

# ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS AL CEMENTO PORTLAND

## PORTLAND CEMENT BLENDED WITH NANOPARTICLES

JORGE IVÁN TOBÓN

Profesor Asociado, Universidad Nacional de Colombia. E-Mail: jitobon@unal.edu.co. Grupo del Cemento y Materiales de Construcción

OSCAR JAIME RESTREPO BAENA

Profesor Asociado, Universidad Nacional de Colombia. E-Mail: ojrestre@unalmed.edu.co. Grupo del Cemento y Materiales de Construcción

JORGE JUAN PAYÁ BERNABEU

Profesor Titular, Universidad Politécnica de Valencia – España. E-Mail: jjpaya@cst.upv.es. GIQUIMA (Grupo de Investigación en Química de los Materiales de Construcción)

Recibido para revisar 27 de Junio de 2006, aceptado 14 de Agosto de 2006, versión final, 28 de Septiembre de 2006

### RESUMEN

En este artículo se presenta la revisión del estado del arte sobre la adición de nanopartículas al cemento Pórtland. Se muestra cómo la nanotecnología está empezando a llegar a este material de construcción buscando generar hormigones de alto desempeño y cómo varios investigadores han incorporado algunos tipos de partículas nanométricas para evaluar fundamentalmente el desempeño físico y mecánico de los cementos adicionados con éstas contra cementos con adiciones de comportamiento más conocido como el humo de sílice, escorias de alto horno y las cenizas volantes.

Se encontró que hay una gran expectativa por el efecto positivo de las nanopartículas en el desempeño del cemento, pero que poco se ha trabajado en las posibles modificaciones que ocurren en la mineralogía de las pastas del cemento y en la durabilidad de los morteros a causa de la incorporación de estos nuevos materiales. Además, se identificaron otros vacíos en el conocimiento en este tema como son: la definición de los mecanismos de interacción de las nanopartículas con el cemento Pórtland durante el proceso de hidratación, definición de los porcentajes óptimos de adición de las nanopartículas y su real aporte a las resistencias mecánicas

**PALABRAS CLAVE:** nanopartículas, hormigones de alto desempeño, nanotecnología, nanocompuestos

### ABSTRACT

In this paper a review about Portland cement blended with nanoparticles is presented. It shows as the nanotechnology is a new topic in cement industry to produce high performance concretes. Physical and mechanical properties had been evaluated by some researches incorporated particles of nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nano-TiO<sub>2</sub>, magnetite ash, carbon nanotubes and high fine fly ash to compare them with blended cement with silica fume, slag furnace and fly ash.

It was found that exists a few work about mineralogy modification of paste cement and durability of mortars by incorporation of nanoparticles. Beside, definition of interaction process, better blend percentage and real participation of strength resistance are few known.

**KEY WORDS:** nanoparticles, high performance concretes, nanotechnology, nanocomposites

## 1. INTRODUCCIÓN

Cada vez más a los materiales ingenieriles se les exige un mejor desempeño en cuanto a sus propiedades y el cemento Pórtland no es la excepción a esta regla. Hoy por hoy, se desea tener cementos con altas resistencias mecánicas, por ejemplo, para construir edificios altos en espacios muy pequeños (estructuras esbeltas), especialmente en las grandes ciudades donde la presión del crecimiento poblacional es cada vez mayor. Para fabricar los cementos de altas especificaciones (resistencias por encima de las convencionales) se han ensayado diferentes soluciones como molienda ultrafina, enriquecimiento en fases mineralógicas como la alita y la belita y la incorporación de adiciones activas como el humo de sílice, las cenizas volantes, el metacaolín, la ceniza de la cascarilla de arroz y las escorias de alto horno, entre otras (Taylor, 1967; Hewlett, 1998; Blanco, 1995; Tobón, 2000; Calleja, 2001; Knöfel, 1979; Mostafa y Brown, 2005; Ganjian & Sadeghi, 2005; Razak & Wong, 2005; Richardson, 2004; Chindaprasirt *et al*, 2005; McCarthy & Dhir, 2005; Etsuo Sakai *et al*, 2005; Tangpagasit, 2005; Atis, 2005; Kalinski & Hippley, 2005; Poon *et al*, 2001; Jaubertie *et al*, 2003; Feng *et al*, 2004; Jaturapitakkul, 2004; Payá, Monzo & Borrachero, 1997; Payá *et al*, 2001).

Dado que las nanopartículas presentan propiedades físicas y químicas excepcionales han sido aplicadas en muchos campos para fabricar nuevos materiales con funciones novedosas en propiedades como las eléctricas y las mecánicas, es por esto que la nanotecnología se asocia comúnmente a grandes desarrollos médicos, electrónicos, telecomunicaciones y militares (Ginebra, Driessens & Planell, 2004), pero este desarrollo tecnológico está empezando a llegar a cosas tan cotidianas como el hormigón, es por esto que ya existen empresas en el mundo que dentro de su catálogo de productos ofrecen cementos adicionados con nanopartículas, buscando

generar hormigones de alto desempeño. Además, el cemento se considera un material nanoestructurado natural porque su principal componente cuando está hidratado, llamado gel

de tobermorita (C-S-H), es una nanopartícula con diámetros alrededor de los 10 nm (Taylor, 1993; Zhang, 2000; Catering, 1997 citado por Qing *et al*, *in press*; Collepardi *et al*, 2005; Ye, 2001 citado por Ji, 2005) y de esta fase mineral depende en buena medida el desempeño del hormigón. Se espera que con un mejor entendimiento de las propiedades del hormigón a escala nanométrica se puedan fabricar hormigones más resistentes, durables y de forma más sostenible ambientalmente hablando.

Es por esto que los investigadores han empezado a trabajar con estos materiales con la idea de encontrar combinaciones de ellos con el cemento Pórtland que permitan conseguir un material de alto desempeño (Li *et al*, 2004; Ji, 2005), en términos de autores como Li *et al* (2006) al incorporar adiciones nanométricas para mejorar propiedades mecánicas de los cementos surge un campo de investigación muy prometedor en el área de los nanocompuestos y en el desarrollo de mejores y nuevas aplicaciones como construcciones muy elevadas, muy amplias o sistemas de infraestructura civil inteligente (Li *et al*, 2004; Li, Xiao & Ou, 2004).

En el caso del cemento Pórtland algunos pocos investigadores han empezado a probar con nanosílice, nanoalúmina, óxidos de hierro y de titanio nanométricos, cenizas de magnetita, nanotubos de carbono y cenizas volantes ultrafinas para evaluar fundamentalmente el desempeño físico y mecánico de los cementos adicionados con estas nanopartículas contra cementos con adiciones de comportamiento más conocido como el humo de sílice, escorias de alto horno y las cenizas volantes las cuales se consideran adiciones micrométricas con lo que hay una gran diferencia en las escalas de trabajo (Li *et al*, 2004; Li, 2004; Li, Wang & Zhao, 2005; Collepardi *et al*, 2005; Li *et al*, 2006; Shih, Chang & Hsiao, 2006; Li, Zhang & Ou, 2006). Otros como Björnström *et al* (2004) han preferido evaluar lo que sucede a la hidratación del cemento cuando se usan las nanoadiciones con cementos monominerales, ellos trabajaron con sílice coloidal (5 nm y 500 m<sup>2</sup>/g) en un cemento de laboratorio compuesto por alita (C<sub>3</sub>S) pura del sistema triclinico. Pero poco se ha trabajado en los temas de las posibles

modificaciones que ocurren en la mineralogía de las pastas del cemento y en la durabilidad de los morteros a causa de la incorporación de estos nuevos materiales (Ji, 2005). Además, de la revisión del estado del arte se pueden identificar otros vacíos en el conocimiento de este tema como son: la definición de los mecanismos de interacción de las nanopartículas con el cemento Pórtland durante el proceso de hidratación, porcentaje óptimo de adición de las nanopartículas y su real aporte a las resistencias mecánicas.

