

Análisis de geles C-S-H mediante espectros de ^{29}Si MAS-RMN

A.I. Ruiz^{1*}, E. Reyes¹, C. Argiz¹, M .A. De la Rubia¹, A. Moragues¹

*Autor de Contacto: albertoisaac.ruiz@upm.es

¹ Ingeniería Civil: Construcción, ETSI Caminos, Canales y Puerto, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España

RESUMEN

En esta investigación se han analizado varios productos sintéticos de C-S-H por medio de la resonancia magnética nuclear (RMN) y la información ha sido procesada con el método matemático de la desconvolución. Se fabricaron geles sintéticos de silicato de calcio y aluminio C-(A)-S-H mediante agitación magnética y a temperatura ambiente, con una relación Ca/Si fijada en 2 y una relación Al/Si variable de 0.1, 0.5 y 1. Se utilizaron dos nano-sílices (A200 y OX50) y una nano-alúmina (Alu65) que se mezclaron con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en las relaciones descritas. Consecuentemente se observaron modificaciones de los Q_n en la estructura (Dreierketten) y los Q_{2b} fueron modificados por el Al. La hidratación y longitudes de cadena fueron muy variables en cada experimento.

Palabras clave: C-S-H; nanosílice; nanoalúmina; RMN; desconvolución

ABSTRACT

In this research, several synthetic C-S-H products have been analysed by means of nuclear magnetic resonance (NMR) and the information has been processed with the mathematical method of deconvolution. Synthetic C-(A)-S-H calcium aluminium silicate gels were fabricated by magnetic stirring at room temperature with a Ca/Si ratio set at 2 and a varying Al/Si ratio of 0.1, 0.5 and 1. Two nano-silicas (A200 and OX50) and one nano-alumina (Alu65) were blended with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the described ratios. Consequently, modifications of the Q_n in the structure (Dreierketten) were observed whereas Q_{2b} were modified by Al. Hydration and chain lengths were highly variable in each experiment.

Palabras clave: C-S-H; nanosilica; nanoalumina; NMR; deconvolution

ABSTRACT

Nesta investigação, vários produtos sintéticos C-S-H foram analisados por meio de ressonância magnética nuclear (NMR) e a informação foi processada com o método

matemático de deconvolución. Os géis sintéticos C-(A)-S-H de silicato de cálcio e alumínio foram fabricados por agitação magnética à temperatura ambiente com uma razão Ca/Si fixada em 2 e uma razão Al/Si variável de 0,1, 0,5 e 1. Duas nano-sílicas (A200 e OX50) e uma nano-alumina (Alu65) foram misturadas com Ca(OH)₂ nas razões descritas. Consequentemente, foram observadas modificações do Qn na estrutura (Dreierketten) enquanto que o Q2b foi modificado por Al. A hidratação e o comprimento da cadeia foram altamente variáveis em cada experiência.

Palabras clave: C-S-H; nanosílica; nanoalumina; NMR; deconvolução

1. INTRODUCCIÓN

El producto resultante de la hidratación del cemento portland ordinario (CPO) más importante por sus propiedades resistentes y de durabilidad es el silicato de calcio hidratado C-S-H. La fase del C-S-H es una amorfa tipo gel, con contenidos variables de calcio, agua y sílice, que influyen significativamente en las propiedades físicas, químicas y mecánicas que alcance el CPO. Queda por lo tanto patente la importancia de estudiar la microestructura de los productos de hidratación obtenidos en los materiales base cemento, y en particular del gel C-S-H. Con el uso de la resonancia magnética nuclear (MAS-NMR), (Taylor, 1998), (Hôpital, 2015) se pueden distinguir los diferentes tipos de unidades estructurales que componen el gel C-S-H. Los hallazgos de la RMN, junto con los resultados de otras técnicas instrumentales, se han utilizado para establecer algunos modelos para la estructura del gel C-S-H, entre los que destaca el conocido como el "modelo de estructura de tobermorita defectuosa". (Richardson and Groves, 1993) (Nonat, 2004) (Lothenbach, et al., 2011) (Richardson, 2008) (Barbarulo, 2002) (Love et al., 2007). Según este modelo, el gel C-S-H puede describirse como una capa de óxido de calcio intercalada por cadenas de sílice organizadas en una estructura "dreierketten", una cadena repetida de tres tetraedros de sílice, como se muestra en la Fig. 1. Dos de estas unidades de sílice, denominadas pares tetraédricos, están unidas a la capa de óxido de calcio, mientras que la tercera el tetraedro puente, une los dos tetraedros de emparejamiento. El agua, calcio, álcalis u otros iones están presentes en la capa intermedia entre las capas. Si todos los dímeros están puenteados, las cadenas son infinitas y corresponden a la disposición dreierketten de las cadenas de sílice que se encuentran en los silicatos de calcio naturales como la tobermorita, la jennita y la wollastonita.

La tobermorita perfecta consiste en dos cadenas lineales de tetraedros de sílice dispuestas a ambos lados de una lámina central de CaO. En este caso, las cadenas lineales de tetraedros de sílice, correspondientes a las unidades Q2 obtenidas por RMN, serían infinitas, mientras que en el gel C-S-H faltan muchos de los tetraedros puente (unidades Q2_b), dando lugar a cadenas finitas de dos, tres o cinco enlaces en el caso del CPO. Este tipo de estructura genera esencialmente dos tipos de señales: una en torno a 79 ppm asociada a la presencia de dímeros o unidades finales de cadena, correspondiente a Q1 obtenidos por RMN, y otra en torno a 85 ppm, asociada a Q2 o unidades intermedias.

