

**“Materiales de Construcción Alternativos Base Sulfato de Calcio Reforzados con
Nanotubos de Carbono”**

Ing. Karen Patricia Huerta Hernández¹, Dr. Javier Rodrigo González López¹, Dra. Mayra Zyzlila Figueroa
Torres¹

1. *Cuerpo Académico de Materiales Alternativos en Ingeniería, Facultad de Ingeniería Civil-UANL, San
Nicolás de los Garza, N.L., México*

Resumen

El presente trabajo ha sido realizado para identificar el medio de dispersión y porcentaje de adición de Nanotubos de Carbono (NTC) que logre incrementar efectivamente la estabilidad física y resistencia mecánica de cementantes alternativos base Sulfato de Calcio-Escoria de Alto Horno-Microsílice, mismos que suelen ser sensibles a la humedad, para el estudio se realizaron pastas con sistemas cementantes en proporción 50:40:10, respectivamente, tres relaciones agua-cemento y porcentajes de adición, respecto a la masa cementante, y cinco medios de dispersión. Todos los sistemas fueron expuestos a condiciones de inmersión hasta por 90 días. Se evaluó la estabilidad física del material mediante la ganancia de resistencia a la compresión debido a que el sulfato de calcio es altamente soluble, por lo que en una condición de exposición prolongada se aprecia una notable caída en este parámetro desde los primeros días, contrario a lo que ocurrió en las mezclas reforzadas, en comparación con las mezclas de referencia. Finalmente, los resultados demuestran que en todos los casos de adición de NTC el aumento de la resistencia es significativo desde los primeros días para todos los medios de dispersión, siendo utilizados agua destilada y dimetilformalmida los que mayor resistencia desarrollaron.

Palabras clave.- *Anhidrita, Multicompuestos cementantes, Refuerzo, NTC, Estabilidad física.*

Introducción

Los objetivos por mantener los niveles de contaminación dentro de los límites establecidos por la ODS de la ONU para reducir el calentamiento global hacia el 2030 [1], están orientados a transformar los sistemas de consumo vigentes, basados en sistemas de producción lineal, hacia procesos en donde los residuos generados sean aprovechados en otros procesos industriales y reducir el impacto ambiental derivado de la huella antropogénica, tal como ocurre en los sistemas de producción circular[2]. En la industria de la construcción, uno de los esfuerzos más notables es el reemplazo de Cemento Portland por cementantes alternativos con una menor huella de carbono que reduzcan la alteración de los ecosistemas, por lo anterior, los sistemas cementantes compuestos de Sulfato de Calcio como la Anhidrita y materiales suplementarios como la Escoria de Alto Horno y Microsílice, surgen como una alternativa para disminuir el efecto adverso del uso del CP, en comparación con éste, la demanda energética para su producción es hasta 63% menor, además de reincorporar los desechos que de otra manera se encontrarían en tiraderos o rellenos, provocando daños. En este trabajo se propone el uso de un

material compuesto por Anhidrita-Escoria de Alto Horno-Microsílice (A-EAH-MS) reforzado con Nanotubos de Carbono. Esto debido a que los materiales base Sulfato de Calcio suelen ser sensibles a la humedad y desarrollan menor rendimiento mecánico ante ciertas aplicaciones. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es determinar los porcentajes de adición y medios de dispersión de los NTC que contribuyan a incrementar la resistencia mecánica del material cementante y mantener su estabilidad física en una condición de exposición saturada hasta por 90 días.

