

Aditivos líquidos basados en suspensiones de nano-partículas de sílice

1. Introducción

El uso de adición de micro-sílice es habitual en hormigones de altas prestaciones donde se pretenden alcanzar propiedades como alta resistencia mecánica y especialmente máxima durabilidad, en base a la reducción de la porosidad que esta adición aporta.

Las propiedades beneficiosas de la micro-sílice para reducir la porosidad y permeabilidad del hormigón son plenamente conocidas y han sido detalladamente estudiadas por numerosos autores. Sin embargo, el empleo de este material conlleva una serie de problemáticas, las cuales también han sido estudiadas con profundidad.

La micro-sílice en polvo presenta una elevada demanda de agua debido a su extrema finura. Por este motivo, en hormigones que contienen micro-sílice es preciso incrementar las dosis de aditivo reductor de agua para compensar dicho efecto, que en frecuentes ocasiones debe acompañarse de un incremento de la dosificación de agua de amasado para minimizar el incremento de viscosidad generado.

Por otro lado, y desde un punto de vista más operativo, el empleo de micro-sílice en polvo en la producción de hormigón diaria es compleja debido a que se presenta en formato polvo, y esto representa una complicación para su dosificación en plantas de hormigón.

2. Aditivos basados en nano-sílice

El desarrollo de la nano-tecnología en la química de aditivos para hormigones ha permitido la síntesis de nano-partículas de sílice amorfa reactiva que ofrecen el mismo comportamiento que la micro-sílice, que, en consecuencia, representan una alternativa a la micro-sílice convencional en polvo en sus aplicaciones para hormigón.

Las nano-partículas de sílice reactiva se caracterizan por una pureza y finura muy superior a la de la micro-sílice. Pero su mayor ventaja radica en que estas nano-partículas pueden ser dispersadas en solución acuosa para obtener de este modo aditivos líquidos que sustituyen el uso de micro-sílice en polvo. Esta ventaja es muy relevante para su uso cotidiano en las plantas de hormigón, porque permite almacenar y dosificar el producto como un aditivo líquido convencional.

2.1. Propiedades de los aditivos basados en dispersiones de nano-sílice

Los aditivos líquidos basados en adición de nano-sílice son dispersiones acuosas de partículas de sílice reactiva de alta pureza y de tamaño de partícula hasta 100 veces inferior al de la micro-sílice. Y a diferencia de la micro-sílice, que se obtiene como un subproducto de la industria siderúrgica, las partículas de nano-sílice se obtienen por

procesos de síntesis química, de tal modo que su pureza es muy superior a la de la micro-sílice, con valores de contenidos de SiO₂ por encima del 95% en general.

En la figura 1 se observa la diferencia entre el tamaño de partícula de la micro-sílice convencional y el de las partículas de nano-sílice. Además de disponer de una superficie específica BET hasta 50 veces mayor, puede observarse que la distribución de tamaños de partícula de la nano-sílice es mucho más homogénea que en el caso de la micro-sílice.

