

I. Izarra<sup>a</sup>, J. Cubillo<sup>b</sup>, A. Gálvez<sup>b</sup>, J.F. Rodríguez<sup>a</sup>, M. Carmona<sup>a</sup><sup>a</sup>Department of Chemical Engineering, University of Castilla – La Mancha, Av. Camilo José Cela s/n, 13004 Ciudad Real, Spain.<sup>b</sup>División de Innovación. ACCIONA Construcción, Av. Europa 18, , 28108, Alcobendas Spain,

## Desarrollo de desencofrantes hidrofóbicos mediante el uso de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>

### RESUMEN

#### Historia del artículo:

Recibido 5 de Mayo 2017

En la versión revisada 5 de Mayo 2017

Aceptado 31 de Mayo 2017

Accesible online 21 de Junio 2017

#### Palabras clave:

Desencofrante hidrofóbico  
Nanosilice

El presente grupo de investigación ha desarrollado un desencofrante para hormigón a partir de nanopartículas de sílice, conteniendo grupos funcionales hidrófilos que forman enlaces de hidrógeno con el agua presente en el hormigón fresco y grupos hidrofóbicos, que quedan distribuidos en la superficie del hormigón otorgando propiedades hidrofóbicas a la superficie. Como soporte para el desarrollo del agente desencofrante se utilizó un aceite vegetal y se emplearon diferentes tipos de nanopartículas, producidas modificando la relación molar de sus precursores, Metiltrietoxisilano (MTES) y Tetraetilortosilicato (TEOS)

Cada formulación de desencofrante se utilizó para la impregnación de moldes normalizados para fabricar probetas de mortero. Las propiedades hidrófobas de las probetas resultantes se estudiaron midiendo el ángulo de contacto del agua con respecto a la superficie. Se encontró que el mejor desencofrante se consigue con una nanosilice de relación molar MTES/TEOS de 2,5, la cual presenta el mejor ángulo de contacto (>145°).

## Development of hydrophobic release agent by using SiO<sub>2</sub> nanoparticles

### ABSTRACT

#### Keywords:

Nanopartículas  
hidrofóbicas  
Desencofrante

This research group has developed a hydrophobic release agent using hydrophobic silica nanoparticles containing hydrophilic functional groups, which form hydrogen bonds with the water present in the fresh concrete and hydrophobic groups (CH<sub>3</sub>) that are distributed on the surface of the concrete providing hydrophobic properties to the surface. A vegetable oil was used as a support for the development of the release agent, using different types of nanoparticles and modifying the molar ratio between the precursors Methyltriethoxysilane (MTES) and Tetraethylethylsilicate (TEOS).

Each release agent was used for the impregnation of standardized molds in the manufacture of concrete specimens. The hydrophobic properties of the test specimens were studied by measuring the contact angle of the water respect to the .It was observed that the best release agent was manufactured by using a nanosilica having a molar ratio of 2.5, which presents a contact angle higher than 145 °.

## 1 Introducción

En los últimos años se ha observado un importante incremento del uso de nanomateriales compuestos. Aplicaciones avanzadas en biomedicina, industrias electrónicas y aeroespaciales están exhibiendo un gran potencial. Además, distintos tipos de nanomateriales se están empleando en la fabricación de hormigón con el propósito de mejorar la industria de la construcción impidiendo la penetración de agua en su estructura interna. El agua constituye uno de los agentes externos que más penetra en la estructura de hormigón, causando una importante degradación física y química que compromete sus características más importantes [1-3]. Tratando de dar una solución a este problema, han sido estudiadas distintas técnicas para aumentar la impermeabilidad del hormigón, entre las que destacan la aplicación de tratamientos hidrofóbicos como la impregnación, revestimiento, llenado de grietas y el uso de membranas externas [4]. De todas ellas, la impregnación y revestimiento hidrofóbicos han sido fácilmente empleadas debido a su uso en el proceso de curado del hormigón, obteniendo una penetración del tratamiento muy eficaz.

Hoy en día, el uso y desarrollo de desencofrantes hidrófobos para estructuras de hormigón es considerado un gran desafío en la industria de la construcción, no solo porque constituye la acción indispensable en el desencofrado, sino por la capacidad de atribuir impermeabilidad al hormigón en un único paso.