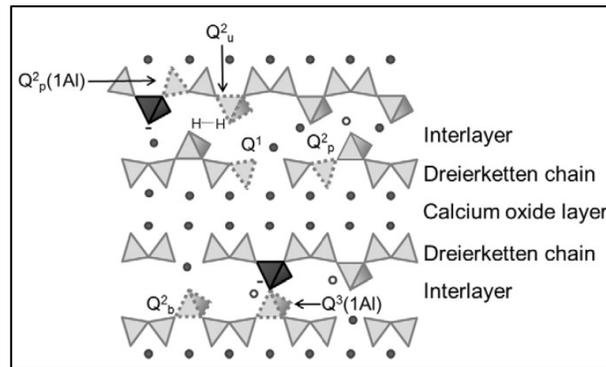


Figura 1 Estructura esquemática de C-S-H. El círculo gris: Calcio, círculo vacío: capa intermedia (agua o álcali), tetraedros gris claro: SiO_4 , tetraedros gris oscuro: AlO_4 . $Q_n(mAl)$: n indica el número de vecinos del Si y m el número de vecinos de Al, b: puente, p: emparejamiento (pareado). (Hôpital,2015)

Los materiales silíceos solubles que pueden estar presentes en los cementos mezclados con adiciones, como el humo de sílice, nano sílice (NS), metacaolín (MK), las cenizas volantes o las escorias, reaccionan de manera diferente cuando se hidratan junto con el CPO, donde se ha observado una reducción de la relación Ca/Si y un aumento de la relación Al/Si. Los estudios de RMN de ^{29}Si han contribuido en gran medida a mostrar que el número de tetraedros puente disminuye cuando aumenta el Ca/Si (García et.al, 2012) (Richardson, 2014). Para el gel C-S-H sintético, que es representativo del C-S-H en los cementos mixtos con un alto contenido de sílice reactiva (cementos de bajo pH), se ha demostrado que la composición de la fase sólida está determinada por la composición de la solución. El mayor Ca/Si está limitado por la solubilidad de la portlandita. Estudios experimentales previos (García et.al, 2012) (Chen et.al, 2004) (Richardson, 1999) confirman que la estructura del C-S-H con este rango de composición puede describirse como una estructura de tobermorita defectuosa; éste es el tema de la primera parte de este trabajo. La relación Ca/Si del gel C-S-H en una pasta de cemento es generalmente superior a 1.5, 1.7 en promedio, y podría llegar a 2 en ciertas condiciones (García et.al 2012) (Richardson and Groves,1993). Estas relaciones tan elevadas se observan porque, durante la hidratación de la alita, la solución está sobresaturada con respecto a la portlandita. En otras palabras, la concentración de hidróxido de calcio es mayor que la solubilidad de la portlandita, lo que conduce inicialmente a un mayor contenido de calcio en el C-S-H. Los datos estructurales experimentales sobre el gel C-S-H con esta composición son escasos (Richardson, 2014) (Battocchio et.al, 2012) (Thomas et.al, 2010). Varios estudios de RMN han investigado la incorporación de aluminio en el gel C-S-H. La sustitución del aluminio se produce principalmente como Al(IV) coordinado tetraédricamente en la posición de puente (Q^2_b) (Dolado et.al, 2007), como se indica en la Figura. 1. En la tobermorita, el Al(IV) está presente también en las unidades que unen dos cadenas de dreierketten, obtenidas como Q^3 por RMN (Lothenbach,2011).

A mayores proporciones de Ca/Si, la cantidad relativa de Al(IV) en el gel C-S-H disminuye, en su lugar se observa más Al(VI) coordinado octaédricamente (Faucon et.al, 1998). Se ha sugerido que el Al(VI) coordinado de forma octaédrica representa un hidróxido de aluminio amorfo o un hidrato de aluminato de calcio en la superficie del C-S-H: tercer hidrato de aluminio (TAH)(Faucon et.al, 1998) o en la capa intermedia dentro del C-S-H (Richardson,2014). Además de Al(IV) y Al(VI) aproximadamente el 10% del aluminio asociado al C-S-H está presente como Al(V) pentacoordinado, independientemente de la relación Ca/Si del C-S-H. Se parte del supuesto que el Al(V) y el Al(VI) podrían compensar la carga negativa introducida por la sustitución del Si(+IV)

por el Al(+III) en la cadena de sílice. Sin embargo, la cantidad de Al(V) y Al(VI) no se correlaciona con la cantidad de Al(IV) en las cadenas de sílice (Richardson,2014).

La siguiente investigación se consiste en buscar por RMN esta interacción de los silicatos hidratados y la incorporación de alúmina, utilizando dos tipos de nano sílices (NS) y una nano alúmina (NA) para conseguir alargar las cadenas de silicatos tendiendo a reproducir la estructura de tobermorita perfecta con mezclas con CPO y obtener un resultado orientativo de estas estructuras.

2. Materiales y procedimiento

2.1 Preparación de la solución

Para sintetizar los geles C-S-H y C-(A)-S-H se utilizaron $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suministrado por Scharlab S. L.®, SiO_2 (AEROSIL A200 y OX50) y Al_2O_3 (AEROXIDE Alu65 (A65), ambos proporcionados por Evonik®. Los datos de la superficie específica del fabricante se indican en la Tabla I.

Tabla 1 Propiedades de los materiales

Producto Comercial	Superficie específica (BET) (m^2/g)	Tamaño medio (nm)
AEROSIL A200	175-225	~12
AEROSIL OX 50	35-65	~40
AEROXIDE Alu 65	55-75	~86

Los geles C-(A)-S-H se prepararon con una relación Ca/Si fija de 2 y una relación Al/Si variable de 0, 0,1, 0,5, 1, añadiendo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,01M, SiO_2 0,005M y Al_2O_3 (0.025, 0.0125, 0.0025 M). La composición de las mezclas utilizadas para preparar los geles C-(A)-S-H se indica en la Tabla 2. Las soluciones se prepararon con agua destilada y descarbonatada a 20°C. La mezcla se agitó durante otros 60 minutos cubierta con un plástico para minimizar la contaminación por CO_2 . La solución se dejó reposar 24 horas hasta que se diferenciaron claramente las dos partes, por un lado el gel sólido y por otro la fase líquida. Se separaron las dos fases por medio de filtración al vacío utilizando un papel de filtro de 0,45 μm . Los geles se almacenaron en una bolsa de plástico y se secaron a 40°C durante 7 días antes de las mediciones de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si .

