

SIMULACIÓN MOLECULAR DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE POLIELECTRÓLITOS CATIÓNICOS EN LA COHESIÓN DE LÁMINAS DE C-S-H

EDISON ALBERT ZULUAGA HERNÁNDEZ

Tesis de Maestría que se presenta como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería – Ingeniería Química

Director:

Ph.D., Bibian Alonso Hoyos Madrigal



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE MINAS
DEPARTAMENTO DE PROCESOS Y ENERGÍA
MEDELLÍN, 2013

AGRADECIMIENTOS

- Al profesor Bibian Alonso Hoyos, por su gran dedicación, por compartir su conocimiento e impulsarme a ser cada día mejor
- A mi familia por su apoyo durante toda mi vida y en especial a mi madre, que a pesar de las circunstancias siempre ha luchado para darme lo mejor y es la razón de mi existencia
- A Yersica Ríos por ser lo más mágico y hermoso de mi mundo
- A la empresa Argos quien financio parte de mis estudios

RESUMEN

En este trabajo se estudió la variación en la cohesión de la fase principal del cemento endurecido (C-S-H) por efecto de la adición de polielectrolitos catiónicos (las aminas cuaternarias espermina y noespermidina). El estudio de la cohesión se realiza mediante técnicas de simulación molecular (Monte Carlo) para el cálculo de la presión osmótica entre dos láminas de C-S-H en condiciones similares al cemento endurecido. El procedimiento teórico desarrollado durante la tesis permite tener en cuenta efectos no considerados en anteriores trabajos, como la influencia del tamaño iónico de cada partícula y la adición de un polielectrolito con mayor carga y diferentes longitudes de enlaces entre cada una de las cargas de la molécula.

Para el cálculo de la energía del sistema, la presión osmótica y los perfiles de densidad de las especies, se implementaron diferentes simulaciones Monte Carlo en el ensamble Canónico (NVT). Para describir las interacciones del sistema se utilizó el modelo primitivo y el potencial de Lennard-Jones, los parámetros utilizados para el modelo fueron tomados del campo de fuerza CLAYFF.

Los resultados obtenidos en las simulaciones muestran que el modelo primitivo desarrollado permite describir adecuadamente las interacciones electroestáticas entre las láminas de C-S-H y la solución electrolítica, corroborando que las interacciones electroestáticas son las responsables de la cohesión del cemento endurecido. Se encontró que cuando no hay presencia de polielectrolitos catiónicos, la cohesión se pierde cuando las láminas de C-S-H se encuentran a separaciones mayores de 1 nm. La adición de polielectrolitos catiónicos genera que los iones hidróxido se distribuyan alrededor de las cargas de los polielectrolitos, lo que a su vez, mediante atracción electrostática, facilita la distribución de los iones de calcio y de sodio en todo el espacio de separación entre las placas de C-S-H, esto permite que las fuerzas de cohesión existan a mayores distancias de separación entre las superficies. En presencia de la espermina se produce una mayor fuerza neta de cohesión y un efecto de mayor alcance que con la presencia de noespermidina.

ABSTRACT

This work is a study of the variation in the cohesion of the main phase of hardened cement (C-S-H) due to the addition of cationic polyelectrolyte (quaternary amines spermine and norspermidine). Cohesion study is carried out by molecular simulation techniques (Monte Carlo) for calculation of the osmotic pressure between two sheets of CSH similar conditions cement hardens. The theoretical method developed in this thesis, takes into account some effects not considered in previous projects, such as the influence of ionic size of each particle and the addition of a polyelectrolyte with increased load and different bond lengths between each of the loads of the molecule.

For calculating the energy of the system, the osmotic pressure and density profiles of the species, were implemented different Monte Carlo simulations in the Canonical ensemble (NVT). To describe the interactions of the system, was used the primitive model and the Lennard-Jones potential; the parameters used for the model were taken from the force field CLAYFF.

The results obtained in the simulations show that the primitive model developed allows adequately describe the electrostatic interactions between the sheets of CSH and electrolyte solution, corroborating that electrostatic interactions are responsible for the cohesion of the hardened cement. It was found that when no presence of cationic polyelectrolytes, cohesion is lost when the sheets are to CSH gaps larger than 1 nm. Adding cationic polyelectrolyte that generates hydroxide ions are distributed around the polyelectrolytes loads, which in turn, by electrostatic attraction, facilitates the distribution of ions of calcium and sodium in the entire gap between the plates CSH, this allows the cohesive forces exist at greater distances of separation between the surfaces. In the presence of spermine is a greater net force of cohesion and more far-reaching effect than the presence of norspermidine.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. ESTADO DEL ARTE	5
2. MODELOS Y DETALLES DE LAS SIMULACIONES	8
3. RESULTADOS	15
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	26
ANEXOS: ANEXO: RESULTADOS DEL CÁLCULO DE LA ENERGÍA Y LOS PERFILES DE DENSIDADES	28
BIBLIOGRAFÍA	40

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Cemento en escala nanométrica. Líneas blancas C-S-H, fondo negro solución de hidróxidos [Pellenq, 2008].	2
Figura 2. Representación esquemática del sistema, en los extremos las láminas de C-S-H cargadas negativamente y en la solución intersticial iones de Ca^{+2} (amarillos), iones de Na^{+} (morados), iones OH^{-} (rojos y blancos), norespermidina (A) iones grupo amino (azules) y espermina (B) iones grupo amino (azules).	9
Figura 3. Distancia de separación de los grupos aminos para los dos polielectrolitos. Norespermidina (A) y espermina (B).	11
Figura 4. Energía del sistema sin polielectrolitos para separación de 0.5 nm entre las placas de C-S-H.	16
Figura 5. Energía del sistema en presencia de norespermidina para separación de 0.5 nm entre las placas de C-S-H.	16
Figura 6. Energía del sistema en presencia de espermina para separación de 0.5 nm entre las placas de C-S-H.	17
Figura 7. Perfil de densidad para los iones de Ca^{2+} (línea negra) y Na^{+} (línea gris) sin polielectrolitos a una separación entre láminas de C-S-H de 0.5 nm.	18
Figura 8. Perfil de densidad para el OH^{-} sin polielectrolitos a una separación entre láminas de C-S-H de 0.5 nm.	18
Figura 9. Perfil de densidad para los iones de Ca^{2+} (línea negra) y Na^{+} (línea gris) sin polielectrolitos a una separación entre láminas de C-S-H de 2 nm.	19
Figura 10. Perfil de densidad para el ión OH^{-} sin polielectrolitos a una separación entre láminas de C-S-H de 2 nm.	19
Figura 11. Perfil de densidad para los iones Ca^{2+} (línea negra) y Na^{+} (línea gris) con norespermidina a una separación entre láminas de C-S-H de 1.5 nm.	20
Figura 12. Perfil de densidad para el ión OH^{-} con norespermidina a una separación entre láminas de C-S-H de 1.5 nm.	21
Figura 13. Perfil de densidad para los iones Ca^{2+} (línea negra) y Na^{+} (línea gris) con espermina a una separación entre láminas de C-S-H de 2 nm.	22
Figura 14. Perfil de densidad para el ión OH^{-} con espermina a una separación entre láminas de C-S-H de 2 nm.	22
Figura 15. Presión osmótica entre las superficies de C-S-H para las cuatro diferentes separaciones y para los tres casos de estudio: sin polielectrolitos (línea superior), con norespermidina (línea del medio) y con espermina (línea inferior).	24
Figura 16. Energía del sistema sin polielectrolitos para separación de 1 nm entre las placas de C-S-H.	28
Figura 17. Energía del sistema sin polielectrolitos para separación	

de 1.5 nm entre las placas de C-S-H.	28
Figura 18. Energía del sistema sin polielectrolitos para separación de 2 nm entre las placas de C-S-H.	29
Figura 19. Energía del sistema en presencia de noespermidina para separación de 1 nm entre las placas de C-S-H.	29
Figura 20. Energía del sistema en presencia de noespermidina para separación de 1.5 nm entre las placas de C-S-H.	30
Figura 21. Energía del sistema en presencia de noespermidina para separación de 2 nm entre las placas de C-S-H.	30
Figura 22. Energía del sistema en presencia de espermina para separación de 1 nm entre las placas de C-S-H.	31
Figura 23. Energía del sistema en presencia de espermina para separación de 1.5 nm entre las placas de C-S-H.	31
Figura 24. Energía del sistema en presencia de espermina para separación de 2 nm entre las placas de C-S-H.	31
Figura 25. Perfil de densidad para los iones de Ca^{2+} (línea negra) y Na^+ (línea gris) sin polielectrolitos a una separación entre láminas de C-S-H de 1 nm.	32
Figura 26. Perfil de densidad para el ión OH^- sin polielectrolitos a una separación entre láminas de C-S-H de 1 nm.	32
Figura 27. Perfil de densidad para los iones de Ca^{2+} (línea negra) y Na^+ (línea gris) sin polielectrolitos a una separación entre láminas de C-S-H de 1.5 nm.	33
Figura 28. Perfil de densidad para el ión OH^- sin polielectrolitos a una separación entre láminas de C-S-H de 1.5 nm.	33
Figura 29. Perfil de densidad para los iones Ca^{2+} (línea negra) y Na^+ (línea gris) con noespermidina a una separación entre láminas de C-S-H de 0.5 nm.	34
Figura 30. Perfil de densidad para el ión OH^- con noespermidina a una separación entre láminas de C-S-H de 0.5 nm.	34
Figura 31. Perfil de densidad para los iones Ca^{2+} (línea negra) y Na^+ (línea gris) con noespermidina a una separación entre láminas de C-S-H de 1 nm.	35
Figura 32. Perfil de densidad para el ión OH^- con noespermidina a una separación entre láminas de C-S-H de 0.5 nm.	35
Figura 33. Perfil de densidad para los iones Ca^{2+} (línea negra) y Na^+ (línea gris) con noespermidina a una separación entre láminas de C-S-H de 2 nm.	36
Figura 34. Perfil de densidad para el ión OH^- con noespermidina a una separación entre láminas de C-S-H de 2 nm.	36
Figura 35. Perfil de densidad para los iones Ca^{2+} (línea negra) y Na^+ (línea gris) con espermina a una separación entre láminas de C-S-H de 0.5 nm.	37
Figura 36. Perfil de densidad para el ión OH^- con espermina a una separación entre láminas de C-S-H de 0.5 nm.	37
Figura 37. Perfil de densidad para los iones Ca^{2+} (línea negra) y Na^+ (línea gris) con espermina a una separación	

entre láminas de C-S-H de 1 nm.	38
Figura 38. Perfil de densidad para el ión OH^- con espermina a una separación entre láminas de C-S-H de 1 nm.	38
Figura 39. Perfil de densidad para los iones Ca^{2+} (línea negra) y Na^+ (línea gris) con espermina a una separación entre láminas de C-S-H de 1.5 nm.	39
Figura 40. Perfil de densidad para el ión OH^- con espermina a una separación entre láminas de C-S-H de 1.5 nm.	39

LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Parámetros de los potenciales Lennard-Jones empleados en el modelo [17]. 11

Tabla 2. Separaciones (z) de las paredes y números de iones al inicio de las simulaciones. 14

INTRODUCCIÓN

El cemento Portland ha sido el material más utilizado en el mundo para la construcción de estructuras civiles (desde civilizaciones antiguas como la romana hasta las mega-construcciones de gran crecimiento en la actualidad); esto se explica en gran parte por su amplia disponibilidad en el planeta (ya que sus principales compuestos químicos se encuentran entre los más abundantes de la naturaleza) y por el bajo costo de las materias primas. Además, el alto incremento de la población mundial hace necesario seguir construyendo lugares para habitar y mejorar la calidad de vida de las personas. Por estos motivos se proyecta que el cemento seguirá siendo utilizado para la construcción a nivel mundial por mucho tiempo [1].

Al ser el cemento uno de los materiales claves para el desarrollo de la humanidad y al poseer unas cualidades fisicoquímicas a escala nanométrica muy particulares, este se convierte en un tema de discusión vigente en la comunidad científica. Por otro lado, también es razón de debate debido a que presenta una serie de problemas ambientales que lo hacen un centro de discusión en el desarrollo de un planeta sostenible, a causa de sus altas demandas energéticas de combustibles fósiles en el proceso de producción y por las grandes cantidades de emisiones contaminantes de CO₂ que se estiman en un 6% de las emisiones totales de CO₂ a escala mundial [2].

Es muy importante que la industria cementera pueda comprender el comportamiento fisicoquímico a escala nanométrica de este material, para obtener cementos con características acordes a las necesidades de los diferentes lugares donde se construye y que tengan un mínimo de impacto ambiental.

A pesar de que el cemento lleva muchos años de historia, no se ha logrado su plena caracterización y una adecuada modelación de su comportamiento fisicoquímico [3], lo cual se ve reflejado en un conocimiento basado en la experiencia a través del ensayo y error. Esto en algunos casos genera la utilización de muchos recursos económicos que pueden no ser retribuidos por los resultados obtenidos.

El cemento es considerado un mineral artificial cuyas materias primas para su elaboración son: caliza, arcilla, arena y yeso. Estos materiales se someten a una serie de procesos para la elaboración final del producto: molienda, homogenización (vía húmeda o seca), calcinación y trituración del clinker. Este último material está constituido principalmente por una serie de silicatos de calcio, entre los que se destacan 3CaOxSiO_2 (C₃S) y 2CaOxSiO_2 (C₂S), aluminatos de

Calcio – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C3A), y con presencia, en una menor concentración, de aluminoferrato tetra cálcico – $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C4AF) [4].

Al adicionar agua al clinker ocurren muchas reacciones de hidratación con una gran liberación de energía en los primeros minutos. Después de este período ocurre una sobresaturación respecto a los Hidratos de Silicato de Calcio (C-S-H), estos comienzan a precipitar en forma de láminas con tamaños aproximados de 60 nm x 30 nm x 5 nm, quedando inmersos en una solución de hidróxido de calcio y otros hidróxidos de menor importancia. Las láminas de C-S-H constituyen entre el 50% y el 67% del volumen final de los productos de hidratación, identificándose como el principal componente en el cemento endurecido. El C-S-H por lo tanto es el responsable de las principales propiedades mecánicas macroscópicas del cemento, entre las cuales sobresalen la gran resistencia a los esfuerzos de compresión y su larga durabilidad [5].

En la Figura 1, se pueden observar las nanoláminas de C-S-H de color blanco, las cuales se encuentran inmersas en una solución de color negro con iones principalmente de Ca^{2+} , Na^+ y OH^- ; esta solución se encuentra a un pH superior de 10, lo que favorece la formación del C-S-H. La interacción entre los iones de la solución y las láminas de C-S-H son principalmente electroestáticas y de largo alcance, esto genera una fuerte interacción de atracción que ha sido ampliamente estudiada tanto experimental como teóricamente [6-11].



Figura 1. Cemento en escala nanométrica. Líneas blancas C-S-H, fondo negro solución de hidróxidos [10].

Los estudios teóricos del comportamiento y las propiedades de los productos de hidratación del cemento se pueden llevar a cabo por medio de la simulación molecular, esta utiliza la termodinámica estadística como base teórica y da un enfoque del caso de estudio desde una perspectiva microscópica, estableciendo un vínculo entre las interacciones moleculares con las propiedades macroscópicas de las sustancias. De esta forma se puede utilizar la simulación molecular para la obtención de propiedades termodinámicas en sistemas complejos, como es el

caso de la cohesión del cemento. La gran capacidad de cálculo de los procesadores actuales ha logrado un gran desarrollo en la ciencia ya que ha permitido simular sistemas con una mayor aproximación a la realidad, considerando mayores interacciones entre las moléculas del sistema. La simulación molecular presenta la ventaja de ofrecer un marco teórico sólido y una mayor accesibilidad para llevar a cabo las investigaciones.

