

# Materiales base cemento adicionados con compuestos carbonosos\*

*Cement-based materials added with carbonaceous compounds\*\**

Isabel Miñano Belmonte<sup>a</sup>, Francisco J. Benito Saorin<sup>a</sup>, Carlos J. Parra Costa<sup>a</sup>, Carlos Rodríguez López<sup>b</sup>, Gloria Motos Cascales<sup>b</sup>, Pilar Hidalgo Torrano<sup>c</sup>, Beatriz Miguel Hernández<sup>d</sup>, Javier Domínguez Alcoba<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>Department of Architecture and Building Technologies, Technical/Polytechnic University of Cartagena, Paseo Alfonso XIII, 30203 Cartagena, Spain.

<sup>b</sup>Department of Construction Materials, Centro Tecnológico de la Construcción, Polg. Oeste, 3082011 Alcantarilla, Spain.

<sup>c</sup>Department of Innovation and Environment, Cementos La Cruz, S.L., Paraje Tres Santos s/n, 30640 Abanilla, Spain.

<sup>d</sup>Department of Chemical and Environmental Engineering, Polytechnic University of Cartagena, Paseo Alfonso XIII, 30203 Cartagena, Spain.

## RESUMEN

En esta investigación se han estudiado los efectos de adicionar diferentes micro/nano compuestos carbonosos –óxido de grafeno y grafeno prístino few-layer - en las propiedades en estado fresco y endurecido de los materiales base cemento. La adición de los compuestos carbonosos reduce la trabajabilidad de los compuestos de cemento debido a la alta energía superficial específica de las hojas de grafeno, en el caso del óxido de grafeno y grafeno prístino few. Además, se observa que con el empleo de grafeno se aumenta la resistencia mecánica y la durabilidad de los materiales base cemento, permitiendo reducir la cantidad de cemento empleado para similares prestaciones.

## ABSTRACT

In this investigation, the effects of adding different micro / nano carbonaceous compounds - natural graphite, recycled graphite, graphene oxide and few-layer pristine graphene - have been studied in the fresh and hardened properties of cement-based materials. The addition of carbonaceous compounds reduces the workability of cement compounds due to the high specific surface energy of graphene sheets, in the case of few graphene oxide and pristine graphene. In addition, it is observed that the use of graphene increases the mechanical strength and durability of cement-based materials, allowing the amount of cement used to be reduced for similar benefits to be reduced.

**PALABRAS CLAVE:** materiales base cemento, grafeno, oxido de grafeno, grafito.

**KEYWORDS:** cement based materials, graphene, graphene oxide, graphite.

## 1. Introducción

Mediante la aplicación y combinación de nuevos materiales de origen carbonoso, esta investigación pretende estudiar la formulación

de nuevos productos de materiales base cemento tecnológicamente avanzado con grafeno, fabricado en la propia Universidad

Politécnica de Cartagena, que lo doten de mejoras prestacionales debido al avance de este material. Para obtenerlos se debe introducir en su dosificación compuestos que pueden generar una microestructura densa e impermeable, dificultando la penetración de agentes exteriores. Para ello, el uso de partículas de grafeno permite actuar de forma física en la capilaridad de los hormigones de grafenones, haciendo más tortuosa su red, a la vez que se reduce el tamaño de los poros (nanotecnología). Además, las partículas mencionadas interactuarán en la hidratación del cemento, bien por contar con propiedades puzolánicas o por que actúan como puntos de nucleación, lo que acelera las reacciones producidas en el hormigón, provocando incrementos sustanciales de resistencias a compresión la edad de 90 días, como se verá en esta investigación.

## 2. Materiales y métodos

### *2.1 Estudio de métodos de dispersión y características de los materiales*

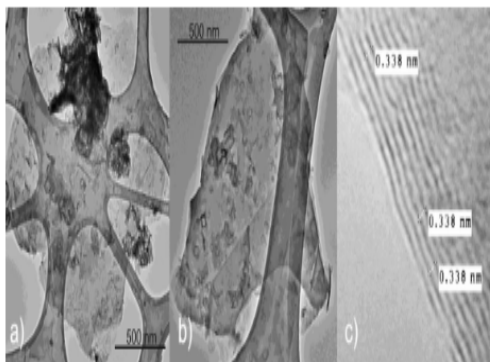
En esta fase se estudió diferentes métodos para dispersar los nanomateriales en el cemento, para aplicación en estado sólido y líquido.

