

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

TRANSPORTE DE NANO SiO₂ POR MIGRACIÓN A TRAVÉS DE
MATERIALES CEMENTANTES

POR

ISMAEL DIAZ PEÑA

COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERÍA DE MATERIALES

DICIEMBRE 2015

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



TESIS

TRANSPORTE DE NANO SiO_2 POR MIGRACIÓN A TRAVÉS DE
MATERIALES CEMENTANTES

POR

ISMAEL DIAZ PEÑA

COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERÍA DE MATERIALES

DICIEMBRE 2015

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros de Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "TRANSPORTE DE NANO SiO₂ A TRAVES DE MATERIALES CEMENTANTES" realizada por M.C. ISMAEL DIAZ PEÑA, con número de matrícula 1542044, sea aceptada para su defensa como opción al grado de "DOCTOR EN INGENIERIA DE MATERIALES".

El Comité de Tesis

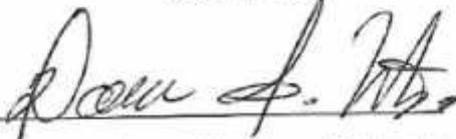


Dra. Ana María Guzmán Hernández
Asesor



Dr. Javier Rodrigo González López
Co-Asesor

Dr. Antonio Alberto Zaldívar Cadena
Co-Asesor



Dra. Dora Irma Martínez Delgado
Revisor

Dra. Lauren Yolanda Gómez Zamorano
Revisor



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirección de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León. 2015

DEDICATORIA

A mi Mamá.

Dedico este trabajo a mi Mamá, porque su amor, cariño, esfuerzo y paciencia han sido la principal fuerza que nos ha ayudado a salir adelante a mis hermanos y mi.

Porque nos ha enseñado con el ejemplo a ser buenas personas y buenos profesionistas y a trabajar no solo con inteligencia, sino también con el corazón por las cosas que nos motivan.

Porque nos enseñó que la familia es lo más importante y que a pesar de la distancia, siempre estará ahí y será la base en la cual sentirnos seguros.

Porque no podemos hacer menos que esforzarnos al cien por ciento en todo lo que hagamos, de la misma forma que ella lo ha hecho y de lo cual nos sentimos orgullosos.

Porque la amamos y no podríamos pedir una mamá mejor.

A mi Papá

Dedico este trabajo a mi Papá, a quien le agradecemos el esfuerzo de enseñarnos a valorar las cosas más importantes en la vida. De enseñarnos el valor del trabajo, el estudio y la dedicación. De enseñarnos a construir nuestro futuro y ser personas útiles para la sociedad. De ayudarnos a entender que las cosas deben ganarse con las propias manos y que cuando es así, la recompensa es más gratificante.

AGRADECIMIENTOS

Principalmente al Heri y a la familia Díaz Camarena: Camila, Sebastián, Yumi y Carlos.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León.
A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.

A la Dra. Ana María Guzmán Hernández.
Al Dr. Javier Rodrigo Gonzales López.
Al Dr. Antonio Alberto Zaldívar Cadena.
A la Dra. María Cruz Alonso Alonso.
A la Dra. Dora Irma Martínez Delgado.
A la Dra. Lauren Yolanda Gómez Zamorano

A la Facultad de Ingeniería Civil de la UANL.

Al Instituto de las Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja.

A todas las personas que brindaron su valioso apoyo durante la realización de este trabajo:

Ramón Sánchez, Jesús Romo, Álvaro Fernández, Javier Luna, Alessio Giardina, Kamila B wkoska, Irving Quiroz, Celine Imbert, Francisco Vázquez, Sonia Bol, Roció Jarabo, Mercedes Sánchez, Diana Peña, Aldo Campos, Hitham Mahmoud, Lucero Serrato, José García, Sara Szczepanska, Cesar Ochoa, Virtudes Flor, Fernando Salinas, Eduardo Valero, Janeth Rivera, y Rhona Dick.

Agradecimiento especial al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero brindado.

RESUMEN

Uno de los nanos materiales más investigados actualmente es la nano-sílice, la cual ha despertado el interés de muchos investigadores debido a que está aportando grandes beneficios a los materiales base cemento. La nano-sílice ha demostrado que mejora las propiedades de los materiales cementantes tanto en estado fresco como en endurecido. Puede modificar las propiedades reológicas o la trabajabilidad en estado fresco, así como la resistencia a la compresión y la porosidad de las estructuras después de la etapa de endurecimiento. Es por esto que estas nano-partículas representan la oportunidad de realizar importantes avances que permitan optimizar el uso de los recursos actuales y el aprovechamiento de los materiales cementantes.

En este trabajo, se está estudiando la posibilidad de utilizar la nano-sílice como un tratamiento superficial que ayude a disminuir el impacto del medio ambiente en estructuras en servicio que puedan presentar un cierto deterioro. Se analiza la utilización de nano-partículas en concreto en estado endurecido con el fin de mejorar su desempeño y sus aspectos de durabilidad.

Por medio del método de migración electroquímica, basado en el transporte de partículas con cierta carga bajo la acción de un campo eléctrico, se favorece la penetración de nano-partículas de sílice hacia el interior de un mortero de cemento Portland desde una cara expuesta a una solución coloidal. Las partículas se mueven por acción del campo eléctrico hacia el ánodo situado en la cara opuesta de la probeta de mortero, dando lugar a una interacción química con la microestructura de la matriz cementante. Se ha observado que las partículas de sílice en esta solución coloidal empiezan a aglomerarse después de cierto periodo de tiempo y solidifican sobre la superficie expuesta de la probeta de mortero. Este material sólido ocasiona que la cantidad de corriente que circula por el circuito disminuya y por consiguiente baje la efectividad del mismo, ya que

las partículas con carga eléctrica se mueven con mayor dificultad en medios sólidos que en líquidos.

Se encontró que la incorporación de nano-partículas de sílice a la matriz de mortero endurecido puede afectar el desempeño de una manera positiva frente a la penetración de cloruros, carbonatación y absorción de agua por capilaridad. De acuerdo a las respuestas eléctricas durante el tratamiento, se encontró que la resistencia eléctrica de las probetas aumenta, lo cual puede relacionarse con la modificación del sistema poroso debido al efecto filler de las nano-partículas; es decir, al refinar los poros, las cargas eléctricas encuentran menos espacio para moverse. Además las nano-partículas afectan químicamente a las fases de la pasta del cemento, ya que se encontró por microscopía electrónica de barrido que a una distancia entre 1.5 y 2 mm, aparecen aglomerados que enriquecen de silicio a las fases de la matriz del mortero y en otros casos, la migración cambia totalmente la apariencia del mortero y ocasiona valores de relaciones Ca/Si muy por debajo de los valores convencionales registrados en la literatura, con lo que es posible pensar que puede existir una actividad puzzolánica.

INDICE GENERAL

CAPITULO I

1.1 Introducción	1
1.2 Estimación de residuos de la industria de la construcción	3
1.3 Residuos en México	4
1.4 Vida útil de las estructuras	6
1.5 Planteamiento del problema	8
1.6 Hipótesis.....	11
1.7 Objetivo principal.....	11
1.8 Objetivos específicos	12

CAPITULO II

2.1 Materiales cementantes	13
2.2 Agua en los materiales cementantes	15
2.3 Propiedades físicas de los materiales cementantes	17
2.3.1 Resistencia mecánica	18
2.3.2 Permeabilidad	19
2.3.3 Porosidad	20
2.3.4 Mecanismos de transporte en los materiales cementantes	21
2.3.4.1 Gradiente de concentración y presión	23
2.3.4.2 Absorción capilar	23
2.3.4.3 Transporte de iones por campo eléctrico	23
2.4 Concreto reforzado	25
2.4.1 Durabilidad de las estructuras de concreto reforzado	25
2.4.2 Corrosión	26
2.4.3 Carbonatación.....	28
2.4.4 Ingreso de cloruros	30
2.4.5 Ingreso de sulfatos	31
2.5 Reparación de estructuras.....	32
2.5.1 Métodos tradicionales de reparación	33
2.5.2 Compatibilidad dimensional	34
2.5.3 Compatibilidad química	35
2.5.4 Compatibilidad electroquímica.....	35
2.5.5 Métodos electroquímicos de reparación no convencionales	36
2.5.5.1 Protección y prevención catódica	37
2.5.5.2 Extracción electroquímica de cloruros	38
2.5.5.3 Realcalinización electroquímica	38

CAPITULO III

3.1 Nano tecnología en la construcción	40
3.2 Nano materiales	41
3.3 Nano SiO ₂	42
3.4 Efecto de las adiciones de NS	43
3.5 Migración electroquímica	44
3.6 Efecto del campo eléctrico.....	48
3.7 Efecto de la migración en la durabilidad	49
3.8 Efecto en la microestructura de la NS	51

CAPITULO IV

4.1 Esquema de trabajo	52
4.2 Cemento y agregado	53
4.3 Preparación y montaje de celdas	55
4.4 Celda Tipo 1	55
4.4.1 Corte y saturación de las muestras	58
4.4.2 Montaje de celda Tipo 1	61
4.4.3 Mediciones eléctricas	63
4.4.4 Medidas de conductividad y pH	67
4.5 Celda Tipo 2.....	68
4.6 Celda Tipo 3.....	69
4.7 Microscopia Óptica.....	70
4.8 Microscopia Electrónica de Barrido	71
4.9 Succión capilar	71
4.10 Penetración de cloruros y carbonatación.....	73

CAPITULO V

5.1 Resultados.....	75
5.2 Celdas tipo 1.....	75
5.2.1 Mediciones eléctricas (celdas I y II)	75
5.2.2 Efecto del campo eléctrico sobre la celda (celdas I y II)	78
5.2.3 Mediciones de pH y conductividad (celdas I y II).....	80
5.2.4 Mediciones eléctricas (celdas III, IV, IV)	84
5.2.5 Efecto del campo eléctrico sobre la celda (celda II, IV, V)	87
5.2.6 Mediciones de pH y conductividad (celdas III, IV, V).....	87
5.2.7 Microscopia óptica	93
5.2.8 Caracterización de celdas tipo 1 por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	97
5.2.9 Muestra de referencia.....	97
5.2.10 Muestras después de migración	103

5.2.11 Distancia de penetración de NS	113
5.3 Celda tipo 2 sin campo eléctrico	115
5.3.1 Celda tipo 2 con campo eléctrico.....	117
5.3.1.1 Efecto del campo eléctrico en la celda.....	118
5.3.1.2 Pruebas de absorción capilar.....	119
5.4 Celda tipo 3.....	122
5.4.1 Conductividad NS vs Agua y pérdida de peso.....	123
5.4.2 Mediciones eléctricas de las celdas tipo 3.....	125
5.4.3 Microscopía Óptica.....	127
5.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido.....	128
5.4.5 Pruebas aceleradas de penetración de cloruros y CO ₂	129
5.4.6 Pruebas de absorción de agua.....	131
5.5 Migración en pasta de cemento.....	132
5.5.1 Medidas eléctricas.....	132
5.5.2 Microscopía óptica	133
5.5.3 Microscopía electrónica de barrido	134

CAPITULO VI

6.1 Conclusiones	137
6.2 Recomendaciones	139

INDICE DE FIGURAS

INDICE DE TABLAS

RESUMEN CURRICULAR

CAPITULO I

1.1 Introducción

Actualmente la industria de la construcción está obligada a atender todos los indicadores sociales, económicos y ambientales que conciernen al desarrollo sustentable, entre los cuales se encuentra las emisiones de gases de efecto invernadero, acumulación de residuos, nivel tecnológico de las ciudades, entre otros [1]. El desarrollo sostenible es el reto del siglo 21, el cual deberá llevarse a cabo con un balance entre las tecnologías disponibles, estrategias de innovación y políticas de gobierno [2].

Si se analizan los indicadores mencionados, el sector de la industria de la construcción es responsable de grandes consumos energéticos, generación de residuos sólidos, emisiones de gases de efecto invernadero y agotamiento de recursos no renovables. El impacto de la industria de la construcción en el medio ambiente es muy significativo debido a la mentalidad de que *producir y consumir es sinonimo de desarrollo*. Por ejemplo, en el 2001 se reportó que el 40% de los residuos sólidos era generado por esta industria y que además fue responsable del 38% de las emisiones globales de CO₂ en el 2011 [3-6].

A partir de la conciencia que se ha creado en torno a las huellas ambientales que deja la industria de la construcción, se han creado muchas iniciativas centradas en mejorar la sostenibilidad en diferentes etapas del proceso de construcción, como por ejemplo la conservación de recursos naturales necesarios para obtener las materias primas, la utilización de materiales alternativos para la producción de cementos y concretos, disminución de desechos sólidos, la creación de políticas, normas y técnicas novedosas de construcción y reparación de estructuras [7-8], entre otras.

Todo ello hace necesario reestructurar el modo de operación tomando en cuenta el consumo del material y energía involucrado en el proceso de construcción [9].

Con el propósito de entender mejor la problemática actual y detectar las áreas de oportunidad en base a una gestión ambiental integral, Poortinga et al y Tam et al, han propuesto clasificar los efectos de la industria de la construcción en: a) consumos energéticos, b) emisiones de gas y polvo, c) emisión de ruido, d) utilización de recursos hídricos, e) construcciones innecesarias, f) contaminación por materiales de construcción, g) uso de la tierra, h) uso de recursos naturales, i) generación de residuos [10-11].