Los estudios del C-S-H que se han desarrollado utilizando esta técnica de la fisicoquímica, se pueden dividir en dos grandes grupos: el primero es el estudio atómico de los constituyentes del C-S-H mediante simulaciones de dinámica molecular y el segundo grupo de trabajo teórico se ha enfocado en el estudio de la interacción de las láminas de C-S-H con la solución intersticial en la cual se encuentran sumergidas, mediante simulaciones Monte Carlo.

En los estudios atómicos del C-S-H, en general, se consideran todos los átomos del sistema de manera explícita y las interacciones que ocurren entre todas las moléculas se modelan por medio de potenciales semi-empíricos. Estas simulaciones se realizan con el fin de describir la estructura del C-S-H debido a que se pueden calcular las posiciones de todos los átomos y moléculas. La gran limitación de este tipo de modelos es que sólo permiten obtener las propiedades puntuales del sistema en el equilibrio. Pese a los esfuerzos realizados con la dinámica molecular, no se ha conseguido identificar claramente la verdadera estructura del C-S-H, pero se ha logrado concluir que los átomos de estas láminas se aproximan bastante bien a la estructura del mineral tobermorita [6,10].

Las simulaciones Monte Carlo de la interacción de las láminas de C-S-H con la solución intersticial son, en general, realizadas por medio de los modelos primitivos [5,7-8,9-11]. Estos consideran al C-S-H como paredes planas uniformes y con cargas negativas distribuidas en su superficie e ignoran su estructura atómica detallada. En estos modelos las láminas de C-S-H se encuentran separadas entre sí por la solución de electrolitos que contienen iones y estos a su vez son modelados como esferas duras con una carga eléctrica. El solvente donde están sumergidos los iones y el C-S-H es modelado como un medio continuo con una permitividad eléctrica constante. La interacción entre el C-S-H y la solución de electrolitos se modela por medio del potencial de Coulomb.

Los modelos primitivos han permitido explicar el fenómeno de la cohesión del cemento y calcular las fuerzas de atracción que se generan entre los iones en la solución y las láminas de C-S-H. La explicación de este fenómeno se logra al realizar un balance de las fuerzas electrostáticas entre las contribuciones atractivas debido a la interacción iones-láminas y las contribuciones repulsivas debido a la interacción ion-ion y lámina-lámina.

Si bien se han presentado importantes avances tanto teóricos como experimentales reportados en la literatura [12-16], todavía queda camino por recorrer para lograr mejorar las propiedades macroscópicas del cemento, modificando la interacción solución- lamina por la inclusión de nuevos compuestos

en la solución, lo que permitirá la modificación de las fuertes atracciones que se presentan entre los hidróxidos de calcio y las láminas de C-S-H.

Los polielectrolitos catiónicos son un tipo de compuestos que se han adicionado al clinker con el fin de obtener una mayor separación entre las láminas de C-S-H [3]. Estos pueden tener cargas positivas multivalentes con longitud de cadena grande y por tal motivo pueden competir con los iones de calcio que generan atracciones fuertes entre las láminas C-S-H pero con separaciones muy pequeñas entre estas, lo cual hace que el cemento sea muy resistente a los esfuerzos de compresión pero muy débil a los esfuerzos de tracción, siendo poco dúctil. Los polielectrolitos pueden generar un cemento con una mayor resistencia a los esfuerzos de tracción porque aumentan el rango de interacción entre las láminas de C-S-H y la solución electrolítica.

Con este trabajo se plantea determinar, mediante la simulación molecular con el método Monte Carlo, los cambios en la fuerza de cohesión del cemento con la adición de polielectrolitos catiónicos en el clinker y establecer cómo varía esta fuerza con la separación de las láminas del C-S-H. De esta forma se lograría avanzar en el modelamiento teórico y tener elementos que faciliten la compresión del material a escala nanométrica, lo cual dará una ruta a seguir para comprender, modular y mejorar las propiedades macroscópicas que presenta este importante material.

1. ESTADO DEL ARTE

La primera teoría que fue utilizada para dar explicación al fenómeno de la cohesión del cemento fue la reconocida teoría de Poisson-Boltzmann. Esta teoría modela la interacción que se genera entre los iones de una solución y la superficie, la simplificación de esta teoría se basa en afirmar que las únicas fuerzas que se generan en la disolución acuosa son de origen electroestáticas, este modelo genera buenos resultados en la modelización de soluciones de bajas concentraciones de iones monovalentes y considera a los iones como cargas puntuales sin tener en cuenta el tamaño característico de los iones presentes en la solución [5].

Para el caso particular de la cohesión del cemento endurecido, este modelo no es una buena herramienta de explicación del fenómeno que ocurre entre las superficies de las láminas de C-S-H y la solución electrolítica en la que se encuentran sumergidas, al no representar el comportamiento real y arrojando como resultado que las láminas de C-S-H no permanecen unidas entre ellas y que por el contrario se produce una repulsión. Esto se debe a que el modelo no tiene en cuenta la alta correlación iónica que se genera entre los iones divalentes del Ca^{2+} encargados de generar la fuerte interacción atractiva entre las láminas de C-S-H y dando mayor importancia a los iones monovalentes positivos. La teoría de Poisson-Boltzmann por lo tanto pronostica que los iones de Na^+ se estarán adhiriendo solo a una lámina de C-S-H al solo poseer una carga positiva y generando una repulsión con las otras láminas [7].

La teoría DLVO (potencial repulsivo-atractivo) es otro modelo que se utilizó para describir la interacción entre la solución de electrolitos y las láminas de C-S-H, esta tiene en cuenta las interacciones de atracción generadas por las fuerzas de Van der Waals y las fuerzas opuestas de repulsión atribuida a los efectos electrostáticos [9].

Teóricamente el modelo no representa apropiadamente el fenómeno de cohesión del cemento, puesto que los cálculos se basan sobre las superposiciones que ocurren entre las capas iónicas difusas que rodean a cada ion, mostrando que los iones deben superar una barrera energética de repulsión entrópica para forzar la atracción entre los iones. Este planteamiento no permite explicar el fuerte acoplamiento que ocurre entre los iones divalentes de calcio y la alta densidad de carga superficial negativa del C-S-H son fundamentales para que se dé la

atracción entre las láminas. Este modelo da más importancia a las fuerzas de repulsión entrópica y considera que las interacciones atractivas solo son generadas por las débiles fuerzas de Van der Waals que se presentan en el sistema [11].

Diversos investigadores han realizado sus trabajos basándose en la teoría DLVO, confirmando que este modelo genera una repulsión entre las láminas de C-S-H, lo cual es contrario a lo observado en el comportamiento de la pasta de cemento endurecida [5, 7, 11, 13, 16, 20].

La fuerte correlación iónica que presenta el cemento a escala molecular, debido al fuerte acoplamiento entre los cationes y aniones en la solución electrolítica con las láminas de C-S-H (alta densidad de carga superficial negativa), no son tenidas en cuenta por los anteriores modelos. El modelo primitivo ha sido empleado para suplir estas falencias teóricas y ha dado excelentes resultados en las investigaciones realizadas [5,7-12,14-20, 22,26-29], ya que logra una adecuada descripción fisicoquímica de las fuerzas de interacción que se generan en el sistema. Estos resultados teóricos se han comprobado con los resultados de varios estudios experimentales de microscopía de fuerzas atómica (AFM), resonancia magnética nuclear (NMR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y rayos X [10, 13,16-17,22].

Los modelos primitivos han permitido calcular las fuerzas de atracción que generan los iones en la solución y las láminas de C-S-H. La fuerte atracción de corto alcance que se producen entre las placas se explica por el balance de fuerzas electrostáticas entre las contribuciones debido a la interacción iones-láminas, iones-iones y lámina-lámina, por medio del potencial de Coulomb. Una adecuada descripción de las interacciones electrostáticas que se originan en las interfaces cargadas de C-S-H con la solución electrolítica, son necesarias para predecir cuantitativamente las propiedades mecánicas del cemento endurecido [9,11].

La inversión de carga es un fenómeno que se observa experimentalmente y se ha estudiado por medio del modelo primitivo para este sistema, esto podría generar la hipótesis de un enlace químico entre los iones Ca^{2+} y la superficie negativa del C-S-H, pero mediciones experimentales con la técnica AFM no muestran evidencias del enlace químico. La aparición de una fuerza de atracción muy fuerte entre las láminas de C-S-H y la solución intersticial, en un pH muy alto, se deben explicar desde la alta correlación iónica en la interface [7, 9,11].

Los estudios demuestran que las láminas de C-S-H solo pueden existir en pH superiores a 10 y si se genera un aumento en el pH se producirá un aumento en la

densidad de carga superficial de cada placa, causando que las láminas de C-S-H tengan más sitios activos para titularse y tener un mayor número de cargas negativas en su superficie y de esta forma atraer fuertemente los iones divalentes de Ca^{2+} con separaciones pequeñas entre ellas. Estas fuerzas de atracción generadas son muy fuertes, pero de muy corto alcance [7-12,17-22], lo cual da al cemento la propiedad macroscópica de resistir a esfuerzos de compresión, pero una resistencia débil a los esfuerzos de tracción.

La concentración de los iones en la solución intersticial es de suma importancia ya que de esta depende que se genere la atracción-repulsión entre las láminas de C-S-H. Si se tiene en la solución una alta concentración de iones monovalentes, se generará una repulsión entre las láminas de C-S-H y además se podría dar una reacción no deseada con los agregados del concreto, produciendo fisuras y aumentos volumétricos en el cemento endurecido. Por las razones anteriormente mencionadas, se deben tener concentraciones bajas de iones monovalentes y concentraciones altas en iones polivalentes, estos últimos generan la alta correlación iónica con la superficie de las láminas de C-S-H [11].

Estudios recientes han propuesto una posible ruta de modificación de las interacciones de atracción de corto alcance para modular la ductilidad del cemento a partir de la modificación de las interacciones entre la solución electrolítica y las láminas de C-S-H [12]. Esto consiste en adicionar polielectrólitos al clinker, los cuales pueden generar en la solución electrolítica una competencia con los iones divalentes de Ca^{2+} , logrando un aumento en la distancia de separación entre las láminas de C-S-H.

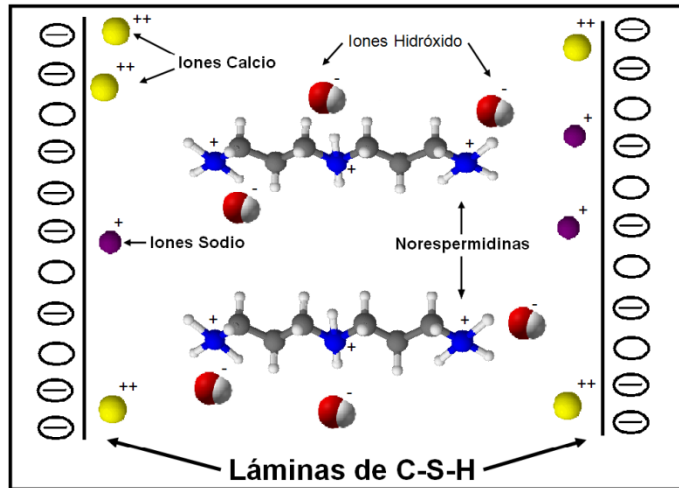
La adición de aminas cuaternarias (diaminopropano y norespermidina), al clinker permite la posibilidad de tener cementos con una mayor resistencia a los esfuerzos de tracción. En presencia de polielectrólitos catiónicos la atracción entre las láminas de C-S-H variaría por tres aspectos fundamentales: i) el grado de polimerización, es decir, la longitud de la cadena polimérica, ii) la densidad de carga del polímero, en otras palabras, la separación entre monómeros cargados y iii) el equilibrio entre los polielectrólitos, iones monovalente e iones divalentes en la solución [12].

2. MODELO Y DETALLES DE LA SIMULACIÓN

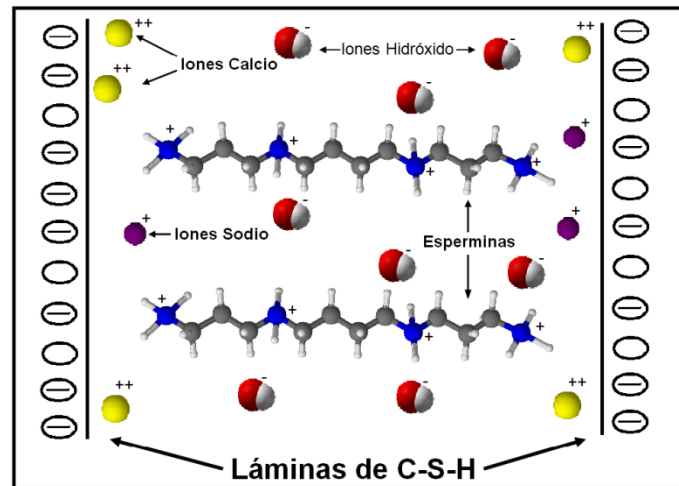
El modelo que representa el sistema no fue realizado con detalle atómico, ya que no se consideraron las posiciones de los átomos en la superficie de C-S-H de manera explícita, sino que se representó el C-S-H como una superficie plana con una densidad superficial de carga igual al mineral tobermorita, por lo tanto se consideró que la interacción entre de las nanopartículas del C-S-H se puede modelar como una interacción entre dos paredes planas paralelas sumergidas en una solución que contiene electrolitos y polielectrólitos con iones cargados positivamente y negativamente, considerando el tamaño atómico real de cada especie iónica en la solución intersticial y el agua se modela como un medio continuo dieléctrico caracterizado sólo por su permitividad relativa.

Con esto se aspira a lograr tener un modelo mesoscópico que contenga los componentes físicos básicos para explicar de la cohesión de la pasta de cemento.

Para las simulaciones sin polielectrolitos se consideraron en la solución intersticial iones de calcio, sodio e hidróxidos y para estudiar el efecto de la adición de polielectrolitos catiónicos, estos se modelaron como aminas cuaternarias por ser estas especies los únicos polielectrolitos estables a las condiciones de pH características de la pasta de cemento ($\text{pH} > 12.5$). Los dos polielectrolitos escogidos para realizar las simulaciones fueron la noespermidina ($\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{-N}^+\text{H}_2(\text{CH}_2)_3\text{-N}^+\text{H}_3$) (Figura 2 A) y la espermina ($\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{-N}^+\text{H}_2(\text{CH}_2)_4\text{-N}^+\text{H}_2(\text{CH}_2)_3\text{-N}^+\text{H}_3$) (Figura 2 B).



A



B

Figura 2. Representación esquemática del sistema, en los extremos las láminas de C-S-H cargadas negativamente y en la solución intersticial iones de Ca^{+2} (amarillos), iones de Na^{+} (morados), iones OH^{-} (rojos y blancos), noespermidina (A) iones grupo amino (azules) y espermina (B) iones grupo amino (azules).

Para representar las interacciones atractivas y repulsivas que se generan a escala molecular en la cohesión del cemento se utilizó el modelo primitivo y el potencial de Lennard-Jones.

El modelo propuesto presenta dos novedades respecto a anteriores estudios [7,12] realizados. El primer aspecto es la consideración de los diferentes tamaños atómicos de las especies involucradas en la solución electrolítica. El segundo es la adición de un polielectrolito catiónico de diferente longitud de enlace entre los grupos amino cargados positivamente.

