

Grimer, A. R., Von Lampe, F., Mägi, M., Lippman, E. (1985). High-resolution solid-state <sup>29</sup>Si NMR of polymorphs of Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. *Cement and Concrete Research* 15: 467-473.

Hjorth, J., Skibsted, J., Jakobsen, H.J. (1988). <sup>29</sup>Si MAS NMR studies of Portland cement components and effects of microsilica on the hydration reaction. *Cement and Concrete Research* 18: 789-798.

Justnes, H., Meland I., Bjoergum, J.O., Krane, J. (1990). A <sup>29</sup>Si MAS NMR Study of the Pozzolanic Activity of Condensed Silica Fume and the Hydration of Di- and Tricalcium Silicate. *Advances in Cement Research* 3: 111-116.

Land, G., Stephan, D. (2012). The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement. *Journal of Materials Science* 47: 1011-1017.

Le Saoût, G., Lécolier, E., Rivereau, A., Zanni, H. (2006). Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperatures and pressures, Part I: Class G oilwell cement. *Cement and Concrete Research* 36: 71-78.

Lothenbach, B., Wieland, E. (2006). A thermodynamic approach to the hydration of sulphate-resisting Portland cement. *Waste Manage* 26(7): 706-719.

Lothenbach, B., Winnefeld, F., Alder, C., Wieland, E., Lunk, P. (2007). Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research* 37(4): 483–491.

Nazari, A. and S. Riahi (2011). The effects of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on strength assessments and water permeability of concrete in different curing media. *Materials Science and Engineering: A* 528(3): 1173-1182.

Nazari, A. and S. Riahi (2011). Improvement compressive strength of concrete in different curing media by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Materials Science and Engineering: A* 528(3): 1183-1191.

Ogawa, K., H. Uchikawa, et al. (1980). The mechanism of the hydration in the system C<sub>3</sub>S-pozzolana. *Cement and Concrete Research* 10(5): 683-696.

Richardson, I. G. (1999). The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research* 29: 1131-1147.

Richardson, I. G., Brough, A.R., Brydson, R., Groves, G.W., Dobson, C.M. (1993). Location of aluminium in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR and EELS. *Journal of American Ceramic Society* 76: 2285-2288.

Richardson, I. G., Groves, G.W. (1992). Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag. *Journal of Material Science* 27: 6204-6212.

Sáez del Bosque, I. F., Martín-Pastor, M., Martínez-Ramírez, S., Blanco-Varela, M.T (2013a). Effect of temperature on C<sub>3</sub>S and C<sub>3</sub>S + nanosilica hydration and C-S-H gel structure. *Journal of the American Ceramic Society* 96: 957-965.

Sáez del Bosque, I. F., Martínez-Ramírez, S., Blanco-Varela, M.T (2013b). Combined Effect of Amorphous Nanosilica and Temperature on White Portland Cement Hydration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*: 11866-11187.

Sáez del Bosque, I. F., Martínez-Ramírez, S., Martín-Pastor, M., Blanco Varela, M.T. (2013c) Effect of temperature on C-S-H gel nanostructure in white cement. *Materials and Structures*. DOI: 10.1617/s11527-013-0156-8.

Salas, A., S. Delvasto, et al. (2009). Comparison of two processes for treating rice husk ash for use in high performance concrete. *Cement and Concrete Research* 39(9): 773-778.

Skibsted, J., Jakobsen, H.J. (1995). Quantification of Calcium Silicate Phases in Portland Cements by <sup>29</sup>Si MAS NMR Spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 91(24): 4423-4430.

Taylor, H. F. W. p. (1997). *Cement Chemistry*. London, U.K.

Wei, Y., Yao, W., Xing, X., Wu, M. (2012). Quantitative evaluation of hydrated cement modified by silica fume using QXRD, <sup>27</sup>Al MAS NMR, TG–DSC and selective dissolution techniques. *Construction and Building Materials* 36: 925-932.