

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



***“MEJORAMIENTO DEL EFECTO BARRERA EN MATERIALES
ENDURECIDOS DE CEMENTO PORTLAND MEDIANTE UNA APLICACIÓN
INNOVADORA DE NANO-PARTÍCULAS DE SILICIO”***

T E S I S

Para la obtención del grado de:
Maestro en Ciencias con orientación en Materiales de Construcción

Presenta:

Ing. Dulce María Anahí Cruz Moreno

Director de tesis:

Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel

Co-Directores:

Dr. Arquímedes Cruz López
Dr. Pedro L. Vadez Tamez

San Nicolás de los Garza, N.L.

Agosto de 2014



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FIC

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN

DR. CÉSAR A. JUÁREZ ALVARADO
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL - UANL
PRESENTE

Estimado Dr. Juárez,

En relación a su oficio en el que me informa que fui designado DIRECTOR DE LA TESIS “MEJORAMIENTO DEL EFECTO BARRERA EN MATERIALES ENDURECIDOS DE CEMENTO PORTLAND MEDIANTE UNA APLICACIÓN INNOVADORA DE NANO-PARTÍCULAS DE SILICIO”, que presenta el **Ing. DULCE MARÍA ANAHÍ CRUZ MORENO**, como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Materiales de Construcción, me permito informar a usted que después de haber leído y evaluado la calidad de la tesis dictamino que la misma es **APROBADA**.

Sin otro particular por el momento, estoy a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que consideren pertinente.

Atentamente

“ALERE FLAMMAN VERITATIS”

Cd. Universitaria, 28 de julio de 2014.

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
DIRECTOR DE LA TESIS



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FIC

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Dr. César Antonio Juárez Alvarado
Subdirector de Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Civil
Universidad Autónoma de Nuevo León

Presente.-

Estimado Dr. Juárez:

En atención a su oficio, en el que me informa que he sido designado evaluador de la tesis **“MEJORAMIENTO DEL EFECTO BARRERA EN MATERIALES ENDURECIDOS DE CEMENTO PORTLAND MEDIANTE UNA APLICACIÓN INNOVADORA DE NANO-PARTÍCULAS SILICIO”** que presenta la **Ing. Dulce María Anahí Moreno Cruz**, como requisito parcial para obtener el grado en la **Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción**. En mi calidad de revisor, me permito comunicarle que he leído y he evaluado la calidad científica de los resultados y de las discusiones del proyecto arriba mencionado, y le he externado personalmente a la Ing. Moreno Cruz mis comentarios, sugerencias y correcciones, quien ha atendido todas y cada una de ellas al pie de la letra. Por lo que, habiendo revisado nuevamente la tesis, le comunico que esta **cuenta con mi aprobación** para que la estudiante pueda seguir con los trámites necesarios para la defensa de la misma.

Sin otro particular por el momento, quedo a sus órdenes para cualquier aclaración que considere pertinente.

Atentamente
“Alere Flammam Veritatis”
Cd. Universitaria; a 28 de Julio 2014.

Dr. Arquímedes Cruz López
Evaluador y Co-director de tesis



*“Educación de clase mundial,
un compromiso social”*



DR. CÉSAR A. JUÁREZ ALVARADO
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
PRESENTE

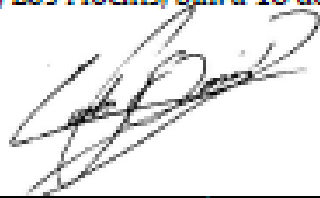
Estimado Dr. Juárez,

En relación a su oficio en el que me informa que fui designado Evaluador de la Tesis: **"Mejoramiento del Efecto Barrera en Materiales Endurecidos de Cemento Portland Mediante una Aplicación Innovadora de Nano-partículas de Silicio"**, que presenta la Ing. Dulce María Anahí Cruz Moreno, como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción, me permito informar a usted que después de haber leído y evaluado la calidad de la tesis dictamino que la misma es **APROBADA**.

Sin otro particular por el momento, estoy a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que consideren pertinente.

Atentamente
"Sursum Versus"

FIM, URN, UAS, Los Mochis, Sin. a 18 de julio de 2014



Dr. Carlos Paulino Barrios Durstewitz
Profesor Investigador Titular C
EVALUADOR



ING. LÁZARO VARGAS GUERRA

Director del Departamento de Escolar y de
Archivo de la UANL
Presente.-

Estimado Ing. Vargas:

Por este conducto me permito comunicarle que la **Ing. Dulce María Anahi Cruz Moreno**, pasante de la **Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción**, ha solicitado su examen de grado, para lo cual a cubierto la totalidad de los requisitos académicos y administrativos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales y el Reglamento General de Estudios de Posgrado de nuestra Institución.

De la manera más atenta, le solicito su colaboración para que se dé el trámite correspondiente en el Departamento a su digno cargo.

Sin más por el momento, quedo a sus apreciables órdenes para cualquier duda o aclaración.

ATENTAMENTE,
"ALERE FLAMAM VERITATIS"
Cd. Universitaria a 30 de julio del 2014

DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ÁLVARADO
Subdirector de Estudios de Posgrado



SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO

C.c.p. Archivo.
Rtp.

RESUMEN

Ing. Dulce María Anahí Cruz Moreno
Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Civil

Fecha de Graduación: Agosto, 2014

Título del estudio: “MIGRACIÓN DE NANO-SiO₂ EN MATERIALES DE CEMENTO PORTLAND: EFECTO EN LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE ESPECIES AGRESIVAS”

Número de páginas: 161

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Materiales de Construcción

Área de estudio: Ingeniería Civil

Propósito y Método del Estudio: Evaluar el efecto generado por la introducción de NS al interior de una matriz endurecida de cemento portland, a edades tempranas, a través de la aplicación de un campo eléctrico, sin comprometer el estado superficial del acero de refuerzo. Para la determinación del efecto, se sintetizaron partículas de NS por el proceso sol-gel en medio básico, y se diseñaron cilindros de mortero (150 mm de Longitud y 50mm de diámetro) con relación de 0.65 a/mC y 1:3 mC/Ar, que se mantuvieron en curado por inmersión durante 7 días. Después, del curado, se procedió a extraer las secciones transversales de 50mm de longitud y 50 mm de diámetro, a los que se brindó el tratamiento de 10V y 20V, durante un periodo de 4 h. Al finalizar el tratamiento, se colocaron en inmersión durante 3 días. Al término de estos días, se sometieron a cortes transversales de 16mm de longitud y 50mm de diámetro, para monitoreo constante de la resistividad durante 57 días. Para visualizar el efecto, los especímenes se sometieron a un ambiente rico en CO₂, durante 7 días a 3 y 54 días de ver sido aplicado el tratamiento. Finalmente, se sometieron las muestras a ensayos de caracterización, a través de las técnicas DRX, SEM, BET, DTA-TGA y FITR, para determinar los cambios microestructurales en las muestras de mortero.

Contribuciones y Conclusiones: La aplicación del tratamiento de partículas de NS, puede resultar prometedora en restituir la durabilidad e impedir el avance de la carbonatación en materiales base cemento portland en estado endurecido a edades tempranas. Gracias, a que este tratamiento puede reducir la carbonatación hasta en un 90%, debido a disminución de la permeabilidad, que favorece al disminuir la penetración de los agentes agresivos presentes en el medio ambiente circundante. Sin embargo, se deben realizar ensayos en matrices elaboradas con un sistema acero-concreto, para establecer los parámetros de aplicación del tratamiento.

FIRMA DEL ASESOR: _____

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE	vii
NOMENCLATURAS Y ABREVIACIONES	xv
INTRODUCCIÓN	2
JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO	8
HIPÓTESIS.....	9
OBJETIVO GENERAL:.....	9
OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	9
CAPÍTULO 1	11
1.1 Generalidades.....	12
1.2 El concreto; su origen y susceptibilidad al deterioro.	13
1.3 La durabilidad en las estructuras de concreto reforzado	14
1.4 Mecanismo de transporte y degradación del concreto	18
1.5 Principales problemas presentes en las estructuras de concreto reforzado.	26
1.6 Métodos no convencionales aplicados a las estructuras de concreto reforzado.....	33
1.6.1 Inhibidores de la corrosión.....	34
1.6.1.1. Criterios de selección de inhibidores	35
1.6.2 Recubrimientos.	35
1.6.2.1. Recubrimientos y/o revestimientos para concreto.	35
1.6.2.3. Recubrimientos plásticos, resinas y pinturas sobre el acero de refuerzo.	38
1.6.3 Técnicas electroquímicas (CP, EEC, RAE y electrofóresis).....	38
1.6.4 Los nanomateriales.	49
1.6.4.1 Uso de nanopartículas en materiales de cemento.....	51
CAPÍTULO 2.....	55
2.1 Antecedentes.....	56
2.2 Uso de nanopartículas de NS en materiales de cemento portland.....	57
2.3 Migración de nanopartículas a través de la aplicación de un campo eléctrico.....	62
CAPÍTULO 3.....	67
3.1 Desarrollo experimental.....	68

3.2 ETAPA 1: Síntesis de nanopartícula de NS.....	70
3.2.1 Reactivos empleados para la elaboración de las NS	70
3.2.2 Producción de las nanopartículas de NS	71
3.2 ETAPA 2: Aplicación de NS a materiales de cemento.....	72
3.2.1 Fabricación de especímenes de mortero.	72
3.2.1.1 Cemento	72
3.2.1.2 Agregados	74
3.2.1.3 Agua de mezclado.....	75
3.2.2 Diseño de mezclas de morteros.....	75
3.2.3 Acondicionamiento de los moldes y la fabricación.	76
3.2.4 Procedimiento de mezclado de los morteros.....	76
3.2.5 Acondicionamiento de especímenes para la aplicación del tratamiento	78
3.2.6 Determinación de parámetros a evaluar y aplicación del campo eléctrico.	79
3.2.6.1 Diseño de la celda para la aplicación del campo eléctrico.....	80
3.2.6.2 Aplicación de la NS por medio de un campo eléctrico.....	80
3.2.7 Ensayos y técnicas de monitoreo de los especímenes de mortero	84
3.3 ETAPA 3: Caracterización y determinación de las propiedades de transporte.....	92
3.3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	92
3.3.2 Análisis Térmicos	93
3.3.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	94
3.3.4 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	96
3.3.5 Fisisorción de N ₂ por el método de Brunauer-Emmentt-Teller (BET)	97
3.3.6 Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	102
CAPÍTULO 4.....	103
4.1 Análisis y discusión de los resultados.....	104
4.2 Caracterización fisicoquímica de las NS	105
4.2.1 Análisis de difracción de rayos X (DR-X).....	105
4.2.2 Microscopía electrónica de trasmisión.....	106
4.2.3 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	108
4.2.4 Ensayos preliminares para la obtención de la solución de NS empleadas en las celdas.	109
4.3 Porosidad accesible al agua.....	112

4.4 Resistividad eléctrica de los especímenes de morteros.....	113
4.4 Resultados de avance de la carbonatación.	119
4.5 Caracterización fisicoquímica de los especímenes de morteros.	124
5.1 Conclusiones y recomendaciones	147
5.2 Conclusiones.	148
5.3 Recomendaciones	150
BIBLIOGRAFÍA	151
BIBLIOGRAFÍA	152

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de información obtenidas de las técnicas electroquímicas (Bertolini, et al. 2004).....	4
Figura 1.1 Causas que producen problemas de durabilidad	15
Figura 1.2 La durabilidad en estructura de concreto.....	16
Figura 1.3 Problemas de deterioro debido a la presencia de cloruros en el concreto, a) ataque por cloruros en un tanque de concreto reforzado y b) micrografía de cloruros enlazados.	20
Figura 1.4 Problemas de deterioro debido a la presencia de sulfatos en el concreto. a) Estructura con fisuras en consecuencia por el ataque de sulfatos y b) Micrografía donde se observa la presencia de etringita.	21
Figura 1.5 Efecto generado por la reacción RAS. a) Estructura de presa que presenta problemas de agrietamiento por RAS y b) micrografía del gel de RAS.	22
Figura 1.6 Mecanismo de deterioro por medio de la penetración de CO ₂ a través de la porosidad presente en los concretos.....	24
Figura 1.7 a) Columna y Viga que presenta problemas de deterioro por corrosión del acero de refuerzo debido a la carbonatación del concreto y b) micrografía de una pasta carbonatada.	25
Figura 1.8 Infraestructura diseñada para la satisfacción de los habitantes.	26
Figura 1.9 Infraestructura que presentan problemas de deterioro.....	27
Figura 1.10 Manifestaciones de la problemática de la corrosión en el concreto.	28
Figura 1.11 Costos asociados a problemas de corrosión.	29
Figura 1.12 Producción de cemento a nivel mundial.....	30
Figura 1.13 Principales factores que contaminan el medio ambiente.....	32
Figura 1.14 Métodos de prevención y protección para estructuras de concreto reforzado.	33
Figura 1.15 Variación de la velocidad de corrosión del Zn en función de su pH.....	37
Figura 1.16 Celda electroquímica básica empleada para las técnicas electroquímicas.	39
Figura 1.17 Mecanismos actuantes durante la RAE (Yeih et al., 2005).	44

Figura 1.18 Esquema de una celda de ensayo para la electroforesis o electro-transporte de partículas (Morefield et al., 2008).....	46
Figura 2. 1 Esquema de NS con la superficie modificada con siloxanos a) una partícula de NS y dos moléculas de siloxano idénticos donde ambos componentes llevan OH^- en la superficie y cada uno tiene un grupo funcional adicional; b) El enfoque de los componentes a través del grupo hidroxilo; c) enlace siloxano en la superficie NS por condensación: una molécula de agua se libera de cada enlace y d) NS superficie original modificada (Collodetti et al., 2014).	58
Figura 2.2 La interferencia de NS en el desarrollo de calor de las pastas de cemento Portland (Collodetti et al., 2014).....	59
Figura 2. 3 Desempeño de las NS en la resistencia a la compresión de morteros: a) sin superplastificante, b) con superplastificante (Flores, 2009).....	60
Figura 2. 4 Diagramas de los diferentes tipos de cadenas de silicato presentes en el gel C-S-H y su nomenclatura con respecto a análisis de RMN.	61
Figura 2.5 Formación prevista de las nanopartículas en la matriz cementante después de la aplicación del tratamiento (Cárdenas et al., 2010).	62
Figura 2. 6 Resultados de permeabilidad para pastas tratadas con: a) alúmina coloidal y sílice coloidal (Cárdenas et al., 2006)	63
Figura 2.7 Modelo de control del transporte de volumen reactivos por electroforético (Cárdenas et al., 2008)	64
Figura 2.8 Esquema de el movimiento y llenado por medio de la precipitación de las NS en los poros (Cárdenas et al., 2008).....	64
Figura 2.9 Variación del contenido de cloruro en concretos (Kupwade-Patil and Cárdenas, 2013).....	65
Figura 2.10 Nanopartículas de NS dopadas con alúmina (Kupwade-Patil and Cárdenas, 2013).	65
Figura 3.1 Esquema de las tres etapas en las que se desarrolló el proyecto de investigación.	69
Figura 3.2 Esquema de la ruta de síntesis por el proceso sol-gel.....	71
Figura 3.3 Distribución de tamaño de partícula del CPO 40.	74
Figura 3.4 Acondicionamiento del molde para el colado del espécimen.....	76

Figura 3.5 Preparación para la obtención de la mezcla de morteros con una relación de 0.65 (ASTM C305-2007).....	77
Figura 3.6 Conservación de los especímenes de mortero, posterior al colado.	78
Figura 3.7 Obtención de las secciones transversales del espécimen de mortero para la aplicación del tratamiento con NS.	79
Figura 3.8 Esquema de la aplicación del tratamiento de NS	80
Figura 3.9 Material y equipos utilizados para la aplicación del tratamiento	81
Figura 3. 10 Imagen del tratamiento de la NS, a) aplicación del ultrasonido durante 1h, b) precipitación de NS después de 4 h, c) aglomeración de NS en la superficie del espécimen de mortero, d) solución expuesta a 1h de ultrasonido y expuesta al tratamiento durante 4h.....	82
Figura 3. 12 Especimen de mortero preparado por zona, después de la aplicación del tratamiento zona inicial de la aplicación de nanopartículas de silicio (ZT).....	87
Figura 3.13 Arreglo de celda armada con tres electrodos, para monitoreo de la resistividad.	88
Figura 3. 14 Diagrama de Nyquist.	88
Figura 3. 15 Formas comunes de los frentes de carbonatación a) uniforme, b) irregular y c) muy irregular.....	90
Figura 3.16 Núcleo ensayado y aplicación del indicado alcalino (San Miguel et al., 2012).	91
Figura 3. 17 Difracción de rayos X por los planos atómicos (A-A' y B-B'), fenómeno de difracción (modificado de William and Callister, 2007).....	95
Figura 3. 18 Tipo de vibraciones moleculares (Skoog et al., 2001)	96
Figura 3. 19 Isotermas de adsorción utilizadas para la caracterización de materiales....	97
Figura 3. 20 Representación de los lazos de histéresis	99
Figura 4.1 Difractograma de rayos X de las nanopartículas de NS, sintetizadas por ruta suave.....	105
Figura 4.2 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de NS. a) 100nm, b y c) 50nm y d) 20nm.	106
Figura 4.3 Porcentaje de NS con respecto al tamaño.....	107

Figura 4.4 Comparación de patrones de difracción de electrones de la NS en estado amorfo de a) NS muestra propia y b) NS en comparación de Stefanidou et al. 2012...	107
Figura 4.5 Identificación de grupos funcionales en las muestras sintetizadas por el método sol-gel y secas a 110°C.	108
Figura 4.6 Porcentajes en adiciones de NS con respecto al peso del agua.	110
Figura 4.7 Especímenes de mortero con una relación de 0.65.....	112
Figura 4.8 Evolución de la resistividad en la zona 1 de las muestras de mortero durante el tiempo de inmersión.	114
Figura 4.9 Evolución de la resistividad en la zona 2 de las muestras de mortero durante el tiempo de inmersión.	115
Figura 4.10 Evolución de la resistividad en la zona 3 de las muestras de mortero durante el tiempo de inmersión.	116
Figura 4.11 Evolución de la resistividad en las diferentes zonas de la muestra de mortero tratadas con 10V y 20V a diferentes tiempos de inmersión.	117
Figura 4.12 Avance de carbonatación evidenciado con el indicador de fenolftaleína en los morteros a) 10V a 3días, b) 10V a 54 días, c) 20V a 3 días y d) 20V a 54 días, para la zona 1.	119
Figura 4.13 Imágenes del avance de carbonatación en la zona 1 evidenciado con el indicador de fenolftaleína en los morteros a) REF, b) 10V y c) 20V.	120
Figura 4.14 Imágenes del avance de carbonatación en la zona 2 evidenciado con el indicador de fenolftaleína en los morteros a) REF, b) 10V y c) 20V.	121
Figura 4.15 Imágenes del avance de carbonatación en la zona 3 evidenciado con el indicador de fenolftaleína en los morteros a) REF, b) 10V y c) 20V.	122
Figura 4.16 Se presenta un termograma de la muestra REF.....	125
Figura 4.17 Se presenta un termograma de la muestra 10V.	126
Figura 4.18 Se presenta un termograma de la muestra 20V.	127
Figura 4.19 Termograma de las muestra REF, 10V y 20V.....	128
Figura 4. 20 Análisis de Difracción de Rayos X del mortero de referencia y tratados a 3 y 54 días, tratados con 10V.	131
Figura 4.21 Análisis de Difracción de Rayos X del mortero de referencia y tratados a 3 y 54 días, tratados con 20V.	132

Figura 4. 22 Imágenes de la evolución de la microestructura de la zona 1 de la muestra de a) REF, b) 10V y c) 20V.	133
Figura 4.23 Imágenes de la evolución de la microestructura de la muestras de REF..	134
Figura 4.24 Imágenes de muestras tomadas de especímenes tratados con NS y 10V. .	135
Figura 4.25 Diferencia entre cristales de a) etringita y b) formaciones de Ca/Si en un poro.	137
Figura 4.26 Imágenes de muestras tomadas de especímenes tratados con NS y 20V. .	137
Figura 4. 27 Imágenes de la evolución en los poros presentes en las muestras de a) 10V y b) 20V.	138
Figura 4.28 Diferencia entre cristales de a) etringita y b) formaciones de Ca/Si en un poro.	140
Figura 4.31 Isotermas de absorción obtenidas de morteros de referencia y tratados con a) 10V y b) 20V.....	142
Figura 4. 32 Esquema del posible efecto generado por la NS al entrar en contacto con los morteros.....	143

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. 1 Clasificación de los tamaños de poros en matrices base cemento.	17
Tabla 1. 2 Principales diferencias entre las técnicas electroquímicas.....	40
Tabla 1. 3 Parámetros de aplicación de la electrofóresis	47
Tabla 3. 1 Composición química del cemento utilizado para esta investigación.....	73
Tabla 3. 2 Diseño de morteros con una relación de 0.65	75
Tabla 3. 3 Aplicación del tratamiento de NS	83
Tabla 3.4 Rangos de resistividad en términos cuantitativos y cualitativos de la corrosión	87
Tabla 4. 1 Mediciones de pH antes y después de la solución	110
Tabla 4.2 Promedio de profundidades de carbonatación obtenidas en muestras con diferentes condiciones de tratamiento.....	123
Tabla 4. 3 Áreas superficiales y diámetros de poro de los materiales	139

NOMENCLATURAS Y ABREVIACIONES

ACI	Instituto Americano del Concreto
BET	Fisisorción de N ₂ Por El Método de Brunauer-Emmentt-Teller
CA	Corriente Alterna
CD	Corriente Directa
CP	Protección Catódica
CPO	Cemento Portland Ordinario
DRX	Difracción de Rayos-X
DTA	Análisis Térmico Diferencial
TGA	Análisis Térmico Gravimétrico
DTP	Distribución de Tamaño de Partícula
EDS	Detector de Energía Dispersiva
EEC	Extracción Electroquímica de Cloruros
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier
h	Tiempo (Horas)
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
MET	Microscopia Electrónica de Transmisión
NS	Nanopartículas de base Silicio
PBI	Producto Interno Bruto
PCA	Portland Cement Association
PNB	Producto Nacional Bruto
RAS	Reacción Álcali-Sílice
RAE	Realcalinización
REF	Referencia
SEI	Imagen de alta resolución
TEOS	Tetraetil Ortosilicato
V	Voltaje
ZT	Zona Inicial Del Tratamiento (Anódica)

DEDICATORIA

A Dios:

Por permitirme llegar a este momento tan especial en mi vida. Por protegerme durante todo mi camino y darme fuerzas para superar obstáculos y dificultades a lo largo de toda mi vida.

A mis padres:

Leoncio Hermilo Cruz Pérez y María del Rosario Moreno Velázquez, a quienes les debo la vida, mis logros y las ganas de salir adelante.

Gregorio Arnulfo Moreno Cota y Aurora Velázquez Peraza, por su apoyo, confianza y cariño incondicional que me han dado a lo largo de mi vida.

A mis hermanos:

Joel Fco. Cruz Moreno y Arnulfo Gpe. Cruz Moreno, Por los momentos que hemos pasado juntos.

A mi familia:

A mis tíos: Eloísa Moreno, Selene Moreno, Aurora Moreno, Alberto Moreno, Julieta Moreno, Cirilo Martínez, Dolores Caro quienes han sido mi apoyo a lo largo de mi camino.

A mis abuelos: Rosario A. Urias Pérez y Manuel Ignacio Cruz Ramos, a quienes les agradezco de todo corazón, porque gracias a ellos tengo al mejor padre del mundo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Autónoma de Nuevo León, así como a la Facultad de Ingeniería Civil, por haberme permitido ser parte del programa de Maestría en Ciencias con orientación en Materiales de Construcción.

Agradezco el apoyo económico No. 268517 otorgado por CONACyT, para solventar mis estudios de maestría y poder culminarlos con este trabajo de investigación.

Al Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel, mi director de tesis, por darme la oportunidad de desarrollar este tema de investigación, pero sobre todo por su confianza, paciencia, tolerancia y dedicación durante todo el desarrollo de la tesis.

Al Dr. Arquímedes Cruz López, mi co-director de tesis, por su apoyo incondicional en el desarrollo de la parte química de este trabajo, sus consejos, dedicación, apoyo y sobre todo paciencia.

Al Dr. Pedro L. Valdez Tamez, mi co-director de tesis, por las oportunidades y el apoyo brindado para la culminación del proyecto.

Al Dr. Carlos Paulino Barrios Durstewitz, por el apoyo en la revisión de este trabajo.

A los doctores José Manuel Mendoza Rangel y Antonio A. Zaldívar Cadena, por facilitarme el desarrollo del mi proyecto de tesis en las instalaciones del Laboratorio de Investigación de Materiales de Construcción; de igual forma, quiero agradecer al técnico Gumaro Tovar, por el apoyo brindado en el desarrollo experimental, además de su paciencia, confianza y, sobre todo, amistad.

Al Dr. Alejandro Durán Herrera, por haber facilitado material y herramientas del laboratorio de Tecnología del Concreto, para el desarrollo del proyecto, al igual quiero agradecer el apoyo brindado de su personal técnico.

Al Dr. José Gilberto Torres Torres, de la UJAT (Universidad Juárez Autónoma de Tabasco) por facilitar los equipos del laboratorio de Caracterización Físicoquímica de Materiales de la división académica de ciencias básicas; pero, sobre todo, por sus consejos, disponibilidad en todo momento y su amistad incondicional.

A la Dra. Nora Elizondo, por facilitar los equipos del laboratorio de materiales Nanoestructurados, de la facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, para el desarrollo de esta investigación.

Al cuerpo académico por su dedicación, paciencia y formación durante los cursos llevados a lo largo de la maestría.

Al personal administrativo de la Subdirección de Estudios de Posgrado, así como al Dr. César A. Juárez Alvarado por su servicio y atenciones.

A mis compañeros y amigos del posgrado; en especial, a María Leyva, Yuritzi Javier, Ricardo Martínez y Enrique Armendáriz, quienes fueron un apoyo a lo largo del camino.

A Carmen Moreno, por su apoyo en una parte del desarrollo experimental de este proyecto y su amistad.

A mis amigos: Anakaren Medina, Fco. Ramos, Rodrigo González, Fco. Vázquez, Marlene Gallegos, Octavio Rivera, Alejandro Herrera, Cesar Aguilar, Marín García y Carolina Arenas, por brindarme su amistad incondicional en todo momento.

¡A todos, gracias!

INTRODUCCIÓN



INTRODUCCIÓN

La nanotecnología se ha convertido en los últimos años en uno de los principales y más importantes campos de investigación. Tiene como principal objetivo obtener materiales a una escala nanométrica y, debido a esto, las propiedades fisicoquímicas de los objetos pueden ser moduladas sistemáticamente por la variación del tamaño, facilitando el diseño de nuevos materiales y promoviendo el menor consumo de recursos naturales. En lo que al sector de la construcción se refiere, las aplicaciones estructurales de la nanotecnología son las que van a permitir el desarrollo de nuevos materiales y mejoras en sus procesos de fabricación, así como nuevas técnicas de construcción.

A finales del siglo pasado, las propiedades requeridas en los materiales para su producción en gran escala eran, fundamentalmente, la resistencia mecánica y la dureza. Ahora, con el desarrollo de la ciencia de los materiales, es posible diseñar en el área de la construcción una serie inteligente de materiales. Sin embargo, para evidenciar lo anterior, es necesario trabajar en dos aspectos principales: por un lado, cómo caracterizar de manera apropiada las nanopartículas y, de otro, cómo aprovechar sus nuevas propiedades. Para comprender el funcionamiento de estos nuevos materiales es necesaria la combinación de diversas disciplinas como la física, la química aplicada a los materiales y a la ingeniería.

En la vida cotidiana ya existen grandes necesidades, que se han de cubrir y para esto se hace uso de los nanomateriales; algunos ejemplos del empleo de estos de nanomateriales en la ingeniería civil son: superficies autolimpiables (desarrollo de recubrimientos fotocatalíticos que den lugar a superficies con propiedades bactericidas y autolimpiables), concretos más resistentes (logrando esto mediante la aplicación de nanofibras o nanopartículas que posibilitan la modificación de sus propiedades para la

adquisición de un mejor comportamiento físico-mecánico), y en la fabricación de recubrimientos con base en incrustaciones de nanopartículas para estructuras.

En relación con las aplicaciones específicas de la nanotecnología en la construcción, cabe señalar que centra su actividad en la explotación de nuevos materiales y procesos por la aplicación para continuar el desarrollo de códigos para que las construcciones sean de mejor calidad y cumplan los tres conceptos fundamentales: durabilidad, resistencia y sustentabilidad. Además, de ser más respetuosa con el medio ambiente (Electron et al., 2007).

Si se habla de construcción, uno de los materiales de construcción de mayor uso en el mundo es el concreto, debido a que posee características esenciales que permiten satisfacer las principales necesidades del ser humano; esto debido a sus facilidades para adquirir formas preconcebidas, por medio de cimbras. El uso del concreto comprende elementos estructurales, en presas, silos, edificios, carreteras, puentes, puertos, etc. y su utilización se justifica debido a que es un material que cumple los requisitos mecánicos en un periodo determinado, llegando a ser un material difícil de reemplazar (Ilgia., 2010). Adicionalmente, cuando el concreto interacciona con el acero, surge un efecto sinérgico entre ambos materiales: el concreto reforzado. A pesar de su amplio uso, este material, ya sea a corto o largo plazo, se ha visto que sufre deterioro debido a su interacción con el ambiente, provocando la pérdida de durabilidad, un aumento en los costos de mantenimiento (Morefield et al., 2008; Jo et al., 2007; Shi et al., 2012). Sin embargo, hablan de que la durabilidad en las estructuras de concreto reforzado es sumamente compleja, ya que existen agentes externos a quienes se les atribuye principalmente la causa del inicio y propagación de los diferentes tipos de deterioro, tanto en el concreto como en el acero de refuerzo (Bertolini et al., 2004; Salta, 1994). La permeabilidad del concreto es una propiedad que influye también en prácticamente cualquier mecanismo de deterioro de las estructuras de concreto reforzado. La permeabilidad se genera por la naturaleza porosa del concreto, que permite el paso a los

agentes agresivos (como CO_2 , Cl^- y SO_4), que pueden conducir al deterioro acelerado de una estructura de concreto reforzado. Estos problemas pueden prevenirse mediante el uso de técnicas electroquímicas (véase figura 1). Sin embargo, cabe señalar que, a pesar de ser herramientas muy poderosas que han sido utilizadas por varios años, es necesario tener presentes sus limitaciones y sus alcances, para evitar falsas conclusiones.

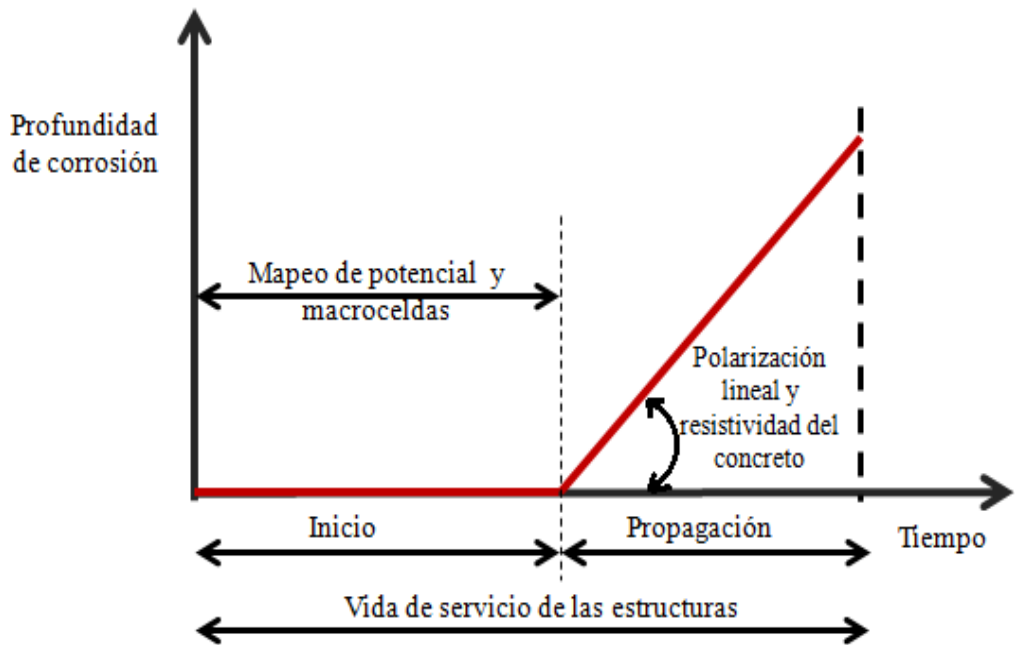


Figura 1. Tipos de información obtenidas de las técnicas electroquímicas (Bertolini, et al. 2004).

A nivel mundial, se estima que aproximadamente un 40% del total de las estructuras de concreto reforzado deben seguir algún mantenimiento y/o rehabilitación, mientras que el resto debe ser remplazado por completo (RedPREVENIR, 2012). La corrosión del acero de refuerzo es una de las principales causas del mantenimiento y las reparaciones en todo el mundo (Ligia., 2010).

La permeabilidad se puede incrementar por un mal diseño o una mala selección de materias primas; una mala compactación, relaciones altas de agua/cemento (A/mC), bajo contenido de cemento y curados no apropiados. Por lo tanto, la durabilidad de las

estructuras de concreto reforzado está a menudo sujeta a cambios y refuerzos considerables. Si las estructuras comienzan a mostrar signos de deterioro prematuro; es decir, antes de lo previsto, provocan un porcentaje de pérdida de vida de servicio. De ahí el interés por desarrollar tecnologías innovadoras que disminuyan la permeabilidad del concreto endurecido y contribuyan en el retraso o inhibición en la interacción de estos agentes con la matriz cementante y con el acero de refuerzo.

Aunque mal diseñada y/o mal colocada, una vez que la estructura de concreto reforzado se construye y pone en servicio, quedan sólo pocos procedimientos y técnicas que pueden aplicarse para disminuir la elevada permeabilidad y mala calidad del concreto (González, 2010). Además, el uso de recubrimientos o impermeabilizantes sobre la superficie del concreto ha sido una opción poco eficiente durante muchos años, debido a que éstos sufren problemas de deterioro debido al contacto con el medio de exposición. Actualmente se están investigando nuevas y novedosas técnicas de prevención y/o reparación para estructuras de concreto reforzado. Una alternativa es la aplicación de un campo eléctrico para el transporte de agentes que ayuden a generar un efecto bloqueando los poros, ya sea con un efecto tapón o que puedan ejercer una reacción puzolánica, una vez que se encuentren dentro (Gratwick., 1974; Ryu & Otsuki 2002; Otsuki et al., 2007). Recientemente se ha propuesto el transporte de nanopartículas de sílice (NS) hacia el interior de la matriz cementante por electroforesis, haciendo uso de la aplicación de un campo eléctrico (Cárdenas and Struble., 2006; Cárdenas & Kupwade-Patil., 2007; Kupwade-Patil and Cárdenas., 2008; González et al., 2011; Fernández, 2011; Kupwade-Patil & Cárdenas, 2013). La electroforesis permite emplear compuestos complejos o fases de materiales funcionales (SiO_2 , ZnO , Fe_2O_3) y ejercer un movimiento de estas nanopartículas hacia el interior de cualquier material poroso. Una vez que estas partículas NS se encuentren dentro de la matriz cementante, se proponen dos etapas relacionadas con el mecanismo de reactividad; por un lado, la floculación y por otro, la reacción que produce la formación de una fase de gel denso que permite el bloqueo de los poros, ejerciendo una barrera ante el acero de refuerzo y el medio de

exposición (esta fase contiene geles de silicatos de calcio hidratados C-S-H) (Cárdenas and Struble, 2006).

En la bibliografía asequible existen reportes de trabajos exitosos donde se usó una mezcla de NS con cemento, desde la elaboración de la mezcla cementante (Flores, 2010; Hui et al., 2004). Por ejemplo, Flores y Hui utilizaron la NS sintetizada por el método sol-gel, en la fabricación de los morteros elaborados con cemento portland y observaron una mejoría en las propiedades mecánicas, en relación con los morteros de referencia. Donde, los análisis de las pastas con adiciones de NS demostraron que el incremento en las propiedades mecánicas se debió principalmente al desempeño de las nanopartículas de NS, ya que aceleraron las reacciones de hidratación al generar sitios de nucleación para la formación de los C-S-H. Se generó una microestructura muy compacta al incrementar los enlaces de Si-O-Si, entre las capas de la estructura del C-S-H, similar a una reacción puzolánica con los productos de hidratación del cemento portland (Flores., 2009; Hui et al., 2004).

Actualmente, las nanopartículas de NS constituyen uno de los materiales más empleados como portador de carga, ya que a esa escala es capaz de modificar de manera importante sus propiedades químicas (Kupwade-Patil and Cárdenas., 2008). Cárdenas, investigó la aplicación del tratamiento electrocinético de nanopartículas de NS y sílice dopada con alúmina. Los resultados indican que el tratamiento fue eficaz para mantener el pH y el contenido de cloruros por debajo de los niveles de umbral. Indirectamente, demostró que este método reduce la permeabilidad y por lo tanto, el transporte iónico de cloruros en el concreto (Cárdenas and Struble., 2006).

Asimismo, entre los mecanismos de deterioro, la corrosión debida a la carbonatación genera un problema que constantemente ocurre en las estructuras de concreto reforzado, especialmente en las zonas urbanas, ya que éstas suelen tener una alta concentración de dióxido de carbono (CO₂), emitido en el medio ambiente por las emisiones de los vehículos o de las plantas industriales. La carbonatación (proceso por el cual el CO₂ reacciona con los álcalis presentes en la solución de los poros de la matriz

de concreto), reduce la alcalinidad del concreto a valores de pH de 9,0 o menos. Cuando la carbonatación alcanza la zona del acero de refuerzo, la capa pasiva se rompe, iniciando la corrosión del acero de refuerzo de manera generalizada. En este sentido, la pregunta es si la técnica será capaz de disminuir el coeficiente de difusión de CO_2 , tanto como en el caso de los cloruros.

En el presente trabajo se analizó el efecto que causa el ingreso de nanopartículas bajo un campo eléctrico de nanopartículas con base NS, obtenido por la ruta suave de síntesis sol-gel, en la carbonatación de concretos en estado endurecido. El estudio se centró en el análisis de las propiedades físicoquímicas de la partícula obtenida, así como en la resistividad eléctrica, la porosimetría y la carbonatación de la matriz cementante endurecida.

JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO

Prácticamente cualquier mecanismo de deterioro, incluyendo la corrosión del acero de refuerzo, tiene un factor común. Se trata del transporte de agentes agresivos (sustancias nocivas) hacia el interior de la estructura, que son la causa del deterioro, ya que penetran mediante la porosidad presente en el concreto. Por esto no es pertinente que exista una gran cantidad de estos agentes en una matriz cementante, ya que estos influyen en la permeabilidad de la estructura. De esta manera se incrementarían las propiedades como la resistencia y la durabilidad de la estructuras de concreto reforzado. Todo lo antes mencionado está ligado con la disminución de poros, ya que entre menos poros interconectados existan en la matriz cementante, los agentes agresivos tardarían más en penetrar a la misma y evitarían o retardarían algún tipo de deterioro.

Mediante el estudio y el análisis de las estructuras es posible saber que, en el caso del deterioro, uno de los principales problemas está enfocado a la corrosión. Es decir, la principal causa del deterioro de las estructuras de concreto reforzado es la penetración de agentes agresivos, mediante la migración hacia el interior de la matriz cementante, provocando problemas de corrosión en el acero de refuerzo. En el mundo, la mayoría de las intervenciones consisten en sustituir las estructuras dañadas, ya que los costos de reparación son muy elevados; pero cuando las estructuras dañadas son importantes se tratan de reparar sin importar el costo por lo que el enfoque principal de este proyecto es proponer una nueva técnica para aplicarla en las estructuras a edades tempranas, a fin de poder proteger a la estructura de concreto reforzado e incrementar el tiempo de vida útil para el que fue diseñada.

HIPÓTESIS

El transporte de nano-partículas de sílice (o partículas de nano-sílice, NS) hacia el interior de la matriz cementante endurecida mediante la aplicación de un campo eléctrico, es una opción para restablecer la vida útil estimada en la etapa de diseño de una estructura de concreto reforzado, sin comprometer el estado superficial del acero de refuerzo

OBJETIVO GENERAL:

Evaluar el efecto sobre las propiedades de transporte de matrices con base en cemento portland y analizar el consecuente efecto “barrera” que genera contra agentes agresivos la introducción de nano-partículas de sílice (o partículas de nano-sílice, NS) en la matriz cementante mediante la aplicación de un campo eléctrico, como opción para mantener la durabilidad en una estructura de concreto.”

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Seleccionar y caracterizar las materias primas a utilizar en el diseño de los morteros (cemento).
- Diseñar, implementar y ejecutar la ruta de Sol-gel para la obtención de nanopartículas y su respectiva caracterización.
- Elaborar especímenes de mortero con relación a/mC de 0.65, control de diseño y evaluar los ensayos de migración, mediante la aplicación de un campo eléctrico, a partir de los parámetros: concentración de nanopartícula en la solución, tiempo de aplicación, conductividad eléctrica y voltaje de aplicación.
- Implementar el dispositivo experimental y condiciones para la aplicación del campo eléctrico al mortero.

- Caracterizar y evaluar los especímenes, antes, durante y después del tratamiento, así como realizar el seguimiento de su tiempo de reacción.

METAS:

- Participar en congresos nacionales e internacionales para la difusión de los resultados obtenidos.
- Publicar en memorias de Congresos y elaborar un artículo científico.
- Obtener el grado de Maestro en Ciencias con orientación en Materiales de Construcción.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES



1.1 Generalidades

En este capítulo se presenta al concreto como uno de los materiales de construcción de mayor consumo a nivel mundial. Por lo tanto, se mencionan algunos problemas que presenta el concreto reforzado, ocasionados por los mecanismos de transporte y degradación generados por el medio de exposición. Esto generando pérdida de durabilidad, según sea el tipo; además de provocar el inicio y la propagación de patologías en los concretos, lo que limita el cumplimiento de la vida útil estimada durante el diseño de la obra. Para frenar o disminuir este problema, se mencionan diferentes métodos de prevención y reparación empleados con mayor frecuencia; ya sean éstos de manera directa como indirecta. Así mismo, haciendo especial énfasis sobre las técnicas de intervención electroquímicas existentes y la adición de la nanotecnología como alternativas tecnológicas. En este capítulo se describen de manera breve cada una de ellas, mostrando de forma detallada el principio de funcionamiento de la técnica y cuáles son los factores que influyen en la eficiencia del tratamiento, así como sus desventajas en los sistemas acero-concreto, considerando el alto costo de los materiales y las tecnologías complejas de intervención para llegar al grado de la rehabilitación. Finalmente, en este orden de ideas, se detecta la inevitable necesidad de optimizar las mejoras de la tecnología y desempeño de los materiales; pero, sobre todo, los mejoramientos de los métodos existentes para la intervención sobre las estructuras de concreto reforzado.

1.2 El concreto; su origen y susceptibilidad al deterioro.

De acuerdo con algunas normativas, se puede definir al concreto como un material compuesto que consiste esencialmente de un medio de unión dentro del cual están embebidas partículas o fragmentos de agregado, es decir una mezcla de material aglomerante (conglomerante) y agregados fino y grueso. En el concreto normal, comúnmente se usa como medio aglomerante, el cemento portland y el agua, pero también pueden contener puzolanas, escoria y/o aditivos químicos (ASTM C125, 2008; ACI 318S, 2008; PCA, 2004).

En los últimos años, el concreto se ha establecido como uno de los materiales de construcción de mayor consumo a nivel mundial (Ligia, 2010). Su producción y consumo es de 11.5 billones de toneladas por año (Mayer, 2009). El concreto comparado con otros materiales empleados en la industria de la construcción es el material más económico, además de poseer características esenciales (trabajabilidad, cohesividad, resistencia y durabilidad) que lo hacen único (Malhotra et al., 1996). Con base en esto, el principal avance generado en la tecnología del concreto se debe a la durabilidad y de este a la eficiencia en la construcción, además de que este material puede usarse en masa o reforzado con acero. Siendo esta última su aplicación más importante. (PCA, 2004; RedPREVENIR, 2012).

A pesar de su amplio uso, las estructuras de concreto reforzado están sujetas a cambios, debido a los problemas de durabilidad generados principalmente por los mecanismos de deterioro, afectando tanto al concreto como al acero de refuerzo y provocando una disminución en la vida útil de la estructura. de la estructura.

1.3 La durabilidad en las estructuras de concreto reforzado

Según el comité 201 del ACI, la durabilidad del concreto se define como su resistencia a la acción del clima, a los ataques químicos, a la abrasión o a cualquier otro proceso de deterioro. De tal manera que un concreto durable debe mantener su forma original, su calidad y sus propiedades de servicio al estar expuesto a su medio ambiente. Por lo tanto, la durabilidad depende del ambiente al que se exponga el concreto o de causas internas del concreto mismo (ACI, 2001; Klieger, 1982). Sin embargo, cuando se hace referencia a la pérdida de durabilidad en las estructuras de concreto reforzado, se está entrando en un sistema bastante complejo, debido a que existen diversos fenómenos que se pueden desencadenar dentro y fuera de la estructura. Para su análisis es necesario contemplar la situación de exposición y las condiciones de servicio.