El modelo primitivo representa los iones de la solución electrolítica como esferas rígidas asignándoles una carga eléctrica positiva o negativa (q_i y q_j) según la

naturaleza del ión, estos iones se encuentran separados entre sí por una distancia $(r_i - r_j)$. El solvente en el cual están sumergidos los iones es modelado como un medio continuo con un permitividad relativa constante (ϵ_r) . Se utiliza el potencial de Coulomb para describir las interacciones electroestáticas entre todos los iones presentes en la solución y entre estos y los sitios cargados negativamente en las superficies de C-S-H:

$$u(r_i, r_j) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r(r_i - r_j)}, \quad (r_i - r_j) > d \quad (1)$$

Donde ϵ_0 y d son la permitividad del vacío y el diámetro característico de cada uno de los iones o molécula presentes en el sistema de estudio, respectivamente.

El potencial de Lennard-Jones describe las interacciones entre las esferas rígidas, las cuales tienen un menor alcance que las interacciones electroestáticas y actúan en los centros de las esferas; el primer término describe la fuerza de repulsión y el segundo término la fuerza de atracción:

$$u_{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (2)$$

Los parámetros utilizados para la profundidad del potencial ϵ_{ij} y la distancia en la que el potencial entre las partículas es cero σ_{ij} de cada uno de los iones presentes se tomaron del campo de fuerza general CLAYFF, estos se pueden ver en la Tabla 1, este potencial es adecuado para la simulación de sistemas minerales, multicomponentes e interfaces cargadas con soluciones acuosas [17].

Los polielectrolitos catiónicos se adicionan en el centro de la caja de simulación de manera fija y se distribuyen equitativamente de forma perpendicular a las superficies de C-S-H, las aminos cuaternarias se modelan como esferas rígidas cargadas positivamente y los enlaces entre carbonos e hidrógenos no se consideran explícitamente ya que estos no son representativos en el cálculo de las interacciones electroestáticas. Las simulaciones realizadas con el polielectrólito norespermidina tienen tres cargas positivas y la espermina es una amina cuaternaria asimétrica que tiene cuatro cargas positivas, las distancias de separación entre cada uno de los grupos aminos se observan en la Figura 3.

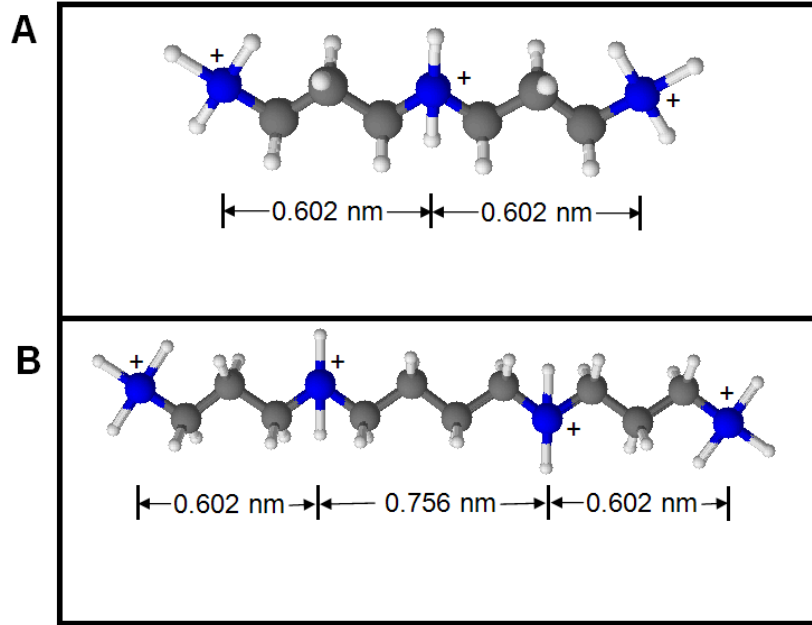


Figura 3. Distancia de separación de los grupos aminos para los dos polielectrolitos. Norespermidina (A) y espermina (B).

Los parámetros de interacción entre los diferentes átomos se calculan de acuerdo a la regla de la media aritmética para el parámetro de distancia, σ_{ij} y la regla de la media geométrica para el parámetro de energía, ε_{ij} .

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (3)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (4)$$

Tabla 1. Parámetros de los potenciales Lennard-Jones empleados en el modelo [17].

Especies	ε_{ij} (kcal/mol)	σ_{ij} (Å)
OH ⁻ - OH ⁻	0.1554	3.5532
Ca ²⁺ - Ca ²⁺	0.1000	3.2237
Na ⁺ - Na ⁺	0.1301	2.6378
R ₃ N ⁺ -R ₃ N ⁺	0.0650	3.3262

Las láminas de C-S-H se modelaron como superficies lisas de 60 nm de largo (eje X) y 30 nm de ancho (eje Y) [15]. Para la separación (Z) de las láminas de C-S-H

se realizaron simulaciones para cuatro diferentes separaciones (0.5, 1, 1.5 y 2 nm). Aunque el tamaño y la densidad de carga de las láminas de C-S-H pueden variar con la concentración de las especies y con los cambios en el pH, estas variaciones no se consideraron en este trabajo.

Asumiendo que el C-S-H tiene una estructura cercana a la de la tobermorita [10], la densidad de carga superficial de las láminas se estableció en 4.8 e/nm^2 , lo cual genera que cada una de las paredes tenga 8640 cargas negativas.

Para superficies planas la fuerza de cohesión está directamente relacionada con la presión osmótica del sistema y esta a su vez está determinada por interacciones entre las partículas.

La presión que interesa conocer tanto teórica como experimentalmente es la presión osmótica neta del sistema en estudio. Para obtener la presión osmótica neta se debe conocer la presión osmótica de confinamiento y la presión osmótica en el seno de la solución cuando el sistema está en equilibrio.

La presión osmótica de confinamiento de la solución intersticial puede ser calculada a partir de las distribuciones iónicas cercanas a la superficie de C-S-H de acuerdo con la expresión siguiente [5]:

$$P_{osm}^{conf} = k_B T \sum_i C_i(pared) - \frac{\sigma^2}{2\epsilon_r \epsilon_0} \quad (5)$$

A partir de las concentraciones de los iones cercanos a la pared cargada se calcula la expresión $k_B T C_i(pared)$. La suma de las interacciones de una pared con todos los iones en la caja de simulación y con la otra pared cargada se obtiene del término de Maxwell $\frac{\sigma^2}{2\epsilon_r \epsilon_0}$ [5].

La presión osmótica en el seno de la solución tiene en cuenta los efectos debidos a la fracción del volumen (ϕ) de los iones, la concentración iónica en el seno de cada una de las especies presentes (x_i), la energía promedio del sistema ($\langle U_{tot} \rangle$) y la función de correlación entre los iones ($g_{ij}(d_{hc})$) [5]

$$P_{osm}^{seno} = k_B T \sum_i C_i^{seno} \left[1 + \frac{\langle U_{tot} \rangle}{3k_B T} + 4\phi \sum_i \sum_j g_{ij}(d_{hc}) x_i^{seno} x_j^{seno} \right] \quad (6)$$

La función de correlación entre los iones indica la influencia directa de una partícula sobre otra localizada a la distancia r , esta función se calcula como

$$g_{ij}(d_{hc}) = \frac{q_i q_j}{\epsilon r} \quad (7)$$

Por lo tanto la presión osmótica neta del sistema se obtiene de la siguiente expresión

$$P_{osm} = P_{osm}^{conf} - P_{osm}^{seno} \quad (8)$$

Los resultados de las simulaciones son las distribuciones de equilibrio de todos los iones en la solución intersticial, lo cual permite el cálculo de la presión osmótica y es a su vez un indicador de la fuerza de cohesión del sistema compuesto de las láminas de C-S-H y la solución intersticial electrolítica.

Para las simulaciones se emplearon condiciones periódicas en 2D (eje X y Y) con el método de la mínima imagen, el radio de corte para las interacciones electrostáticas se estableció en 60 nm que es el largo de la caja de simulación. Al tener las láminas de C-S-H tan alta densidad de carga superficial, el efecto electrostático predominante en el fenómeno de cohesión es el debido precisamente a las cargas presentes en las superficies más cercanas.

La interacción electrostática descrita anteriormente constituye la base de una simulación Monte Carlo de la fase en solución de la pasta de cemento. Se usó el algoritmo Metrópolis estándar en un ensamble Canónico (NVT) a una temperatura de 25 °C para realizar las simulaciones. Un desplazamiento aleatorio de un ión ya existente será aceptada si cumple con el criterio de aceptación de la nueva energía

$$\exp(-\Delta U/k_B T) > E_\xi \quad (9)$$

Donde E_ξ es un número aleatorio entre el cero y el uno y $\Delta U = U_{tot}^{new} - U_{tot}^{old}$.

Para el análisis de la cohesión de las láminas de C-S-H se consideraron tres diferentes sistemas. Sin polielectrolitos: Ca^{+2} , Na^+ y OH^- ; con norespermidina: $H_3N^+-(CH_2)_3-N^+H_2-(CH_2)_3-N^+H_3$, Ca^{+2} , Na^+ y OH^- y por último con espermina: $H_3N^+-(CH_2)_3-N^+H_2-(CH_2)_4-N^+H_2-(CH_2)_3-N^+H_3$, Ca^{+2} , Na^+ y OH^- (Tabla 2). Para cada sistema se realizaron cuatro simulaciones a diferentes separaciones entre las láminas para un total de doce simulaciones. El número de iones se determinó de modo que la concentración de la solución fueran de 20 mM para los iones de Ca^{2+} , 100 mM para los iones de Na^+ y 15 mM para los iones de polielectrolitos (Norespermidina y espermina) [11-12], se adicionaron los iones de OH^- necesarios para garantizar la electroneutralidad del sistema. De esta forma se obtiene un pH semejante a las condiciones reales de la pasta de cemento (pH > 13). En la tabla 2, se observa la cantidad de iones necesarios para cada una de las separaciones y de esta forma conservar la electroneutralidad del sistema.

Tabla 2. Separaciones (z) de las paredes y números de iones al inicio de las simulaciones.

z (nm)	Simulación	Ca ²⁺	Na ⁺	OH ⁻	H ₃ N ⁺ -(CH ₂) ₃ -N ⁺ H ₂ - (CH ₂) ₃ -N ⁺ H ₃	H ₃ N ⁺ -(CH ₂) ₃ -N ⁺ H ₂ -(CH ₂) ₄ - N ⁺ H ₂ -(CH ₂) ₃ -N ⁺ H ₃
0.5	1	11	54	76	0	0
	2	11	54	100	8	0
	3	11	54	108	0	8
1	4	22	108	152	0	0
	5	22	108	200	16	0
	6	22	108	216	0	16
1.5	7	33	162	228	0	0
	8	33	162	300	24	0
	9	33	162	324	0	24
2	10	44	216	304	0	0
	11	44	216	400	32	0
	12	44	216	432	0	32

Los polielectrólitos se adicionaron en el eje Z perpendicular a la superficie del C-S-H, no se realizan movimientos de translación ni de rotación de ellos debido al alto costo computacional generado.

Para todas las simulaciones se realizaron 3×10^6 ciclos de equilibración y se realizaron 1×10^6 ciclos de producción, partiendo de una configuración inicial aleatoria tanto para los iones de la solución como de las cargas en las paredes de las láminas de C-S-H.

Para determinar el perfil de densidades de las especies iónicas se determinó el número de partículas contenidas en capas delgadas paralelas a las láminas de C-S-H con volumen $\Delta V = XY\Delta Z$, en donde ΔZ es el espesor de cada una de esas capas.

$$\rho(z) = \frac{N(z)}{\Delta V} \quad (10)$$

3. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados de las diferentes simulaciones desarrolladas en el conjunto Canónico (NTV). Las simulaciones se dividieron en tres grupos de la siguiente forma: sin polielectrólitos, con norespermidina y con espermina, para cada una se realizaron cuatro simulaciones con cuatro separaciones diferentes (0.5, 1, 1.5 y 2 nm). Los resultados de las simulaciones se presentan para los tres grupos en el mismo orden en el que se desarrollaron, como algunos de los resultados presentan patrones típicos solo se muestran en esta sección las figuras más representativas y las demás se ubican en el anexo. Primero se muestran los resultados de las simulaciones del cálculo de la energía del sistema, luego se presenta el cálculo de los perfiles de densidad de cada uno de los iones presentes en la caja de simulación y posteriormente se muestra el cálculo de la presión osmótica para las diferentes separaciones de las láminas de C-S-H de los tres grupos.

En las Figuras 4, 5 y 6 se observa el comportamiento de la energía durante las simulaciones para una separación de 0.5 nm, las demás figuras se presentan en el anexo. Es claro como la energía disminuye a medida que las especies en el sistema encuentran una posición más favorable energéticamente. En la figura 4, se observa que el sistema pasa por una configuración de cuasi equilibrio y por esta razón se realizaron los suficientes ciclos de simulación hasta considerar que se ha alcanzado el equilibrio y analizar la cohesión entre las láminas de C-S-H. En las figura 5 y 6 el sistema va encontrando posiciones más favorables energéticamente hasta que alcanza el equilibrio.

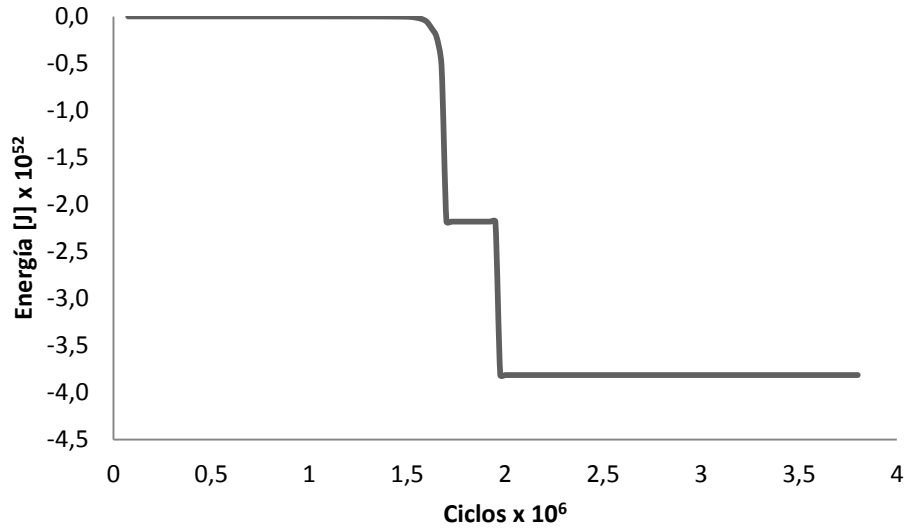


Figura 4. Energía del sistema sin polielectrolitos para separación de 0.5 nm entre las placas de C-S-H.

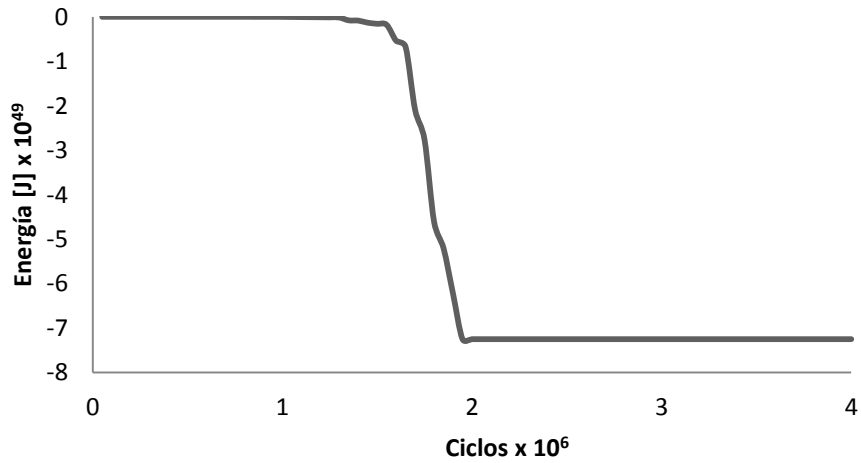


Figura 5. Energía del sistema en presencia de norepermidina para separación de 0.5 nm entre las placas de C-S-H.