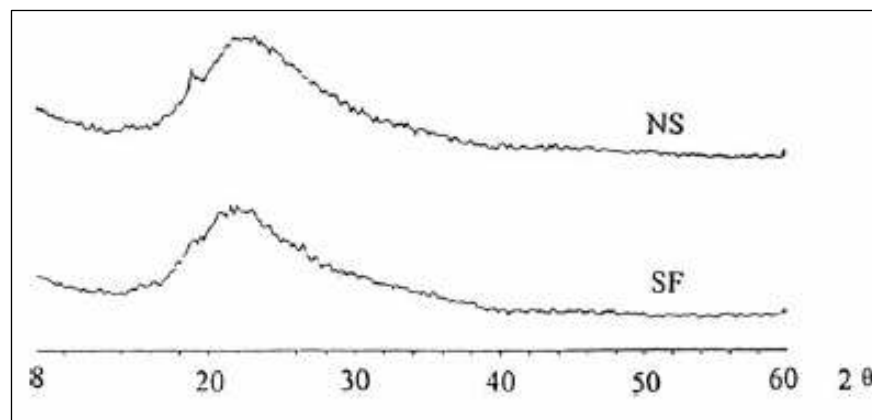
## 2. ADICIONES DE NANOPARTÍCULAS EN EL CEMENTO PÓRTLAND

### 2.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS EMPLEADAS

**2.1.1 Nanosílice (NS):** Son nanopartículas (1 – 500 nm) de SiO<sub>2</sub> amorfa insolubles en agua. El tamaño, la distribución de tamaños y el área superficial específica son parámetros que se definen de acuerdo al proceso de síntesis (Björnström et al, 2004). Gracias a sus propiedades la nanosílice se ha convertido en el material sílice de mayor reactividad, por lo cual, ha sido adicionada a materiales como los

polímeros para incrementar su resistencia mecánica, flexibilidad y resistencia al envejecimiento (Zhang, Wang & Cheng, 2002 y Bauer *et al*, 1996 citados por Li, 2004)

Los investigadores buscando la máxima reactividad utilizaron en sus proyectos NS comercial de baja cristalinidad como lo muestra la DRX (Figura 1), con purezas iguales o superiores al 99.9%, área superficial específica entre 160±20 m<sup>2</sup>/g y 640±50 m<sup>2</sup>/g, densidad alrededor de los 0.15 g/cm<sup>3</sup> y diámetro promedio de las partículas entre 5 nm y 20 nm. Los porcentajes de adición estuvieron en general entre el 1% y el 12% por peso, se usaron 1%, 2%, 3%, 5%, 6%, 10% y 12%, trabajaron con relación agua/cemento (a/c) constante y utilizaron superplastificantes comerciales (Qing et al, *in press*; Li, Zhang & Ou, 2006; Ji, 2005; Li, 2004; Li *et al*, 2004; Björnström *et al*, 2004; Li, Xiao & Ou, 2004). Entre los pocos que se apartaron de este esquema están Shih, Chang & Hsiao (2006) quienes adicionaron porcentajes de nanosílice por debajo del 1% (0.2%, 0.4%, 0.6% y 0.8%), variaron la relación a/c (0.25, 0.35, 0.45, 0.55 y 0.65) y no utilizaron superplastificantes y Byung-Wan Jo *et al* (2006) quienes utilizaron en su proyecto NS más gruesa (40 nm y 60 m<sup>2</sup>/g).



**Figura 1.** DRX nanosílice (NS) y humo de sílice (SF). Tomada de Qing *et al*, (*in press*)

**Figure 1.** XRD powder pattern of nano-SiO<sub>2</sub>(NS) and silica fume(SF). Taken of Qing *et al*, (*in press*)

**2.1.2 Otras:** Li *et al* (2006) usaron nanoalúmina α, comercial, mayor de 99.99% de pureza, partículas inferiores a los 150 nm, superficie específica de 10±5 m<sup>2</sup>/g y densidad entre 0.3 y 0.5 g/cm<sup>3</sup>. Utilizó 3%, 5% y 7% de sustitución.

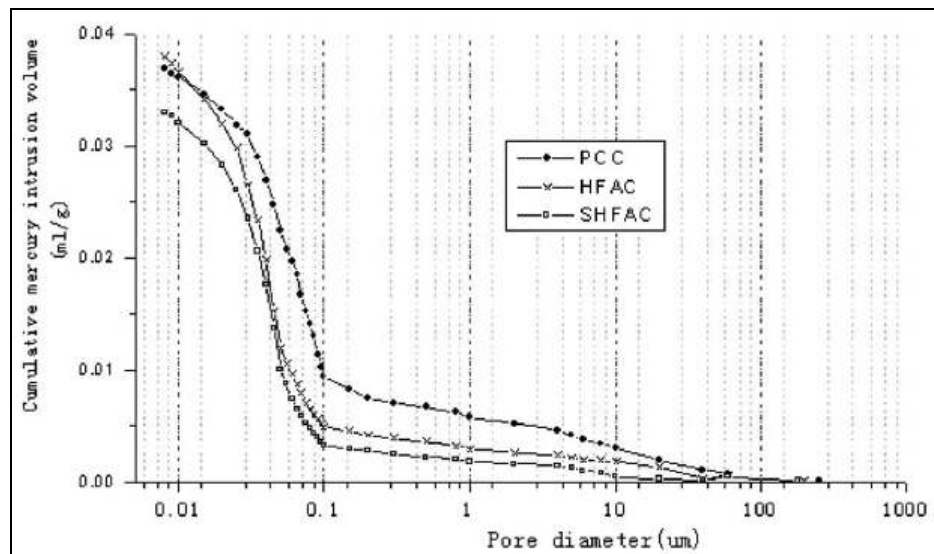
Con a/c constante de 0.4 y cemento/arena 1:1. Li *et al* (2004) y Li, Xiao & Ou (2004) usaron partículas comerciales de hierro nanométrico de 30 nm. En porcentajes de 3%, 5% y 10% por peso. Li, Zhang & Ou (2006) usaron nanotitanio

(anatasa) comercial, de baja cristalinidad, del 99.7% de pureza, superficie específica  $240 \pm 50$   $\text{m}^2/\text{g}$ , densidad entre  $0.04$  y  $0.06$   $\text{g}/\text{cm}^3$  y un diámetro promedio de  $15$  nm. En porcentajes de 1%, 3% y 5% por peso.

## 2.2 INCIDENCIA EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS

Qing *et al*, (*in press*) encontraron que al incrementar el porcentaje de adición de NS la consistencia de la pasta decrecía suavemente y que lo contrario ocurre con la adición de SF, es decir, la NS acelera el proceso de hidratación en comparación con la SF. Esto es apoyado por autores como Björnström (2004) y Li (2004) quienes encontraron que la sílice en tamaños nanométricos acelera el proceso de hidratación y la formación de tobermorita (C-H-S) gracias a su elevada energía superficial.