Por lo tanto, la durabilidad de una estructura de concreto reforzado es una parte muy compleja de tratar, debido a que existe una gran variedad de factores que influyen en su pérdida (RedPREVENIR, 2012). Esta propiedad de durabilidad, puede ser ganada o perdida en las diferentes etapas de su vida, por lo que, se puede decir que para que una estructura de concreto reforzado ofrezca unas condiciones de servicio adecuadas no es una tarea fácil e implica un seguimiento específico; desde la etapa del diseño, hasta su prevención, debido a que ésta es la primera oportunidad que se tiene para determinar una durabilidad propia en la estructura (véase figura 1.1), y diseñar de manera adecuada (tomando en cuenta las condiciones a las cuales será expuesta durante su periodo de servicio), lo anterior implica realizar una adecuada selección de los materiales para su construcción y anticipar cualquier fenómeno de deterioro que se pueda presentar a lo largo del periodo de vida establecido para la estructura. Sin embargo, por un mal seguimiento del diseño y ejecución de la obra (construcción), este es el principal problema que ocasiona una disminución en la durabilidad y lo que acortaría el tiempo de vida útil de la estructura. En la mayoría de los casos, esta propiedad se ve afectada durante el transporte, la colocación, la compactación o bien por un curado del concreto

inadecuado; pero todos los factores juegan un papel muy importante para la naturaleza propia de la matriz (permeabilidad).

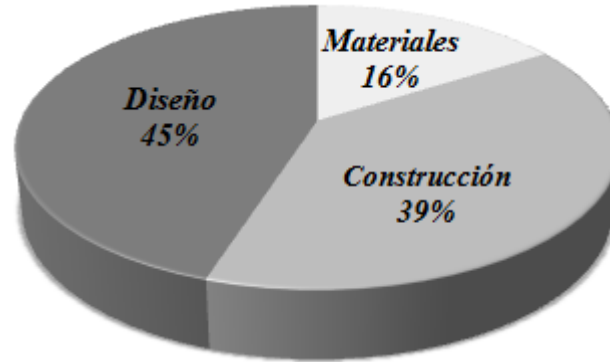


Figura 1. 1 Causas que producen problemas de durabilidad

No obstante, en la mayoría de los casos, las estructuras que se encuentran construidas, a nivel mundial, disminuyen o pierden esta propiedad, implicando la obtención de concretos convencionales o de baja calidad, quedando susceptibles a cualquier tipo de deterioro aunado a un segundo factor importante, en este caso la propia naturaleza porosa de la matriz cementante. Este es uno de los problemas que más perjudican a las estructuras de concreto reforzado, ya que facilita el paso a los agentes agresivos que se encuentran en el medio ambiente.

A partir de lo anterior, se puede decir que brindar una durabilidad apropiada a los concretos, para que estos ofrezcan las condiciones de servicio adecuadas no es una tarea nada fácil e implica una serie de factores que influyen en su incremento o disminución. De acuerdo con los análisis de literatura, se estima que en el mundo se gasta hasta un 40% en mantenimiento y reparación, mientras que un 60% en nuevas construcciones (González, 2010). Consecuentemente, esto genera pérdidas económicas muy grandes, ocasionadas por una parte en la reparación y otras por la sustitución, en caso de ser un deterioro severo (RedPREVENIR, 2012; Puente, 2012; González, 2010).

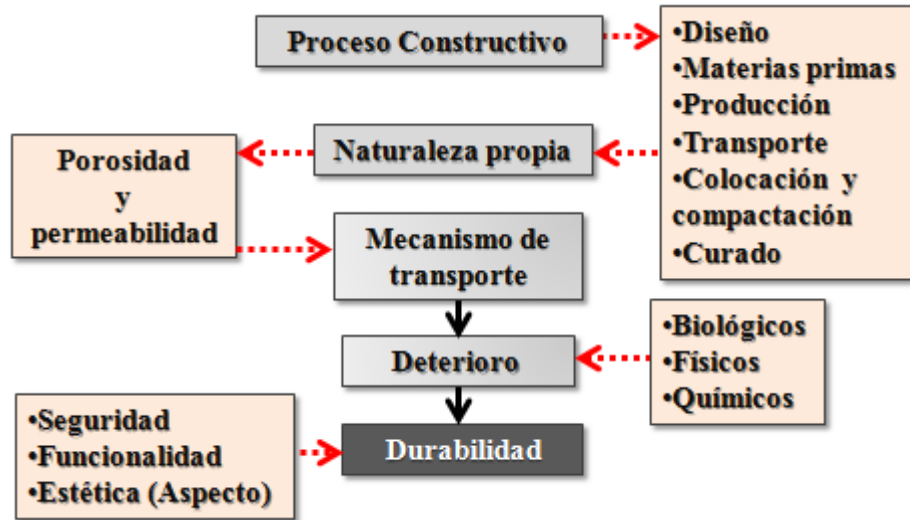


Figura 1. 2 Esquema de los siguientes factores que afectan la durabilidad en estructura de concreto

De acuerdo con la figura 1.2, se observa que, además de un mal proceso constructivo, la pérdida o disminución de durabilidad puede generarse por la propia naturaleza porosa de la matriz. A su vez, la porosidad está condicionada por el tipo y la cantidad de cemento empleado, el nivel de compactación y transporte, el tiempo y tipo de curado y la relación (a/mC) (Ngala et al., 1997; Fattuhi et al., 1988). Un mal curado o una mala compactación del concreto pueden dar lugar a una porosidad alta, especialmente en la superficie externa del concreto. En general, y dentro de unos límites aceptables de hidratación, una baja relación a/mC produce un concreto menos permeable, por la formación de poros pequeños no interconectados, que se forman por las reacciones de hidratación y que siempre contienen grandes cantidades de poros de diversos tamaños y formas (véase tabla 1.1).

Tabla 1. 1 Clasificación de los tamaños de poros en matrices de cemento.

IUPAC		S. Mindess (2002)		J. Massana (2010)	
Nombre	Tamaño	Nombre	Tamaño	Nombre	Tamaño
Microporos	<2 nm	Microporos "intercapa"	> 0.5 nm	-	-
		Microporos	0.5 - 2.5 nm	-	-
Mesoporos	2 - 50 nm	Capilares pequeños (gel)	2.5 - 10 nm	Capilares pequeños (gel)	2.5 - 10 nm
		Capilares medianos	10 - 50 nm	Capilares medianos	10 - 50 nm
Macroporos	> 50 nm	Capilares grandes	50 nm - 10 μ m	Capilares grandes	50 nm - 10 μ m
		Aire ocluido	>10 μ m	Macroporos	>10 μ m

La gran mayoría de los poros se pueden clasificar en macroporos, mesoporos y microporos, que engloban a los poros capilares, y a los poros de gel. El espacio interlaminar en el C-S-H, estos tienen un volumen igual a un 28% en volumen de gel y dimensiones desde nm. Prácticamente no afectan a la durabilidad del concreto reforzado, porque son demasiado pequeños para permitir un transporte significativo de agentes agresivos. Los poros capilares son los huecos no rellenos por los productos sólidos de hidratación. Tienen dimensiones desde los 10 hasta 50 nm, pero si utilizan relaciones a/mC altas, éstas pueden llegar hasta tomar dimensiones hasta de 3-5 μ m si el concreto no está bien hidratado. Los poros mayores son resultado de aire atrapado durante el mezclado, el cual no fue eliminado (Metha et al., 2006). Por lo tanto, la principal pérdida de durabilidad se ocasiona por la naturaleza propia del concreto, debido a que éste es propenso a sufrir problemas de deterioro causados por la penetración de agentes agresivos como el CO₂, Cl⁻, SO₄, etc., los cuales pueden ser transportados a través de la porosidad presente, que se convierte en un vehículo de transporte principalmente afectando al concreto y posteriormente al acero, ocasionando su degradación.

1.4 Mecanismo de transporte y degradación del concreto

Los mecanismos de transporte son los procedimientos por los que se permite la entrada de agentes agresivos en el concreto, a través de su estructura porosa y, por lo tanto, condicionan el deterioro del mismo. Los agentes agresivos pueden ser compuestos, líquidos o gaseosos, o estar en forma de iones disueltos en una fase acuosa. Sin embargo, el mecanismo de transporte es el principal vehículo de transporte de los agentes agresivos hacia el interior de la estructura, ya que estos se encuentran en el medio ambiente que rodea la estructura. Además, los agentes agresivos que deterioran el concreto reforzado penetran a través de la estructura porosa del concreto, en estado gaseoso o líquido. Del mismo modo, los iones disueltos en la fase acuosa contenida en los poros se abren paso por la red porosa. De acuerdo con las características del poro, los mecanismos de transporte difieren unos de otros por la fuerza impulsora que actúa, pudiendo ser ésta un gradiente de concentraciones o difusión, tensión superficial de los poros capilares o absorción, diferencia entre presión (permeabilidad), diferencia en densidad o temperatura (convección) y diferencia de potencial electrostático o migración iónica.

Junto a estos mecanismos existen otros factores que condicionan la entrada de los agentes agresivos. Entre ellos destacan las condiciones ambientales, la concentración local de las sustancias, la porosidad total, la distribución y el tamaño del poro en el concreto, la anchura y el número de microfisuras existentes, el grado de saturación de la red de poros y la temperatura. Además, existe un gran número de parámetros que influyen sobre los mecanismos de transporte. Debido a esto, la comparación entre los mecanismos que se presentan en el concreto dependerá de factores tales como la selección de los materiales, la relación a/mC , o el contenido de cemento, entre otros.

Uno de los principales mecanismos de transporte se da bajo la acción de ciertos factores que influyen, tales como: la humedad, la temperatura, la presión, y la presencia de químicos en el ambiente, los cuales tienden a perturbar el equilibrio de los fluidos y agentes en el concreto (Bear et al., 1972), con la finalidad de mantener el flujo de los fluidos internos en equilibrio.

Además, existen otros tipos de acciones que atacan la durabilidad de los concretos, como las acciones de origen mecánico y biológico. Dentro de todas estas acciones, las relacionadas con los procesos de expansivos más significativos serían las acciones de origen químico, especialmente aquellas que atacan al concreto y desarrollan otras patologías de corrosión, como las siguientes:

Ataque de cloruros

La penetración de los cloruros ocurre a través de los poros del concreto, dando lugar a un ataque químico, que es producido por acción sobre el concreto de este ión que se encuentra normalmente disuelto en el agua. Dependiendo de la concentración de iones cloruro en la solución de poro, el cemento se combinará o no con ellos. La concentración de cloruros disminuye a medida que se va presentando mayor profundidad hacia el interior del concreto. Si se supera un valor umbral, da lugar a su corrosión por picadura. Los iones cloruro atacan la capa protectora del óxido, formada en el acero por el medio químico altamente alcalino ($\text{pH} = 12.5$) presente en el concreto.

Los cloruros se pueden introducir en el concreto, ya sea con los materiales de la mezcla (aditivos, agregados, o agua), o a través de la exposición a las sales anticongelantes, al agua de mar o al aire cargado de sales cerca de las costas (véase figura 1.3).

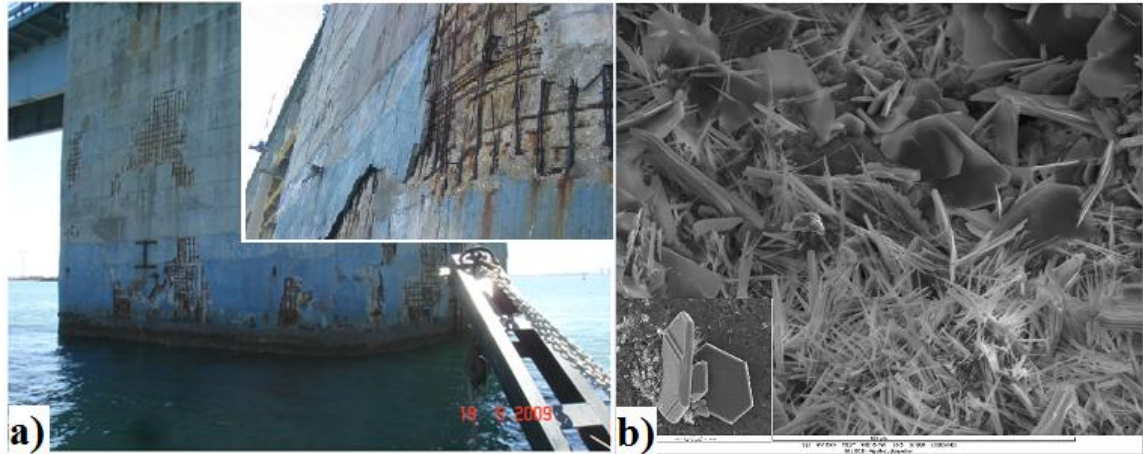


Figura 1. 3 Imagen sobre problemas presenta un ejemplo de deterioro del concreto reforzado debido a la presencia de cloruros en el concreto, a) ataque por cloruros en un tanque de concreto reforzado y b) Imagen de MEB donde se observa los cloruros enlazados.

➤ Ataque por sulfatos.

Los sulfatos de sodio, potasio y magnesio, presentes en los subsuelos y en el agua con álcalis son muchas veces los responsables del deterioro de las estructuras de concreto. La causa del deterioro puede tener varios orígenes. En primer lugar, porque los sulfatos reaccionan químicamente con la cal y el aluminato de calcio hidratados de la pasta de cemento, formando sulfato de calcio y sulfoaluminato de calcio, respectivamente. Dichas reacciones van acompañadas de una considerable expansión, que ocasiona esfuerzos de tracción internos y que culmina con agrietamientos y fracturas del concreto (véase figura 1.4 a).

Otra causa de deterioro se produce cuando el concreto está en contacto con agua alcalina, lo cual produce la posición de cristales de sulfato en los poros, como consecuencia de la evaporación. El crecimiento de los cristales (véase figura 1.4b) tiene lugar cuando se tiene un ciclo de humectación y secado que puede eventualmente llenar los poros y desarrollar presiones suficientes para la fisuración del concreto.

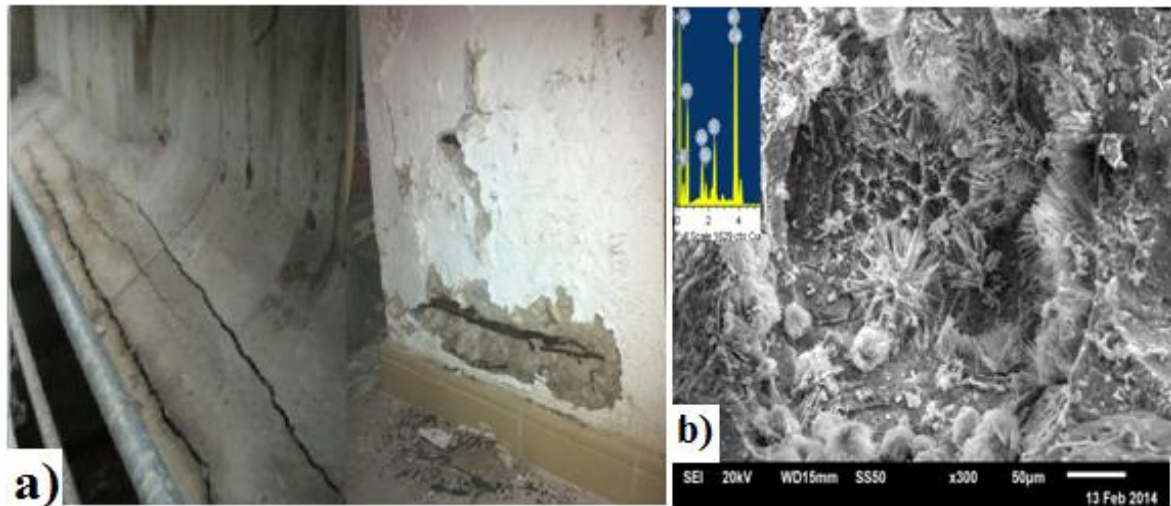


Figura 1.4 Problemas de deterioro debidos a la presencia de sulfatos en el concreto. a) Estructura con fisuras en consecuencia por el ataque de sulfatos y b) Micrografía donde se observa la presencia de etringita.

Otra forma de ataque se presenta con la descomposición de los C-S-H, produciendo una pérdida de resistencia al concreto. En cualquiera de los casos, el principal producto generado es la etringita, pudiendo formarse también yeso y taumasita. La etringita es altamente expansiva, lo que genera tensiones de tracción internas suficientes para producir la fisuración del concreto como se observa en la figura 1.4a (Yang et al., 2000; Gao et al., 2007).

➤ Reacción Álcali-Sílice (RAS)

Es una reacción química que se puede presentar entre los agregados que contengan óxido de sílice inestable y el cemento, que contiene hidróxidos alcalinos que originan expansiones dentro del concreto endurecido. Las reacciones dan lugar a un gel que absorbe el agua (véase figura 1.5b), se expande y da lugar a una presión de hinchamiento que causa el deterioro del concreto (véase figura 1.5a).

De acuerdo con Audenaert, se han realizado algunos estudios sobre la expansión debida a la reacción álcali-sílice, donde se dice que la presencia de esta reacción ocurre principalmente en concretos autocompactables (Audenaert et al., 2002), debido tal vez a la reducción de la porosidad del concreto. Sin embargo, un estudio reciente ha demostrado que esta sensibilidad al ataque álcali-sílice puede ser debida al tipo de superplastificantes usados (Leemann, 2010). Por lo tanto, hay que hacer uso de superplastificantes con un bajo contenido de álcalis (Na_2O) para minimizar su efecto.

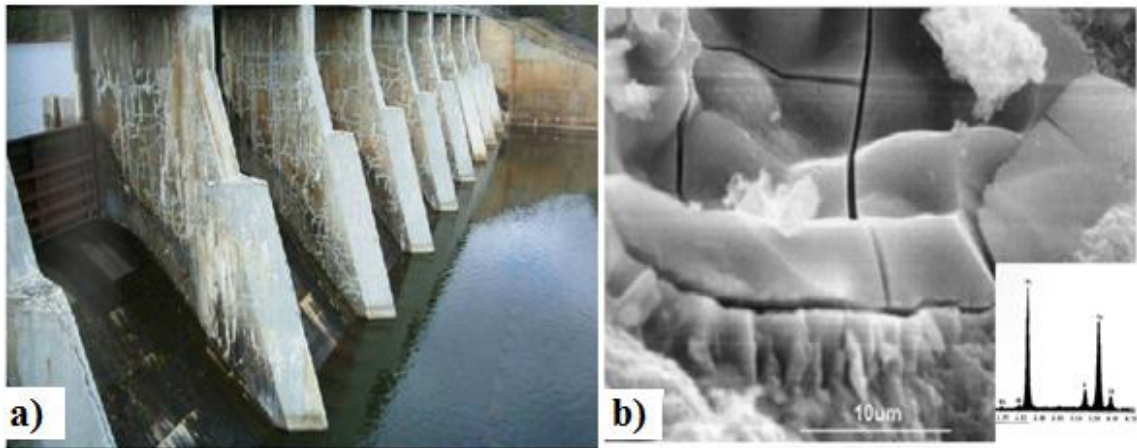


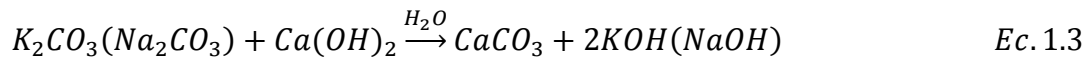
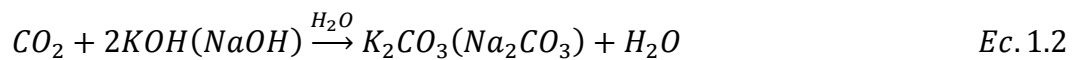
Figura 1.5 Imagen donde se observa el efecto generado por la reacción RAS. a) Estructura de presa que presenta problemas de agrietamiento por RAS y b) micrografía del gel de RAS.

➤ Carbonatación (CO_2)

El aire tiene un contenido medio de dióxido de carbono del 0.03% en volumen. Este contenido depende de la presión y de la temperatura, y es más importante en aglomeraciones urbanas que en un medio rural. El dióxido de carbono atmosférico reacciona con los diferentes hidratos y principalmente con la portlandita para dar carbonato de calcio como producto final Ec. 1.1. (Garcés et al., 2008)



El mecanismo de reacción es, sin embargo, relativamente complejo. La carbonatación se efectúa a partir del dióxido de carbono disuelto en el agua y que puede reaccionar con las sales presentes en la disolución. Como la solubilidad del CO_2 en una disolución saturada en estas sales es de 1.2 g/l, ésta disminuye cuando el medio se enriquece en bases alcalinas. Ahora bien las bases alcalinas se carbonatan rápidamente en contacto con el dióxido de carbono disuelto, según las siguientes reacciones.



Es la portlandita quien se carbonata más rápidamente; sin embargo, los otros compuestos hidratados, aluminatos y silicatos de calcio, son también sensibles al ataque por el dióxido de carbono y dan igualmente carbonato de calcio. La carbonatación no causa ningún daño al concreto por sí misma, aunque puede ocasionar que haya retracción en el concreto. De hecho, en caso del concreto obtenido con el cemento portland, éste puede incluso reducir la porosidad y conducir a un incremento de la resistencia. Sin embargo, la carbonatación tiene importantes efectos de la corrosión del acero embebido. La primera consecuencia es que el pH de la disolución de los poros cae de su valor normal de pH 13-14. Si no hay cloruros presentes en el concreto inicialmente, la disolución de los poros tras la carbonatación está compuesta prácticamente por agua pura. Esto significa que el acero en el concreto carbonatado

húmedo se corroe como si estuviera en contacto con el agua. También, se ha observado que los ciclos de humedecimiento y secado del concreto pueden acelerar la carbonatación. Además, cuando existen cloruros en forma de cloroaluminatos de calcio hidratados como los monocloroaluminato ($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$) o bien los más comunes tricloroaluminato ($C_3A \cdot 3CaCl_2 \cdot 30H_2O$) ó algún otro tipo de enlace, éstos pueden ser liberados por efecto de la carbonatación, haciendo la solución de poro más agresiva (Alonso et al., 1994; Garcés et al., 2008).

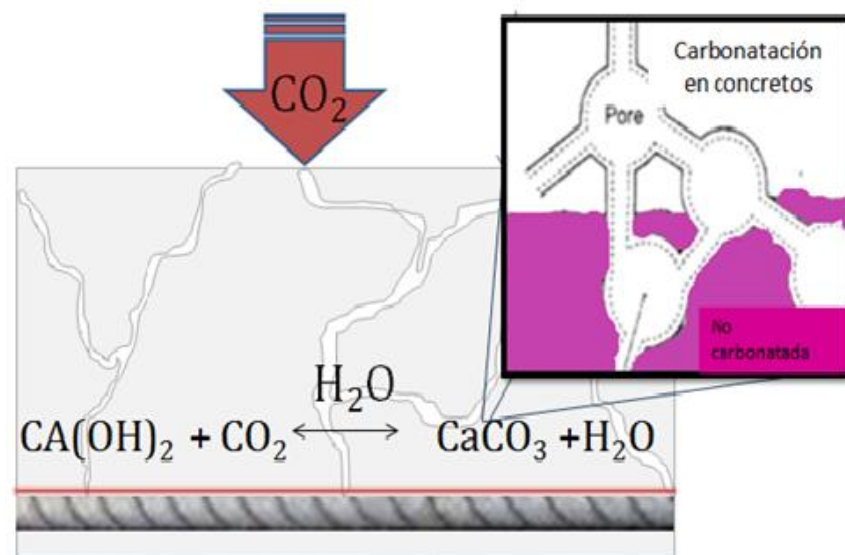


Figura 1. 6 Imagen del mecanismo de deterioro por medio de la penetración de CO_2 a través de la porosidad presente en los concretos.

El ingreso del CO_2 depende principalmente de la porosidad (véase figura 1.6) el concreto, humedad relativa y de la estructura de la red de poros (Mietz, 1998). A diferencia de otros ácidos, el ácido carbónico no causa daño a la pasta de cemento (véase figura 1.7b), el efecto es neutralizar los álcalis precipitando carbonato de calcio, la formación de dicho compuesto disminuye la porosidad del concreto haciéndolo menos permeable y aumentando su resistividad eléctrica. Se ha visto, además, que el efecto de la carbonatación puede aumentar la resistencia mecánica (Chang et al., 2005). No

obstante, la carbonatación se vuelve un problema de deterioro cuando el acero está presente, puesto que provoca la despasivación de dicho metal y en consecuencia la posibilidad del inicio la corrosión generalizada (véase figura 1.7 a).

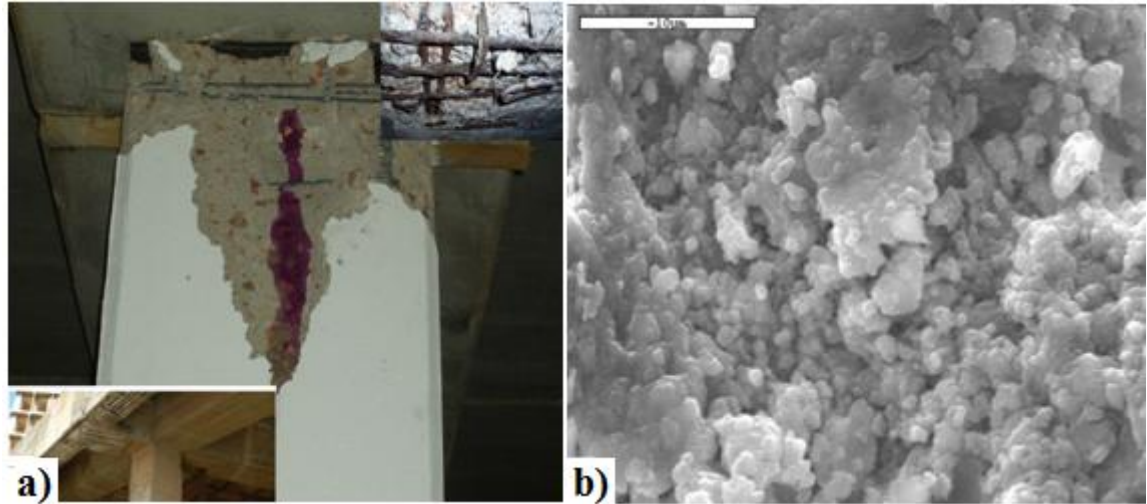


Figura 1. 7 a) Imagen de una columna y viga que presentan problemas de deterioro por corrosión del acero de refuerzo, debida a la carbonatación del concreto y b) micrografía de una pasta carbonatada.

Finalmente, el tiempo de iniciación de la corrosión inducida por carbonatación es igual al tiempo que le toma al frente de carbonatación llegar al acero. Este período varía dependiendo de los factores propios de la estructura y del medio de exposición. La corrosión causada por carbonatación ocurre más rápidamente cuando el recubrimiento del acero es muy pequeño. Asimismo, el avance de la carbonatación se acelera cuando la reserva de álcalis es baja. Esto es muy común que ocurra en concretos con bajos contenidos de cemento o fabricados con puzolanas (Alonso et al., 1994).

1.5 Principales problemas presentes en las estructuras de concreto reforzado.

En la actualidad existe una serie de problemas que limitan a las estructuras de concreto reforzado. En este caso, particularmente se hará referencia a la corrosión, debido a que este es uno de los principales problemas que afectan en el cumplimiento de la vida útil para la cual fue diseñada, es decir la corrosión del acero de refuerzo es el principal problema de durabilidad en todo el mundo. Estos problemas, afectan de manera indirecta a la industria de la construcción, debido a que generan pérdidas e incrementa costos para reparación y/o mantenimiento, los cuales deben ser llevados a cabo para combatir este fenómeno. Debido a su naturaleza, la corrosión es un problema de carácter electroquímico y el elemento de concreto reforzado cuenta con las condiciones adecuadas para que la corrosión se lleve a cabo.



Figura 1. 8 Infraestructura diseñada para la satisfacción de los habitantes.

En la actualidad se desarrollan grandes obras civiles (véase figura 1.8), para satisfacer las necesidades de los habitantes. Sin embargo, la mayoría de estas obras están diseñadas con materiales que aseguren una larga calidad de vida de las estructuras. Por lo tanto, los materiales más utilizados, debido a sus grandes ventajas, son el concreto y el acero. Sin embargo, la mayoría de estas estructuras no están cumpliendo con el periodo de vida útil estimado en el diseño, que consta de 50 a 100 años. Por lo tanto, las estructuras diseñadas y construidas en la actualidad están generando grandes pérdidas económicas en todo el mundo.



Figura 1. 9 Infraestructura que presentan problemas de deterioro.

Uno de los principales problemas (véase figura 1.9), es la pérdida de durabilidad de la estructura, provocada por la presencia de la corrosión a edades tempranas; es decir, a partir de 10 a 20 años o menos tiempo, a partir de su concepción, siendo estas ocasionadas principalmente por el transporte de agentes agresivos hacia el interior de

concreto, como consecuencia de los problemas o mecanismos de deterioro, que generan grandes pérdidas económicas, en el nivel mundial. Por lo tanto, en cuanto a la ingeniería civil, el principal problema es la corrosión del acero de refuerzo. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la corrosión se detecta cuando existen manifestaciones externas de dicho proceso, tales como: manchas de óxido, fisuras, desprendimientos del recubrimiento de concreto, como se muestra en la figura 1.10. Por lo tanto, se debe reconocer que todas las estructuras se encuentran en alguna de las etapas en las cuales se divide el proceso de corrosión. Desde el momento de la construcción de las estructuras se inician los procesos de difusión del CO₂ y/o los cloruros a través de la red de poros, que son los principales problemas que afectan al acero de refuerzo, lo que conlleva a una disminución en la durabilidad. Por lo anterior, se genera un impacto a la industria de la construcción, tanto en el factor económico, serios como problemas en el impacto ambiental.



Figura 1. 10 Manifestaciones de la problemática de la corrosión en el concreto en obra civil.

El impacto económico.

La corrosión está ligada en la industria a problemas, tanto de seguridad, como económicos. Los ingenieros son, en la mayoría de los casos, los responsables de minimizar los costos y los riesgos de la presencia de la corrosión en muchos ámbitos; en este caso, para las estructuras de concreto (puentes, edificios, presas, vías de comunicación) que generan grandes pérdidas en los países. Sin embargo, muchas veces ignoran las causas posibles de la corrosión y la forma de prevenirla. Por lo tanto, la corrosión del acero de refuerzo es una de las mayores causas principales que generan grandes pérdidas económicas debido a los gastos de mantenimiento, la reparación y hasta la sustitución de estructuras de concreto reforzado en todo el mundo. En la mayoría de los casos, éstas ocurren en los primeros años de puesta en servicio. Actualmente se estima que los países industrializados destinan de entre un 2 y 5% del PNB en cada país y 3.5 y 4.5% del PIB para intervenir estructuras con problemas de corrosión. Sin embargo, en la mayoría de los casos los costos por corrosión superan en 8% al PIB. Esto se debe a que el 90% de las industrias presentan pequeños problemas de corrosión (Castro et al., 1995; Ávila et al., 1986; Orozco et al., 1998; Pacheco, 2008).

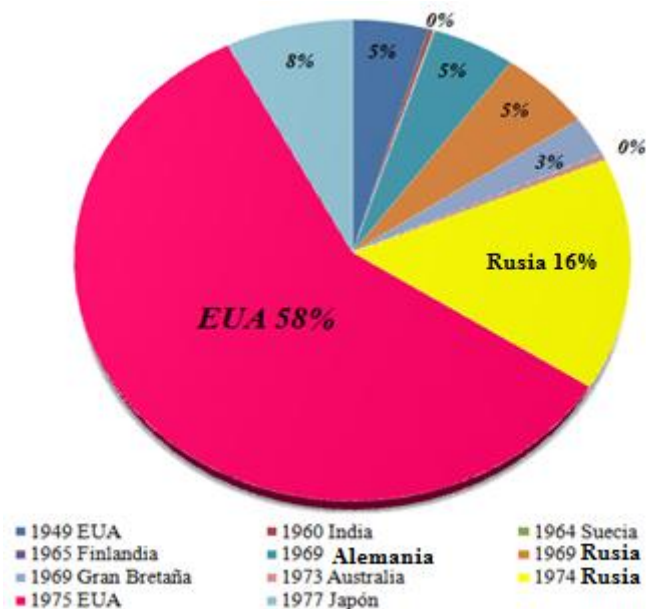


Figura 1. 11 Representación grafica de los costos asociados a problemas de corrosión.

En países como México, se indica que entre un 10 y un 25% de las pérdidas, se pudieron haber impedido si se tuviesen los conocimientos y la tecnología para contrarrestarla (Orozco 1998). Además, como se observa en la figura 1.11, Estados Unidos es el principal país con pérdidas grandes a consecuencia de la corrosión: desde pérdidas de 5,500 hasta 70,000 millones de dólares. Prácticamente, los países con menos pérdidas son los países en vías de desarrollo, como Suecia, Finlandia, India y Australia, que tan sólo tienen gastos por reparación de 47 hasta 550 millones de dólares. Por lo tanto, además del impacto económico que tiene el consumo de cemento y el acero a nivel mundial, también genera algunas repercusiones ambientales debido a su producción elevada (véase figura 1.12). El incremento en la utilización de estos materiales provoca grandes impactos en el ambiente.

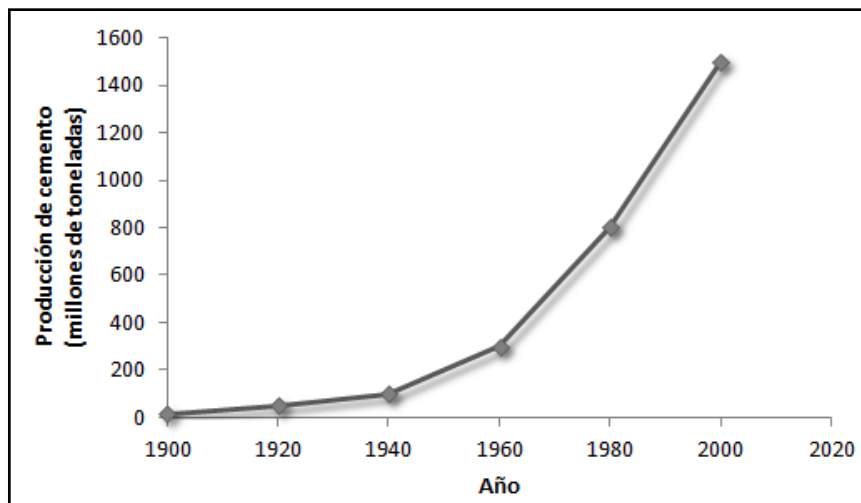


Figura 1. 12 Producción de cemento, en el nivel mundial.

El impacto ambiental.

La producción mundial anual de cemento de 1,5 billones de toneladas ocasiona, aproximadamente, el 7% de la carga total de CO₂ en la atmósfera. El cemento portland, el principal cemento hidráulico en uso en la actualidad, no es solamente uno de los materiales más empleados en la construcción, también es responsable de una gran cantidad de gases de efecto invernadero. Además, la producción de 1 tonelada de cemento portland requiere aproximadamente 4 GJ de energía, y su fabricación libera aproximadamente 1 tonelada de CO₂ a la atmósfera. Las grandes cantidades de extracción de materias primas tales como caliza y arcilla, y los combustibles, como el carbón, a menudo resultan en una deforestación extensiva y pérdida de suelo superficial (véase figura 1.13).

Si se sabe, que el concreto común contiene aproximadamente un 12% de cemento y 80% de agregados en masa. Esto significa que, globalmente, para hacer el concreto, se están consumiendo arena, grava, y roca triturada a una velocidad de 10 a 11 billones de toneladas por año. Las operaciones de extracción, procesado, y transporte que involucran tales cantidades de agregados consumen a su vez, cantidades considerables de energía, y afectan adversamente la ecología en las áreas forestadas y lechos de los ríos. La industria del concreto también emplea grandes cantidades de agua: el requerimiento de agua de mezclado solamente es de aproximadamente 1 trillón de litros, cada año. No hay estimaciones confiables, pero grandes cantidades de agua se usan como agua de lavado en la industria del concreto elaborado y para su curado, después del colado. Además de los tres componentes primarios (cemento, agregado y agua), se incorporan numerosos aditivos químicos y minerales a las mezclas de concreto. Ellos también representan enormes entradas de energía y materiales en el producto final. Por lo tanto, el consumo energético para la elaboración del concreto es sumamente alto, representando la mayor producción del costo de producción de este material. La industria del cemento es el tercer consumidor de energía en el nivel mundial, después de las industrias del aluminio y acero (RedPREVENIR, 2012; Hernández-Castañeda et al., 2006; Pacheco, 2008).



Figura 1. 13 Los tres principales factores que dañan el medio ambiente y la economía (explotación de materia prima, producción del cemento y acero)

Por lo tanto, la falta de materiales durables también tiene serias consecuencias ambientales. El incremento de la vida en servicio de los productos es una solución a largo plazo y de una no muy fácil solución para preservar los recursos naturales de la tierra. Las estructuras de concreto están generalmente diseñadas para una vida en servicio de 50 o más años, pero la experiencia muestra que en ambientes costeros y urbanos muchas estructuras comienzan a deteriorarse a los 20 ó 30 años, o aún menos tiempo, generando esto un foco de contaminación ambiental a nivel global.

Debido a esto, se han propuesto tecnologías que modifican las propiedades del concreto reforzado. Algunas de estas tecnologías propuestas son la elaboración de una variedad de acero, aditivos anti-corrosivos, protecciones externas como recubrimientos, y matrices cementantes más densas debido a la aplicación de los nanomateriales. Estas son algunas de las opciones que se han generado como solución para estos problemas y así prolongar la durabilidad de las estructuras de concreto.

1.6 Métodos no convencionales aplicados a las estructuras de concreto reforzado.

Los métodos para proteger las estructuras nuevas consisten en la elaboración de un concreto que funcione como una barrera física y química contra los agentes agresivos del medio ambiente.

En los últimos años, se ha propuesto una gran cantidad métodos de protección y prevención de la corrosión del acero de refuerzo. Algunas de estas técnicas se aplican en forma directa o indirecta; es decir, estos tratamientos pueden aplicarse de forma indirecta, brindando protección por medio del concreto; o bien, de manera directa en acero (Phanasgaonkar et al., 1997; Durar, 2000). En la figura 1.14, se presentan los métodos más utilizados para prevenir y resolver el problema de corrosión en el concreto, son los que se presentan en la figura 1.14.

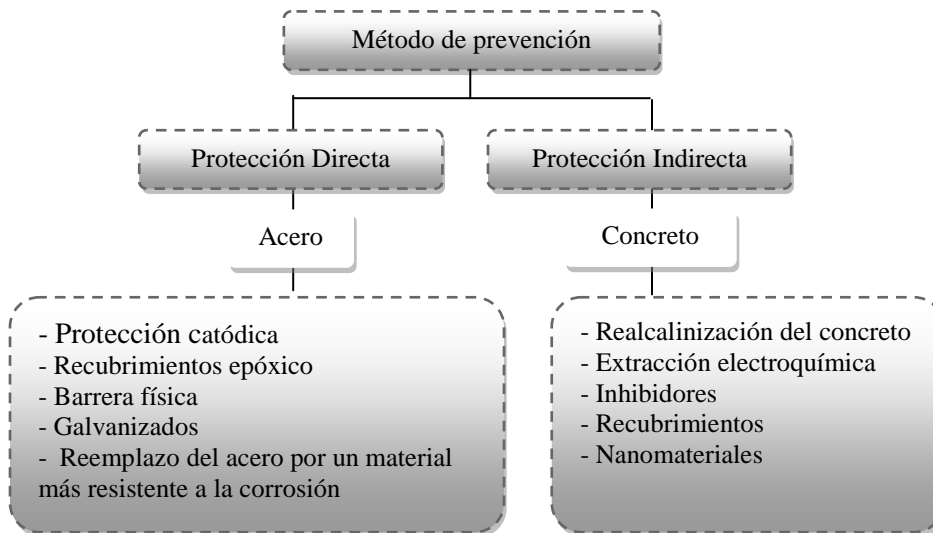


Figura 1. 14 Diagrama de los diferentes métodos de prevención y protección para estructuras de concreto reforzado (directa e indirecta).

En la siguiente sección se describen algunas técnicas empleadas en la actualidad, con el propósito de prevenir e incrementar el periodo de vida útil de las estructuras de concreto reforzado.

1.6.1 Inhibidores de la corrosión.

Los aditivos inhibidores tienen las ventajas de su fácil utilización, puesto que se añaden al agua de mezclado, o bien se adicionan a la mezcla del concreto o se aplican durante el proceso de fraguado del mismo; pues sirven para proteger el acero de refuerzo contra el ataque corrosivo, pudiendo ir en perjuicio de las propiedades del concreto. Son recomendables en los casos donde se ejecutan construcciones/repares y en zonas costeras.

Hoy en día existe un sin número de tipos de inhibidores, cada uno con un modo de aplicación diferente. Unos protegen al acero de refuerzo de la corrosión, impidiendo la penetración de oxígeno, mientras que otros forman una capa de óxido, de manera que, establecen la pasivación del acero. Desafortunadamente su efectividad depende de que:

- La concentración del inhibidor debe ser siempre la mínima requerida.
- La concentración de iones de cloruro y sulfatos en el concreto.

En general, se considera un inhibidor de corrosión a toda sustancia que añadida al medio en pequeñas concentraciones disminuye la velocidad de corrosión del metal. En el caso de una aleación, se pueden considerar también como inhibidores a aquellos aleantes que añadidos al material metálico en pequeñas concentraciones, retardan el proceso electroquímico; ya que modifican el estado superficial del material (Garcés et al., 2008).

1.6.1.1. Criterios de selección de inhibidores

La elección de un inhibidor o de una mezcla de inhibidores para resolver un problema de corrosión metálica no es tarea fácil. Es necesario darse cuenta que cada problema de corrosión es un caso particular, que pone en juego ciertos parámetros específicos:

- La naturaleza del metal.
- La naturaleza del medio corrosivo.
- El entorno del metal; por ejemplo, los materiales diversos constitutivos del circuito.
- Las condiciones económicas: el costo de la corrosión, comparado con el costo de una protección eventual.

1.6.2 Recubrimientos.

1.6.2.1. Recubrimientos y/o revestimientos para concreto.

Estos recubrimientos principalmente actúan como barrera física. Los recubrimientos para el concreto son de dos tipos principalmente: a) aquellos que proveen una barrera en la superficie del concreto, para prevenir, o al menos retardar, la penetración del agua: los cloruros, el oxígeno y el CO₂ al interior del concreto y b) aquellos que penetran y sellan los poros capilares del concreto, previniendo el ingreso de elementos corrosivos e inmovilizándolos.

Entre los más importantes se pueden mencionar:

- **Los recubrimientos hidrófugos:** son materiales de silicona, que repelen la humedad y resisten al desgaste.
- **Las membranas orgánicas prefabricadas:** se usan de manera temporal o permanente.
- **Los polímeros impregnados sobre el concreto:** se aplican sobre el concreto, previo a una deshidratación del mismo. Éstos se aplican penetrando

aproximadamente a 1 a 3 cm, desde la parte exterior, polimerizando luego y sellando los poros.

- **Otros recubrimientos:** tienen como principal ventaja retardar o evitar la carbonatación del hormigón, aunque también sirven para la estética de las estructuras. Entre los más importantes están: los epóxicos, los acrílicos y los poliuretanos.

1.6.2.2. Recubrimiento sobre el acero

La protección del acero de refuerzo con recubrimientos de zinc se emplea desde hace unas décadas en USA, pero algunos países europeos no permiten su uso en concretos reforzados y pretensados.

La galvanización en caliente consiste en sumergir el acero en un baño de zinc (Zn) fundido a 450°C. El acero de base reacciona con el Zn y se recubre con una serie de capas sucesivas, de contenidos crecientes de Zn, con aleaciones Fe-Zn, siendo la capa exterior Zn puro. Este tipo de protección se fundamenta en dos principios:

- El Zn forma productos de corrosión insolubles, compactos y adherentes que constituyen una barrera aislante natural, por lo que posee una resistencia a la corrosión mayor que la del acero.
- Al ser el Zn un metal anódico respecto al acero, le proporcionará a éste una “protección catódica”.

En la actualidad se conoce la mayoría de las circunstancias que delimitan la estabilidad del galvanizado en contacto con el concreto. Así, el pH de la fase acuosa encerrada en los poros del concreto y el grosor de la capa de galvanizado, son los dos parámetros que es necesario fijar para obtener una adecuada durabilidad. Tal como lo indica la figura 1.15, el galvanizado resulta más estable en cementos con bajo contenido de álcalis y presencia de Cl^- ; es necesario asegurar un espesor mínimo de unos $18\mu\text{m}$ de capa de zinc puro. Sin embargo, en el concreto con elevados contenidos de Cl^- , el

galvanizado puede también atacarse. Además de que éste puede ejercer un segundo efecto protector durante un cierto periodo, debido a que este material puede ejercer como un ánodo de sacrificio, retardando la corrosión del acero. Por el contrario, la galvanización ha resultado un medio adecuado de protección, cuando la corrosión se debe a la carbonatación del concreto gracias al buen comportamiento del galvanizado con el pH del orden 6 (véase figura 1.15).