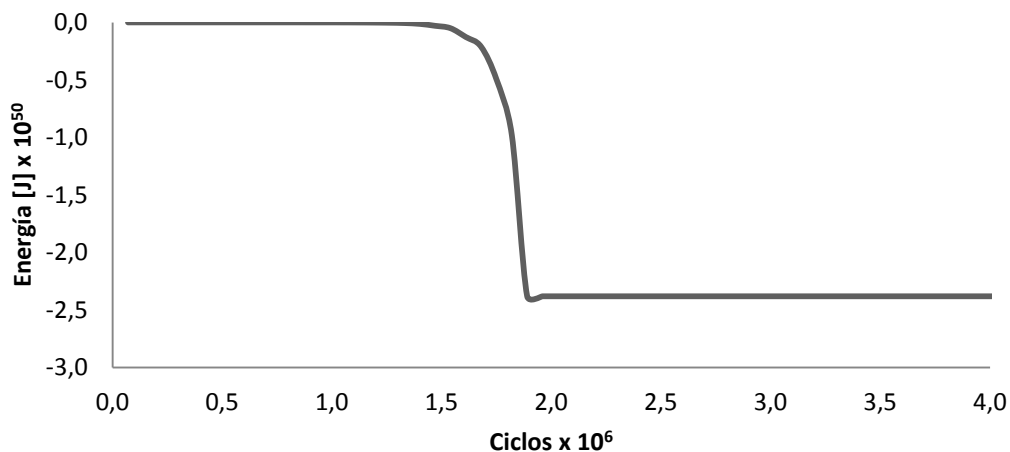


Figura 6. Energía del sistema en presencia de espermina para separación de 0.5 nm entre las placas de C-S-H.

En general, para las simulaciones realizadas, el equilibrio se alcanza después de dos millones de ciclos y por lo tanto se pueden realizar los cálculos de los perfiles de densidad de los iones y el cálculo de la presión osmótica.

Los perfiles de densidad sirven para analizar cuál es la distribución en el equilibrio de los iones en la solución intersticial y si se produce una atracción entre las láminas de C-S-H, en el caso de la Figura 7 sin la adición de polielectrólitos se puede observar que los iones de Ca^{2+} se distribuyen sobre la superficie de las dos láminas de C-S-H, esto favorece que haya una cohesión en entre las paredes ya que los iones de OH^- (como se observa en la Figura 8) quedan en su gran mayoría distribuidos en el centro y atraen a los iones de Ca^{2+} que se encuentran distribuidos homogéneamente en las dos paredes.

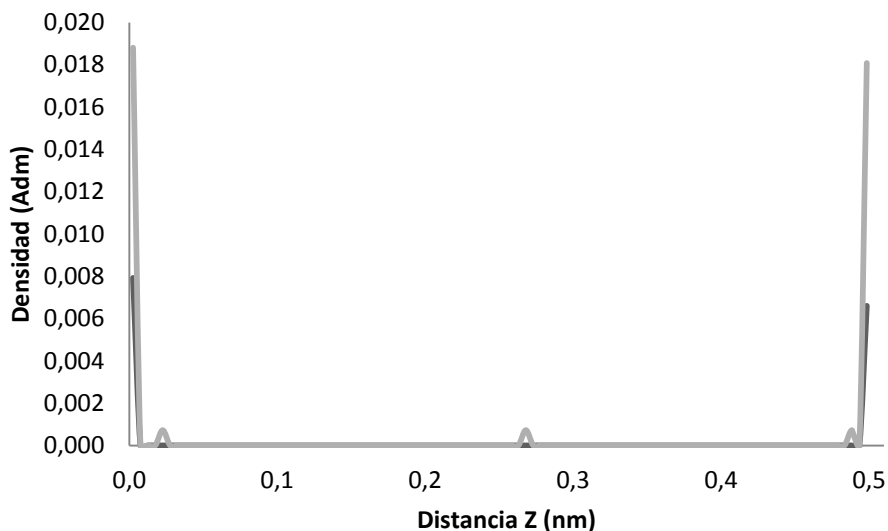


Figura 7. Perfil de densidad para los iones de Ca^{2+} (línea negra) y Na^+ (línea gris) sin polielectrolitos a una separación entre láminas de C-S-H de 0.5 nm.

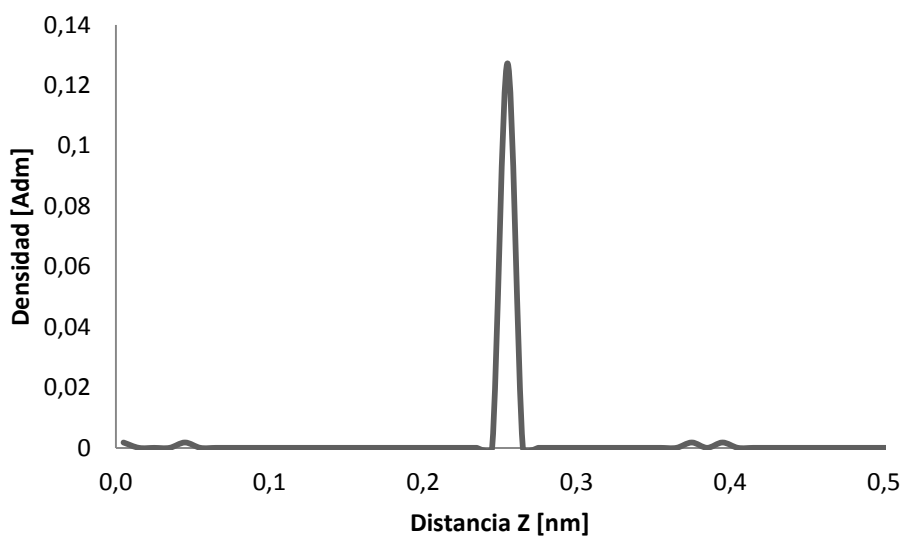


Figura 8. Perfil de densidad para el OH^- sin polielectrolitos a una separación entre láminas de C-S-H de 0.5 nm.

En la Figura 7 se puede ver que los iones de sodio (línea gris) en su gran mayoría se distribuyen en las cercanías de las dos superficies de C-S-H, pero a diferencia de los iones de calcio, algunos se ubican en la zona central ayudando a estabilizar la región de alta concentración de iones OH^- .

Hasta una separación de 1 nm se presenta una fuerte atracción entre las láminas de C-S-H, por lo tanto los resultados para el sistema con una separación de 1 nm son similares a los de 0.5 nm y se pueden ver en el anexo.

A diferencia de las separaciones de 0.5 y 1 nm, cuando la separación entre las placas es de 1.5 y 2 nm, los iones de calcio y sodio se distribuyen cerca de una sola pared (figura 9) a una distancia de aproximadamente 0.5 nm y los iones OH⁻ (figura 10) se ubican en una capa un poco más alejada de la misma pared (a una separación de 1.5 nm) atraídos por las cargas positivas de los iones de calcio y sodio, es decir que todas las especies quedan adheridas a una sola superficie y por eso se pierde la cohesión en la pasta de cemento.

Los resultados obtenidos para el sistema con separaciones de 1.5 nm son similares a los de 2 nm y se pueden ver en el anexo.

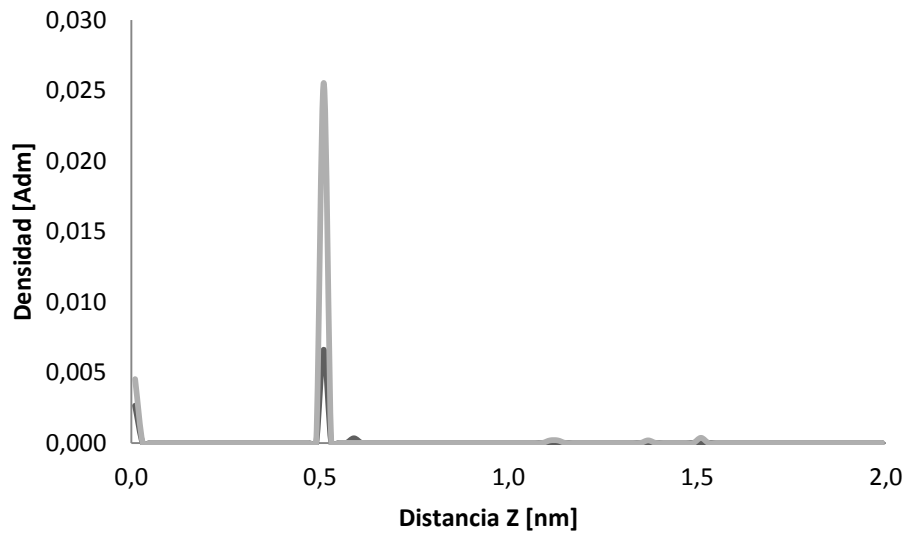


Figura 9. Perfil de densidad para los iones de Ca^{2+} (línea negra) y Na^+ (línea gris) sin polielectrolitos a una separación entre láminas de C-S-H de 2 nm.

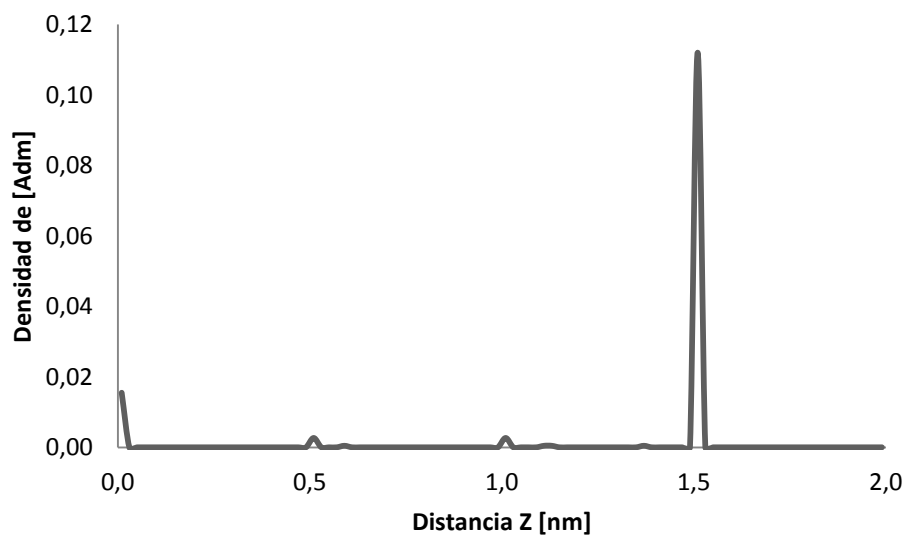


Figura 10. Perfil de densidad para el ión OH^- sin polielectrolitos a una separación entre láminas de C-S-H de 2 nm.

Del análisis de los resultados anteriores se puede deducir que para el sistema en presencia de iones sodio, calcio e hidróxido se presenta una fuerte atracción entre las láminas de C-S-H para separaciones de hasta 1 nm. Para separaciones mayores se presenta una ruptura del sistema, generando la adhesión de las especies en una sola de las superficies con pérdida de cohesión entre las láminas. Estos resultados posibilitan la explicación de la propiedad macroscópica del cemento endurecido de tener una gran resistencia a los esfuerzos de compresión pero muy poca resistencia a los esfuerzos de tracción.

Los resultados obtenidos con la adición de polielectrólitos catiónicos muestran que se puede lograr fuerzas de atracción entre las láminas C-S-H para las separaciones de 1.5 y 2 nm que garanticen la cohesión entre las paredes cargadas, lo que no ocurre cuando el sistema solo posee iones sodio, calcio e hidróxido en la solución electrolítica. Este comportamiento se puede constatar con los perfiles de densidad de los iones de calcio, sodio e hidróxido (Figuras 11 - 14) obtenidos para las simulaciones realizadas a una separación entre láminas de C-S-H de 1.5 y 2 nm con la presencia de los polielectrólitos norespermidina y espermina, respectivamente.

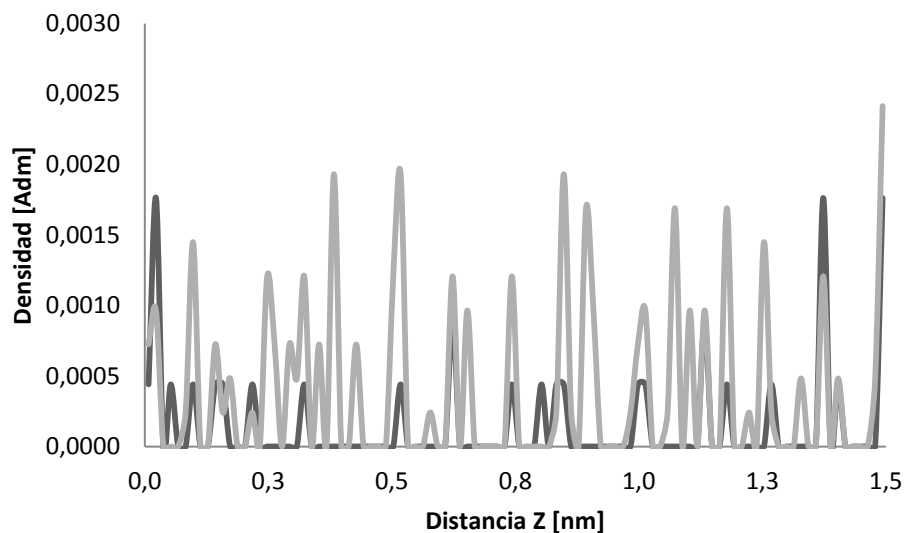


Figura 11. Perfil de densidad para los iones Ca^{2+} (línea negra) y Na^+ (línea gris) con norespermidina a una separación entre láminas de C-S-H de 1.5 nm.

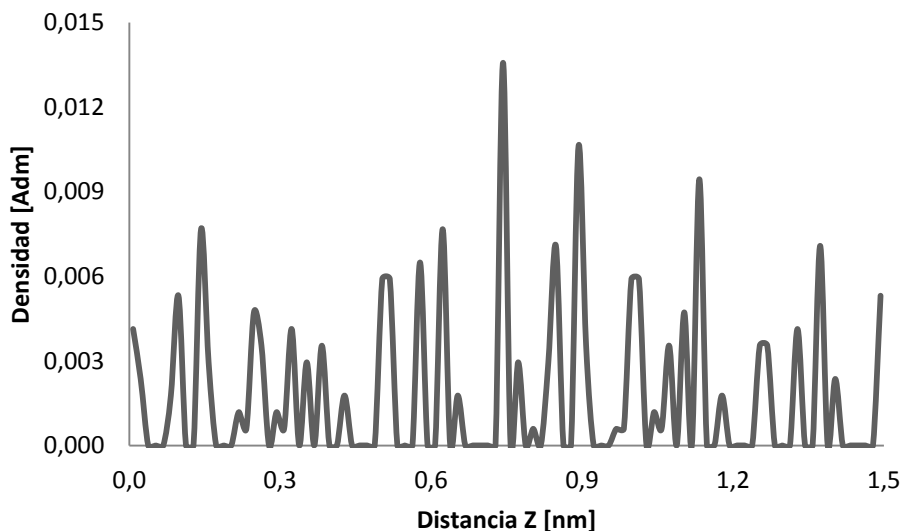


Figura 12. Perfil de densidad para el ión OH^- con norespermidina a una separación entre láminas de C-S-H de 1.5 nm.