Li (2004), Shih, Chang & Hsiao (2006) y Byung-Wan Jo *et al* (2006), mediante análisis microestructural, determinaron que las muestras con más alta resistencia presentan texturas más densas y compactas porque las nanopartículas rellenan los poros (Figura 2). Algo similar encontraron Wen-Yih Kuo y sus colaboradores (2005) al utilizar montmorillonitas órgano-modificadas y verificar que la permeabilidad se reducía hasta en 100 veces. Se debe resaltar que las montmorillonitas son micro partículas y no nanopartículas por lo cual sólo alcanzan a penetrar en poros hasta de  $0.1$   $\mu\text{m}$ . Esto queda físicamente demostrado en el trabajo de Ji (2005) quien compara la penetración de agua en un concreto normal contra uno adicionado con NS y encuentra que en este último la penetración es significativamente menor  $146$  mm y  $81$  mm respectivamente.



**Figura 2.** Porosidad a los dos años. **PCC** concreto de cemento Pórtland; **HFAC** Concreto con alto volumen de cenizas volantes (50%); **SHFAC** Concreto con alto volumen de cenizas volantes (50%) incorporándole nanosílice (4%). Tomada de Li, 2004.

**Figure 2.** Porosity measurement at 2 year. **PCC** concrete of Pórtland cement; **HFAC** concrete with high volumen fly ash (50%); **SHFAC** concrete with high volumen fly ash (50%) blended with nanosilice (4%). Taken of Li, 2004

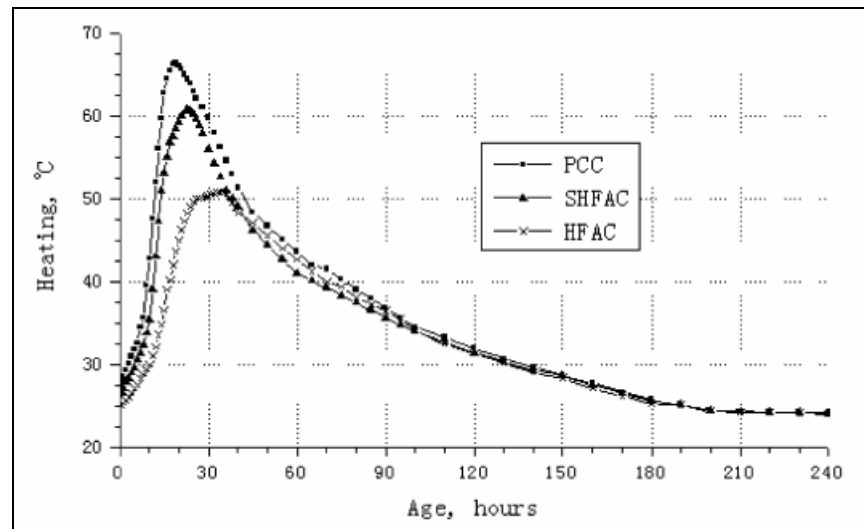
Li (2004) reafirma lo dicho por Sánchez de Rojas & Frías (1996) cuando plantea que el calor de hidratación indica la actividad puzolánica de los materiales; si el material muestra alta actividad el calor producido durante su hidratación será mayor. En su trabajo él encontró el siguiente orden de liberación de calor para sus

muestras: cemento de referencia ( $65^\circ\text{C}$  a las 15 – 25 horas), adición de nanosílice ( $61^\circ\text{C}$  a las 15 – 25 horas), adición de cenizas volantes ( $51^\circ\text{C}$  a las 30 – 40 horas), lo cual muestra una mayor reactividad y liberación de calor en la NS en comparación con la FA (Figura 3). Byung-Wan Jo *et al* (2006) también evidenciaron que al

incrementar el porcentaje de adición de la NS se incrementa el calor de hidratación de la mezcla como consecuencia del grado de finura de las nanopartículas

Byung-Wan Jo et al (2006) encontraron que al incrementar la adición de NS se incrementa también la demanda de agua y superplastificante, esto es confirmado por Li, Zhang & Ou (2006)

quienes señalan que cuando el contenido de nanopartículas es grande, 3% para las NS y 5% para NT, la trabajabilidad del concreto es mala y el número de microfisuras se incrementa lo cual se traduce en un descenso de la resistencia del concreto. Shih, Chang & Hsiao (2006) proponen como relación a/c óptima 0.55 para pastas con adición de NS.



**Figura 3.** Liberación de calor: **PCC** concreto de cemento Pórtland; **HFAC** Concreto con alto volumen de cenizas volantes (50%); **SHFAC** Concreto con alto volumen de cenizas volantes (50%) incorporándole nanosilíce (4%). Tomada de Li, 2004.

**Figure 3.** Heating over time. **PCC** concrete of Pórtland cement; **HFAC** concrete with high volumen fly ash (50%); **SHFAC** concrete with high volumen fly ash (50%) blended with nanosilíce (4%). Taken of Li, 2004

Li, Xiao & Ou (2004) para el caso de las adiciones con nano-hierro encontraron que sus resistividades decrecen ligeramente con el incremento del porcentaje de adición aún cuando se les aplica carga y aparecen las grietas, lo cual indica que el NF no decrece significativamente la resistividad lo cual es beneficioso para la durabilidad del refuerzo del hormigón.

### 2.3 INCIDENCIA EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

La mayoría de investigadores aceptan que al incrementar el contenido de nano-SiO<sub>2</sub> en un cemento Pórtland se obtiene una mejoría sustancial en el desarrollo de resistencias a la compresión, especialmente a edades tempranas (3 días). Al ser comparado este comportamiento con el que se presenta con la adición de humo de

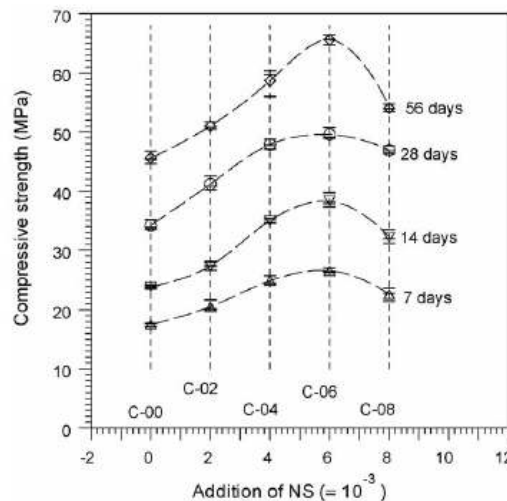
silíce se nota que la NS es mucho más reactiva, es decir, tienen mayor actividad puzolánica (Qing et al, *in press*; Byung-Wan Jo *et al*, 2006; Shih, Chang & Hsiao, 2006; Li *et al*, 2004; Li, Xiao & Ou, 2004; Li, 2004). En este sentido Qing et al, (*in press*) encontraron que la NS siempre mostró valores más altos que los de las muestras de referencia (hasta en un 40%), mientras que las muestras con SF para 1 y 3 días de curado presentaron resistencias por debajo de las muestras de referencia (hasta un 3%). A los 28 días obtienen valores de resistencia del 125% y del 120% y a los 60 días los valores son del 115% y 113% con 5% de adición de NS y SF respectivamente, los cuales son los máximos valores, esto podría estar significando que el efecto de estas adiciones tiende a nivelarse con el tiempo. Byung-Wan Jo y otros (2006)

encontraron que la resistencia de las muestras con 3% de nanosilíce es mayor que la resistencia de las muestras con 15% de humo de sílice a 28 días. Además, evidenciaron que los valores de resistencia de las probetas adicionadas con naosilíce se incrementan con el porcentaje de adición, aunque, los valores de resistencia para 10% y 12% de adición varían muy poco. Li *et al* (2004) y Li, Xiao & Ou (2004) encontraron que con la nanosilíce se obtienen incrementos hasta del 20% para 7 días y del 26% para 28 días de fraguado, con la adición del 10%. La mayor reactividad o actividad puzolánica de la NS se entiende bien cuando se tiene en cuenta que es un material más puro, de tamaño de partícula más reducido y de mayor área y energía superficial que el humo de sílice.