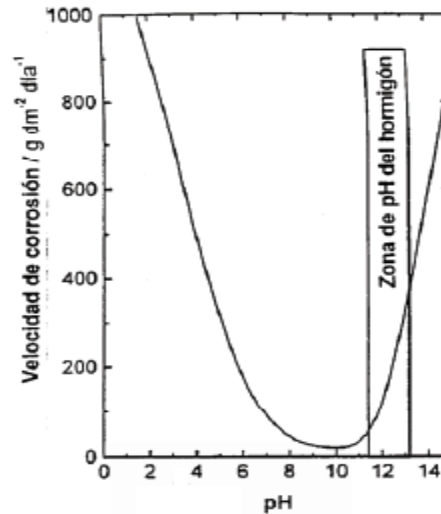


Figura 1. 15 Variación de la velocidad de corrosión del Zn en función de su pH

Entre las desventajas, se debe destacar que no es un método de protección que implique un acusado incremento del costo total de la estructura. Además, se comporta bien en atmósferas y pequeños deterioros en la capa de Zn, no afectando la protección básica del acero. Pero entre sus limitaciones, es necesario mencionar que puede generar cierta disminución en su adherencia en la interfase concreto-acero.

1.6.2.3. Recubrimientos plásticos, resinas y pinturas sobre el acero de refuerzo.

La utilización de resinas ha sido el método más utilizado y que más ha proliferado recientemente en USA. El método más común para recubrir el acero de refuerzo con una delgada capa de epoxi, se basa en la deposición electrostática de resina en polvo sobre las barras precalentadas a una determinada temperatura. En principio, este método parece una solución durable, debido a la impermeabilidad de las resinas epoxi a los cloruros. Sin embargo, no han sido solucionados aún diversos aspectos como son la durabilidad de las propias resinas en contacto con la alcalinidad del concreto, y la presencia de poros en la capa, ya que, en este último caso, el acero queda desprotegido y puede atacarse localmente. A pesar de ello, existen otras limitaciones en la disminución de la adherencia concreto-acero. Este método tiene el inconveniente de su costo elevado en la gran mayoría de los países (Garcés et al., 2008).

Sin embargo, estas técnicas de protección tienden a sufrir degradaciones en consecuencia por el tiempo y medio de exposición. Esto provoca que la estructura que está siendo protegida presente problemas de deterioro a edades tempranas, provocando una disminución en el tiempo de vida útil para el que fue diseñado.

1.6.3 Técnicas electroquímicas (CP, EEC, RAE y electrofóresis)

La aplicación de las técnicas electroquímicas, son métodos no convencionales existentes para brindar un mantenimiento o bien rehabilitación a estructuras de concreto reforzado. A lo largo del tiempo, estas técnicas se han colocado como las técnicas más empleadas para varios países, principalmente los industrializados. En la actualidad, no existe una gran variedad de trabajos reportados que expliquen el funcionamiento o las normativas para la ejecución de la técnica (Pollet, 2000; Bize, 2001; Yeih et al., 2005; Fajardo et al., 2006).

Actualmente existe un claro consenso de que solo hay dos y en algunos casos tres técnicas (protección catódica (CP), extracción electroquímica de cloruros (EEC) y realcalinización (RAE)), capaces de controlar o disminuir hasta un nivel despreciable la corrosión del acero de refuerzo (Miller et al., 1993; Mietz et al., 1995).

Las técnicas electroquímicas son capaces de detener o retrasar los procesos anódicos o catódicos de la corrosión mediante la polarización del acero y por los cambios químicos en el estado del concreto. Estas técnicas se ven involucradas por medio de la aplicación de un campo eléctrico a través del sistema acero-concreto, que consiste en colocar en la superficie del concreto un metal conductor denominado ánodo, conectado éste, a su vez, a la polaridad positiva de una fuente de corriente directa, mientras que el polo negativo se conecta al acero de refuerzo (véase figura 1.16). El flujo de corriente en la celda propiciará condiciones físicas y químicas que facilitarán el reestablecimiento de la pasividad del acero.

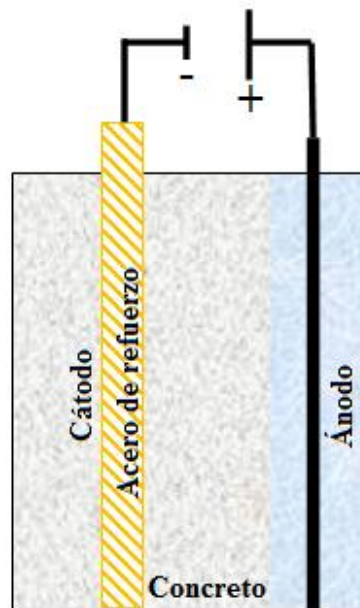


Figura 1. 16 Esquema de una celda electroquímica básica empleada para las técnicas electroquímicas.

Para la aplicación de estas técnicas no es necesario remover grandes cantidades de recubrimiento de concreto, sólo será suficiente con resanar los desconchamientos y

los agrietamientos localizados. De acuerdo con lo anterior, es posible deducir que los mayores beneficios económicos de las técnicas electroquímicas se obtienen cuando las intervenciones se llevan a cabo antes de que el daño se extienda por todo el elemento estructural; es decir, de manera preventiva.

Las técnicas electroquímicas tienen ciertos parámetros en común, las principales diferencias radican en la cantidad de corriente eléctrica que fluye y la duración del tratamiento, tal como se indica en la Tabla 1.2 (Velivasakis et al., 1998; Mietz et al. 1995).

Tabla 1. 2 Principales diferencias entre las técnicas electroquímicas.

TÉCNICA ELECTROQUÍMICA	TIEMPO DE APLICACIÓN	DENSIDAD DE CORRIENTE TÍPICA
Protección Catódica - Ánodo de sacrificio - Corriente impresa	Permanente	10 mA/m ²
Extracción de cloruros	Semanas o meses	1A/m ²
Realcalinización	Días o semanas	1A/m ²

1.6.3.1 Protección catódica (CP)

El principio de esta técnica se basa en llevar el potencial del acero hacia valores más negativos, reduciendo de esta forma la diferencia de potencial entre los sitios anódicos y los catódicos; también se ha observado que la corriente de corrosión puede ser reducida a valores despreciables. Es importante indicar que la implementación de esta técnica es de carácter permanente; por lo tanto, requiere un mantenimiento periódico. Para la aplicación de esta técnica existen dos métodos: por ánodos de sacrificio y por corriente impresa.

En el caso de ánodos de sacrificio, un metal más activo (ánodo) es conectado al refuerzo, funcionando el recubrimiento de concreto como un medio electrolítico. De esta forma, la corrosión toma lugar en el ánodo y no en el refuerzo. En el caso de corriente impresa un ánodo inerte se conecta al refuerzo y una corriente directa se aplica cambiando el potencial hacia valores catódicos. Se ha observado que el proceso catódico es capaz de producir alcalinidad en las inmediaciones del refuerzo por la hidrólisis del agua. Donde, el control de eficiencia de esta técnica está basado principalmente en el valor de potencial alcanzado durante la aplicación. Es importante reconocer que no existe un potencial fijo de inmunidad, puesto que éste valor depende de diversas variables, dentro de las que destacan: el tipo de cemento, el contenido de los cloruros y el pH del concreto.

La cantidad de despolarización es el criterio mayormente utilizado para evaluar la eficiencia de la técnica. Las condiciones de prevención y protección, en este caso, se alcanzan cuando el potencial decae menos de 100 mV, dentro de un período de tiempo de 4 a 24 horas, medido inmediatamente (0.1 a 1 segundo) después de interrumpir el circuito. Este criterio aplica para estructuras de concreto en condiciones atmosféricas. En relación a estructuras enterradas o sumergidas, un valor de potencial aplicado de -720 mV o menos (vs. electrodo de Ag/AgCl), es suficiente para lograr la protección (Mietz et al., 1995).

1.6.3.2 Extracción electroquímica de cloruros (EEC)

Mediante esta técnica se genera un proceso por el cual los iones cloro se remueven del interior del concreto, por medio de la migración iónica. El procedimiento consiste en colocar un ánodo embebido en un medio electrolítico básico, los iones se alojan en la superficie del concreto. La aplicación de una corriente directa hace que los iones cargados negativamente migren hacia el ánodo con carga positiva, de igual forma

otros iones pueden tener el mismo efecto dependiendo del carácter de su carga. Regularmente, los parámetros considerados en el proceso de extracción de cloruros son la densidad de corriente y la duración del tratamiento. El cálculo para la predicción de la cantidad de cloruros extraídos normalmente se hace utilizando modelos fisicoquímicos y mediante la estimación del número de transporte.

De acuerdo con las experiencias adquiridas hasta el momento, se sabe que alrededor del 50% de cloruros pueden ser removidos; pues la cantidad iones removidos se incrementa con la carga (Marcotte et al., 1999).

El monitoreo del contenido de cloruros durante el tratamiento se realiza básicamente mediante dos formas. Una es extrayendo corazones de concreto de la estructura y analizando los perfiles del ion cloro. La segunda forma consiste en monitorear la evolución del contenido de cloruros en la solución electrolítica.

El uso de técnicas electroquímicas de monitoreo también ayuda a establecer el grado de beneficio obtenido por la EEC, al final del periodo de aplicación. La medición del potencial y la velocidad de corrosión pueden realizarse mediante la utilización de equipos portátiles que utilicen la técnica de la corriente confinada. No obstante, para obtener una mayor certidumbre de las mediciones deberá considerarse un periodo de despolarización del acero, a este respecto un valor de potencial uniforme es un buen indicativo. El grado de humectación del concreto también afecta los valores de potencial y velocidad de corrosión.

En este caso, la durabilidad de la reparación es también considerada un factor de eficiencia, debido a que puede incrementar hasta 10 años sin ninguna intervención (Gonzales, 2010). No obstante, para prolongar la vida de la reparación se recomienda aplicar algún recubrimiento sobre el concreto, para impedir o retardar el reingreso de los cloruros.

1.6.3.3 Realcalinización (REA)

Este método tiene como objetivo prevenir o detener la corrosión del acero inducida por la carbonatación del concreto. En el caso particular, el principal beneficio es la repasivación del acero por la recuperación del pH en las inmediaciones del acero.

De igual manera que la EEC y CP, la técnica de REA está basada en la aplicación de un campo eléctrico al sistema acero-concreto (véase figura 1.17) con el objeto de inducir determinados procesos en el nivel de la matriz de concreto, así como de la interfase. En el nivel local, en las inmediaciones de la interfase acero - concreto, el pH aumenta y las condiciones (relativas al concreto) que inducen la pasivación del acero pueden regenerarse. Es importante reconocer, como se describe más adelante, que algunos de los fenómenos que ocurren paralelamente contribuyen en la realcalinización; a pesar de no estar directamente asociados con el campo eléctrico.

La aplicación de esta técnica supone el paso de una corriente directa a través del concreto, entre el acero de refuerzo y un ánodo colocado sobre la superficie del concreto inmerso en un electrolito. Se recomienda que el metal sea de un material inerte, para evitar la disolución dentro del electrolito (Ihekwaba et al., 1996). La corriente eléctrica suministrada es generalmente de 1 A/m^2 , aplicada durante una o tres semanas (véase tabla 1.2).

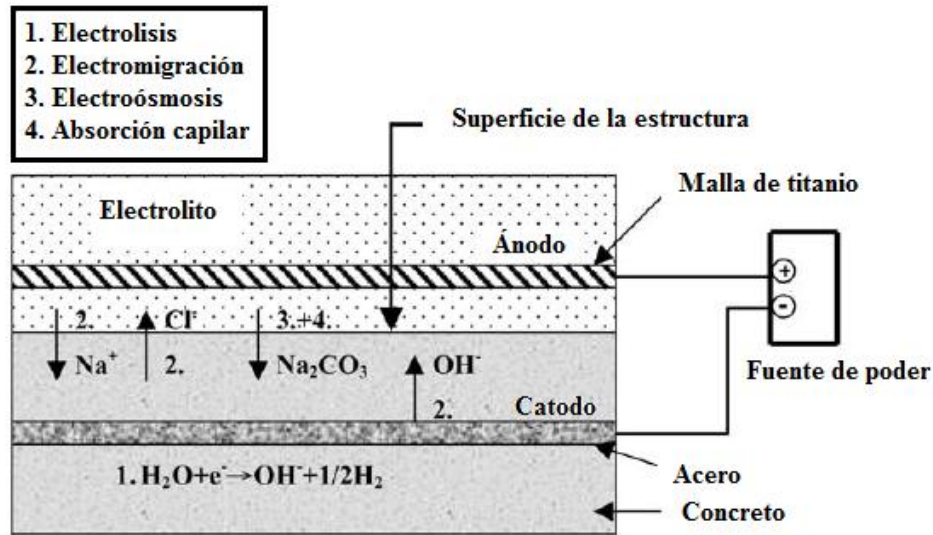


Figura 1. 17 Diagrama del mecanismos actuantes durante la RAE (Yeih et al., 2005).

La REA se promueve por la generación de iones OH^- en la zona inmediata al acero que actúa como cátodo. Teóricamente, se reconoce que existen dos reacciones catódicas posibles que pueden contribuir en la producción de OH^- , como la reacción de reducción del oxígeno (ecuación 1.4) lo que se traduce en un potencial más negativo, y bien, si el potencial permanece muy negativo, entonces la reacción catódica se convierte en la reducción del agua, como se muestra en la ecuación 1.5 (Yeih et al., 2005).



Paralelamente en el ánodo se producirá la oxidación del agua, de acuerdo con la ecuación 1.6:



La electromigración se origina al momento que se aplica un campo eléctrico, que interactúa en ambas zonas (anódicas y catódicas), provocando un movimiento de los iones que se dirigen hacia las polaridades correspondientes. Ésta puede ser determinada a través de la resistividad eléctrica del concreto, debido al mecanismo por el cual se puede conducir el flujo eléctrico a través de la red de poros presentes en la matriz. Sin embargo en la RAE es un fenómeno que también tiene presencia, particularmente se destaca que el crecimiento del frente alcalino en el nivel del acero, lo que se podría indicar como una contribución de la electromigración del OH⁻. Asimismo, efectos paralelos como la migración de iones alcalinos que se encuentran presentes en el concreto y los anolitos utilizados podrían favorecer la reacción álcali-agregado.

Actualmente, para efectos de aplicación de campos eléctricos al concreto, se ha observado que los iones de carbonato pueden lograr penetrar a la matriz de concreto (Berke et al. 1993; Miller, 1994), Sin embargo, a pesar de su carga negativa el mecanismo por el cual se introduce no ha sido claramente establecido. A este respecto, existen algunas investigaciones que atribuyen este efecto a la electroósmosis (Andrade et al. 1999; Castellote et al. 2003). En la superficie de un sólido que está en contacto con un líquido es posible que se genere una diferencia de potencial, cuando el sólido permanece estático y el líquido se mueve por respuesta a un campo eléctrico. Este fenómeno se denomina electroósmosis (Hunter, 1981).

La absorción ocurre en los poros capilares debido a la tensión superficial y a la cantidad de anolito que puede ser absorbido. No obstante, esto depende de la permeabilidad presente en el concreto. Sin embargo, la difusión del electrolito puede ocurrir debido a la diferencia de concentraciones que se presenta entre el concreto y el anolito. En estos casos, debido a que los iones son partículas cargadas, el movimiento en solución puede verse afectado por la presencia de otras especies iónicas, o bien, por la intensidad del campo eléctrico aplicado.

1.6.3.4 Electroforesis en el concreto.

Algunos autores (Cárdenas, Morefield, Fernández y Kupwade-Patil), emplean esta técnica como parte de un proceso de reparación de estructuras de concreto reforzado. De igual manera, que la EEC, la CP y la RAE, la técnica de electroforesis está basada en la aplicación de un campo eléctrico a través de un sistema acero-concreto (véase figura 1.18) con el objeto de inducir partículas en un nivel nanométrico, a través de la matriz de concreto, así como de la interfase, de tal medida, que se deben mantener las condiciones de la interfase acero – concreto, el pH de la solución y el voltaje aplicado.

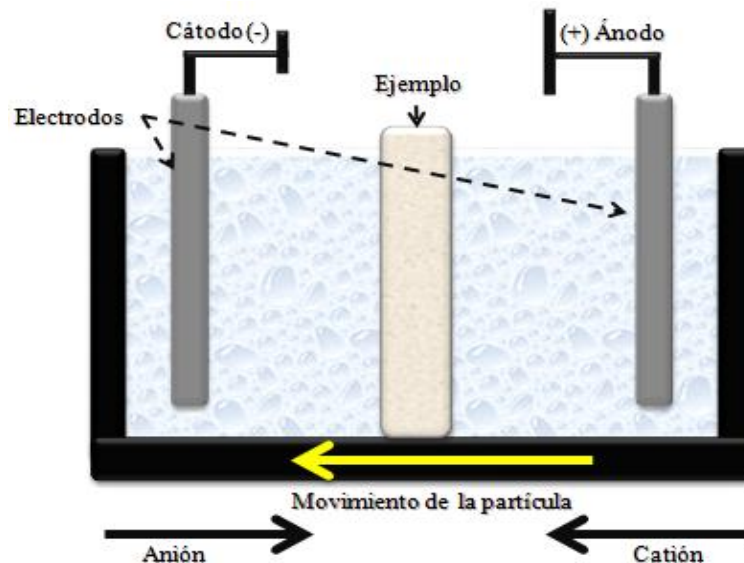


Figura 1. 18 Esquema de una celda de ensayo para la electroforesis o electro-transporte de partículas (Morefield et al., 2008)

Esta técnica se basa en la migración de las especies de la muestra en disolución o solución, portadoras de una carga eléctrica global, bajo el efecto de un campo eléctrico y en contacto con un soporte (medio de desplazamiento) adecuado. Por lo tanto, la aplicación de la técnica supone el paso de una corriente directa a través del concreto, entre el acero de refuerzo y un ánodo o cátodo, que se coloca sobre la superficie del concreto inmerso en un electrolito (solución de nanopartículas). Se recomienda que el

metal sea de un material inerte, para evitar la disolución dentro del electrolito. La corriente eléctrica suministrada es generalmente de 2 a 5 A/m², aplicada durante una u ocho semanas (véase tabla 1.3).

Tabla 1. 3 Parámetros de aplicación de la electrofóresis

TÉCNICA	TIEMPO DE APLICACIÓN	DENSIDAD DE CORRIENTE TÍPICA	VOLTAJE APLICADO
Electrofóresis	Horas	2 a 5 mA/m ²	6 a 12 V
	Días o semanas		

Es el procedimiento de electrofóresis más habitual, en el que el capilar es recorrido por el electrolito a través de un medio de carácter ácido y básico. El flujo electroosmótico crece con el pH del medio electroforético. Sin embargo, la fase móvil, un compuesto catiónico o aniónico para formar micelas cargadas. Estas pequeñas gotas inmiscibles con la disolución retienen los compuestos neutros de un modo más o menos eficaz, por afinidad hidrófila-hidrófoba. Se puede utilizar este tipo de electrofóresis para moléculas que tienen tendencia a migrar sin separación, como el caso de algunos enantiómeros.

1.6.3.4 Efectos secundarios generados por medio de la aplicación de un campo eléctrico.

La aplicación de estas técnicas electroquímicas produce algunos efectos secundarios, debido al uso de un campo eléctrico. Algunos efectos no se desean y, en algunos casos, son peligrosos. Entre ellos se destacan:

La fragilización por hidrógeno. Si están presentes armaduras de acero de alta resistencia, como en el caso de estructuras pretensadas o postensadas, estas técnicas no se pueden aplicar. En efecto, las altas densidades de corriente que se utilizan provocan desprendimiento de hidrógeno en las superficies de acero y causan en aquellos aceros de elevadas características mecánicas (límite elástico a > 1.000 MPa) fenómenos de fragilización por hidrógeno.

La reacción álcali-Sílice (RAS). Algunos tipos de agregados son químicamente inestables en presencia de elevados contenidos de álcalis en el concreto y pueden reaccionar con éstos produciendo un gel que puede absorber agua y expandirse. El resultado de la RAS es un aumento de volumen, que puede llevar a la disgregación o a la pérdida de características mecánicas del concreto.

Ya que la aplicación de las dos técnicas electroquímicas conlleva, en el cátodo, tanto el desarrollo de elevados valores de pH como la migración de álcalis (Na^+ y K^+), es posible suponer un significativo aumento de los efectos expansivos en la proximidad de acero en el momento en el que se apliquen la realcalinización o la extracción electroquímica de los cloruros a estructuras con agregados potencialmente susceptibles a la reacción RAS (Page et al., 1993).

La pérdida de adherencia. El empleo de elevadas densidades de corriente, necesarias para las exigencias prácticas de reducción de los tiempos de aplicación, puede llevar a un daño del concreto en contacto con el acero de refuerzo, con la consecuente pérdida de adherencia. Se puede atribuir la causa principal de este daño al desprendimiento de

hidrógeno; pero también otras posibles causas de disminución de adherencia. Actualmente en fase de estudio, son los efectos de una RAS o la debilitación de la pasta de cemento, causada por la acumulación gradual de iones Na^+ y K^+ en la proximidad del acero (Buenfeld, 1993).

1.6.4 Los nanomateriales.

La nanotecnología se entiende como el estudio, diseño, creación y aplicación de materiales a nano escala, a través del control de la materia, reordenando los átomos y la estructura molecular.

La nanotecnología ofrece un alto potencial para promover innovaciones radicales y de alto valor en la fabricación, las propiedades y el uso de los materiales de construcción. La nanotecnología facilitará materiales más ligeros, resistentes, con menor impacto ambiental e incluso autoadaptables e inteligentes.

Es imprescindible que los materiales de construcción y los sistemas constructivos derivados cumplan varias características, como son: alta durabilidad y buen comportamiento mecánico, entre otras.

Como ha sido demostrado, las cantidades relativamente pequeñas de materiales en nano escala son suficientes para mejorar la actuación del producto final. A pesar de esto, el éxito comercial de los nano-materiales depende de la habilidad para producir estos materiales en grandes cantidades y a un costo razonable (en comparación con el efecto del nano-producto). Se mencionan algunos:

➤ *Nanopartículas de hierro.*

En estudios de los materiales cementantes, estas nanopartículas pueden mejorar las propiedades del concreto, al ser adicionadas en la mezcla, principalmente, porque este nano material tiene la capacidad de rellenar los poros que aquejan los cristales hidratados, además de actuar como un núcleo activador, donde posteriormente se forman cristales hidratados alrededor del mismo. Básicamente, estas propiedades satisfactorias para el concreto se las brinda su tamaño de partícula (Hui et al., 2004). Además, cabe

destacar que el nano hierro no posee propiedades puzolánicas, al no estar presente en su composición química el sílice ni el aluminio; por lo tanto, esto no ejercerá ninguna reacción con los compuestos generados durante la hidratación.

➤ Nano partículas de Alúmina.

Estas nanopartículas poseen propiedades puzolánicas que, en reacción con los componentes hidratados del cemento, mejoran sus propiedades. Además, es capaz de reaccionar con la portlandita, producida durante la hidratación del cemento anhídrido, formando así compuestos de gel C-S-H mucho mas hidratados. Por su tamaño esta nanopartícula es capaz de rellenar poros que han quedado entre los productos de hidratación, dejando inmobilizada el agua libre.

➤ Nano Sílice

Esta partícula posee propiedades puzolánicas que en reacción con los componentes hidratados del cemento, mejoran las propiedades, de este. Sin embargo, la nano sílice es capaz de reaccionar con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para la formación de los C-S-H con mejora de las propiedades resistentes. Por su tamaño y propiedades, puede agruparse en los poros pequeños de la matriz cementante cerrando los mismos, por lo tanto, disminuye la permeabilidad y mejora las propiedades de durabilidad de los concretos, al limitar la penetración de agentes agresivos.

Al utilizar esta nano adición en el concreto, la demanda de agua de la mezcla será mayor, por el tamaño reducido de la partícula y la mayor superficie específica, haciendo impredecible el empleo de superplastificantes en la mezcla para que la trabajabilidad del concreto sea la deseada, sin tener que recurrir al aumento del agua (Henche, 2011). Sin embargo, no todas las nanopartículas que se adicionan a la mezcla logran hidratarse, y es aquí donde la nanosílice ofrece una gran ventaja, ya que puede actuar como núcleo activador de los C-S-H. Esto conlleva a dos grandes efectos favorables en las propiedades del concreto.

Por un lado, la formación de compuestos hidratados al reaccionar con la portlandita, procedente de la hidratación del cemento. Y por otro lado, ésta trabaja como núcleo sobre los demás cristales hidratados. En ambos casos, el resultado es la obtención de una mayor cantidad de geles que conlleva a mayores resistencias y menor permeabilidad.

En la actualidad, esta nanopartícula es la más empleada en el concreto, generando una gran área de investigación (Ali, 2010; Zyganitidis et al., 2011; Arefi et al., 2011; Said et al., 2012)

1.6.4.1 Uso de nanopartículas en materiales de cemento

En la actualidad existen grandes contribuciones hacia las mejoras de estos materiales, empleando nanopartículas de sílice (estado coloidal), las que son emplean para morteros y concreto, con la finalidad de retardar el deterioro de las estructuras. (Chen et al., 2002).

El estudio de las nanopartículas de sílice se basa principalmente en la evaluación de las reacciones de hidratación del cemento. Uno de sus principales estudios es la reacción de los cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que están presentes en las pastas de cemento y los agregados, en concretos; debido a que contribuye en la formación de el gel C-S-H. Incrementando la resistencia y densificación de la matriz (Chen et al., 2002; Tao et al., 2005; Flores, 2011; Cárdenas et al., 2006; Cárdenas et al., 2008).

Por mencionar algunas de ellas:

(Jalal et al., 2012) investigó el incremento de la durabilidad con base en el porcentaje de adición de micro y nano sílice a estructuras de concreto de ultra alto comportamiento. Jalal, realizó una serie de mezclas con micro y nanosílice al 10%, 2% y 10% + 2% respectivamente. Tres de ellas contenían aglutinantes diferentes con 400, 450 y 500 kg/m^3 en una relación a/c de 0.38. Finalmente, obtuvieron, que las

propiedades mejoraron de manera significativa para las muestras que contienen micro y nanosílice, obteniendo con la nanosílice un porcentaje menor a la penetración de los iones Cl^- y una mayor resistividad. Por lo que concluyeron que a edades más tardías podrían mejorar en gran punto la durabilidad.

(Mounir et al., 2011) investigaron las propiedades de los morteros de cemento portland con nano- SiO_2 . Evaluó los efectos de la adición de las nanopartículas sobre el comportamiento de pastas y morteros. Las nano-partículas de sílice amorfa fueron incorporadas a un porcentaje de 3 y 10% en peso respecto al cemento. Observó que las resistencias a la compresión de diferentes morteros incrementaron con el aumento de la cantidad de nano- SiO_2 , debido a la aceleración del proceso de hidratación que genera en el cemento.

(Flores, 2009) investigó el comportamiento que ejerce la nanopartícula y demostró que el incremento en las propiedades mecánicas se debió principalmente al comportamiento de nanopartículas de sílice, ya que éstas logran acelerar las reacciones de hidratación, al generar sitios de nucleación para la formación de los silicatos de calcio hidratados.

(Lin et al., 2008) investigaron los efectos de nano- SiO_2 en morteros con ceniza en tres diferentes tamaños de partículas, adicionadas al mortero. Obtuvieron que la cantidad agua, y la consistencia normal incrementó a la medida en que se fue añadiendo nano- SiO_2 . Por otra parte, la reducción en el tiempo de fraguado fue notable para el caso donde los tamaños de partícula era menor, y la resistencia a la compresión aumentó. Además, con 2% de adición de nano- SiO_2 y un tiempo de curado por 7 días, la resistencia a la compresión en los morteros con tamaño de partículas correspondiente a $1 \mu\text{m}$ fue de alrededor de 1,5 veces mejor que el de $75 \mu\text{m}$ de tamaño de partícula. Además, la nano- SiO_2 funcionó para llenar los poros de mortero de cemento con cenizas, a diferentes tamaños de partículas. Sin embargo, el efecto filling varió respecto

al tamaño de partículas de ceniza. A mayores cantidades de nano-SiO₂, mejor influencia en el mortero.

(Jo et al., 2007) investigaron las propiedades de los morteros con nano-SiO₂, y determinaron que la velocidad de reacción puzolánica es proporcional al área superficial disponible. Por lo que indicaron que es plausible añadir nanopartículas de SiO₂ para la elaboración de concretos de alto desempeño. Debido a que esta nanopartícula incrementó la resistencia a la comprensión en 7 y 28 días. Está demostrado que las nanopartículas son más valiosas en las mejoras de las propiedades mecánicas que el humo de sílice. Además, indicaron que las nanopartículas de SiO₂ se comportan no sólo como una carga para mejorar la microestructura, sino también como un activador para promover la reacción puzolánica.

(Ji et al., 2005), investigaron el efecto de la nucleación de las nanopartículas y el material cementate. Evaluaron el efecto que genera la cinética de la reacción de hidratación en las pastas. Supusieron que la superficie de las nanopartículas actúa como un sitio de nucleación para la formación de los geles de C-S-H, y por otra parte, éstas ayudan en la aceleración en la hidratación del cemento. Ésta se correlaciona claramente con el tamaño total de las partículas añadidas, que se varió, ya sea usando partículas más pequeñas o una mayor concentración de nanopartículas en el cemento. Se observó que el consumo de C₃S y la formación de portlandita se aceleran por la adición de nanosílice y tienen como un resultado en el tamaño del área de la superficie. Éste factor más importante para la cinética de hidratación.

(Porro et al., 2005), compararon el humo de sílice, la nanosílice aglomerada en polvo y la sílice coloidal en pastas de cemento portland. Las nanopartículas de sílice con tamaños promedios de 5 y 20nm para las nanosílice aglomerada en polvo, y de 15, 20 y 30nm para las sílice coloidal, fueron dosificadas en 0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 y 12%. El HS y las nanosílice aglomerada en polvo provocaron una reacción puzolánica en las pastas de cemento portland, donde el consumo de la portlandita fue mayor cuando se adicionó las nanosílice aglomerada en polvo. Por otro lado, la sílice coloidal reaccionó con el C-S-H formando cadenas más largas de silicatos. La nanosílice incrementó la resistencia a

la compresión por encima de los especímenes de referencia o con humo de sílice a los 28 días de curado; en especial, al aumentar la dosificación de éstas. Se observó que, a menor tamaño de las nanopartículas, mayor es el incremento en la resistencia a la compresión. Además, los mayores incrementos en la resistencia a la compresión se obtuvieron con la aplicación de la sílice coloidal, e inclusive con menores dosificaciones en relación a las nanosílice aglomerada en polvo.

Sin embargo, estas investigaciones no son suficientes para mitigar los problemas ya existentes, debido a que estos métodos son proporcionados desde el diseño y elaboración de la mezcla. Esto impide que sean empleados en estructuras ya existentes. Por lo tanto, en la actualidad se realizan diversos estudios relacionados con la aplicación de los nanomateriales por medio de la aplicación de un campo eléctrico, en función de estructuras a edades tempranas.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES



2.1 Antecedentes

En la actualidad, el concreto es uno de los materiales de construcción de mayor consumo en el nivel mundial (Ligia, 2010), gracias a sus propiedades sobresalientes de versatilidad, resistencia y durabilidad, que ayudan a la formación de estructuras más complejas. Sin embargo, hasta la fecha esto no es suficiente, por lo que, día a día se van desarrollando nuevas y novedosas técnicas de prevención o reparación para las estructuras de concreto reforzado.

Algunas técnicas utilizadas son las de protección directa (acero de refuerzo) e indirecta (concreto). Sin embargo, algunas de éstas suelen ser costosas y con periodos de vida variables, dependiendo el medio de exposición. Por lo tanto, existe una gran variedad de investigaciones relacionadas con la aplicación de los nanomateriales. Estos materiales a escala manométrica, son capaces de mejorar el desempeño de manera microestructural. En este capítulo, se describen algunos trabajos relacionados con el empleo de nanopartículas de NS. Finalmente, se describe el efecto y el desempeño de las nanopartículas en los materiales cementantes; en especial sobre las nanopartículas de NS migradas hacia el interior de la matriz cementate proporcionada con cemento portland, a partir de la aplicación de un campo eléctrico.

2.2 Uso de nanopartículas de NS en materiales de cemento portland

Actualmente, la nanotecnología se ha ido incorporando cada vez más en el área de la ingeniería civil, ya que ofrece la posibilidad de desarrollar nuevos materiales como: aditivos para el cemento, superplastificantes, nanopartículas, o cementos nanoreforzados. Al mismo tiempo, los materiales arriba mencionados pueden utilizarse para manipular el desempeño y las propiedades del concreto, con el fin de reducir los procesos de deterioro del concreto reforzado. En el caso específico de las nanopartículas de TiO_2 , SiO_2 , etc. (Li et al., 2014; Rashad, 2013), éstas pueden proveer al concreto propiedades inteligentes o avanzadas, modificando las propiedades microestructurales con el fin de prolongar la vida útil. De hecho, existe una gran variedad de investigaciones donde se involucran a las NS, para la modificación de las propiedades microestructurales, ya sean por adiciones o sustituciones de NS en matrices de cemento portland (Collodetti et al., 2014; Hou et al., 2013; Singh et al., 2013; Ltifi et al., 2011; Flores, 2009; Lin et al., 2008; Jo et al., 2007; Li et al., 2006; Ji et al., 2005).

Desde el punto de vista de la síntesis de nanopartículas, el método de sol-gel es el más utilizado debido a su facilidad en el control de parámetros de síntesis. Por ejemplo, el uso de un pH alcalino durante la síntesis de SiO_2 permite la obtención de nanopartículas en el rango de 20 nm, mientras en condiciones ácidas la síntesis favorece la disminución del tamaño de las nanopartículas. Esto último, al entrar en contacto con la pasta se favorece la reacción puzolánica incrementando la presencia de geles de C-S-H (Muños et al., 2014; Hou et al., 2013; Kawashima et al., 2013; Stefanidou et al., 2012). En el caso de Collodetti, él se encargó de modificar las propiedades fisicoquímicas de la nanopartículas empleando NS amorfa y un siloxano. Este último, al entrar en contacto con el agua produce grupos OH^- que cubren la superficie de la NS. Según el autor, bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, la superficie de la NS es cubierta por los OH^- y posteriormente reacciona el grupo silanol (Si-OH) que poco a poco reemplaza a los grupos OH^- ; hasta reemplazarlos y cambiar el carácter iónico de la superficie (véase figura 2.1); misma que al entrar en contacto con la pasta disminuye su

afinidad, lo que provoca una mayor agregación y, en consecuencia, una mejor dispersión en la pasta. Sin embargo, este comportamiento puede dar lugar a regiones que no reaccionan, reduciendo así los beneficios obtenidos a partir de nanopartículas de NS, en tamaños nanométricos (Sánchez et al., 2012). Por otra parte, la superficie NS puede reducir o posponer su reactividad con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de pasta de cemento y también ayudar a evitar la autoaglomeración. Además, la intensidad de las reacciones puede estar sujeta al tipo de NS agregado pero no a su concentración. Por todo esto, otra interferencia importante, se muestra en los dos picos, al final ajustado (véase figura 2.2), representada con los números 2 y 3 en la figura 2.2. Ahí, el pico indicado como 2 puede representar la formación de C-S-H de C_3S hidratación, mientras que el pico 3 puede denotar la formación renovada de etringita, como queda de manifiesto por la alteración en los respectivos picos en las curvas calorimétricas. Sin embargo, los híbridos interactuaron con los hidratos de cemento e interferían con la producción de C-S-H y la cantidad de formación de etringita. Esto puede representar a otro prometedor campo de la aplicación de NS como una estrategia para limitar la formación de hidratos.

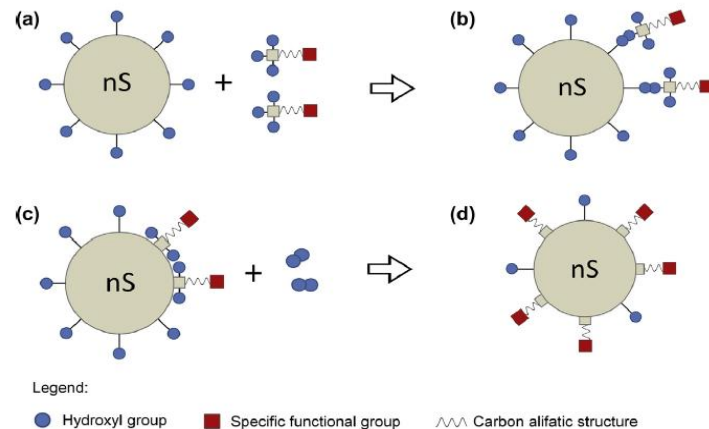


Figura 2. 1 Esquema de NS con la superficie modificada con siloxanos a) una partícula de NS y dos moléculas de siloxano idénticas donde ambos componentes contienen OH en la superficie y cada uno tiene un grupo funcional adicional; b) El enfoque de los componentes a través del grupo hidroxilo; c) enlace siloxano en la superficie NS por condensación: una molécula de agua se libera de cada enlace y d) NS superficie original modificada (Collodetti et al., 2014).

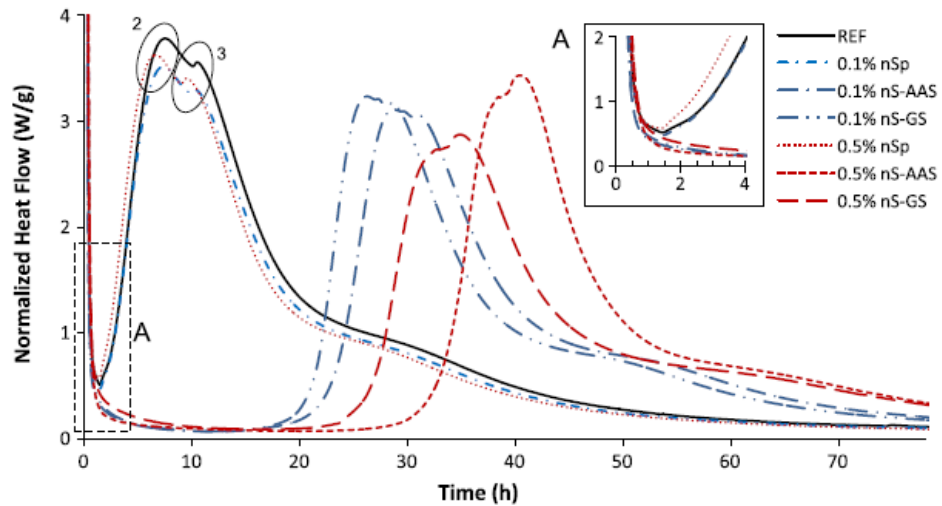


Figura 2.2 La interferencia de NS en el desarrollo de calor de las pastas de cemento Portland (Collodetti et al., 2014)

En la actualidad se han realizado diversos estudios para determinar el comportamiento de las partículas de NS adicionada al momento de la elaboración de la mezcla, proporcionando el incremento en las propiedades mecánicas debido a la densificación de la matriz cementante (véase figura 2.3), además de analizar el efecto que se genera debido a la cinética de reacción en las pastas, donde, se pueden generar sitios de nucleación, para formar o extender las cadenas de los C-S-H. Por lo tanto, se ha sabido que uno de los factores más importantes para la cinética de reacción es el área de la superficie de contacto, debido a que la reacción puzolánica es proporcional al área de la superficie (Mounir et al., 2011; Flores, 2009; Lin et al., 2008; Jo et al., 2007; Ji et al., 2005).

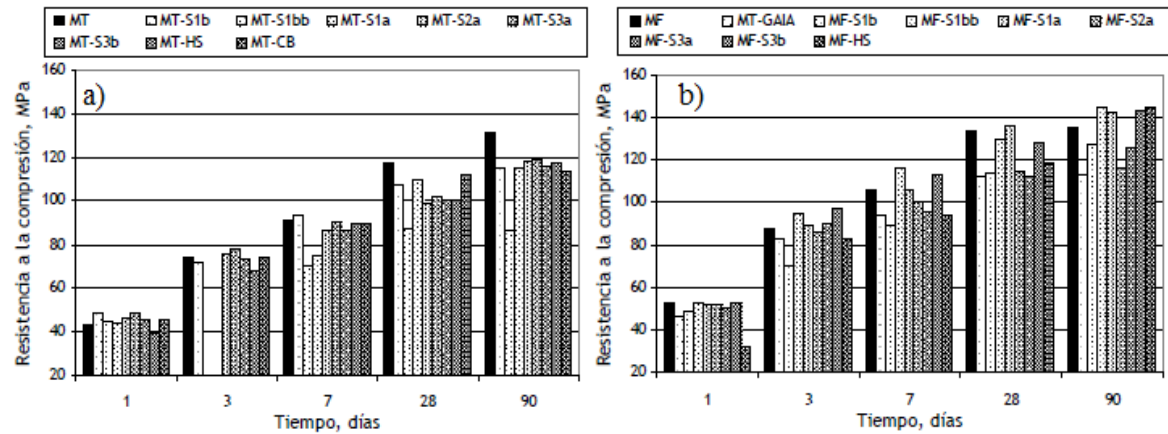


Figura 2. 3 Desempeño de las NS en la resistencia a la compresión de los morteros: a) sin superplastificante, b) con superplastificante (Flores, 2009).

Una vez comprobado el efecto que la NS ejerce sobre la microestructura de la matriz cementante, se puede decir que estos cambios son en, cierta medida, aptos para mejorar las propiedades, ya sean mecánicas o sobre la permeabilidad al agua. Sin embargo, estas dos propiedades se obtienen con una concentración adecuada de NS en la matriz cementante. Por lo tanto, un exceso de estas nanopartículas, pueden convertir a la estructura de concreto reforzado vulnerable a otros problemas (Heidari et al., 2013; Jalal et al., 2012; Porro et al., 2005; Li et al., 2004).

Gaitero et al., investigaron, el cambio en las propiedades de las partículas de NS en estado coloidal, las que se han estado utilizando hasta el presente o bien, la partículas de NS en polvo. De esta manera, los autores estudiaron los fenómenos que ocurrían al introducir estas NS en sus dos estados. Además de estimar el tamaño y las adiciones adecuadas para el óptimo desempeño, seleccionando nanopartículas de 5, 20, 30 y 120 nm respectivamente. Estas nanopartículas fueron dosificadas en un 6.0% de peso con respecto al cemento. Concluyendo, de manera general, que ambos estados de la NS provocaron cambios en la microestructura. La NS coloidal modificó la estructura del gel de C-S-H y la NS en polvo provocó una reacción puzolánica en las pastas. A este nivel las nanopartículas de NS ayudan a incrementar las cadenas de silicatos (véase figura 2.4) y reducir la polimerización; indicando que en ambos casos se obtuvo el mismo objetivo:

la reducción en la porosidad y el incremento de la resistencia a la compresión de las pastas en relaciones con la referencia. (Gaitero et al., 2006; Shih et al., 2006; Gaitero et al., 2008).

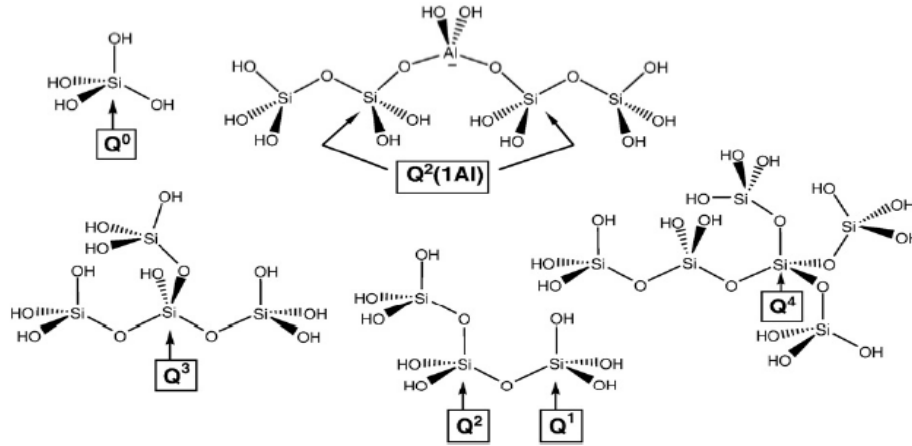


Figura 2. 4 Diagramas de los diferentes tipos de cadenas de silicato presentes en el gel C-S-H y su nomenclatura con respecto a análisis de RMN.

La mayoría de los investigadores utiliza NS coloidal por facilidad, al momento de trabajar con ella. (Shih et al., 2006; Porro et al., 2005; Li et al., 2004); pero, con base en los resultados obtenidos, es posible decir que existe un gran respaldo ante la aplicación de NS en matrices de base cemento, brindándoles grandes mejoras en su microestructura y en sus propiedades. Estos métodos se aplicaron desde el momento que se realizó la mezcla para elaborar la estructura; sin tomar en cuenta que existe una serie de parámetros involucrados en la durabilidad de la estructura, debido a que en el periodo de ejecución se logra perder un alto porcentaje en las propiedades más importantes (resistencia, durabilidad y sustentabilidad). Debido a esto, algunos investigadores se han puesto a pensar en las estructuras de concreto ya existentes, que no están cumpliendo el periodo de vida útil designado en su diseño; lo cual implica que hoy en día se están incrementando los costos, por reparación o remplazo. En la actualidad existen grupos de investigadores dedicados a la búsqueda y aplicación de técnicas novedosas que ayuden a recuperar o restablecer el periodo de vida útil de las estructuras, a través del uso de las NS, aplicadas por medio de un campo eléctrico.