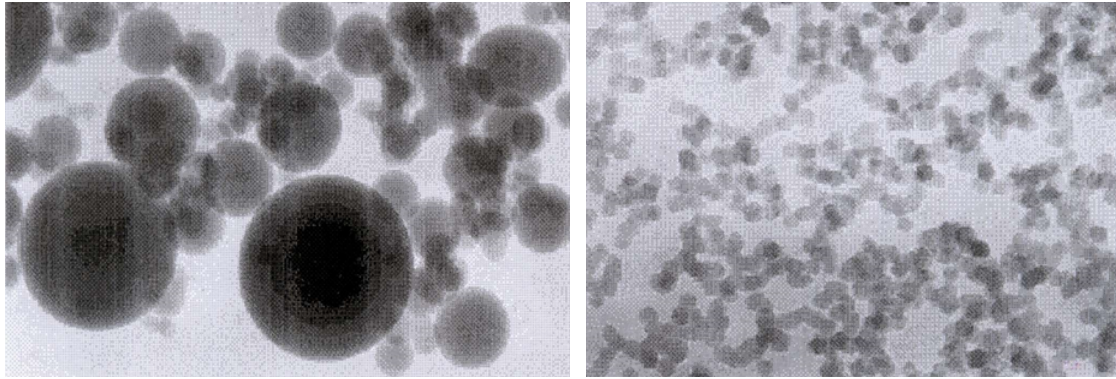


Figura 1 - Izquierda: Micro-sílice en polvo con superficie específica BET de 20 m²/gr - Derecha: Partículas de nano-sílice sintéticas con superficie específica BET de 100 m²/gr (Fuente propia)

La micro-sílice en polvo generalmente es de color negro o gris oscuro debido a las impurezas que contiene (las partículas de SiO₂ son de color blanco). Contrariamente, y como primer indicador de la pureza superior, las partículas de los aditivos de nano-sílice sintética son de color blanco, tal y como se presenta en la figura 2. Esta propiedad permite extender el rango de aplicaciones posibles, especialmente en el caso de hormigones arquitectónicos, ya que la adición de aditivos de nano-sílice no altera el color del hormigón.



Figura 2 - Izquierda: Imagen de la micro-sílice en polvo / Derecha: Imagen de un aditivo basado en una suspensión de nano-sílice (Fuente propia)

La mayor pureza del producto junto con su superior finura implica que la reactividad de las partículas de nano-sílice sea muy superior a las de micro-sílice, a igualdad de contenido activo. Entonces, se requiere menor cantidad de nano-sílice para obtener las prestaciones deseadas tanto en desarrollo de resistencias como en finalidades de mejora de la durabilidad.

2.2. Sustitución de la micro-sílice en polvo por aditivos líquidos de nano-sílice

La viabilidad para sustituir la micro-sílice en polvo por aditivos líquidos basados en suspensiones de nano-partículas de sílice reactiva ha podido ser confirmada en numerosas aplicaciones y está soportada por una larga lista de estudios científicos. Tanto con finalidades de incremento de resistencia mecánicas como de incremento de la durabilidad, los aditivos basados en nano-sílice han demostrado ser una alternativa eficiente frente a la micro-sílice en polvo convencional, aportando además una serie de ventajas tanto en el comportamiento del hormigón fresco como en su manejo en plantas de hormigón.

Al igual que las partículas de micro-sílice, la nano-sílice tiene carácter puzolánico. Reacciona con el Ca(OH)_2 liberado durante la hidratación de los silicatos del cemento (portlandita) para producir gel CSH que se localiza en las zonas de inter-partículas de cemento.

Estas reacciones son superficiales, o sea, se desarrollan en la superficie de las partículas. Es por este motivo que la finura de las partículas de sílice resulta de extrema relevancia.

La menor finura y la mayor pureza de las partículas de nano-sílice, además de la ventaja de encontrarse pre-dispersadas en agua, implica que su disposición entre las partículas de cemento pueda colmatar áreas imposibles para el mayor tamaño de la micro-sílice, especialmente en las zonas de inter-fase. De este modo, se genera un “efecto puente” (bridging effect) más intenso que se traduce en una disminución notable de la porosidad (G. Quercia, H.J.H. Brouwers – *Application of nano-silica in concrete mixtures*, 2010).

Esta aportación puede apreciarse mediante microscopía SEM, tal y como muestra la figura 3, donde se constata la mayor densidad de la pasta tratada con nano-sílice en la zona de inter-fase pasta-árido.