En los resultados de estas investigaciones se sugiere una primera contradicción porque mientras Qing et al, (*in press*) estarían sugiriendo que el empleo de NS sólo es importante para alcanzar resistencias altas en los 3 primeros días de fraguado y que en el largo plazo la resistencia se equipara con la de

cementos adicionados con humo de sílice, Byung-Wan Jo y otros (2006) afirman que con una quinta parte NS con respecto a SF se logran los mismos valores de resistencia a los 28 días de curado y Li *et al* (2004) y Li, Xiao & Ou (2004) que la resistencia se sigue incrementando aún a los 28 días de curado. Una segunda contradicción se encuentra al comparar estos resultados con los obtenidos por Ji (2005) quien encontró que la resistencia a 28 días del concreto normal (NC) era mayor que la del concreto adicionado con NS, 47.5 MPa y 44.0 MPa respectivamente, el autor no se hace discusión alguna sobre este resultado.

Shih, Chang & Hsiao (2006) encontraron que las resistencias a la compresión aumenta con el porcentaje de NS hasta el 0.6% donde obtuvieron el máximo valor de 65.62 MPa para 56 días de curado, ya para el 0.8% las resistencias caen para todas las edades. En cuanto a la edad ellos afirman que aún para los 56 días de curado la NS está aportando al desarrollo de resistencias (Figura 4).



**Figura 4.** Resistencia a la compresión de pastas adicionadas con NS. Tomada de Shih, Chang & Hsiao (2006)

**Figure 4.** Compressive strength of pastes blended with NS. Taken of Shih, Chang & Hsiao (2006)

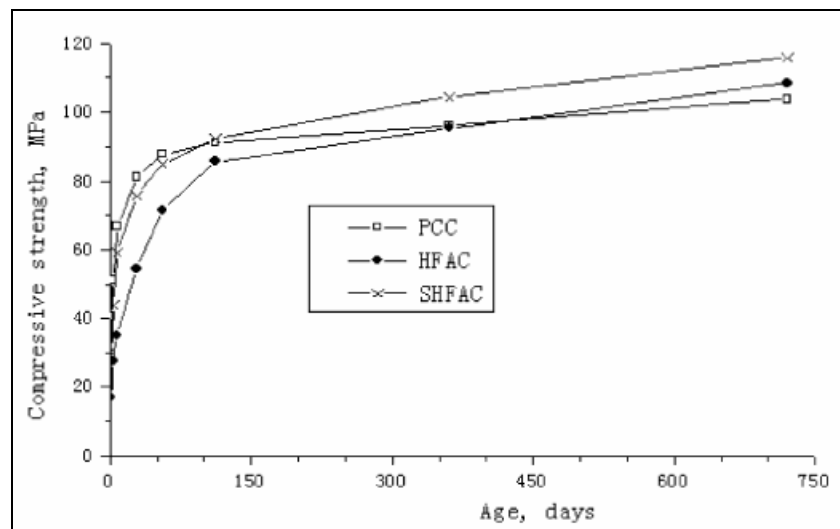
Shih, Chang & Hsiao (2006) estarían de acuerdo con el incremento de la resistencia a medida que se incrementa el porcentaje de adición de NS, aún a 56 días de curado. Su gran diferencia con los otros autores radica en que ellos siempre usaron menos del 1% de adición, mientras que los otros llegan hasta el 12%. Sin embargo, otros

autores como Li, Zhang & Ou (2006) concluyen en su trabajo que cuando las nanopartículas son adicionadas en pequeñas cantidades ( $\leq 3\%$ ) la resistencia a la compresión y flexión del concreto son acrecentadas. Sin embargo, cuando se adicionan en grandes cantidades la resistencia a la flexión llega a ser más baja que la de la

muestra patrón (-1.87%) y la resistencia a la compresión puede ser un poco mayor (3.51%). Los mejores resultados los obtienen con el 1% de adición donde la resistencia a la flexión se mejora en un 4.21% y la compresión en 12.31%.

Li, Zhang & Ou (2006) Al comparar los resultados de cementos adicionados con NS y otros con fibras de polipropileno encuentran que las muestras adicionadas con este último material siempre presentaron resistencias a la flexión significativamente mayores que las que contenían NS, pero la resistencia a la compresión siempre fue menor.

Li (2004) encontró para concretos con un reemplazamiento del 50% (ceniza volante) y del 54% entre cenizas volantes y nanosilíce (FA 50% y NS 4%) una tendencia a incrementar su resistencia aún para edades de curado superiores a los dos años. Las muestras adicionadas solamente con altos volúmenes de cenizas volantes muestran resistencias inferiores a la muestra de referencia hasta el primer año y de ahí en adelante la supera (Figura 5). Se puede afirmar entonces que las resistencias de los concretos con grandes reemplazos de cenizas volantes son sensiblemente mejoradas con sólo la incorporación de 4% de NS, por ejemplo, para el día tres lo hace en un 81%



**Figura 5.** Desarrollo de resistencias. **PCC** concreto de cemento Pórtland; **HFAC** Concreto con alto volumen de cenizas volantes (50%); **SHFAC** Concreto con alto volumen de cenizas volantes (50%) incorporándole nanosilíce (4%). Tomada de Li, 2004.

**Figure 5.** Compressive strength. **PCC** concrete of Portland cement; **HFAC** concrete with high volumen fly ash (50%); **SHFAC** concrete with high volumen fly ash (50%) blended with nanosilíce (4%). Taken of Li, 2004

Para este caso y en el trabajo de Collepardi et al (2004) obtuvieron mejoría en el desempeño del mortero al combinar las adiciones. Collepardi y sus colaboradores (2004) encontraron que cementos con combinaciones ternarias de humo de sílice, cenizas volantes y nano-SiO<sub>2</sub> se desempeñaban igual de bien en términos de resistencia y durabilidad que cementos con sólo adición de humo de sílice, pudiendo reducir el SF de 60 kg/m<sup>3</sup> a 15-20 kg/m<sup>3</sup> para mantener los costos constantes. Sin embargo, esto no siempre

ocurre por ejemplo en los trabajos de Li *et al* (2004) y Li, Xiao & Ou (2004) combinaron nanosilíce con nanohierro en un cemento buscando mejorar el desempeño y encontraron que estas muestras presentaban menores valores de resistencia que los morteros hechos con sólo NS o sólo NF.