Los sistemas base SC han sido estudiados a partir de distintas formulaciones. Los primeros estudios consideraron el uso de la fase hemidratada con sistemas compuestos de ceniza volante y SC en fase anhidra (CaSO_4), y hemidratada ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), estos procedentes de fuentes como sulfoaluminatos y yeso de desulfurización. Se registró un incremento en la resistencia durante los primeros días debido a un aumento en la densidad del material, atribuido a la formación de etringita surgida por la reacción entre el SC y la ceniza volante, no obstante, a largo plazo estos cementantes vieron disminuida su resistencia debido a la acción de la humedad [3][4]. En otro estudio, Guerra-Cossío y col., evaluaron formulaciones de A-EAH-MS con anhidrita de procedencia de desecho, concluyeron que las mezclas realizadas con ésta fuente de SC, al ser sometida a un tratamiento de 500 °C y mediante una molienda mecánica de los materiales las formulaciones con porcentajes (50:40:10) alcanzaron una resistencia mecánica de hasta 17 MPa y estabilidad física en condición de exposición hasta por 90d, esta mejora fue atribuida a la sinergia entre los productos hidratados y a que las partículas de microsilíce sin reaccionar que, produjeron un efecto aislante entre las agujas de etringita, formando una matriz más densa que restringió su crecimiento y por tanto mantuvo la estabilidad [5]. Por otra parte, el uso de nanomateriales, particularmente el de NTC, ha sido estudiado como materiales de refuerzo, sin embargo, aún no quedan claras bajo qué parámetros, es posible alcanzar el mayor aprovechamiento de los NTC para reforzar optimamente una matriz cementante base SC, aunado a que la mayor cantidad de información de los estudios de NTC ha sido enfocado en la aplicación de CP, por lo tanto, este estudio ayudará a esclarecer el medio de dispersión y el porcentaje de adición de NTC que son capaces de resolver parte de la problemática de los sistemas cementantes base SC. Por lo tanto, en este trabajo se estudiarán las problemáticas de la baja resistencia mecánica y estabilidad física que desarrollan los sistemas A-EAH-MS expuestos a una condición saturada de humedad mediante la adición de NTC dispersados en un medio óptimo.

Materiales y métodos

La experimentación se llevó a cabo en dos etapas. La primera etapa consistió en caracterizar y acondicionar los materiales con el objetivo de que dichos materiales alcanzaran las características requeridas para comportarse como un cementante; para ello se utilizaron técnicas de análisis elemental, estructural y microscopía óptica de alta resolución. En el caso de la EAH y el SC, fue necesario someter a cada uno a procesos de molienda y calcinación. En la segunda etapa, el objetivo fue identificar el porcentaje de adición de los NTC y el medio de dispersión más adecuado respecto al desempeño de resistencia mecánica obtenido en pastas; para ello se diseñó una mezcla de proporciones 50:40:10 (A-EAH-MS) en tres relaciones agua-cementante (0.45, 0.50 y 0.55), tres porcentajes de adición de NTC respecto a la masa cementante (0.025,

0.050 y 0.100%) y cinco medios de dispersión (agua destilada, dimetilformamida, pluronic, glenium y un dispersante base orgánica). La identificación de las mezclas se realizó manteniendo el orden medio de dispersión-a/cm-porcentaje de adición, siendo DMF-0.45-0.025 la identificación de las mezclas dispersadas en dimetilformamida con a/cm 0.45 y 0.025% de adición, este mismo orden se realizó en todas las mezclas. Los especímenes fabricados consistieron en cilindros con una relación en pulgadas diámetro-longitud 1:2, estos cilindros fueron desmoldados 24 horas después de haber sido colados y posteriormente sumergidos en agua destilada. Los cilindros fueron ensayados para medir su resistencia a la compresión a las edades de 1, 7, 28, 56 y 90d. Posteriormente se realizaron mediciones de Difracción de Rayos X (DRX) para identificar la presencia de los productos hidratados y su relación con el desempeño.

Materiales

Sulfato de Calcio

Se utilizó una fuente comercial de SC marca MAXIMO de la productora Yesera Monterrey. El SC se encontraba en la fase cristalina hemihidratada ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) así que para obtener la fase reactiva anhidrita (CaSO_4), fue necesario someter el material a un proceso de calcinación a 500 °C por un periodo de 6 horas, parte del sustento de esta investigación se basa en desarrollar materiales de construcción sustentables, y en trabajos similares [5][6][7], se ha demostrado que es posible obtener el mismo desempeño utilizando fuentes de SC comercial y de desecho al ser sometidos al mismo proceso térmico.

Escoria de Alto Horno

La EAH puede ser utilizada como material cementante cuando cumple con características como el porcentaje de la fase vítrea, la composición química y el tamaño de partícula. La escoria EAH utilizada fue sometida a un proceso de molienda debido a que se encontraba en un tamaño superior al requerido, tras la molienda se obtuvo un tamaño de partícula de alrededor de 30 μm , lo que fue confirmado más adelante por medio de análisis de tamaño de partícula.

Microsílice

La MS que se utilizó fue un producto comercial marca NORCHEM, de acuerdo, a lo reportado por el fabricante, el contenido de SiO_2 es de 94%.

Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple

Los NTC utilizados fueron nanotubos de pared múltiple de grado industrial funcionalizados superficialmente con grupos -OH, estos fueron adquiridos de la empresa US RESEARCH NANOMATERIALS, INC. Basados, en la información del proveedor, los NTC fueron fabricados por el método de síntesis de Deposición Química de Vapor (DQV) alcanzando un grado de pureza de 90%, un diámetro exterior de 20 a 40 nm y una longitud aproximada de 10 a 30 μm ; sus características morfológicas fueron confirmadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución (MEB-AR).