2.3 Migración de nanopartículas a través de la aplicación de un campo eléctrico

Hasta el momento no existe una gran variedad de trabajos relacionados con el estudio de los efectos que genera el movimiento de la NS en una matriz cementante, haciendo uso de la aplicación de un campo eléctrico. En cambio, existe una gran variedad de estructuras elaboradas, que no están cumpliendo el desempeño óptimo para el cual fueron diseñadas. Por lo tanto, se están implementando nuevas y novedosas técnicas de recuperación de estructuras de concreto reforzado, que hasta el momento sólo se han desarrollado en el laboratorio.

Cárdenas et al., se han encargado de estudiar principalmente a las NS en estado coloidal, iniciando esta investigación a partir de 2002, hasta la fecha, mostrando como resultado, una serie de parámetros propuestos por las investigaciones realizadas continuamente.

Al emplear una migración de NS y nanopartículas de Alúmina (véase figura 2.5) en estado coloidal, se observó que al emplear nanopartículas de NS 20 nm y nano alúmina 2 nm, se redujo la permeabilidad (Kupwade-Patil et al., 2010).

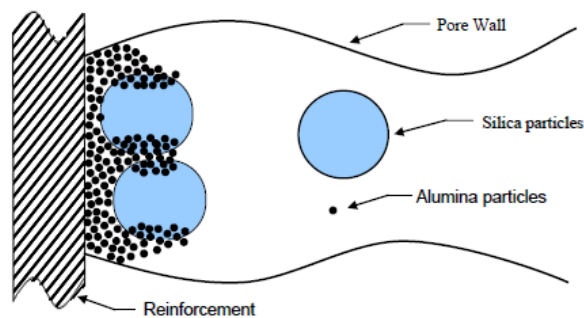


Figura 2.5 Formación prevista de las nanopartículas en la matriz cementante, después de la aplicación del tratamiento (Cárdenas et al., 2010).

Estas nanopartículas, al entrar en contacto con la solución de poro, provocaron una formación de precipitados y posteriormente la formación de C-S-H. Además, se observó que los tratamientos aplicados por 5 min con un potencial de 5V en una longitud de 150mm son suficientes para realizar la migración de las nanopartículas en el sistema de poros. En ese periodo les permite reaccionar y producir precipitados, reduciendo el coeficiente de permeabilidad de 1 hasta 3 veces más (véase figura 2.6).

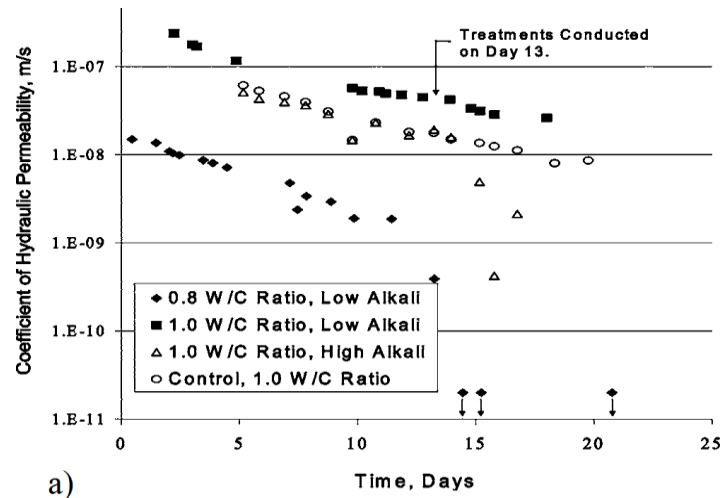


Figura 2. 6 Resultados de permeabilidad para pastas tratadas con: a) alúmina coloidal y sílice coloidal (Cárdenas et al., 2006) .

Con base en la investigación anterior, Cárdenas propuso un modelo (véase figura 2.7), para evaluar los resultados e indicar si es posible llevar a cabo y en qué grado este tratamiento, además de predecir la velocidad con la que penetra la nanopartícula, haciendo uso del principio de superposición para la influencia de la electroforesis, electroósmosis, y el flujo hidráulico. Además, para evaluar el proceso de la nanopartícula al momento de la aplicación de carga, el efecto y los cambios que presenta la nanopartícula antes, durante y después de entrar en contacto con la solución presente en los poros, para así evitar el efecto de la precipitación y la floculación de éstas (véase figura 2.8).

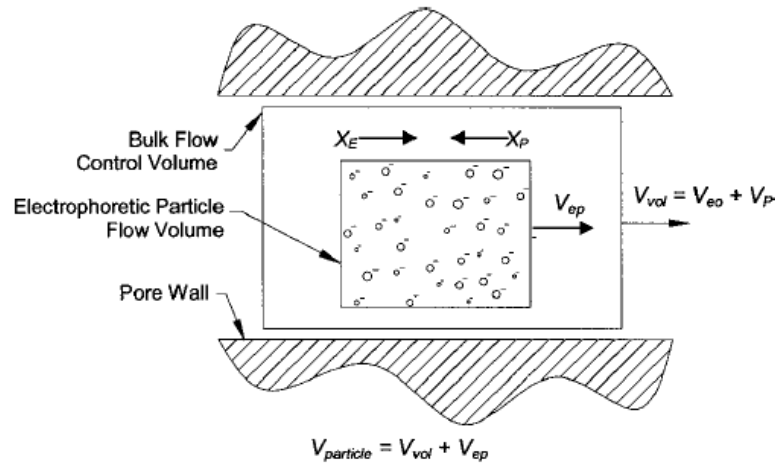


Figura 2.7 Modelo de control del transporte de volumen reactivos por electroforético (Cárdenas et al., 2008).

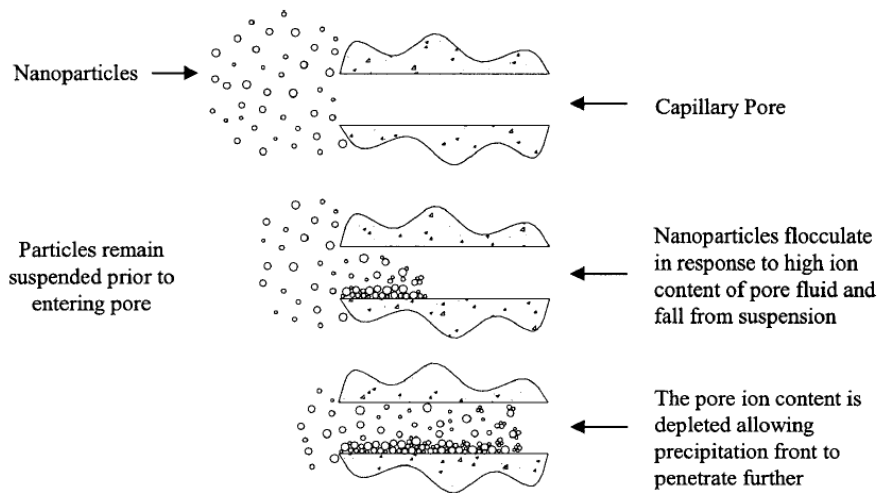


Figura 2.8 Esquema del movimiento y el llenado por medio de la precipitación de las NS en los poros (Cárdenas et al., 2008).

Después de años continuos de investigación, Kupwade-Patil y Cárdenas llegaron a la aplicación de nanopartículas de 24 nm por medio de electrocinética en especímenes de concreto, adoptando en los especímenes una tendencia similar a las cubiertas de los puentes. Por lo tanto, los especímenes fueron sometidos en ambientes ricos en

concentración de cloruros, haciendo uso de las NS como agentes bloqueadores de poros. Se obtuvo como resultado la obstrucción al paso de los cloruros, en lo cual evito que el acero de refuerzo presentara problemas de corrosión, y mantuvo el contenido de los cloruros por debajo del umbral (véase figura 2.9) y una reducción de la permeabilidad hasta un 22% con respecto a ala de referencia (Kupwade-Patil and Cárdenas, 2013)

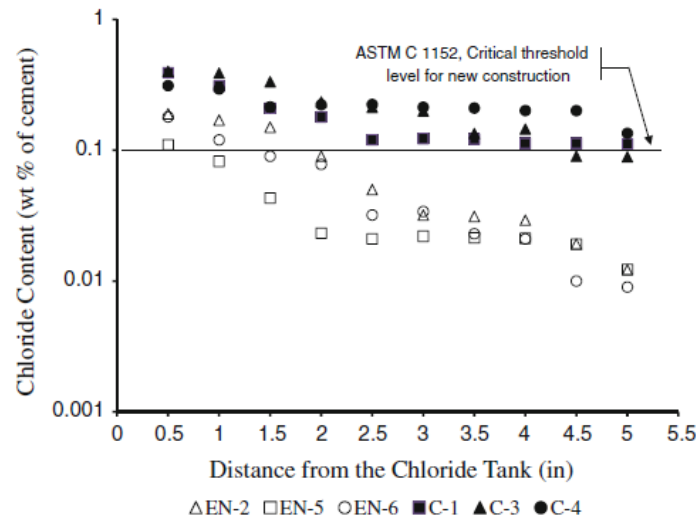


Figura 2.9 Variación del contenido de cloruro en concretos (Kupwade-Patil and Cárdenas, 2013).

Se debe tomar en cuenta que el trabajo presentado anteriormente se realizó con NS coloidales, dopadas con alúmina. Véase figura 2.10.

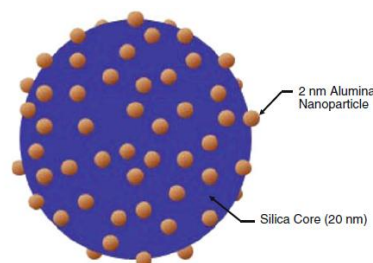


Figura 2.10 Nanopartículas de NS dopadas con alúmina (Kupwade-Patil and Cárdenas, 2013).

Esta nanopartícula fue dopada para modificar las cargas propias; es decir, que la nanopartícula pudiera fluir a través de la matriz sin complicaciones, además de funcionar como una obstrucción al paso de los cloruros, para generar este efecto protector. Sin embargo, hoy en día se vienen realizando estudios de migración de NS sin la necesidad de dopar la NS; pero hasta el momento no se han obtenido grandes logros. El tratamiento juega un doble papel, debido a que una mala aplicación puede provocar una iniciación de la corrosión prematura.

En 2011, Fernández realizó el movimiento de NS en estado coloidal, al interior de una matriz cementante, a edades tempranas, por medio de la aplicación de electroforesis. Esta técnica generó una posible aplicación como rehabilitación para las estructuras de concreto reforzado, y para extender su vida útil. Sin embargo, al realizar la evaluación del sentido de la penetración de la NS, se observó que éste tuvo mayor desplazamiento cuando las NS se trasladaron de la zona catódica a la anódica, debido a la NS coloidal comercial. Si se toman en cuenta esos criterios, se puede decir que, a medida que se realice este tratamiento, el acero de refuerzo puede estar propenso a propiciar problemas de corrosión (Fernández, 2011).

Por lo tanto, según los puntos esenciales ya afirmados en la bibliografía, se sabe que las NS son capaces de mejorar las propiedades mecánicas y disminuir la permeabilidad con base en la densificación de la matriz cementante, al acelerar las reacciones de hidratación. Así mismo, se protege a la estructura de la corrosión, pero también sabemos que las NS reaccionan con Ca(OH)_2 , tomando en cuenta estos puntos, se han planteado los métodos experimentales de este proyecto.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL



3.1 Desarrollo experimental

En este capítulo se describen los detalles del procedimiento experimental efectuado en las diferentes etapas de esta investigación, que se requirieron para cumplir los objetivos planteados anteriormente, con el fin de que todos los ensayos realizados durante este periodo, pudiesen ser reproducibles en futuros estudios.

Para ello, se realizó una serie de análisis de caracterización fisicoquímica de cada uno de los materiales empleados como materia prima, antes de llevar a cabo la elaboración de los especímenes de morteros, que fueron tratados y expuestos en ambientes ricos en CO₂, para realizar el estudio del efecto generado con la nanopartículas de base silicio (NS) por medio de la aplicación de un campo eléctrico. Además, este trabajo se realizó en ambientes controlados (se ejecutó en el laboratorio), el proceso se dividió en tres etapas (véase figura 3.1), para obtener un conocimiento más amplio sobre los efectos producidos en una matriz de cemento portland, al momento de someterla a la aplicación de un campo eléctrico, para determinar el efecto ejercido por las NS y evaluar los efectos de transporte a edades tempranas, a partir del área superficial y su interacción; además con otra finalidad, la de presentar un efecto de disminución de permeabilidad y/o porosidad en los morteros.

Finalmente, se pretendió estudiar el efecto “barrera” que ejerce la NS en los morteros. Este efecto se determinó de manera visual, mediante la cinética de la carbonatación.

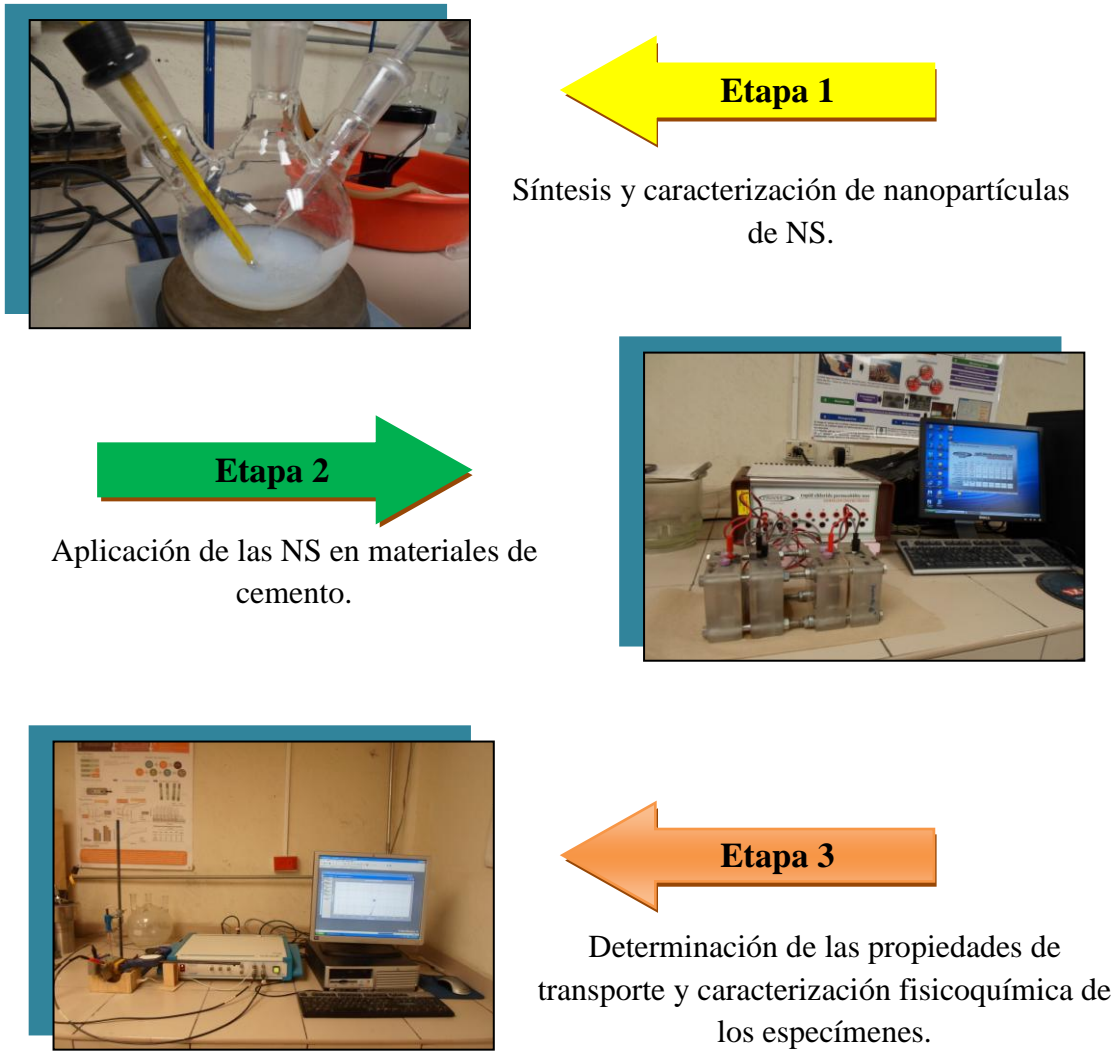


Figura 3. 1 Esquema de las tres etapas en las que se desarrolló el proyecto de investigación.

3.2 ETAPA 1: Síntesis de nanopartícula de NS.

Esta primera etapa se orientó a la selección y evaluación de los parámetros para el proceso de síntesis, para obtener NS y conocer así mismo el efecto generado en las propiedades físico-químicas de las partículas. Las NS se obtuvieron empleando el método de Sol-Gel en condiciones controladas, para favorecer los parámetros de reacción con la matriz de cemento portland; las concentraciones de los reactivos, las temperaturas del tratamiento térmico y su respectivo medio de dispersión de las NS. Esos parámetros fueron seleccionados después de una serie de pruebas previas al tratamiento.

En esta etapa también se seleccionó el tipo de espécimen a tratar, así como las materias primas empleadas y su proceso de fabricación.

3.2.1 Reactivos empleados para la elaboración de las NS

Para la obtención de las nanopartículas de NS, se optó por un precursor tipo orgánico; es decir, grupos que contienen carbón como un alcóxidos debido a que es más fácil eliminar la materia orgánica por medio de lavados. Se utilizó el tetraetilortosilicato TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ Sigma-Aldrich, 99.9%), alcohol etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Sigma-Aldrich, 95%), que se utilizó como solvente para dicho proceso, además agua desionizada (H_2O) e hidróxido de amonio (NH_4OH), como catalizador.

3.2.2 Producción de las nanopartículas de NS

Las nanopartículas de NS se obtuvieron por la ruta de sol-gel a 70°C. Se utilizó $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, como precursor del sílice, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, e hidróxido de amonio (NH_4OH), con las siguientes relaciones molares: $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 / \text{C}_2\text{H}_6\text{O} = 0.1051$, $\text{NH}_4\text{OH} / \text{C}_2\text{H}_6\text{O} = 0.0301$, $\text{H}_2\text{O} / \text{C}_2\text{H}_6\text{O} = 0.7816$). El procedimiento para la síntesis consistió en colocar en un matraz de tres bocas alcohol etílico agitación vigorosa y enseguida ponerlo a 70°C. En este punto se incorporó el tetraetilortosilicato y se mantuvo la agitación por 30 min más. Enseguida se adicionó el NH_4OH , y se dejó a la mezcla reaccionar por 30 min más. Al término de este tiempo se adicionó lentamente el agua y se continuó la reacción por 60 min más. A partir de este momento se incorporó, gota a gota, un exceso de NH_4OH , hasta lograr la formación de un gel transparente. Posteriormente se dejó reaccionar por 24 h y, una vez cumplido este tiempo, se procedió a enfriar y recuperar el precursor de silicio para, enseguida, colocarlo en una estufa a 110°C, por 24 h, con el fin de evaporar la mayor cantidad de solvente y agua (véase figura 3.2).

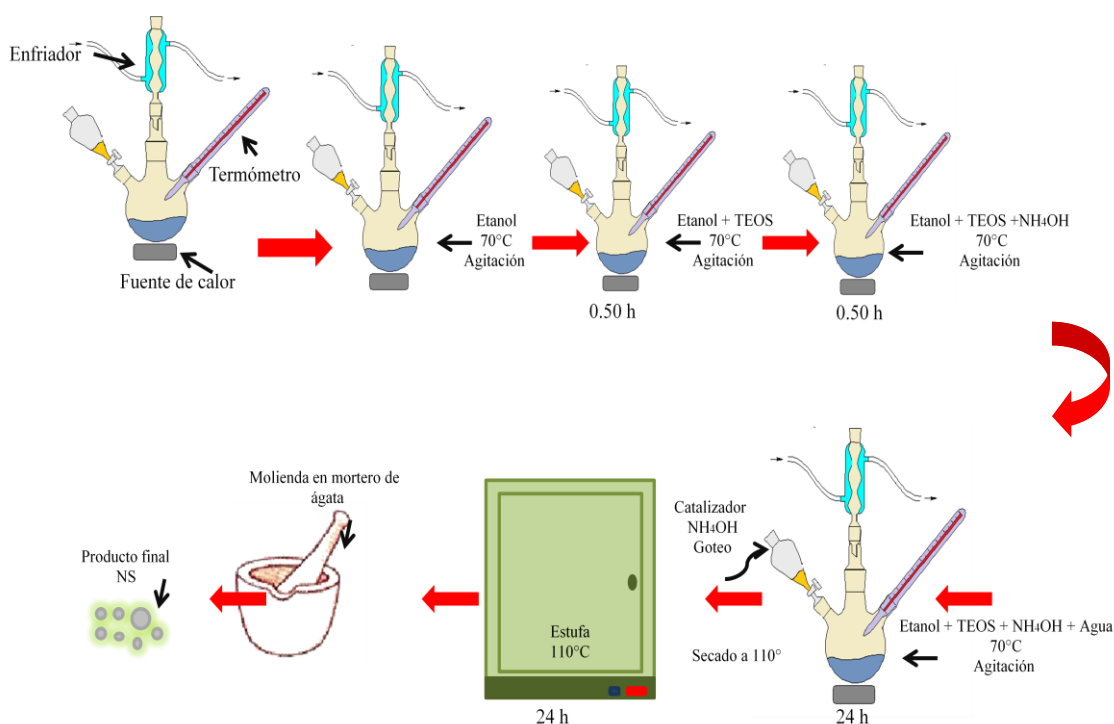


Figura 3. 2 Esquema de la ruta de síntesis de NS por el proceso sol-gel

3.2 ETAPA 2: Aplicación de NS a materiales de cemento.

En esta etapa se describe el método empleado para el diseño de especímenes de mortero, además de los parámetros utilizados por la aplicación del tratamiento bajo campo eléctrico de nanopartículas de NS sintetizadas.

3.2.1 Fabricación de especímenes de mortero.

A continuación se describirán los materiales empleados para la fabricación de los especímenes utilizados a lo largo del proceso de esta investigación.

3.2.1.1 Cemento

El cemento que se utilizó es un *Cemento Portland Ordinario (CPO 40)*, para disminuir la mayor cantidad de variables en la experimentación (Qué variables). Este cemento cumple lo especificado en la norma NMX-C-414-ONNCCE-2004. Está compuesto por un 90 ó 95% de clínker y yeso, marcando el resto como componentes minoritarios. Adicionalmente, se ha caracterizado de forma comparativa, el material cementante, cemento portland (CPO40) mediante pruebas químicas y físicas, según se establece en la norma ASTM C 150-2007.

En la siguiente tabla se muestra la composición química (véase tabla 3.1), obtenida por medio del espectrómetro de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva de masa. El modelo utilizado fue Épsilon 3XL, bajo la acción de una atmósfera de Helio.

Tabla 3. 1 Composición química del cemento utilizado para esta investigación

COMPUESTO	CONTENIDO (%)
Na ₂ O	0.86
MgO	1.16
Al ₂ O ₃	3.97
SiO ₂	16.70
P ₂ O ₅	0.72
SO ₃	5.46
K ₂ O	0.80
CaO	66.42
TiO ₂	0.25
Cr ₂ O ₃	0.02
MnO	0.07
Fe ₂ O ₃	2.46
ZnO	0.04
Rb ₂ O	0.003
SrO	0.07
Perdida por ignición	4.12

En la tabla 3.1, se muestran los contenidos de los principales óxidos presentes en el cemento CPO 40, obtenidos por medio del espectrómetro de rayos X de energía dispersiva. Además, se observa un alto contenido de SO₃, sobrepasando el nivel máximo de 3.5 según la norma ASTM C 150 -2007 y 4.0 para el caso de la norma NMX-C-414-ONNCCE-2004, pudiendo causar problemas en la pérdida de trabajabilidad. Sin embargo, este exceso de SO₃ se puede atribuir a la utilización de combustibles ricos en sulfatos durante la producción del clinker de cemento.

Densidad del cemento. Ésta propiedad física se obtuvo mediante la norma ASTM C 188-2007 para densidad de cemento hidráulico, obteniendo una densidad de 3.06 g/cm³. La prueba consistió en el uso de un frasco de Le Chetelier y Keroseno libre de agua, con una densidad de 0.73g/mL a 23± 2°C, con el fin de evitar la reacción del material cementante.

La distribución de tamaño de partícula (DTP) del CPO, se obtuvo por medio de la técnica de difracción de rayo láser. Esta prueba se realizó por vía húmeda, empleando un analizador de partícula tri-láser MICROTRAC modelo S3500. Se realizó con una muestra representativa de 1 g, que fue depositado en el interior del analizador del equipo, donde se mezcla con el alcohol isopropílico. Una vez obtenidos los resultados, éstos se muestran a través del software de aplicación Microtrac Flex versión 10.6.1, donde se observa una distribución de partícula promedio en el intervalo de 10 a 20 μm , con un 8.9% retenido y pasando hasta un 86%. Sin embargo, se puede decir que el tamaño de partícula presente en este cemento se encuentra en los niveles de 3.27 a 124.5 μm (véase figura 3.3).

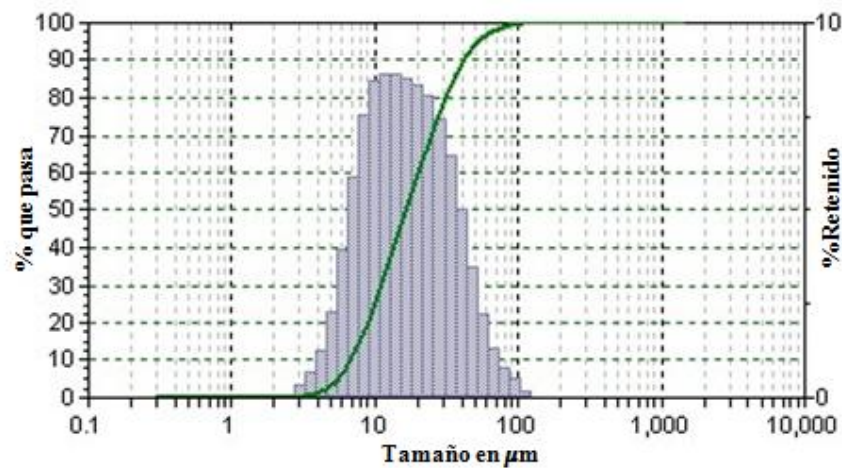


Figura 3. 3 Distribución de tamaño de partícula del CPO 40.

3.2.1.2 Agregados

Se utilizó, para la elaboración de los morteros con cemento portland, una arena estándar comercial de sílice de Ottawa, compuesta de granos redondeados de cuarzo casi puro, con un tamaño de partícula de 1.18 mm a 150 μm , como se establece en la norma ASTM C778-2006.

3.2.1.3 Agua de mezclado.

Para evitar la intrusión de iones, se optó por emplear agua desionizada para la elaboración de los especímenes de mortero, ya que cumple la norma NMX-C-122-ONNCCE-2004.

3.2.2 Diseño de mezclas de morteros.

Para este trabajo se propuso una relación constante entre el agua y el material $a/mC = 0.65$, que se utilizó para la elaboración de los especímenes de morteros, con la finalidad de cumplir parámetros de porosidad requerido, entre un 15 a 20% (concreto de baja calidad). Los morteros se elaboraron con una consistencia normal, de acuerdo con la norma ASTM C305-2007 y ASTM C109-2007.

Por otro lado, se estableció una relación de arena de sílice de Ottawa (Ar) y material cementante (c) con un valor de 1:3 (véase tabla 3.2).

Tabla 3. 2 Materiales empleados por m^3 para el diseño de morteros con una relación de 0.65

MATERIAL	CANTIDAD (kg/m³)
Cemento	150.0
Agua	97.5
Arena (1:3)	450.0

3.2.3 Acondicionamiento de los moldes y la fabricación.

Se elaboraron especímenes cilíndricos de 50mm de diámetro y 150mm de longitud, como se muestra en la figura 3.4. Los moldes se elaboraron con tubos de PVC de 2" de diámetro, engrasados con aceite, para facilitar el desmolde de los especímenes.

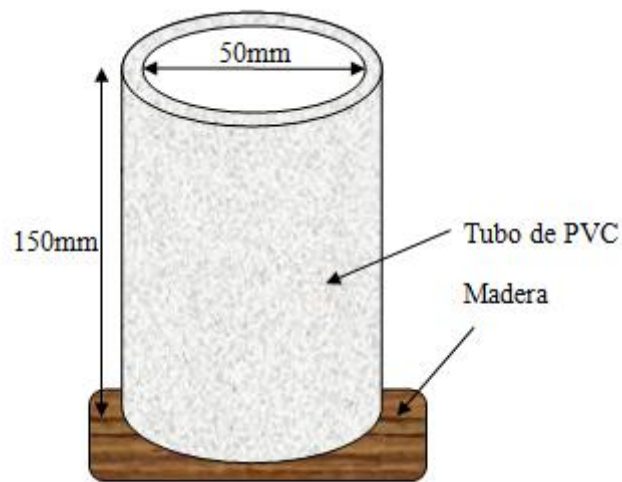


Figura 3. 4 Acondicionamiento del molde para el colado del espécimen

3.2.4 Procedimiento de mezclado de los morteros

La preparación de los morteros consistió en la colocación de 308.9 mL de agua de mezclado en la charola de una mezcladora Hobart, modelo N50 de 3 velocidades AMP 3.2. Enseguida se adicionó la cantidad de 475.2 g de cemento en la charola y posteriormente se mezcló a una velocidad baja (140 ± 5 r/min), durante un 30 s. Inmediatamente se adicionaron lentamente los 1425.6 g de arena sílica comercial, mezclando durante 30 s; mientras se continuó el mezclado a velocidad baja. Posteriormente se detuvo la mezcladora; enseguida se cambió la velocidad a media (285 ± 10 r/min), y se continuó el mezclado por 30 s más. En este punto se detuvo la mezcladora y se dejó reposar la mezcla durante 1.5 min. Durante los primeros 15 s de este intervalo, se rasparon rápidamente la paredes de la charola, para retirar cualquier

exceso de mortero que se pudiera haber acumulado en la orilla y luego, para el resto de este intervalo, se cubrió la charola con una franela húmeda, para evitar la pérdida de humedad. Finalmente, se retomó la mezcla durante 1 min, a velocidad media (285 ± 10 r/min) y se raspó la pared de nuevo (véase figura 3.5).



Figura 3. 5 Preparación para la obtención de la mezcla de morteros con una relación de 0.65 (ASTM C305-2007)

El llenado de los moldes se realizó en dos capas, picando 25 veces entre capa y capa con una varilla de punta redonda. Finalmente, para completar el llenado, se enrazó con la misma varilla y se dio el acabado con una llana metálica. Después del colado de cada mezcla, los especímenes se conservaron en un cuarto con temperatura controlada a $23\pm 2^{\circ}\text{C}$, por 1 día, como se muestra en la figura 3.6.



Figura 3. 6 Conservación de los especímenes de mortero, posterior al colado.

Al término del colado, cada espécimen se dejó fraguar durante un periodo de 24 h, luego se procedió a desmoldar y colocar en inmersión en agua desionizada (curado) durante un periodo de 7 días, a temperatura ambiente.

3.2.5 Acondicionamiento de especímenes para la aplicación del tratamiento

Los especímenes se prepararon una vez cumplido el tiempo de curado. Posteriormente, se llevaron a cabo cortes transversales en los extremos (a 25 mm) de cada espécimen cilíndrico de mortero para evitar los efectos de frontera producidos por la preparación y el colado. Luego se realizaron los cortes transversales de 50 mm de longitud, como se indica en la figura 3.7. Las secciones resultantes se instalaron en la celda fabricada para realizar la aplicación del tratamiento bajo la aplicación de un campo eléctrico, como se explica más adelante.

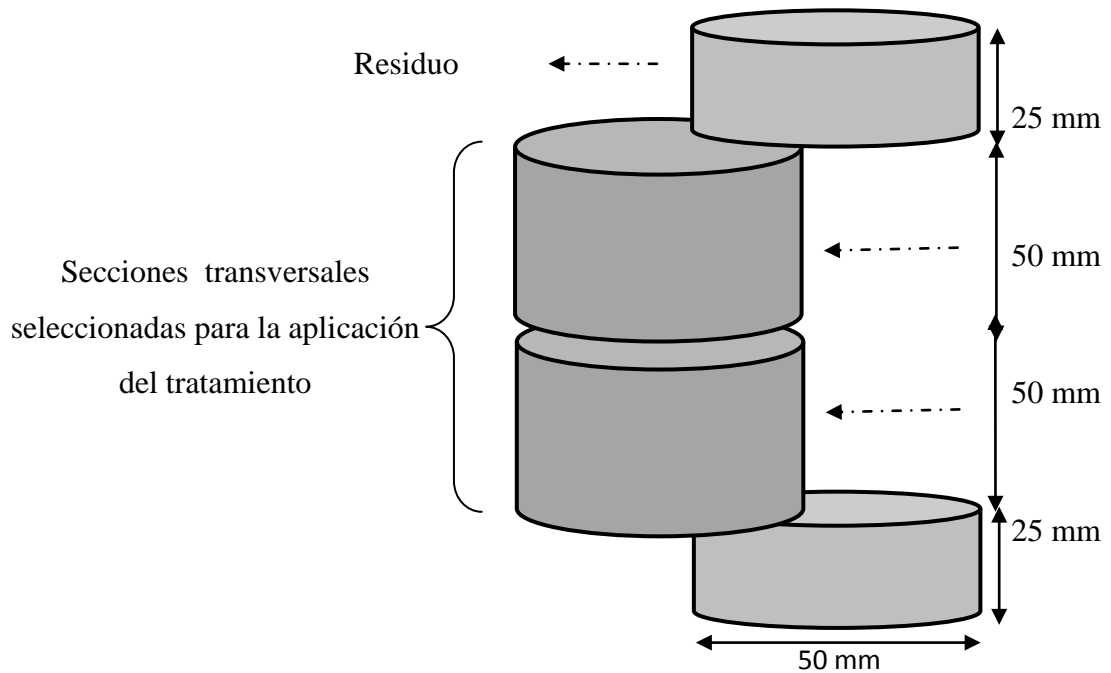


Figura 3. 7 Obtención de las secciones transversales del espécimen de mortero para la aplicación del tratamiento con NS.

3.2.6 Determinación de parámetros a evaluar y aplicación del campo eléctrico.

A continuación, se describen los parámetros seleccionados para la realización de este proyecto. Esto se seleccionó a partir de una serie de pruebas preliminares para la selección del tiempo, los voltajes, los porcentajes de NS etc; además, del diseño de las celdas, adecuado para la aplicación.

3.2.6.1 Diseño de la celda para la aplicación del campo eléctrico.

Para la elaboración de este ensayo, se establecieron ciertos parámetros, que se deben cumplir. Para ello se diseñó una celda de material acrílico, con dos contenedores, zona anódica (+) y zona catódica (-). Cada zona cuenta con una malla de acero inoxidable que ejerce la función de electrodo y permite el flujo de corriente hacia el espécimen de mortero que se encuentra separando los dos contenidos, como se muestra en la figura 3.8.

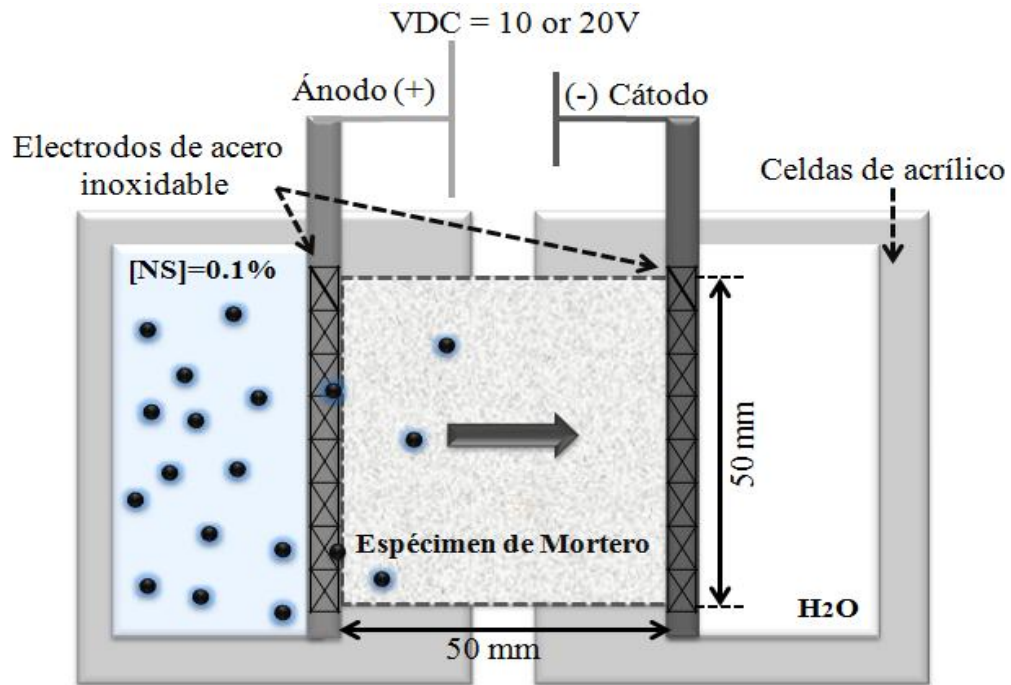


Figura 3. 8 Esquema de la celda experimental para la aplicación del tratamiento de NS.

3.2.6.2 Aplicación de la NS por medio de un campo eléctrico.

Para la aplicación de esta técnica se seleccionó una serie de especímenes de mortero preparados, que se encontraban en inmersión durante 7 días. Posteriormente, los especímenes se dejaron en un estado saturado superficialmente seco, para llevar a

cabo la aplicación del tratamiento. Además, para efectuar el tratamiento en los especímenes se procedió a utilizar un montaje experimental como el de la figura 3.9.

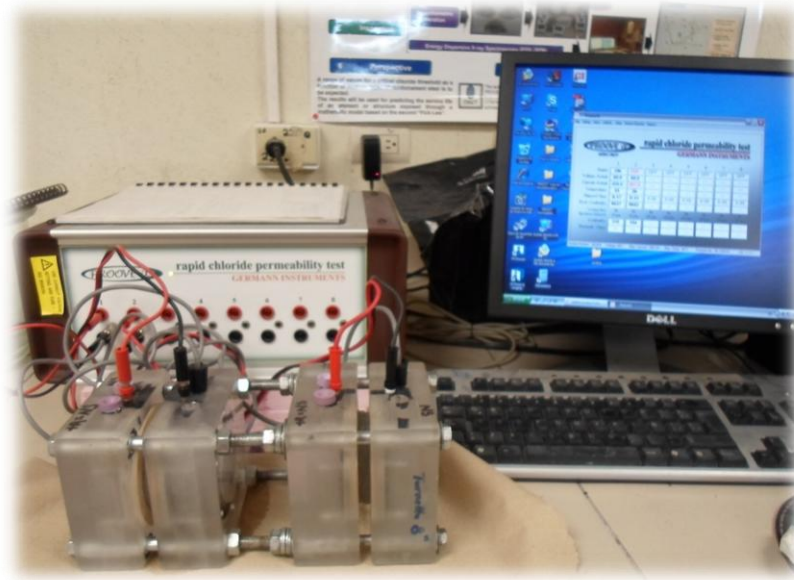


Figura 3. 9 Material y equipos utilizados para la aplicación del tratamiento

En investigaciones anteriores, varios autores (Kupwade-Patil and Cárdenas, 2013; Fernández, 2011; Kupwade-Patil et al., 2010; Cárdenas et al., 2010; Cárdenas et al., 2008) expresan que el movimiento de las nanopartículas que se aprecia es principalmente de la zona catódica (-) hacia la anódica (+). Este movimiento podría conducir a que el acero de refuerzo sea polarizado anódicamente. Esta polarización podría propiciar una oxidación del acero y un probable deterioro a edades anticipadas. Con base en esto, para este trabajo, se planteó el uso de un ultrasonido 2 Quart Heated Digital Ultrasonic Cleaning Machine by SharperTek® STAMINA XP (véase figura 3.10a), durante un periodo de 1 h. Esto con la finalidad de facilitar el movimiento hacia el interior del mortero. Además de favorecer, debido a la disociación de las NS en la solución, evitando la precipitación y la aglomeración (véase figura 3.10b) de las NS, al entrar en contacto, como se muestra en la figura 3.10d y la posterior formación del gel de NS aglomerado (véase figura 3.10c) en el espécimen de mortero véase la figura

3.10e. Además de favorecer la penetración de la solución de NS al interior del espécimen de mortero.

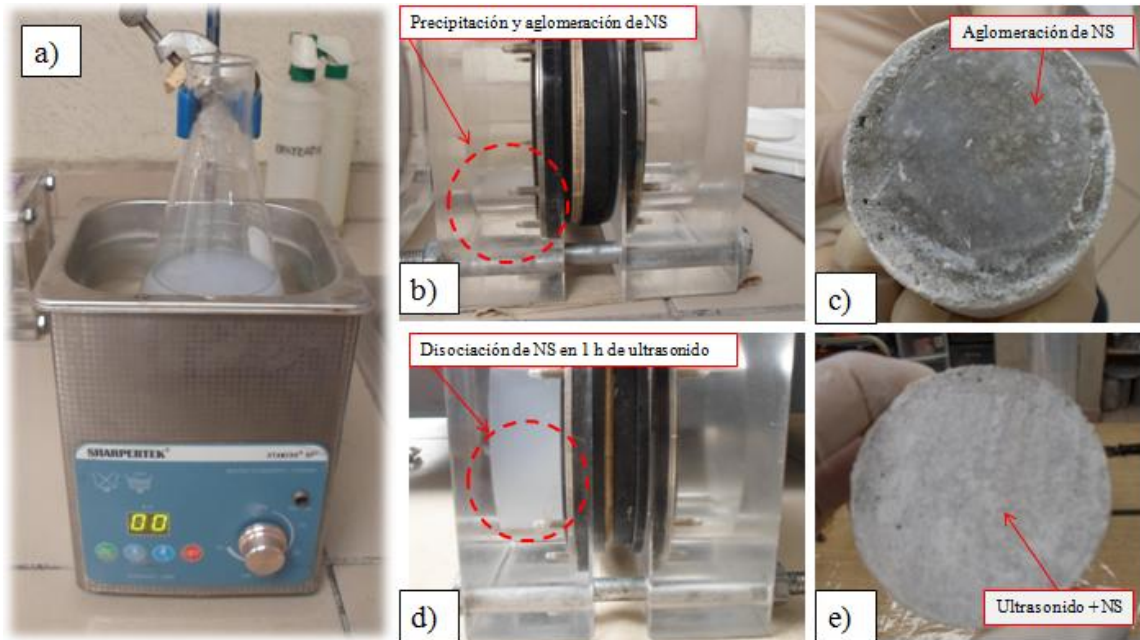


Figura 3. 10 Imagen del tratamiento de la NS, a) aplicación del ultrasonido durante 1h, b) precipitación de NS después de 4 h, c) aglomeración de NS en la superficie del espécimen de mortero, d) solución expuesta a 1h de ultrasonido y expuesta al tratamiento durante 4h.

3.2.6.3 Parámetros de aplicación de la NS.

A partir de los ensayos preliminares, se determinó que al momento de colocar un porcentaje mayor de NS en la solución, ésta tiende a aglomerarse con mayor facilidad en el transcurso de tiempo de aplicación (véase figura 3.10b). Esto se hace presente a partir de cambios bruscos de pH presentes (alcalinos). Por lo tanto, entre mayor era el porcentaje de NS adicionada en la solución, menor era el tiempo que tardaba la NS en precipitarse y formar aglomeraciones y floculaciones, tanto en el espécimen como en la solución. Por lo tanto, al presentarse este problema se genera una barrera física en la

zona de contacto del NS y el mortero (véase figura 3.10c), evitando la penetración de la NS hacia el interior. Esto se comprobó mediante una serie de ensayos de resistividad y carbonatación, realizados a los especímenes ya tratados con NS; con los diversos porcentajes de NS (0.0, 0.1, 0.25 y 0.5%). Además, de trabajar con dos voltajes (V) de 10V y 20V con un tiempo (h) de exposición de 4 h (véase tabla 3.3) se selecciono el 0.1%NS, debido al mejor desempeño mostrado en el transcurso de las pruebas preliminares.

Tabla 3. 3 Condiciones experimentales para los especímenes.

%NS	Voltaje (V)	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Observaciones
0.1	10 20	4	25	Una buena disociación de la NS
0.25, 0.5 y 1.0	10 20			Aglomeración y floculación de la NS (en el mortero y solución)

3.2.6.4 Tiempo de reacción de la NS en los morteros

En la bibliografía asequible (Cárdenas et al., 2008; Cárdenas & Struble 2006; Ferrada et al., 2003) existen algunos reportes correspondientes a los periodos de reacción de la NS. La mayoría de ellos se hacen presentes en los primeros 7 días, generando su mayor parte de reacción en el intervalo de 1 al 3 día. Sin embargo, en este caso, la solución de NS se modificó por medio de la aplicación del ultrasonido, generando éste una disociación de las NS. Esto conlleva a una separación iónica entre los componentes, dejando libre la mayor parte de Silicio (Si) en forma excitada, lo que le favorece en la introducción de la NS al interior del mortero. No obstante, estos cambios también generan modificaciones en los tiempos ya predeterminados para que se realice

la interacción con los morteros e inicie la reacción. Debido a esto se realizó un monitoreo diario durante 54 días. Y posterior a esto, una evaluación en la microestructura.