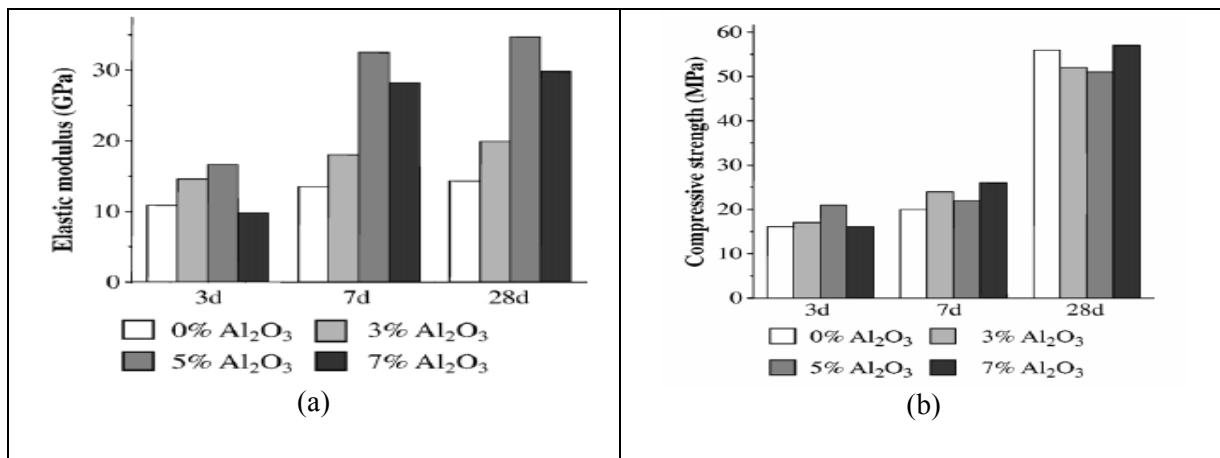
Li, Zhang & Ou (2006) encontraron que las nanopartículas y las fibras de polipropileno mejoran considerablemente resistencia a la

abrasión del hormigón. Sin embargo, la mejora con las nanopartículas es significativamente mayor, hasta en un 180%, aumentando la vida útil del pavimento. El porcentaje de incremento de la resistencia a la abrasión de los concretos decrece con el incremento del porcentaje de adición de las nanopartículas. La resistencia a la abrasión con nanotitanio (NT) tiene el mismo comportamiento decreciente en el porcentaje de mejora con el incremento en el porcentaje de adición que con la NS, sin embargo, el valor de la resistencia siempre fue mejor con NT que con el mismo porcentaje de NS.

Para el caso de la resistencia a la flexión, autores como Li *et al* (2004); Li, Xiao & Ou (2004); Ye et al (2003) citado por Ji (2005), encontraron que ésta se ve incrementada por las adiciones de nanopartículas y que en el caso de NS y nanohierro (NF) disminuye con el incremento de la nanoadición. Particularmente, Li *et al* (2004) y Li, Xiao & Ou (2004) recalcan que al aumentar el porcentaje de adición de óxidos de hierro nanométrico se presentaba una caída de

los valores de resistencia, aún cuando siempre estuvieron por encima de la muestra patrón. Aunque los autores no lo expresan es importante resaltar que los incrementos de resistencia con 3% de nanohierro son iguales a los obtenidos con 10% de nanosilice, lo que estaría sugiriendo una mayor efectividad del NF en comparación con la NS empleadas por los autores.

La nanoalúmina (NA) según Li *et al* (2006) incidió positivamente en el módulo elástico de los morteros alcanzando los máximos valores con el 5% de adición con incrementos por encima del 200% con respecto al cemento sin adición. Para el 7% de adición de nanoalúmina los valores caen levemente (Figura 6a). En la resistencia a la compresión su efecto no fue tan notorio como sobre el módulo elástico, para 3 y 7 días los valores fueron levemente superiores a la muestra de referencia, pero para 28 días únicamente la muestra con el 7% de adición presentó un valor superior al de la referencia (Figura 6b).



**Figura 6.** Módulo elástico (a) y resistencia a la compresión (b) con adición de nanoalúmina. Tomada de Li et al (2006).

**Figure 6.** Elastic modulus (a) and Compressive strength (b) of mortars blended with nanoalumina. Taken of Li et al (2006).

Una causa para la baja incidencia de la nanoalúmina en el desarrollo del cemento experimentado por Li *et al* (2006) es que utilizaron  $\alpha$ -alúmina que es un material de buena

cristalinidad, por lo cual su reactividad se ve seriamente disminuida. Además, es un material

grosso y de baja superpie específica en comparación de la NS.



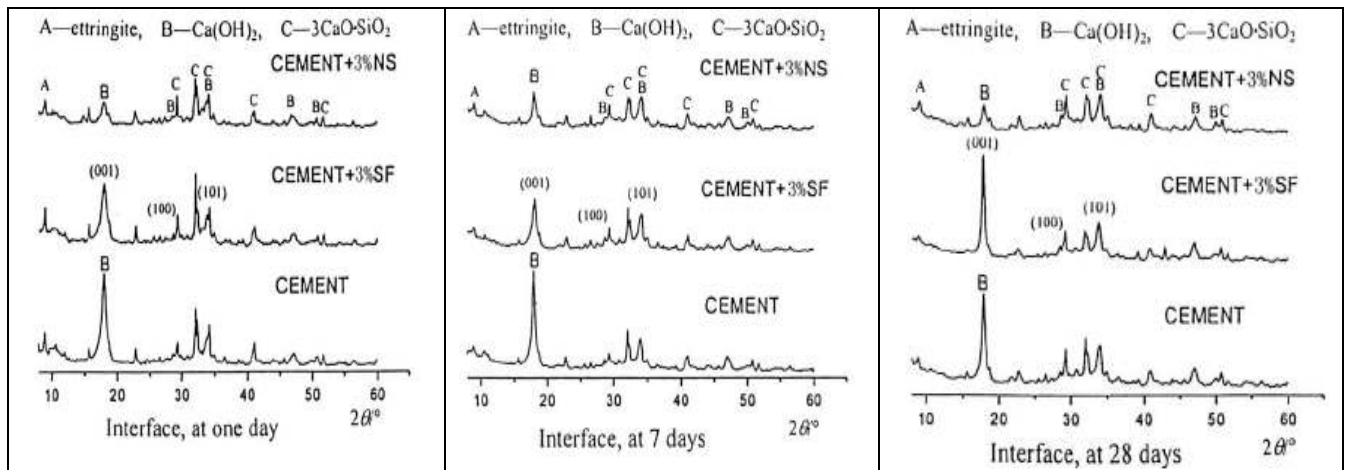
Li, Wang & Zhao (2005) encontraron que después de 28 días de curado el uso de nanotubos de carbono mejora tanto la resistencia a la compresión (19%) como a la flexión (25%) de los cementos. Mientras que las fibras de carbono convencionales mejoraron la resistencia a la flexión (22%), pero la resistencia a la compresión la disminuyeron.