Dispersantes

Para dispersar los NTC se utilizaron cinco diferentes medios de dispersión: agua destilada (H_2O), dos de ellos aditivos a base de policarboxilato (GI), (DMT), un copolímero a base de polietileno y prolipropileno (PI), así como un disolvente amídico (US). En todos los casos, la cantidad de dispersante fue del 50% en masa respecto a la masa de los NTC de cada mezcla elaborada. Para producir los medios de dispersión, las soluciones fueron elaboradas con ayuda de un sistema de agitación magnética en agua destilada durante 15 min, posteriormente, los NTC fueron añadidos y dispersados con ayuda de un ultrasonido en dos periodos de 15 min, alcanzando un tiempo de dispersión total de 30 min.

Resultados y discusión

Caracterización de los materiales

La tabla 1 muestra los resultados del contenido elemental de los materiales analizados mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX), en donde es posible apreciar que la EAH posee un índice de basicidad superior a 1 definido por su relación CaO/SiO_2 , éste valor es fundamental para considerar que la EAH posee hidraulicidad latente [8]; asimismo, en la figura 1 se muestra el patrón de DRX de la EAH en donde se puede identificar el halo amorfo en el rango aproximado de 20 a $40^\circ 2\theta$, así que en base a estos dos datos es posible considerar que la EAH usada cumple con parámetros requeridos para ser usada como cementante. Asimismo, en la figura 1 se muestra el patrón de DRX de la MS, que muestra la amorficidad en el rango de 10 a $25^\circ 2\theta$.

Tabla 1. Composición química de los materiales (% en masa)

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	K_2O	CaO	Fe_2O_3
A	-	0.136	0.329	1.816	66.176	0.209	31.068	-
EAH	0.348	9.509	9.644	31.660	3.023	0.479	42.919	0.542
MS	-	0.149	-	99.323	-	0.196		-

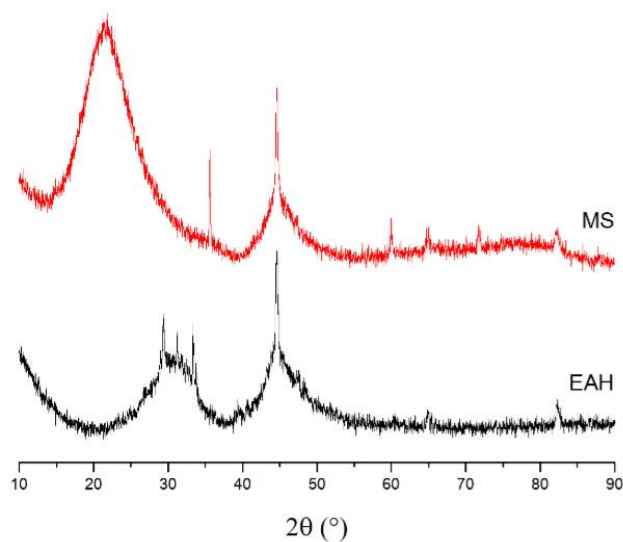


Figura 1. Patrones de DRX de la EAH y MS

En la figura 2, se aprecian los NTC en un estado altamente intrincado causado por la gran fuerza de atracción en la superficie de los NTC debido a la presencia de enlaces de Van der Waals.