Para realizar la evaluación de los especímenes, se tomaron en cuenta principalmente dos periodos a 3 días y 54 días, realizando comparaciones entre las zonas intermedias de estos dos puntos, tomando los valores principales de 1, 3, 5, 7, 14, 21, 28, 54 días, y el posterior análisis de carbonatación, que ayudó a verificar los parámetros de reacción.

Para la obtención de un espécimen más controlado, se realizó una serie de ensayos de control: como la porosidad accesible, la resistividad eléctrica y ensayos de carbonatación acelerada.

3.2.7 Ensayos y técnicas de monitoreo de los especímenes de mortero

Para establecer los criterios de aplicación del tratamiento a los especímenes de mortero, éstos fueron expuestos a una serie de parámetros a valuar, desde su porosidad, hasta la permeabilidad del mortero. Debido a esto, se realizaron los ensayos de porosidad accesible, de resistividad y, finalmente, la evaluación de efecto barrera, a través de la exposición en un ambiente rico en CO₂.

3.2.7.1 Determinación de la porosidad accesible

Para llevar a cabo las mediciones de porosidad en el mortero se utilizaron secciones de las mismas dimensiones que las que están propensas al tratamiento. El método empleado es el de determinación de la densidad aparente y la porosidad

accesible al agua, como se describe a continuación: como primer paso, las secciones se colocaron en un desecador conectado a un sistema de vacío, donde se pre-trató la muestra por 4 h, para eliminar residuos de materia presente en los poros. Una vez pasado el tiempo de pretratamiento, se cerró la válvula de vacío y se abrió la válvula de agua para inundar la muestra por 1 h con la finalidad de humectar los poros. Enseguida se sacaron las muestras del desecador con una pinza y se pesaron (W_a). En ese punto, la muestra se retiró de la balanza se secó con papel absorbente y se volvió a pesar para obtener el peso seco (W_{ss}). Continuando con el procedimiento, el material se sometió a un secado por 24 h, a una temperatura de 105 °C. La muestra se pesó con una frecuencia de 2 h, hasta que el peso se mantuvo constante (W_s).

Las medidas de permeación y de porosidad accesible al agua de las muestras, se obtuvieron de la siguiente manera: los pesos (W_s , W_{ss} y W_a) obtenidos como se describe en el párrafo anterior, se emplearon junto con la densidad del fluido, para de esta manera permitir la determinación del volumen del poro, como se muestra en la ecuación 3.1.

Porosidad accesible al agua (ϵ)

$$\epsilon\% = \frac{W_{ss} - W_s}{V} = \frac{W_{ss} - W_s}{W_{ss} - W_a} \times \rho_{agua,\theta} \times 100 \quad Ec. 3.1$$

Donde:

W_{ss} = Peso de la muestra en estado saturado suspendido, g.

W_s = Peso de la muestra después de secado en la estufa, g.

W_a = Peso de la muestra en estado saturado, g.

V = Volumen, cm^3 .

$\epsilon\%$ = Porcentaje de porosidad accesible al agua, %.

$\rho_{agua,\theta}$ = Densidad del agua, g/cm^3

3.2.7.2 Resistividad eléctrica de los morteros

La resistividad eléctrica del concreto es una propiedad física muy importante. Además, se puede definir como la resistencia u oposición que se presenta al flujo de corriente eléctrica a través del concreto. El concreto es un material semiconductor cuya resistividad puede modificarse, en función de sus variables. El flujo de corriente eléctrica se traslada por la red de poros, por medio de los iones sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{++}) hidróxidos (OH^-), sulfatos (SO_4^{--}), etc., que se encuentran principalmente disueltos en la solución de poro (Andrade et al., 2009; Koleva et al., 2008; Polder, 2001; McCarter et al., 2000)

Además, existen factores que interfieren afectando directamente la resistividad del concreto tales como la relación a/mC , el tipo de cemento, las adiciones puzolánicas y el grado de hidratación. Otros factores son los medioambientales, tales como la temperatura y la humedad, que tienen también un fuerte impacto sobre la resistividad del concreto (Lubeck et al., 2012).

Las técnicas de medición de la resistividad eléctrica se basan principalmente en la aplicación de corriente directa (CD) y alterna (CA). Los electrodos para la determinar la medición pueden usarse sobre la superficie o embebido en el concreto. En el caso de técnicas basadas en CD, se aplica un campo eléctrico constante entre dos electrodos y se mide la corriente resultante por medio de una caída de voltaje en las terminales de una resistencia de valor conocido. En las técnicas de CA, (véase figura 3.12) las mediciones pueden ser llevarse a cabo por medio de los métodos de dos o más electrodos (Presuel-Moreno et al., 2013). La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) es un procedimiento basado en CA, que es capaz de aportar información de parámetros electroquímicos del sistema acero concreto, incluyendo la resistividad eléctrica del concreto. Se ha visto también que la resistividad eléctrica del concreto es un parámetro efectivo para evaluar el riesgo de corrosión del acero,

particularmente cuando la corrosión se induce por agentes agresivos del medio de exposición (Morris, et al. 2002; Lubeck et al., 2012). Asimismo, algunos autores (Andrade et al., 2014; Hornbostel et al., 2013; Morris et al. 2002; Polder et al., 2002) han asociado grados de valores de resistividad eléctrica con el riesgo de corrosión del acero, como se observa en la Tabla 3.4.

Tabla 3. 4 Grados de resistividad en términos cuantitativos y cualitativos de la corrosión

RESISTIVIDAD ($k\Omega \cdot cm$)	RIESGO DE CORROSIÓN
<20	Despreciable
10 a 20	Baja
5 a 10	Alta
<5	Muy alta

Para la ejecución de esta prueba fue necesario realizar 3 cortes en el espécimen (véase en la figura 3.11) , indicando la zona 1 como la parte más cercana al tratamiento; es decir, el lado anódico, la Zona 2, parte media, y finalmente la Zona 3, que es la parte en contacto con el lado catódico de la celda.

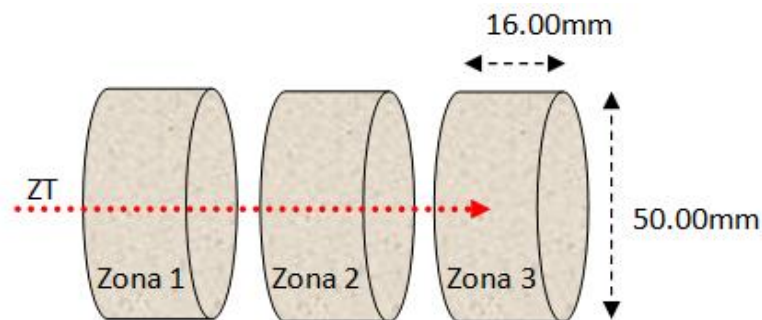


Figura 3. 11 Imagen de los cortes transversales del espécimen de mortero preparado por zonas, después de la aplicación del tratamiento zona inicial de la aplicación de nanopartículas base silicio (ZT).

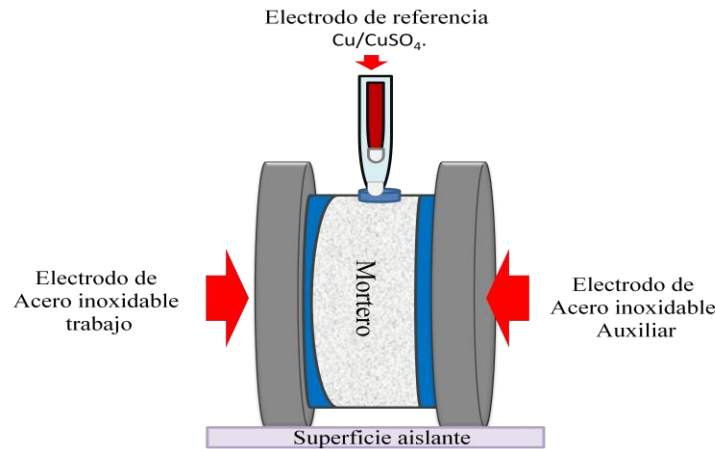


Figura 3. 12 Arreglo experimental de celda armada con tres electrodos, para monitoreo de la resistividad.

El monitoreo de la resistividad se llevó a cabo durante un lapso de 54 días, en forma constante. El espécimen fue colocado en una celda de tres electrodos (véase figura 3.12), (Electrodo de trabajo, electrodo auxiliar y electrodo de Calomel) que están comunicados a un potenciostato marca VoltLab PGZ 301. La prueba consiste en aplicar una señal de frecuencias de 100 a 1 KHz (Polder, 2001; Kolev et al., 2008). La información generada fue adquirida y procesada mediante el software VoltLab R31V003, obteniendo una respuesta de resistencia, (X_{\max}) como se muestra en la figura 3.13, con la cual se obtuvo la resistencia del material R_e con la siguiente ecuación:

$$R_e = \frac{X_{\max}}{A}, \text{ ohm} \quad \text{Ec. 3.2}$$

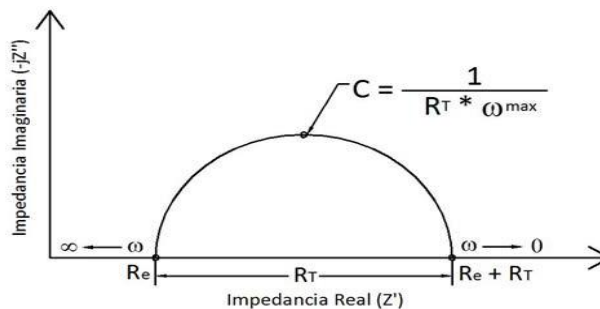


Figura 3. 13 Diagrama de Nyquist.

Se emplean para el cálculo de la resistividad (ρ) mediante la siguiente expresión:

$$\rho = R_e \left(\frac{A}{L} \right), \text{ohm} \cdot \text{cm} \quad \text{Ec. 3.3}$$

Donde: R_e = Resistencia del material

A = área transversal del espécimen.

L = longitud del espécimen

ρ = Resistividad

3.2.7.3 Ensayos de carbonatación acelerada

Los especímenes fueron sometidos a diferentes periodos de carbonatación, algunos de ellos con un tratamiento previo antes de carbonatar. Esta prueba se llevó a cabo por duplicado en los especímenes de referencia (REF) y tratados a 10V y 20V, después de 3 y 54 días de inmersión en agua desionizada.

Para someter los especímenes a carbonatación se recubrieron éstos con 3 capas de pintura epóxica (Industrial coating, Flooring Systems Epoxaclyl E-6000) en la zona perimetral del espécimen y, posteriormente, se sometieron a un ambiente rico en CO_2 en un equipo Isotemp Fisher Scientific modelo FFCO500RTABB, a 30°C , bajo las siguientes condiciones: atmósfera de 5% de bióxido de carbono (CO_2) en aire, 60% HR, durante 7 días.

3.2.7.4 Determinación de la profundidad de carbonatación, en especímenes de morteros.

Se realizó una pequeña hendidura alrededor de la muestra, paralela a la superficie o cara de exposición. La hendidura debe tener la menor profundidad posible. Después, con ayuda de martillo y cincel se van dando cinceladas alrededor, siguiendo la marca hecha con la cortadora, hasta romper la muestra. Se limpia la superficie del corte con una brocha, para eliminar el exceso de polvo. Después de rociar con ayuda de un atomizador la muestra con la fenolftaleína, se puede apreciar un cambio de coloración o ninguno. Un cambio a color fucsia, indica que el pH está por encima de 9; no mostrar alguna coloración es indicio de que el pH está por debajo de este valor, y por lo tanto ya se encuentra carbonatada. Finalmente, se mide el avance de la carbonatación con el vernier, tomando la distancia de la cara externa o de exposición, hasta el límite del cambio de coloración, como se muestra en la figura 3.14. (Villain et al., 2007).

En la siguiente figura 3.14 se puede apreciar una muestra que fue rociada con fenolftaleína y donde se aprecia el avance de la carbonatación.

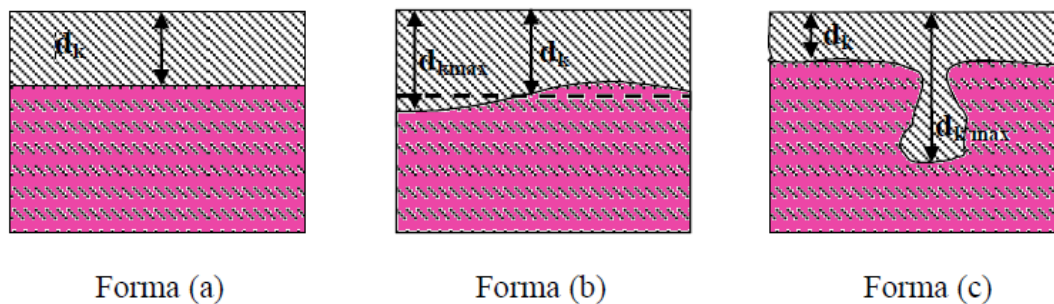


Figura 3. 14 Formas comunes de los frentes de carbonatación a) uniforme, b) irregular y c) muy irregular.

La profundidad de carbonatación es la distancia promedio d_k (medida en mm) de la superficie externa del concreto al eje de la región donde inicia la coloración violeta (por efecto del indicador de pH). Normalmente en la práctica, el frente tiene una trayectoria irregular; por lo tanto, el valor promedio y máximo (d_{kmax}) deberán ser registrados, de acuerdo con el caso que se trate, tal como se muestra en la figura 3.14, la que se toma 30 s inmediatos a la aplicación, como se muestra en la figura 3.15 (Shaw, 2003).



Figura 3. 115 Núcleo ensayado y aplicación del indicado alcalino (San Miguel et al., 2012).

3.3 ETAPA 3: Caracterización y determinación de las propiedades de transporte.

En esta etapa de la investigación se realizaron pruebas de caracterización, con el fin de mantener un control sobre las reacciones y los cambios microestructurales que ocurren dentro del espécimen de mortero: antes, durante y después del tratamiento.

3.3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Esta técnica permite obtener información directa sobre la morfología y el tamaño de las partículas. Por otra parte, también puede dar información indirecta sobre el grado de interacción existente entre diferentes fases. Todos estos datos que se pueden obtener podrán correlacionarse con el comportamiento microestructural que está interactuando entre la nanopartícula de NS y el mortero, así como sus fases presentes.

Esta técnica consiste en utilizar un haz de electrones, en lugar de un haz de luz, para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y la caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la que permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

La MEB está equipada con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios, para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image); un detector de electrones retrodispersados, que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en las superficies.

Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores científicos y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del MEB son la alta resolución (~1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

La preparación de las muestras es relativamente sencilla, por si cumplen las principales características que son: muestra sólida, conductora. En caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro, para darle propiedades conductoras a la muestra. De lo contrario, las muestras no conductoras se trabajan en bajo vacío.

La morfología de las partículas y la de los morteros, fueron observadas empleando un Microscopio Electrónico de Barrido con Espectroscopía de Energía Dispersa de Rayos X, empleando un equipo Modelo JSM-6490LV

3.3.2 Análisis Térmicos

La definición generalmente aceptada de análisis térmicos abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema (sustancia o un material) en función de la temperatura, mientras se le somete a un programa de temperatura controlado. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. Estos métodos encuentran una amplia aplicación, tanto en el control de la calidad, como en investigación de productos farmacéuticos, arcillas y minerales, metales y aleaciones, polímeros y plásticos.

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el análisis térmico, los cambios de peso configuran

la base de la termogravimetría (TGA), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (DTA). Así por ejemplo, la termogravimetría dice cuándo una muestra pierde o gana peso y cuánto, mientras que el DTA indica una reacción o cambio físico que puede ser endotérmico o exotérmico y a menudo, es capaz de medir la variación de calor.

Con el fin de observar las transformaciones que existen en el material con respecto a la temperatura, se llevaron a cabo análisis termogravimétricos (TGA) y termo diferenciales (DTA) en un equipo SDTQ600 TAINSTRUMENTS. El análisis térmico simultáneo de las muestras se efectuó bajo las siguientes condiciones: rampa de calentamiento de 5°C/min de 30 °C hasta 1000 °C y atmósfera de aire en crisoles de alúmina, empleando una cantidad aproximadamente 15.0 mg de muestra en los análisis.

3.3.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Se define a los Rayos X como una radiación electromagnética de longitud de onda que puede llegar hasta 1Å, que se produce al momento de excitar los electrones de las capas internas de un átomo. Esto puede producirse por electrones de alta energía. En el caso de que un electrón de alta energía topa con un material, al desacelerarse el electrón, cede energía, que es emitida en forma de fotones. Cada vez que el electrón golpea un átomo, éste una parte adicional de su energía y su interacción puede ser severa, produciendo fotones de longitudes de onda diferentes, lo que da origen a un espectro continuo (véase figura 3.16). Cuando el estímulo original del electrón tiene la suficiente energía para excitar un electrón de un nivel inferior de energía, y pasarlo a uno superior, el electrón excitado no es estable y a fin de restaurar el equilibrio, el nivel inferior no ocupado se llena con electrones provenientes de un nivel superior.

Este proceso propicia la emisión de un espectro característico de Rayos X que es diferente para cada átomo. La emisión de fotones con una longitud de onda característica se sobrepone en una serie de picos sobre el espectro continuo; esta

longitud de onda es un tanto menor que los espaciamentos interatómicos típicos de un sólido. Los cuales son de 2 hasta 3Å; por lo que, para los Rayos X, un cristal, se comporta como rejilla de difracción de los Rayos X por un cristal. Se puede encontrar el tamaño de la celda unitaria y, midiendo las intensidades, puede obtenerse el arreglo de los átomos dentro de cada celda unitaria.

El método analítico de polvos se lleva a cabo mediante el proceso de irradiar con los Rayos X sobre una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar, en todas las direcciones posibles.

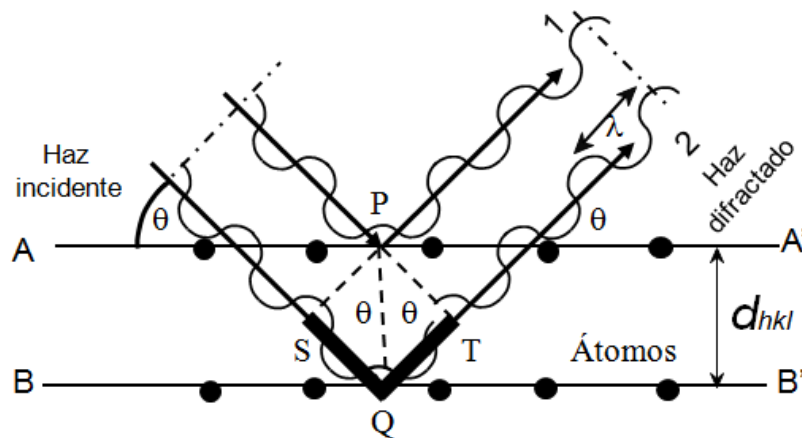


Figura 3. 126 Difracción de rayos X por los planos atómicos (A-A' y B-B'), fenómeno de difracción (modificado de William and Callister, 2007).

Esta técnica se empleó para la caracterización de los polvos de NS, y las pastas de los morteros a diferentes edades, las que se caracterizaron por medio de Difracción de Rayos X, en un equipo X PERT Pro MRD con radiación $\text{CuK}\alpha$ en el intervalo de $2\theta = 10$ a 60° , con el propósito de identificar las propiedades estructurales, las fases presentes del material, y la composición de éste.

3.3.4 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja se fundamenta mediante la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición de las vibraciones de la molécula. Es decir, es cuando la molécula comienza a excitarse (vibra) de una determinada forma, gracias a la energía que se aplica mediante la luz. Finalmente, se pueden distinguir dos tipos de vibraciones: tensión o flexión (véase figura 3.17)

Las vibraciones que se ejercen a tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones ejercidas bajo flexión son las que están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

La corroboración de la concentración de OH^- presente en el polvo de NS sintetizado, se llevó a cabo mediante el uso de esta técnica, en un equipo Thermo Electron Nicolet 380, en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} .

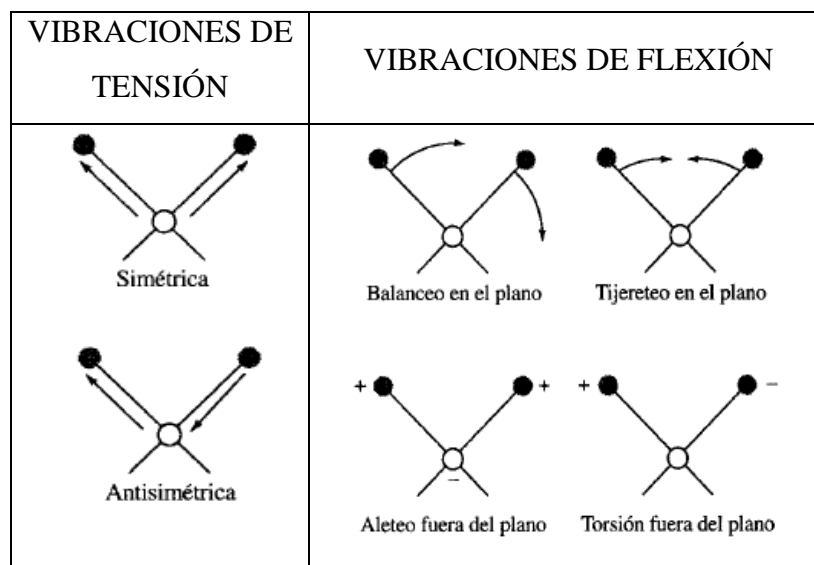


Figura 3. 137 Tipo de vibraciones moleculares (Skoog et al., 2001)

3.3.5 Fisisorción de N_2 por el método de Brunauer-Emmentt-Teller (BET)

La técnica de fisisorción de nitrógeno (N_2) es la técnica más empleada en la determinación de áreas superficiales, distribución de tamaños de poro e isothermas de adsorción (Rouquerol, 1994).

La fisisorción se produce cuando el N_2 se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de van der Waals que pueden ser de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Brumauer, 1938)

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que dependen de la presión del gas y la temperatura. La relación existente entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar como una isoterma de adsorción (Gregg, 1982).

Se pueden distinguir seis tipos de isothermas, como las que se observan en la Figura 3.18. De acuerdo con la IUPAC, éstas se corresponden a diferentes sólidos y se basan en las diferentes interacciones que pueda tener el material con el adsorbato y, por lo tanto, está relacionado con la porosidad del mismo y las formas de éstas.

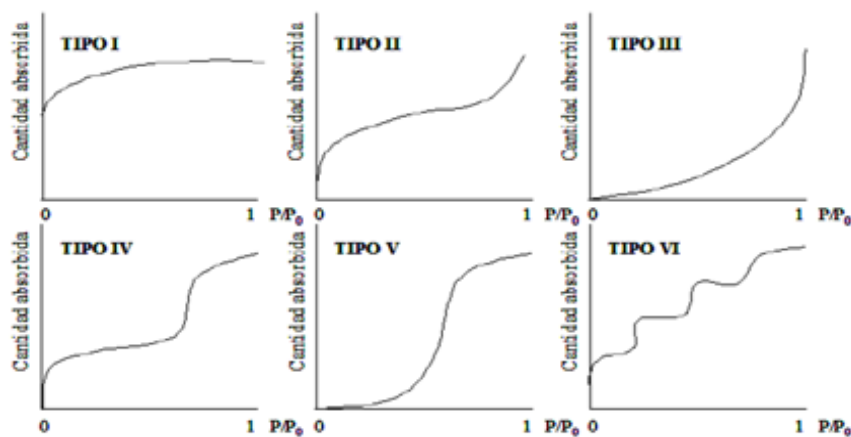


Figura 3. 18 Isothermas de adsorción utilizadas para la caracterización de materiales

- La isoterma del **tipo I** es reversible y cóncava respecto al eje de presiones relativas; la cantidad adsorbida “ n ” se aproxima a la máxima P/P_0 próximas a 1. Pero en algunos sistemas el valor de “ n ” aumenta mucho para $P/P_0 < 1$ y presenta un ciclo de histéresis.

Actualmente, se acepta el punto de vista de que la isoterma del tipo I es un resultado de la adsorción en poros muy estrechos (llenado de microporos). El tipo de isoterma I acostumbra encontrarse en muchos tipos de carbonos porosos y de zeolitas.

- La isoterma reversible del **tipo II** es típica de un sólido macroporoso o no poroso. Si la curvatura es pronunciada, entonces el punto B da la idea de la capacidad de la monocapa. La isoterma refleja la formación de monocapa y multicapas.
- La isoterma **tipo III** es convexa y presenta convexidad respecto al eje de presiones relativas en todo su intervalo, por lo cual no exhibe un punto del tipo B (punto de inflexión). Isotermas de este tipo no son muy comunes y se dan cuando la interacción adsorbente-adsorbato es muy débil.
- La isoterma del **tipo IV** se presenta en los sólidos mesoporosos. En este caso, el ciclo de histéresis se produce debido al proceso secundario de condensación capilar, resultando un llenado completo de los mesoporos a $P/P_0 < 1$.
- La isoterma del **tipo V** no es muy común, siendo difícil su interpretación. Está relacionada con la isoterma tipo II, en la cual la interacción adsorbente-adsorbato es muy débil, pero hay un llenado limitado de poros a un valor elevado de la presión relativa.

- La isoterma del **tipo VI** se produce por formación de multicapas. La adsorción de cada capa se produce dentro de un intervalo determinado de presiones relativas (Kim & Ihm, 2005).

La desorción del adsorbato, después de que se alcanza la saturación, es lo contrario a la adsorción, pero la evaporación desde los mesoporos usualmente se lleva a cabo a presiones menores que las de la condensación capilar, dando lugar a la histéresis. Esta propiedad está ligada a la forma del poro y, de acuerdo con la IUPAC, existen cuatro diferentes tipos (Figura 3.19), estos son (Smith, 1989):

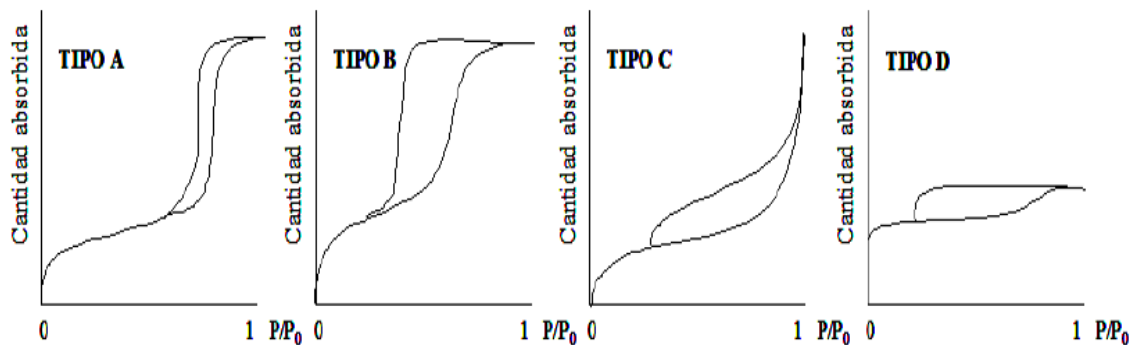


Figura 3.19 Representación de los lazos de histéresis

- **Histéresis tipo A y B:** Características de los sólidos conformados por conglomerados y partículas cortadas por canales cilíndricos. El tamaño y forma son uniformes en el tipo H1 y no uniformes en el tipo H2. En el caso de los poros con forma de botella, la histéresis se atribuye usualmente a la diferencia de tamaño de la boca y el cuerpo del poro y en el caso de los cilindros, se le atribuye al diferente comportamiento en la adsorción y desorción. En el caso de los poros con forma de botella, la condensación se lleva a cabo en cada sección, a una presión relativa, de acuerdo con la ley de Kelvin (el líquido formado a bajas presiones en la boca del poro provee el vapor para la adsorción y condensación a lo largo del poro). Los mesoporos son por lo general de este tipo.

- **Histéresis tipo C y D:** Son características de los sólidos con poros en forma de placas. El tamaño y forma son uniformes en el tipo H4 y no uniformes en el tipo H3. En poros formados por platos paralelos, el menisco es plano durante la adsorción y cilíndrico durante la desorción; por lo tanto, la condensación se lleva a cabo a cualquier presión relativa. El carbón activado y las zeolitas presentan este tipo de histéresis.

Con base en esto, el método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el de Brünauer, Emmett y Teller (BET). La teoría de BET está basada y desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas (Brumauer, 1938).

Este método de cálculo, asume que la rapidez de adsorción sobre la superficie descubierta es igual a la rapidez de desorción de la monocapa y la adsorción sobre la monocapa es igual a la rapidez de desorción de la segunda capa, en su forma lineal la isoterma de BET se representa según la ecuación:

$$\frac{p}{n^a(p_o-p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C-1}{n_m^a C \left(\frac{p}{p_o}\right)} \quad \text{Ec. 3.5}$$

Donde:

n^a y n_m^a = la cantidad N₂ absorbida a la presión de equilibrio P/P_0 y la cantidad N₂ absorbida en la monocapa, respectivamente.

C = una constante que está relacionada proporcionalmente con la fortaleza de la interacción absorbente-adsorbato y puede usarse para caracterizar la forma de la isoterma BET.

La ecuación 3.5 da una adecuada descripción para materiales micro, meso y macroporosos sobre un nivel limitado de presión relativa, usualmente entre 0,05 y 0,3; por debajo de 0,05, el principio de homogeneidad energética de la superficie no es aplicable a la mayoría de los absorbentes y por encima de 0,3, deben considerarse las interacciones laterales de las moléculas, lo que no sustenta la teoría BET (Gregg, 1982).

Para esta investigación se utilizó un equipo Micromeritics modelo TriStar II, donde se colocó una muestra de 0.5g, en una rampa de calentamiento de 5°C/min, para obtener la isoterma e histéresis del material y para determinar el tipo y la forma de poro que se encuentra presente en la muestra, así como los diámetros de los poros.

3. 3. 6 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Esta técnica se basa en emplear un microscopio que utiliza un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz, esto pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. El MET permite apreciar con mayor facilidad texturas y objetos en tres dimensiones, que hayan sido pulverizados metálicamente antes de su observación. Por esta razón, solamente pueden ser observados organismos muertos, y no se puede ir más allá de la textura externa que se quiera ver. Los microscopios electrónicos sólo pueden ofrecer imágenes en blanco y negro puesto que no utilizan la luz.

La microscopía electrónica es una herramienta importante que permite la caracterización de diversos materiales utilizando un microscopio electrónico con un haz de electrones de alta energía, que interactúa con la muestra. A través del microscopio electrónico se puede obtener mucha más información, para analizar y explicar fenómenos que ocurren en una escala de micras, o menores que esta unidad. Además, estos instrumentos pueden ser analíticos, incorporándoles dispositivos para el análisis elemental. Esta técnica es importante en el análisis de materiales, debido a su alta resolución. Las imágenes obtenidas contienen elevada magnificación, alto contraste, diferentes informaciones sobre la geometría, cristalografías, estructuras y composición química de la zona de la muestra donde se origina la señal.

CAPÍTULO 4
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS
RESULTADOS



4.1 Análisis y discusión de los resultados.

De acuerdo con lo descrito en el desarrollo experimental, el presente capítulo consta de dos secciones, donde se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica de los materiales y los ensayos realizados a los especímenes de mortero. En la primera sección se discuten los resultados de caracterización de las NS sintetizadas mediante el proceso sol-gel ruta suave. En la segunda sección se presenta la caracterización de los morteros, así como la discusión de los resultados de los ensayos (exposición en ambientes ricos en CO₂ y resistividad eléctrica) realizados a los especímenes de mortero durante 54 días.

4.2 Caracterización fisicoquímica de las NS

En este apartado, se describirán de manera detallada los resultados principales de la caracterización de las NS.

4.2.1 Análisis de difracción de rayos X (DR-X)

En la figura 4.1, se observa el difractograma obtenido de las NS preparada por le método de sol-gel, analizado en el intervalo de $2\theta=10$ a 60° .

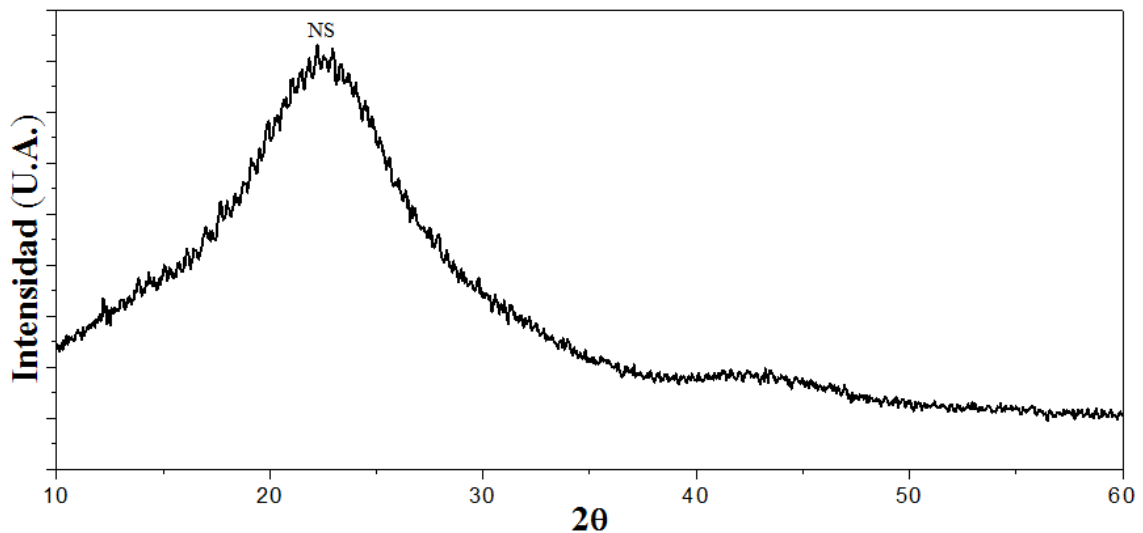


Figura 4. 1 Difractograma de rayos X de las nanopartículas de NS, sintetizadas por ruta suave.

De acuerdo con la figura 4.1, se observa una reflexión muy ancha localizada entre el intervalo de $2\theta = 22$ a 23° . Además, se puede observar en la base del difractograma que el material obtenido presenta características amorfas e indicios de un gran desorden atómico. El resultado coincide con los espectros de los geles frescos de NS, publicado por otros autores (Jo et al., 2007; Qing et al., 2007; Flores, 2011)

4.2.2 Microscopía electrónica de trasmisión

En la figura 4.2 se muestran las imágenes de las pequeñas aglomeraciones de NS en estado seco, a 110°C.

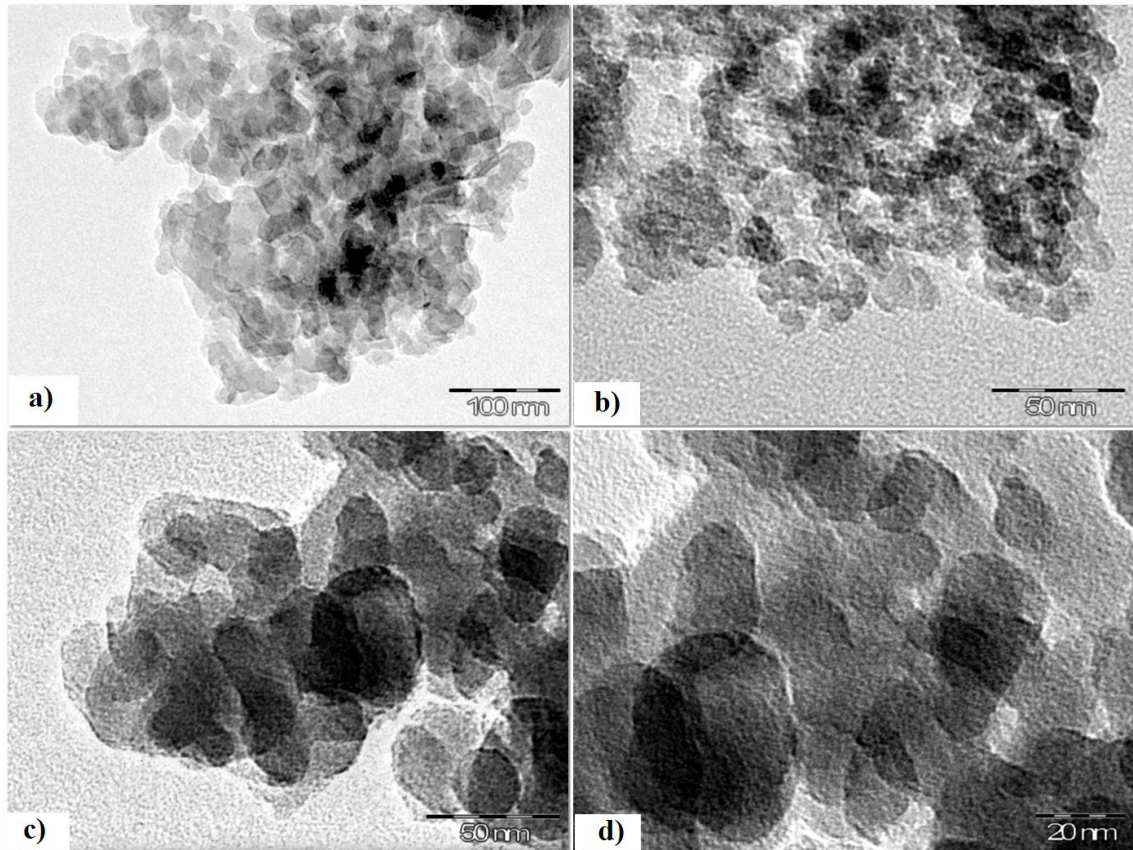


Figura 4. 2 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de NS. a) 100nm, b y c) 50nm y d) 20nm.

Por medio de las micrografías se observa la obtención de un material a escala nanométrica, con tamaños variables no mayores que 50 nm (véase figuras 4.2 b y c), de morfología irregular, como se muestra en la figuras 4.2 c y d. Además de la formación de aglomeraciones, debido al procedimiento de la ruta de síntesis.

En la figura 4.3, se observa el contenido de NS con respecto a su tamaño, las que se obtuvieron por medio de un conteo a través de las imágenes captadas por TEM.

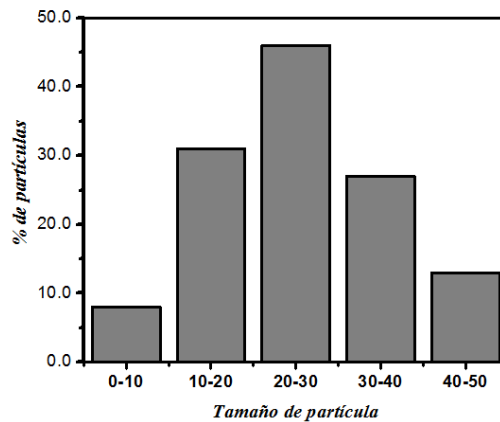


Figura 4. 3 Porcentaje de NS, con respecto al tamaño.

En este gráfico se observa que el tamaño de las partículas de NS promedio va de 10 a 50 nm, mientras el porcentaje mayoritarios se encuentran en el intervalo de 20 a 30 nm. Sin embargo, las nanopartículas obtenidas para la elaboración de este proyecto se encuentran de 10 a 50 nm. Esto indica esto que el material sintetizado es un material heterogéneo, con diversas áreas superficiales posibles para generar la reacción.

A continuación se presenta la figura 4.4, obtenida por medio del TEM

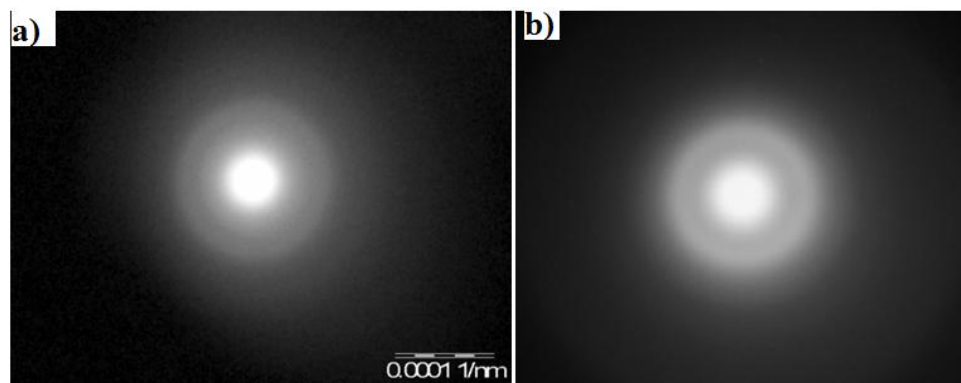


Figura 4. 4 Comparación de patrones de difracción de electrones de la NS en estado amorfo de a) NS muestra propia y b) NS en comparación de Stefanidou et al. 2012

Por medio de uso de TEM también se puede verificar el estado de la naturaleza de este material. Comparándolo con la difracción de electrones obtenida por Stefanidou, se puede decir que este material se encuentra en estado amorfo, ya que presenta una intensidad típica representativa en los orbitales, donde la intensidad del haz de electrones no puede apreciarse en comparación con un material cristalino como se muestra en la figura 4.4.

4.2.3 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 4.5, se presenta el espectro de infrarrojo obtenido de las muestras sintetizadas de NS, en el cual es posible ubicar e identificar las bandas de absorción de los grupos funcionales correspondientes.

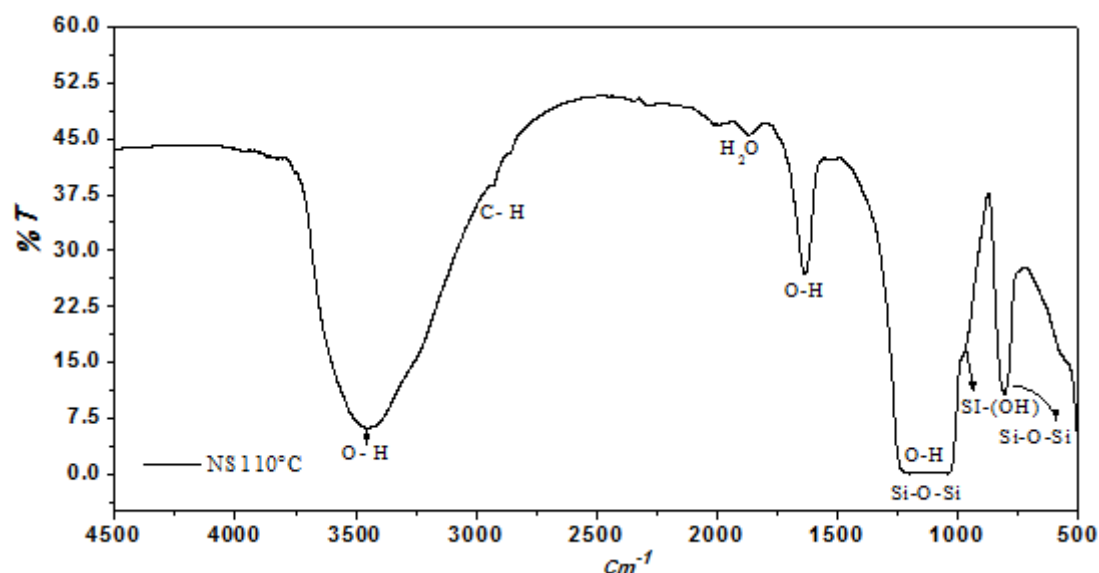


Figura 4. 5 Identificación de grupos funcionales en las muestras sintetizadas por el método sol-gel y secas a 110°C.

De acuerdo con el análisis, se observan bandas de absorción presentes en el intervalo de 4500 a 500 cm^{-1} . El pico localizado a 1690 cm^{-1} es característico de los enlaces O-H y C-H. Además, se constata la presencia de una banda muy ancha en la

zona de 1250 a 1050 cm^{-1} que se atribuye a los enlaces Si-O. En función del ancho de pico, se puede inferir que se encuentra un exceso de OH⁻ asociado con el agua, además de la aparición del pico asignado a los enlaces Si-O-Si a longitud de onda menores que 730 cm^{-1} . La banda situada a 910 cm^{-1} se ha atribuido a radicales CH₂ del TEOS (Limpo et al., 1993). Para longitudes de banda menores que 750 cm^{-1} , existe una señal atribuida a los enlaces Si-O-Si. De lo anterior se puede mencionar que, el ultrasonido ayudó a promover la debilitación de los enlaces Si-(OH), y una posible separación entre los radicales de las NS obteniendo una solución con presencia de NS y Si⁴⁺. Por lo tanto, se infiere que el movimiento de las NS bajo la aplicación de un campo eléctrico se apega a un transporte iónico similar a la migración.

Finalmente, esta información permite comprobar la presencia de solventes que fueron utilizados durante el proceso de síntesis. Debido que éstos se encuentran introducidos en el material. Sin embargo, en la reacción de hidrólisis, cada molécula de TEOS da teóricamente una de Si(OH)₄, ya que en este material se cuenta con materia orgánica como carbón, oxígeno, e hidrógeno y exclusivamente un átomo de Silicio, por lo que, en algunos trabajos, se le atribuye a la banda situada a 3700 cm^{-1} a enlaces Si-OH (Matos et al., 1992). Para la reacción de policondensación los grupos Si(OH)₄ polimerizan formando Si-O-Si, por lo que de nuevo es importante seguir la ruptura de los enlaces Si-OH como la formación de enlaces Si-O-Si, cuya banda infrarroja tiene lugar a 460 cm^{-1} , la que se transforma al incrementar la temperatura de la producción de las NS.