Se pueden utilizar distintos compuestos asociados para conferir hidrofobicidad a la superficie del hormigón, en este caso se han utilizado silanos y siloxanos [1-13] para la síntesis de nanopartículas hidrofóbicas. En concreto, en este trabajo se estudió la modificación superficial de nanopartículas de sílice con MTES por el proceso de Stöber [7, 9]. El nanomaterial fue incorporado en moldes de hormigón mediante el uso de un aceite vegetal como desencofrante para atribuir hidrofobicidad y mejorar la capacidad para desmoldar el hormigón. Las nanopartículas sintetizadas se caracterizan por tener grupos hidroxilos polares con el fin de formar enlaces de hidrógeno con el agua presente en el hormigón, y grupos alquilo no polares que se redistribuyen en la superficie del hormigón, proporcionando propiedades de superficie hidrófobas. Por lo tanto, las nanopartículas de sílice presentan carácter hidrófobo e hidrófilo. En este caso, la adición de nanosilice al desencofrante (aceite vegetal) promueve la interacción química con la estructura del cemento, formando grupos (Si-O-Si) con las nanosilices y si éstas interaccionan con el soporte, el revestimiento impermeabilizante no es una simple cubierta [13].

La humectabilidad de las superficies se caracterizó mediante el ángulo de contacto. Según la bibliografía, las superficies hidrofóbicas exponen valores de ángulo de contacto ( $\theta$ ) entre  $90^\circ$  y  $180^\circ$  y si éstos valores están entre  $150^\circ$  y  $180^\circ$  se consideran superficies superhidrófobas [4,6]. Algunas aproximaciones a este tipo de desencofrantes se han descrito en literatura, utilizando trimetoxisilano y cambiando el soporte. Sin embargo, no se ha explicado en detalle, la influencia del carácter hidrófobo/hidrófilico sobre la capacidad de la nanopartículas para actuar como desencofrante hidrófobo. Por ello, con el objetivo de hacer una nueva contribución a los

sectores de Edificación y Obra Civil, se ha desarrollado un desencofrante basado en nanopartículas de sílice hidrofóbicas y un aceite vegetal como soporte.

De esta forma, se estudiaron diferentes desencofrantes utilizando nanopartículas sintetizadas cambiando las relaciones molares MTES / TEOS de 0,66 a 5 y la concentración de éstas en el aceite vegetal del 3 a 10 p/p%. El poder hidrofóbico del desencofrante se valoró de acuerdo a su tensión interfacial y el ángulo de contacto de las probetas sintetizadas. De esa manera, pudo evaluarse cuál de todos los desencofrantes aumenta la hidrofobicidad superficial de los especímenes de hormigón, obteniendo mejoras sobre el método de producción actual.

## 2 Materiales y Métodos

### 2.1 Materiales

Los materiales empleados en la síntesis de nanopartículas de sílice hidrofóbica fueron Tetraetilortosilicato (TEOS) al 98%, Metiltrietoxisilano (MTES) 99% e hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 33% obtenidos en Sigma Aldrich. El etanol (EtOH) del 96% se adquirió de Panreac (España) y el agua utilizada se purificó por destilación, seguido de desionización utilizando resinas de intercambio iónico. El aceite vegetal utilizado fue obtenido de Sika.

Las probetas de mortero se sintetizaron utilizando cemento CEM II / B-L 32,5 N (Portland Valderribas Cement, España), arena estándar CEN 196-1 (Beckum, Alemania) y agua.

### 2.2 Métodos

#### 2.2.1 Preparación de nanopartículas hidrofóbicas.

Las nanopartículas se sintetizaron siguiendo el procedimiento empleado [13, 14] mediante el método Stöber modificado.

#### 2.2.2 Preparación del desencofrante hidrofóbico y de las probetas de hormigón.

Diferentes cantidades de nanopartículas de sílices sintetizadas de 3 a 10% fueron añadidas al aceite vegetal con el fin de obtener el desencofrante hidrofóbico deseado. La mezcla, constituida por nanopartículas y aceite fue aplicada a cada uno de las probetas de mortero sintetizadas.