Tabla 2 Proporciones de los materiales en mol/l

Al/Si	Mezcla	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (mol/l)	SiO_2 (mol/l)		Al_2O_3 (mol /l)
			OX50	A200	Alu 65
0	Ox50	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$		
	A200	10^{-2}		$5 \cdot 10^{-3}$	
1	1AA65	10^{-2}		$5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$
	1OA65	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$		$2.5 \cdot 10^{-3}$
0.5	0.5AA65	10^{-2}		$5 \cdot 10^{-3}$	$1.25 \cdot 10^{-3}$
	0.5OA65	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$		$1.25 \cdot 10^{-3}$
0.1	0.1AA65	10^{-2}		$5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$
	0.1OA65	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$		$2.5 \cdot 10^{-4}$

Para asegurarse de que todo el Ca^{2+} se ha incorporado al gel, se midió la concentración de Ca^{2+} por titulación en todas las mezclas antes y después de la incorporación de sílice y alúmina, a varios intervalos de tiempo. La prueba se realizó con un Ti-Touch Metrohm con un sensor fotométrico (Optrode) a una longitud de onda de 610 nm utilizando una solución estándar de Na_4EDTA 0,002M como agente de valoración.

2.2 Análisis de la fase sólida con Resonancia Magnética Nuclear

Los geles se estudiaron en un espectrómetro Bruker A400 ^{29}Si MAS-NMR con una frecuencia de resonancia ^{29}Si de 79,5 MHz y una velocidad de giro de 10 kHz. Los espectros se obtuvieron tras irradiar las muestras con un pulso de $\pi/2$ (5 microsegundos). Se registraron H/ ^{29}Si MAS-NMR en muestras seleccionadas a un tiempo de contacto corto de 3 ms. La naturaleza del proceso de polarización cruzada, en el que el espín de ^{29}Si recoge una mayor polarización del depósito de espín de protón, restringe la detección de los núcleos de silicio que tienen interacciones con los núcleos de protón pueden ser detectados por ^{29}Si MAS-NMR. Se utilizó tetrametilsilano (TMS) como estándar externo para los espectros de ^{29}Si .

La desconvolución de los espectros ^{29}Si MAS se realizó con el software MestReNova (Mnova) y se empleó el perfil Gauss-Lorentziano en el caso de los espectros ^{29}Si MAS NMR. Los datos de los espectros de RMN se procesaron adoptando una corrección de la línea de base Polinomial de Bernstein de 1º para pastas sintéticas para aplanar el fondo. Se realizó un llenado de cero para aumentar la resolución del espectro hasta 32768 (32k), se realizó una apodización a 15 Hz (Fuencisla, 2012) para pastas sintéticas. Las desconvoluciones se realizaron empleando un perfil Gauss-Lorentziano para cada componente, con una relación Gaussiana-Lorentziana de 0.5 para el sílice. Se identifica la parte de ruido en el espectro para la detección de picos y descartar el ruido. Se determina la integral en el rango de interés y se normaliza al pico más alto. A partir de esto se delimita el área de la desconvolución que fue de -65 ppm a -115 ppm (Garcia et.al 2012) donde se encuentran los puntos más importantes del espectro. La identificación los picos dentro del rango especificado, iniciando por el mayor y siguiendo con la búsqueda de los picos ocultos en los rangos del Q0, Q1 y Q2 en este último se busca identificar los tetraedros puente Q2_b , tetraedros pareados Q2_p y la intrusión de la estructura de Al como puente entre los tetraedros de sílice Q2Al_b . El número de iteraciones para cada espectro fue de 20 como mínimo para que el ajuste fuera lo más cercano a cero.

3. RESULTADOS

Considerando que el equilibrio de los geles sintéticos se alcanza a las 24 horas, comprobando que después se observa que la concentración de Ca^{2+} permanece constante, se asegura una buena incorporación el Ca^{2+} al gel. En las Figuras 2 y 3 se pueden observar los rangos de los datos de RMN de ^{29}Si que se han determinado en este estudio para la identificación de los desplazamientos para los tetraedros.

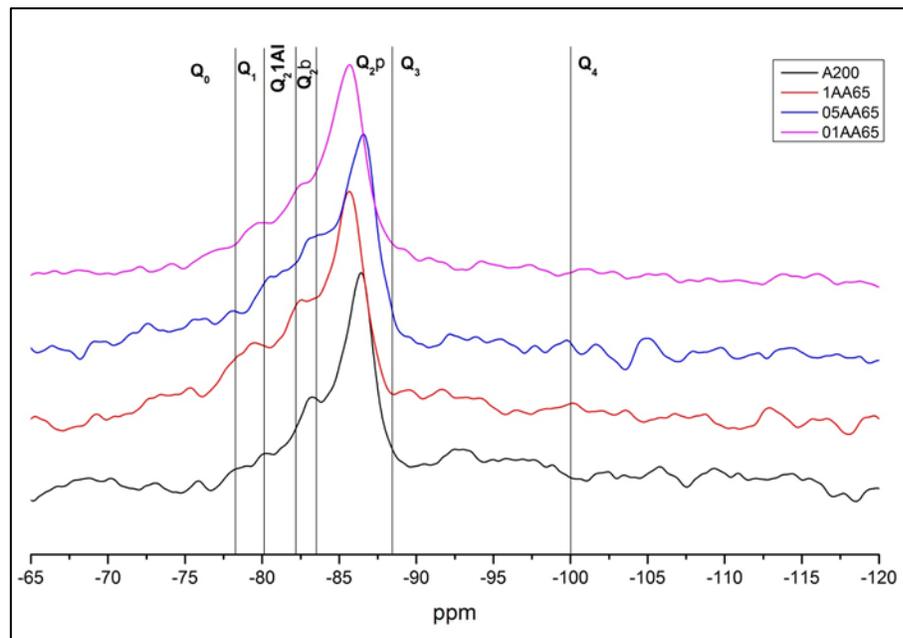


Figura 2 Espectros de ^{29}Si MAS-RMN de la combinación de la A200 y la Alu65 (A65).

Estudios anteriores recogidos en la literatura (Lothenbach,2011) (Richardson,2014) asignaron los diferentes entornos de los tetraedros de sílice rangos de frecuencias en el espectro de RMN. De esta forma, la sílice posicionada en el final de la cadena, Q1, se asigna a -78 a -80 ppm, la sílice puente, Q2_b, a -82.1 a -83.5 ppm dentro del "dreierketten", el tetraedro puente Al Q2_b(1Al) resulta más complicado de ubicar en los desplazamientos, así que se determinó un rango a -80 a -82 ppm (10,11,16,45,46) y el sitio de emparejamiento Q2_p se asigna a -83.6 a -88.3 ppm, encontrándose en la cadena sintética C-S-H considerando los puentes sílice tetraedros por enlace de hidrógeno Q2_u a -88,5 ppm.