## 2.4 INCIDENCIA EN LA MINERALOGÍA

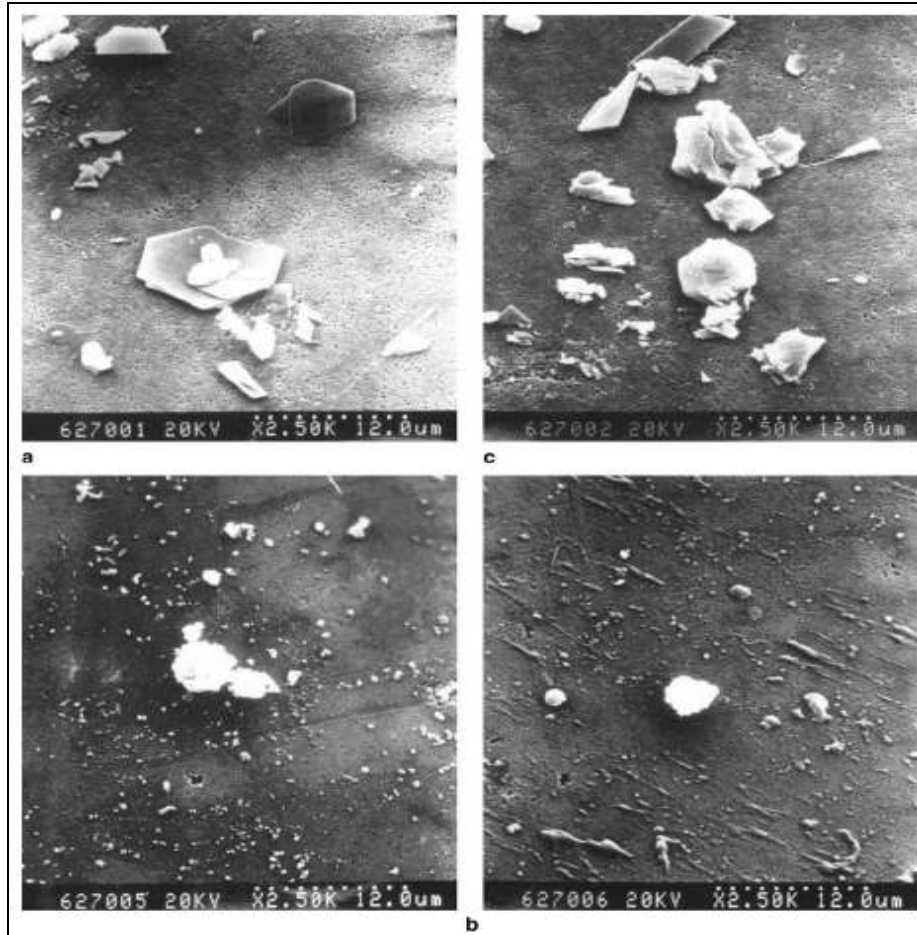
En general los diferentes autores han encontrado que al incrementar la adición de NS se reduce el número, el grado de cristalinidad y el tamaño de los cristales de portlandita (Qing *et al*, *in press*; Byung-Wan Jo *et al*, 2006; Ji, 2005; Björnström *et al*, 2004; Li et al (2004)). Afirman además que la actividad puzolánica de la nano-SiO<sub>2</sub> es mayor que la del humo de sílice, esto es irrefutable conociendo que la actividad puzolánica depende de la composición (la sílice

es el compuesto más indicado por su afinidad química con el calcio y su posibilidad de formar silicatos de calcio – la NS es de un mayor pureza generalmente que la SF), baja cristalinidad, y superficie específica (donde la NS es mucho mayor). Por lo cual la NS puede reaccionar con los cristales de CH que se forman en ITZ y producir C-H-S, es decir, una estructura más estable. Así, la cantidad y tamaño de los cristales de CH se reducen significativamente y la resistencia a edades tempranas se incrementa.

En este sentido Qing *et al*, (*in press*) muestran como NS consume el CH (pico B en la Figura 7) reduciendo el tamaño de los cristales y afecta su forma con tan sólo un 3% de adición, como se aprecia al comparar las portlanditas grandes y hexagonales de la Figura 8a con las pequeñas y amorfas de la Figura 8b. Además, plantean que la NS puede disminuir la orientación de los cristales de CH más efectivamente que la SF, esto a partir del cálculo de las relaciones entre las intensidades de los picos (001) y (101).



**Figura 7.** Asimilación del hidróxido de calcio con NS y SF. Tomada de Qing *et al*, *in press*  
**Figure 7.** Variation of Ca(OH)<sub>2</sub> with NS and SF. Taken of Qing *et al*, *in press*



**Figura 8.** Microfotografía SEM del hidróxido de calcio a 28 días: (a) sin adición; (b) 3% de NS y (c) 3% de SF.

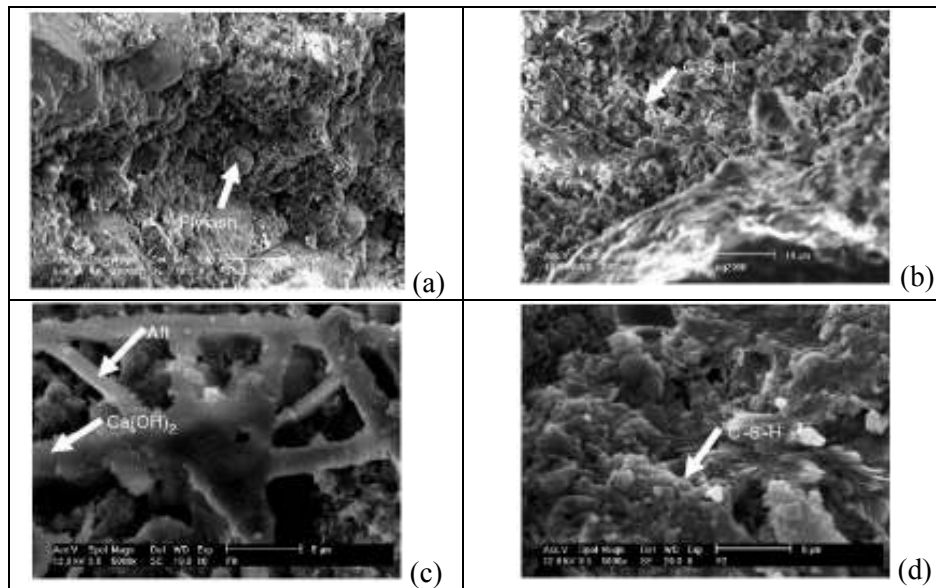
Tomada de Qing *et al*, *in press*

**Figure 8.** SEM micrographs of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  at 28 days: (a) without addition; (b) 3% of NS and (c) 3% SF. Taken of Qing *et al*, *in press*

Björnström *et al* (2004) muestran que con la adición de la sílice coloidal se acelera la disolución de C3S (alita) y se incrementa la tasa de polimerización de C-S-H durante las primeras etapas de la hidratación (4 – 12 horas), lo que se traduce en un desarrollo más rápido de HC. Después de las 12 horas el desarrollo de portlandita se equipara para el cemento con y sin adición.

Li *et al* (2004), encuentran que con las nanoadiciones la textura de los productos de

hidratación fue más densa y compacta y no se presentaron cristales grandes de HC. En el mismo sentido Ji (2005) afirma que la presencia de NS acelera la reactividad de la ceniza volante en los concretos normales, hace al concreto más denso y compacto y desaparecen los cristales grandes de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y Aft (Figura 9). Como se ven en la Figura 9b con la adición de NS las partículas de FA desaparecen y en la Figura 9d desaparecen los cristales de CH y Aft y el material toma un aspecto más denso.



**Figura 9.** (a) concreto normal 28 días de curado; (b) concreto adicionado con NS a 28 días de curado; (c) concreto normal 180 días de curado; (d) concreto adicionado con NS a 180 días de curado. Tomada de Ji (2005).

**Figure 9.** (a) normal concrete at curing age of 28 days; (b) concrete blended with NS at curing age of 28 days; (c) normal concrete at curing age of 180 days; (d) concrete blended with NS at curing age of 180. Taken of Ji (2005)

Li, Wang & Zhao (2005) encontraron que con la adición de nanotubos de carbono la porosidad y el tamaño de los poros se redujo, haciendo la estructura más compacta.