Las probetas de mortero fueron fabricadas según UNE-EN 12504-1: 2009. La Figura 1 muestra el molde impregnado con el desencofrante y la Figura 2 el desencofrado de los bloques de mortero.





Figura 1. Molde estandarizado impregnado con el desencofrante.



Figura 2. Mortero desencofrado con propiedades hidrofóbicas.

### 3 Caracterización

#### 3.1 Análisis SEM.

La morfología de las nanopartículas se obtuvo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando el equipo FEI QUANTA 200.

#### 3.2 Degradación térmica de nanopartículas.

Los análisis termogravimétricos (TGAs) de las nanopartículas hidrofóbicas se realizaron utilizando el equipo de instrumentación TA modelo Q600. Las condiciones utilizadas

para cada análisis fueron de una velocidad de calentamiento de 10°C / min y temperatura ambiente a 700°C en atmósfera de nitrógeno.

#### 3.3 Espectroscopia infrarroja.

La estructura química de cada síntesis fue confirmada por un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier. El espectro infrarrojo se obtuvo con un espectrofotómetro Varian 640-IR tipo FT-IR en el rango de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , 8  $\text{cm}^{-1}$  de resolución y 16 escaneos, con el programa Varian Resolutions Pro Software, versión 5.0.

#### 3.4 Ángulo de contacto y tensión interfacial.

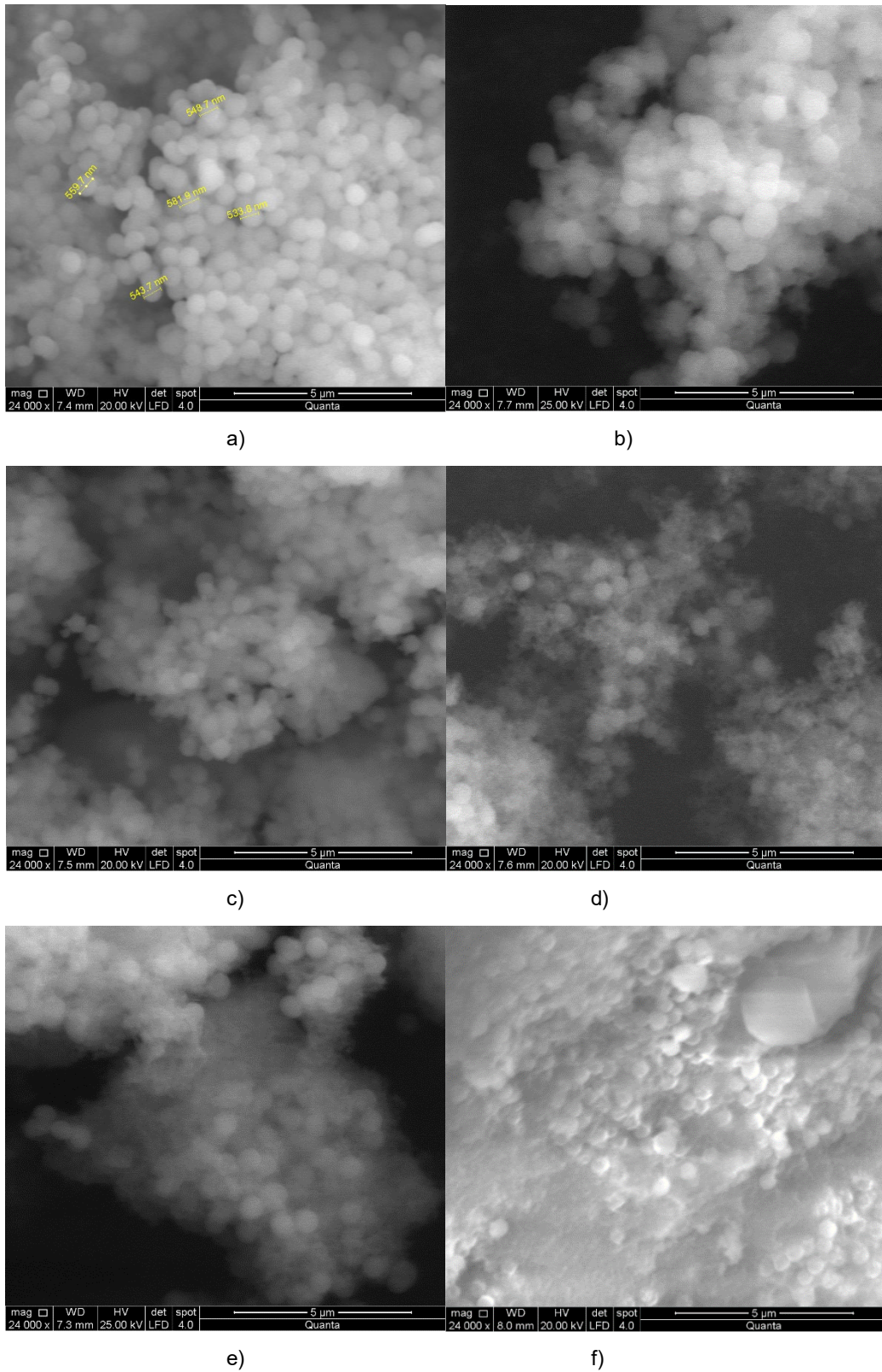
El ángulo de contacto y la tensión interfacial fueron determinados mediante un tensiómetro óptico, Attension Theta Optical Tensiometer de Biolin Scientific, controlado por ordenador mediante el programa OneAttension software y provisto de una videocámara de alta definición.