4.2.4 Ensayos preliminares para la obtención de la solución de NS empleadas en las celdas.

En esta sección se presenta una serie de resultados, que permitieron determinar los parámetros más favorables para la introducción de NS hacia el interior de los morteros. Donde se obtuvo que:

- A mayor concentración, menor introducción de NS al interior. Además, esta solución de 2.5 de NS presentó un pH de 10.40, pero al momento de entrar en

contacto con el medio alcalino, ésta supera los 13.45 en comparación de la solución que contenía un 0.1% que presentaba un pH de 7.18 y al momento de entrar en contacto con la solución de poro cambió a un pH de 13.01. Sin embargo, este porcentaje favorece, debido que al entrar en contacto con los especímenes de mortero, el pH cambió a 8.45 (véase tabla 4.1).

Tabla 4. 1 Mediciones de pH antes y después de la solución

%Ns	0.0	0.1	0.5	1.0	2.5
pH H ₂ O+NS	7.00	7.18	7.48	8.15	10.40
pH Sol. Poro	11.37	13.01	13.12	13.35	13.45
pH Matriz Real	8.22	8.45	9.25	12.04	12.40

Sin embargo; estas soluciones, a pesar de encontrarse con un pH menor o igual al presente en una matriz cementante de 13.0; la solución de NS iniciaba a precipitarse en periodos no mayores de 1 h, observándose que, a mayor concentración de NS presente en la solución, esta tiende a precipitar con mayor facilidad, debida al cambio brusco del pH alcalino (véase en la figura 4.6a)

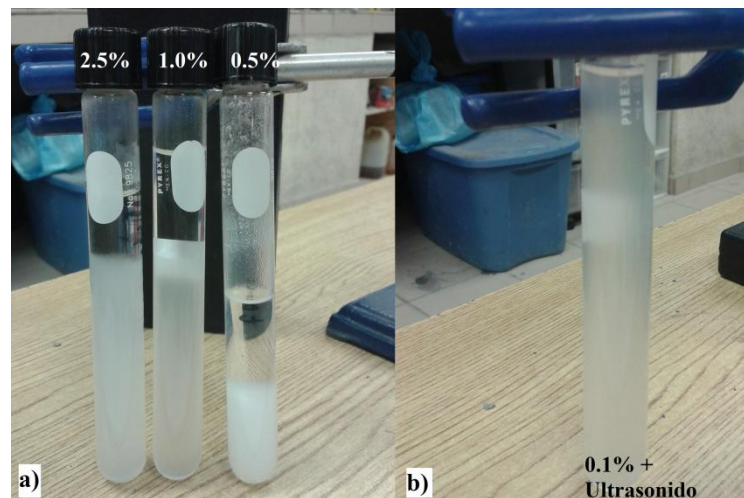


Figura 4. 6 Porcentajes en adiciones de NS con respecto al peso del agua.

Por lo tanto, se puede concluir que el porcentaje de NS en menores proporciones ayuda a que la NS se precipite en mayor tiempo, incrementando de 2 a 3 h; sin embargo, la introducción de estas nanopartículas en la celda experimentación, provoca floculaciones en la matriz de mortero debido a la igualdad (choque) de pH (véase en la figura 3. 10c). Sin embargo, para disminuir este efecto generado en la solución, se sometió en ultrasonido durante un periodo de 3, 2, y 1h, dando como resultado un mejor efecto en la disociación en la solución de las partículas de NS dejándolas suspendidas por más de 72 h, esto permitió la introducción de la NS a través del sistema de poros presentes en la muestra por periodos más extensos, gracias a su disociación.

Finalmente, obteniendo una solución de 0.1% de partículas de NS, con respecto al peso del agua con la aplicación de ultrasonido durante 1 h, para facilitar la disociación de las partículas de NS, éstas puedan liberar algunos iones de Si^{4+} , que ayudarían para la formación de sitios de nucleación en las cadenas de los geles de C-S-H, favoreciendo las extensiones de éstas. Sin embargo, no todo el material fue disociado, por lo que se pudieron encontrar partículas de NS que no presentan problema alguno, gracias a su composición. Éstas ayudan a incrementar la producción de los C-S-H durante el periodo de hidratación, sabiendo que una matriz de cemento portland alcanza de un 80 a 90% de su resistencia a los 28 días.

4.3 Porosidad accesible al agua

Este ensaye fue realizado para la obtención de la porosidad de los especímenes de morteros elaborados con una relación de 0.65, debido a que estos especímenes fueron elaborados en seis mezclas diferentes. Con base en esto y con el objetivo de una comparación con la porosidad presente en un concreto convencional o de baja calidad, encontrado en los intervalos del 15 al 20% (RedPREVENIR, 2012). Por lo tanto, se realizó un control del espécimen para verificar que los niveles de porosidad fueran similares a éstos, para así poder aplicarlos en las muestras elaboradas con estas mezclas.

En la figura 4.7, se observan la porosidad accesible al agua de los especímenes de mortero elaborados con un mismo diseño de mezcla (MZ), pero elaborados en diferentes tiempos.

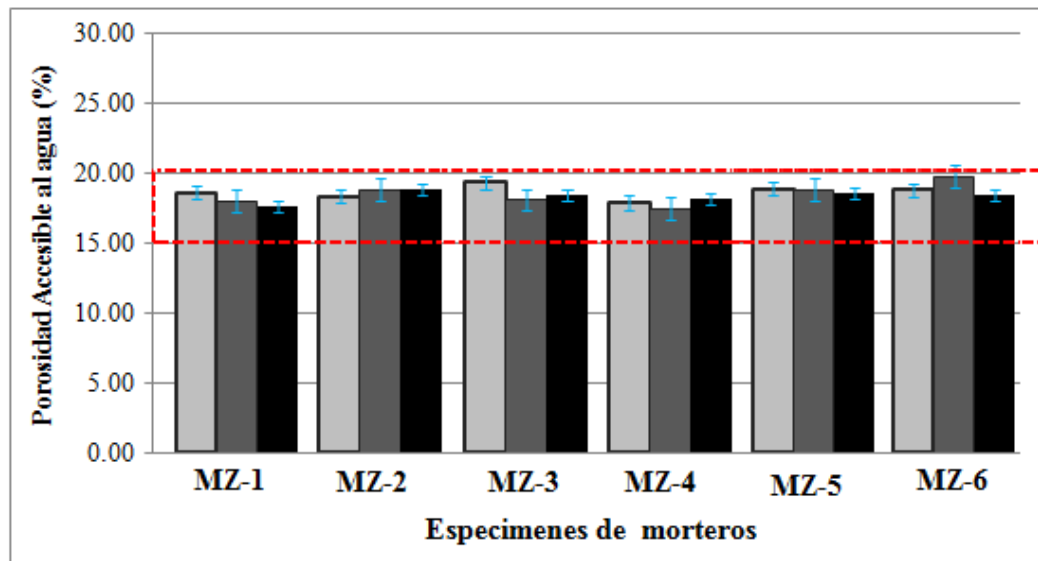


Figura 4. 7 Especímenes de mortero con una relación de 0.65

En general, se puede decir que estos especímenes cumplen la porosidad propuesta, ya que se encuentran en el intervalo de 18 a 19% de porosidad accesible al agua.

4.4 Resistividad eléctrica de los especímenes de morteros

La resistividad eléctrica de los materiales de cemento (como el concreto reforzado con acero) es uno de los parámetros más utilizados para establecer la habilidad de un concreto de resistir el ingreso de agentes agresivos como los cloruros o la carbonatación. También el valor de la resistividad influye en el mecanismo de corrosión electroquímica; además, se ha visto que la resistividad del concreto es un parámetro efectivo para evaluar el riesgo de corrosión del acero. Por lo tanto, algunos autores han asociado niveles de valores de resistividad con el riesgo de corrosión del acero, a los que denominan como: “umbral de resistividad eléctrica” (URE); por encima del cual, la resistividad se considera como representativa de un concreto de buena calidad (Morris et al. 2002; Hussain, 1995). En este sentido, la aplicación de NS reduce la permeabilidad de los morteros, la que está relacionada directamente con la resistividad eléctrica. Por lo tanto, en este apartado se indican los resultados de la resistividad obtenidos de cada una de las zonas estudiadas de los especímenes de mortero de REF, 10V y 20V.

En la figura 4.8, se indican los resultados obtenidos de la resistividad en las muestras de mortero correspondientes a la zona anódica, que estuvo en contacto directo con la solución de NS (Zona 1). Así mismo, se presentan los resultados de las muestras sin aplicación de voltaje, denominadas REF. Cabe mencionar que el tiempo expresado en la figura, representa el tiempo de inmersión que va desde 1 a 54 días después de haber sido tratadas.

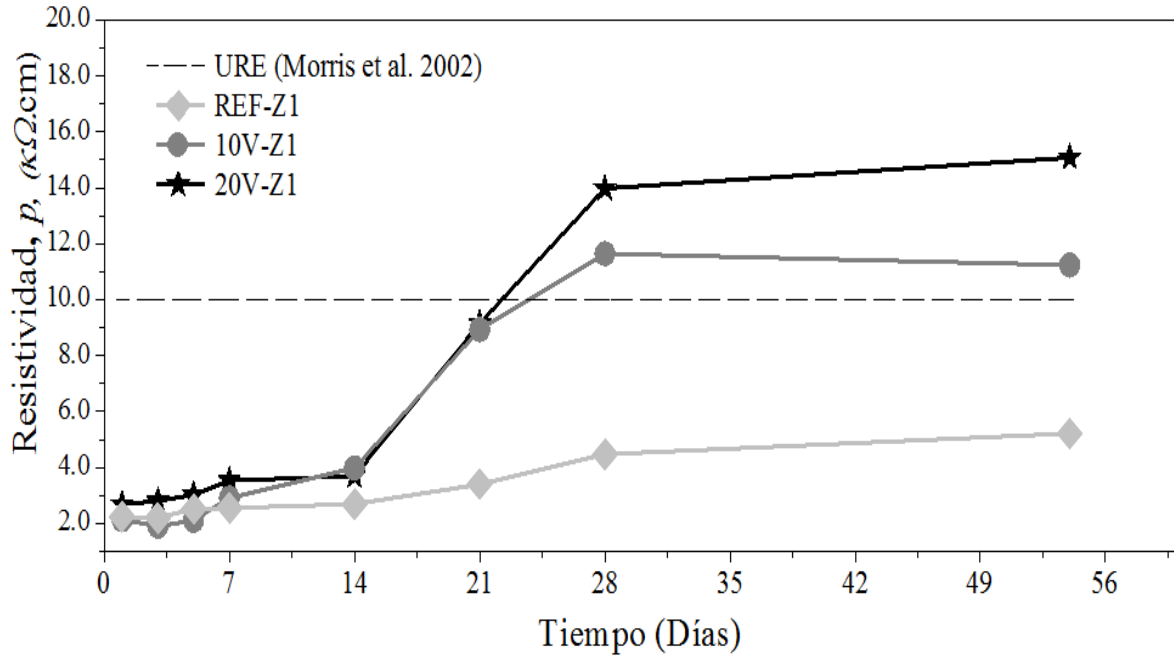


Figura 4. 8 Evolución de la resistividad en la zona 1 de las muestras de mortero, durante el tiempo de inmersión.

Se pudo observar que el comportamiento de la resistividad en los morteros durante los primeros 14 días no superó los 4.0 kΩ·cm, independientemente del voltaje aplicado. Sin embargo, se observó que a partir de los 21 días de inmersión, la resistividad de los especímenes tratados con NS a 10V y 20V, presentan un incremento de 3.0 veces, comparada con la de REF. A los 28 días de inmersión, se constató que la resistividad fue superior en las muestras tratadas con 20V, obteniendo una resistividad cercana a los 13.9 kΩ·cm. En el caso de la REF, la resistividad se mantuvo por debajo de los 5.0 kΩ·cm. Prácticamente el incremento entre las muestras fue de 2.5 para las de 10V y de 3.0 para las tratadas con 20V, con respecto a la REF. Hacia el final del periodo de inmersión, las muestras tratadas con NS y 20V, presentan un incremento de hasta 3.5 veces más, comparada con la de REF. Finalmente, se puede decir que el comportamiento de las muestras se presentó de manera ascendente, lo que indica que, a mayor tiempo, mejor comportamiento.

En la figura 4.8, se indican los resultados obtenidos de la resistividad en las muestras de mortero correspondientes a la zona media (zona 2).

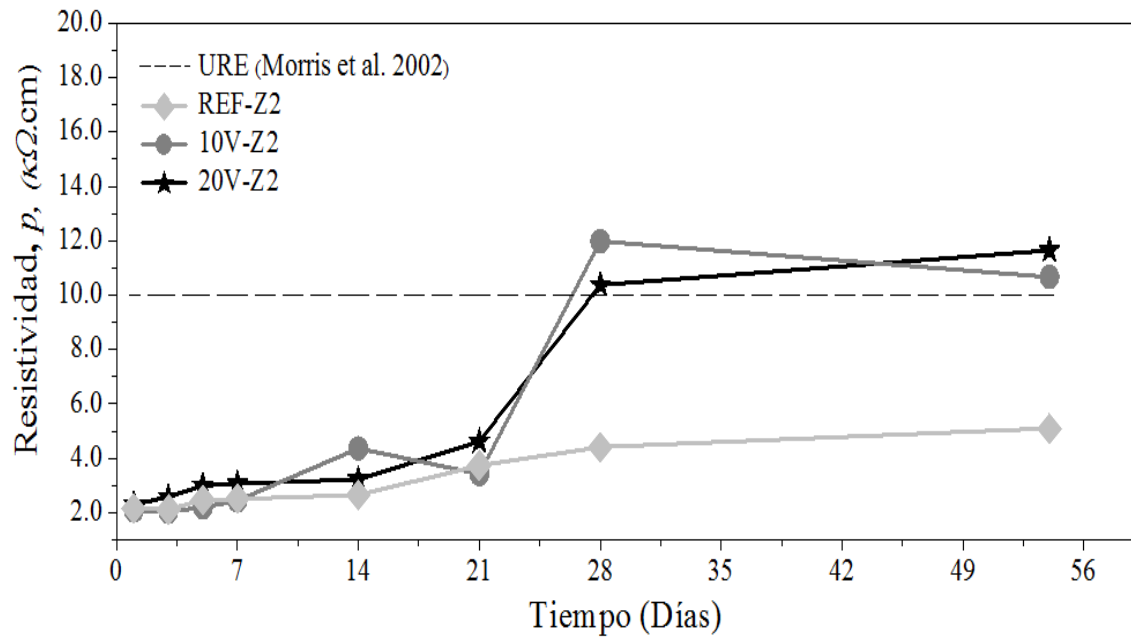


Figura 4. 9 Evolución de la resistividad en la zona 2 de las muestras de mortero durante el tiempo de inmersión.

En este caso, se pudo observar que el comportamiento de la resistividad en los morteros durante los primeros 14 días fue menor que los 3.2 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$, independientemente del voltaje aplicado. No obstante, se observó que a partir de los 21 días de inmersión, los especímenes tratados con 10V presentaron una resistividad de 3.1 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$; mientras que los tratados a 20V presentaron una resistividad de 4.6 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$. En esta zona, los especímenes tuvieron un comportamiento similar al de la muestra de REF, que obtuvo una resistividad de 3.3 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$. Sin embargo, a partir de los 28 días de inmersión, los especímenes tratados lograron sobrepasar el nivel de URE, ya que al ser tratados con 20V, se obtuvo una resistividad de 10.4 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$, mientras que la muestra de 10V logró un avance del 11.9 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$; mientras que la REF se mantuvo en 4.4 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$. En este segmento, se pudo observar que la resistividad de la muestra tratada con 20V mostró una baja de 1.5 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$. Sin embargo, se puede decir, que el comportamiento entre las

dos muestras tratadas tienden a ser similares, ya que estas tienen una diferencia de 1.5 $k\Omega\cdot\text{cm}$, lo cual pudo variar debido a las condiciones del espécimen. Al término de los 54 días de inmersión, las muestras se mantuvieron por encima del URE.

En la figura 4.10, se indican los resultados obtenidos de la resistividad en las muestras de mortero correspondientes a la zona catódica (zona 3).

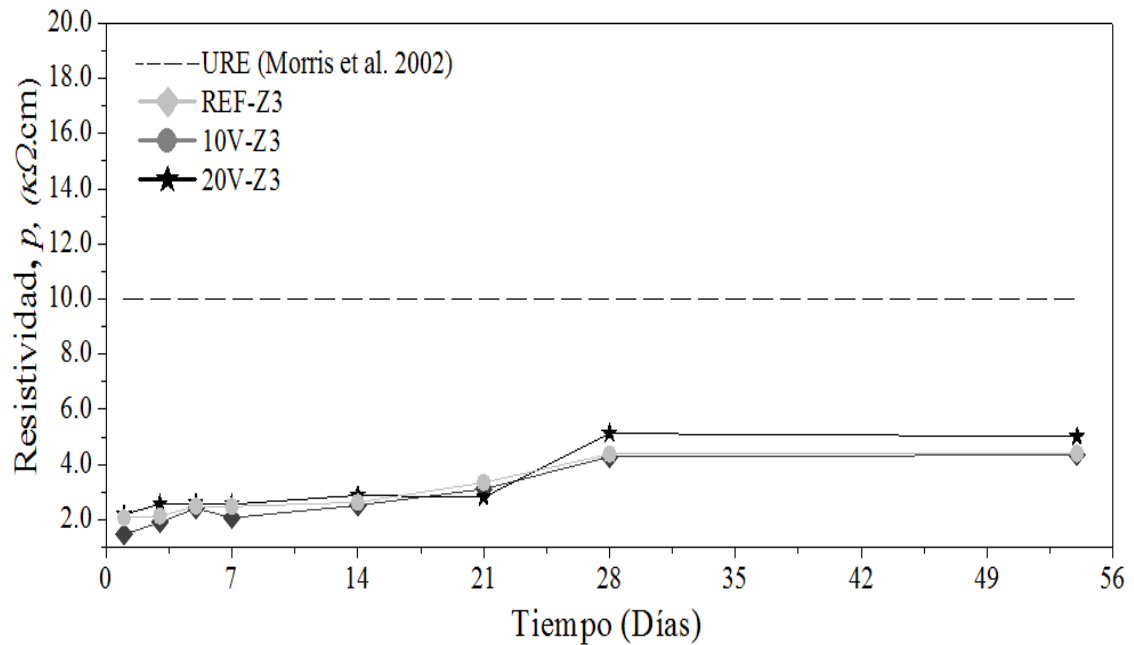


Figura 4. 10 Evolución de la resistividad en la zona 3 de las muestras de mortero durante el tiempo de inmersión.

En este caso, se pudo observar un comportamiento similar de las muestras tratadas a 10V y 20V con respecto a la REF.

Por lo tanto, mediante la aplicación de este tratamiento, las partículas de NS fueron obligadas a moverse hacia el interior del mortero, bajo la acción del campo eléctrico generado por el voltaje aplicado. Como se evidenció en el análisis anterior, se supo que existe un efecto significativo de la NS sobre la resistividad en los morteros. Sin embargo, para poder apreciar de manera general la contribución de la NS en los

especímenes tratados con 10V y 20V, se presenta en la figura 4.11 los resultados de las tres diferentes zonas (zona 1, zona 2 y zona 3) obtenidas de ambos voltajes de aplicación.

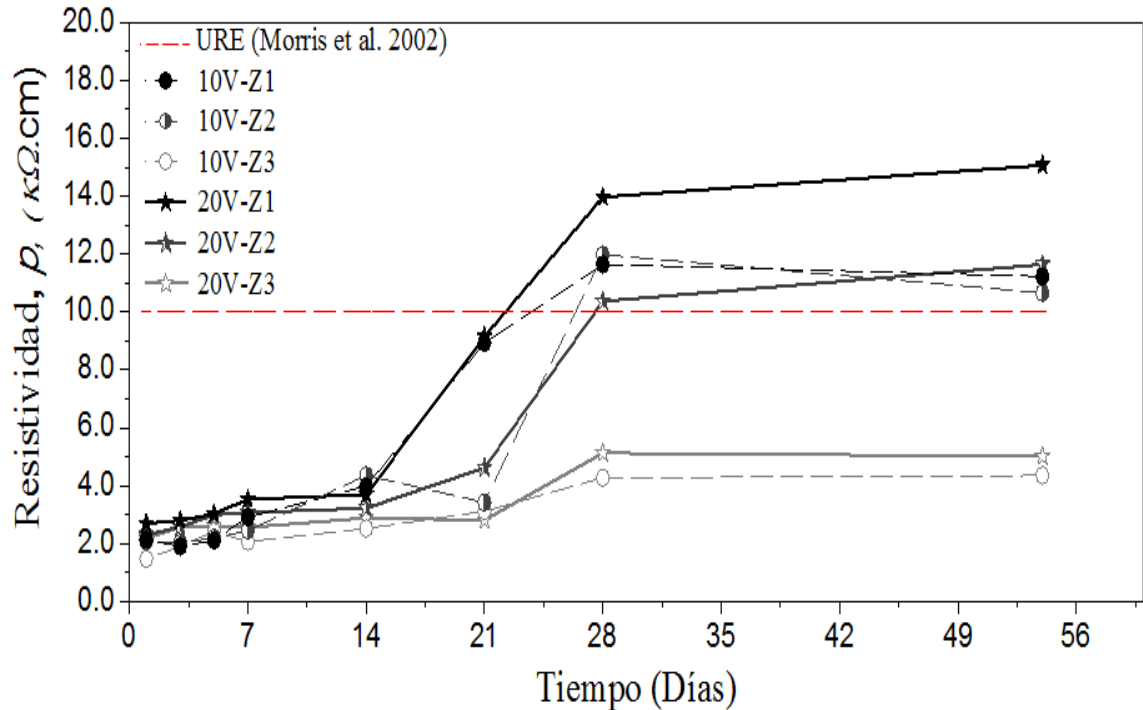


Figura 4. 11 Evolución de la resistividad en las diferentes zonas de la muestra de mortero tratadas con 10V y 20V a diferentes tiempos de inmersión.

La evolución de la resistividad obtenida en las diferentes zonas de las muestras de mortero presenta un comportamiento ascendente, con respecto al tiempo de inmersión. Se constata que un incremento en la distancia a la superficie en contacto de la NS provoca una disminución en la ganancia de la resistividad. Así mismo, una disminución de voltaje conlleva a una disminución en la ganancia de la resistividad. Sin embargo, se observa que la resistividad de la Zona 1 incrementa significativamente a partir de los 14 días, hasta llegar a un máximo de 11.0 kΩ·cm y 14.0 kΩ·cm a los 28 días, para 10 y 20V respectivamente. Hacia el final de periodo de inmersión, el incremento en la resistividad no es tan significativo, incluso para 10V se observa un

valor cuasi-constante que oscila entre los 10.0 k Ω ·cm y 11.0 k Ω ·cm; mientras que en la muestra tratada con 20V se dio entre 14.0 k Ω ·cm y 16.0 k Ω ·cm.

Por otro lado, a partir de los 28 días de inmersión, se observó que la resistividad del mortero en la Zona 1 (en contacto directo con la solución de NS) fue hasta 3 veces mayor que la Zona 3, independientemente del voltaje aplicado. En efecto, el voltaje aplicado influye directamente en el comportamiento de la matriz de mortero; como lo evidencian los valores de resistividad obtenidos en las muestras. Particularmente, para 10V, se puede observar que la resistividad es similar en la Zona 1 y la Zona 2. En este sentido, el incremento en la intensidad del campo eléctrico en el caso de las muestras tratadas con 20 V podría conducir a una mayor cantidad de partículas de NS introducidas en la matriz de mortero, mismas que podrían promover una aglomeración de las mismas y, por tanto, impedirían un posterior avance de las NS hacia las zonas más alejadas dentro de la matriz de mortero (zona 3). Por lo tanto, la resistividad de la Zona 1 y la Zona 2 presenta una mayor diferencia entre ellas cuando se aplican 20V. No obstante, en ninguno de los casos se logró un incremento importante en la resistividad de la Zona 3.

Finalmente, se puede decir que el tratamiento con NS ayudó a tener una disminución en la permeabilidad de los morteros, generando un efecto favorable hasta en 32 mm de profundidad (zona 1 + zona 2), al usar ambos voltajes. Por lo tanto, desde el punto de vista de la resistencia de la matriz de mortero al paso de agentes agresivos, promovió un bloqueo de la porosidad, recuperando la calidad del concreto al ubicarla por encima del umbral de resistividad.

4.4 Resultados de avance de la carbonatación.

En este apartado se muestran los resultados de carbonatación obtenidos a los 3 y 54 días de inmersión de la aplicación del tratamiento.

En la figura 4.12, se presenta una comparación de los avances de carbonatación presentes en los morteros a 3 y 54 días de inmersión, después de la aplicación del tratamiento.

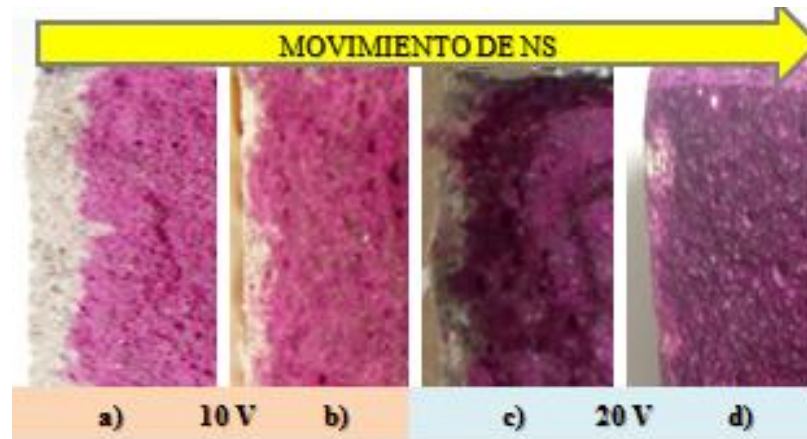


Figura 4. 12 Avance de carbonatación evidenciado con el indicador de fenolftaleína en los morteros a) 10V a 3días, b) 10V a 54 días, c) 20V a 3 días y d) 20V a 54 días, para la zona 1.

Los especímenes que permanecieron en inmersión 3 días, presentan un frente carbonatado irregular y profundo hasta de 3.12 mm en las muestras tratadas a 10V y de 2.12 en las muestras tratadas con 20V. Estas mediciones se obtuvieron con ayuda de un indicador de pH; en este caso, la fenolftaleína y un vernier para la obtención de la profundidad. Sin embargo, estas muestras no lograron una protección más allá del 41- al 62%. En el caso de las muestras que se mantuvieron en inmersión por un periodo de 54 días, éstas muestran un frente de carbonatación muy irregular para el caso de la muestra de 10V y uniforme para las muestras de 20V. Finalmente, al comparar las muestras entre sí, se pudo comprobar que: las muestras que se mantuvieron en inmersión más tiempo tuvieron más oportunidad de ejercer la reacción dentro del mortero, lo cual evitó

que el CO_2 penetrara hacia el interior, ejerciendo un efecto barrera el cual disminuyó la carbonatación entre un 67 y hasta un 94%.

En la figura 4.13, se presentan los avances de carbonatación de la zona 1 en las muestras de REF y tratados a 10V y 20V, donde se observa que, a mayor voltaje aplicado con el tratamiento de NS, éste desarrolla una barrera protectora que ayuda a disminuir el avance de CO_2 hacia el interior.

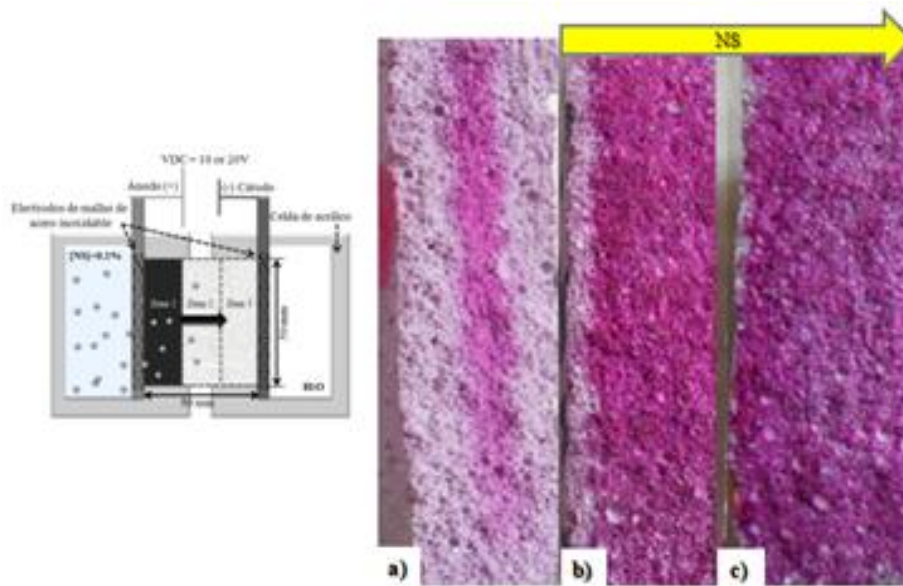


Figura 4. 13 Imágenes del avance de carbonatación en la zona 1 evidenciado con el indicador de fenolftaleína en los morteros a) REF, b) 10V y c) 20V.

Es evidente el efecto barrera ejercido por el tratamiento con NS en la zona 1. No obstante, se pudo observar que los especímenes tratados con 20V (véase figura 4.13 c) comparado con la muestra sin tratamiento REF (véase figura 4.13 a) muestran una mayor protección ante el avance de carbonatación, por lo que se puede decir que a mayor voltaje aplicado promueve una mayor resistencia al avance de la carbonatación, generando un mejor efecto.

En la figura 4.14, se presentan los avances de carbonatación de la zona 2 en las muestras de REF y tratadas con 10V y 20V, donde se observa que, a mayor voltaje aplicado con el tratamiento de NS, éste desarrolla una barrera protectora que ayuda a disminuir el avance de CO₂ hacia el interior.

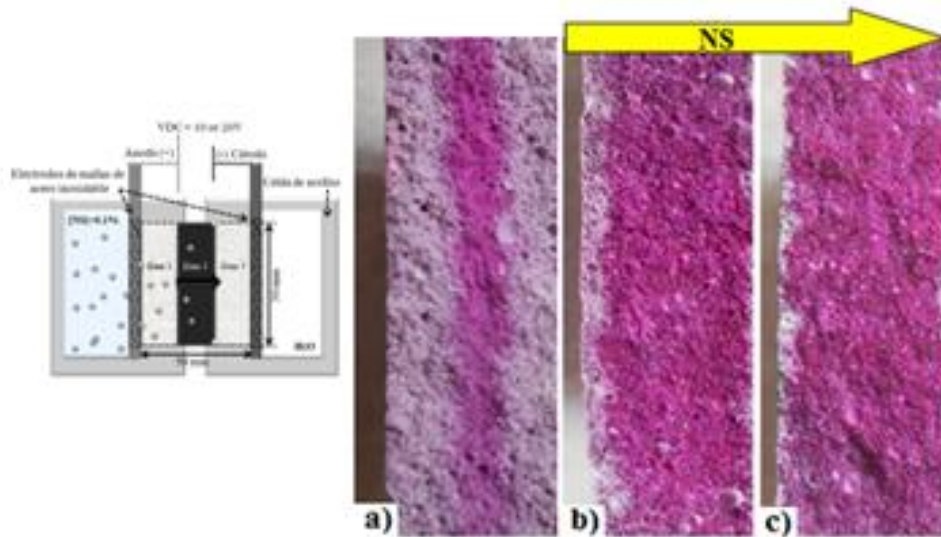


Figura 4. 14 Imágenes del avance de carbonatación en la zona 2 evidenciado con el indicador de fenolftaleína en los morteros a) REF, b) 10V y c) 20V.

En este caso, el efecto barrera ejercido por el tratamiento con NS en la zona 2 es evidente. Además, se pudo observar que los especímenes tratados con 20V (véase figura 4.14 c), comparado con la zona 1 (véase figura 4.13 c), muestran una protección similar en la profundidad de carbonatación, inferior que 0.50 mm, a 54 días de inmersión. Sin embargo, al comparar la muestra tratada con 10V de la zona 1 (véase en las figura 4.14 b), con respecto a la muestra de la zona 2 (véase figura 4.14 b), el efecto de protección ante el avance de carbonatación es más estable que el observado en las figuras 4.13 c y 4.14 c, obteniendo una profundidad promedio de carbonatación hasta de 1.60 mm para ambas zonas. Por lo tanto, se puede decir que aplicar un menor voltaje promueve un movimiento de NS a mayor profundidad, pero no logra superar a la zona 1 de la muestra tratada a 20V. Este efecto se puede visualizar en la figura 4.11, tomando en cuenta la muestra tratada con 10V en la zona 1 y 2.

En la figura 4.15, se presentan los avances de carbonatación de la zona 3 en las muestras de REF y tratadas con 10V y 20V, donde se observa que, a mayor voltaje aplicado con el tratamiento de NS, éste desarrolla una barrera protectora que ayuda a disminuir el avance de CO₂ hacia el interior.

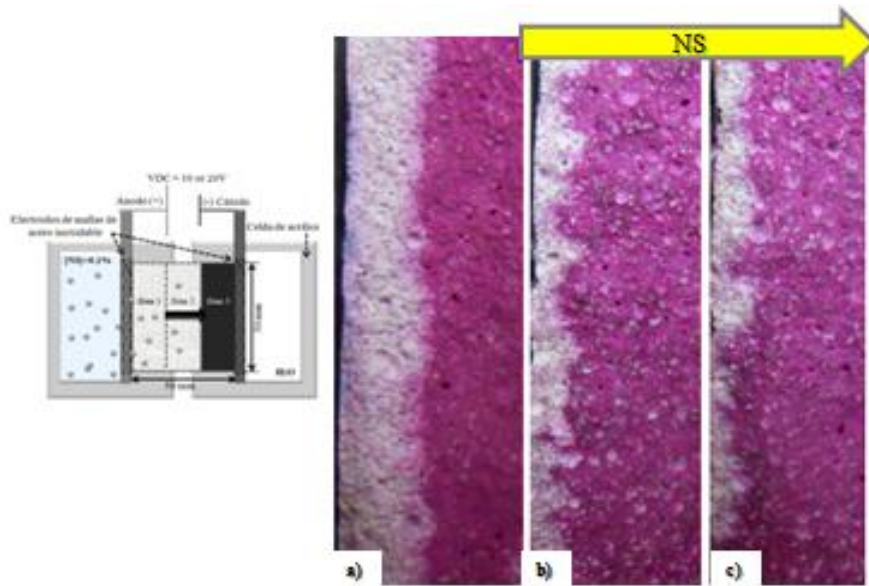


Figura 4. 15 Imágenes del avance de carbonatación en la zona 3, evidenciado con el indicador de fenolftaleína, en los morteros a) REF, b) 10V y c) 20V.

Con respecto a la zona 3, se observó que el efecto de la aplicación de NS fue muy similar con ambos voltajes. Sin embargo, las figuras 4.15 b y c muestran un mejor desempeño con respecto al de la muestra de REF (véase figura 4.15).

En la Tabla 4.2 se presentan los valores de la profundidad de carbonatación medida en la zona 1, posterior a la aplicación de fenolftaleína para las diferentes condiciones de tratamiento. Si se consideran que en la muestra de REF (sin tratamiento) la profundidad de carbonatación representa un 100%, a cualquier tiempo, entonces la reducción de la profundidad promovida por el tratamiento con NS con 10V y 20 V se puede obtener como sigue (Véase Ec. 4.1):

$$\% Red = \left(1 - \left(\frac{X_{NS}}{X_{REF}} \right) \right) * 100 \quad Ec.4.1$$

Donde, el %Red es la reducción de la profundidad de carbonatación (vs. REF), X_{NS} y X_{REF} es la profundidad de carbonatación (en mm) para las muestras con y sin tratamiento.

Tabla 4. 2 Promedio de las profundidades de carbonatación obtenidas en muestras con diferentes condiciones de tratamiento.

Profundidad de carbonatación en mm			%Red.	
REF-3d	10V-3d	20V-3d	10V-3d/REF	20V-3d/REF
4.52	2.98	2.12	34	53
4.19	2.79	1.75	33	58
4.48	3.12	1.99	30	56
4.71	2.77	1.78	41	62
3.89	2.97	1.85	24	52
REF-54d	10V-54d	20V-54d	10V-54d/REF	20V-54d/REF
2.72	1.54	0.28	57	90
3.85	1.57	0.36	59	91
3.78	1.60	0.23	67	94
3.21	1.57	0.37	51	88
3.92	1.68	0.28	57	93

En la tabla 4.2, se pueden observar los diferentes porcentajes de reducciones de carbonatación con respecto a la muestra de referencia. Estos valores se obtuvieron mediante el promedio de 3 muestras tratadas en las mismas condiciones, para la obtención de un promedio de lecturas, tomando 10 lecturas por muestra. Para el caso de las muestras que se mantuvieron en inmersión durante 3 días, éstas disminuyeron hasta un 41% el avance de carbonatación en las muestras tratadas con 10V y un 62% en las de 20V. Sin embargo, en el caso de las muestras que se mantuvieron en inmersión

durante 54 días, estas muestras lograron disminuir hasta un 67% en las de 10V, mientras que las muestras tratadas con 20V lograron una reducción máxima, puede prácticamente se redujo en un 94%, con respecto a la REF. Por esto se puede decir que la profundidad de carbonatación se redujo hasta 32%, aproximadamente, en un al lapso de 54 días. Según las condiciones de aplicación utilizadas en este trabajo, se comprueba que la aplicación del tratamiento con NS puede inhibir el avance de la carbonatación.

Para explicar los comportamientos diferenciados y evidenciados a través de los resultados obtenidos, se procedió a un análisis microestructural de las muestras.

4.5 Caracterización fisicoquímica de los especímenes de morteros.

Mediante las técnicas de DTA-TGA, se pueden indicar y/o detectar los productos de hidratación del cemento portland. En las figuras 4.16, 4.17 y 4.18, se presentan los resultados de las curvas mostradas por los análisis termogravimétricos de los morteros de REF y tratados con 10V y 20V, a 54 días de inmersión.

En la figura 4.16, se presentan los resultados de la muestra REF correspondientes a los análisis termogravimétricos DTA-TGA. Se indican las pérdidas endotérmicas y exotérmicas del material.

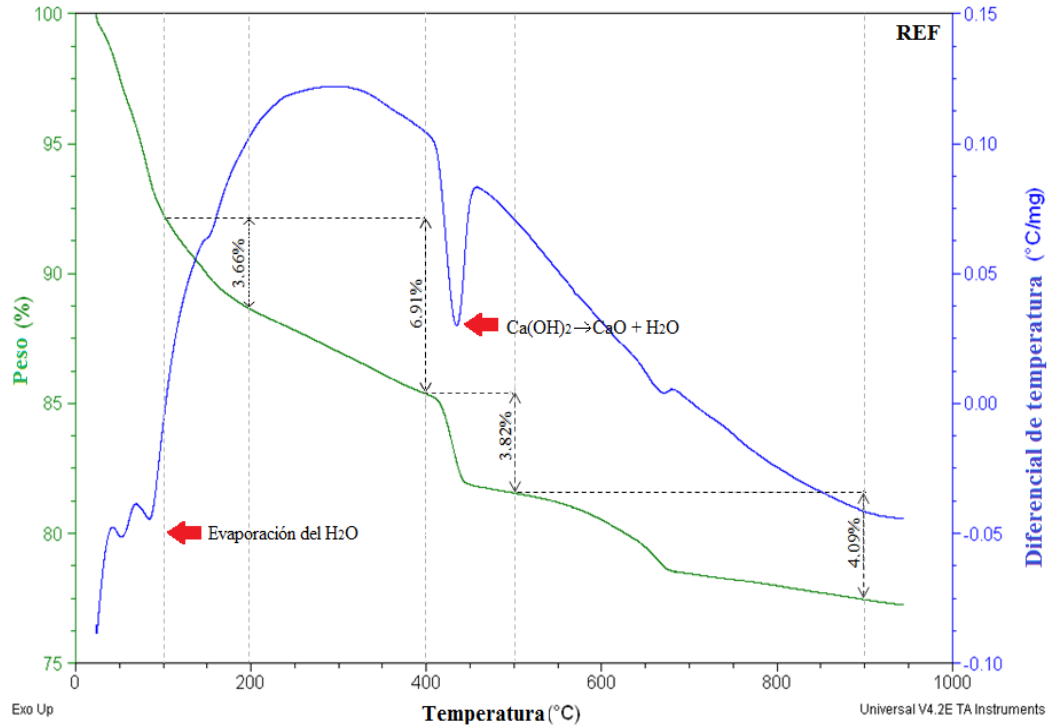


Figura 4. 16 Imagen del análisis térmico en el intervalo de 25 a 1000°C de la muestra REF

En este termograma, se puede observar, en el intervalo de 100°C a 200°C se presentan dos señales asignadas a la eliminación de agua. Lo que hace suponer que los productos presentes en ese nivel son los geles de C-S-H, debido a la detección del agua absorbida en la muestra, con una pérdida de peso de 3.66%. En el caso de la etringita ésta se encuentra en deshidratación en el intervalo 120-130°C. El yeso sin reaccionar se identifica por un pico endotérmico, en 140-170°C y para los monosulfoaluminato (MSA), de 180-200°C. En el caso del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se pudo encontrar en el de 430- 450°C, indicando un pérdida de portlandita del 6.91%. A demás, a partir de los 500°C se pudo observar la deshidratación completa de la muestra y posteriormente, iniciar su descarbonatación total, logrando una pérdida de 4.09%.

En lo que se refiere al análisis térmico gravimétrico existe la correspondencia de pérdida de peso asociada a cada transformación. La mayor pérdida de peso corresponde

a la portlandita con un 7% de pérdida total de peso. Seguido por los procesos de decarbonatación con un 4% a altas temperaturas.

En la figura 4.17, se presentan los resultados de la muestra tratada con 10V, correspondientes a los análisis termogravimétricos DTA-TGA.

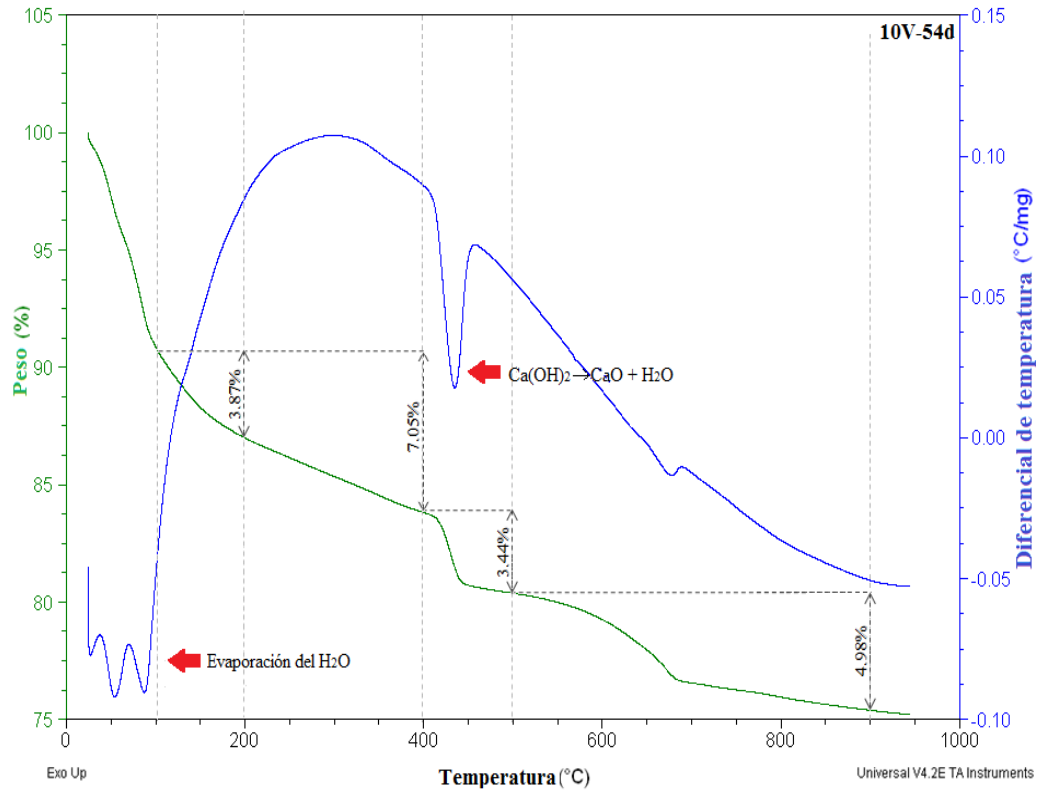


Figura 4. 17 Se presenta un termograma de la muestra 10V.

En las muestras tratadas con 10V, para las pérdidas de peso final, se observa una pérdida de peso final de un 7.05% en productos formados principalmente de agua y gel, que, comparándolo con la REF, esta muestra tratada con 10V e incrementando su producto final un 0.14% con respecto a la REF. En el caso del intervalo de 400 a 500°, se contó con una pérdida de 3.44%, indicando una disminución del 0.38% con respecto a la REF.

A partir del análisis térmico diferencial, podemos observar que en la muestra existe mucha similitud del comportamiento con respecto a la muestra de REF. Mientras que en referencia a los análisis termogravimétricos, existe un ligero incremento de la pérdida de peso atribuida a la incorporación de la NS.

En la figura 4.18, se presenta los resultados de la muestra tratada con 20V correspondientes a los análisis termogravimétricos DTA-TGA.