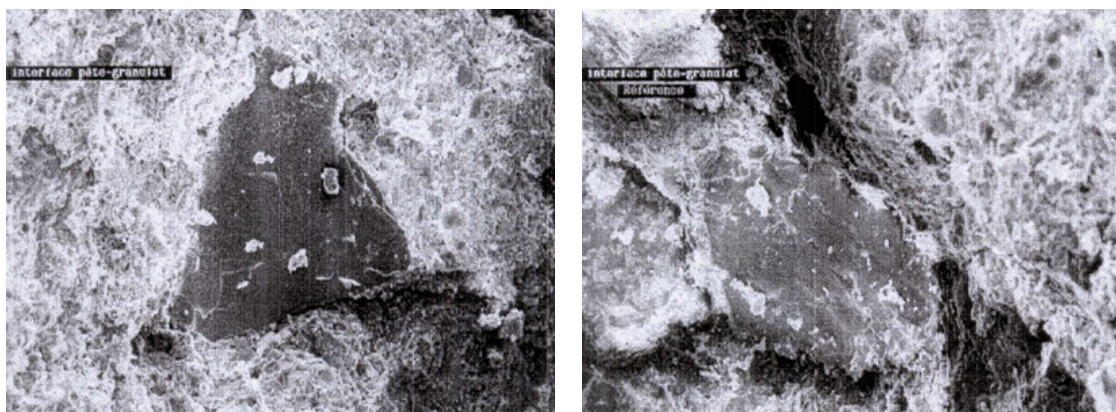


Figura 3 - Imagen SEM de la inter-fase pasta-árido. Izquierda: Sin tratamiento / Derecha: Tratada con aditivo basado en una suspensión de nano-sílice (Fuente propia)

La relación de sustitución de micro-sílice en polvo por suspensiones líquidas de nano-sílice debe establecerse en función de la superficie específica entre ambos. Como regla general, se debe aportar la misma superficie específica de sílice para obtener las mismas prestaciones en cuanto a reactividad nominal. A partir de esta consideración, la relación de sustitución puede expresarse con la siguiente ecuación:

$$\text{kg dispersión acuosa de nano-sílice} = \left[\frac{(\text{kg micro-sílice} \times \text{Superficie específica})}{\text{Superficie específica nano-sílice}} \right] \times \left[\frac{100}{\text{Concentración en \% de la dispersión de nano-sílice}} \right]$$

Ecuación 1 - Ecuación generalista para determinar la cuantía de aditivo líquido de nano-sílice para sustituir una cantidad especificada de micro-sílice en polvo (Fuente propia)

Por lo tanto, cuando mayor sea la superficie específica de las partículas de nano-sílice del aditivo líquido en suspensión acuosa y mayor sea su concentración de sólidos, menor será la cantidad requerida en relación a la cantidad especificada de micro-sílice.

La tabla 1 a continuación presenta las cantidades en kg/m^3 de aditivo basado en suspensión de nano-sílice para sustituir 40 kg/m^3 de una micro-sílice en polvo con superficie específica BET de $15 \text{ m}^2/\text{gr}$, en función de la finura de las nano-partículas de sílice y la concentración de sólidos del aditivo.

		Superficie específica de las partículas de nano-sílice del aditivo			
		$40 \text{ m}^2/\text{gr}$	$80 \text{ m}^2/\text{gr}$	$150 \text{ m}^2/\text{gr}$	$400 \text{ m}^2/\text{gr}$
Concentración de sólidos del aditivo de nano-sílice	10%	150 kg/m^3	80 kg/m^3	40 kg/m^3	20 kg/m^3
	20%	75 kg/m^3	40 kg/m^3	20 kg/m^3	10 kg/m^3
	30%	50 kg/m^3	27 kg/m^3	13 kg/m^3	7 kg/m^3
	50%	30 kg/m^3	16 kg/m^3	8 kg/m^3	4 kg/m^3

Tabla 1 - Dosificaciones orientativas en kg/m^3 de aditivo líquido basado en dispersión de partículas de nano-sílice para sustituir 40 kg/m^3 de micro-sílice en polvo con $\text{BET} = 15 \text{ gr/m}^2$ (Fuente propia)

Como puede deducirse a partir de los valores de la tabla 1, las propiedades del aditivo líquido en cuanto a su concentración y al tamaño de las nano-partículas resultan cruciales para definir de forma aproximada las dosis de equivalencia con la micro-sílice, partiendo del criterio de equilibrio de la superficie específica total aportada.