## 4 Resultados y discusión.

#### 4.1 Morfología y tamaño de partícula de las nanopartículas.

La Figura 3 muestra las fotografías de las diferentes nanopartículas sintetizadas. La primera síntesis mostrada corresponde a nanopartículas de sílice sin modificación superficial. Se observa que está formada por partículas esféricas individuales que tienen un tamaño comprendido entre 400 y 600 nm. Puede observarse que el aumento de la relación molar MTES/TEOS hasta 2 o 2,5, no afecta notablemente a la morfología o el tamaño de las partículas, encontrando nanopartículas en una escala de entre 90 y 600 nm. En cambio, las nanopartículas sintetizadas con una relación molar mayor de MTES/TEOS tienen una estructura amorfa y el material parece estar completamente aglomerado, no observándose partículas individuales.





**Figura 3.** Fotografías Sem para las relaciones molares Mtes/Teos de ; a) 0 b) 0,66 c) 1,25 d) 2 e) 2,5 f) 5





## 4.2 Espectroscopía infrarroja

La Figura 4 muestra que la modificación superficial de las nanopartículas de silicio por grupos metilo puede comprobarse mediante espectroscopia infrarroja. Los picos característicos de Si-O<sub>3</sub> (CH<sub>3</sub>) se encuentran a las longitudes de onda de 1250, 840 y 750 cm<sup>-1</sup>. A 950 cm<sup>-1</sup> pueden verse los grupos hidroxilos (Si-OH), y a 1050 y 800 nm se identifican perfectamente las vibraciones de los grupos siloxano Si-O-Si[15].

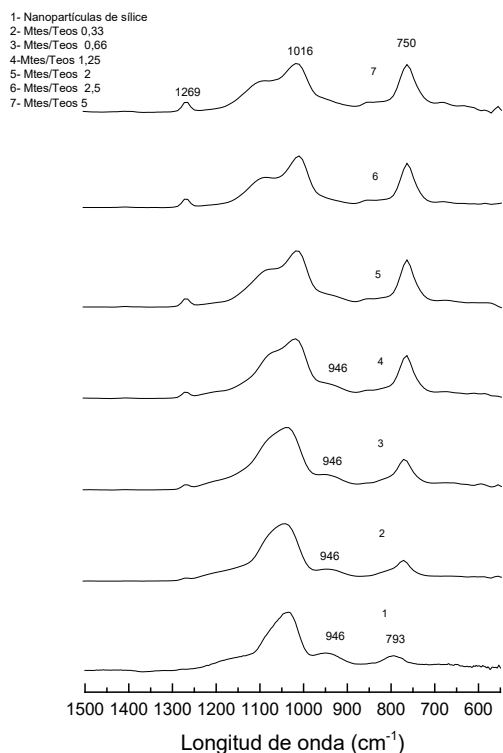


Figura 4. Espectrometría Infrarroja de las nanopartículas sintetizadas.