En base a estas preocupaciones ambientales, es necesario realizar ciertas consideraciones en cuanto a la valoración del ciclo de vida de las estructuras para mejorar la sustentabilidad de este sector, tanto en países desarrollados, como en aquellos que se encuentran en vías de desarrollo, ya que el incremento de la población mundial, el cual se pronostica en alrededor de 2 mil millones de habitantes en el periodo del 2000 al 2030 [12-13], exigirá construcciones más grandes y caras, propias del mismo metabolismo de las ciudades, que demandaran consumos mayores de materiales, energía y agua.

La inversión en las nuevas tecnologías hará más competitivas a las empresas dedicadas a la industria de la construcción. Tales innovaciones ampliarán el rango de mercado de las compañías, que van desde la materia prima y procedimientos de construcción hasta el mantenimiento y garantía de la integridad y seguridad de las estructuras. Tan et al menciona que los estándares ambientales propiamente diseñados pueden acarrear innovaciones que reducirían el costo total de la industria de la construcción y/o mejorarían su valor, así como el decremento de la tasa de generación de desperdicios tanto monetarios como materiales, propios de las decisiones convencionales [14].

1.2 Estimación de residuos de la industria de la construcción

El impacto que tiene la generación de desperdicios de la industria de la construcción y demolición (ICD) es alarmante; la sociedad está cada vez más preocupada por las consecuencias del aumento en los números en las cantidades de material de desperdicio que están siendo almacenadas por un tiempo indefinido y de las cuales, no se prevé un futuro alentador.

De acuerdo a los números de la Comisión Europea 2012, el 30% de los materiales de residuos de Europa es consecuencia de la ICD (890 millones de toneladas anuales), de los cuales solo cerca del 50% es recuperado o reciclado, con algunos países como Portugal consiguiendo solo el 9% [15-17]. En Australia, el porcentaje proveniente de la ICD es alrededor de 31%. En Estados Unidos, solo en el año 2003, ya estaban siendo contabilizadas 170 millones de toneladas debido a construcciones, renovaciones y demoliciones [18]. China, el país con la mayor cantidad de generación de estos desperdicios en el mundo, se encuentra en alerta debido a que la mayoría de estos materiales solo están siendo almacenados en los suburbios de las ciudades. En la **Tabla 1** se puede observar los datos de algunas de las ciudades con mayor cantidad de generación de residuos.

Tabla 1 Datos de generación de residuos de algunas ciudades y países [19].

País	Año	Residuos
Estados Unidos	1996	136 millones de tons
Estados Unidos	2003	170 millones de tons
Florida (EU)	2000	3.75 millones de tons
Seul (Korea)	1999	8.63 millones de tons
Grecia	2000	3.9 millones de tons
Hong Kong	1998	32 millones de tons
Holanda	1996	10% del material utilizado se convierte en residuos
Noruega	2002	1.2 millones de tons
España	2009	Nuevas construcciones: 0.3 m ³ /m ²

1.3 Residuos en México

En México, se creó la norma NOM-161-SEMARNAT-2011 que hace estipulaciones para empresas que generen más de 80 m³ de residuos por la formulación y desarrollo de sus obras, con el fin de alcanzar las metas ambientales propuestas por el Plan de Nacional de Desarrollo 2013-2018. Estas normativas tienen por objeto minimizar los residuos y maximizar el aprovechamiento de los recursos.

La Cámara Mexicana de la Industria de la Construcción (CMIC) hace algunas consideraciones, en donde, en uno de los últimos informes (2011)

fueron pronosticados 6 millones de toneladas (17000 ton/día), resultando en dos escenarios posibles en México:

-Escenario tendencial: Crecimiento de la industria de la construcción de 3.5% promedio anual; con una generación estimada de residuos de 9.2 millones de tons para el año 2018.

-Escenario CMIC Crecimiento de la industria de la construcción de 5.0% promedio anual. 9.9 millones de tons para el 2018.

La naturaleza de los materiales que componen los residuos han sido clasificados en 4 grupos principales **Figura 1**.

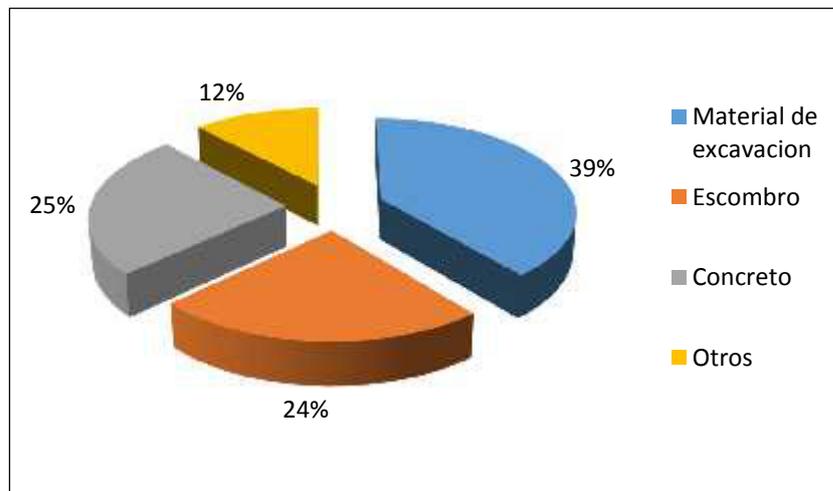


Figura 1 Clasificación de residuos [20].

Como consecuencia de la falta de procedimientos para disponer los residuos, destacan los siguientes problemas sociales y ambientales:

- Obstrucción de arroyos, cañadas y barrancas.
- Afectación al drenaje natural.
- Azolve de las partes bajas e inundación de zonas aledañas en temporada de lluvias.
- Focos de contaminación por mezcla de residuos, incluso peligrosos.
- Contaminación de suelos y subsuelos, e incluso acuíferos.

- Afectación de zonas de recargas de aguas subterráneas.
- Impacto visual del entorno.
- Proliferación de polvo (contaminación del aire) provoca enfermedades respiratorias.
- Proliferación de fauna nociva.

La tendencia del futuro será no solo gestionar la inevitable generación de residuos de la industria de la construcción, sino sobre todo minimizar su producción por medio la de creación de métodos y procedimientos innovadores que permitan garantizar tiempos de vida útiles más extensos aumentando los tiempos necesarios para renovar y reconstruir las estructuras, enfocados a la prevención en la generación de residuos.

1.4 Vida útil de las estructuras

Uno de los aspectos más importantes cuando se busca la sostenibilidad dentro de la industria de la construcción, es la extensión tanto de la vida útil de las estructuras ya existentes, como de las nuevas, en donde se tienen que enfrentar una serie de variables que pueden depender o no, de la mano del hombre.

Yodung et al [21-24] han estudiado la utilización de productos comerciales en el mercado de los tratamientos superficiales de protección de estructuras concreto (selladores de concreto, reparadores de grietas y repelentes de agua, entre otros), en donde materiales de diferentes naturalezas como epoxicos, pueden presentar propiedades hidrofóbicas y crear barreras protectoras que puedan aislar al concreto del exterior. Generalmente estos tratamientos se clasifican en a) hidrofugantes, b) sellantes y c) revestimientos y pinturas.

Aunque algunos de estos tratamientos pueden parecer económicos y teóricamente de sencilla aplicación, siempre hay algunas desventajas que se tienen que tomar en cuenta, como por ejemplo las propiedades mecánicas y

el mecanismo de reacción tratamiento-concreto. La **Figura 2** muestra el mecanismo de trabajo de algunos tratamientos superficiales.

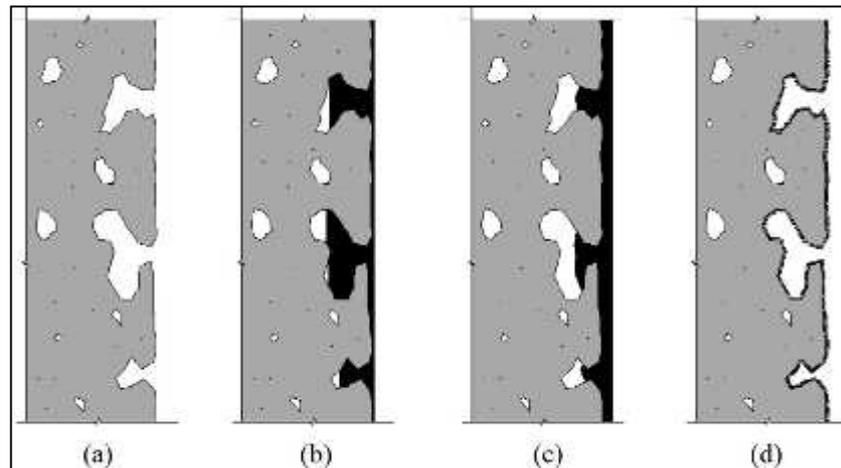


Figura 2 Ilustración esquemática del funcionamiento de diferentes tratamientos superficiales del mercado. a) sin tratamiento. b), c) y d) tratamientos con diferentes mecanismos [25].

Un mecanismo de función de estos tratamientos se enfoca en la disminución de la porosidad de la matriz cementante, debido a que esta está directamente relacionada con los mecanismos de deterioro de las estructuras por contaminantes provenientes del exterior. Otros tratamientos superficiales actúan como repelentes del agua, en los cuales, los materiales alteran la tensión o la energía superficial dentro de los poros y grietas para incrementar el ángulo de contacto de los líquidos con el sustrato y como consecuencia incrementar la resistencia a la absorción [26-30]. La porosidad y los mecanismos de transporte están controlados por varios aspectos, que van desde el diseño de las mezclas hasta el tipo de servicio al que se someta la obra. Es por esto que la principal función de los recubrimientos es funcionar como una barrera superficial, que si bien no afectara las características del volumen total de la matriz cementante, deberá ser suficiente para frenar o disminuir el transporte de agentes agresivos del exterior al interior de la estructura, pudiendo aumentar la vida de servicio útil de la estructura.

Es por esto que a la hora de elegir acciones para prevenir y/o corregir la reducción de la vida útil de las estructuras reforzadas, las alternativas existentes no ofrecen opciones sustentables, es decir, los recubrimientos superficiales generan una incertidumbre en cuanto a su duración y eficacia, aunado a un desperdicio de recursos, tiempo y mano de obra en el caso de falla.

1.5 Planteamiento del problema

Generalmente, cuando se determina que una estructura de concreto reforzado se encuentra deteriorada ya sea por factores de diseño, biológicos, mecánicos, químicos o físicos, lo más fácil y rápido de hacer es remover y sustituir la matriz cementante que se encuentra dañada, y colocar un material nuevo. Estas acciones han sido la manera en que se ha procedido tradicionalmente para atender la estructura tomando en cuenta costo-beneficio a corto y mediano plazo. Sin embargo, estas prácticas habituales no contemplan los efectos a largo plazo e incurren en grandes consumos extras de energía, generación de emisiones a la atmosfera, ruido, utilización de más recursos y principalmente, la acumulación de residuos sólidos.

Los productos comerciales utilizados actualmente, como recubrimientos, pinturas, y otro tipo de capas, que funciona como prevención de ataques por ingreso de agentes agresivos, generalmente carecen de un mecanismo conocido de actuación y se limitan a una región muy superficial de la estructura. Hoy en día la aplicación de estos tratamientos actualmente está siendo reconsiderada debido a que algunos aspectos de este tipo de tratamientos pueden ser no muy efectivos a largo plazo, debido a la naturaleza superficial del mecanismo e incluso a la falta de análisis de su funcionamiento y la interacción con la matriz cementante. Muchos de estos materiales se limitan a aplicar una capa que permanecerá inerte o con interfaces cementante-barrera débiles, por lo que en poco tiempo y debido a factores ambientales, la protección se perderá.

En los últimos años se ha propuesto como alternativa para la prevención y reparación de estructuras de concreto reforzado el empleo de técnicas electroquímicas. La configuración de un circuito eléctrico y una posterior corriente eléctrica que se genera en una estructura de concreto reforzado se ha utilizado para la extracción electroquímica de cloruros y para la realcalinización de la matriz cementante. El empleo de este tipo de técnicas electroquímicas, tiene como principal ventaja eliminar los problemas de acumulación de residuos que se mencionaron anteriormente, básicamente porque para su funcionamiento no se requiere sustituir ningún material de la estructura, sino que los agentes contaminantes son extraídos hacia el exterior debido a su carga eléctrica. Sin embargo, existe el problema de toda técnica novedosa, en la que las variables y aspectos más importantes aun necesitan ser estudiados para su completo entendimiento.

Una vez que se tenga la posibilidad de introducir nano partículas dentro de la matriz cementante, existe el problema de encontrar las partículas adecuadas que puedan depositarse en el sistema poroso y actuar debidamente para formar una región más densa que permita resistir mejor el ingreso de agentes agresivos. Las nano-partículas de SiO_2 (NS) parecen un candidato prometedor debido a que por un lado, cuentan con dimensiones a nivel nanométricas necesarias para alcanzar todos los niveles de dimensiones del sistema poroso y depositarse como filler; y por otro lado, el SiO_2 puede fomentar una reacción puzzolánica con los subproductos de la hidratación normal del cemento.

Existe una serie de parámetros como el voltaje óptimo, el tamaño de partícula y la concentración, entre otros, que se deben analizar para optimizar la eficiencia de la NS como tratamiento superficial, ya que actualmente no es un método estandarizado sino más bien experimental. Por este motivo se ha propuesto una metodología que se presenta a continuación con el objeto de proponer soluciones a los problemas que existen y que no han permitido el uso de los campos eléctricos en el tratamiento de nano-partículas en estructuras.

1.6 Hipótesis

Los campos eléctricos favorecerán el transporte de nano-partículas coloidales de sílice amorfa hacia el interior de una matriz de mortero endurecido; las nano-partículas interactuarán con la matriz cementante mejorando su microestructura. La matriz se volverá más densa y las propiedades físicas y químicas serán modificadas, disminuyendo el efecto de agentes agresivos y sin provocar lixiviación de especies alcalinas.