En las figuras anteriores se observa que los iones cargados positivamente (calcio y sodio) se distribuyen en las dos superficies cargadas de C-S-H pero se observa que en el seno de la solución hay una mayor distribución de estos iones, caso contrario a lo observado en las simulaciones realizadas sin polielectrolitos. Este fenómeno se debe a la presencia de la norespermidina ya que obliga a los iones hidróxidos a distribuirse alrededor de sus cargas positivas, generando que los iones de calcio y sodio no solo interactúen con las cargas negativas de las paredes si no también con los iones de hidróxido distribuidos en seno de la solución.

La adición de norespermidina por lo tanto genera fuerzas de atracción entre las dos superficies cargadas negativamente del C-S-H a separaciones de 1.5 y 2 nm. Estos resultados indican que la presencia de norespermidina facilita de manera indirecta la distribución de los iones de calcio y de sodio en todo el espacio de separación entre las placas de C-S-H lo que permite que las fuerzas de cohesión existan a mayores distancias de separación entre las superficies. Este mismo fenómeno se observa con la adición de la espermina, polielectrolito que posee cuatro cargas positivas a diferentes distancias de enlace entre los grupos aminos cargados.

Los resultados obtenidos para el sistema con norespermidina a unas separaciones de 0.5, 1 y 2 nm son similares a los de 1.5 nm y se pueden ver en el anexo.

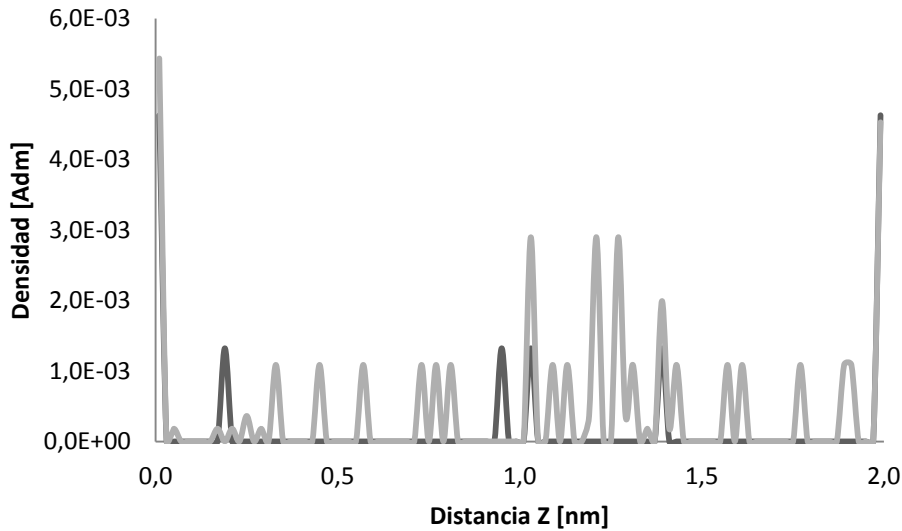


Figura 13. Perfil de densidad para los iones Ca^{2+} (línea negra) y Na^+ (línea gris) con espermina a una separación entre láminas de C-S-H de 2 nm.

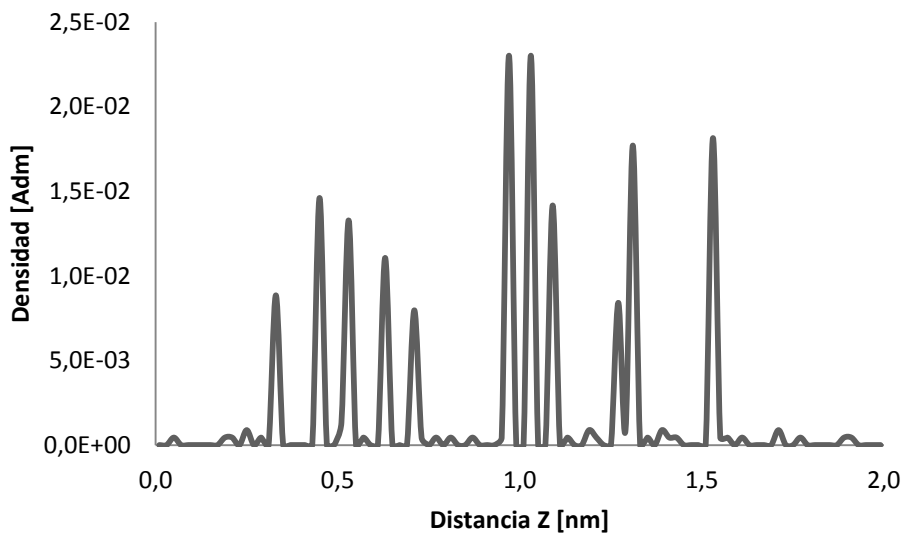


Figura 14. Perfil de densidad para el ión OH^- con espermina a una separación entre láminas de C-S-H de 2 nm.

La adición de espermina genera fuerzas de atracción entre las dos superficies cargadas negativamente del C-S-H a separaciones mayores de 1 nm, como se observa en las figuras 13 y 14. Estos resultados indican que la presencia de espermina también facilita de manera indirecta la redistribución de los iones de calcio y de sodio en todo el espacio de separación entre las placas de C-S-H lo que permite que las fuerzas de cohesión existan a mayores distancias de separación entre las superficies. Observándose el mismo efecto que se produce con la adición de la norespermidina.

Del análisis de los resultados anteriores se puede inducir que para los sistemas con adición de polielectrolitos catiónicos (Norespermidina y espermina) en presencia de iones sodio, calcio e hidróxido se presenta una fuerza de cohesión lo suficientemente fuerte para lograr que las láminas de C-S-H permanezcan unidas a separaciones mayores de 1 nm. Mostrando que la adición de estos polielectrolitos logra corregir la ruptura que el sistema presenta cuando no se tiene presencia de ellos, generando la adhesión de las especies en las dos superficies cargadas de C-S-H logrando la cohesión entre las láminas para las separaciones de 1.5 y 2 nm. Estos resultados posibilitan una nueva ruta para lograr obtener cementos endurecidos con mejores propiedad macroscópica a los esfuerzos de tracción.

La fuerte atracción que se presenta en el cemento es posible gracias a las fuertes interacciones electroestáticas producidas entre las paredes altamente cargadas de C-S-H y los iones en la solución intersticial. Esta interacción se obtuvo por medio del cálculo de la presión osmótica neta (Figura 15), para el sistema sin polielectrolitos se observa que para las separaciones de 1.5 y 2 nm no se generan fuerzas cohesivas entre las láminas debido a que los iones se distribuyen sobre una sola superficie de C-S-H, caso contrario a lo observado con la adición de polielectrolitos catiónicos donde se ve claramente que se genera una fuerza de atracción entre las láminas de C-S-H separaciones superiores de 1 nm.

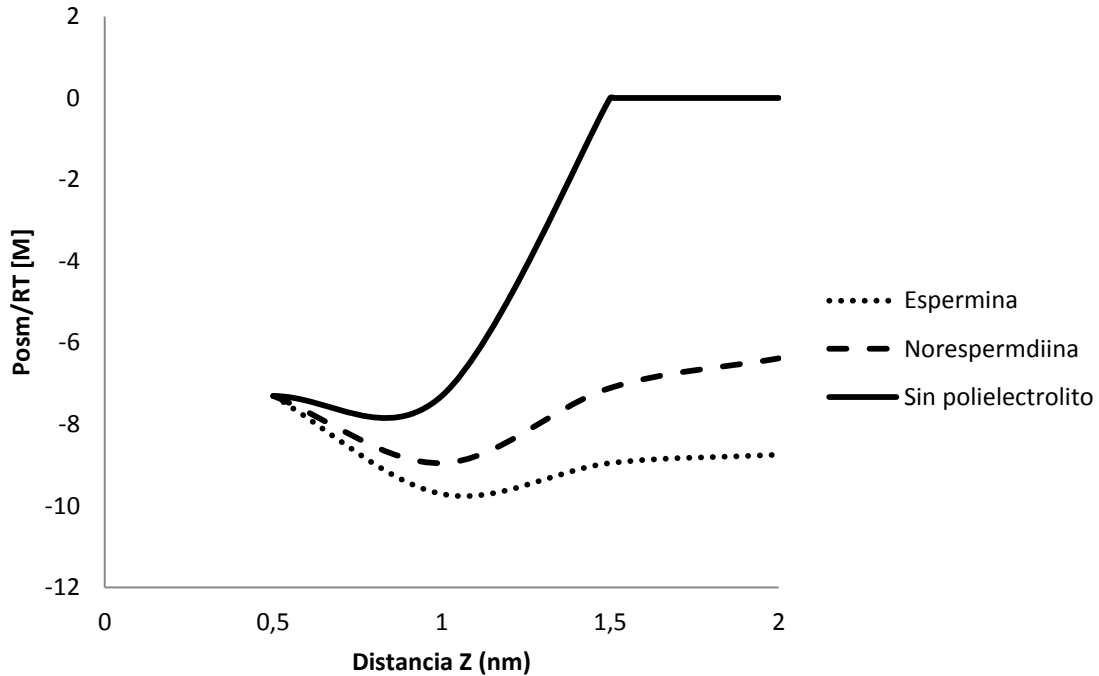


Figura 15. Presión osmótica entre las superficies de C-S-H para las cuatro diferentes separaciones y para los tres casos de estudio: sin polielectrolitos (línea continua), con norespermidina (línea discontinua) y con espermina (línea punteada).

Se encuentra entonces que los resultados obtenidos con la espermina son mejores que con la norespermidina (mayor fuerza neta de cohesión y con un efecto de mayor alcance), debido a que la primera tiene una carga más en su estructura y la longitud de la cadena también es mayor, lo cual permite que la espermina pueda generar fuerzas atractivas a una mayor distancia entre las cargas negativas de las láminas de C-S-H; estos resultados están acordes con los estudios realizados anteriormente [5,7,8,12], que explican la cohesión de la pasta de cemento por las fuertes interacciones Coulombicas entre las superficies cargadas de las partículas de C-S-H y los iones confinados entre estas superficies. Mostrando que los dos factores principales que controlan la cohesión son la densidad de carga superficial de las láminas de C-S-H y la valencia de los iones cargados positivamente de la solución intersticial [10-12].

Aunque los resultados presentan una desviación (presiones menores) con respecto a los resultados obtenidos en estudios reportados para el cálculo de la presión osmótica [12], estos muestran unas tendencias adecuadas del fenómeno físico de la cohesión de la pasta de cemento, esta diferencia puede ser causada por la no implementación en el modelo de los movimientos de translación y de rotación de los polielectrólitos.

Al analizar los resultados obtenidos en el cálculo de la presión osmótica sin la adición y con la adición de polielectrólitos catiónicos (Norespermidina y

espermina), muestran que la fuerza de atracción entre las láminas de C-S-H se puede modificar con la adición de aminos cuaternarios, mostrando una nueva ruta para la modificación de la fuerza de atracción y la distancia de separación entre las láminas de C-S-H, las cuales son responsables de la cohesión de la pasta de cemento endurecido y de las propiedades macroscópicas del material más utilizado para la construcción de infraestructuras civiles del planeta.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los resultados obtenidos en las simulaciones muestran que el modelo primitivo desarrollado permite describir adecuadamente las interacciones electrostáticas entre las láminas de C-S-H y la solución electrolítica, corroborando que las interacciones electrostáticas son las responsables de la cohesión del cemento endurecido y son fundamentales para ampliar el entendimiento de los fenómenos que se producen a escala nanométrica en el cemento y de esta forma poder modificar y mejorar las propiedades mecánicas macroscópicas de este material.

Sin la presencia de polielectrolitos catiónicos en la pasta de cemento, la cohesión se pierde a separaciones mayores a 1 nm.

Las fuertes atracciones que se presentan entre los iones positivos y las láminas de C-S-H dan las propiedades macroscópicas al cemento endurecido, muy resistente a los esfuerzos de compresión pero muy débil a los esfuerzos de tracción.

Adicionar polielectrolitos como son las aminas cuaternarias con cargas positivas mayores a las del calcio genera que los iones hidróxidos se distribuyan alrededor de sus cargas positivas, y estos a su vez, mediante atracción electrostática, facilitan la distribución de los iones de calcio y de sodio en todo el espacio de separación entre las placas de C-S-H, lo que permite que las fuerzas de cohesión existan a mayores distancias de separación entre las superficies.

Los resultados obtenidos muestran que la espermina produce una mayor fuerza neta de cohesión, y un efecto de mayor alcance que la noespermidina.

El no emplear las sumas de Ewald para el cálculo de las interacciones de largo alcance no afecta el cálculo de la energía en nuestro sistema, ya que las interacciones generadas entre los iones y la alta densidad de carga superficial de las láminas de C-S-H es muy fuerte y a una corta distancia, sin embargo, su uso podría ayudar a disminuir la desviación con respecto a los resultados obtenidos en estudios anteriores reportados para el cálculo de la presión osmótica.

Con los resultados obtenidos se esperaría que simulaciones del sistema con mayor densidad de carga superficial y polielectrolitos con un mayor número de cargas positivas se obtendrían mayores rangos de separaciones entre las láminas de C-S-H, por lo tanto se sugiere que en próximos trabajos se realicen

simulaciones a diferentes pH y que se tengan en cuenta los movimientos de translación y de rotación de los polielectrólitos, para tener una representación más real del sistema de esta forma se tendría una mejor base teórica para corroborar la tendencia mostrada hasta ahora.

ANEXO: RESULTADOS DEL CÁLCULO DE LA ENERGÍA Y LOS PERFILES DE DENSIDADES

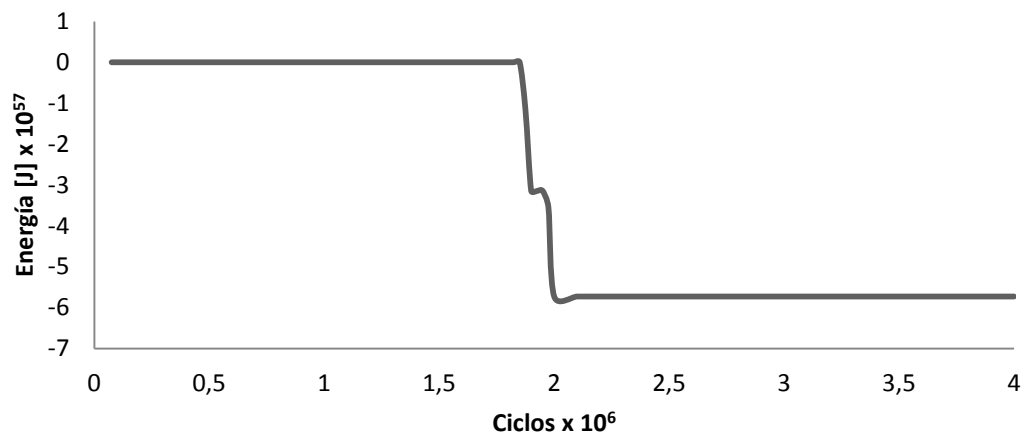


Figura 16. Energía del sistema sin polielectrolitos para separación de 1 nm entre las placas de C-S-H.