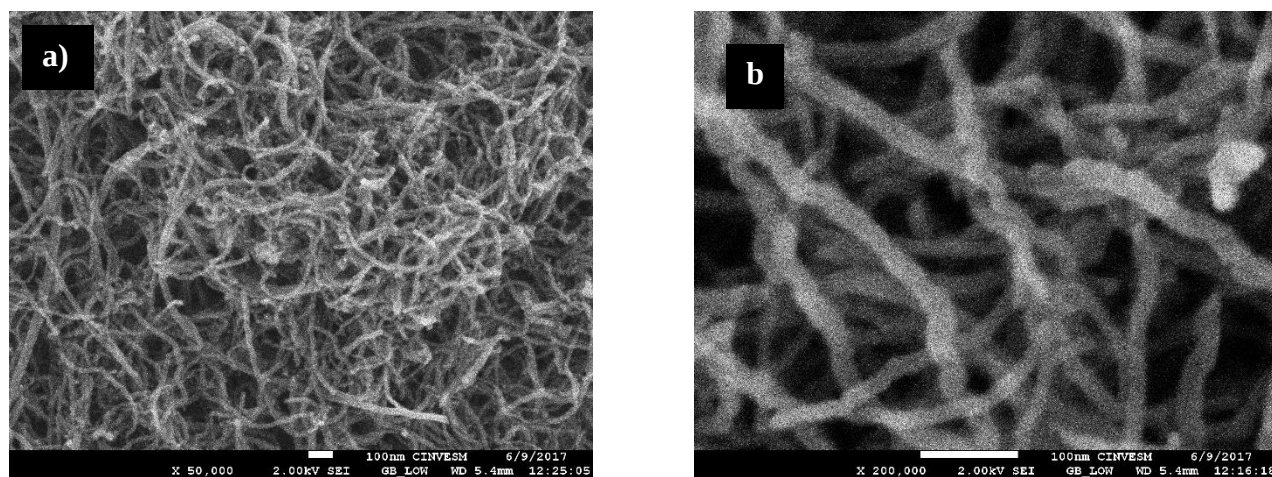


Figura 2. Imágenes de MEB-AR de los NTC funcionalizados con grupos -OH.
a) Magnificación a x50,000 b) Magnificación a x200,000

Resistencia a la Compresión y DRX

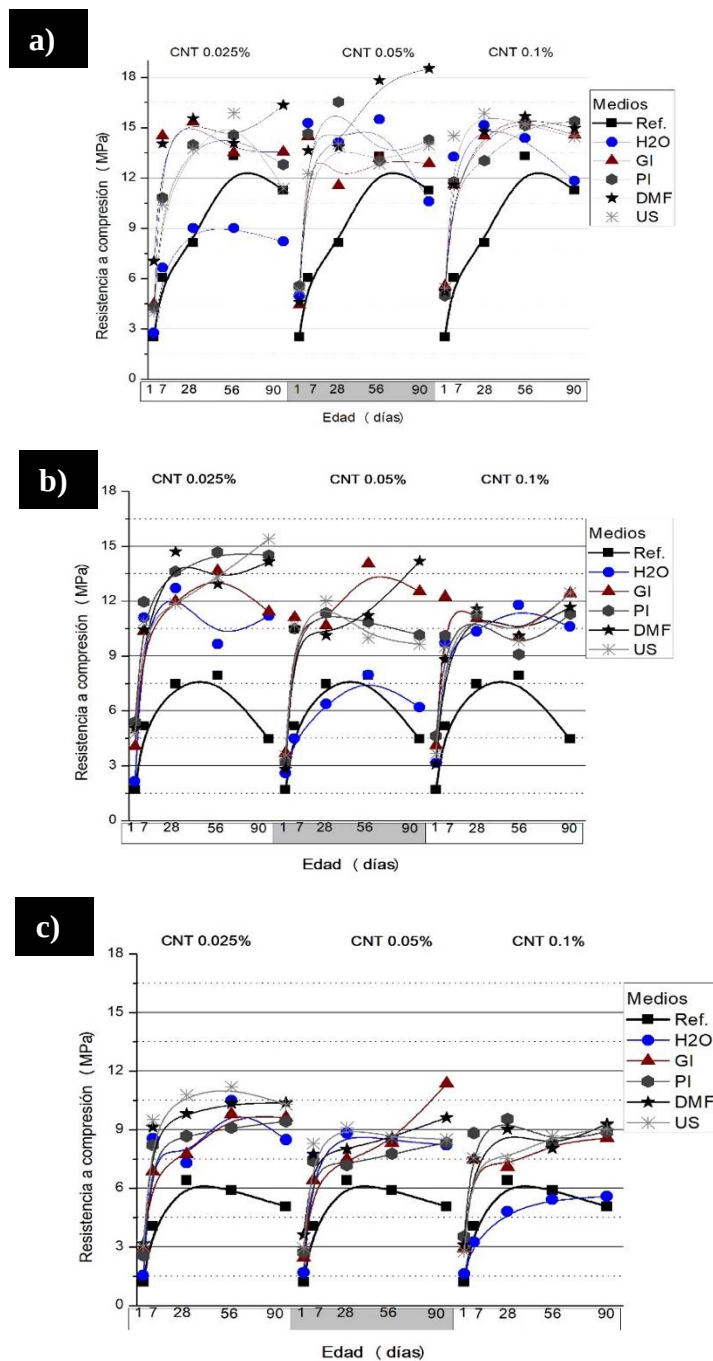


Figura 3. Resultados de RC en pastas del sistema A-EAH-MS con distintos medios de dispersión y porcentajes de adición de NTC ensayados a edades de 1, 7, 28, 56 y 90d.