1.7 Objetivo principal

Desarrollar una metodología científica para llevar a cabo la aplicación de nano-partículas coloidales de SiO_2 que funcione como tratamiento superficial por medio de la migración promovida por un campo eléctrico, desde el exterior hacia el interior de una matriz cementante. Estudiar sus mecanismos y factores principales que afectan el desempeño, así como la comparación de su eficacia respecto a la resistencia a la penetración de agentes agresivos, con otros métodos de utilización de SiO_2 como absorción capilar y adición en estado fresco.

1.8 Objetivos específicos

- Diseñar celdas de migración en mortero con diferentes tipos de agregado para determinar si existe un movimiento de nano-partículas coloidales SiO₂ cargadas negativamente, desde la superficie de aplicación hacia interior de las probetas.
- Diseñar celdas de aplicación de NS por medio de succión capilar en la superficie de las probetas por medio de ciclos de humectación y secado.
- Evaluar el efecto de la adición de NS en estado fresco por medio de su incorporación al agua de mezclado durante la fabricación de mortero y comparar sus propiedades contra morteros de referencia.
- Determinar el efecto en la microestructura de la aplicación de NS en los morteros por medio de técnicas de caracterización como Microscopia Óptica, Microscopia Electrónica de Barrido (electrones secundarios y retrodispersados), Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferenciales.
- Determinar la eficiencia de los tratamientos con NS en la durabilidad por medio de pruebas de durabilidad como migración acelerada de cloruros, determinación de cloruros por colorimetría, avance de carbonatación y resistencia a la absorción de agua por capilaridad.

CAPITULO II

2.1 Materiales cementantes

Hoy en día los materiales cementantes son unos de los materiales básicos de la construcción. El concreto es la agrupación o concreción (de ahí su nombre *concreto*) de partículas de piedra por medio de un aglomerante, constituyendo una especie de piedra artificial de elevada resistencia a la compresión, aunque baja a la tracción. En su preparación hay una fase plástica, que va desde el amasado hasta el fraguado, teniendo por ello, la propiedad de ser moldeable, es decir, de poderse colar en un molde de la forma deseada [31-38].

El concreto es una mezcla que está formada fundamentalmente por tres componentes: agregado, cemento y agua. La hidratación del cemento da lugar a la formación de la pasta y los agregados son normalmente arena y grava (**Figura 3**) [39-42]. La reacción entre todos los componentes y en algunos casos algunos materiales alternativos, hace que el material endurezca y obtenga las propiedades deseadas. Algunas veces, se decide adicionar aditivos antes o durante el mezclado, los cuales pueden ser: a) incorporadores de aire, b) reductores de aire, c) plastificantes, d) aceleradores, e) retardadores, f) controladores de la hidratación, g) inhibidores de corrosión, h) reductores de retracción, i) inhibidores de reacción álcali-agregado, j) colorantes, k) otros (trabajabilidad, adherencia, espumante, etc.)

Generalmente los agregados se dividen en finos y gruesos. Los agregados finos suelen ser arena natural o artificial (manufacturada) con partículas de hasta 9.5 mm; los agregados gruesos pueden llegar a presentar tamaños de hasta 150 mm. El máximo tamaño de agregado grueso comúnmente usado está entre 19 y 25 mm (Portland Cement

Association, 2004). Generalmente el uso de arenas normalizadas para fabricación de mortero y concreto vienen con una curva granulométrica bien definida. Como los agregados constituyen alrededor del 70% de la mezcla, su selección es muy importante y se debe considerar su resistencia mecánica y que no contengan materiales que puedan causar deterioro al concreto o mortero. En el concreto adecuadamente fabricado, todas las partículas del agregado quedan completamente cubiertas de pasta, así como todos los espacios entre las partículas.

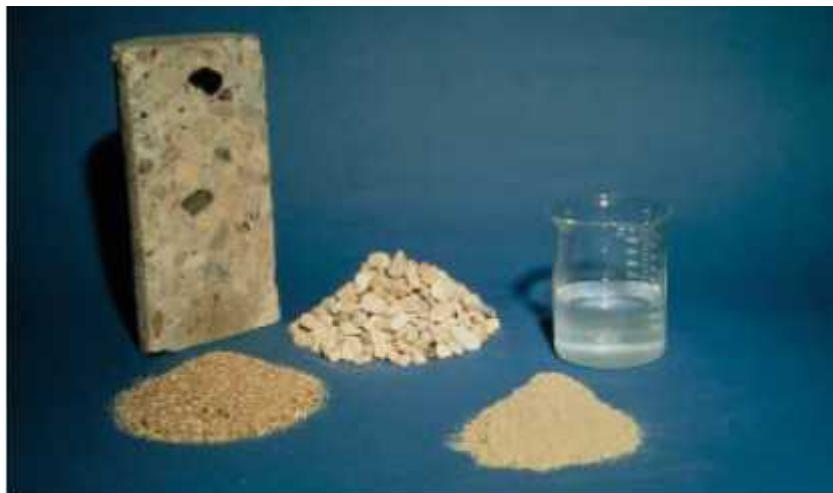


Figura 3 Componentes del concreto: agregado fino/grueso, agua y cemento.

El contenido de agua representa un factor importante que afecta a dos principales propiedades del concreto, las cuales son: a) resistencia a la compresión y b) permeabilidad. La **Figura 4** muestra un ensayo donde se incrementó la relación agua/cemento y se puede observar que si aumenta el contenido de agua en la mezcla, aumentara el volumen. Se observó que la reducción de la relación agua/cemento producirá un aumento de la resistencia debido a la reducción de la porosidad y en algunos casos se reporta una ultra densidad por medio de métodos de compactación a presión y con relaciones agua/cemento muy bajas alrededor 0.115 y 0.075 [43-46]. Es importante entender que la relación agua/cemento afecta directamente a

los métodos de transporte en el concreto, los cuales se explican más adelante, ya que el volumen de agua en la mezcla define las características de la fase porosa de la matriz cementante.

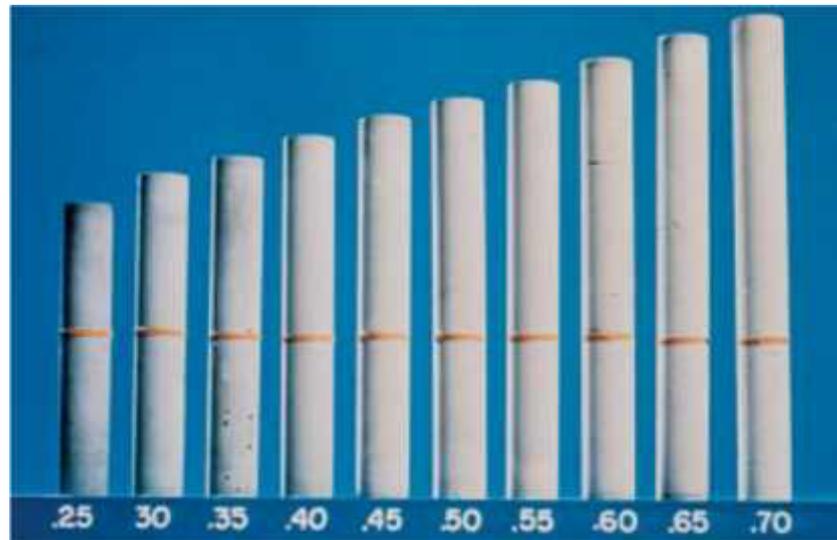


Figura 4 Relación entre contenido de agua y volumen de probetas.

Después de terminar el proporcionamiento, dosificación, colocación, acabamiento y curado, el concreto endurecerá, con lo que se transformara en un material durable y resistente a la abrasión, el cual requerirá poco mantenimiento, si se conserva en las condiciones a las cual fue diseñado [47].

2.2 Agua en los materiales cementantes

Como se ha comentado el agua es un componente clave para la fabricación de pastas, morteros y concretos. Se involucra en todas las reacciones y controla casi todos los aspectos de las propiedades físicas y químicas. La forma en que el agua está dentro de la matriz cementante varía con el grado de hidratación que se tenga en determinado momento, es decir, el espacio que inicialmente está ocupado por el agua, se sustituye parcial o

completamente con productos de hidratación conforme se llevan a cabo las reacciones.

Según la Portland Cement Association (PCA 2004), para una hidratación completa del cemento portland ordinario y dependiendo de las condiciones a las cual la estructura vaya a quedar expuesta, se requiere aproximadamente 40% de agua, esto significa que con una relación agua/cemento mayor que 0.40, el exceso de agua que no se utiliza para la hidratación permanecerá en los poros capilares. Si la relación es menor a 0.40, parte del cemento quedará en forma anhidra. El agua entonces se encuentra en diferentes formas dentro de la matriz cementante, como puede ser en estado libre, que es aquella que no reaccionó con partículas de cemento y agua retenida, la cual se divide en agua químicamente retenida que reaccionó con las partículas de cemento y agua físicamente retenida que es la que se encuentra sobre la superficie de las partículas debido a diferentes mecanismos de atracción (ver **Figura 5 [63]**).

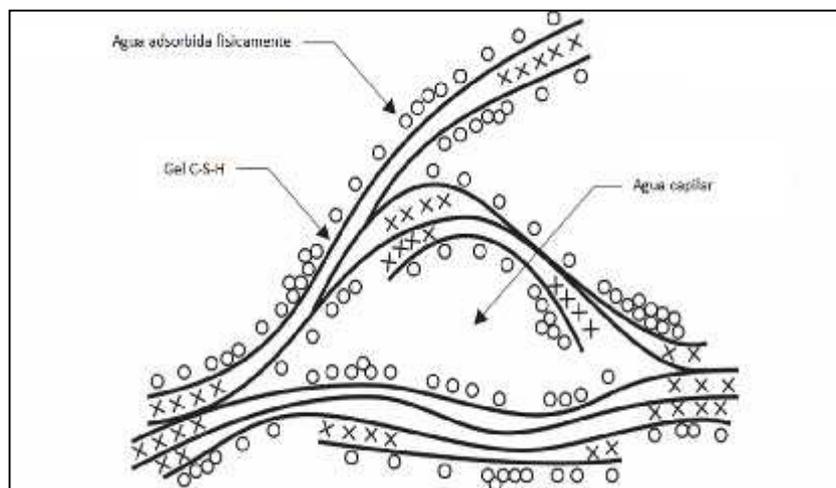


Figura 5 Formas del agua dentro de la matriz cementante.

Otro aspecto importante del agua dentro de la matriz cementante, es su contenido de iones disueltos provenientes de cemento (OH^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{+2}) o aquellos que pudieran haber entrado desde el exterior (Cl^-), que en general se encontrarán en equilibrio con las fases sólidas. Esto es

principalmente importante en cuanto a lo que se refiere a la durabilidad del concreto reforzado y su capacidad para proteger al metal embebido.

Los iones que se producen en la hidratación del cemento se disuelven en los poros y produce una solución acuosa muy concentrada. Esta solución acuosa depende de la composición del cemento y de las condiciones ambientales a la que está expuesto, como por ejemplo, condiciones de carbonatación. Esta solución acuosa está compuesta principalmente por NaOH y KOH, que aunado a las otras características del cemento, generalmente producen un pH entre de 13 y 14.

2.3 Propiedades físicas de los materiales cementantes

Las propiedades del concreto pueden variar en un grado considerable mediante el control de sus componentes, ya sea el cemento, el agregado, el agua y los aditivos; así como la manera en que estos se adicionan y la medida en que se hace. Además, estas propiedades pueden variar también debido a la mano de obra y el ambiente en que se está llevando a cabo. Todas estas características influyen en el desempeño final de las estructuras que dependen del uso que vayan a tener, los cuales pueden ser desde estructuras que sirvan de protección contra la radiación hasta simple utilización de adoquines para los caminos y cuyas características afecten todo esquema que rodea la industria de la construcción, como se muestra en el **Figura 6** [48-49]. A continuación se resumen algunas de las más importantes.

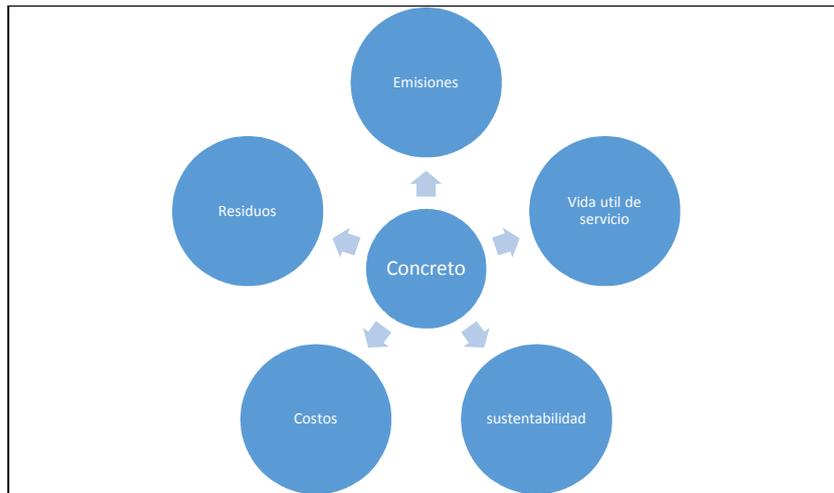


Figura 6 Efecto del concreto en la industria de la construcción.