Se trabajaron diversos métodos que permitieron dispersar los nanomateriales, asegurando que no se produzca segregación con el tiempo. La dispersión minuciosa de las láminas de grafeno en el agua es el primer paso clave para lograr dispersiones uniformes de grafeno en los compuestos cementosos. Se han investigado diferentes tratamientos de superficie para mejorar la propiedad hidrofílica del grafeno. Los métodos de procesamiento actuales incluyen el tratamiento con ácido [1], la oxidación mediante calentamiento [2], el tratamiento con ozono [3] y el tratamiento de silano [4]. Debido al atributo innato de la hidrofobicidad del grafeno, se ha sugerido que el tratamiento de oxidación es un método eficaz

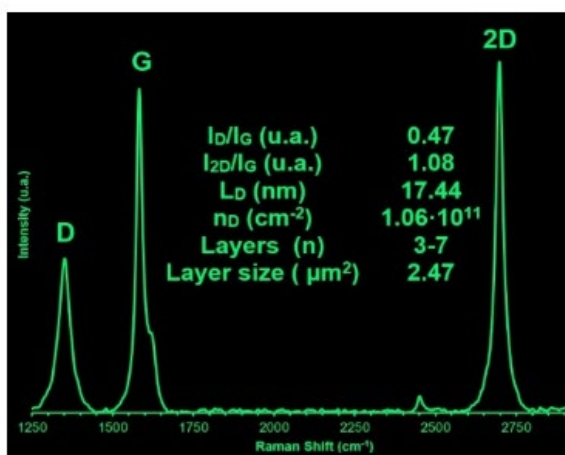
para lograr una dispersión acuosa consistente y duradera [5], y estos grupos funcionales que contienen oxígeno unidos a la lámina de grafeno mejoran su dispersión en agua y en la matriz de cemento. En la investigación se ha empleado el uso de óxido de grafeno, de diferentes suministradores (TIMESNANO, GRAPHENEA Y GRUPO QUYMITEC de la Universidad Politécnica de Cartagena) diluido en un medio acuoso.

El grafeno prístino few-layer, fue sintetizado en el laboratorio de QUYMITEC, en la Universidad Politécnica de Cartagena y caracterizado por espectroscopía de Raman ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , 532 nm) y microscopía HR-TEM.

Las figuras 1 y 2 muestran la caracterización del grafeno prístino few-layer, mediante microscopía HR-TEM y espectroscopía de Raman respectivamente. Las imágenes obtenidas mediante microscopía HR-TEM (Figura 1) permitieron observar el bajo número de láminas de las plaquetas de grafeno, determinar el área media de las mismas y verificar la distancia entre los planos cristalinos de las muestras. El elevado valor del área media de las láminas ( $2,47 \pm 0,4 \mu\text{m}^2$ ) y la reducida desviación estándar, demuestran la monodispersión y la alta relación de aspecto (espesor/área) del grafeno obtenido ( $5,5 \cdot 10^{-4}$ ), parámetro indicativo de su morfología bidimensional. La distancia entre planos cristalinos (0,338 nm) es prácticamente igual que la teórica (0,335 nm) descrita en la bibliografía. El elevado valor del área media de las láminas ( $2,47 \mu\text{m}^2$ ), en comparación con el descrito por otros autores, demuestra la alta calidad del grafeno obtenido, y la distancia entre planos cristalinos (0,338 nm).