## 4.3 Degradación térmica de las nanopartículas.

Los análisis termogravimétricos (TGA) permitieron conocer la modificación en la superficie de las nanopartículas de acuerdo con la pérdida de peso causada por la evaporación de grupos hidroxilo y alquilo en función de la temperatura. Mediante estos análisis, es posible obtener información sobre las propiedades de absorción de agua y cambio químico en la superficie de la partícula. La Figura 5 muestra la degradación térmica de cada producto sintetizado cambiando la relación molar de MTES/TEOS desde 0,66 hasta 5. En esta figura pueden observarse tres regiones de pérdida de peso para cada una de las síntesis analizadas, excepto en las nanopartículas de sílice sin modificación superficial y sintetizada por el método de Stöber. Esto se explica ya que éstas sólo presentan grupos silanol en su superficie.

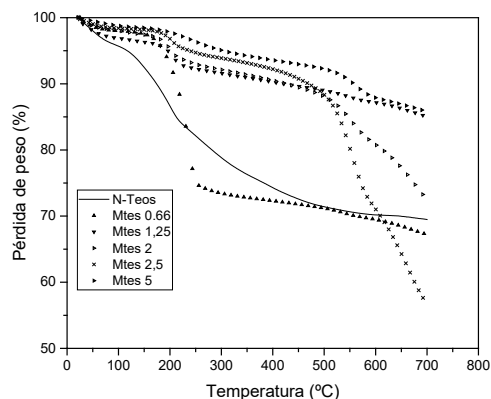


Figura 5. Análisis termogravimétrico de las síntesis de nanopartículas a distintas relaciones molares.

En la Figura 5 se pueden observar dos pronunciadas pérdidas de peso a 200 y 500 °C, atribuidas a la evaporación del agua adsorbida y a la liberación de grupos hidroxilo de la superficie de las partículas, que condensan y forman agua a una temperatura de 170 °C aproximadamente. La pérdida de peso a 500 °C se debe a compuestos orgánicos residuales, etanol empleado como solvente en la síntesis principal [9, 16].

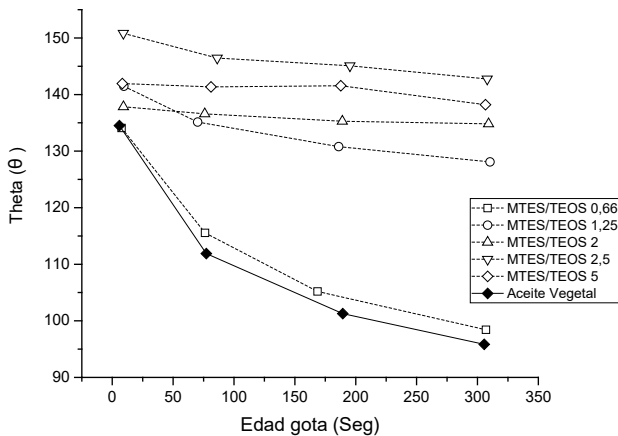
De acuerdo con Digambar Y. Nadargi la oxidación de los grupos metilo ocurre a 540 °C, perdiendo su hidrofobicidad por encima de esta temperatura y convirtiéndose por tanto, en nanopartículas hidrófilas. Éste efecto es más marcado en las nanopartículas sintetizadas con relaciones molares de MTES/TEOS de 2 y 2,5, lo que podría indicar una significativa presencia de grupos metilo.

## 4.4 Ángulo de contacto.

Para observar el efecto de cada síntesis sobre el aceite vegetal utilizado como agente de desencofrado en el molde de hormigón, se realizó un estudio de la evolución del ángulo de contacto en la superficie de las probetas de mortero sintetizadas, empleando una concentración del 3p/p% de nanosílice en el aceite. El estudio se llevó a cabo mediante la preparación de probetas de hormigón de dimensiones de 3x6x10 cm, cada muestra se dividió en tres cuadrantes y se tomaron tres puntos en cada cuadrante. Por lo tanto, se realizó el estudio del ángulo de contacto en un total de 9 puntos por muestra.