El rango de análisis del espectro de la resonancia se delimito de -65 a -115 ppm, para que fuera representativo en todos los experimento. Se puede observar que ambas figuras predomina una señal en entre -86 y -87 ppm que está asociado a los tetraedros pareados unidos a la cadena del CaO.

La NS A200 presenta unos resultados de resonancia muy similar en todas las combinaciones, es por eso que el hombro del Q2_b se muestra muy similar en todas las combinaciones de Al/Si. Se puede observar más presencia de Q3 en la NS A200 y el Q1 es más visible en las combinaciones de Al/Si.

La NS OX50 muestra una resonancia muy diferente a la A200. Se observa más presencia de Q4, correspondiente al tetraedro completo, que presenta sus cuatro enlaces unidos a otro tetraedro, sea puente o pareado. Otra diferencia destacable que se puede observar es una menor presencia de picos en las resonancias de las combinaciones de Al/Si, siendo significativamente más suaves comparadas con las que tienen A200.

La señal de RMN de ^{29}Si de la sílice de pareado, Q2_p, está desplazada por un aluminio coordinado tetraédricamente, Al(IV) presente en la posición de puente vecina de las cadenas "dreierketten", formando Q2_b(1Al), como se puede observar en la Figura 2.

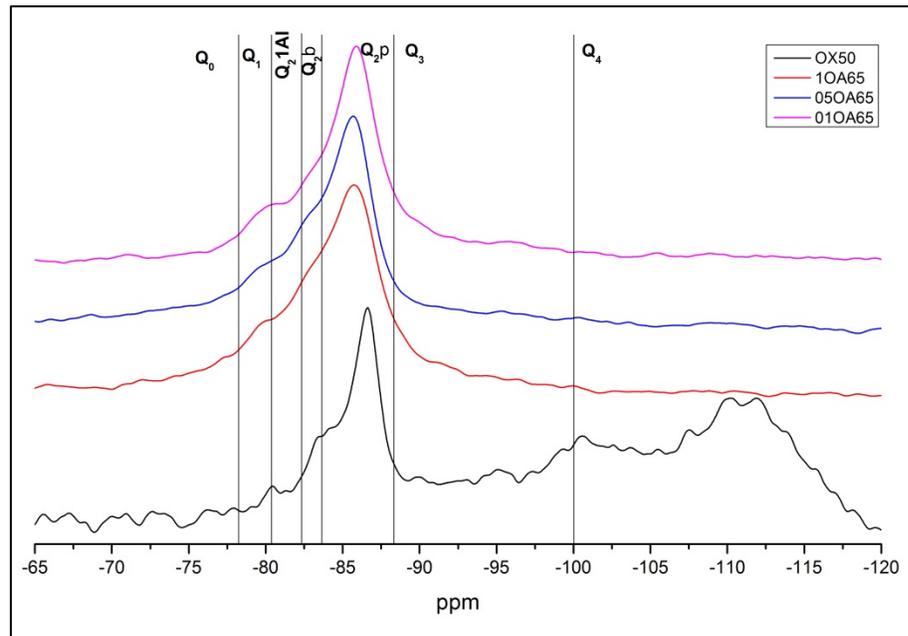
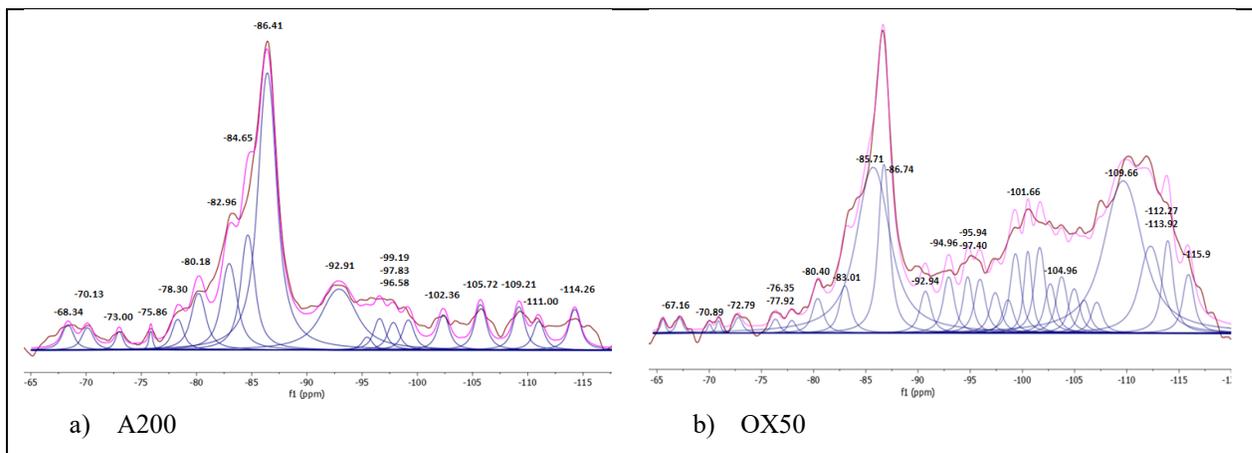


Figura 3 Espectros de ^{29}Si MAS-RMN de la combinación de la OX50 y la Alu65 (A65).

El análisis de los espectros ^{29}Si MAS-NMR proporcionó información cuantitativa sobre las fracciones de silicio presentes en los entornos tetraédricos Q_n ($0 < n < 4$), donde Q representa el tetraedro de sílice y n el número de átomos de oxígeno que forman puentes con tetraedros adyacentes. Se puede realizar un análisis más exhaustivo de los geles C-S-H mediante la desconvolución de los espectros, como se muestra en la Figura 4.