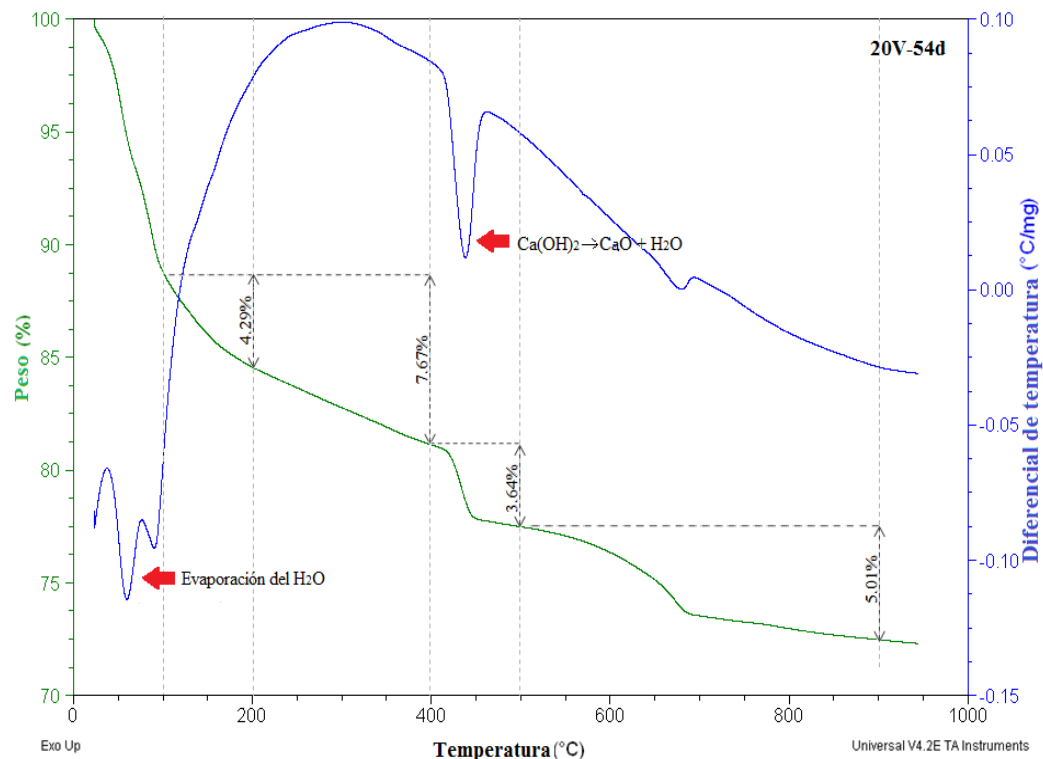
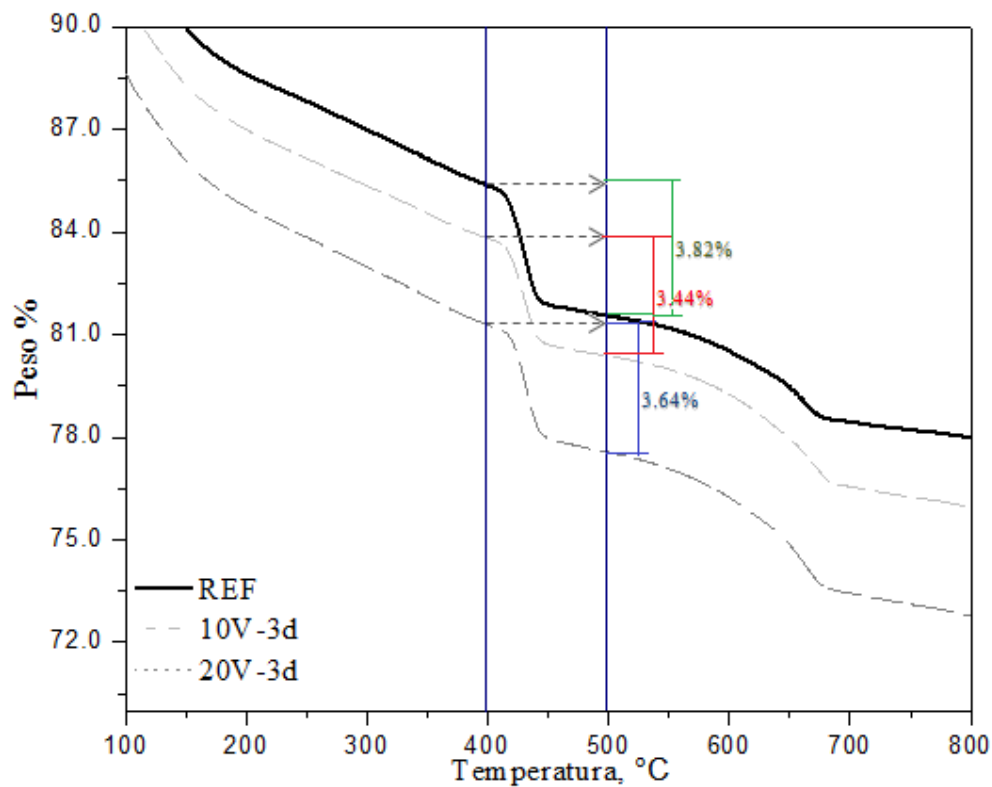


Figura 4. 18 Se presenta un termograma de la muestra 20V.

Se observó una pérdida de peso final de un 7.67%, en productos formados principalmente de agua y gel. Un 3.64% en peso de pérdida de peso de portlandita y un 5.01% en peso de descarbonatación, para el caso de la muestra tratada. Se generó con esto un incremento de productos de 0.63%, con respecto a la REF y una disminución de 0.18% de Ca(OH)₂ con respecto a la REF.

Al comparar las muestra tratada con 20V, contra la de 10V, se pudo observar que las muestras presentan perdidas muy similares: en el caso de la $\text{Ca}(\text{OH})_2$, de un 0.2% en peso y 0.03% en peso en su descarbonatación. Sin embargo, se observa que es mayor el porcentaje de pérdidas endotérmicas

En la figura 4.19, se puede observar los valores porcentuales de los pérdidas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en las muestra de REF y en las tratadas con 10V y 20V. Estos resultados son cuantitativos de cada muestra.



Muestra	Evap. H_2O	Yeso 140-170	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	>500
REF	7%	3.66	3.66-6.91	4.05
10V	9%	3.87	3.87-7.05	4.98
20V	11%	4.29	4.29-7.67	5.01

Figura 4. 19 Termograma de las muestra REF, 10V y 20V.

Se observó que el Ca(OH)_2 localizado en el intervalo de 400 a 500°C disminuyó, con respecto a la aplicación del tratamiento, quedando la muestra de REF con un porcentaje mayor que 3.82%, mientras que en la muestra tratada disminuyeron a un 0.18% con respecto a la REF. Finalmente, se puede decir que posiblemente existe una disminución de Ca(OH)_2 , debido a formaciones pertenecientes a los geles que se encuentran en el intervalo de 90 a 400°C, posibles reacciones provocadas por las NS, tomando en cuenta los efectos generados por la interacción que se presenta entre la relación de Ca/Si, para la formación de los C-S-H. Por lo tanto, se considera que la nuestra solución de NS corresponde a la combinación de $\text{NS} = n\text{SiO}_2 + n\text{Si}^{4+}$. Se puede decir que la reducción de Ca/Si puede llevarse a cabo por un incremento en el contenido de los enlaces Si-OH y por la presencia de enlaces de Si-O-Si, entre las capas de la estructura del C-S-H, disminuyendo la carga negativa, que balanceada por el Ca(OH)_2 disponible entre las capas (Taylor, 1997). La presencia de las partículas de NS puede provocar un incremento en los puentes tetraédricos de la estructura del C-S-H o generar formaciones adicionales de C-S-H entre las capas de la estructura del material cementante.

Finalmente, se puede decir, de manera general, que las partículas de NS aceleraron la reacción del cemento portland, al generar sitios de nucleación para la formación de los C-S-H, donde algunas fueron más reactivas que otras, dependiendo del área superficial que presentaban. La adición de las nanopartículas en la matriz cementante modificó la estructura del gel de C-S-H, debido al incremento en los enlaces de Si-O-Si entre las capas de la estructura del C-S-H, favoreciendo a los cambios microestructurales en los morteros.

En las figura 4.21 y 4.22, se presentan los resultados de difracción de rayos X (DR-X) de las muestras de referencia y las tratadas con NS, con 10V y 20V por 4 h y posterior a una inmersión de 3 y 54 días. Se observaron patrones de DR- X entre el intervalo $2\theta = 15$ a 55° .

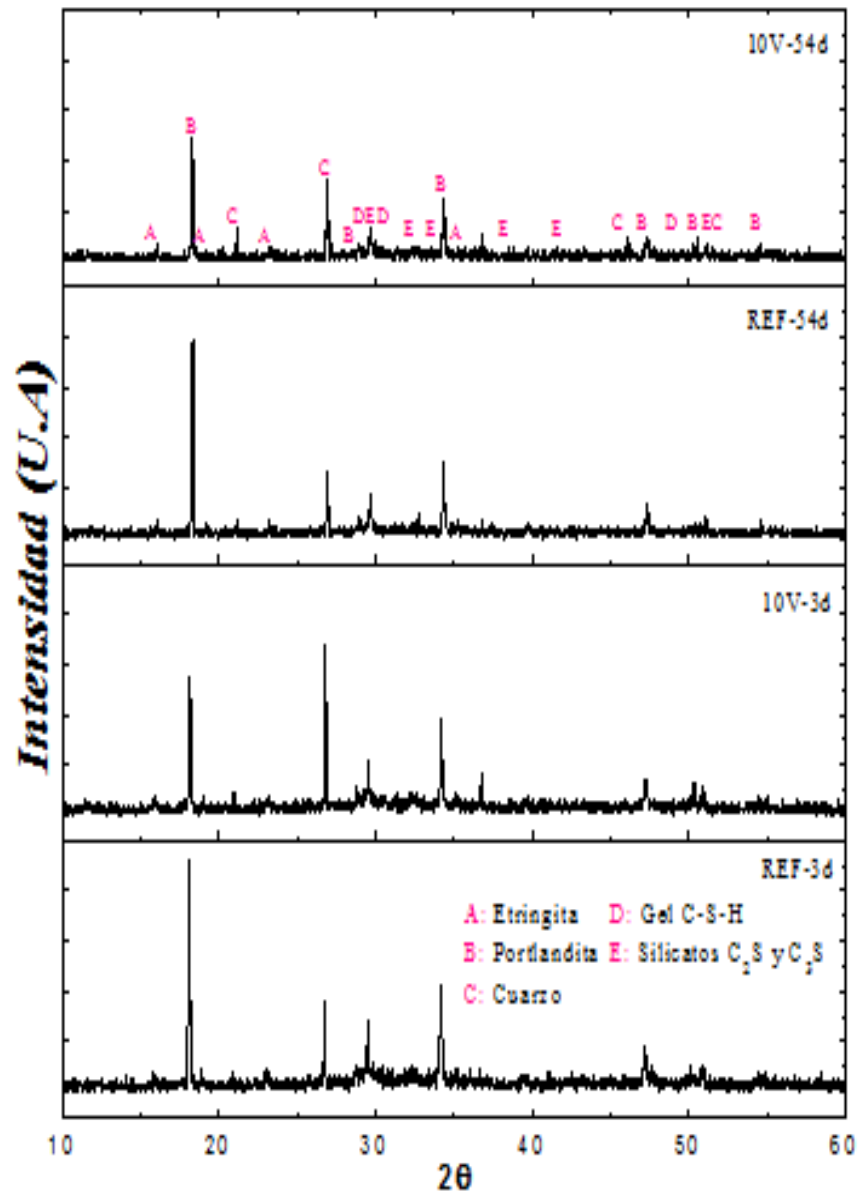


Figura 4. 20 Análisis de la difracción de rayos X, del mortero de referencia, tratados a 3 y 54 días y tratados con 10V.

Se observa una disminución en la intensidad de los picos localizados en $2\theta= 18.0, 28.6, 34.0$ y 47.0° correspondientes a la portlandita, haciendo una diferencia sobresaliente en la intensidad de localizada en $2\theta= 18.0^\circ$, que se debió a que este punto es el pico principal establecido para la portlandita. Además de reducir el contenido de material sin hidratar, como los silicatos dicálcicos y tricálcicos, en éste caso correspondientes a $2\theta= 29.3, 30.0, 30.9, 32.0, 32.2, 32.6, 41.0$ y 51.6° . En el caso de las formaciones de etringita, estas fueron en aumento con intensidades bajas. Sin embargo, en los intervalos de $2\theta= 20.9, 26.6$ y 50.1° se muestra una intensidad correspondiente a los picos de cuarzo, que no es posible indicar que se trate del material empleado, debido a su tamaño nanométrico, que no se detecta por la sensibilidad del equipo, ya que éste tiene una sensibilidad del 5%. No obstante, se pudieron observar las pequeñas intensidades de los geles C-S-H, que se hacen presentes en $2\theta= 29.3, 30.0$ y 49.7° .

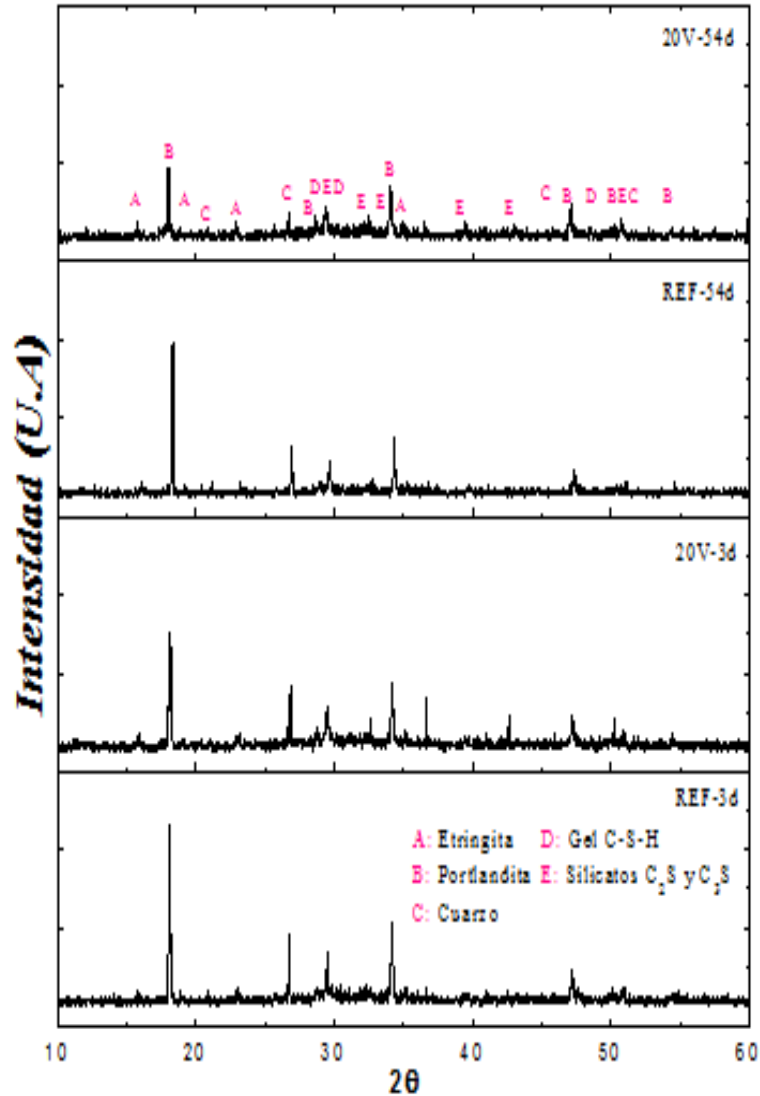


Figura 4. 21 Análisis de difracción de rayos X del mortero de referencia y tratados a 3 y 54 días, tratados con 20V.

Se observó que las fases no hidratadas del cemento portland tienen intensidades en sus picos muy bajas, inclusive algunos de los picos característicos de la etringita han desaparecido. Así mismo, se observó que los picos de portlandita, a medida que aumenta el tiempo, éstos se debilitan. Además de justificar que las apariciones de cuarzo se debieron al agregado fino, que logró pasar la malla #100. Por lo tanto, se dice que los valores obtenidos son valores semi-cuantitativos; sin embargo, estos valores son válidos para fines comparativos debido a que se obtuvieron y analizaron bajo las

mismas condiciones, descartando solamente las intensidades sobresalientes del cuarzo, para evitar las confusiones debidas al agregado.

Finalmente, se observó que, en comparación con los análisis térmicos, efectivamente existe una reducción en los porcentajes del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y un incremento en las formaciones de los geles de hidratación, hasta de un 1.0% con respecto a la REF (de forma cuantitativa), lo cual prácticamente se encuentra por debajo de los límites de sensibilidad del equipo. Sin embargo, ya se sabe que esta fase está presente con su mayor intensidad en el intervalo de $2\theta=29.3$ y 30.0 , entrelapándose con los picos característicos del los C_2S y C_3S de las fases sin hidratar.

En la figura 4.22, se puede observar la microestructura de las muestras de REF, 10V y 20V.

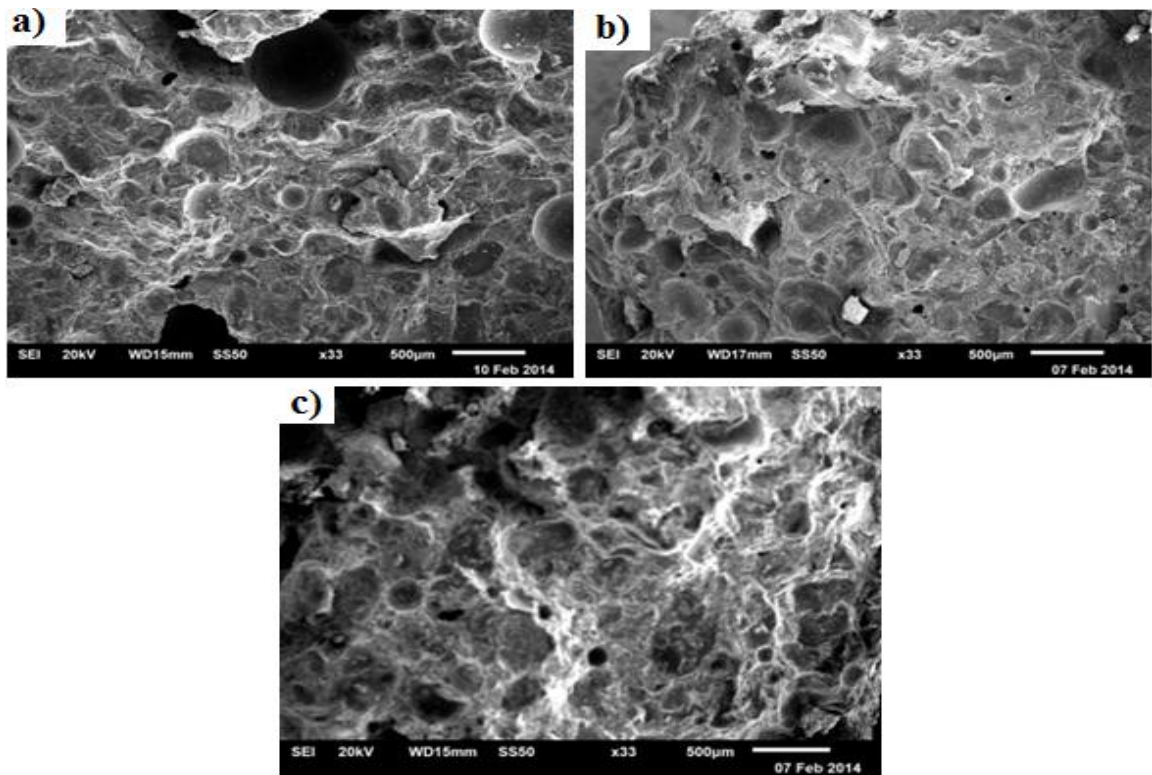


Figura 4. 22 Imágenes de la evolución de la microestructura de la zona 1 de la muestra de a) REF, b) 10V y c) 20V.

Es posible observar que en el caso de las muestras tratadas, éstas presentan una microestructura con disminución en la porosidad (véase figura 4.22 b y 4.22 c).

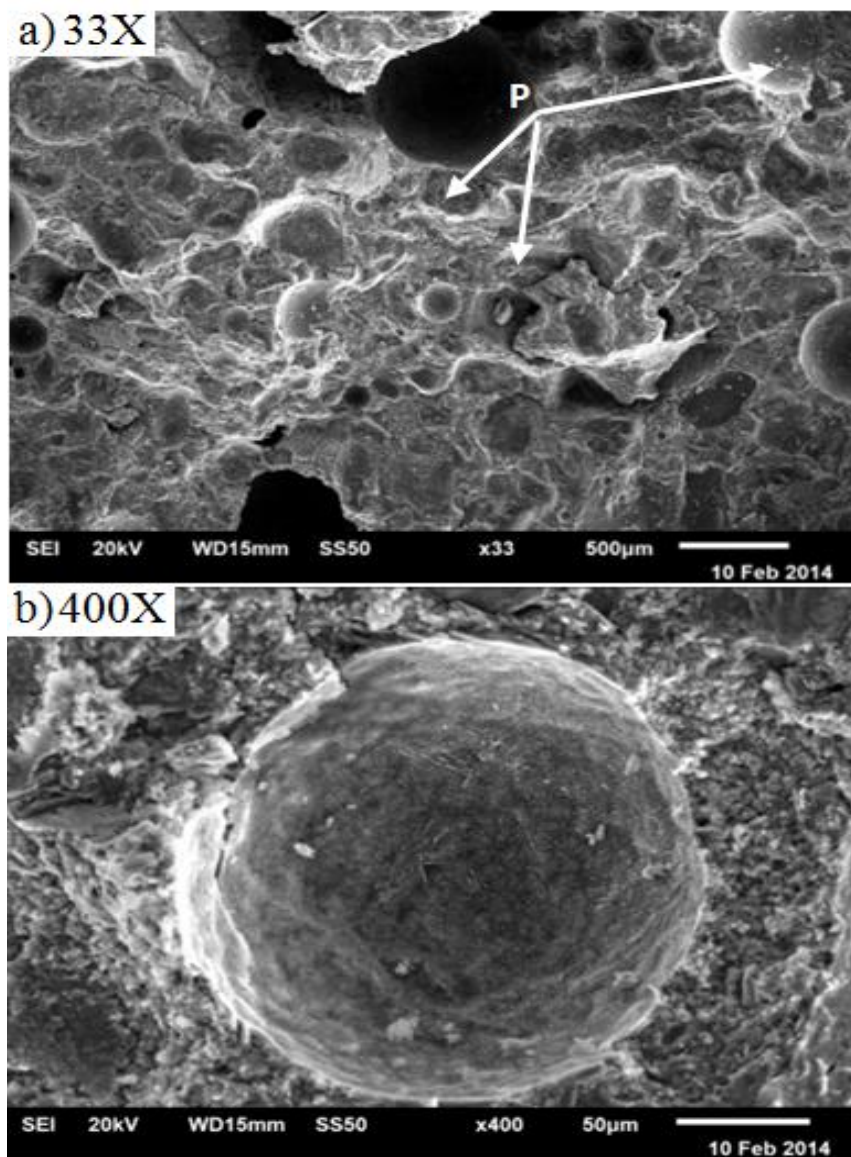


Figura 4. 23 Imágenes de la evolución de la microestructura de la muestras de REF.

En las figuras 4.22 y 4.23 se presentan, respectivamente, las microestructuras de las muestras tomadas de los especímenes REF y tratados con 10V y 20V a diferentes magnificaciones y con 3 días de inmersión durante el tiempo de reacción. De manera general, las imágenes tomadas en las muestras REF revelaron la presencia de poros de distintos tamaños, distribuidos aleatoriamente (véase figura 4.23a) característicos de matrices cementantes de elevada relación a/c, como la utilizada en este trabajo. En la Figura 4.23b se observa una magnificación de un poro que prácticamente no presenta formaciones cristalinas relevantes. En contraste, en las muestras tratadas con NS y 10V, las imágenes exhibieron la presencia de formaciones características individuales en los poros (véase figura 4.23b y 4.23c). En las muestras tratadas con NS y 20V (véase figura 3.26a), para una magnificación (X33), se constató una menor presencia de poros, comparada con la muestra REF (sin tratamiento véase figura 4.23a).

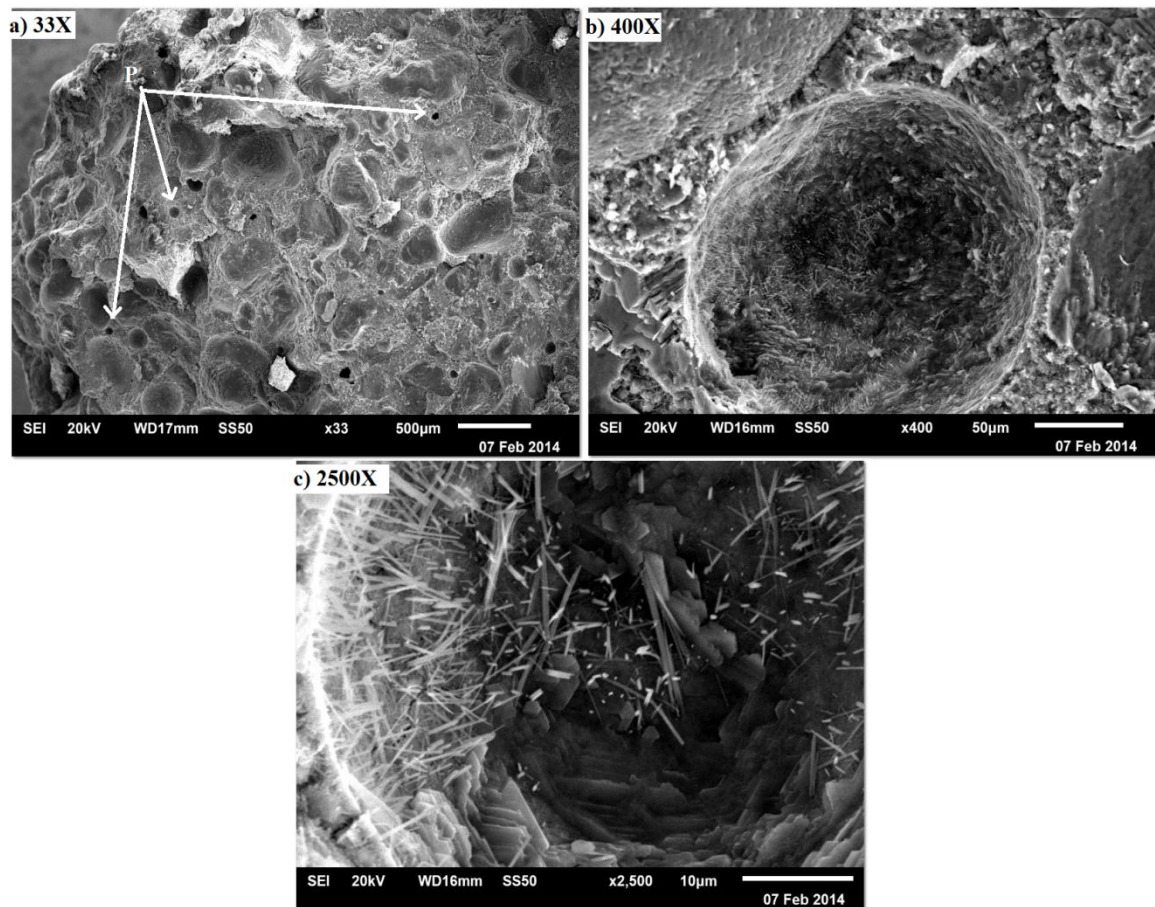


Figura 4. 24 Imágenes de muestras tomadas de especímenes tratados con NS y 10V.

Análisis de EDS practicados en los cristales observados en los poros de las muestras REF y tratadas con NS, presentados en la Figura 4.25a y 4.25b. Se constató que las formaciones en los poros de las muestras tratadas con NS, además de la diferencia en su morfología, presentaron diferencias en la composición a aquellas formaciones representativas de la etringita frecuentemente encontrada en las muestras REF (véase figura 4.25a). La etringita se presenta, típicamente, como una formación tipo aguja, de composición $\text{Ca}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$, donde $\text{C} = \text{CaO}$, $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$, $\bar{\text{S}} = \text{SO}_3$ elementos todos ellos revelados en la Figura 4.25a. El análisis de EDS en los cristales de las muestras tratadas con NS no evidenciaron la presencia de azufre, pues en las formaciones sólo se encontraron compuestos que contenían calcio y silicio (véase figura 4.25 b).

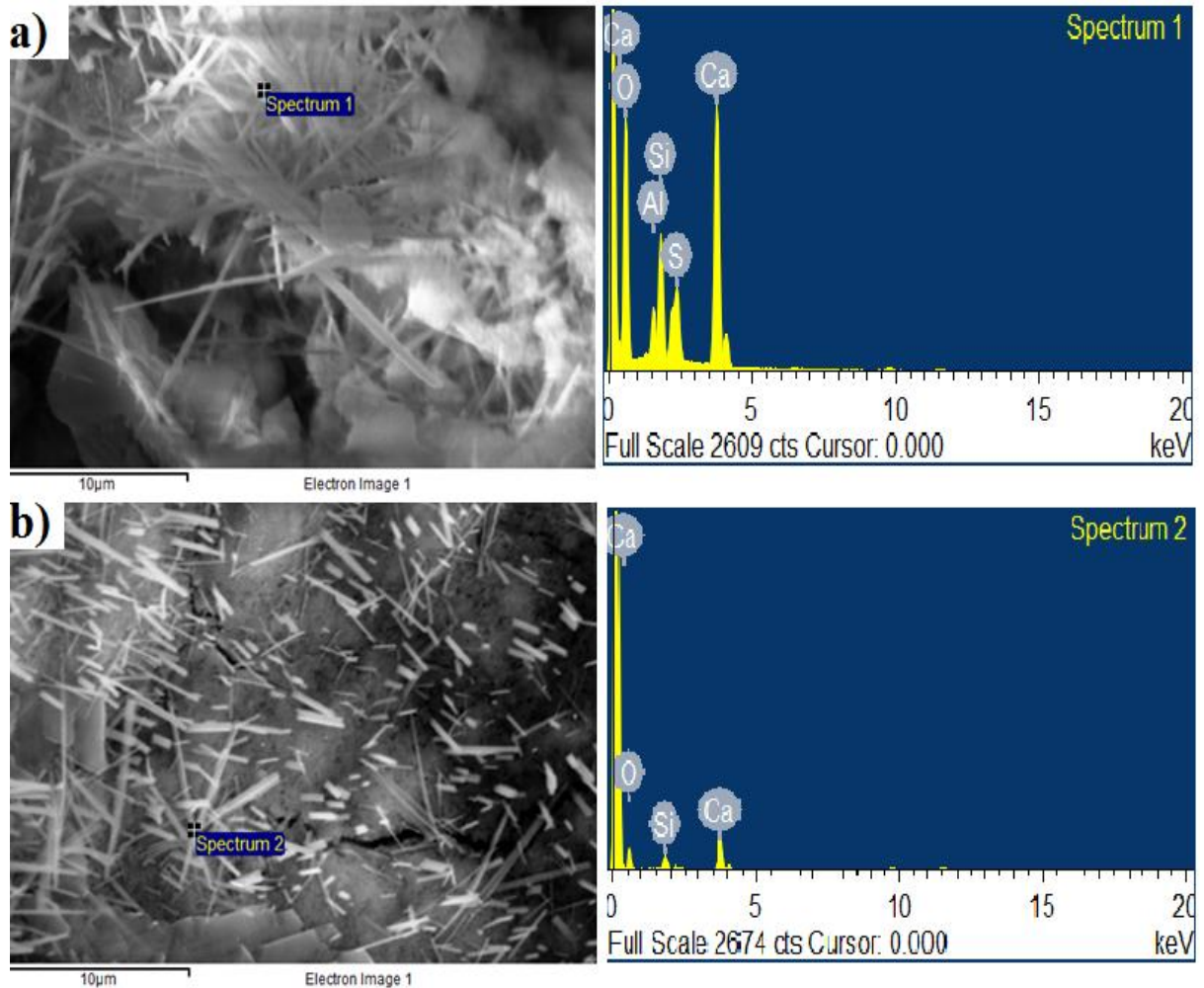
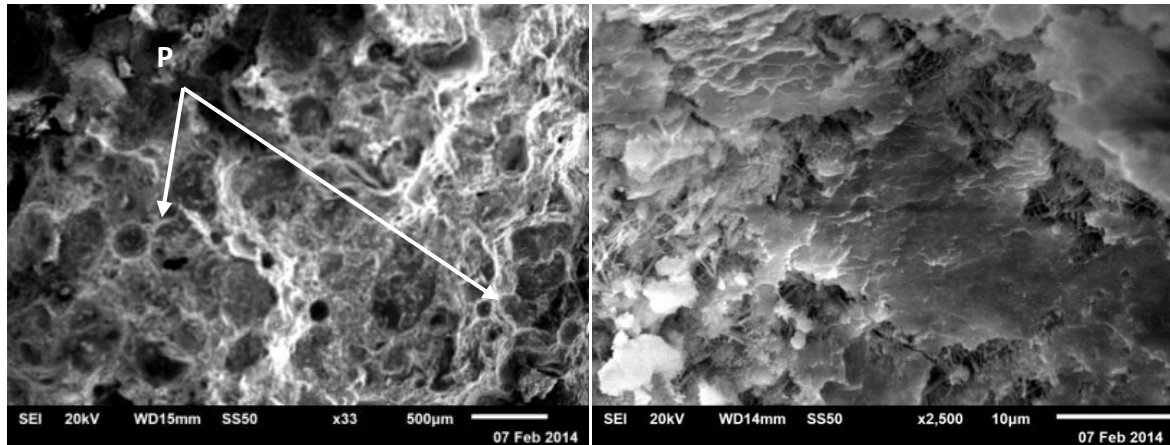


Figura 4. 25 Diferencia entre cristales de a) etringita y b) formaciones de Ca/Si en un poro.



a) 33X

b) 2500X

Figura 4. 26 Imágenes de muestras tomadas de especímenes tratados con NS y 20V.

En la figura 4.26a y 4.26b se puede observar la morfología encontrada en la matriz cementante, donde se presenta una densificación atribuida al crecimiento de los cristales con Ca/Si. Como se sabe, los cristales que contienen Si promueven la formación de los C-S-H sobre ellos, lo que genera un efecto de bloqueo de poros de ciertos tamaños, impidiendo el paso a los agentes agresivos que se encuentran en el medio. La disminución en el ingreso de CO_2 en las muestras tratadas con NS a 10V y 20V (como se pudo corroborar visualmente con la figura 4.15 y 4.16) es atribuida a la formación de compuestos productos de la interacción de la NS con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presentes en los poros.

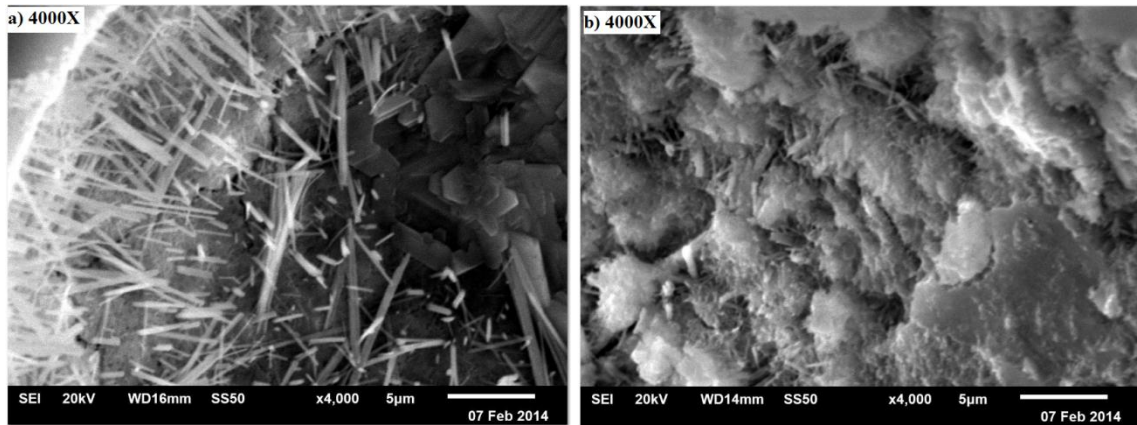


Figura 4. 27 Imágenes de la evolución en los poros presentes en las muestras de a) 10V y b) 20V.

De manera general, se puede decir que las partículas NS contribuyeron de forma independiente a la inhibición del CO_2 , de entrada como un agente bloqueador de los poros, debido a la variación del tamaño de la partícula y al efecto que se genera en la interacción de la NS con respecto al medio (aglomeración). La reducción de diámetro de poro entre los especímenes tratados con NS se puede atribuir a la doble capa de interacción entre ellas; es decir, la formación de C-S-H en la parte inferior y superior del poro. Se puede deducir con base en los análisis elementales realizados en las muestras (EDS), que las nanopartículas de NS que no estuvieron involucradas en las primeras horas de reacción con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, permanecieron unas en el interior y otras sobre los cristales de hidróxido de calcio, lo que ejerce un doble efecto. Es decir, las nanopartículas NS reaccionaron sobre los cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formando C-S-H sobre ellos (véase figura 4.27 b).

Observando los cambios microestructurales presentes en las muestras de mortero, se procedió a evaluar la porosidad presente en las muestras, por medio de fisisorción de nitrógeno, para obtener un panorama más específico de cómo está conformada esta porosidad, a través de isotermas y diámetros de poros.

En la Tabla 4.3 se presentan los resultados del análisis de fisisorción de nitrógeno de los morteros de referencia y de los morteros tratados (10V y 20 V) con NS, correspondientes a la zona 1, a 3 y 54 días de inmersión. De acuerdo con los resultados se constató una disminución del área específica de las muestras del mortero conforme se incrementa el voltaje aplicado. Para los morteros expuestos a 10 V, el área superficial fue 26% ($8.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), menos en los 3 primeros días de inmersión pero alcanza una pérdida superior del 60% ($4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), a los 54 días de estar en inmersión. Una tendencia similar se observó con la muestra sometida a 20 V, perdió un 43% del área específica ($6.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), a los 3 días; pero llegó a perder hasta 80% ($2.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) del área, en 54 días. Este comportamiento se encuentra directamente relacionado con la cantidad de NS que ingresa a la matriz cementante, a través de la porosidad, por acción del voltaje, pues una vez en el interior, ejercen un efecto barrera en el mortero, impidiendo la penetración, en este caso, del nitrógeno.

Tabla 4. 3 Áreas superficiales y diámetros de poro de los materiales

Espécimen	Áreas BET (m^2/g)	Diámetros de poro (Å)	Volumen de poro (cm^3/g)
REF	11.5	123	0.043
10V-3d	8.5	81	0.031
20V-3d	6.7	54	0.028
10V-54d	4.1	8	0.020
20V-54d	2.4	4	0.007

En la Figura 4.28 y 4.29 se presentan los resultados de la porosimetría, donde se observa el diámetro y el tipo de poro correspondiente a las muestras, con y sin tratamiento.

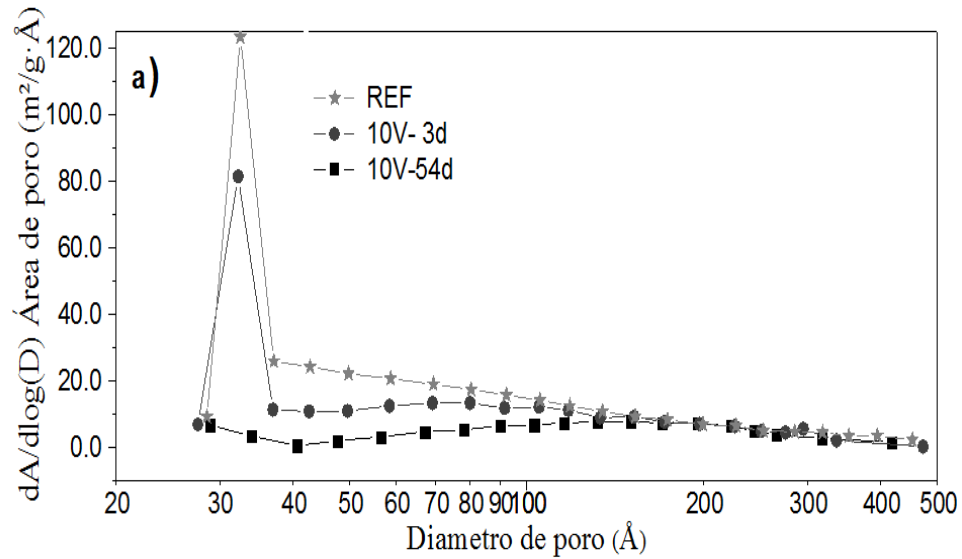


Figura 4.28 Diferencia entre cristales de a) etringita y b) formaciones de Ca/Si en un poro.

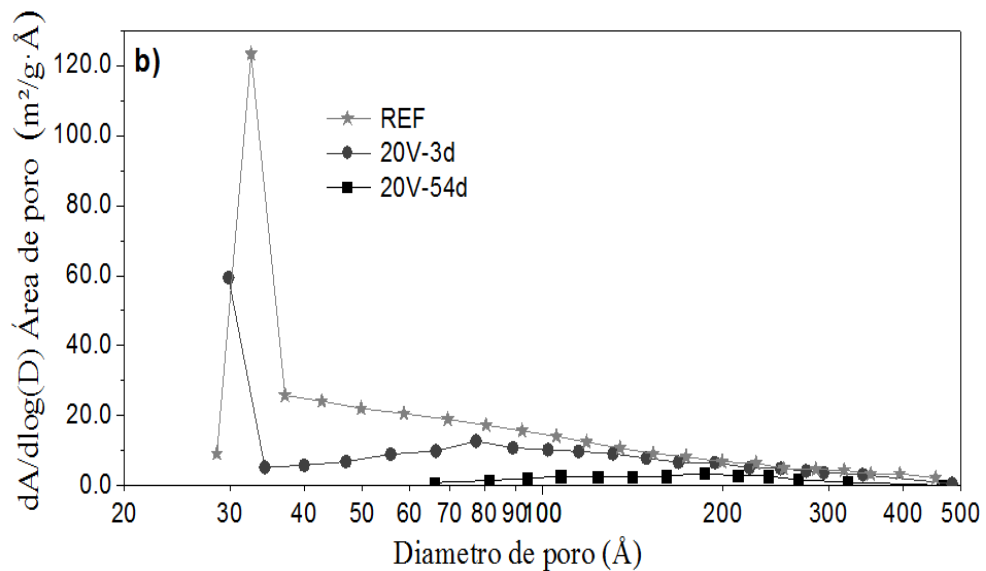


Figura 4.29 Determinación del tipo de poro en mortero de referencia y tratados a 3 y 54 días. a) 10V, b) 20V.

Al examinar la distribución del tamaño de poro de las muestras, se observa en las figuras 4.28 y 4.29 que el espécimen de referencia presenta una porosidad en el intervalo de 30 a 400 Å (3 a 40 nm), con un comportamiento bimodal; destacando la zona de mesoporos (<50 nm) (Aligazaki et al., 1995). Se constata que un incremento en el voltaje aplicado promueve una disminución del área de los poros, incluso hasta en un 50%, cuando un voltaje de 20V se utilizó en tiempos de inmersión cortos (3 días). Así mismo, un incremento en ambos el voltaje aplicado (20V) y en el tiempo de inmersión (54 días) promueve una reducción de la cantidad de mesoporos hasta en un 90%, como se muestra en la figura 4.29.

En las figuras 4.30 y 4.31 se muestran las isothermas de absorción de los morteros de REF, con respecto a los tratados con 10V y 20V.

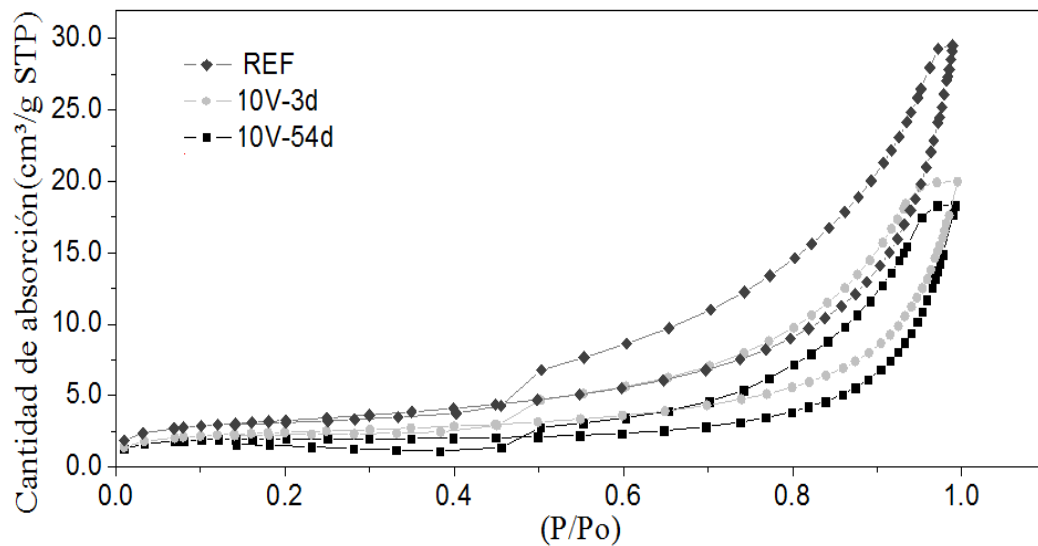


Figura 4. 30 Isothermas de absorción obtenidas de morteros de referencia y tratados con a) 10V y b) 20V.