2.3.1 Resistencia mecánica

Una de las propiedades más importantes y que sirve como referencia es la resistencia a la compresión y se puede definir como la medida máxima de la resistencia a una carga axial a un espécimen de concreto. Es bien conocido que esta medición es un buen indicador del concreto y forma la base de las especificaciones y el control de calidad del producto. Generalmente los vendedores de cemento indican a los usuarios la resistencia obtenida a los 28 días de curado, aunque esta puede variar mucho dependiendo de factores antes mencionados como granulometría de los agregados, tipo de curado, temperatura y relación agua/cemento entre otros; además, mucho se ha tratado de relacionar con el grado de hidratación que adquiera con el tiempo [50-51]. La resistencia mecánica está asociada también a factores de durabilidad, ya que se relaciona con aspectos como el contenido de hidróxido de calcio, la distribución del tamaño de poro, las interfaces entre los diferentes componentes de la matriz, entre otros, los cuales afectan directamente a la durabilidad. El análisis de la resistencia mecánica se lleva a cabo para dar una idea del comportamiento que tendrá ese material en contacto con el medio ambiente, no solo con el esfuerzo mecánico al que estará expuesto [50-51].

2.3.2 Permeabilidad

La permeabilidad es otro de los parámetros importantes a la hora de calificar un concreto y que afecta mucho a su durabilidad. Está definida como la habilidad que tiene un material poroso para transferir un fluido a través de él, bajo un gradiente de presión. El flujo se lleva a cabo por medio de la red de poros inicial del material, la cual no está necesariamente interconectada, así como por aquellas morfologías originadas por efectos como cargas mecánicas, el medio ambiente y el paso del tiempo [52]. La permeabilidad se vuelve un factor muy importante referente a la durabilidad porque controla la penetración de agentes agresivos en la matriz cementante o la resistencia al deterioro por ciclos de congelamiento y deshielo [53-54].

La permeabilidad total del concreto al agua es función de: a) la permeabilidad de la pasta, b) la permeabilidad y granulometría de los agregados, c) la calidad de la pasta y de la zona de transición del agregado y d) la relación pasta/agregado [55]. Estará afectada también por la relación agua/cemento y el grado de hidratación en el que se encuentre el concreto [56]. Picandet et al ha reportado además que la permeabilidad puede verse incrementada con el simple transcurso del tiempo de servicio de la estructura y se ha demostrado en pruebas donde especímenes fueron sometidos a cargas axiales que cuando presentaron fracturas se incrementó la conectividad del sistema de poros permitiendo así la penetración de más sustancias del exterior [57-59].

En la actualidad se ha investigado mucho en lo que se refiere a la reducción de la permeabilidad, Sun et al. reportan trabajos con cierto grado de éxito donde se han utilizado cementos con porcentajes de sustitución de materiales alternativos puzolánicos, obteniendo una matriz cementante más densa que la matriz de cemento puro, con lo cual se podría disminuir la tasa de ingreso de agentes agresivos. Otros autores han tratado de utilizar fibras que ayuden a disminuir el efecto negativo de las fracturas de secado y su aporte a la permeabilidad [60-62].

2.3.3 Porosidad

La pasta de cemento formada por los productos de hidratación siempre tendrá poros interconectados de diferentes tamaños. Estos poros se pueden dividir en macroporos, poros capilares y poros de gel. El espacio entre las capas de gel o poros de gel, tiene dimensiones que van de 1 nm a varios nm, por lo que no afectan a la durabilidad del concreto y a la protección del acero de refuerzo, ya que estos son muy pequeños para que pueda llevarse a cabo un transporte significativo de agentes agresivos. Los poros capilares son aquellos espacios que no fueron ocupados por los productos de hidratación cuando el cemento ya ha endurecido cuyas dimensiones están entre 10 y 15 nm si la pasta está bien hidratada y con bajas relaciones agua/cemento, pero pueden alcanzar hasta las 3-5 μm si esas condiciones no se cumplen. Otros poros con dimensiones de unos cuantos milímetros se pueden producir debido al aire atrapado durante el mezclado y que no es removido en la compactación, aunque en algunos casos, burbujas de aire de tamaños entre 0.05 y 0.2 mm son introducidas como una medida de prevención contra daños por ciclos de hielo-deshielo. En la **Figura 7** se puede observar los diferentes tipos de poros y sus dimensiones.

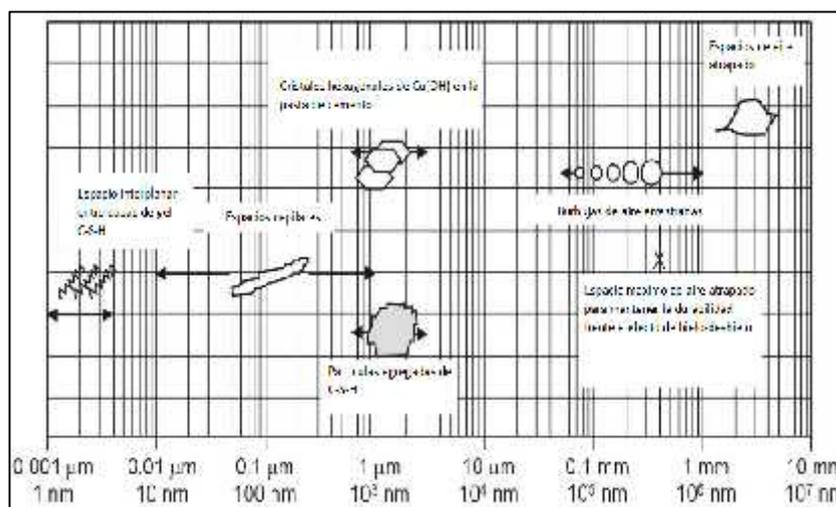


Figura 7 Rango de dimensiones de sólidos y poros en la pasta de cemento [63].

Una relación agua/cemento alta ocasionará una porosidad con dimensiones más grandes debido a que en una mezcla con un contenido de agua mayor, las partículas de cemento se encontrarán más separadas y sus productos de hidratación tendrán más dificultad para encontrarse. Esto afectará de manera importante a la durabilidad del concreto y su rol como protector del acero, aunque es cierto también que no solo el volumen de poros puede explicar el proceso de transporte, sino que se tendrá que tomar en cuenta la conectividad o el grado de continuidad de la red porosa [64]. Además la porosidad afectará otras propiedades del concreto como conductividad térmica (los niveles de temperatura de trabajo del material), calor específico (capacidad calorífica por unidad de masa) y la difusividad térmica (la rapidez con que se propaga el calor a través del material), características que influyen cuando se habla de cementos para condiciones especiales o se analizan situaciones con eventos extraordinarios como estar en contacto con fuego [65-68].

Se ha investigado el uso de materiales alternativos que reduzcan la porosidad como una medida de protección a la estructura y una mejora a las propiedades [69-70]. Estos nuevos materiales pueden ser utilizados en distintas etapas de la fabricación de una estructuras, como puede ser: a) antes de la construcción de la obra, ya sea en la fabricación del Clinker o en sustituciones de porcentajes de cemento [69-70], b) durante la fabricación de la estructura, como aditivos y c) después de que la obra ya está finalizada, en forma de tratamientos superficiales o recubrimientos.

2.3.4 Mecanismos de transporte en los materiales cementantes

Las propiedades de transporte son la clave para predecir la durabilidad del concreto, ya que los mecanismos de deterioro como la corrosión, la lixiviación (extracción de sustancias de un sólido mediante un disolvente líquido) o carbonatación están relacionados con la facilidad con la cual un fluido o ión pueden moverse a través de la microestructura de la matriz cementante. El paso de especies potencialmente agresivas está influenciado principalmente por la penetrabilidad del concreto. Para una

estructura de concreto reforzado, limitar el movimiento de fluidos es una de las exigencias que tiene que cumplir.

El movimiento de fluidos e iones en el concreto se puede deber a 4 acciones o mecanismos básicos, los cuales son: a) succión debido a los poros capilares en el concreto, b) penetración debido a un gradiente de presión, c) difusión debido a un gradiente de concentración y d) migración por medio de un campo eléctrico. La cinética de transporte de las partículas dependerá del mecanismo así como de las propiedades del concreto (porosidad), del grado de hidratación y del medio ambiente al que se encuentra expuesto. En la **Figura 8** se muestra un mapa conceptual de los elementos que afectan la cinética de transporte y como pueden afectar a la durabilidad del concreto.

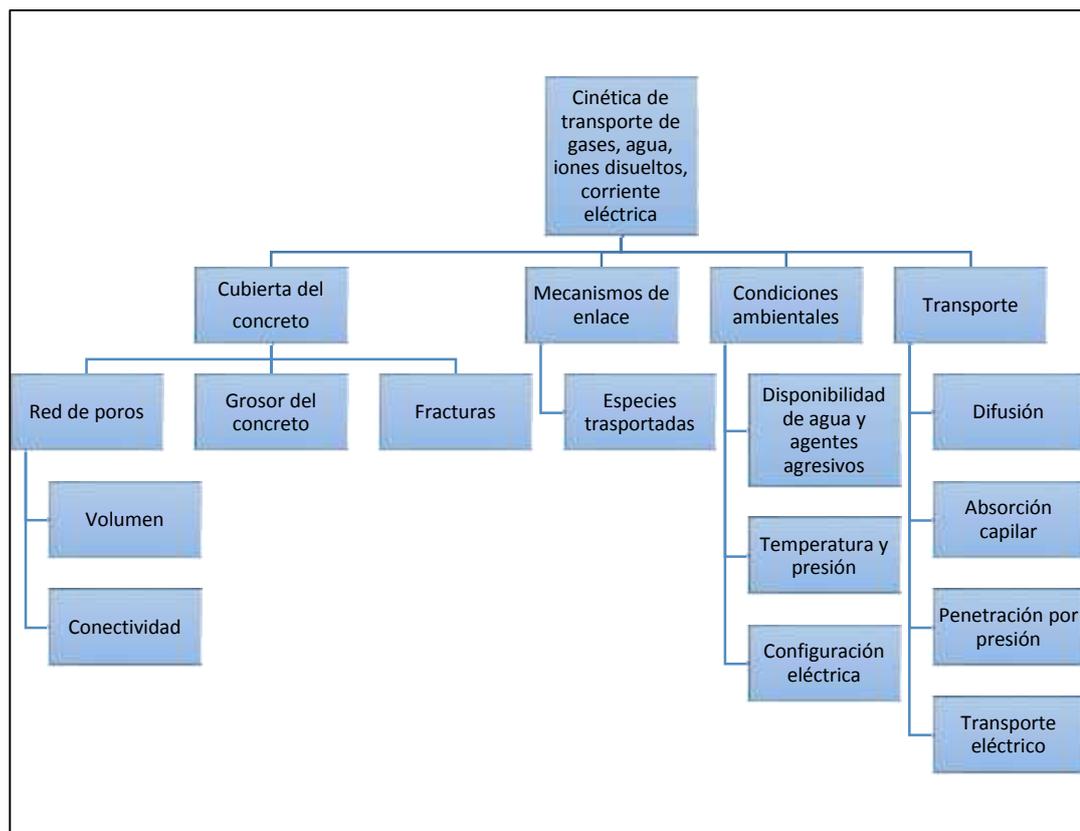


Figura 8 Factores que afecta la cinética de transporte [63].

2.3.4.1 Gradiente de concentración y presión

Generalmente las especies agresivas (CO_2 , Cl^- , SO_4) penetran en el concreto por medio de difusión, es decir, pasan de una región con una alta concentración (exterior del concreto) a una región con una concentración más baja (interior del concreto) y se difunden más rápidamente en poros abiertos que en aquellos saturados de agua, aunque en otros casos como con cloruros y sulfatos se requiere que se disuelvan en agua. En el caso de la permeabilidad, esta se produce por medio de un gradiente de presión, donde también influyen la viscosidad, el área transversal y el grosor, así como otras variables.

2.3.4.2 Absorción capilar

La succión capilar se presenta cuando el agua entra en contacto con la superficie del material poroso seco y la disolución junto con los agentes agresivos se absorbe rápidamente debido a la baja presión de los poros. Depende mucho de la presión superficial, la viscosidad y la densidad del líquido. Teóricamente esta acción capilar es más fuerte mientras más decrece la longitud de los poros, pero por otro lado, un diámetro de poro menor significa una fuerza de fricción mayor. De cualquier manera, un concreto más poroso absorberá más agua y más rápido que otro más denso.

2.3.4.3 Transporte de iones por campo eléctrico

Un ion es un átomo o grupo de átomos que tiene una carga neta positiva o negativa. El número de protones, cargados positivamente, del núcleo del átomo permanecerá igual durante los cambios químicos comunes (reacciones químicas), pero se podrán perder o ganar electrones, cargados negativamente. La pérdida de uno o más electrones a partir de un átomo neutro formara un catión, es decir, un ion con carga neta positiva. Por otra parte, un anión es un ion con una carga neta negativa debido a un incremento en el número de electrones.

El transporte de iones (migración electroquímica) en una solución puede llevarse a cabo mediante la fuerza de un campo eléctrico, en donde la velocidad de las partículas dependerá de la fuerza de dicho campo así como de la carga y tamaño de la partícula.

En el caso del concreto, los principios de transporte de iones por un campo eléctrico son básicamente los mismos. El transporte por migración se lleva a cabo debido al movimiento de los iones en la solución del sistema de poros. Los iones positivos como el Na^+ , K^+ y Ca^{++} , migrarán en dirección de la corriente eléctrica. Los iones negativos, como OH^- , SO_4^- y Cl^- , se moverán en dirección opuesta a la corriente.

A diferencia de un sistema de solución tradicional, en el concreto los iones no pueden migrar por la ruta más corta, sino que tienen que encontrar un camino libre a través de la tortuosidad de un sistema de poros interconectados, así que la distancia real recorrida será diferente a una suposición geométrica desde la superficie del concreto hasta el acero de refuerzo. Además, esto podrá realizarse solamente en poros llenos de agua. Es por esto que la velocidad de migración está gobernada por el volumen, la geometría y la distribución de los poros, es así que la migración de partículas en el concreto es menor en un orden de magnitud de 1-3 veces que en una solución tradicional [63].