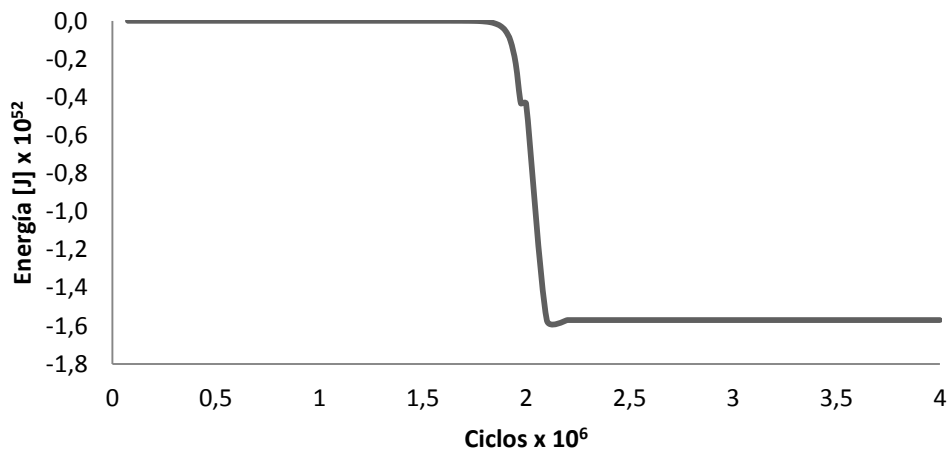


Figura 17. Energía del sistema sin polielectrolitos para separación de 1.5 nm entre las placas de C-S-H.

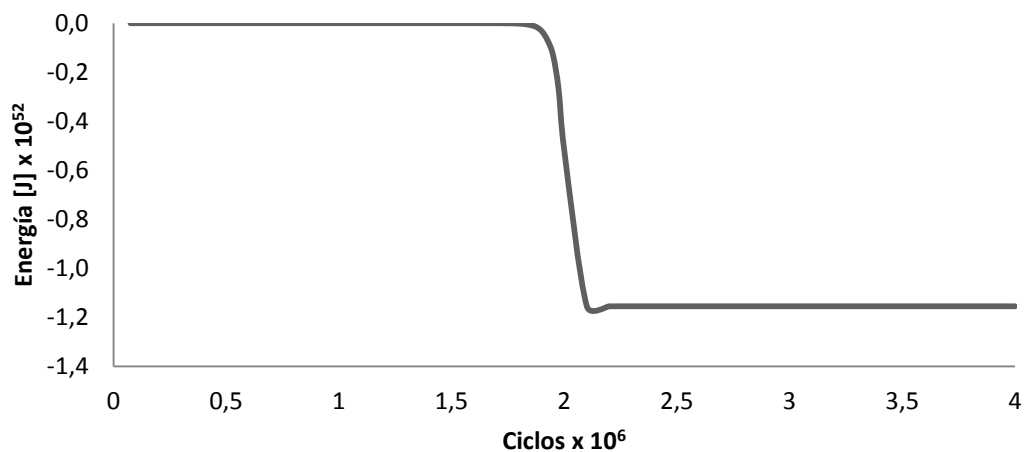


Figura 18. Energía del sistema sin polielectrolitos para separación de 2 nm entre las placas de C-S-H.

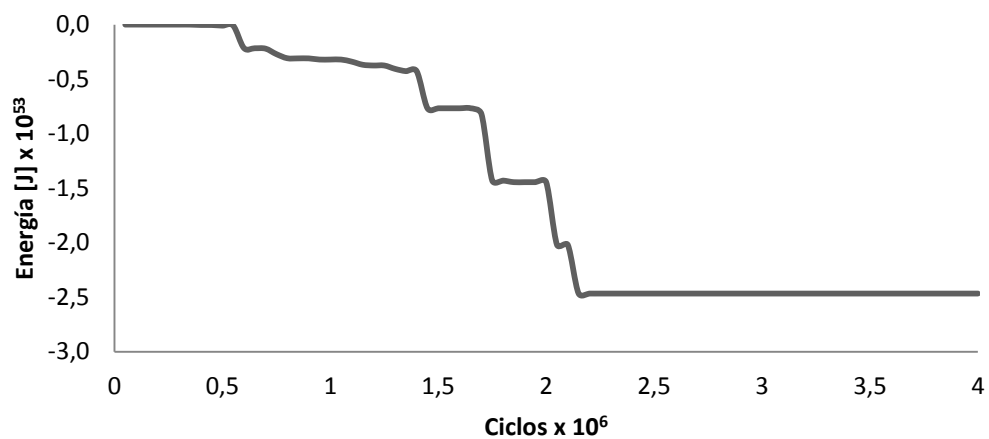


Figura 19. Energía del sistema en presencia de norespermidina para separación de 1 nm entre las placas de C-S-H.

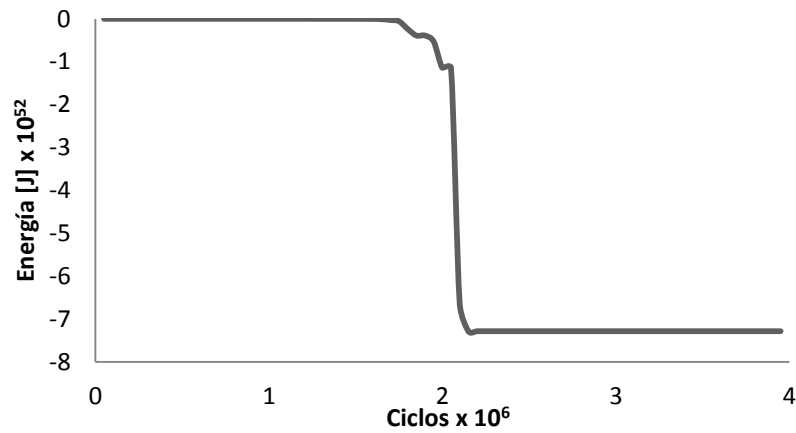


Figura 20. Energía del sistema en presencia de norespermidina para separación de 1.5 nm entre las placas de C-S-H.

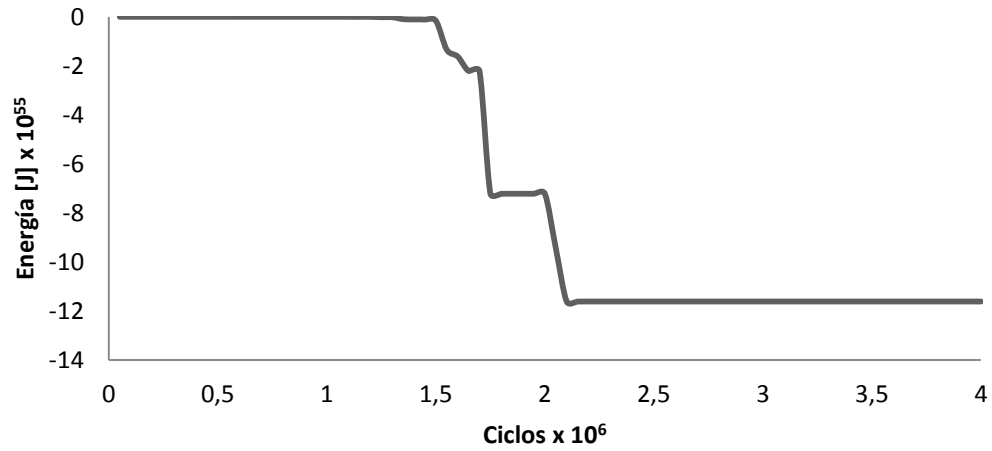


Figura 21. Energía del sistema en presencia de norespermidina para separación de 2 nm entre las placas de C-S-H.

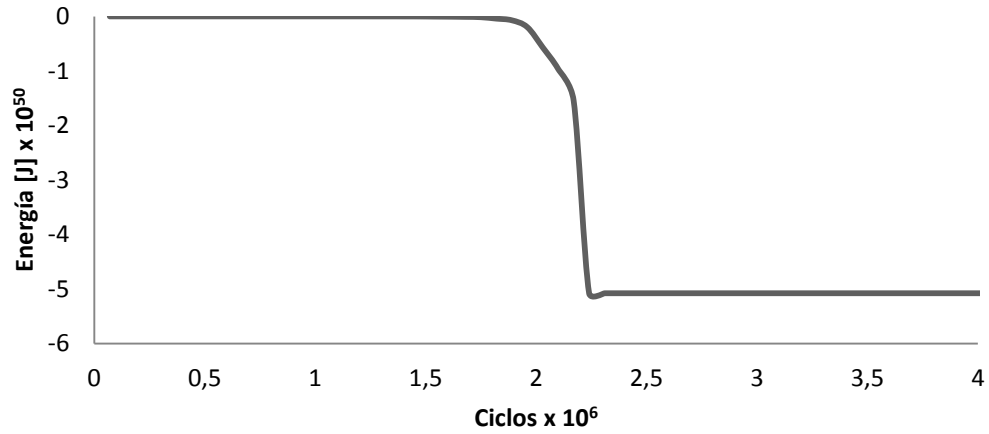


Figura 22. Energía del sistema en presencia de espermina para separación de 1 nm entre las placas de C-S-H.

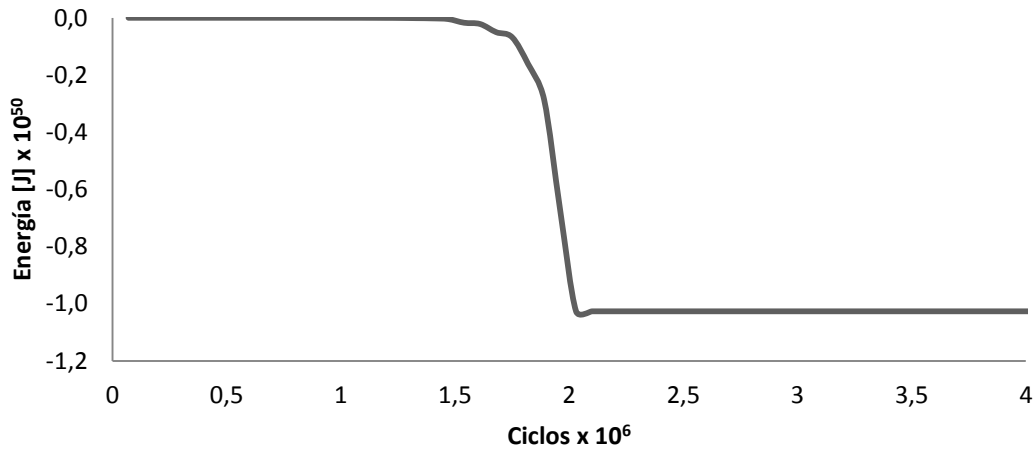


Figura 23. Energía del sistema en presencia de espermina para separación de 1.5 nm entre las placas de C-S-H.

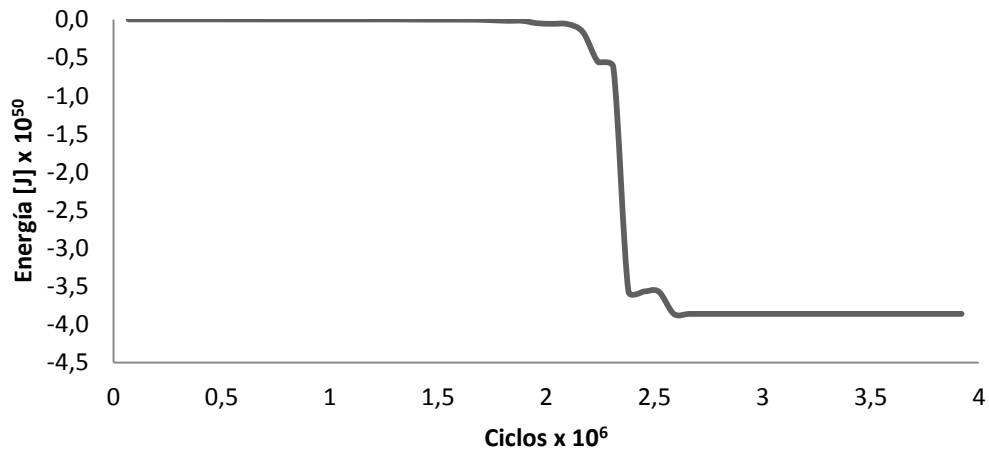


Figura 24. Energía del sistema en presencia de espermina para separación de 2 nm entre las placas de C-S-H.

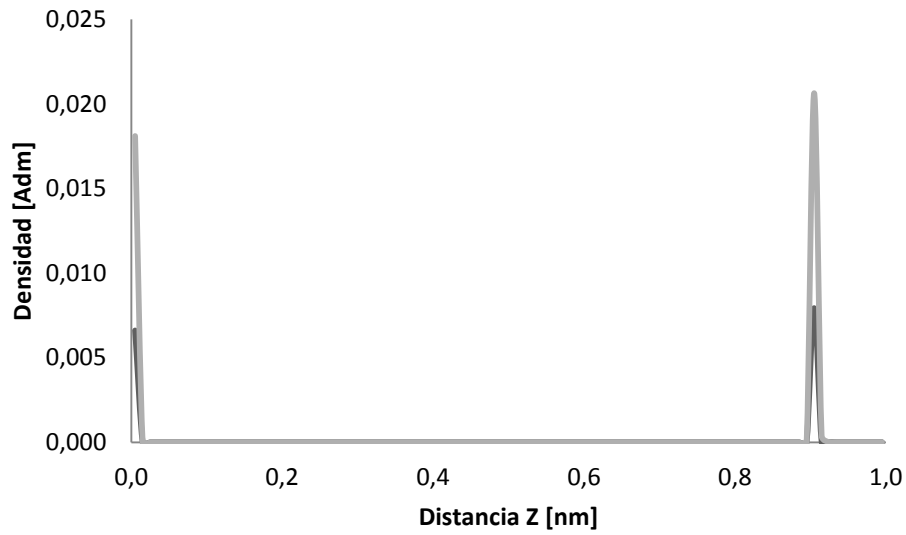


Figura 25. Perfil de densidad para los iones de Ca^{2+} (línea negra) y Na^{+} (línea gris) sin polielectrolitos a una separación entre láminas de C-S-H de 1 nm.

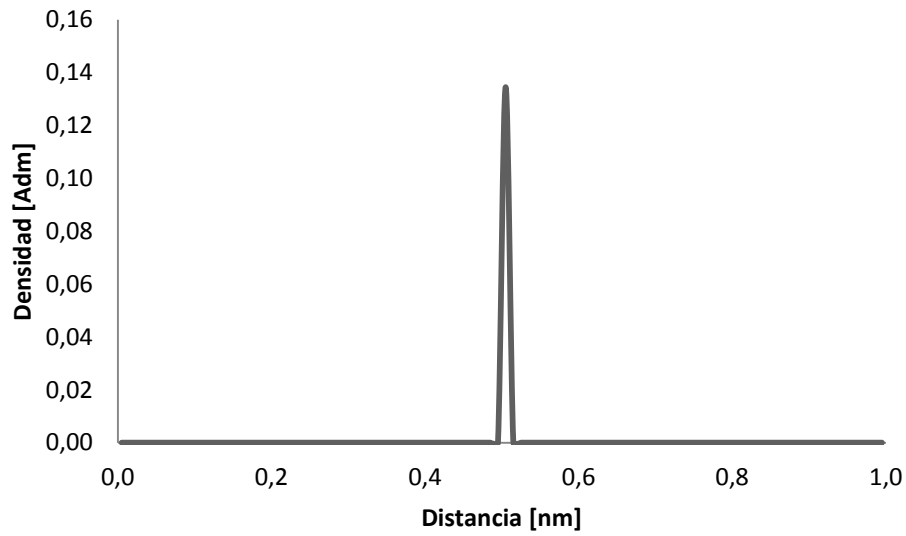


Figura 26. Perfil de densidad para el ión OH^{-} sin polielectrolitos a una separación entre láminas de C-S-H de 1 nm.