El análisis de los tres picos fundamentales del espectro de Raman del grafeno (D, G y 2D) permitió calcular los parámetros de caracterización fundamentales:  $I_D/I_G$ ,  $I_{2D}/I_G$ , a partir de los cuales se obtuvo la distancia entre defectos (LD), la densidad de defectos ( $n_D$ ), y el número de láminas de la muestra ( $n$ ) (Figura 2) según se describe en la bibliografía. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el grafeno sintetizado por nuestro grupo de trabajo para estos experimentos es grafeno prístino few layer (3-7 láminas), de una elevada calidad



Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el grafeno utilizado en esta investigación es “grafeno prístino few-layer” (3-7 láminas), con un bajo porcentaje de defectos [6].



A continuación se recoge una tabla con la composición del mismo:

**Tabla 1. Composición química del grafeno prístino few-layer.**

COMPOSICIÓN	
Carbón	99,29%
cloruros	0,52%
silicio	0,14%
Aluminio	0,05%

Para contrastar el producto obtenido en la Universidad Politécnica de Cartagena, con otros del mercado se comparó con el de la marca GRAPHENEA, que ya se vende en suspensión y el óxido de grafeno suministrado por la empresa TIMESNANO (China).

Las especificaciones técnicas de estos materiales vienen recogidas en las siguientes tablas:

**Tabla 2. Composición química del óxido de grafeno GRAPHENEA y TIMESNANO**

COMPOSICIÓN		
	GRAPHENEA	TIMESNANO
Carbón	49-56%	68,44%
Hidrogeno	0-1%	-
Nitrógeno	0-1%	-
Sulfuro	0-2%	0,63%
Oxígeno	41-50%	30,92%

Dado que las láminas oxido de grafenonson hidrófilas y altamente dispersantes en agua, fueron previamente dispersados en agua desionizada mediante un baño ultrasónico durante cuatro horas, previas a la adición de cemento y arena. El procedimiento seguido es el que se muestra en la siguiente tabla.

**Tabla 3. Procedimiento seguido para dispersar grafeno.**

PROCESO DE MEZCLADO
Se deja 4 horas con equipo de ultrasonidos
3 horas con mezclador mecánico (agitador magnético)
10 minutos mezclado con cemento sólo
8 minutos mezclado con la arena

## 2.2. Programa experimental

Para analizar el comportamiento de los materiales base cemento con materiales carbonosos, dado que hay un amplio abanico de posibilidades, se han efectuado las siguientes dosificaciones, con Cemento Portland tipo I 52,5R y arena normalizada silícea.

**Tabla 3. Mezclas estudiadas**

	REFERENCIA
	g
cemento	450
agua	225
arena normalizada	1350
	GRAFENO GRAPHENEA
	g
cemento	450
agua	225
arena normalizada	1350
OXIDO DE GRAFENO	0,0625 (0,0138%)

	GRAFENO TIMESNANO (chino)
	gr
cemento	450
agua	225
arena normalizada	1350
OXIDO DE GRAFENO	4,5 (1%)
	GRAFENO UPCT
	g
cemento	450
agua	225
arena normalizada	1350
GRAFENO	0,0625 (0,0138%)
	GRAFENO UPCT
	g
cemento	450
agua	225
arena normalizada	1350
GRAFENO	0,125 (0,027%)

La prueba para determinar la resistencia a compresión se realizó según establece la Norma UNE-EN196-1, a la edad de 28 y 90 días

La profundidad de carbonatación se ha ejecutado en una cámara de carbonatación que consiste en un recipiente hermético al que se ha conectado una bala de CO<sub>2</sub> con flujo continuo. Para acelerar el proceso de carbonatación, la atmósfera generada en la cámara ha sido del 100% de CO<sub>2</sub>. La temperatura se ha mantenido entre 20 y 25°C, y HR entre el 60 y 70%. Se emplean probetas prismáticas 40x40x80mm. Después de 90 días de curado, las probetas se acondicionan a temperatura y humedad ambiente durante 28 días. De las seis caras del prisma, se protegen 4 con cinta adhesiva de aluminio para dirigir la difusión sólo en dos caras. La carbonatación se mide por contraste de solución de fenolftaleína (UNE-112011) realizando mediciones a 7 días. Previo a la pulverización de la fenolftaleína las probetas se parten en dos mitades. El resultado será el valor medio de al menos dos secciones distintas.