3. Prestaciones de los aditivos basados en nano-sílice

Los aditivos basados en nano-sílice aportan mejoras de comportamiento frente a la micro-sílice en polvo convencional tanto en el estado fresco del hormigón como en su estado endurecido. Esta afirmación ha sido avalada por numerosas publicaciones científicas y por una larga colección de aplicaciones prácticas y referencias de obras, tanto internacionales como locales.

En España los aditivos líquidos basados en dispersiones de partículas de nano-sílice fueron introducidos en 2003, y desde entonces su utilización ha sido continua y en incremento, confirmando su aportación positiva.

3.1. Efectos sobre el desarrollo de resistencias mecánicas

La sustitución de micro-sílice convencional por aditivos líquidos de nano-sílice aporta mejoras en el desarrollo de resistencias mecánicas a todas las edades debido a los efectos relacionados con el menor tamaño de partículas descritos anteriormente.

La figura 4 presenta el incremento de resistencias a compresión que aporta la adición de micro-sílice en polvo convencional y de una suspensión líquida de nano-sílice comparativamente al hormigón que no contiene adición. La micro-sílice empleada dispone de una superficie específica BET de $15 \text{ m}^2/\text{gr}$, y en el caso de la suspensión de nano-sílice de $80 \text{ m}^2/\text{gr}$, con una concentración de sólidos del 22%.

Como puede observarse, la adición de nano-sílice mejora las resistencias finales en todos los casos comparativamente a la micro-sílice convencional, pero además ofrece un efecto

acelerador que se aprecia por los incrementos superiores a 7 días, fruto de su mayor reactividad.

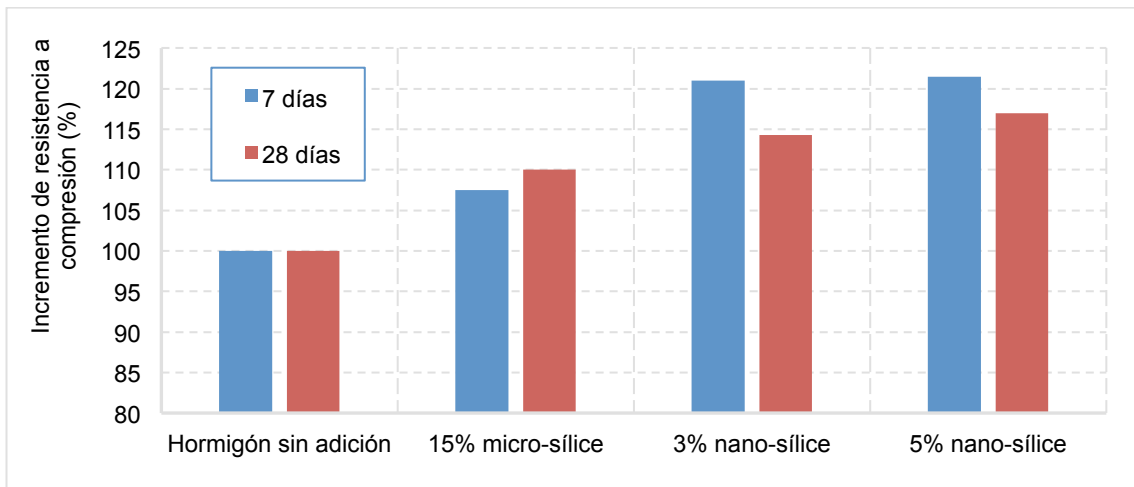


Figura 4 - Incrementos de resistencia por adición de micro-sílice y nano-sílice (H. Li, 2004)

El mayor desarrollo de resistencias obtenido con las adiciones líquidas de nano-sílice es más visible en aplicaciones de hormigón proyectado por vía húmeda, tal y como se presenta en la figura 5, que presenta la evolución de resistencias a compresión de testigos extraídos en artesas de hormigón proyectado. En este caso, las características de la nano-sílice empleada son las mismas que en el caso de la figura 4, pero no para la micro-sílice, cuya superficie BET es de 11 m²/gr.