En realidad, el fenómeno de transporte en el concreto son una combinación de uno o varios mecanismos antes mencionados de modo que deberán estudiarse en conjunto para ver cómo se afectan realmente las propiedades del concreto.

2.4 Concreto reforzado

Los materiales más usados en la industria de la construcción es el cemento y el acero; esto es debido a que las propiedades individuales que cada uno de ellos aportan, en conjunto con los respectivos componentes generales como agregados, aguas de mezclado y aditivos, crean un producto único con características propias que se conoce como concreto

reforzado. El acero es en general una aleación de hierro, carbono y pequeñas cantidades de otros elementos tales como silicio, fósforo, azufre y oxígeno, que le aportan características como comportamientos de tensión-deformación, resistencia a la tracción, resistencia a la deformación y elasticidad.

El acero corrugado es el tipo de refuerzo que más se emplea en las estructuras. Con filas de corrugas transversales uniformemente distribuidas a lo largo de toda la longitud para mejorar la adherencia al concreto.

2.4.1 Durabilidad de las estructuras de concreto reforzado

La durabilidad de las estructuras es un conjunto de propiedades que indican si éstas podrán resistir los ambientes a lo que están expuestas y cumplir con el periodo de vida útil para el que se han diseñado. La durabilidad puede verse afectada por cinco tipos de factores:

- Factores físicos: causados por variaciones térmicas naturales como ciclos hielo-deshielo, o variaciones artificiales como exposición al fuego.
- Factores mecánicos: como abrasión, erosión, impacto o explosión
- Factores químicos: ataque por ácido, sulfatos, reacciones con los agregados y carbonatación, entre otros.
- Factores biológicos: producidos por organismos vivos.
- Factores estructurales: sobre cargas, errores de diseño.

Los procesos de deterioro del concreto y la corrosión del refuerzo de acero están muy relacionados de manera que el deterioro de alguno de ellos provocará el deterioro del otro, es decir, si la cubierta de concreto que está sobre el acero se pierde, el acero quedará expuesto y será susceptible de sufrir daños ocasionados por el medio ambiente. De la misma manera, si el acero de refuerzo se deteriora primero por acción de la corrosión, los productos expansivos formados fracturarán el recubrimiento de concreto [71]. Algunos indicadores de durabilidad pueden ser, como ya se han mencionado anteriormente, la porosidad, las propiedades de transporte, la

permeabilidad o los coeficientes de difusión y estos pueden ser determinados tanto por métodos experimentales como por métodos analíticos (como el uso de fórmulas en la composición del cemento).

2.4.2 Corrosión

Uno de los principales problemas de las estructuras de concreto reforzado es la corrosión, la cual está definida como el deterioro de un material por medio de reacciones electroquímicas cuando intervienen tres elementos: el material, el ambiente y el agua y que dan lugar a las pérdidas de las propiedades iniciales con las cuales fue diseñado (principalmente por la pérdida de su masa), lo cual representa uno de los problemas más importantes de estas estructuras [72-74].

La corrosión de las estructuras de concreto reforzado está generalmente causada por la incursión de cloruros provenientes de ambientes marinos o de sales de deshielo y por la reducción del pH debido a la carbonatación. Una fractura ocasionada por un mal dimensionamiento de cargas u otras causas, puede facilitar la entrada de estos agentes agresivos y así acelerar el deterioro de la estructura. Los productos de corrosión, óxidos o *herrumbre* provenientes del refuerzo, tienen un volumen mucho más elevado que los componentes normales de la matriz cementante, por lo que ocasionaran fracturas por expansión y posteriormente el fallo de la estructura, además de afectar a la estética durante el proceso de deterioro [75].

Generalmente, el sistema de poros de la matriz cementante albergara una solución altamente alcalina con un pH entre 13 y 13.8, compuesta principalmente por hidróxidos de sodio y potasio y saturada en hidróxido de calcio [76-78]. En un ambiente como este se favorece la formación de óxidos de hierro estables; de esta manera, un refuerzo ordinario de acero embebido en la matriz cementante alcalina se protege de manera espontánea por la formación de una capa pasiva de óxidos sobre su superficie. Esta capa pasiva es de solo unos nanómetros de espesor y está compuesta de óxidos de hierro con un contenido variable de Fe^{+3} y Fe^{+4} . Esta capa protectora es

inmune a los factores mecánicos que pueden afectar a la estructura, pero puede ser afectada químicamente [63].

La **Figura 9** muestra una gráfica que indica el comportamiento de la vida útil de servicio de la estructura en relación a la penetración de agresivo a través del recubrimiento de hormigón y el inicio de la corrosión del armado. La duración de ambos periodos de tiempo dependerá de las propiedades del concreto como son la porosidad y la permeabilidad así como de las condiciones ambientales. Además de la intrusión de agentes agresivos, será necesario que existan ciertos niveles de humedad y de oxígeno en la superficie del refuerzo para que la corrosión se propague a una velocidad significativa.

La reacción electroquímica que implica el proceso de corrosión está compuesta por cuatro procesos parciales, los cuales son:

- La oxidación del hierro (proceso anódico), que libera electrones en la fase metálica y genera iones de hierro ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) cuya hidrólisis produce protones. ($\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$)
- La reducción del oxígeno (proceso catódico) que consume electrones y produce alcalinidad ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$)
- El transporte de electrones por medio del metal de una región anódica (donde se producen) a una región catódica (donde se consumen)
- Finalmente para cerrar el circuito eléctrico, el flujo de corriente dentro de la matriz cementante se lleva a cabo por medio de la solución iónica dentro del sistema poroso.

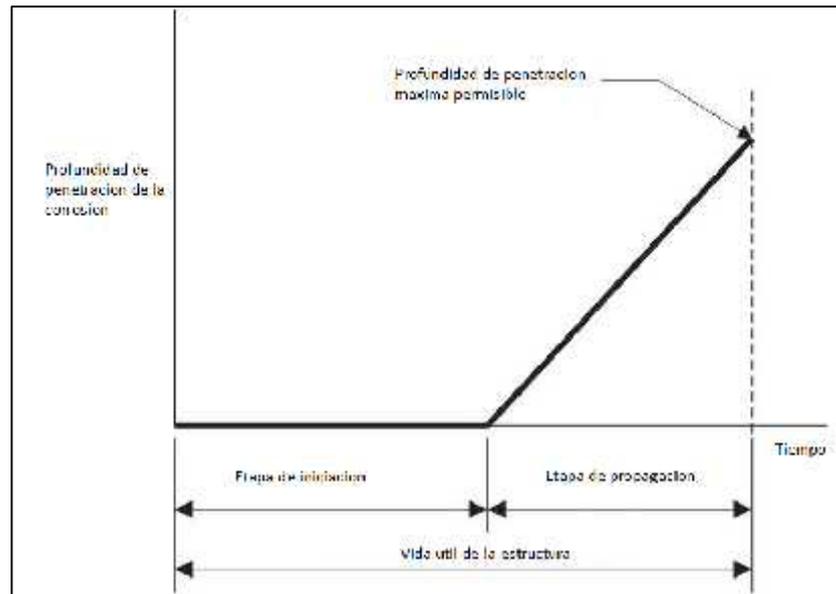
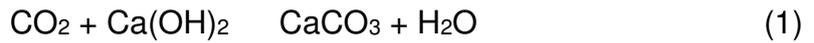


Figura 9 Etapas de iniciación y propagación de la corrosión [63].

La corrosión del acero de refuerzo provoca la reducción del área transversal y por lo tanto la pérdida de sus propiedades mecánicas como resistencia a la tensión, con lo que se llegara a la fatiga del material. Por otro lado, también se tiene la fractura del concreto debido a los productos de corrosión, ocasionando pérdida de cohesión, desintegración y aumento en la tasa de corrosión del acero debido a la creación de puntos de acceso de agentes externos. Dichas consecuencias afectarán el tiempo de servicio y a la seguridad de las estructuras. En los apartados siguientes se describen los fenómenos principales que conducen a la corrosión.

2.4.3 Carbonatación

La carbonatación es la neutralización de la alcalinidad del concreto debido a la reacción de la matriz cementante con soluciones acuosas ácidas provenientes de la combinación de humedad y dióxido de carbono, este último encontrado en todos los ambientes que el hombre habita y pueda levantar una obra de construcción. La fase del cemento que más fácilmente es atacada por los agentes agresivos es el hidróxido de calcio; la reacción que se llevara a cabo será la siguiente:



Aunque puede llegar a causar una contracción del concreto, la carbonatación no daña por sí misma a la estructura. De hecho, si se habla de concreto fabricado con cemento portland, esta puede incluso reducir la porosidad e incrementar su resistencia. Sin embargo, tendrá un efecto muy dañino cuando se trate de concreto reforzado, ya que induce la corrosión del acero embebido. Aun si no hubiera cloruros en el medio, la bajada del pH hasta valores cercanos a 9 provoca la inestabilidad de la capa pasiva que protege al acero, dando lugar al inicio de una corrosión generalizada sobre toda la superficie de la armadura.

La tasa de carbonatación dependerá tanto de factores ambientales como la humedad y la temperatura, como de factores relacionados con la calidad del concreto como su alcalinidad y permeabilidad. En el caso de la porosidad, la difusión de CO_2 se reduce si los poros se encuentran llenos de agua (la difusión será 4 veces más lenta en agua que en aire), a tal grado que en un concreto saturado con agua la difusión se reducirá casi a cero; aunque por otro lado, las reacciones de carbonatación requieren cierta cantidad de agua, por lo que una correlación entre la tasa de carbonatación y la humedad sería como se muestra en la **Figura 10**.

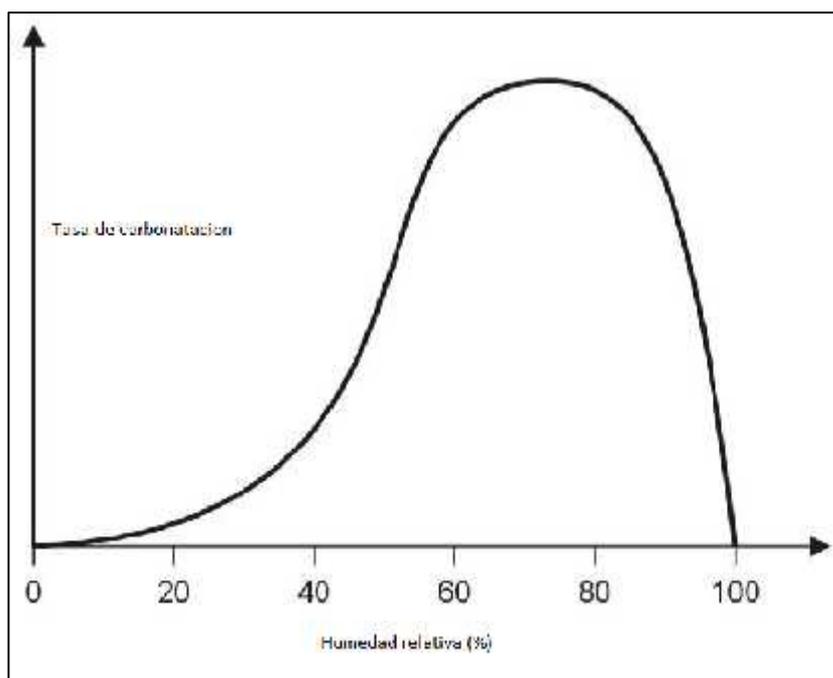


Figura. 10 Relación entre humedad relativa y tasa de carbonatación [63].

2.4.4 Ingreso de cloruros

El ingreso de cloruros es una de las causas más frecuentes de la corrosión de las armaduras en el concreto. Se puede producir por la presencia de cloruros provenientes de las materias primas, del agua de mezclado, exposición a ambientes marinos, aditivos, entre otros. La corrosión por esta causa se iniciará cuando el nivel de contenido de cloruros a nivel de la armadura sobrepase un umbral mínimo, generalmente conocido como concentración crítica de cloruros, que dependerá de parámetros como el potencial electroquímico del refuerzo y la cantidad de oxígeno en la matriz entre otros [63]. La forma en que los cloruros atacaran al acero es una despasivación local y presentando una morfología de picadura.

Una vez que se producen estas picaduras, la tasa de corrosión aumenta debido al ambiente altamente agresivo que se genera en ese punto. La corriente que fluye del área anódica (picadura) a las áreas catódicas (zonas pasivas) por un lado incrementará el contenido de cloruros (debido a que los cloruros migran hacia esta región) y por otro lado bajará la alcalinidad. Esto ocasionará que en algunas zonas catódicas se mantenga

un comportamiento pasivo por la generación de iones hidroxilos, aunque esto no significa que la corrosión se detenga, si no que al contrario, se acelera por la formación de una macro celda. Se puede observar un diagrama de este proceso en la **Figura 11**.