En la Figura 6 se muestra la evolución con el tiempo del ángulo de contacto en cada una de las diferentes probetas sintetizadas y utilizando una probeta con aceite vegetal como referencia.





**Figura 6.** Evolución del ángulo de contacto con el tiempo y la relación molar de Mtes/Teos.

Puede observarse como la adición de nanopartículas claramente aumenta el ángulo de contacto de la superficie del hormigón después de ser desencofrado. Además, se observa que el orden del ángulo de contacto máximo no se corresponde con el desencofrante que presenta la nanopartícula de mayor carácter hidrofóbico (MTES/TEOS = 5.0). Este efecto puede ser debido a que no se dispersan muy bien estas partículas en el desencofrante y por tanto, el ángulo de contacto medio que se observa es bajo. El máximo poder hidrofóbico lo exhibe una nanopartícula sintetizada con relación molar 2.5 y el mínimo poder hidrofóbico como era de esperar lo ofrece la de menor contenido de grupos metilo (MTES /TEOS 0,66). Igualmente se observa que ese poder hidrofóbico lo mantiene durante más tiempo la probeta sintetizada con desencofrante conteniendo nanopartículas sintetizadas con una relación molar MTES/TEOS de 2,5.

No obstante, para conocer el efecto obtenido al aumentar la concentración de nanopartículas en el desencofrante se seleccionaron las nanosílices menos efectivas, de relación molar MTES/TEOS 0,66, y se aumentó las concentraciones al 5 y 10 p/p% en el soporte, con el objetivo de compararlo con el desencofrante más hidrofóbico de relación molar MTES/TEOS 2,5 y 3 p/p%.

## 5 Conclusiones.

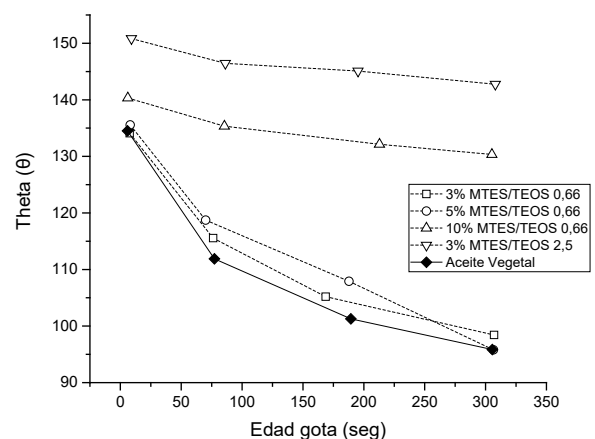
Este estudio ha justificado el desarrollo exitoso de un aceite desencofrante vegetal, con nanopartículas de sílice, capaz de transferir impermeabilidad (funcionalidad hidrofóbica) a las estructuras de hormigón fabricadas.

Se encontró que el desencofrante con nanopartículas de sílice con una relación molar MTES/TEOS de 2.5 presentaba las mejores características, según el ángulo de contacto en cuanto a hidrofobicidad, para ser utilizadas en la producción de un desencofrante eficaz con un ángulo de contacto de 145°. En consecuencia, se ha demostrado que la adición de nanosílice hidrofóbica en el aceite vegetal con un porcentaje más alto y con una relación molar menor MTES/TEOS de

## 4.5 Efecto de la concentración de nanopartículas hidrofóbicas en el desencofrante.

En la Figura 7 se muestra la evolución del ángulo de contacto de tres probetas de hormigón con diferentes porcentajes de nanopartículas 3, 5 y 10 p/p% de MTES/TEOS 0,66, la probeta de referencia conteniendo solo el aceite vegetal y la probeta con desencofrante conteniendo las nanosílices de relación molar 2.5 al 3 p/p%

Los resultados obtenidos mostraron que un incremento de la concentración de nanopartículas hidrofóbicas en el aceite vegetal aumenta notablemente la hidrofobicidad del desencofrante y mejora la capacidad para permanecer en la superficie del hormigón después de ser desencofrado. Además, se observa que el comportamiento de un desencofrante con una nanosílice de relación molar MTES/TEOS para tener una capacidad hidrofóbica similar a la que ofrece una nanosílice de relación molar MTES/TEOS 2.5 requiere de una mayor cantidad de éstas dispersas en el desencofrante (superior al 300%).