### 3. Resultados y discusión

Una vez completado el amasado de los diferentes morteros, se procede a estudiar la consistencia de los mismos mediante la mesa de sacudidas, a través de la norma ASTM C305-99.

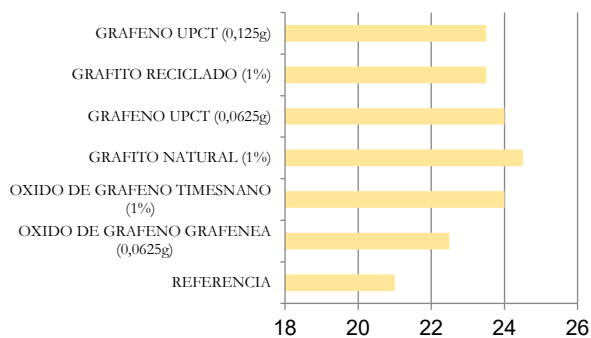


Figura 4. Consistencia medida en mm

La adición de los compuestos carbonosos reduce la trabajabilidad de los compuestos de cemento debido a la alta energía superficial específica de las hojas de grafeno, en el caso del óxido de grafeno y grafeno prístino few.

#### 3.1. Efecto de los compuestos carbonosos en la resistencia a compresión.

Se investigó la influencia de diferentes cantidades de grafeno y óxido de grafeno en las propiedades mecánicas de la pasta de cemento.

Las propiedades mecánicas a la edad de 28 y 90 días del cemento adicionado con óxido de grafeno (UPCT y TIMESNANO chino) y grafeno prístino few-layer, se presentan en los siguientes histogramas.

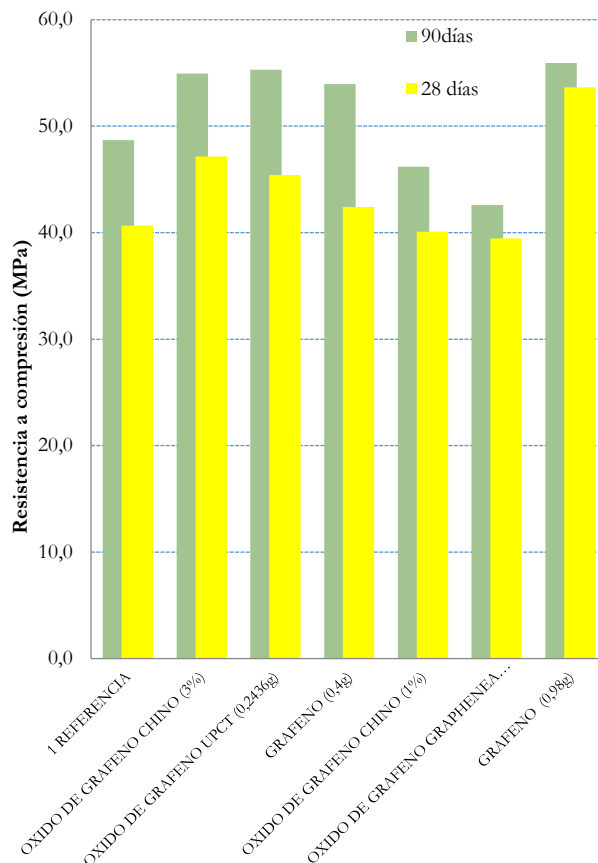


Figura 5. Resistencia a compresión a 28 y 90 días (MPa)

Los resultados de la resistencia a compresión a la edad de 28 días indican que las resistencias a compresión aumentan al aumentar la dosis de óxido de grafeno de 1% a 3%, al igual que ocurre con el incremento de adición de grafeno UPCT de 0,4 g a 0,98g, Estos presentan aumentos en torno al 30% en comparación con las muestras de control.

Observamos que con la adición de 0,98g en peso de grafeno prístino, la resistencia a compresión de pasta de cemento se mejoró, en relación con el mortero de referencia, en torno al 15% a la edad de 90 días.