a) a/cm: 0.045, b) a/cm: 0.050 y c) a/cm: 0.055

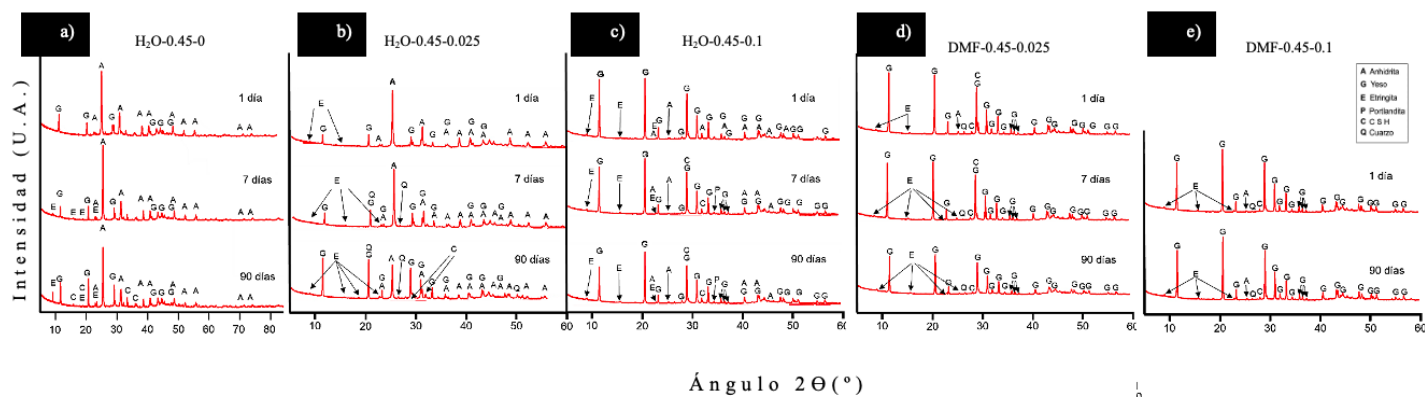


Fig. 4 Difractograma de los sistemas (a) H_2O -0.45-0, (b) H_2O -0.45-0.025, (c) H_2O -0.45-0.100, (d) DMF-0.45-0.025 y (e) DMF-0.45-0.100 a las edades de 1, 7 y 90d

En la figura 3 se muestran los resultados de resistencia a la compresión, en todas las mezclas con adiciones se aprecia un notable incremento desde el primer día en comparación con las muestras de referencia mismo que se mantuvo en las edades posteriores, este aumento es atribuido a la presencia de los NTC en todos los porcentajes. Mediante los resultados de resistencia a la compresión fueron seleccionados los medios dispersantes con dimetilformamida (DMF) y agua destilada (H_2O) para analizar por medio de DRX, para ello se consideró el hecho de que a pesar de que las mezclas de referencia desarrollaron resistencia con el paso de los días, a partir de los 90d se registró una caída en las tres a/cm sin NTC debido al debilitamiento de la matriz cementante por efecto de la alta solubilidad del sulfato de calcio al encontrarse en una condición saturada, no obstante, pese a esta condición, las mezclas con NTC dispersadas en DMF incrementaron su resistencia hasta 53% desde los 28 días y 30% a la edad de 90d en los sistemas elaborados con a/cm 0.45, figura 3 (a); además, la presencia de NTC resulta ser de mayor beneficio para los especímenes fabricados con a/cm 0.65, figura 3 (c), ya que en este contenido de agua los dos medios seleccionados mantuvieron una ganancia de resistencia y estabilidad física en todas las edades, siendo DMF el medio que logró el mayor incremento de resistencia de hasta 80% a los 90d en las adiciones de 0.100% en comparación con las muestras de referencia.

Mediante DRX fue posible relacionar que esta mejora se debe a la formación de una matriz cementante más densa producida por un efecto nucleante de los NTC dispersados en las mezclas, tal como lo han reportado en trabajos relacionados [9][10][11], gracias a este efecto se aceleró la formación de productos hidratados tal como la etringita $[Ca_3Al(OH)_6 \cdot 12H_2O] \cdot (SO_4)_3$ cuyo pico puede observarse en el 9.5° de 2θ , así como de mostrar una alta intensidad de la fase hidratada ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Respecto al porcentaje de adición, se observa mediante los difractogramas una notoria diferencia de fases hidratadas desde 0.025% de NTC, ya que en las mezclas de referencia fue posible observar la presencia de material anhidro incluso en la edad

de 90 días, mientras que en las mezclas con NTC la intensidad de los picos de las fases fue menor e incluso imperceptibles en los casos de adición de 0.100%.