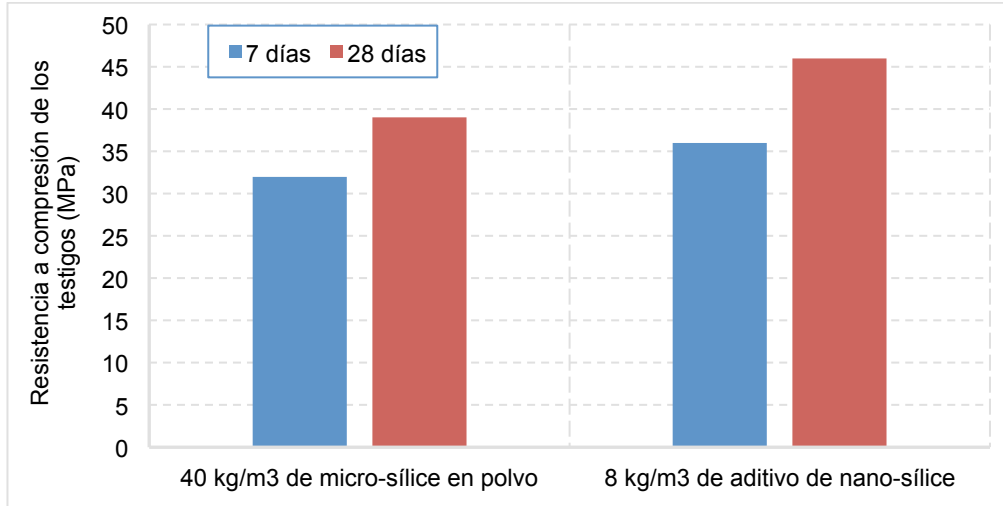


Figura 5 - Evolución de resistencias a compresión en testigos de hormigón proyectado (Fuente propia)

La mejora en la evolución de resistencias en el hormigón proyectado empleando aditivos líquidos de nano-sílice como sustituto de la micro-sílice en polvo se explica a partir de la mayor eficiencia de relleno del cilindro de la bomba del robot, que permite ajustar con más precisión la dosificación de aditivo acelerador de fraguado y evitar sobre-dosificaciones que perjudican la evolución de resistencias.

3.2. Efectos sobre la porosidad y permeabilidad del hormigón

La menor superficie específica de las adiciones líquidas de nano-sílice aporta menor permeabilidad al hormigón en comparación a la adición de micro-sílice en polvo. Este comportamiento confirma que la aportación en la extensión de la durabilidad del hormigón con los aditivos líquidos de nano-sílice es comparable a la lograda con la propia micro-sílice.

En la figura 6 y la figura 7 se presenta el volumen de porosidad accesible por intrusión de mercurio y la penetración de agua bajo presión según UNE-EN 83309 de diferentes hormigones. En el caso de la comparativa de porosidad accesible, los resultados presentados corresponden a probetas de hormigón convencional y también, de forma adicional, a testigos extraídos en artesas de hormigón proyectado por vía húmeda, empleando los mismos materiales que en la figura 5.

Paralelamente, el ensayo de permeabilidad por penetración de agua bajo presión de la figura 7 se ha realizado sobre probetas cilíndricas de hormigón convencional.

En todas la situaciones y aplicaciones se puede observar que la contribución de los aditivos líquidos basados en suspensiones de nano-partículas de sílice en la reducción de la porosidad y permeabilidad del hormigón es comparable a la aportada por la micro-sílice en polvo.