## 2.5 PORCENTAJE DE ADICIÓN

En el caso de la NS se puede afirmar que no hay consenso en cual es el porcentaje más apropiado de adición. Hay autores que plantean que son mejores los porcentajes bajos de adición como Shih, Chang & Hsiao (2006) quienes proponen 0.6% como el porcentaje óptimo de adición de NS, para alcanzar la máxima resistencia a la compresión, Li, Zhang & Ou (2006) quienes encontraron los mejores resultados de resistencia a la flexión y a la compresión con el 1% de adición de NS y NT y Qing et al, (*in press*) quienes dicen que con un 3% es suficiente para lograr una buena asimilación del HC. Del otro lado, están los que recomiendan porcentajes más altos como Byung-Wan Jo *et al* (2006) y Li *et al* (2004) quienes encuentran mejoras significativas con adiciones cercanas al 10% de NS.

Dadas las características físicas de la nanosílice parecería más aconsejable utilizar porcentajes

bajos (no superiores al 5%) dado que con el incremento en el porcentaje de esta adición se incrementa la demanda de agua, se dificulta la homogeneización de la mezcla, se genera mayor calor de hidratación y los costos de producción se disparan.

Para el óxido de hierro (Li *et al*, 2004) recomiendan no superar el 10% de adición porque se empieza a tener una incidencia negativa sobre el desarrollo de resistencias mecánicas. Sin embargo, de acuerdo con los datos de ellos parecería que el valor óptimo está es alrededor del 3% porque con esta adición se obtienen un incremento del 26% en la resistencia a 28 días, mientras que con el 10% de adición de nanohierro se obtiene un incremento apenas del 3.7% en la resistencia a 28 días, por esto parece más aconsejable utilizar menor cantidad que implica mayores resistencias a menores costos

Para la nanoalúmina (Li *et al*, 2006) encontraron que los mejores módulos elásticos se obtenían con el 5% de adición y que caían con el 7%, pero que para las resistencias a la compresión sólo el 7% fue superior a la muestra patrón a los 28 días de curado.

## 2.6 MECANISMO DE ACCIÓN

Los mecanismos propuestos de los fenómenos que ocurren al incorporar las nanopartículas de sílice en el cemento se pueden recoger de la siguiente manera:

- Estas actúan como núcleos durante el proceso de hidratación gracias a su alta energía superficial y a la actividad de los átomos en su superficie que le permiten generar muchos más sitios de nucleación para la formación de los productos de hidratación. Lo cual se traduce en una mejora de la adherencia del cemento hidratado y aumento de la cinética de hidratación del cemento, lo cual es favorable para la resistencia de los morteros (Qing et al, *in press*; Li et al, 2004; Li, Xiao & Ou, 2004; Björnström et al, 2004).
- Las nanopartículas entre los productos de hidratación pueden absorber rápidamente o reaccionar para impedir el crecimiento de los cristales, tales como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y AFm, que se forman especialmente en ITZ durante el proceso de hidratación y que van en detrimento de la impermeabilidad del producto y se espera que su durabilidad mejore también. Que estos cristales sean pequeños los hace favorables para la resistencia de las pastas de cemento. Además, la nano- $\text{SiO}_2$  participa en el proceso de hidratación para generar C-S-H a través de la reacción con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y del aceleramiento del proceso de hidratación, este C-S-H llena los espacios vacíos de la ITZ para mejorar la densidad, la cohesión y la impermeabilidad. Por otro lado, la NS puede rellenar los vacíos de C-S-H haciendo a la matriz más densa, mejorando la integración y estabilidad de los productos de hidratación. (Ji, 2005; Li, Xiao & Ou, 2004)
- La tercera razón, es 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, tal

como lo hace el humo de sílice (Li, Xiao & Ou, 2004). Algo similar encontraron Wen-Yih Kuo y sus colaboradores (2005) al utilizar montmorillonitas órgano-modificadas y verificar que la permeabilidad se reducía hasta en 100 veces. Se debe resaltar que las montmorillonitas son micro partículas y no nanopartículas por lo cual sólo alcanzan a penetrar en poros hasta de 0.1  $\mu\text{m}$ , esto da una idea del orden de magnitud que se podría alcanzar en este tópico con las nanopartículas

Li et al (2006) explican la acción de la nanoalúmina de la siguiente manera: “justo después del mezclado, los agregados son encapsulados por el agua y hay una relación agua/cemento alta sobre la superficie de la arena. Por causa de la alta relación a/c y el espacio limitado crecen grandes cristales de hidratos alrededor de la arena y una red estructural inestable sobre su superficie. Así, los morteros poseen más poros en la ITZ (*Interfacial Transition Zone*) que en la matriz... las nanopartículas de alúmina poseen alta energía superficial por lo cual un muchas de ellas son absorbidas sobre la superficie de la arena, por las fuerzas de van Der Waals, relleno los poros, mejorando la red estructural, incrementando el grado de densidad de ITZ y como resultado el módulo elástico de los morteros se incrementa”

Li, Wang & Zhao (2005) explican la mejoría en las propiedades mecánicas al usar nanotubos de carbono como una mejora en la microestructura gracias a que los nanotubos de carbono actúan como un puente a través de los poros y las grietas (garantizando la transferencia de carga en caso de tensión) y a que estos son cubiertos por la tobermorita, lo que indica que hay una buena adherencia entre los nanotubos y la matriz del cemento

## CONCLUSIONES

Gracias a sus características físicas las nanopartículas, especialmente la nano- $\text{SiO}_2$ , presentan una alta actividad puzolánica

acelerando la formación de tobermorita (C-H-S) y el proceso de hidratación.

La mayoría de investigadores aceptan que al incrementar el contenido de nanopartículas en un cemento Pórtland se obtiene una mejoría sustancial en el desarrollo de resistencias a la compresión y que se reduce el número, el grado de cristalinidad y el tamaño de los cristales de portlandita. La contradicción está en el tiempo y en el porcentaje de adición recomendado. En el caso de la nano-SiO<sub>2</sub>, mientras algunos plantean que esto ocurre a edades tempranas (3 días) otros hablan hasta de 56 y 180 días. Con el porcentaje de adición algunos proponen que debe estar por debajo del 1% y otros alrededor del 10%.

Lo más aconsejable parecería utilizar porcentajes bajos de nanopartículas (no superiores al 5%) dado que con el incremento en el porcentaje de está adición se incrementa la demanda de agua, de superplastificante, la liberación de calor y la aparición de microfisuras y se disminuya la trabajabilidad y los costos de producción se disparan

Las mezclas de nanopartículas con adiciones micrométricas parecen ser efectivas a la hora de mejorar desempeño de los morteros y disminuir costos.

Poco se ha trabajado en los temas de las posibles modificaciones que ocurren en la mineralogía de las pastas del cemento y en la durabilidad de los morteros a causa de la incorporación de estos nuevos materiales. Además, se pudieron identificar otros vacíos en el conocimiento de este tema como son: la definición de los mecanismos de interacción de las nanopartículas con el cemento Pórtland durante el proceso de hidratación (química de superficie), porcentaje óptimo de adición de las nanopartículas y su real aporte a las resistencias mecánicas.

## REFERENCIAS

[1] ATIS, C. D. Strength properties of high-volume fly ash roller compacted and workable concrete and influence of curing condition. *Cement and Concrete Research* 35. 2005. P. 1112– 1121.