La desconvolución del espectro es una operación matemática que identifica los posibles componentes de la señal, en este caso, los componentes del ^{29}Si . Aunque este procedimiento, que se basa en una interpretación específica de los resultados, puede tolerar errores, es ampliamente utilizado por la comunidad científica(19,30-33). En este caso concreto, las señales de la mayoría de los geles presentaban picos claramente definidos, lo que facilitó en gran medida el establecimiento de los componentes desconvolucionados. La Figura 4 muestra los componentes de las señales MAS-NMR en los geles A200, 1AA65, 0.5AA65, 0.1AA65, OX50, 10A65, 0.50A65 y 0.10A65. Las muestras A200 y OX50 es la NS combinada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



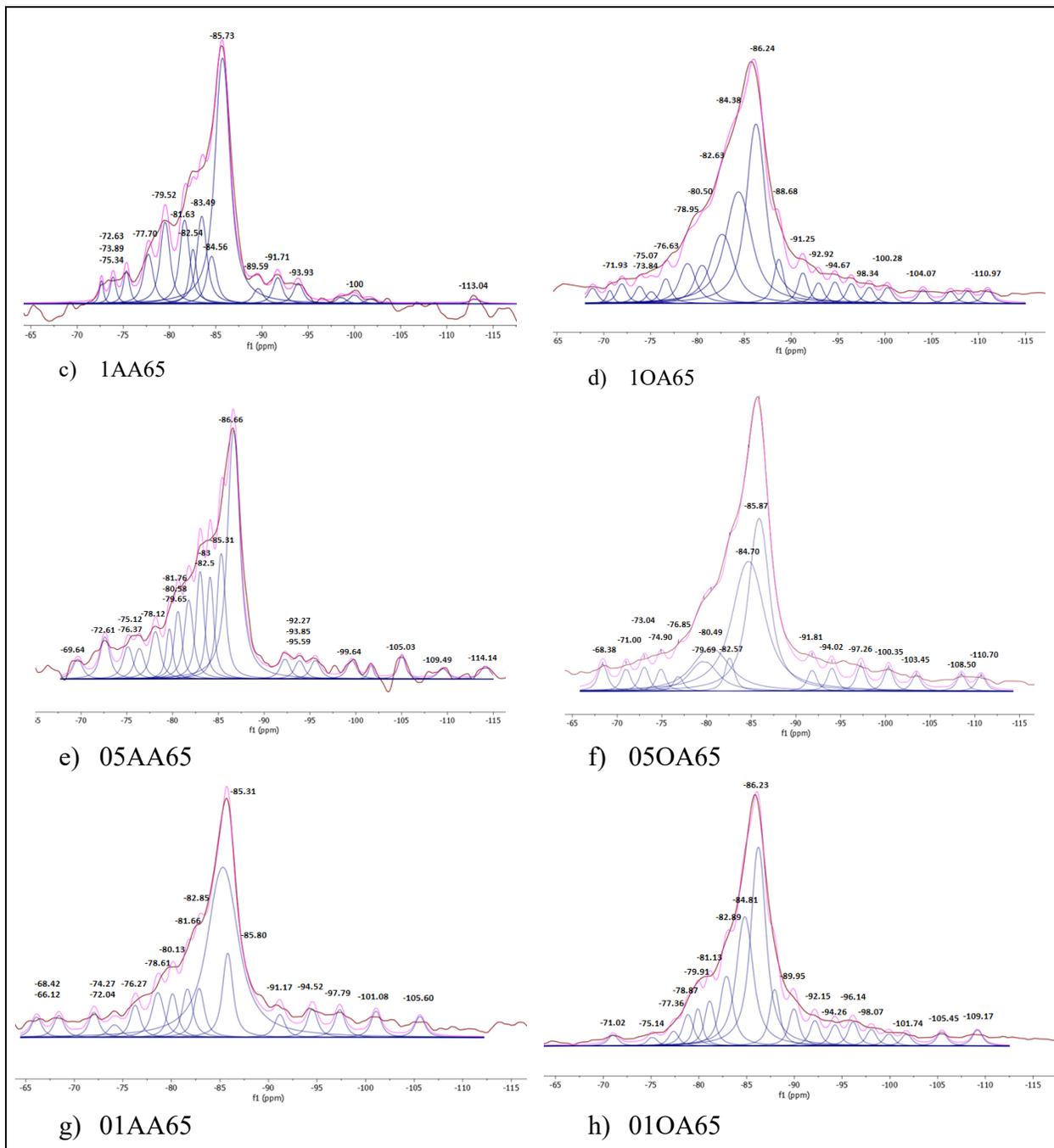


Figura 4 Desconvolución de los espectros de ^{29}Si , en cada uno la línea magenta es el espectro ajustado, la línea oscura es el espectro del experimento y las curvas son el ajuste de la señal.

La tabla 3 enumera los desplazamientos químicos [δ (ppm)] y los porcentajes de área (A%) para los distintos componentes resultantes de la desconvolución. Se puede observar en la Figura 4 el resultado del espectro obtenido del ajuste matemático con respecto al espectro real del experimento, mostrando una muy buena aproximación. Esto se debe al número de interacciones generadas en el programa y a la búsqueda de las señales ocultas dentro del espectro, ya que algunos picos u hombros que se identifican a simple vista no son suficientes para realizar un buen ajuste. Se observó que la intensidad minoritaria u ocultas son clave para una cuantificación de los valores Q. Esto se debe a que el mayor porcentaje de área se le asigna a un pico, pero las pequeñas contribuciones de algunos picos minoritarios pueden mostrar un valor más real de esa

cuantificación. La tendencia de las estructuras observadas es a mostrar más tetraedros pareados $Q2_p$ en mayor o menor cantidad, por lo cual se puede decir que los geles sintéticos obtenidos presentaros una estructura que se aproxima a la tobermorita perfecta.