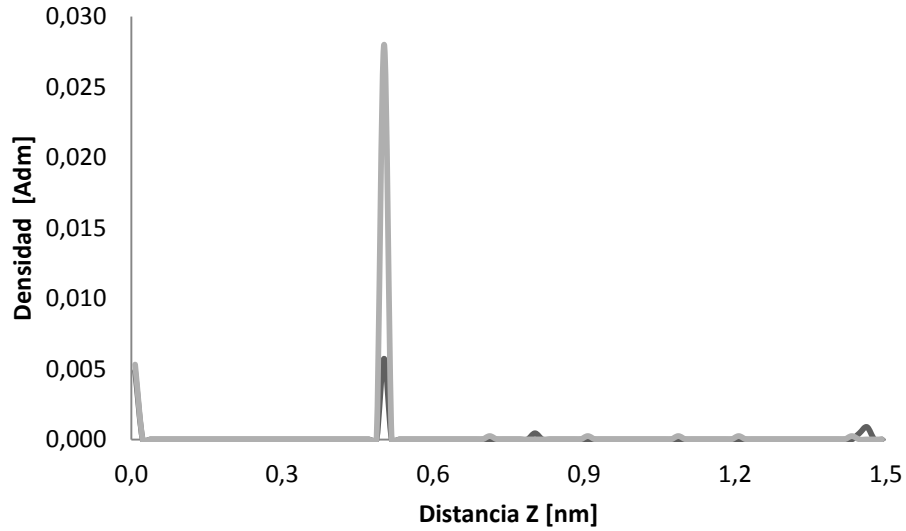


Figura 27. Perfil de densidad para los iones de Ca^{2+} (línea negra) y Na^{+} (línea gris) sin polielectrolitos a una separación entre láminas de C-S-H de 1.5 nm.

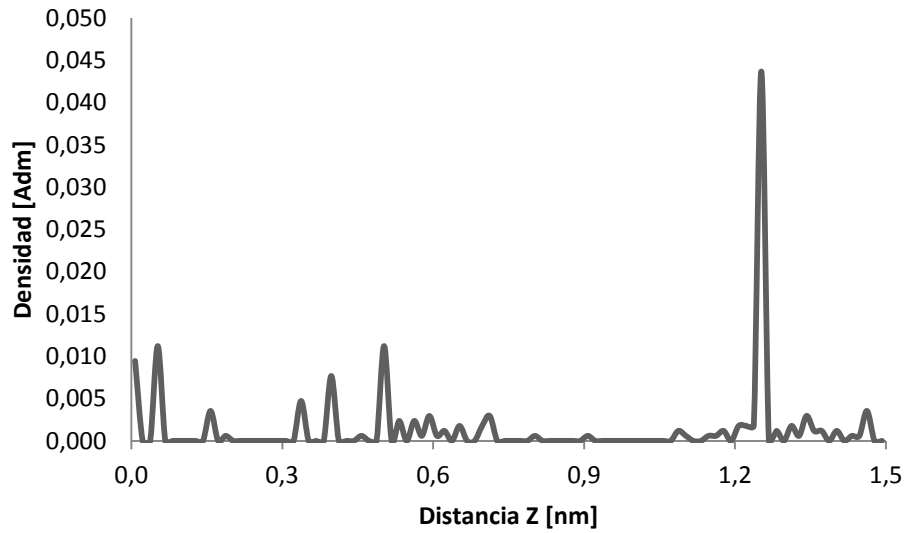


Figura 28. Perfil de densidad para el ión OH^{-} sin polielectrolitos a una separación entre láminas de C-S-H de 1.5 nm.

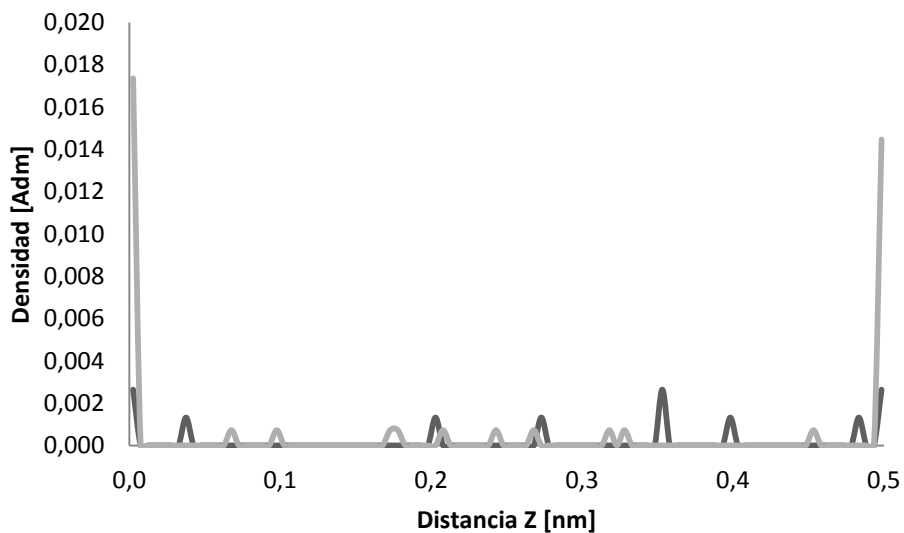


Figura 29. Perfil de densidad para los iones Ca^{2+} (línea negra) y Na^+ (línea gris) con norespermidina a una separación entre láminas de C-S-H de 0.5 nm.

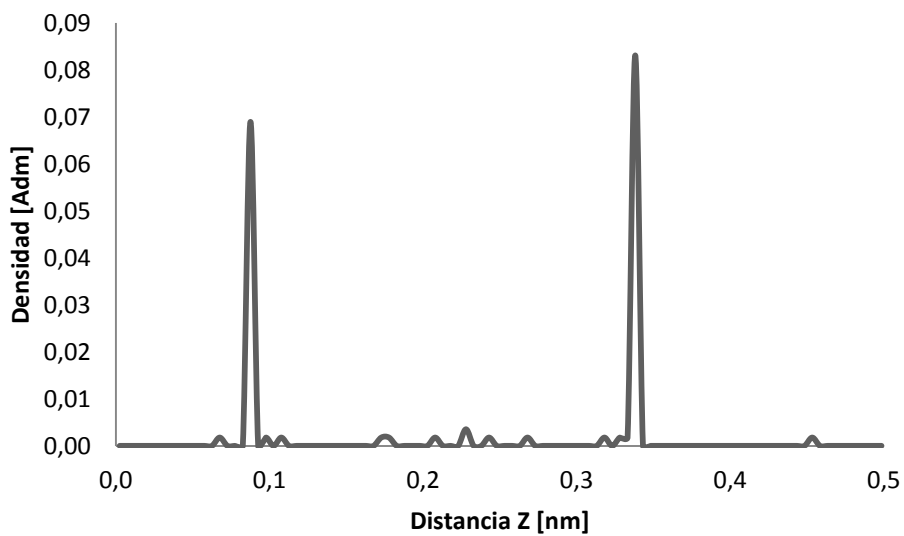


Figura 30. Perfil de densidad para el ión OH^- con norespermidina a una separación entre láminas de C-S-H de 0.5 nm.

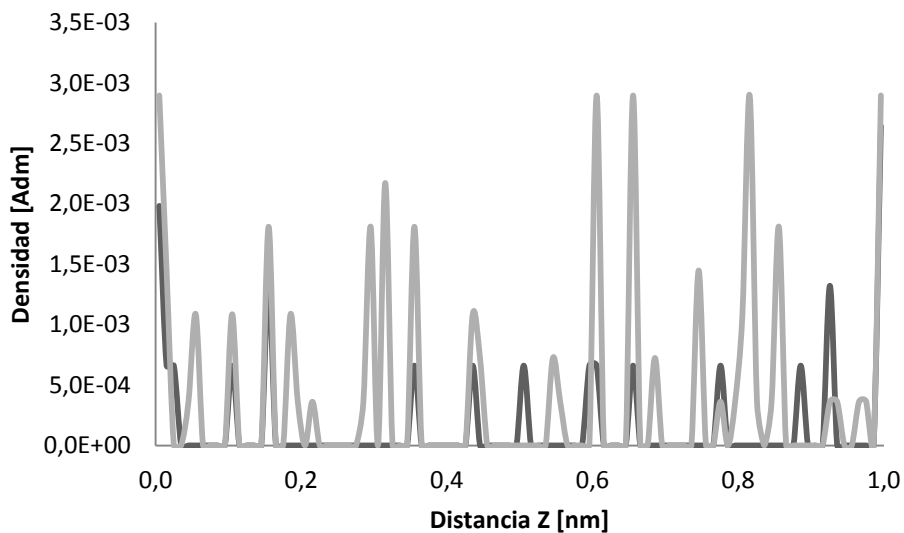


Figura 31. Perfil de densidad para los iones Ca^{2+} (línea negra) y Na^+ (línea gris) con norespermidina a una separación entre láminas de C-S-H de 1 nm.

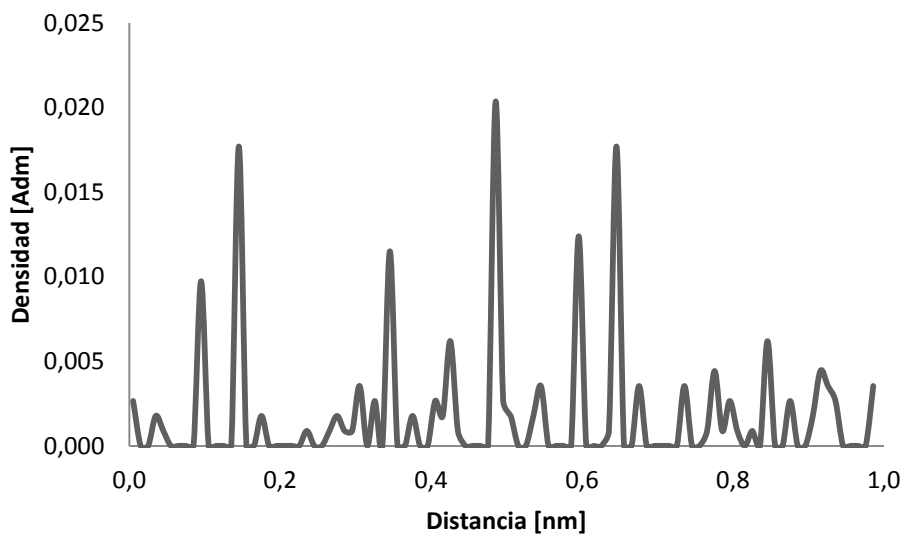


Figura 32. Perfil de densidad para el ión OH^- con norespermidina a una separación entre láminas de C-S-H de 0.5 nm.

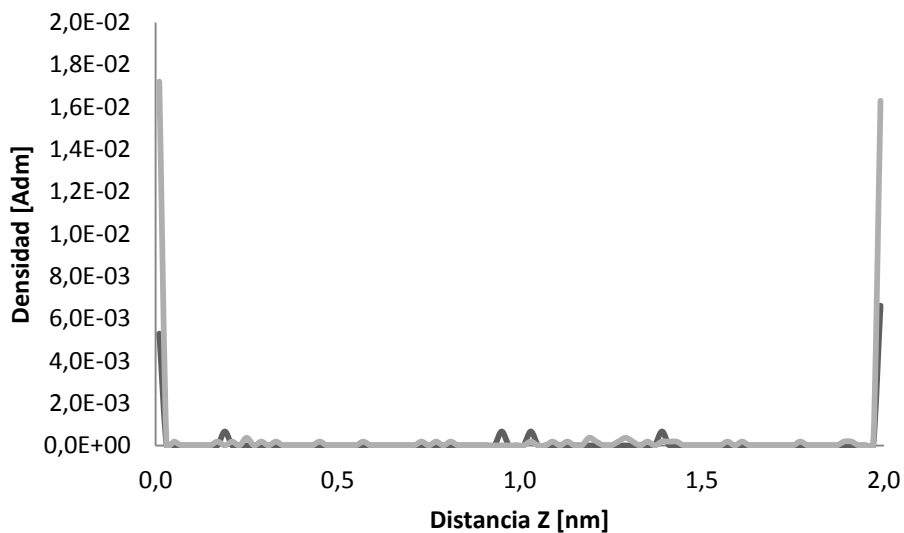


Figura 33. Perfil de densidad para los iones Ca^{2+} (línea negra) y Na^{+} (línea gris) con norespermidina a una separación entre láminas de C-S-H de 2 nm.

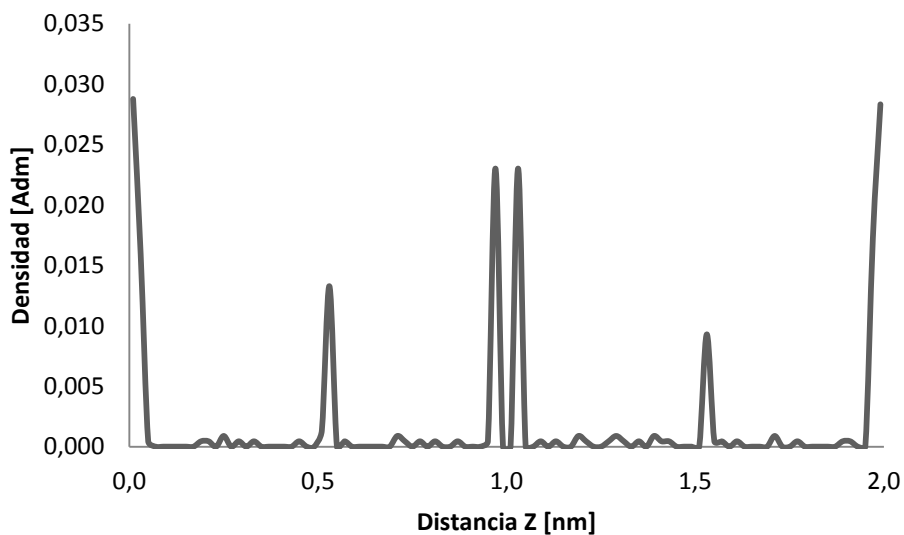


Figura 34. Perfil de densidad para el ión OH^{-} con norespermidina a una separación entre láminas de C-S-H de 2 nm.

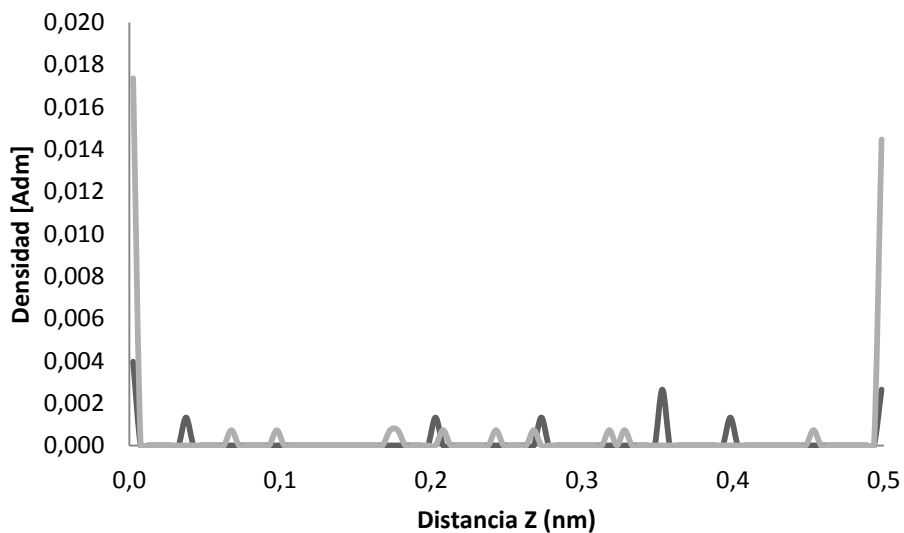


Figura 35. Perfil de densidad para los iones Ca^{2+} (línea negra) y Na^+ (línea gris) con espermina a una separación entre láminas de C-S-H de 0.5 nm.