Por otra parte, pese a la contribución que supone la dispersión a través de medios mecánicos como baños de ultrasonido, es necesario resaltar que si bien la composición química de los dispersantes parece no tener efecto sobre los mecanismos de reacción de los cementantes si muestran una influencia sobre el grado de dispersión de los NTC, que fue posible constatar mediante la presencia de los productos como la etringita y en el yeso desde los primeros días en los sistemas dispersados con DMF. Finalmente, el porcentaje de adición de los NTC en los sistemas estudiados fue eficiente a partir de la adición de 0.025%, pero al menos en este trabajo, no podría descartarse la posibilidad de obtener un desempeño superior en resistencia a la compresión en adiciones mayores como 0.05 y 0.1%, ya que la energía de dispersión (ultrasonido) se mantuvo constante en todos los casos.

Conclusión y Recomendaciones

Los resultados de este trabajo demostraron mediante la adición de NTC sobre un sistema cementante base A-EAH-MS pueden ser reforzados significativamente e incrementar la resistencia a la compresión de estos materiales que pueden alcanzar hasta 80% como en los sistemas de σ_c de 0.55. Mediante este refuerzo es posible ampliar las aplicaciones a las que suelen limitarse los elementos de construcción elaborados con sulfato de calcio, además de abrir una oportunidad para producir materiales sustentables conformados por materiales de desecho como lo son la EAH y MS. A pesar de que en este trabajo se logró mantener la estabilidad física del material y aumentar su resistencia es necesario explorar la cantidad de energía empleada con el baño de ultrasonido para identificar si es posible obtener un mayor desempeño en las adiciones más altas como el de 0.05 y 0.100%

Bibliografía

- [1] PNUD México, “El Enfoque De La Agenda 2030 En Planes Y Programas,” 2019.
- [2] E. F. MacArthur, “Towards a circular economy: business rationale for an accelerated transition,” *Accessed Oct.*, vol. 25, p. 2016, 2015.
- [3] S. Ioannou, K. Paine, L. Reig, and K. Quillin, “Cement & Concrete Composites Performance characteristics of concrete based on a ternary calcium sulfoaluminate – anhydrite – fly ash cement,” vol. 55, pp. 196–204, 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.08.009.
- [4] M. Singh and M. Garg, “Phosphogypsum-fly ash cementitious binder- Its hidration and strength development,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, no. 4, pp. 752–758, 1995.
- [5] M. A. Guerra-Cossío, J. R. González-López, R. X. Magallanes-Rivera, A. A. Zaldívar-Cadena, and M. Z. Figueroa-Torres, “Anhydrite, blast-furnace slag and silica fume composites: Properties and reaction products,” *Adv. Cem. Res.*, vol. 31, no. 8, pp. 362–369, 2019, doi: 10.1680/jadcr.17.00216.
- [6] M. Singh and M. Garg, “Activation of gypsum anhydrite-slag mixtures,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, no. 2, pp. 332–338, 1995.

- [7] J. I. Escalante-García, R. X. Magallanes-Rivera, and A. Gorokhovsky, "Waste gypsum-blast furnace slag cement in mortars with granulated slag and silica sand as aggregates," *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, no. 8, pp. 2851–2855, 2009, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2009.02.032.
- [8] A. Palomo, "An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders," in *Handbook of Alkaliactivated Cements, Mortars and Concretes*, Woodhead Publishing Limited, 2015, pp. 19–47.
- [9] S. Xu, J. Liu, and Q. Li, "Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste," *Constr. Build. Mater.*, vol. 76, pp. 16–23, 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.11.049.
- [10] M. Tafesse and H. K. Kim, "The role of carbon nanotube on hydration kinetics and shrinkage of cement composite," *Compos. Part B Eng.*, vol. 169, no. March, pp. 55–64, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.04.004.
- [11] A. Hawreen and J. A. Bogas, "Creep, shrinkage and mechanical properties of concrete reinforced with different types of carbon nanotubes," *Constr. Build. Mater.*, vol. 198, pp. 70–81, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.11.253.