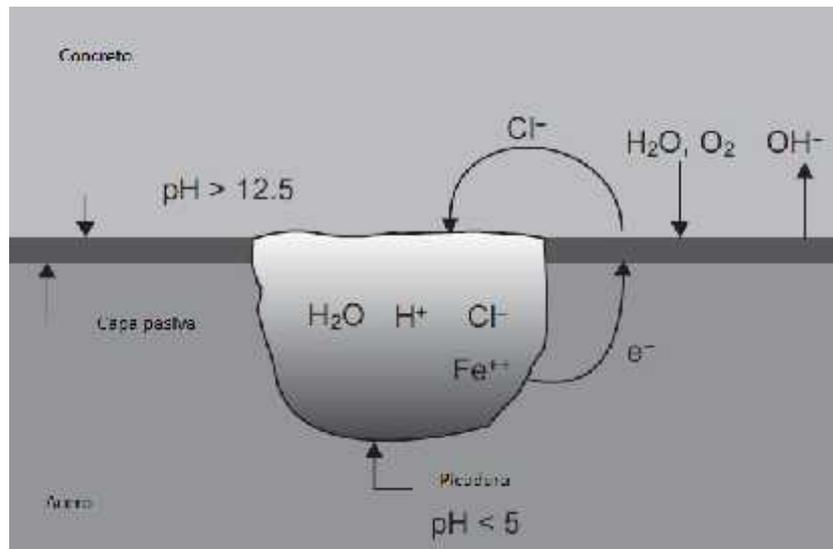


Figura 11. Representación de la formación de una corrosión localizada [63].

2.4.5 Ingreso de sulfatos

Dentro de los ambientes agresivos a los cuales son expuestas las estructuras de concreto reforzado, muy frecuentemente serán por aguas y suelos que contienen sulfatos. Estos iones pueden penetrar en la matriz cementante, reaccionar con algunas fases y ocasionar reacciones químicas expansivas, las cuales ocasionarán fracturas y desintegración. Los mecanismos principales de deterioro se producen cuando los sulfatos reaccionan con el hidróxido de calcio y se forma yeso, como indica la siguiente reacción:



O cuando los sulfatos reaccionan con los aluminatos de calcio para formar etringita, como se indica a continuación:



La formación de etringita ha sido considerada como la reacción más importante del deterioro del concreto, ya que su efecto de expansión es más grande. El mecanismo por el cual genera una expansión no está bien definido, pero se considera que el estrés provocado por el crecimiento de los cristales y la acumulación de agua provocan el la fractura de la matriz [70].

2.5 Reparación de estructuras

La industria de la construcción ha sido retada significativamente a través de los años con respecto a la cuestión de la durabilidad de las estructuras. Como resultado de lo anterior, la reparación del concreto y su restauración ha sido un sector en crecimiento a partir de los años 90's. La investigación referente a la reparación de estructuras de concreto reforzado no había sido tan intensa como en cuestiones referentes a la resistencia mecánica del material, pero hoy en día la durabilidad ha reemplazado a la resistencia en importancia como problemática principal. Es necesario un entendimiento de los mecanismos y funcionamiento de los métodos de reparación de estructuras, ya que sin este, la restauración se vuelve más un arte empírico que una ciencia [79]. Los altos costos y las inconveniencias que provocan a los usuarios, hacen necesario un diseño para ejecutar de manera óptima las reparaciones y se elimine la tendencia de *reparar las reparaciones*.

La durabilidad de las reparaciones del concreto depende de muchos factores que tienen que ver con la permeabilidad y la resistencia a la compresión [53-54]. En el caso de concreto reforzado, las fallas en muchos casos se deben al ingreso de cloruros o carbonatación, por lo que al aplicar un tratamiento de reparación tradicional, en donde los materiales y el método no sean los adecuados, puede ocurrir una incompatibilidad entre la reparación y el concreto, la cual generara fracturas y evitara la coherencia, permitiendo así la penetración de cloruros y dióxido de carbono otra vez [80]. Actualmente se tienen como alternativas métodos tradicionales de reparación basados en parcheo y métodos electroquímicos de reparación

(métodos no convencionales), los cuales son el objeto de estudio de este trabajo.

2.5.1 Métodos tradicionales de reparación

Los métodos tradicionales de reparación de estructuras de concreto están basados en la remoción de una gran cantidad de concreto deteriorado y su posterior sustitución con otro material nuevo, con lo que surge la necesidad de utilizar más cemento (con su respectiva huella de CO₂), agua, agregados, energía y mano de obra; todo esto provocará costos extras, la puesta en fuera de servicio de la estructura en algunos casos y la generación de residuos sólidos. La reparación tradicional del concreto reforzado se puede dividir en los pasos siguientes: a) evaluación de condición actual de la estructura, b) remoción del concreto en las partes y profundidades específicas, c) limpieza del refuerzo y d) aplicación de un material de reparación adecuado que proteja al refuerzo [82]. Para llevar a cabo estos pasos, se requiere un gran número de análisis de las variables y pruebas determinar la manera indicada de realizar la reparación, aunque siempre terminara siendo un proceso lento, costoso, ruidoso y con muchos residuos [79].

Para lograr un resultado eficiente, es necesario tomar en cuenta un amplio rango de variables físicas y químicas que pueden afectar el resultado de la reparación por medio de los métodos tradicionales. El principal problema de estos es la compatibilidad que puede resultar y como esta afectara la durabilidad de la reparación. Es necesario un entendimiento de todas las variables y su efecto holístico en todo el sistema, ya que de estas depende la durabilidad del tratamiento, por lo que muchas veces, cuando este entendimiento no se tiene, el fallo del tratamiento no es completamente comprendido. La carencia de durabilidad de estos métodos se ha caracterizado por fracturas y pérdidas de fuerza, por lo cual se han realizado estudios donde se trata de mitigar estos efectos, como por ejemplo el uso de concretos de alta resistencia reforzados con fibras de acero [81] como material de reparación o nuevos recubrimientos que protegen el acero, pero

todos sin un completo entendimiento de los mecanismos que gobiernan el deterioro y la durabilidad [82].

El problema con los métodos tradicionales es que no existe un material adecuado universal de reparación, si no que existen diferentes materiales para diferentes propósitos, condiciones y medios ambientes; y por si fuera poco, la ejecución misma del tratamiento y la mano de obra también afectarían significativamente [83]. Las causas de la incompatibilidad del material de reparación con el sustrato (estructura original) pueden ser varias y se describen algunas a continuación.

2.5.2 Compatibilidad dimensional

La incompatibilidad dimensional y los cambios de volumen relacionados a esta ocasionados por la diferencia entre las tasa de crecimientos de los cristales de los diferentes productos de hidratación, afectan negativamente a la durabilidad y/o la capacidad de carga de la estructura, debido a que la sección reparada puede no estar diseñada para resistir una determinada carga y sobrecargar a la sección que permaneció intacta [79-80].

Existen dos inconvenientes relacionados con los problemas de cambio de volumen. El primero está relacionado con la contracción de volumen por secado del material, la cual se debe a la pérdida de humedad hacia el exterior. El segundo es el coeficiente de expansión térmica. Ambos factores afectan la durabilidad de la reparación debido a que el estrés ocasionado en las uniones de la interface entre el concreto original y el nuevo puede llegar a ocasionar las fracturas debido a la mala distribución de los esfuerzos internos [79-80]. Este tipo de compatibilidad requiere por lo tanto un análisis muy cuidadoso de los coeficientes de expansión térmica así como de los módulos de elasticidad de los materiales a utilizar.

2.5.3 Compatibilidad química

La compatibilidad química puede incluir características de alcalinidad, contenido de C_3A , cloruros, etc [80]. El problema aquí es que es necesario realizar un exhaustivo análisis químico de los componentes de la estructura: agregados, material de reparación, y materiales de la estructura original y sus componentes embebidos (refuerzos). La manera en que reaccionarán entre si el sustrato y la reparación deberá ser considerada para pronosticar la durabilidad de la reparación.

2.5.4 Compatibilidad electroquímica

Otro aspecto importante que se debe considerar en los métodos de reparación tradicionales, es el comportamiento electroquímico entre el sustrato y la reparación, lo que muchas veces se ignora o se pasa por alto y que tiene mucho que ver con el problema de corrosión del acero en estructuras reforzadas.

El material de reparación puede presentar un ambiente propicio para que se inicie la corrosión, ya sea porque este presenta características de pH diferentes, ciertas concentraciones de oxígeno o cloruros, diferentes niveles de humedad o comportamientos térmicos [79-80]. En algunos casos, si existe una diferencia de resistividad muy grande entre el material de reparación y el sustrato, estos diferenciales pueden llegar a acelerar aún más el proceso de corrosión.

La corrosión del acero de refuerzo es uno de los problemas que afecta la durabilidad de manera más costosa; además puede dar lugar a la degradación del concreto con las consiguientes consecuencias en la seguridad, integridad y tiempo de servicio de la estructura. Es por eso que puede llegar a ser muy arriesgado utilizar métodos de parcheo cuando se trata de mitigar este tipo de problemática, ya que la formación de zonas anódicas y catódicas puede verse muy fomentada si no se toman las precauciones adecuadas. Existen reportes [84-85] de este tipo de reparaciones donde se ha encontrado que la duración del tratamiento solo

es de algunos cuantos meses, incluso sin llegar a alcanzar un año de duración, el problema de corrosión ya ha aparecido de nuevo. Una explicación que se ha dado para esto, es que al sustituir material deteriorado con otro nuevo, se crea una *macrocela* de corrosión entre el acero de la sección reparada y el acero de la sección intacta u original, lo que hace que se pierda el balance de potencial electroquímico de la estructura en general. A pesar de los trabajos experimentales y de simulación computacional de este fenómeno, todavía no está clara la cinética de corrosión que provoca una incompatibilidad electroquímica [84-85]. Algunos autores mencionan que no solo se crea una *macrocela* en la estructura, si no que una *microcela* también puede llegar a afectar el proceso de corrosión, pero que debido a que los métodos de medición generalmente reporta una velocidad de corrosión general, no es posible identificar si corresponde a la formación de la *macrocela* o *microcela*. Por ejemplo, si un área contaminada es dañina para el acero debido a que supera al umbral permitido de cloruros y esta se sustituye por un nuevo concreto y se polariza catódicamente el área reparada, las áreas en las que el umbral no había superado el límite, serán propensas a iniciar una nueva corrosión debido a que su polaridad se invierte a anódica [86].

2.5.5 Métodos electroquímicos de reparación no convencionales

La electrocinética es una rama de la ciencia que estudia el movimiento relativo entre dos fases cargadas y es la base de las técnicas electroquímicas que se han mencionado en este trabajo. Se han investigado técnicas electroquímicas para el control y reparación del acero de refuerzo en el concreto, las cuales están clasificadas en 4 grupos: a) Protección catódica, b) prevención catódica, c) remoción electroquímica de cloruros y d) realcalinización electroquímica. A diferencia de los métodos tradicionales de reparación, estos involucran la configuración de un circuito eléctrico que promoverá las reacciones necesarias en la matriz cementante para la protección y restauración de las propiedades del concreto reforzado. Las principales ventajas es que estos métodos solo requieren la remoción y

reparación de una capa suelta o superficial de concreto, por lo que disminuye significativamente la generación de residuos y ruido, y se evitan análisis para elegir materiales de reparación y métodos de operaciones. La configuración más general de estos circuitos eléctricos es la que se muestra en la **Figura 12**. En general, el objetivo principal de estas técnicas es evitar la corrosión ya sea deteniéndola, manteniéndola en límites permisibles o previniéndola. Enseguida se resumen las principales características de estos tratamientos.

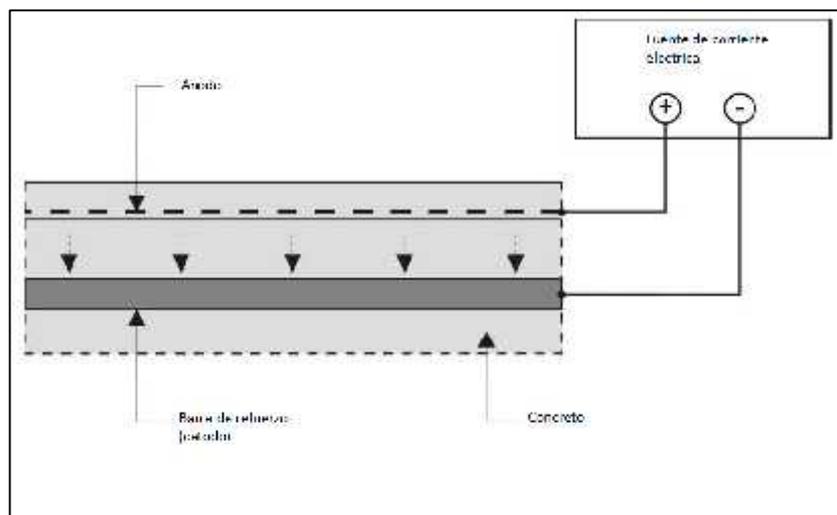


Figura 12 Configuración eléctrica general de un método electroquímico.

2.5.5.1 Protección y prevención catódica

La protección catódica se basa en la polarización del acero, generalmente cuando este ya ha sufrido un ataque por cloruros, a potenciales muy negativos, dentro de lo que se conoce como zona de inmunidad del acero según el diagrama de Pourvaix [87]. En esa región de potenciales, por debajo del de corrosión, se favorecen los procesos de reducción sobre la superficie de la armadura, evitando el desarrollo de una corrosión activa. En cuanto a la prevención, se aplica a nuevas estructuras que se cree que estarán en riesgo de sufrir corrosión por cloruros. En este

caso la polarización ayudará a mantener a la armadura protegida de la acción del cloruro debido al potencial fuertemente negativo que se le aplica, dificultando de este modo que se alcance el umbral de cloruros durante periodo que dure la vida útil de la estructura [87].