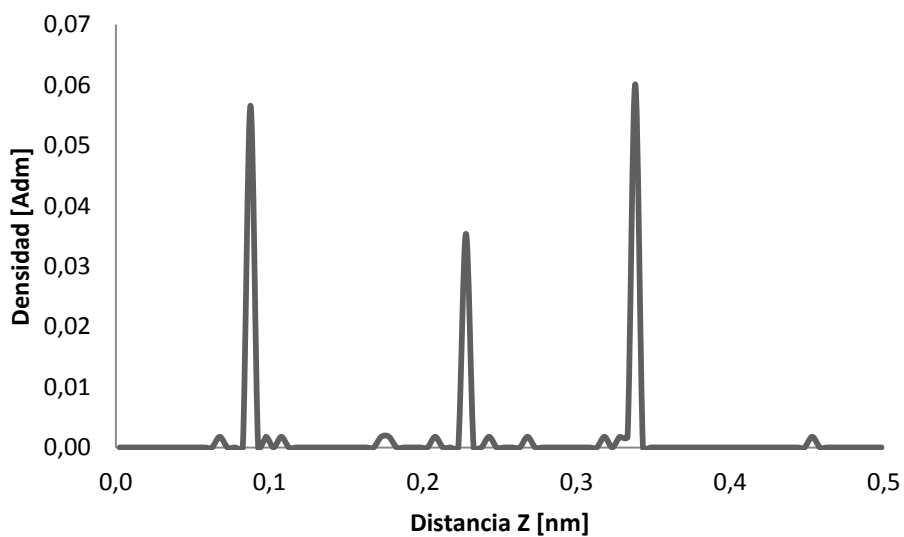


Figura 36. Perfil de densidad para el ión OH^- con espermina a una separación entre láminas de C-S-H de 0.5 nm.

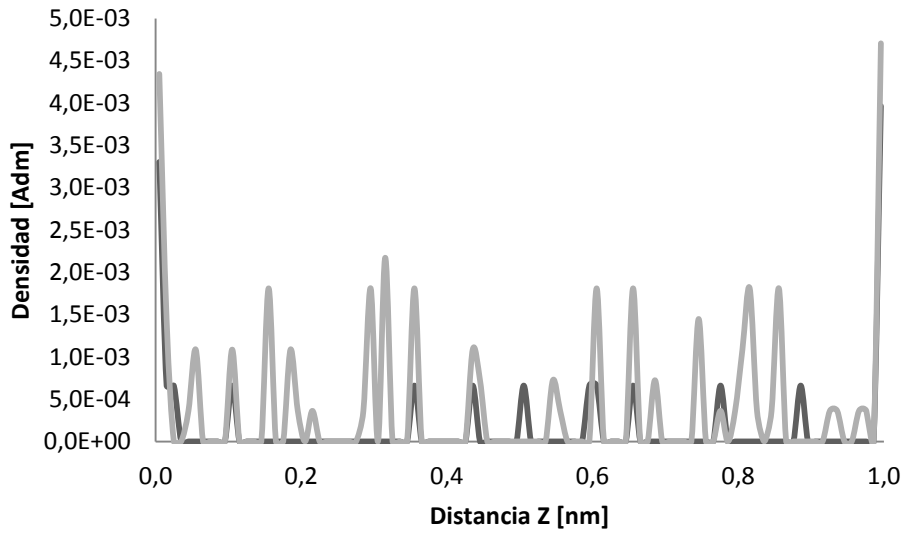


Figura 37. Perfil de densidad para los iones Ca^{2+} (línea negra) y Na^+ (línea gris) con espermina a una separación entre láminas de C-S-H de 1 nm.

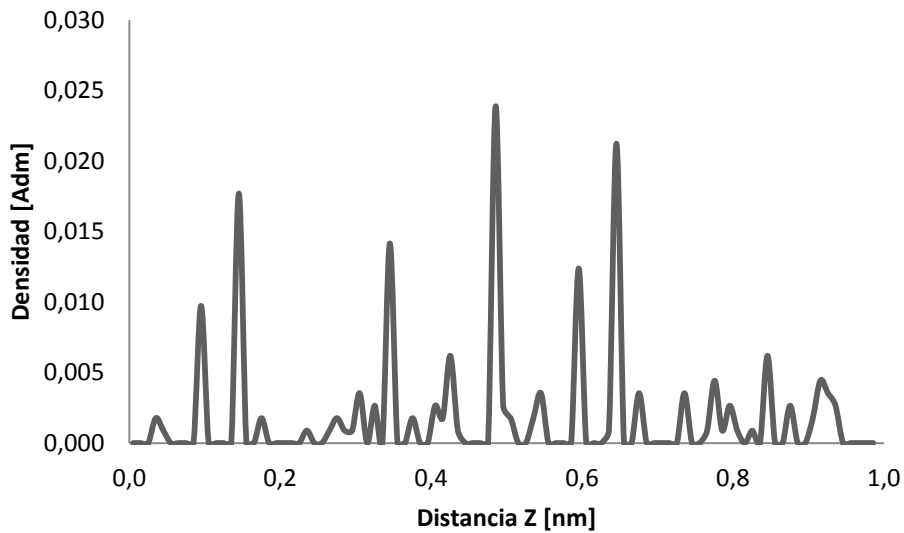


Figura 38. Perfil de densidad para el ión OH^- con espermina a una separación entre láminas de C-S-H de 1 nm.

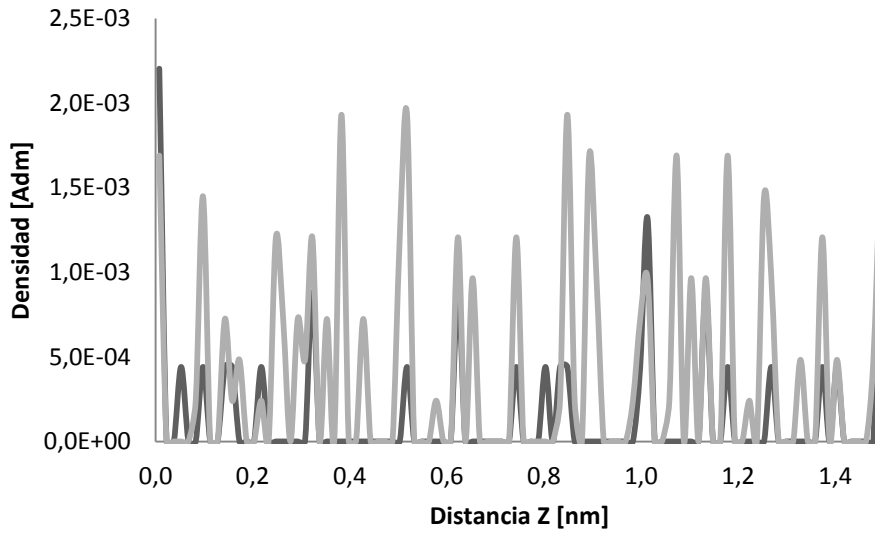


Figura 39. Perfil de densidad para los iones Ca^{2+} (línea negra) y Na^+ (línea gris) con espermina a una separación entre láminas de C-S-H de 1.5 nm.

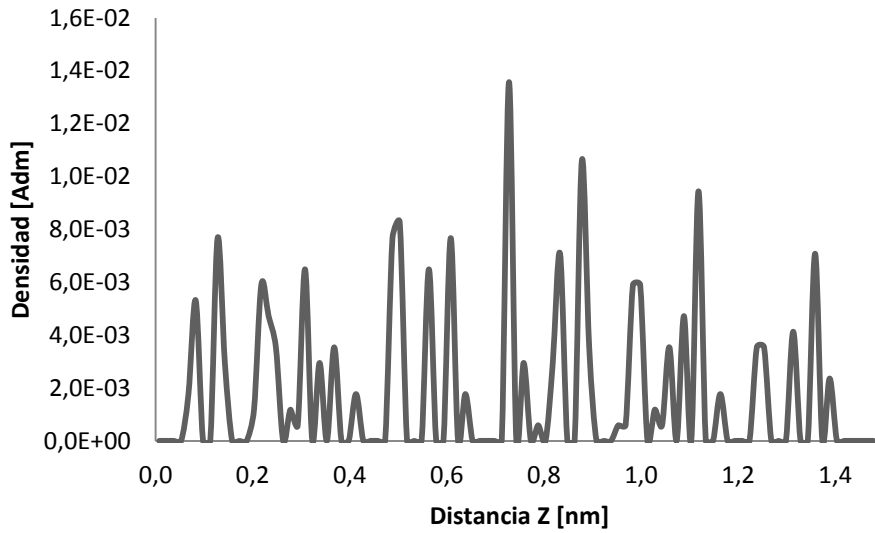


Figura 40. Perfil de densidad para el ión OH^- con espermina a una separación entre láminas de C-S-H de 1.5 nm.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Sanchez, F. Sobolev, K. 2010. Nanotechnology in concrete – A review. *Construction and Building Materials* 24, 2060–2071.
- [2] Fernández, A and Palomo, A. 2009. Properties and uses of alkali cements. *Ingeniería de Construcción* Vol. 24 No3, Pp. 213-232.
- [3] Stark, J. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. *Cement and Concrete Research*. Vol. 41, pp 666 – 678.
- [4] Neville, A. M and Brooks, J. J. 2010. *Concrete technology*. Prentice Hall.
- [5] Kjellander, R.; Marcelja, S. and Quirk, J. 1988. Attractive Double-Layer Interactions between Calcium Clay Particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 126, No. 1, pp. 194-211.
- [6] Manzano, H. Dolado, J.S. Ayuela, A. 2009. Elastic properties of the main species present in Portland cement pastes. *Acta Materialia* 57, 1666–1674.
- [7] Jonsson, B.; Wennerstrom, H.; Nonat, A. and Cabane, B. 2004. Onset of Cohesion in Cement Paste. *Langmuir*, Vol. 20, pp. 6702-6709.
- [8] Labbez, C. Nonat, A. Pochard, I. Jönsson, B. 2007. Experimental and theoretical evidence of overcharging of calcium silicate hydrate. *Journal of Colloid and Interface Science* 309, 303–307.
- [9] Pellenq, R.; Caillol, J. and Delville, A. 1997. Electrostatic Attraction between Two Charged Surfaces: A (N,V,T) Monte Carlo Simulation. *The Journal of Physical Chemistry*. Vol. 101, pp. 8584-8594.
- [10] Pellenq, R. Lequeux, N. Damme, H. 2008. Engineering the bonding scheme in C–S–H: The iono-covalent framework. *Cement and Concrete Research* 38, 159–174.
- [11] Bo Jönsson, A. Nonat, C. Labbez, B. Cabane, and H. Wennerstrom. 2005. Controlling the Cohesion of Cement Paste. *Langmuir*, 21, 9211-9221.

- [12] Pochard, I. Labbez, C. Nonat, A. Vija, H. Jönsson, B. 2010. The effect of polycations on early cement paste. *Cement and Concrete Research* 40, 1488–1494.
- [13] Lesko, S. Lesniewska, E. Nonat, A. Mutin, J. Goudonnet, J. 2001. Investigation by atomic force microscopy of forces at the origin of cement cohesion. *Ultramicroscopy* 86, 11-21.
- [14] Labbez, C and Jonsson, B. 2007. New Monte Carlo Method for the Titration of Molecules and Minerals. *ComputerScience*, Volume 4699, 66-72.
- [15] Labbez, C. Jonsson, B. Skarba, M and Borkovec, M. 2009. Ion-Ion Correlation and Charge Reversal at Titrating Solid Interfaces. *Langmuir*, 25(13), 7209–7213.
- [16] Labbez, C. Jonsson, B. Pochard, I. Nonat, A and Cabane, B. 2006. J Surface Charge Density and Electrokinetic Potential of Highly Charged Minerals: Experiments and Monte Carlo Simulations on Calcium Silicate Hydrate. *Phys. Chem. B*, 110, 9219-9230.
- [17] Plank, H and Hirsch, I. 2007. Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. *Cement and Concrete Research* 37, 537–542.
- [18] Delville, A. Gasmi, N. Pellenq, R. Caillol, J and Damme, H. 1998. Correlations between the Stability of Charged Interfaces and Ionic Exchange Capacity: A Monte Carlo Study. *Langmuir*, 14, 5077-5082.
- [19] Delville, A. 2004. Influence of Interionic Correlations on the Free Energy of Charged Interfaces: A Direct Derivation from (N,V,T) Monte Carlo Simulations. *J. Phys. Chem*, 108, 9984-9988.
- [20] Kjellander, R.; Marcelja, S.; Pashley, R. and Quirk, J. 1988. Double-Layer Ion Correlation Forces Restrict Calcium-Clay Swelling. *The Journal of Physical Chemistry*. Vol. 92, pp. 6489-6492.
- [21] Monteiro, P. Kirchheim, A. Chae, S. Fischer, P. MacDowell, A. Schaible, E. Wenkd, H. 2009. Characterizing the nano and micro structure of concrete to improve its durability. *Cement & Concrete Composites* 31, 577–584.
- [22] Plassard, C. Lesniewska, E. Pochard, I and Nonat, A. 2005. Nanoscale Experimental Investigation of Particle Interactions at the Origin of the Cohesion of Cement. *Langmuir*, 21, 7263-7270.
- [23] Fernández, A and Palomo, A. 2009. Properties and uses of alkali cements. *Ingeniería de Construcción* Vol. 24 No3, Pp. 213-232.

- [24] TOBÓN, J. Restrepo. O and Payá. J. 2007. PORTLAND CEMENT BLENDED WITH NANOPARTICLES. *Dyna*, Año 74. Nro 152. pp 277-291.
- [25] Shah, S. Konsta-Gdoutos, M. Metaxa, S and Mondal, P. 2009. Nanoscale Modification of Cementitious Materials. *Chemistry and Materials Science*. Part 2, 125-130.
- [26] Turesson, M. Torbjorn and Forsman, J. 2007. Interactions between Charged Surfaces Immersed in a Polyelectrolyte Solution. *Langmuir*, 23, 9555-9558.
- [27] Turesson, M. Woodward, C. Åkesson, T and Forsman, J. 2008. Simulating Equilibrium Surface Forces in Polymer Solutions Using a Canonical Grid Method. *J. Phys. Chem.* 112, 9802–9809.
- [28] Turesson, M. Åkesson, T and Forsman, J. 2009. Block polyelectrolytes and colloidal stability. *Journal of Colloid and Interface Science* 329, 67–72.
- [29] Borkovec, M and Papastavrou, G. 2008. Interactions between solid surfaces with adsorbed polyelectrolytes of opposite charge. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 13, 429–437.
- [30] Olmos, L. E. y Muñoz, J.D. 2008. Simulación de Respuestas Estáticas de la Pasta de Cemento por Medio de Dinámica Molecular. *Revista Colombiana de Física*, Vol. 40, No.2.
- [31] Praunitz, J.M. 1996. Molecular thermodynamics: opportunities and responsibilities. *Fluid Phase Equilibria*.
- [32] Hill, T. 1960. *Introduction to Statistical Thermodynamics*. Addison Wesley, New York.
- [33] McQuarrie, D. A. 1976. *Statistical Mechanics*. Harper Collins. New York.
- [34] Frenkel, D., Smith, B. 2002. *Understanding molecular simulation*. Academic Press, San Diego, California.
- [35] Wennerstrom, H. Jonsson, B. Linse. P. 1982. *J. Chem. Phys.*, 76, 4665.