Tabla 3 Desplazamientos químicos [δ (ppm)] y porcentajes de área (A%) de los componentes desconvolucionados en los espectros $^{29}\text{Si-RMN}$

Muestra	1AA65		05AA65		01AA65		1OA65		05OA65		01OA65	
	Peak (ppm)	Area %										
Q0	-72.63	1.05	-69.64	1.92	-66.12	2.02	-71.93	3.48	-68.38	1.99	-71.02	1.15
	-73.89	1.81	-72.61	4.05	-68.42	2.16	-73.84	1.39	-71.00	1.63	-75.14	0.92
	-75.34	2.34	-75.12	3.11	-72.03	2.50	-75.07	0.97	-73.04	1.76	-77.36	1.50
	-77.70	5.47	-76.37	2.94	-74.15	1.50	-76.63	2.00	-74.90	1.62		
					-76.28	3.10			-76.85	1.10		
Q1	-79.52	9.09	-78.12	4.58	-78.61	5.14	-78.95	5.20	-79.69	6.58	-78.87	3.44
			-79.65	3.22	-80.13	3.99					-79.91	3.22
Q2 _b (Al)	-81.63	9.33	-80.58	5.13					-80.49	12.38	-81.13	4.61
			-81.76	6.99	-81.66	4.79	-80.50	4.93				
Q2 _b	-82.54	4.47	-83.00	8.26	-82.85	4.83	-82.63	13.12	-82.57	2.46	-82.89	9.09
	-83.49	9.75										
Q2 _p	-84.56	5.27	-85.31	17.90	-85.31	49.21	-84.38	23.50	-84.70	32.44	-84.81	21.77
	-85.73	41.64	-86.66	29.97	-85.80	8.26	-86.24	27.48	-85.87	27.54	-86.23	35.86
Q3	-89.59	1.72	-92.27	1.92	-91.17	2.26	-88.68	3.57	-91.81	1.54	-89.95	3.82
	-91.71	2.83	-93.85	1.76	-94.52	2.82	-91.25	2.49	-94.02	1.68	-92.15	2.61
	-93.93	2.30	-95.59	1.81	-97.34	2.75	-92.92	1.67	-97.26	1.90	-94.26	2.17
	-98.56	0.74	-99.56	1.78			-94.67	3.34			-96.14	2.48
	-100.00	1.02					-98.34	1.31			-98.07	2.95
Q4	-101.76	0.56	-105.03	2.37	-101.08	2.58			-100.35	1.72	-101.74	1.25
	-113.04	0.59	-109.49	1.03	-105.60	2.06			-103.45	1.22	-105.45	1.49
			-114.14	1.24			-100.28	1.31	-108.50	1.25	-109.17	1.65
							-104.07	2.11	-110.70	1.19		
							-110.97	2.13				

En las figuras 5 y 6 se muestra un diagrama de barras comparativo de la cuantificación de la tabla 3. En ellas se puede observar que la combinación de la NS A200 con la NA A65 genera ligeramente más $Q2_b$ en comparación con la combinación de la NS OX50 con la NA A65. Lo mismo sucede con el $Q2_b$ (1Al), pudiendo asociarse este resultados al Al (IV), forma en la que el Al coordina mayormente en el caso de la relación Al/Si= 0.5.

Se puede observar una mayor proporción e $Q0$, correspondiente a la parte anhídrida en las combinaciones NS A200 y NA A65. Una posible causa de esto es el menor el tamaño de partícula y la alta superficie específica de la NS a200.

La señal de $Q2_b$ (1Al) aumenta en intensidad en presencia de más de aluminio, lo que indica la captación de más aluminio en posición de puente; la intensidad relativa del final de cadena $Q1$

disminuye mientras que Q_{2p} se mantienen aproximadamente constante, como se muestra en las figuras 5 y 6.

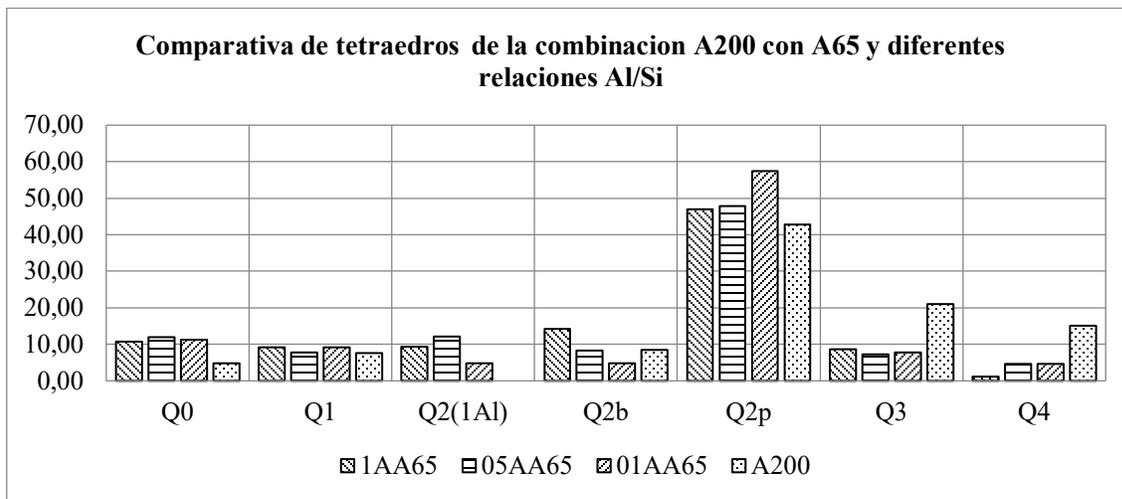


Figura 5 Gráfica comparativa de la cuantificación de los Q_n para la combinación A200 y A65