2.5.5.2 Extracción electroquímica de cloruros

Cuando se involucra la aplicación de una corriente constante, donde el acero de refuerzo actúa como cátodo y se coloca un ánodo externo con un electrolito sobre la superficie del concreto, se crea una celda mediante la cual el acero de refuerzo repelerá aniones y atraerá cationes presentes en la solución del sistema de poros del concreto. La técnica se basa en que un campo eléctrico generado provocara la acumulación de sodio y potasio junto con la expulsión de cloruros en dirección del ánodo, a esto se le llama extracción electroquímica de cloruros [88]. Así mismo otras investigaciones mencionan una modificación de la configuración del circuito donde es posible aplicar simultáneamente tanto la técnica de extracción electroquímica de cloruros como la aplicación superficial de inhibidores o bloqueadores de corrosión promovidos por el mismo campo eléctrico [89-92].

2.5.5.3 Realcalinización electroquímica

Cuando el pH de la solución de poros de un concreto baja del valor requerido para mantener la protección de la capa pasiva del acero (11.5) es necesario e importante recobrar la alcalinidad para evitar futuros problemas como la corrosión. Para esto, se ha desarrollado una técnica la cual consiste en aplicar una pequeña cantidad de voltaje entre el acero de refuerzo que funcionara como cátodo y una malla metálica en la superficie de la estructura que funcionara como ánodo, teniendo así un incremento del pH en la solución de poros debido a la generación de iones hidroxilos en el acero de refuerzo polarizado como catodo [93].

CAPITULO III

3.1 Nano tecnología en la construcción

Como se ha mencionado, la industria de la construcción es una de las principales responsables de la degradación del medio ambiente y ha traído como resultado importantes aportaciones al calentamiento global y el cambio climático. Un ejemplo de esto, es que las emisiones de CO₂ de la industria de la construcción representan la segunda fuente más grande, solo después de la industria de la energía eléctrica [1-2].

Gracias a esto, la nueva y creciente industria de la nanotecnología ha puesto a la industria de la construcción como un área de oportunidad en donde espera realizar mejoras en cuanto a las propiedades de los materiales de construcción, aunque existe un desajuste entre lo que es necesario y lo que es rentable económicamente. Es posible identificar en algunos estudios que aunque se puedan demostrar avances significativos, no existen las condiciones exactas para dar el paso hacia las tecnologías adecuadas para preservar el medio ambiente [94]. La transición entre la metodología tradicional de construcción y las nuevas metodologías, basadas en la nanotecnología, tiene que estar basada en amplios conocimientos del mecanismo de los nanomateriales, regularización, participación de los sectores proveedores de tecnologías y constructores y principalmente, disponibilidad para aceptar que se tiene que hacer un esfuerzo para lograr un cambio significativo en esta industria el cual beneficiara a todo el planeta.

3.2 Nano materiales

En los últimos años, la nano-tecnología ha atraído la atención de los investigadores debido al gran potencial del uso de las partículas a escala nanométrica (10^{-9} m). El hecho de estar a una escala en el orden de los nanómetros, le da a los materiales propiedades que estos no tienen cuando se encuentran en medidas más comunes, como por ejemplo en granos de polvo. De esta manera, las industrias que investigan en nano-materiales puede rediseñar sus procesos y mejorar sus productos a niveles que antes no se tenían contemplados [95]. La escala nanométrica en varios campos de la ciencia y tecnología, tiene una gran importancia cuando se comprende la habilidad para controlar y manipular la materia a nivel atómico. La nanotecnología tiene el potencial de cambiar drásticamente el avance del desarrollo humano para bien, pero requiere un estudio intenso y concienzudo acerca de todos los aspectos y mecanismos que se llevan a cabo cuando se trabaja a nivel atómico. La presente tesis doctoral se enmarca en una de las aplicaciones posibles, de entre las infinitas opciones que se tienen con los nano-materiales.

Los nano-materiales se encuentran entre las más modernas tecnologías que hoy en día se desarrollan y que cuentan con un número significativo de aplicaciones en muchos tipos de industrias, incluyendo la industria de la construcción. El uso de nano partículas puede conducir a grandes mejoras en la utilización del concreto, por el ejemplo, el uso de nano-TiO₂ puede dar al concreto la capacidad de ser autolimpiante y bactericida. El nano-CaCO₃ ha sido utilizado para reducir la fluidez y hacer más cortos los tiempos de fraguado iniciales. Los nanotubos de carbono pueden usarse como refuerzo y otras nano-partículas como nano-arcilla, nano-fibras, nano-Al₂O₃ y nano-Fe₂O₃ también están siendo estudiadas [97-100].

3.3 Nano SiO₂

Una de los materiales más investigados es la sílice en forma amorfa o vítrea, debido a que es el principal componente de las puzolanas y reacciona con el hidróxido de calcio formado durante la hidratación de los silicatos de calcio. La cinética de la reacción puzolana es proporcional al área superficial disponible para la reacción, por lo que la escala nanométrica promueve dramáticamente la tasa de reacción [101].

Algunos estudios (Heidari et al.) han encontrado que la adición de nano-SiO₂ junto con materiales suplementarios cementantes durante la fabricación de concreto puede fomentar la reacción puzolánica y se menciona que la resistencia mecánica se puede ver mejorada muy significativamente a edades tempranas, es decir, que la pérdida de resistencia mecánica debido a la utilización de suplementos puede ser compensada con la utilización de nano-SiO₂ [102-106]. En general, se puede decir que la adición de nano-SiO₂ a las mezclas de mortero y concreto tiene 2 tipos de efectos:

- Químicos; la nano-SiO₂ acelera la disolución de la fase anhidra C₃S y promueve su posterior hidratación para formar gel CSH. Además, lleva a cabo una reacción puzolánica con el hidróxido de calcio para generar gel CSH secundario.
- Físicos: la nano-SiO₂ llena espacios huecos o poros en la pasta de cemento, ejerciendo un efecto filler que conduce a una matriz más densa y más compacta.

El efecto de la incorporación de materiales alternativos o novedosos, como es el caso de los nano-materiales, se ha estudiado y se sabe que cuando estos se incorporan durante la mezcla, pueden modificar positivamente la tasa de resistencia mecánica de concretos y morteros endurecidos [107-110]. Se ha investigado que la utilización de nano-materiales en las mezclas ayuda a reducir el periodo de aletargamiento durante la cinética de hidratación para cemento y materiales con porcentajes de sustituciones suplementarias, así como la obtención de algunos efectos positivos en los parámetros reológicos [111]; aunque es necesario seguir

investigando ya que otros autores también reportan que el uso excesivo de nano-materiales puede traer algunos inconvenientes como la formación de zonas débiles dentro de la matriz cementante debido a la dificultad de dispersión y la posterior aglomeración de las nano-partículas [112-118]. Sin embargo, en las técnicas de reparación electroquímica, lo que representa una ventaja es que estos materiales se aplican sobre la superficie de estructuras que ya tienen cierta antigüedad y el daño que han sufrido por el paso del tiempo puede ser contrarrestado.

3.4 Efecto de las adiciones de NS

El efecto de NS, ya sea polvo o solución coloidal, como adiciones en estado fresco a las matrices cementantes ha sido estudiado en diferentes maneras; una de ellas es como un componente en las mezclas con porcentajes de sustitución. Las mezclas con sustituciones parciales por materiales se estudian porque representan una opción viable en la reducción de utilización de cemento y por tanto generación de emisiones.

Algunos trabajos han reportado que la utilización NS en conjunto con ceniza volante hasta en un 40%, ha ayudado a lograr tiempos de fraguados iniciales y finales muy parecidos a los del cemento sin sustituciones. Además se observó que el contenido de NS puede ayudar a la ganancia de la resistencia a la compresión a edades tempranas. Además, se está buscando un nivel óptimo de contenido de NS en dichas mezclas, ya que cantidades excesivas pueden alterar de manera negativa a los resultados [119]. Se ha demostrado también que estos diseños de mezcla con sustituciones y adiciones de NS permite obtener propiedades muy similares o superiores a los convencionales y comportarse bien ante escenarios extremos de exposición, como temperaturas alrededor de los 700 °C [120].

La NS ha demostrado en algunos estudios que adicionada durante la fabricación del concreto puede funcionar como un nano-filler, con lo que puede reducir los poros capilares en el rango de 20-100 μm , debido a que por su tamaño puede alcanzar lugares entre las fases de los productos de

hidratación y depositarse [121]. Este proceso de refinado del sistema poroso ha sido estudiado por técnicas de porosimetría por intrusión de mercurio y microscopia electrónica y se ha demostrado la reducción de los espacios abiertos no solo por este efecto físico, sino también por el consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Algunas propiedades en estado endurecido que pueden mejorarse con el uso de NS en las matrices cementantes, como en el caso de cerámicos de SiC, no solo se concentra en la ganancia de resistencia a la compresión, si no que se ha estudiado su capacidad para funcionar como un reparador de fracturas cuando estas estructuras se exponen a altas temperaturas [122].

3.5 Migración electroquímica

Los nano materiales más comunes utilizados hasta ahora son TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO y nano tubos de carbono. Pero de especial importancia se trata al nano SiO_2 (NS), debido a que presenta una gran actividad puzzolánica con el hidróxido de calcio producido durante el proceso normal de hidratación. En la **Figura 13** se puede una difracción de rayos X DRX) donde puede observarse la naturaleza amorfa del materia.

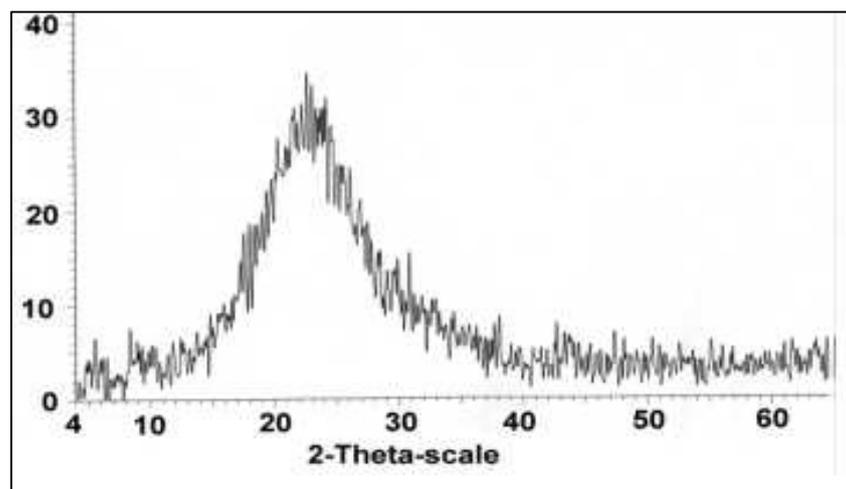


Figura 13 Difracción de rayos X de NS [123].

El movimiento de partículas cargadas ha sido utilizado en la industria de muchas maneras. Bram et al. ha utilizado un campo eléctrico para depositar partículas sobre electrodos desde una suspensión acuosa. Estas deposiciones de material sobre sustratos pueden traer varios resultados como superficies bioactivas o fotocatalíticas, las cuales pueden servir para fines electrónicos, catalíticos, biomédicos o energéticos, entre otros [124-127].

La aplicación de campo eléctrico también ha sido utilizada para la separación de diferentes compuestos en algunas soluciones, principalmente en el campo de la farmacéutica y ciencias médicas [128]. Entre las ventajas de esta técnica destaca la versatilidad en la que puede ser utilizada, es decir, al polarizar eléctricamente un elemento, independientemente de su geometría, todo su volumen estará actuando como electrodo, por lo que los iones atraídos podrán alcanzar toda la superficie mientras no se interponga nada en su camino. El transporte de iones en materiales porosos ha sido estudiado en los últimos años, aunque todavía no es claro el mecanismo por el cual se lleva a cabo. Se sabe ahora que la porosidad y los tipos de poro afectan directamente y se han tratado de estudiar por diferentes técnicas [129].

El fenómeno de migración, el cual se estudia en este trabajo, ocurre cuando se somete una partícula cargada a un campo eléctrico, donde los electrones de las capas superiores de los iones tratarán de moverse en una dirección determinada. El concepto de migración se aplicará en este trabajo para referirse al movimiento de dichas partículas cargadas en relación a un sólido o medio poroso, en este caso el concreto, por medio de la aplicación de un campo eléctrico. A diferencia de otros fenómenos de transporte, no se requiere un gradiente de presión o de concentración, aunque estos sí puedan llegar a afectar al proceso. La **Figura 14** ilustra de manera muy simple el efecto que tendría un campo eléctrico sobre las partículas sin considerar un medio poroso, donde la naturaleza de los iones hará que estos migren de manera independiente.

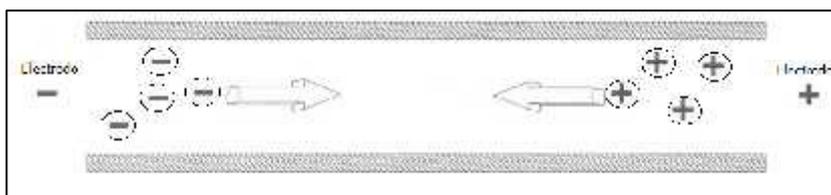


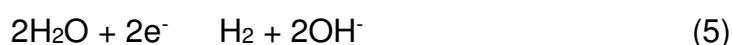
Figura 14 Migración independiente de los iones en solución.

A pesar de que la conducción eléctrica por medio de una solución iónica no es tan simple como la conducción eléctrica en un metal, donde los electrones se mueven sin demasiada complejidad, el mecanismo en la migración puede verse regido por los principios eléctricos básicos establecidos por la Ley de Ohm, donde se tiene que:

$$E = IR \quad (4)$$

Donde E es el voltaje aplicado, I será la corriente que pasa a través de la solución y R la resistencia del medio líquido [130]. Se tendrá que tomar en cuenta que esta relación puede verse afectada por algunos factores electroquímicos, como es el caso de la electrolisis del agua, la cual podrá influir en algunos indicadores como el pH de la solución y la celda en general.