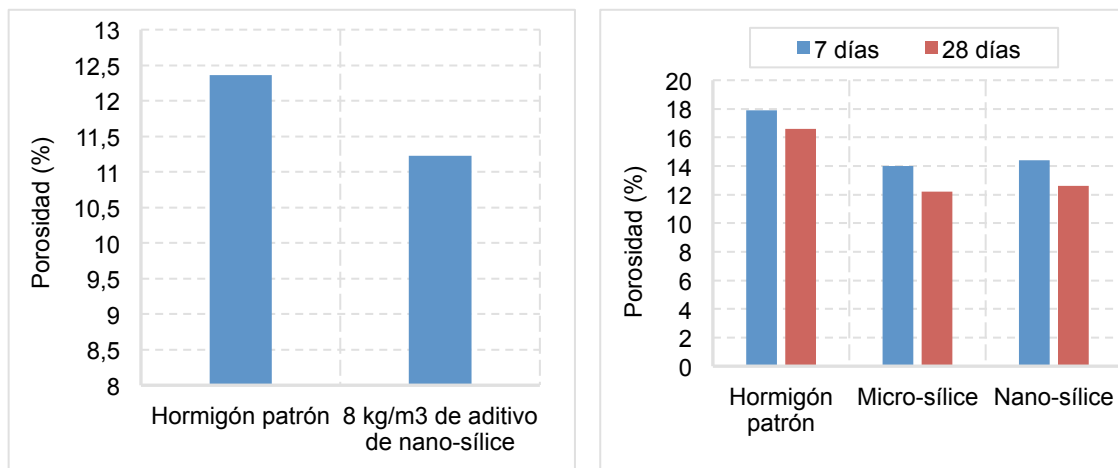


Figura 6 - Porosidad del hormigón. Izquierda: hormigón convencional – Derecha: En testigos de hormigón proyectado por vía húmeda (Fuente propia)

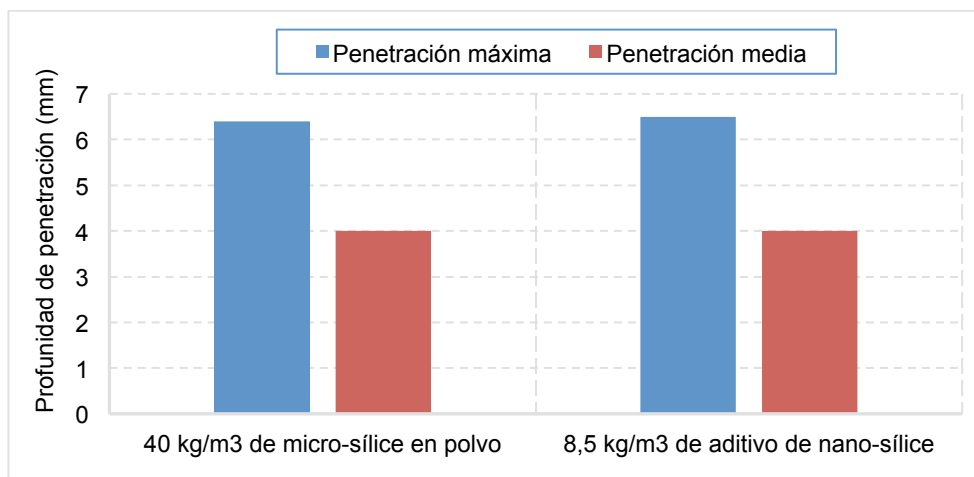


Figura 7 - Penetración de agua bajo presión UNE-EN 12390-8 (Fuente propia)

Los resultados de las figuras 6 y 7 confirman que la sustitución de micro-sílice en polvo convencional por aditivos líquidos basados en nano-sílice contribuye de forma comparable en la reducción de la porosidad y la permeabilidad del hormigón cuando se aplican los criterios de sustitución por equilibrio de superficie específica.

3.3. Efectos sobre la penetración de cloruros

Del mismo modo que la micro-sílice en polvo, la adición de nano-partículas de sílice en formato líquido reduce la penetración de cloruros en el hormigón, disminuyendo el riesgo de afectación por corrosión del hormigón armado.