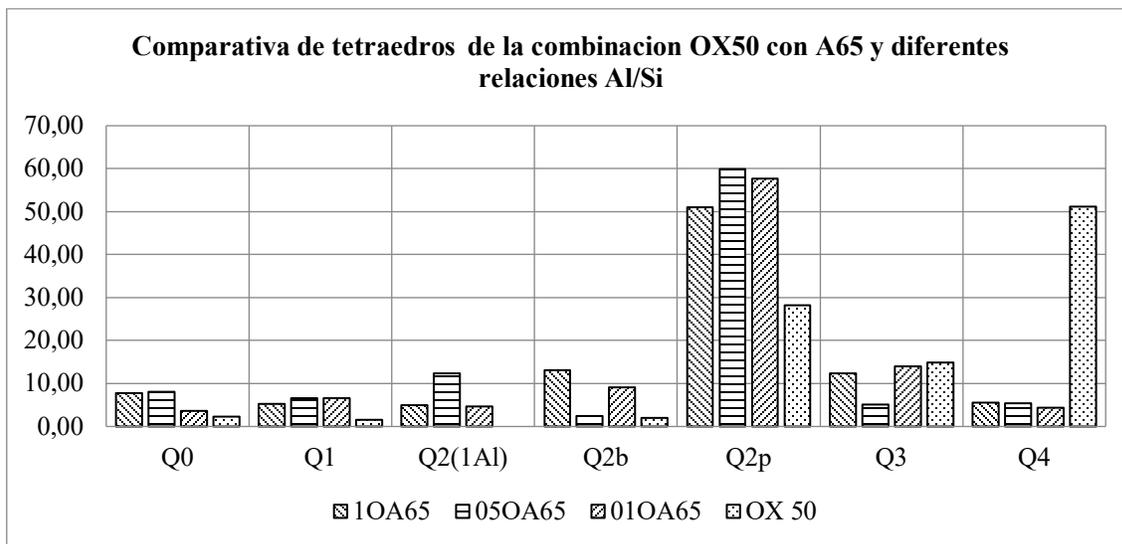


Figura 6 Gráfica comparativa de la cuantificación de los Q_N para la combinación OX50 y A65

Richardson propuso el uso de información derivada de las diferentes unidades Q_n para calcular las longitudes medias de las cadenas (MCL) de los geles C-S-H a partir de la siguiente ecuación (Richardson, 2014):

$$MCL = \frac{2}{Q_1 + Q_2 + \frac{3}{2} Q_2(1Al) + Q_3 + Q_3(1Al)} \tag{1}$$

Se realiza una modificación de la ecuación original, agregando el aporte de los Q_{2b} (1Al), aunque sean minoritario aporta a la cadena.

Otro parámetro interesante que se puede obtener cuando se utiliza el RMN es el grado de hidratación que se calcula con la siguiente ecuación (Richardson,2014):

$$\varphi(\%) = (1 - Q_0) * 100 \tag{2}$$

Para determinar la relación Ca/Si y la relación Al/Si que realmente tienen los geles sintéticos se utilizaron las ecuaciones 3 y 4 (Richardson,2014). El Q3(1Al) no se incluye en el numerador porque todo el Al está representado por el Q2(1Al). Esto es para observar la interacción del C-A-S-H en los geles sintéticos.

$$\frac{Ca}{Si} = \frac{\frac{1}{2}Q_1 + \frac{2}{3}Q_1}{Q_1 + Q_2} \quad (3)$$

$$\frac{Al}{Si} = \frac{\frac{1}{2}Q_2(1Al)}{Q_1 + Q_2 + Q_2(1Al)} \quad (4)$$

La creciente ocupación de tetraedros puente por Al(IV) disminuye la relación Ca/ (Si+Al) y conduce a un mayor grado de polimerización de los tetraedros de sílice de los tetraedros de sílice y, por lo tanto, una mayor longitud de la cadena de sílice.

Tabla 4 Valores de MCL, relaciones Ca/Si y relaciones Al/Si para todos los experimentos

Muestra	MCL	Ca/Si	Al/Si
1AA65	18.53	0.6667	0.05920
05AA65	21.08	0.6667	0.08514
01AA65	17.22	0.6667	0.03022
1OA65	29.52	0.6667	0.03017
05OA65	26.61	0.6667	0.08350
01OA65	24.12	0.6667	0.02638

En la tabla 4 se muestran las longitudes de cadena media para cada una de las muestras y sus respectivos valores de las relaciones de Ca/Si y Al/Si. Como se puede observar las MCL para las relaciones teóricas de 0.5 son cadenas largas y tiene un comportamiento muy similar, corroborando lo descrito anteriormente en las figuras 5 y 6. De manera general las MCL son mayores cuando se combina OX50 y A65, se podría argumentar que polimeriza más que otras combinaciones, mostrando una tendencia a tener una estructura más similar a la tobermorita perfecta, evolucionando a partir de la estructura de tobermorita defectuosa.

La relación Ca/Si se mantiene fija en todos los experimentos, significativamente menor a la relación teórica establecida en el diseño experimental, mostrando que la saturación del Ca fue más que suficiente agotando la mayor parte de Si reactivo de la disolución.

La relación Al/Si es muy distinta a la relación teórica que se estableció al inicio. Se puede observar que la relación 1 y 0.1 son muy similares siendo los extremos y la relación 0.5 muy similar en ambas combinaciones, aquí la combinación de materiales no muestra cambios muy significativos, pero si la relación Al/Si.

En la figura 7 se muestran los valores de MCL y los grados de hidratación para todas las muestras, comparando todas las relaciones con las NS combinadas con Ca(OH)₂, La OX50 muestra la mejor hidratación sola y combinada con la A65, en comparación con la A200. La hidratación no guarda una relación importante en la MLC, pero si en la combinación con el agua y el calcio.

La combinación de OX50 y A65 es la que mejor resultados muestra, esto puede justificarse por la superficie que tienen ambas y el tamaño de partículas, que al tener valores muy similares que posiblemente provoque una interacción más fluida que cuando se utiliza la A200.