En el caso, del óxido de grafeno presenta un aumento de las resistencias a compresión a la edad de 90 días de la matriz de cemento en torno a un 14% respecto a la muestra control en concentraciones de óxido de grafeno (UPCT) extremadamente bajas (<0.055% en peso), mientras que en el caso del óxido de

grafeno TIMESNANO (chino), estos incrementos son similares pero con un contenido del mismo del 3%.

La concentración de nanomaterial óptima del 3% con el óxido de grafeno TIMESNANO (chino) por encima y debajo de la cual las propiedades se deterioran debido a la formación de huecos en el compuesto, como viene reflejado en el histograma a la edad de 90 días (óxido de grafeno chino 1%)

Estas mejoras pueden deberse a que las láminas de óxido de grafeno contienen grupos ácidos carboxílico que pueden reaccionar con el gel C-S-H o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . La interacción puede formar un fuerte enlace covalente en la interfaz entre el óxido de grafeno y la matriz, y por lo tanto aumenta la eficiencia de transferencia de carga de la matriz de cemento a las chapas de óxido de grafeno. Como resultado, se mejoran las propiedades mecánicas del material compuesto.

### 3.2. Efecto de los materiales carbonosos en la absorción capilar y carbonatación

#### 3.2.1 Absorción capilar

Uno de los parámetros que se han analizado para evaluar el comportamiento de las mezclas a la durabilidad, es la absorción capilar (UNE-EN 480-5). En la tabla se muestra el coeficiente de absorción capilar para los morteros bajo estudio y se observa que el mortero con “Óxido de grafeno chino 3%” es la mezcla con mayor coeficiente de absorción capilar. Cuanto mayor porcentaje de grafeno y óxido de grafeno presente en la mezcla, mayor o similar es el coeficiente de absorción respecto al mortero de referencia.

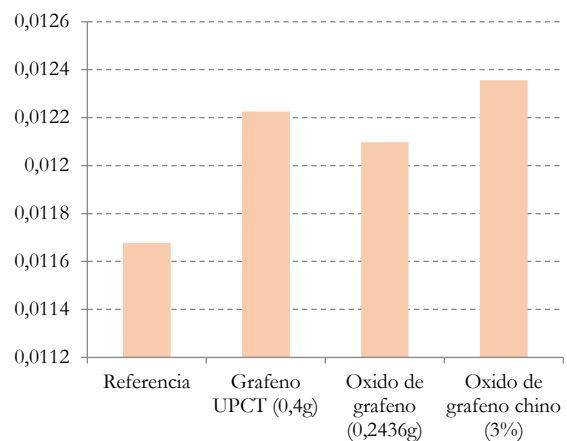


Figura 5. Coeficiente absorción capilar (CA-g/mm2)

#### 3.2.2. Carbonatación acelerada

Los resultados obtenidos para las dosificaciones estudiadas de óxido de grafeno y grafeno son los que se exponen en la siguiente Tabla:

Tabla 4. Profundidad de carbonatación (cm)

REFERENCIA	1,85
GRAFENO UPCT 0,4gr	2,685
OXIDO GRAFENO UPCT (0,2436g)	1,835
OXIDO DE GRAFENOCHINO 3%	1,79

La entrada de  $\text{CO}_2$  en el hormigón depende de la porosidad., provocada por la difusión del gas en las zonas del medio poroso no saturada [7,8].

Bajo las mismas condiciones, el resultado de una carbonatación acelerada depende de, la reserva alcalina del material cementante. Si observamos la resistencia frente a la carbonatación podemos ver que las mezclas con óxido de grafeno, su profundidad se reduce frente a la mezcla control (Referencia). Estos resultados obtenidos se consideran beneficiosos por la obstrucción de los poros capilares más grandes y por refinar la microestructura, como se observara en el ensayo de Porosimetría de intrusión de Hg.