En la figura 8 se presentan los coeficientes de difusión de cloruros observados en hormigones tratados con aditivos de nano-sílice en comparación a un hormigón patrón sin tratamiento. Cuanto menor es el coeficiente de difusión (D_{ns}), menor será la sensibilidad del hormigón frente al ataque por cloruros. Esta afirmación también puede interpretarse de tal modo que cuanto menor sea el coeficiente de difusión, mayor será la cantidad de cloruros requerida para iniciar los procesos de corrosión.

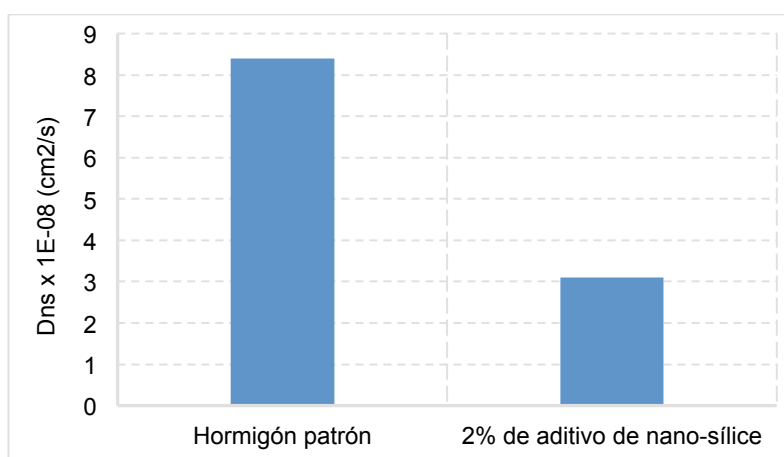


Figura 8 - Coeficientes de difusión de cloruros (C. Andrade, 2009)

Los resultados presentados confirman la aportación positiva de la nano-sílice en el incremento de la durabilidad del hormigón, fundamentada en la reducción de la permeabilidad del hormigón y en su comportamiento frente a la corrosión del armado inducida por cloruros.

4. Estado normativo

Los aditivos líquidos basados en dispersiones de nano-sílice no pueden ser regulados según la normativa UNE-EN 13263-1: *"Humo de sílice para hormigón. Parte 1: Definiciones, requisitos y criterios de conformidad"* que aplica a la micro-sílice convencional porque esta norma solamente cubre las adiciones de sílice obtenidas como sub-producto industrial de la industria siderúrgica. Siendo los aditivos de nano-sílice productos de síntesis química, quedan excluidos del ámbito de esta norma.

Por otra parte, tampoco están actualmente definidos en la normativa vigente que cubre los aditivos para hormigón (UNE-EN 934-2), aunque pueden cumplir como "Aditivos aceleradores de resistencia" según la Tabla 7 de esta norma.

En cualquier caso, o bien extendiendo el ámbito de la norma UNE-EN 13263-1 o incorporándolos en la norma de aditivos UNE-EN 934-2, los aditivos basados en adiciones de nano-sílice quedarán debidamente normalizados atendiendo a su contribución positiva tanto para generar incrementos de resistencia mecánica como para extender la durabilidad del hormigón, que ha sido contrastada y demostrada tanto por estudios científicos como por aplicaciones prácticas en numerosas obras.

5. Bibliografía

Carmen Andrade. "Estimación de la vida útil del hormigón armado tratado con nano-sílice". Informe 19.591. España, 2009.

G. Quercia, J.H.J. Brouwers. "Application of nano-silica in concrete mixtures". 8th FIB PhD Symposium, Dinamarca, 2010.

Greg Ovstaas, Roland Heere, Richard Horth, Ezgi Yudakul. "Evaluation of the use of colloidal silica as a silica fume replacement in wet-mix shotcrete", Canadá, 2010.