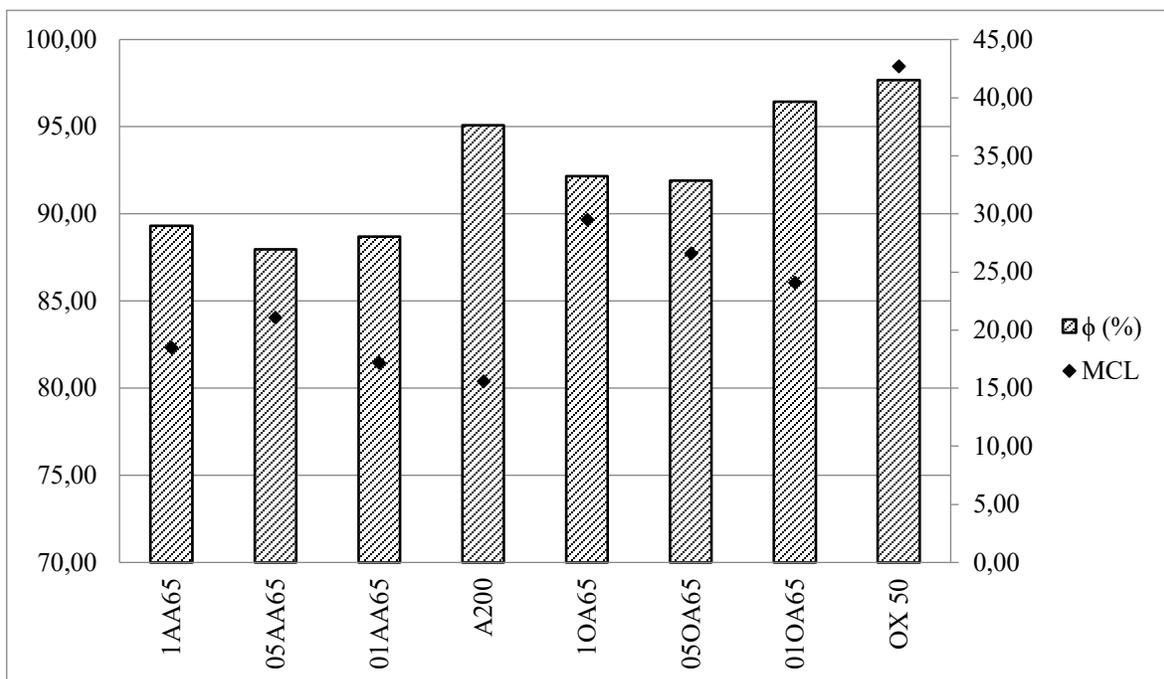


Figura 7 Gráfica del grado de hidratación y MCL para todas las combinaciones y las NS como referencia

4. CONCLUSIONES

En el uso de nanoadiciones una mayor superficie específica no asegura un mejor comportamiento del material resultante. En el presente estudio la mayores modificaciones de la estructura de los geles C-S-H lo presentaron las combinaciones OX50 y A65. En estas mezclas se han encontrado los mayores resultados de MCL.

La mayor superficie específica de la nanosílice han presentado modificaciones en la coordinación de los silicatos. En las mezclas con A200 se han generado estructuras de gel tipo C-A-S-H al mostrar más $Q_{2b}(1Al)$ en todos sus combinaciones. Esto podría ser beneficioso si se busca una mayor fijación del cloruro.

La RMN ^{29}Si es un método adecuado para estudiar los cambios en las estructuras de los silicatos hidratados cuando se utilizan nanoadiciones. El uso combinado con RMN de ^{27}Al , podría completar el análisis y hacer posible confirmar la coordinación tetraédrica o pentaédrica del Al como enlaces puente.

5. REFERENCIAS

A.C. Courault, Simulation experimentale des C-S-H dans les betons modernes: etude de la composition et des proprietes a l'equilibre dans des milieux complexes, in, Université de Bourgogne, Dijon, France, 2000, pp. 203.

A.V. Girão, I.G. Richardson, R. Taylor, R.M.D. Brydson, Composition, morphology and

C.A. Love, I.G. Richardson, A.R. Brough, Composition and structure of C-S-H in white Portland cement-20% metakaolin pastes hydrated at 25 degrees C, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 109–117.

E. L'Hôpital, B. Lothenbach, G. Le Saout, D. Kulik, K. Scrivener. Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates, *Cement and Concrete Research* 75 (2015) 91–103 .

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.007>

- F. Battocchio, P.J.M. Monteiro, H.-R. Wenk, Rietveld refinement of the structures of 1.0 C-S-H and 1.5 C-S-H, *Cement and Concrete Research*, 42 (2012) 1534-1548.
- Fuencisla (2012) Modificaciones nanoestructurales en pastas de cemento, CSIC, Universidad Autónoma de Madrid.
- G. Richardson and G. W. Groves, "Microstructure and Microanalysis of Hardened Ordinary Portland Cement Pastes," *J. Mater. Sci.*, 28, 265–77 (1993).
- G. Richardson, "The Calcium Silicate Hydrates," *Cem. Con. Res.*, 38, 137–58 (2008).
- G. Richardson, "The Nature of C–S–H in Hardened Cements," *Cem. Concr. Res.*, 29, 1131–47 (1999).
- García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Sobrados, I., Sanz, J. & Palomo, A. (2012). *J. Am. Ceram. Soc.* 95, 1440–1446.
- H. F. W. Taylor, "Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel," *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 464–7 (1986).
- H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*. Academic Press, London, UK, 1990.
- I.G. Richardson, G.W. Groves, The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrates (C-S-H) gel in hardened cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 23 (1993) 131–138.
- I.G. Richardson, Model structures for C-(A)-S-H(I), *Acta Crystallographica*, B70 (2014) 903-923.
- I.G. Richardson, The calcium silicate hydrates, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 137–158.
- J. J. Chen, J. J. Thomas, H. F. W Taylor, and H. M. Jennings, "Solubility and Structure of calcium Silicate Hydrate," *Cem. Con. Res.*, 34, 1499–519 (2004).
- J.J. Thomas, H.M. Jennings, A.J. Allen, Relationships between Composition and Density of Tobermorite, Jennite, and Nanoscale CaO-SiO₂-H₂O, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 7594-7601
- J.S. Dolado, M. Griebel, J. Hamaekers, A molecular dynamic study of cementitious calcium silicate hydrate (C–S–H) gels, *J Am Ceram Soc*, 90 (2007) 3938-3942.
- Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton, Supplementary cementitious materials, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1244–1256.
- nanostructure of C–S–H in 70% white Portland cement–30% fly ash blends hydrated at 55 °C, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1350–1359.
- Nonat, "The Structure and Stoichiometry of C–S–H," *Cem. Con. Res.*, 34, 1521–8 (2004).
- P. Faucon, T. Charpentier, A. Nonat, J.C. Petit, Triple-quantumtwo-dimensional Al-27magic angle nuclear magnetic resonance study of the aluminum incorporation in calcium silicate hydrates, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 12075–12082.
- R. Barbarulo, Compartement des matériaux cimentaires: actions des sulfates et de la temperature, in, Université Laval, Quebec, 2002, pp. 272.
- R. Taylor, I.G. Richardson, R.M.D. Brydson, Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 971–983.