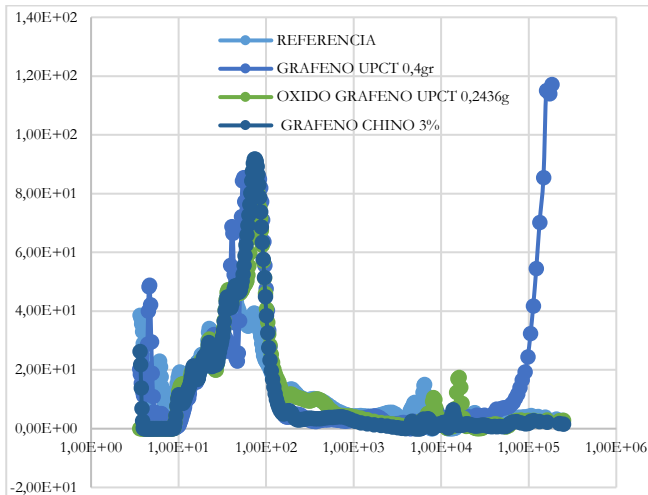


Figura 6. Distribución de los diferentes tamaños de poros para cada mezcla estudiada

## 5. Conclusión

Los resultados con óxido de grafeno muestran que con un 0,05% de óxido de grafeno respecto al peso de cemento, aumenta la resistencia a compresión de la pasta de cemento en un 15%, y que estas a su vez mejoran progresivamente a medida que se va hidratando el cemento a lo largo del tiempo. Estas mejoras pueden deberse a que las láminas de óxido de grafeno contienen grupos ácidos carboxílico que pueden reaccionar con el gel C-S-H o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . La interacción puede formar un fuerte enlace en la interfaz entre el óxido de grafeno y la matriz cementante, y por lo tanto mejorar las propiedades mecánicas del material compuesto. En el ensayo de carbonatación acelerada (UNE 83998-2:2013) el empleo de óxido de grafeno (0,05%) reduce la profundidad de carbonatación un 7% respecto a la muestra patrón (sin adición).

## Agradecimientos

Los autores de este estudio desean agradecer a la Consejería de Desarrollo Económico, Turismo y Empleo de la Región de Murcia por la financiación del proyecto para impulsar la cooperación público-privada y la transferencia de tecnología. EXP: 2I16SA000041

Llevado a cabo entre Cementos La Cruz S.L., la Universidad Politécnica de Cartagena y el Centro Tecnológico de la Construcción de la Región de Murcia.

## Referencias

- [1] G.Y. Li, P.M. Wang, X. Zhao, Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes, *Carbon* 43 (6) (2005) 1239–1245
- [2] J. George, A.K. Bhowmick, Fabrication and properties of ethylene vinyl acetate-carbon nanofiber nanocomposites, *Nanoscale Res. Lett.* 3 (12) (2008) 508–515.
- [3] N. Leconte, J. Moser, P. Ordejón, H. Tao, A. Lherbier, A. Bachtold, et al., Damaging graphene with ozone treatment: a chemically tunable metal-insulator transition, *ACS Nano* 4 (7) (2010) 4033–4038.
- [4] Y.J. Wan, L.X. Gong, L.C. Tang, L.B. Wu, J.X. Jiang, Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide, *Compos. Part A* 64 (64) (2014) 79–89.
- [5] Caçado L G, Jorio A, Ferreira E M, Stavale F, Achete C A, Capaz R B, Ferrari A C. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano letters*. 2011; 11(8): 3190-3196.
- [6] A.H. Korayem, N. Tourani, M. Zakertabrizi, A.M. Sabziparvar, W.H. Duan, A review of dispersion of nanoparticles in cementitious matrices: nanoparticle geometry perspective, *Constr. Build. Mater.* 153 (2017) 346–357.
- [7] Derluyn H, Derome D, Carmeliet J, Stora E, Barbarulo R. Hysteretic moisture behavior of concrete: Modeling and analysis. *Cem Concr Res* 2012;42:1379-1388.
- [8] Morandau A, Thiéry M, Dangla P. Impact of accelerated carbonation on OPC cement paste blended with fly ash. *Cem Concr Res*

2015;67:226–236.