**Figura 7.** Evolución del ángulo de contacto usando diferentes concentraciones de nanopartículas Mtes/Teos 0,66 en el desencofrante.

0,66, aumentó considerablemente el ángulo de contacto. Además, sintetizar nanopartículas de sílice con relaciones molares superiores a 2,5 no consigue aumentar la hidrofobicidad del hormigón.

## Referencias.

- [1] H. S. Wong, R. Barakat, A. Alhilali *et al.*, "Hydrophobic concrete using waste paper sludge ash," *Cement and Concrete Research*, vol. 70, pp. 9-20, 4//, 2015.
- [2] S. Weisheit, S. H. Unterberger, T. Bader *et al.*, "Assessment of test methods for characterizing the hydrophobic nature of surface-treated High Performance Concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 110, pp. 145-153, 5/1/, 2016.



- [3] Z. Liu, and W. Hansen, "Effect of hydrophobic surface treatment on freeze-thaw durability of concrete," *Cement and Concrete Composites*, vol. 69, pp. 49-60, 5//, 2016.
- [4] H. Boostani, and S. Modirrousta, "Review of Nanocoatings for Building Application," *Procedia Engineering*, vol. 145, pp. 1541-1548, //, 2016.
- [5] F. F. Bamoharram, M. M. Heravi, S. Saneinezhad *et al.*, "Synthesis of a nano organo-silicon compound for building materials waterproofing, using heteropolyacids as a green and eco-friendly catalyst," *Progress in Organic Coatings*, vol. 76, no. 2-3, pp. 384-387, 2//, 2013.
- [6] M. V. Rukosuyev, J. Lee, S. J. Cho *et al.*, "One-step fabrication of superhydrophobic hierarchical structures by femtosecond laser ablation," *Applied Surface Science*, vol. 313, pp. 411-417, 9/15/, 2014.
- [7] H. Boukari, G. G. Long, and M. T. Harris, "Polydispersity during the Formation and Growth of the Stöber Silica Particles from Small-Angle X-Ray Scattering Measurements," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 229, no. 1, pp. 129-139, 9/1/, 2000.
- [8] G. Chen, S. Zhou, G. Gu *et al.*, "Effects of surface properties of colloidal silica particles on redispersibility and properties of acrylic-based polyurethane/silica composites," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 281, no. 2, pp. 339-350, 1/15/, 2005.
- [9] S. L. Chen, P. Dong, G. H. Yang *et al.*, "Kinetics of Formation of Monodisperse Colloidal Silica Particles through the Hydrolysis and Condensation of Tetraethylorthosilicate," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 35, no. 12, pp. 4487-4493, 1996.
- [10] I. J. de Vries, and R. B. Polder, "Hydrophobic treatment of concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 11, no. 4, pp. 259-265, 1997/06/01, 1997.
- [11] R. Rahimi, A. Maleki, and S. Maleki, "Preparation of magnetic fluorochromate hybrid nanomaterials with triphenylphosphine surface modified iron oxide nanoparticles and their characterization," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 355, pp. 300-305, 4//, 2014.
- [12] A. L. Smith, "CHAPTER 9 - Infrared Spectrometry A2 - RICHARDSON, J.H.," *Systematic Materials Analysis*, R. V. Peterson, ed., pp. 255-300: Academic Press, 1974.
- [13] H. Yang, P. Pi, Z.-Q. Cai *et al.*, "Facile preparation of superhydrophobic and super-oleophilic silica film on stainless steel mesh via sol-gel process," *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 13, pp. 4095-4102, 4/15/, 2010.
- [14] M.-I. Liu, D.-a. Yang, and Y.-f. Qu, "Preparation of super hydrophobic silica aerogel and study on its fractal structure," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, no. 45-46, pp. 4927-4931, 11/15/, 2008.
- [15] P. J. Launer, "Infrared analysis of organosilicon compounds: Spectra-Structure Correlations."
- [16] D. Y. Nadargi, and A. V. Rao, "Methyltriethoxysilane: New precursor for synthesizing silica aerogels," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 467, no. 1-2, pp. 397-404, 1/7/, 2009.