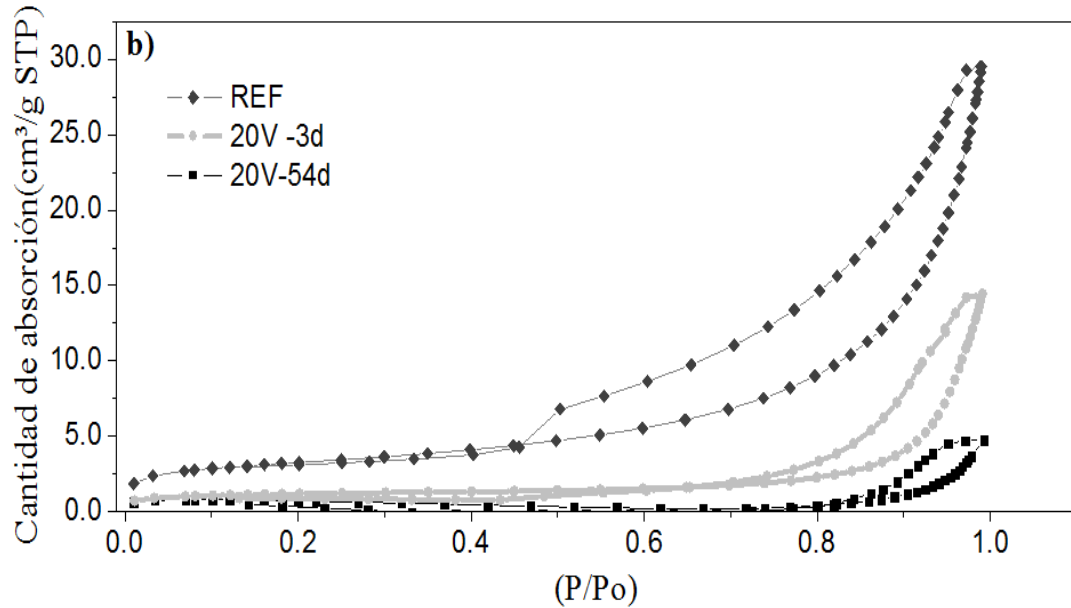


Figura 4. 31 Isothermas de absorción obtenidas de morteros de referencia y tratados con a) 10V y b) 20V.

En la figura 3.30 y 3.31 se observa la presencia de isothermas del tipo II y tipo IV, de acuerdo con IUPAC) los que se refieren a las características de materiales mesoporosos y macroporosos, con tipo de poro de cuello de botella o irregulares (Aligazaki et al., 1995; Mindess et al., 2002). Los resultados demuestran una disminución de alrededor del 10% en las muestras tratadas con NS y 10V para 3 y 54 días de inmersión, con respecto a la REF. En las muestras tratadas con NS y 20V se constata una mayor disminución en la cantidad de nitrógeno absorbido con el incremento en el tiempo de inmersión, alcanzando hasta un 35% a 54 días, con respecto a la muestra REF.

En general, los resultados obtenidos confirman que bajo las condiciones descritas aquí, la introducción de partículas de las NS mediante la aplicación de un campo eléctrico, ayuda a disminuir o cerrar los poros correspondientes a los Tipo IV, con una histéresis de H2, que conforman, en conjunto, a los poros con forma de botella. La histéresis se atribuye usualmente a la diferencia de tamaño de boca y el cuerpo del poro y también se le atribuye al diferente comportamiento en la adsorción y desorción, como

se observa en las figuras 4.30 y 4.31 donde se indican los mesoporos, de acuerdo con Mindess los que son responsables de la permeabilidad de los materiales de cemento portland (Mindess et al., 2002).

Finalmente, en la figura 4.32, se presenta un esquema del posible efecto que genera la aplicación de las partículas de NS.

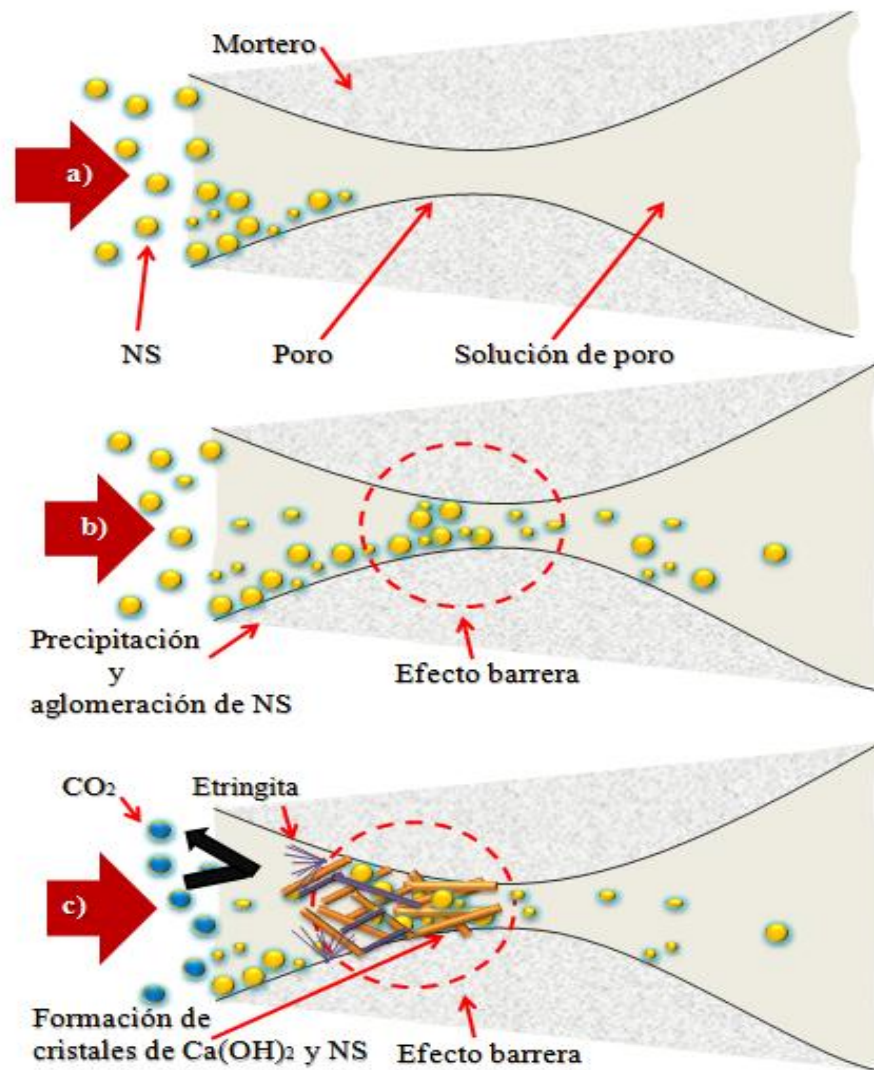


Figura 4. 32 Esquema del posible efecto generado por la NS, al entrar en contacto con los morteros.

En la figura 4.32, se puede observar el esquema donde se plantea un posible efecto generado por la introducción de partículas de NS por medio de la aplicación de un campo eléctrico. Esta reacción se llevó a cabo por medio de 3 pasos: en el primer paso fue la floculación y precipitación de la NS al entrar en contacto con la solución de poro; este paso se da inmediatamente al entrar en contacto, lo que ayuda a en la interacción de los iones presentes en la solución de poro y la NS (véase figura 4.32 a). Por lo tanto, se puede decir, teóricamente, que las partículas de NS logran penetrar hacia el interior del poro y depositarse en pequeñas aglomeraciones (véase figura 4.32 b) que obstruyen el paso de los poros interconectados. Por último, se puede decir que existe una reacción presente en el interior de los poros, generándoles una barrera protectora a los morteros (véase figura 4.32c). Por lo tanto y como resultado de estos tres puntos, se constató una disminución de la permeabilidad y la consecuente disminución del transporte de masa a través de la matriz. Como se comprobó en este trabajo, existe una significativa disminución del avance de la carbonatación por efecto de la reducción de la permeabilidad al gas (en este caso al CO_2) de la matriz tratada con partículas de NS. Sin embargo, sólo puede expresarse teóricamente el efecto generado, ya que la cinética de reacción aun no ha sido comprobada, abriendo paso a nuevas investigaciones al respecto.

Definitivamente, se puede decir que el incremento de la vida útil de una estructura de concreto reforzado recién colocada podría obtenerse al aplicar un tratamiento como el descrito aquí. Así mismo, se trató de ser un vínculo para el desarrollo de nuevas investigaciones, que ayuden a comprobar las ventajas y las desventajas de éste tratamiento. Por lo tanto, otra investigación debería efectuarse en especímenes de concreto reforzado, para establecer los parámetros y las fronteras de aplicación de la técnica (como la madurez del concreto, identificar el mecanismo de bloqueo de los poros, evaluar los efectos secundarios, etc), antes de pasar a la aplicación in situ. El voltaje utilizado en este trabajo podría ser considerado elevado (hasta dos veces más), comparado con otras técnicas similares que involucran la aplicación de campos eléctricos al sistema acero concreto, como la extracción electroquímica de

cloruros, la realcalinización y la protección catódica. Esto podría causar efectos secundarios indeseables, tanto en la matriz de concreto como en la interface acero – concreto (como: modificación de la microestructura, inducción de microagrietamientos por calentamiento de la matriz; pérdida de la adherencia acero – concreto, fragilización por hidrógeno del acero por efecto de las reacciones sobre la superficie del acero de refuerzo; etc.) En todo caso, de acuerdo con las condiciones de aplicación y los materiales utilizados aquí, ninguno de estos efectos se observó durante esta investigación.

**CONCLUSIONES
Y
RECOMENDACIONES**



5.1 Conclusiones y recomendaciones

En general, el factor económico es uno de los que más influyen en la elaboración de un proyecto de ingeniería. El costo de reparación de una estructura de concreto reforzado, así como la selección de un adecuado sistema de protección, es uno de los factores que influyen sobre la selección adecuada de las alternativas de reparación y protección. Cada método tiene su propio periodo de vida estimado. Sin embargo, conociendo del número de variables a las que será expuesta y el tiempo de vida estimado durante el diseño, se puede fácilmente calcular el costo del proyecto a realizar e invertir en la aplicación de protección del mismo. Debido a esto, en la actualidad se vienen proponiendo nuevas y novedosas técnicas de protección. Sin embargo, hasta el momento uno de los métodos más propicios es la aplicación de los nanomateriales, debido a que estos materiales, al tener propiedades relevantes, pueden desarrollar o ejercer un efecto sobre el concreto, recuperando o incrementando la durabilidad de este, por medio de la modificación microestructural. Por lo tanto, se puede decir que, en este caso, la metodología consiste en el reforzamiento de una técnica electroquímica con la aplicación de la nanotecnología. Ésta consiste en el movimiento de nanopartículas a través de la aplicación de un campo eléctrico, que ayuda a regenerar o incrementar las formaciones de los productos de hidratación en el concreto, por medio de reacciones puzolánicas en la pasta. Esto ayudó a minimizar el contenido de poros y disminuir la permeabilidad, obteniendo como resultado un material más denso. Finalmente, se propone brindar una barrera protectora a la penetración de los agentes agresivos, en este caso el CO₂, disminuyendo la penetración hasta un 90%, como logro final.

Por todo esto, se puede decir, a manera de conclusión; lo siguiente: Afirmar que la introducción de NS en morteros, a través de la aplicación de un campo eléctrico, genera una mejora significativa en el comportamiento de los mismos, tanto en sus propiedades de transporte como en su microestructura. Es decir, se consiguió el incremento a la resistividad eléctrica, disminuir el grado de penetración de CO₂ y, además, obtener un material con menor porosidad, así como una producción extra de productos de hidratación. Por lo tanto, se obtiene estructuras de concreto más durables.

5.2 Conclusiones.

La aplicación de la NS en morteros a edades tempranas, siguiendo las condiciones experimentales descritas en el capítulo 3, permite concluir que:

1. Por medio de la caracterización de la NS se comprobó la obtención de un material en estado amorfo con partículas irregulares, manométricas heterogéneas entre 10 y 50 nm, donde predominan las nanopartículas que se encuentran en el intervalo de 20 y 30 nm.
2. Mediante el análisis de FTIR, se puede indicar que las NS poseen, en su gran mayoría, formaciones de los grupos Si(OH)_4 , debido a que este grupo se encuentra presente en el intervalo de bandas entre 900 – 980 y 3000 – 3750 cm^{-1} , así como que hay presencia de formaciones de enlaces Si-O-Si en las bandas 460 cm^{-1} . Además, si se sabe que la reacción de policondensación de los grupos Si-OH inicia cuando los solventes y el agua se evaporan a temperaturas elevadas, obteniendo como resultado a los enlaces Si-O-Si, se puede concluir teóricamente que en este caso el grupo funcional predominante es el Si(OH)_4 , ya que las muestras no fueron sometidas a altas temperaturas (70 a 110°C máximo).
3. La resistividad eléctrica de los morteros tratados con NS aumentó hasta 3.5 veces más que en el caso de las muestras no expuestas al tratamiento. Este comportamiento se atribuyó al bloqueo de los poros que disminuyen la interconexión de la porosidad y, por consiguiente, disminuyen la permeabilidad de la matriz de cemento endurecida. Desde el punto de vista de la resistencia de la matriz de mortero al paso de agentes agresivos, se dice que la introducción de NS promovió una modificación en la microestructura (porosidad), recuperando la calidad del concreto, al ubicarla por encima del umbral de resistividad.

4. El seguimiento de la resistividad eléctrica de la matriz de mortero permitió estimar el tiempo necesario requerido para que la NS pueda generar un efecto al momento de la interacción con la matriz de cemento portland, durante un período de inmersión de 28 días, brindando un cambio microestructural, comparando los resultados de las REF con las muestras tratadas, es decir, que a partir de los 28 días de inmersión, la matriz de mortero tiende a generar cambios microestructurales lo que genera una densificación en la matriz y, debido a esto, una reducción en la permeabilidad y un incremento en resistencia y durabilidad de la estructura.
5. La profundidad de carbonatación disminuyó desde un 60 hasta un 90% en las muestras que fueron tratadas. Por lo que, se puede decir que el mecanismo generado en los especímenes surge como un efecto barrera, que impide el ataque de agentes agresivos incrementando con ello el período de vida útil para el cual fueron diseñadas las estructuras.
6. Por lo anterior, se comprobó que la aplicación del tratamiento puede resultar prometedora en restituir la durabilidad e impedir el avance de la carbonatación en materiales de cemento portland en estado endurecido.

5.3 Recomendaciones

Durante la elaboración de este proyecto ha surgido una serie de cuestionamientos por lo que se recomienda:

1. Realizar los ensayos para la introducción de NS a través de una matriz elaborada con material calizo, con una porosidad similar a la de un concreto convencional y realizar los análisis de caracterización microestructural correspondientes.
2. Interactuar con los tiempos y los voltajes aplicados, para garantizar una mejor introducción y efecto entre las NS y la matriz cementante.
3. Identificar una técnica de caracterización que permita establecer los parámetros y el efecto que genera la NS dentro del material, para poder entender la cinética de reacción.
4. Minimizar el período de reacción de la nanopartícula de NS, modificando y controlando los parámetros durante el proceso de síntesis.
5. Aplicar el tratamiento en una estructura elaborada con un sistema acero-concreto apegados a una escala más propicia y determinar los efectos generados en este sistema, con base en un monitoreo de la matriz cementante durante un periodo más amplio de exposición. Además, de establecer los parámetros de evaluación en ambientes externo y a un ambiente controlado, identificando los problemas que pudiesen surgir durante el transcurso del tiempo.
6. Generar un gel de C-S-H sintético, mediante una ruta de síntesis, empleando las NS utilizadas para esta investigación, tomando en cuenta que el efecto que se genere durante ese período es el que puede estar surgiendo dentro del material.

BIBLIOGRAFÍA



BIBLIOGRAFÍA

Ali N., Shadi R. (2010). " Microstructures, thermal, physical and mechanical behavior of the self-compacting concrete containing SiO₂ nanoparticle". *Materials Science and Engineering* 2010; A 527 : 7663-7672.

Aligazaki K.K., (1995). Determination of pore structure parameters in hardened cementitious materials, MS Thesis, The Pennsylvania State University, 1995 : 265.

American Society for Testing and Materials - ASTM (2008); Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens); ASTM C109;DOI: 10.1520/C0109_C0109M-08.

American Society for Testing and Materials - ASTM (2006); Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency; ASTM C305-06; DOI:10.1520/C0305-06.

American Society for Testing and Materials - ASTM (2006); Standard Specification for Standard Sand; ASTM C778-06; DOI:10.1520/C0778-06.

American Society for Testing and Materials - ASTM (2007); Standard specification of portland cement; ASTM C 150-07; 2007; 4.01: 144-150.

American Society for Testing and Materials - ASTM (2009); Standard Test Method for Density of Hydraulic Cement; ASTM C 188-09; DOI: 10.1520/C0188-09.

Andrade C, Castellote M, Sarria J, Alonso C. (1999). "Evolution of pore solution chemical, electro-osmosis and rebar corrosion rate induced by realkalisation". *Mater Struct* 1999; 32: 427–36.

Andrade C., D'Andrea, Castillo A. Castellota M. (2009); "The use of electrical Resistivity as NDT method for the specification of de durability of reinforced concrete". 7th international symposium on nondestructive testing in civil engineering, Nantes, 2009, France.

Andrade Carmen, d'Andrea Renata, Rebolledo Nuria. (2014); Chloride ion penetration in concrete: The reaction factor in the electrical resistivity model. *Cement & Concrete Composites* 2014; 47: 41–46.

Andrade, C., Castellote, M., Sarría, J. and Alonso. C. (1999) "Evolution of pore solution chemistry, electroosmosis and rebar corrosion rate induced by realcalisation", *Materials and Structures/Matériaux et Constructions*, Vol. 32, July 1999 :427 – 436.

Arefi M.R., Javaheri M.R., Mollaahmadi E., Zare2 H., Abdollahi Nejand B., Eskandari M. (2011). " Silica nanoparticles size effect on mechanical properties and microstructure of cement mortar" *Journal of American Science*, 2011; 7 (10).

Broomfield, J.P. (2004), "Electrochemical Realkalisation of Steel Reinforced Concrete-A State of Art Report", *Technical Notes N° 9. Corrosion Prevention Association (CPA) 2004*.

Berke, NS., Dallaire, MP., Hicks, MC., Hoopes, RJ., (1993) "Corrosion of steel in cracked concrete". *Corros Eng* 1993; 49(11): 934–43.

Bertolini L., Elsener B., Pedferri, P., Polder, P. (2004); *Corrosion of Steel in Concrete. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2004: 80*.

Bize, B. (2001) Béton armé corrodé: "Les traitements électrochimiques", In: *CSTB Magazine*, No. 136, juillet - août 2001.

BUENFELD N. (1993): "Effect of Chloride Removal on Rebar Bond Strength and Concrete Properties", *SCI conference "Electrochemical repair of reinforced Concrete"*, London 1993.

Callister Jr. William D. (2001); *Fundamentals of material Science and engineering. Fifth Edition 2001*.

Cárdenas H., and Kupwade-Patil K. (2007). "Corrosion Remediation using Chloride Extraction Concurrent with Electrokinetic Pozzolan Deposition in Concrete." *Proceedings of the Sixth International Conference on Electrokinetic Remediation, 2007: 117*.

Cárdenas H (2002). "Investigation of reactive electrokinetic processes for permeability reduction in hardened cement paste". *PhD thesis, Univ. of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana-Champaign, IL 2002*

Cárdenas H, Struble L (2006). "Electrokinetic nanoparticle treatment of hardened cement paste for reduction of permeability". *ASCE J Mater Civ Eng* 2006;18(6):554–560.

Cárdenas H, Struble L (2008). “Modeling electrokinetic nanoparticle penetration for permeability reduction of hardened cement paste”. *ASCE J Mater Civ Eng* 2008; 20(11):683–691.

Cárdenas H., Kupwade-Patil K. and Eklund S. (2011). “Corrosion Mitigation in Mature Reinforced Concrete Using Nanoscale Pozzolan Deposition”. *Journal of Materials in Civil Engineering*, June 2011; 23(6): 752-760.

Chang JJ. (2002). “A study of the bond degradation of rebar due to cathodic protection current”. *Cem Concr Res* 2002; 32(4):657–63.

Chang, Ch. F., Chen, J. W. (2005) Strength and Elastic Modulus of Carbonated Concrete, *ACI Materials Journal*, Sep.-Oct.2005; 102 (5): 315-321.

Collodetti G., Gleize-Philippe J.P., Monteiro-Paulo J.M. (2014). “Exploring the potential of siloxane surface modified nano-SiO₂ to improve the Portland cement pastes hydration properties”. *Construction and Building Materials* 2014; 54: 99–105.

Durar, red tematica XV.B Durabilidad de la armadura (1998). Manual de inspección, evaluación y diagnostico de corrosión en estructuras de hormigon armado. 2a. Ed. Junio 1998.

Electron, I. & Moletrón, J.N., (2007); “Nanociencia et Moletrónica”. (2007); 5: 1101-1111.

Fajardo, G., Escadeillas G. and Arliguie, G. (2006). “Electrochemical chloride extraction (ECE) from steel reinforced concrete specimens contaminated from artificial seawater”, *Corrosion Science* 2006; 48: 110-125.

Fernández Ch., (2011). Transporte por electromigración de nanopartículas de sílice en probetas de mortero endurecido a edades tempranas. Tesis MC. Septiembre 2011.

Ferrada M., Escobar M., Domínguez W., Ferrada R.V, Avalos P.I. (2003). “U-Sílice ISO-14001: Sílice a Favor del Medio Ambiente”. XIV Jornadas Chilenas del Hormigón, Valdivia, Chile 2003.

Flores I. (2009). Obtención de nanopartículas de SiO₂ y su efecto en las propiedades microestructurales, mecánicas y reológicas en materiales cementantes PhD thesis, UANL., 2009; 1-213.

Gaitero J.J., Campillo I, Guerrero A. (2008). "Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles". *Cement and concrete research*; 2008; 38: 1112-1118.

Gaitero J.J., Saez de Ibarra Y., Erkizia E., Campillo I. (2006). "Silica nanoparticles addition to control the calcium-leaching in cement-based materials". *Physical Status Solidi (a)* 2006; 203(6); 1313-1318.

Garcés T.P., Climent L. M., Zornoza-Gómez E. (2008). "Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado". Ed. Clud Universitario, c/ Cottolengo, 25 - San Vicente (Alicante 2008).

González F., Fajardo G., Arlguie G., Juárez C.A., Escadeillas G., (2011) "Electrochemical Realkalisation of Carbonated Concrete: an Alternative Approach to Prevention of Reinforcing Steel Corrosion", *International Journal of Electrochemical Science* 6 (December 2011) : 6332 - 6349, ISSN 1452-3981.

Gregg, S. y Sing, K. (1982). *Adsorption, area and porosity*. 2th edición. Academic Press, London 1982.

Heidari A., Tavakoli D. (2013). "A study of the mechanical properties of ground ceramic powder concrete incorporating nano-SiO₂ particles". *Construction and Building Materials* 2013; 38: 255–264.

Hernández-Castañeda O., Mendoza-Escobedo C.J. (2006). "Durabilidad e infraestructura: retos e impacto socioeconómico". *INGENIERÍA Investigación y Tecnología* VII. 2006;1: 57-70.

Hornbostel Karla , Larsen Claus K., Geiker Mette R. (2013). "Relationship between concrete resistivity and corrosion rate – A literature review". *Cement y Concrete Composites* 2013; 39: 60–72.

Hou P., Kawashima S., Wang K., Corr D.J., Qian J., Shah S.P.(2013). "Effects of colloidal nanosilica on rheological and mechanical properties of fly ash–cement mortar". *Cement & Concrete Composites* 2013; 35: 12–22.

Hui L., Hui-gang X., Jie Y., Jinping O. (2004). "Microstructure of cement mortar with nano-particles". *Composite; part B*, 2004; 35: 185-189.

Hunter, R.J. (1981). *Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications*, Academic Press Limited 1981.

Ihekwa, N.M., Hope, B.B., Hansson C.M. (1996). "Carbonation and Electrochemical Chloride Extraction from Concrete". *Cement and Concrete Research*, 1996; 26(7): 1095 – 1107.

Jalala M., Mansouri E., Sharifipour M., Pouladkhan A. (2012). "Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance self-compacting concrete containing SiO₂ micro and nanoparticles". *Materials and Design* 2012; 34: 389–400.

Ji Tao, (2005). "Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂". *Cement and Concrete Research* 2005; 35 : 1943 – 1947.

Jo B.W, Kim C.H., Tae G.H., Park J.B., (2007). "Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles". *Construction and Building Materials*; 2007: 1352-1355.

Kawashima S., Hou P., Corr D., Shah S.P.(2013). "Modification of cement-based materials with nanoparticles". *Cement & Concrete Composites* 2013; 36: 8–15.

Kennedy D, Miller JB, Nustad GE. (1993). "Review of chloride extraction and realkalization of reinforced concrete". Oslo, Norway: Norwegian Concrete Technologies 1993.

Kim, S., & Ihm, S. (2005). "Nature of carbonaceous deposits on the alumina supported transition metal oxide catalysts in the wet air oxidation of phenol". *Topics in Catalysis* 2005; 171-179.

Koleva D.A., Copuroglu O., Breugel K. van, Ye G., de Wit J.H.W. (2008). "Electrical resistivity and microstructural properties of concrete materials in conditions of current flow" . *Cement & Concrete Composites* 2008; 30 :731–744.

Kupwade-Patil K (2010). "Mitigation of chloride and sulfate based corrosion in reinforced concrete via electrokinetic nanoparticle (EN) treatment". PhD thesis 2010; Louisiana Tech Univ., Ruston, LA.

Kupwade-Patil K., Cardenas H.E. (2013). "Electrokinetic nanoparticle treatment for corrosion remediation on simulated reinforced bridge deck". *J Nanopart Res.* 2013; 15:1952 DOI 10.1007/s11051-013-1952-3.

Li Hui, Xiao Huigang, Guan Xinchun, Wang Zetao, Yu Lei. (2014). "Chloride diffusion in concrete containing nano-TiO₂ under coupled effect of scouring". *Composites: Part B* 2014; 56: 698–704.

Li H., Zhang M., Ou J. (2006). "Abrasion resistance of concrete containing nanoparticles for pavement". *Wear* 2006; 260: 1262–1266.

Li H., Xiao H., Yuan J., Ou J. (2004). "Microstructure of cement mortar with nanoparticles". *Composites: Part B* 2004; 35: 185–189.

Ligia M. (2010) "Permeabilidad y porosidad en concretos". *Rev. Tecno Lógicas* No. 25, ISSN 0123-7799, 2010: 169-187.

Limpo J., Rubio J., Oteo J. L. (1993). "Estudio por FT-IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato". *BOL SOC. ESP. CERAM. VIDR.* 1993; 32 (1): 31-35.

Lin K.L., Chang W.C., Lin D.F., Luo H.L., Tsai M.C. (2008). "Effects of nano-SiO₂ and different ash particle sizes on sludge ash–cement mortar". *Journal of Environmental Management* 2008; 88: 708–714.

Ltiffa M., Guefrechb A., Mounangab P., Khelidj A. (2011). "Experimental study of the effect of addition of nano-silica on the behaviour of cement mortars". *Procedia Engineering* 2011; 10: 900–905.

Lubeck A., Gastaldini A.L.G., Barin D.S., Siqueira H.C. (2012). Compressive strength and electrical properties of concrete with white portland cement and blast.furnace slag. *Cement y concrete composites* 2012; 34: 392-399.

Malhotra V.M., Mehta P.K. (1996). "Puzzolanic and cementitious materials" *Advance in concrete technology*, Vol. 1 Gordon and Breach Publishers, Amsterdam 1996.

Marcotte, T.D., Hansson, C. M., Hope, B.B. (1999-a). The Effect of the Electrochemical Chloride Extraction Treatment on Steel reinforced Mortar Part I: Electrochemical Measurements. *Cem. And Conc.Res.*, 1999, 29:1555-1560.

Mather K.(1972). Examination of cement pastes hydrated phases, and synthetic products by X-Ray diffraction. U.S. ARMY Engineer Waterways Experiment Station; 1972; 59.

Matos, M. C; Ilharco, L. M. y Almeida, R. M.(1992). "The evolution of TEOS to silica gel and glass by vibrational spectroscopy". *J. Non-Cryst. Solids* 1992; 141 y 148 232-237.

McCarter W.J., Starss G. Chrisp T.M. (2002). "Electrical conductivity, diffusion, and permeability of portland cement-based mortars". *Cement and concrete research* 2002; 30: 1395-1400.

Mietz J. (1995). "Electrochemical realkalisation for rehabilitation of reinforced concrete structure". *Mater Corros* 1995; 46: 527-33.

Miller, J.B. (1994). "Structural aspects of high powered electro-chemical treatment of reinforced concrete", in: R.N. Swamy (Ed.), *Proceedings of the International Conference on Corrosion and Protection of Steel in Concrete*, 24- 28 July, Sheffield Press, 1994.

Mindess S., Young J.F., Darwin D., (2002) *Concrete*, 2nd Edition, Prentice Hall, Eaglewood Cliffs, NJ.

Morefield S. W., Hock V. F., Weiss C. A., Malone P. G. (2008). "Applications of electrokinetics nanoparticle migrations in the production of novel concrete-based composite", <http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA504199>.

Morris, W., Vico, A., Vazquez, M. and De Sánchez, S.R. (2002) *Corros. Sci.* 44, p.81.

Muñoz Jose F., Yao Yuan , Youtcheff Jack , Arnold Terence. (2014). "Mixtures of silicon and aluminum oxides to optimize the performance of nanoporous thin films in concrete". *Cement & Concrete Composites* 2014; 48: 140-149.

NMX-C-414-ONNCCE-2004 , *Industria de la Construcción – Cementos Hidráulicos - Especificaciones y Métodos de Prueba*, Organismo Nacional de Normalización y Certificación de la Construcción y Edificación, S.C., Febrero 2005.

Orozco J. (1998). "Cálculo de las pérdidas económicas por corrosión en el estado de Yucatán y su impacto en el PIB estatal. CINVESTAV". Documento inédito. Referenciado por Castro P. et al. En *Corrosión de Estructuras de Concreto Armado*. Cap. I.

Page C.L, YU S.W. (1993): "The effect of Chloride Removal on Alkali-Silica reaction", SCI conference "Electrochemical Repair ofn Reinforced Concrete", London 1993.

Page C.L.: (1992)"Inteifacial EflFects of Electrochemical Protection Method Applied to Steel in Chloride Containing Concrete" *Proc. of RILEM Conference "Rehabilitation of Concrete Structures"* 1992; pp. 179-188, Melbourne.

PCA (2004) Diseño y control de mezclas de concreto. PCA.

Phanasgaonkar A., Cherry B., Forsyth M. (1997). "Organic corrosion inhibitors: how do they inhibit and can they really migrate through concrete?" in: Proceedings of Corrosion & Prevention 97, Australian Corrosion Association, Brisbane, Australia, 1997; 1–6.

Polder Rob B. (2001). "Test methods for on site measurement of resistivity of concrete - a RILEM TC-154 technical recommendation". Construction and Building Materials 2001; 15: 125-131.

Pollet, V. and Dieryck, V. (2000). "Re - alkalization: specification for the treatment application and acceptance criteria", Annual Progress Report, 1999 - 2000, COST 521, Workshop, Belfast 2000; 271.

Porro A., Dolado J.S., Campillo I., Erkizia E., de Miguel Y., Sáez de Ibarra Y., Ayuela A. (2005). "Effects of nanosilica additions on cement pastes; Applications of nanotechnology in concrete design" Thomas Telford; Londres; 2005.

Presuel-Moreno F., Liu Y., Wu Y.-Y. (2013). "Numerical modeling of the effects of rebar presence and/or multilayered concrete resistivity on the apparent resistivity measured via the Wenner method". Construction and Building Materials 2013; 48: 16–25.

Qing Y., Zenan Z., Deyu K., Rongshen C. (2007); "Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume". Construction and Building Materials 2007; 21: 539–545.

Ramachandran V.S. y Beaudoin J.J. (2001). "Handbook of Analytical Techniques in concrete Science and Technology Principles". Techniques and Applications. Noyes Publications, park Ridge, New Jersey, U.S.A.

Rashad Alaa M. (2013); A synopsis about the effect of nano-Al₂O₃, nano-Fe₂O₃, nano-Fe₃O₄ and nano-clay on some properties of cementitious materials. A short guide for Civil Engineer. Materials and Design 2013; 52: 143–157.

Red PREVENIR., (2012) Prevención de problemas patológicos en estructuras de concreto, ISBN 978-607-00-4916-3 (formato ebook). 2012: 248-277.

Ryu, J., and Otsuki, N. (2002). "Crack closure of reinforced concrete by electrodeposition technique." Cem. Concr. Res. 2002; 321: 159–164.

Said A.M., Zeidan M.S., Bassuoni M.T., Tian Y. (2012). "Properties of concrete incorporating nanosilica" *Construction and building materials* 2012; 36: 838-844.

Salta M.M., (1994) "Influence of fly ash on chloride diffusion in concrete". In: Swamy R.N., editor, *Proceedings of International Conference on Corrosion and Corrosion Protection of Steel*, vol. 2. Sheffield, Sheffield Academic Press, 1994: 794–804.

San Miguel G.F., Tamez V.P., Alvarado M.R., Alcorta R.G., Garza R.M., Farias J.P. (2012). "Deterioro por corrosión de elementos de concreto armado de un edificio industrial". *Revista ALCONPAT*, 2012; 2(3): 206-223

Schiessl P. (1988). "Corrosion of steel in concrete". Report of the Technical Committee 60-CSC RILEM. New York: Chapman and Hall; 1988.

Sergi G., Page C.L., Thompson D.M.: (1991). "Electrochemical induction of alkali-silica reaction in concrete", *Materials and Structures*, 1991; 24: 359-361.

Shaw, J. (2003). "Measuring the depth of carbonation", *Concrete*, January 2003. 37, 1;ABI/INFORM Trade & industry, 2003: 40.

Shi X. Xie N. Fortune K. Gong, J. (2012) "Durability of steel reinforced concrete in chloride environments: An overview", *Construction and Building Materials* 2012: 125-138.

Singh L.P., KaradeS.R., Bhattacharyya S.K., Yousuf M.M., Ahalawat S. (2013); Beneficial role of nanosilica in cement based materials – A review. *Construction and Building Materials* 2013; 47: 1069–1077.

Skoog Douglas A., Holler F. James, Nieman A. Timothy (2001); *Principios de análisis instrumental quinta edición* Mc. GrawHill 2001.

Stefanidou M., Papayianni I. (2012). "Influence of nano-SiO₂ on the Portland cement pastes". *Composites: Part B* 2012; 43 :2706–2710.

Taylor H.F.W.(1997). *Cement chemistry*, Taylor and Thomas Telford Services; 2nd Edition 1997.

Velivasakis EE, Heneriksen SK, Whitmore D. (1998). "Chloride extraction and realkalisation of reinforced concrete stop steel corrosion". *J Perform Constr Facilities* 1998; 12(2):77–84.

Villain, G., Thiery, M., Platret, G. (2007). "Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry", *Cem. Conc. Res.* 2007;37: 1182-1192.

Yeih W., Chang J.J. (2005). "A study on the efficiency of electrochemical realkalisation of carbonated concrete". *Construction and Building Materials* 2005; 19: 516-524.

Zyganitidis I., Stefanidou M., Kalfagiannis N., Logothetidis S. (2001). " Nanomechanical characterization of cement-based pastes enriched with SiO₂ nanoparticles". *Materials Science and Engineering B* 2001, 176: 1580-584.

CURRICULUM VITAE



CURRICULUM VITAE

DATOS PERSONALES



Nombre: Dulce María Anahí Cruz Moreno
Dirección: Col. Fco. Villa N0. 5, Col Centro
Ciudad: Choix, Sinaloa.
Teléfono (celular): (81) 84634762 y (81)17566459
Lugar de nacimiento: Los Mochis, Ahome, Sinaloa
Fecha de nacimiento: 28 / Noviembre / 1989
Edad: 24 años.
Estado civil: Soltera.
Correo electrónico: ing.cruz-moreno@hotmail.com

ESTUDIOS REALIZADOS

- Ingeniero Civil (titulado), egresado en el 2012, de la Facultad de Ingeniería Mochis en la Universidad Autónoma de Sinaloa.

ESCOLARIDAD

- **2012-2014** – Maestría en Ciencias con orientación en Materiales de Construcción del Instituto de Ingeniería Civil-FIC, Universidad Autónoma de Nuevo León. (En tramites), Av. Universidad y Av. Fidel Velázquez S/N C.P. 66451, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garzas, N.L.
- **2007-2012** - Licenciatura en Ingeniería Civil en la Facultad de Ingeniería Mochis Clave 3500, Universidad Autónoma de Sinaloa. Fuente de Poseidón y Prol. A. Flores S/N, Los Mochis, Sin., México.
- **2004-2007** - Escuela Preparatoria “Prepa Choix” (Universidad Autónoma de Sinaloa) Clave 7080, Carretera Loretillo Choix, Sinaloa
- **2001-2004** - Escuela Secundaria General Francisco Rufino Serrano Clave 25DES0043X, Vicente Guerrero Núm. 26 Pte. Choix, Sinaloa.
- **1995-2001** - Escuela Primaria 20 de Noviembre Clave 25EPR0233U, Vicente Guerrero s/n Choix, Sinaloa.
- **1993-1995** - Jardín de Niños Juan Aldama Clave 25DJN1063-H, Calle Principal s/n Choix, Sinaloa.

HABILIDADES Y CONOCIMIENTOS

- Supervisión de obra
- Manejo de personal
- AutoCAD y CivilCAD
- Manejo de estación total
- Elaboración de proyectos en obra civil
- Generadores de obra y manejo de precios unitarios, manual o computadora (OPUS)
- Manejo de paquetería de Microsoft Office.
- Trabajo bajo presión
- Iniciativa y liderazgo
- Puntual y Responsable

EXPERIENCIA LABORAL

- **(Actualmente)** SECODISA TRANSNATIONAL DE S.A.
Ave. Madero Pte. No. 1955 INT. D 100, Zona Centro Mty, N.L., México. C.P 64000.
Actividad desempeñada: Ingeniero civil calculista de cimentaciones y control de documentos, para la empresa Air Liquide Monclova.

- Jefe inmediato: Ing. Jorge de León C. (Coordinador de ingeniería y proyectos civiles.
E-mail: jorgedeleon@secodisa.com
Teléfono: 8119087183

- **(2012 – 2014)** Desarrollo de proyecto del investigación “Migración de nano-SiO₂ en materiales base cemento portland: Efecto de las propiedades de transporte de agentes agresivos”, Ejecutado en el Instituto de Ingeniería Civil, de la Universidad Autónoma de Nuevo León, en Cd. Universitaria, San Nicolás de Los Garza N.L.
- Director de proyecto: Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel
E-mail: gerardo.fajardosn@uanl.edu.mx
Teléfono de contacto: (811) 9993063
- Codirector de proyecto: Dr. Arquímedes Cruz López
E-mail: cruz_lopeza@yahoo.com.mx

- **(2011 – 2012)** URBI Construcciones del Pacifico de S.A. de C.V.
Blvd. A. Rosales 476 NTE – Centro, 81200, Los Mochis, Sinaloa, México.
Actividades desempeñadas: Supervisión, Control de calidad y Edificación de obra en el fraccionamiento Urbi Villa del Rey.
- Jefe inmediato: Ing. Manuela Corral Ruiz (Coordinadora de Edificación)
E-mail: manuela.corral@urbi.com
Teléfono de contacto: (668)1042741
- **(2010 – 2011)** Módulo Malvinas
Colonia Malvinas, Los Mochis, Sinaloa. México.
Actividad desempeñada: Asesorías en construcción
- Jefe inmediato: Ing. María de Lourdes Aguilar Briones
Coordinadora de Servicio Social Universitario
E-mail: servicio.social@ingenieria.lm.uasnet.mx

FORMACIÓN COMPLEMENTARIA

- **(2013)** – Curso de Manipulación de materia con campos electromagnéticos, impartido por el Dr. Rubén Ramos García, Depto. de Óptica, INAOE

Curso de Los métodos perturbativos en la Mecánica Cuántica, impartido por el Dr. Juan Carlos López Vieyra, ICN, UNAM

Capacitación en Manejo de equipos y técnicas de caracterización, impartido por el Ing. Jorge Santiago Ferraez Hernández, UJAT. Cunduacán, Tabasco.

Participación en el congreso
- **(2012)** – Curso Corrosión y protección catódica de estructuras metálicas, impartida por el Dr. Ricardo Orozco Cruz en el Instituto de Ingeniería Civil (Universidad Autónoma de Nuevo León).

Curso Prevención de problemas patológicos en concreto reforzado, impartida por el grupo de Doctores de la Red Prevenir internacional en la Facultad de Ingeniería Mochis Clave 3500 Universidad Autónoma de Sinaloa). Los Mochis Ahome Sinaloa.
- **(2011)** - Diplomado de Estación total, impartido por el Ing. Alberto Damián Hernández en la Facultad de Ingeniería Mochis Clave 3500 (Universidad Autónoma de Sinaloa). Los Mochis Ahome Sinaloa.

Diplomado de OPUS, impartido por el Dr. Ramón Corral en la Facultad de Ingeniería Mochis Clave 3500 (Universidad Autónoma de Sinaloa). Los Mochis Ahome Sinaloa.

- **(2010)** - Diplomado de AutoCAD, impartido por el Ing. Jesús Adrian Baldenebro López en la Facultad de Ingeniería Mochis Clave 3500 (Universidad Autónoma de Sinaloa). Los Mochis Ahome Sinaloa.

Diplomado de civilCAD, impartido por M.C. Manuel de Jesús Pellegrini Cervantes en la Facultad de Ingeniería Mochis Clave 3500 (Universidad Autónoma de Sinaloa). Los Mochis Ahome Sinaloa.

Curso de Manejo de Datos, impartido Por M.C Anal Aura Gritti García en la Universidad Autónoma de Sinaloa. Los Mochis Ahome Sinaloa.

- **(2005 – 2006)** Curso de hoja de cálculo, procesador de textos y presentaciones electrónicas, Impartido por el Ing. Mario en ICATSIN El Fuerte, Sinaloa.

ACTIVIDADES ACADÉMICAS

- **(2013)** – Participación en el congreso XVII International Sol-Gel Conference 2013, Madrid España, con el tema Innovative application of SiO₂ nanoparticles as a diffusion barrier of aggressive agents in portland cement based materials.
- **(2012)** Participación como ponente del tema: Obtención y uso de nano-SiO₂ en electrofóresis: Perspectiva de utilización en materiales base cemento portland, en el V congreso nacional ALCONPAT 2012, organizado por el grupo de Doctores de la Red Prevenir internacional en la Facultad de Ingeniería Mochis Clave 3500 Universidad Autónoma de Sinaloa). Los Mochis Ahome Sinaloa.
- **(2011)** - Asistí alas Video conferencias de la Práctica, Investigación y enseñanza modernas de la ingeniería estructural Facultad de Ingeniería de la UNAM.
 - Modelos Avanzados de estructuras de concreto reforzado con elementos finitos.
 - Prefabricación y refuerzos presente y futuro de la construcción.
 - Estructuras de mampostería y entrepisos blandos.
- **(2010)** – Participación en el XX verano de la Investigación de la Academia Mexicana de Ciencias.

Participación de tiempo completo en la investigación del proyecto 12.11 perteneciente al programa de investigación de la Universidad Michoacana de san Nicolás de Hidalgo (UMSNH) Asesorada por el Dr. José Carlos Rubio Avalos. En la Ciudad de Morelia, Michoacán.

Participación como ponente de la sexta jornada académica de estudiantes con experiencias en verano científico en realizada en la Ciudad de Los Mochis Ahome, Sinaloa.

- (2009) - Asistí al 1er. Congreso Nacional de la Ciencia y la Tecnología realizado en la Ciudad de Los Mochis, Sinaloa.

IDIOMA

Inglés 70%

OBJETIVO PROFESIONAL

Desarrollarme profesionalmente, Aplicando todos los conocimientos y habilidades técnicas adquiridas durante mi formación profesional, así como de forma complementaria en la vinculación productiva (prácticas profesionales), desarrollar valores y habilidades innovadoras en beneficio a las instituciones o empresas en la cual me desempeñe laboralmente, beneficiando con ello a la sociedad en general.

META PROFESIONAL

Desempeñarme en una organización que me permita aplicar los conocimientos adquiridos en mi formación profesional, así como mi capacidad de planificación, organización y dirección del funcionamiento de una empresa en compañías y afines. Formar parte de un equipo de trabajo y consolidarme profesionalmente además de permitir oportunidades de desarrollo personal. Buscando en todo momento excelencia y calidad en las tareas en el área asignada; además de adquirir a través de la responsabilidad y confianza en mí depositada, una experiencia y oportunidad única, con la cual conseguir satisfacción en mi superación personal y profesional que beneficiaran mi carrera.

ING. DULCE MARÍA ANAHÍ CRUZ MORENO

San Nicolás de los Garza, N.L., Julio del 2014