[2] BLANCO A., F. Tecnología de cementos. Universidad de Oviedo. España, 1995.

[3] BJÖRNSTRÖM J., MARTINELLI A., MATIC A., BÖRJESSON L. and PANAS I. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium–silicate–hydrate formation in cement. *Chemical Phisic Letter*, 392. 2004. P. 242 – 248.

[4] BYUNG-WAN JO, CHANG-HYUN KIM, GHI-HO TAE & JONG-BIN PARK. Characteristics of cement mortar with nano-SiO<sub>2</sub> particles. *Construction and Building materials*. 2006. Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com). Consultado en agosto de 2006.

[5] CALLEJA CARRETE JOSÉ. La Portlandita -hidróxido de calcio- y la Tobermorita -silicatos de calcio hidratados- de la pasta de cemento: tratamiento estequiométrico de sus comportamientos. En: *Cemento Hormigón – Barcelona*, 2001.-- Vol 72. No 824. 2001. P. 526-542

[6] COLLEPARDI, M.; COLLEPARDI, S.; SKARP, U. and TROLI, R. Optimization of silica fume, fly ash and amorphous nano-silica in superplasticized high-performance concretes. *Proceeding of eighth CANMET/ACI International Conference of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in concrete*, Las Vegas, USA, 23-29 May, 2004. pp. 495 - 506

[7] COLLEPARDI, S.; BORSOI, A.; OLAGOT, J. J. O.; TROLI, R. and COLLEPARDI, M. Influence of nano-sized mineral additions on performance of SCC. 2005.

[8] CHINDAPRASIRT,P.,JATURAPITAKKU L, CH. and SINSIRI, TH. Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste. *Cement & Concrete Composites* 27. 2005. P. 425–428.

[9] ETSUO SAKAI, SHIGEYOSHI MIYAHARA, SHIGENARI OHSAWA, SEUNG-HEUN LEE, MASAKI DAIMON. Hydration of fly ash cement. *Cement and Concrete Research* 35. 2005. P. 1135– 1140.

[10] FENG, Q.; YAMAMICHI H.; SHOYA M. & SUGITA S. Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment. *Cement and Concrete Research* 34. 2004. P. 521–526

- [11] GANJIAN, E. and SADEGHI, H. Effect of magnesium and sulfate ions on durability of silica fume blended mixes exposed to the seawater tidal zone. *Cement and Concrete Research* 35. 2005. P. 1332–1343
- [12] GINEBRA, M.; DRIESSENS, F. & PLANELL J. Effect of the particle size on the micro and nanostructural features *Cement and Concrete Research* 35. 2005. P. 680–687
- [13] HEWLETT, P. C. *Lea's chemistry of cement and concrete*. 4<sup>th</sup> ed. Oxford, 1998. 1057
- [14] JATURAPITAKKUL CH, KIATTIKOMOL K, SATA V, LEEKEERATIKUL T. Use of ground coarse fly ash as a replacement of condensed silica fume in producing high-strength concrete. *Cement and Concrete Research* 34. 2004. P. 549–555
- [15] JAUBERTHIE, R.; RENDELL, F.; TAMBA, S. AND CISSE, I. K. Properties of cement—rice husk mixture. *Construction and Building Materials* 17. 2003. P. 239–243
- [16] JI, TAO. Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub>. *Cement and Concrete Research* 35. 2005. P. 1943 – 1947.
- [17] KALINSKI, M. E AND HIPPLEY, B. T. The effect of water content and cement content on the strength of portland cement-stabilized compacted fly ash. *Fuel* 84. 2005. P. 1812–1819.
- [18] KNÖFEL, D. Relationships between chemism, phase content and strength in Portland cements. *En Zement-Kalk-Gips*. Wiesbaden, 32 (9). 1979. P. 446-456.
- [19] LI, G. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub>. *Cement and Concrete Research*. 34. 2004. P. 1043 – 1049.
- [20] LI, G. Y.; WANG, P. M. & ZHAO, X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* 43. 2005. P 1239 – 1245.
- [21] LI, H.; XIAO, H. & OU, J. A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. *Cement and Concrete Research* 34. 2004. P. 435-438.
- [22] LI, H.; XIAO, H.; YUAN, J & OU, J. Microstructure of cement mortar with nanoparticles. *Composite Part B: engineering* 35. 2004. P 185 – 189.
- [23] LI, H.; ZHANG, M. & OU J. Abrasion resistance of concrete containing nano-particles for pavement. *Wear* 260. 2006. P 1262 – 1266
- [24] LI, Z; WANG, H; HE, S; LU, Y and WANG M. Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite. *Materials Letters* 60. 2006. P. 356–359.
- [25] McCARTHY, M.J. & DHIR, R.K. Development of high volume fly ash cements for use in concrete construction. *Fuel* 84. 2005. P. 1423–1432.
- [26] MOSTAFA, N.Y. AND. BROWN, P.W. Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry. *Thermochimica Acta* 435. 2005. P. 162–167.
- [27] PAYÁ, J; MONZO, J and BORRACHERO, M.V. Mechanical treatment of fly ashes: Part III. Studies on strength development of ground fly ashes, *Cement and Concrete Research*. 27 (9). 1997. P. 1009 – 1377.
- [28] PAYÁ, J.; BORRACHERO, M.V.; MONZÓ, J.; PERIS-MORA, E and AMAHJOUR F. Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity. *Cement and Concrete Research*. 31. 2001. P. 41-49.
- [29] POON, C. S.; LAMA, L.; KOU, S.C.; WONG, Y. L. AND WONG, R. Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes. *Cement and Concrete Research* 31. 2001. P. 1301–1306.
- [30] QING, Y.; ZENAN, ZH.; DEYU, K. & RONGSHEN, CH. Influence of nano-SiO<sub>2</sub> addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials*. In press. Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com). Consultado en enero de 2006.
- [31] RAZAK, H. and WONG H.S. Strength estimation model for high-strength concrete incorporating metakaolin and silica fume. *Cement and Concrete Research* 35. 2005. P. 688–695
- [32] RICHARDSON, I.G. Tobermorite/jennite - and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag,

metakaolin, or silica fume. *Cement and Concrete Research* 34. 2004. P. 1733–1777.

[33] SHIH, J. Y., CHANG, T. P. & HSIAO, T. Ch. Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite. *Materials Science and Engineering A* 424. 2006. P266 – 274.

[34] TANGPAGASIT, J., CHEERAROT, R., JATURAPITAKKUL, Ch. & KIATTIKOMOL, K. Packing effect and pozzolanic reaction of fly ash in mortar. *Cement and Concrete Research* 35. 2005. P. 1145– 1151.

[35] TAYLOR, H. F. W. *Química de los cementos*. Ediciones URMO, Portugal. 1967. Volúmenes I y II.

[36] TAYLOR, H. F. W. Nanostructure of C-S-H:current status. *Adv Cem Bas Mater.* 1. 1993. P 38 – 46.

[37] TOBÓN, J. I. Una mirada a algunas industrias. Trabajo de Promoción - Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2000.

[38] WEN-YIH KUO, JONG-SHIN HUANG, CHI-HSIEN LIN. Effects of organo-modified montmorillonite on strengths and permeability of cement mortars. *Concrete and cement Research* (2005). Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com). Consultado en enero de 2006.

[39] ZHANG, XZ. Nanostructure of calcium silicate hydrate gels in cement paste. *Journal American Ceramic Society.* 83 (10).