Aunque el objeto de estudio de este trabajo es el efecto del campo eléctrico sobre el movimiento de las partículas, se involucran varios fenómenos de transporte generales que se mencionan anteriormente. Los fenómenos de transporte que también pueden afectar la eficiencia final son la absorción debido los efectos capilares, la difusión de las especies por medio de gradientes de concentración/presión y la electrolisis llevada a cabo en los electrodos, donde iones OH^- son generados en uno de ellos como indica la siguiente reacción:



Y una reacción de oxidación es generada en el otro:



Algunos autores [131] mencionan que podría utilizarse ánodos de sacrificio y no tener la necesidad de utilizar una fuente de energía eléctrica, en donde los electrones serán suministrados por la de oxidación un material que funcione como ánodo y el cual deberá ser menos noble que el metal embebido en el concreto. Las características del concreto, tales como el tipo de cemento y la relación agua/cemento también han sido estudiadas [REF] y se han tratado de establecer relaciones entre estas variables y los requerimientos como la duración del tratamiento y la corriente necesaria para estudiar el efecto sobre la eficiencia final; sin embargo, a día de hoy todavía existen muchos aspectos que no están totalmente claros, como la eficacia y efecto sobre la durabilidad [132].

Si bien la utilización principal de estas técnicas es la extracción de iones agresivos de la solución de poros, se sabe que también podría utilizarse para densificar la matriz, por medio de la utilización de materiales que migren hacia el interior de la estructura y se pueda obtener una reducción de los poros y de la permeabilidad. La penetración de agentes agresivos se verá disminuida y la durabilidad aumentada y en algunas cosas, si existen fracturas estas podrán ser selladas [133-136]. Esto se basa en la idea de que los materiales introducidos en la matriz cementante reaccionarán y precipitarán con la solución dentro del sistema de poros (ver **Figura 15**), la cual como se ha mencionado, está compuesta principalmente por sodio, potasio, calcio e iones hidroxilos. Dichos fenómenos son el objeto de estudio principal en esta investigación.

Algunos estudios anteriores mencionan el uso de nano-SiO₂ como un tratamiento superficial sobre probetas de mortero ayuda a reducir los coeficientes de transporte de agua y vapor de la matriz cementante, en particular aquellas con altas relación de agua-cemento. Estos efectos se deben principalmente a que las nano partículas bloquean los poros con tamaños promedios de 0.1 μm [137].

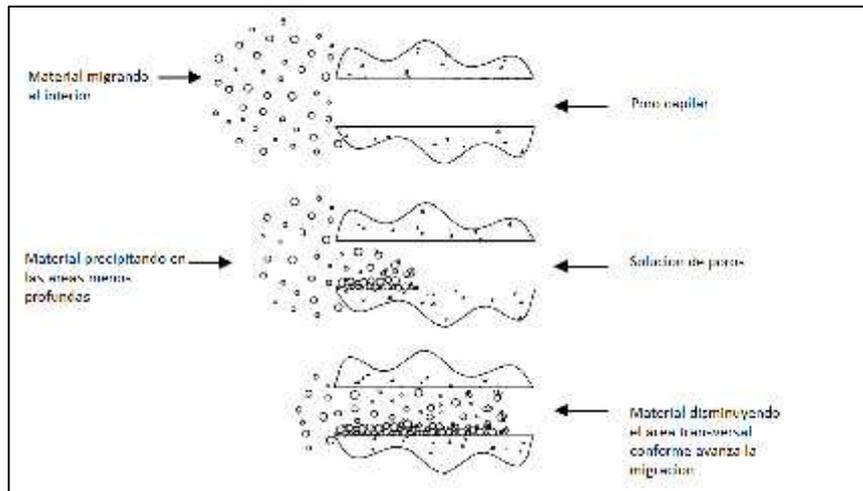


Figura 15 Precipitación de productos dentro de los poros capilares [137].

3.6 Efecto del campo eléctrico

El efecto que puede tener la corriente eléctrica sobre una matriz cementante es un caso de estudio en el que se ha estado enfocando debido a que algunos métodos como la protección catódica están siendo cada vez más aceptados [138-140]. El efecto de hacer circular electrones a través del sistema poroso hasta el acero de refuerzo puede traer algunos efectos laterales, pero aún se están estudiando. Chang et al. opinan que pueden generarse carencias de homogeneidad química y física en las interfaces de la matriz cementante y el acero y provocar desestabilización. Otro aspecto estudiado es la generación de hidrogeno debido a la polarización catódica y su posible participación en el agrietamiento de algunos tipos de aceros pretensados. La desestabilización del gel CSH podría conducir al debilitamiento de la adherencia y las capacidades de la estructura, siendo esto una de las desventajas teóricas del uso de la corriente eléctrica en estructuras, aunque obviamente depende de varios factores de diseño, como la relación agua/cemento y el tipo de estructura [141].

Sin embargo, a pesar de los efectos secundarios que pueden llevar asociado, el uso de una corriente eléctrica impresa o por pulsaciones ha demostrado ser adecuado para generar un movimiento de partículas con

carga eléctrica en una dirección deseada, con lo cual se puede atacar la corrosión, que es el mayor problema de las estructuras de concreto reforzado [142-143]. Esta movilidad, como se ha explicado antes, permite a agentes agresivos migrar hacia afuera de la estructura, además de tener otras ventajas como la realcalinización de concreto carbonatado.

A pesar de sus ventajas, el uso de la corriente eléctrica en estructuras de acero reforzado aún está limitado por el poco entendimiento de todos los factores que se involucran en el proceso y la carencia de información acerca de los mecanismos que suceden [144].

3.7 Efecto de la migración en la durabilidad

Algunos estudios [145-146] acerca de la durabilidad de la utilización de nano sílice como un tratamiento superficial reconocen que el efecto puzolánico de la nano sílice se mantiene incluso cuando esta es utilizada como un tratamiento superficial, dando lugar a la producción de nuevos geles CSH incluso después de la etapa de endurecimiento y alterando de este modo las propiedades de los materiales base cemento. Estudios [145-146] demuestran que el uso de silicato de sodio como tratamiento superficial promueve la producción de nuevos geles CSH, pero con algunas desventajas como la producción de hidróxido de sodio y su posible efecto en el incremento del riesgo de reacciones álcali-sílice. La densificación de la superficie de la estructura de materiales base cemento contribuirá a mejorar el comportamiento global de toda la estructura debido a que puede ayudar a inhibir la entrada y salida de sustancias agresivas operando desde la superficie. En estudios recientes, se ha demostrado la efectividad de la utilización de NS con tamaños de partícula alrededor de los 10 nm y su precursor, tetraetoxisilano, en tratamientos superficiales sobre mortero de cemento endurecido mediante de aplicación superficial y se concluyó de estos estudios que la producción de hidratos adicionales provenientes de la acción puzolánica entre la NS y el Ca(OH)_2 y el efecto filler de estos compuestos ayuda a densificar los materiales cementantes endurecidos [145-146].

Otro tipo de aplicación estudiada es el uso de inhibidores de corrosión mediante migración. Los inhibidores pueden ser adicionados en el agua de mezclado durante el estado fresco o bien pueden aplicarse sobre la superficie del hormigón ya endurecido de modo que se transportan a través del sistema poroso hacia el interior de la estructura. Sin embargo, el transporte de estos inhibidores resulta generalmente un proceso lento y el material inhibidor tarda mucho tiempo en llegar a la barra de refuerzo. Como alternativa a esto, el uso de la migración electroquímica ha sido propuesto para mejorar la aplicación de inhibidores. Los estudios donde se lleva a cabo en paralelo una extracción electroquímica de cloruros y una migración de inhibidores hacia el interior de la estructura demuestran que se es un método eficiente para introducir nitritos como inhibidores aniónicos para reparar estructuras, en donde se configura el acero de refuerzo como electrodo y se utiliza un cátodo externo. Se ha demostrado una extracción de cloruros significativa y una cantidad de inhibidores suficientes en el acero de refuerzo para garantizar una rápida y eficiente pasivación [89].

El transporte electroquímico de partículas con carga positiva ha sido estudiado con compuestos como inhibidores y partículas de sílice recubiertas con alúmina y han demostrado un buen resultado en cuanto a la densificación de la matriz cementante. Sin embargo, con la nano-sílice, la cual cuenta con una ligera carga negativa, los arreglos de las configuraciones eléctricas no pueden ser utilizados aquí y es necesario buscar modificaciones en cuanto al campo eléctrico y su polaridad. Estudios preliminares demuestran que la migración de NS presenta buenas evidencias acerca de su factibilidad para ser usada como un material densificador y funcionar como un tratamiento sellador, demostrando su capacidad para reducir una sección superficial de la microestructura y el volumen de poros. También se ha dado prueba significativa de la interacción química de la NS con la matriz cementante y cierto grado de actividad puzolánica [147]. Bajo estas circunstancias, en este trabajo se ha decidido investigar el efecto que tendría la migración de nano-partículas de sílice sobre una matriz de endurecida de mortero base cemento portland, tomando

en cuenta que el estudio se enfoca solamente en la interacción nano-sílice/mortero y en donde no se considera la polaridad de los electrodos.

3.8 Efecto en la microestructura de la NS

Miguel Angel et al. han encontrado que la utilización de la sílice modifica la microestructura y acelera las reacciones de hidratación. Sus resultados muestran que la disolución de la sílice, la cual domina su reactividad temprana, puede verse disminuida junto con un retardo de la hidratación adicional del cemento debido a cambios en el pH y en las relaciones agua/cemento (relaciones agua/cemento bajas no conducen procesos de aceleración tan evidentes). Mediciones de tasas más altas de generación de calor demuestran que el calor de hidratación de mezclas con sílice presenta más energía que otras mezclas convencionales de cemento, con lo cual puede asumirse que la sílice acelera el proceso de hidratación, y se asume que este material juega un papel mucho más importante que un simple filler. Por otro lado, si el pH de la solución de poros decae debido a la ausencia de hidróxido de calcio, podría representar un problema para obtener las ventajas de la reacción puzolánica [148-149]. La nano sílice tiene efectos comprobados tanto en estado fresco, como sus propiedades reológicas y trabajabilidad de las mezclas, como en estado endurecido, como aumento de la resistencia a la compresión.

CAPITULO IV

4.1 Esquema de trabajo

A continuación se describe el proceso que se llevó a cabo para la evaluación de métodos de aplicación superficial de NS sobre probetas de mortero. Se enlista los detalles de los materiales y los equipos utilizados en la preparación de las muestras, en el montaje, en la caracterización y en la evaluación de la eficacia por medio de ensayos de durabilidad. En términos generales, el diagrama de la **Figura 16** muestra las etapas que se siguieron para el desarrollo de la metodología experimental. En la etapa I, se realiza la preparación de los materiales y el diseño y fabricación de las probetas que serán sometidas a los tratamientos. La etapa II consta del ensamble de las celdas de diferentes tipos y el ajuste del experimento, así como la medición y control de las variables. La etapa II a su vez se divide en 3 secciones y se analizan 3 arreglos diferentes de celdas: Celda tipo I de contenedor horizontal, Celda tipo II con contenedor vertical y Celda tipo II con reducción de los materiales.

La etapa III abarca el análisis de las muestras después del tratamiento y sus respuestas al método experimental. También se realiza la caracterización de las probetas y los ensayos de durabilidad.

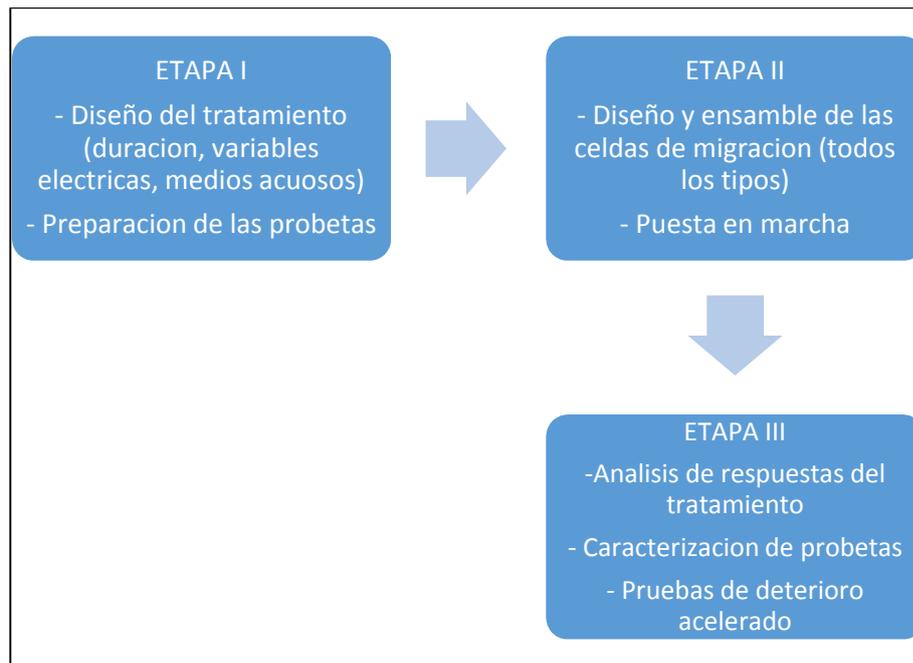


Figura 16 Metodología experimental.

4.2 Cemento y agregado

Para la fabricación de los especímenes se utilizó un Cemento Portland Ordinario (CPO 42.5 RSR), resistente a los sulfatos con bajo contenido de C_3A y bajo contenido en álcalis. Las características químicas del cemento se detallan en la **Tabla 2**.

Tabla 2 Características del cemento [150].

Clinker	Cloruros	Sulfatos	Fraguado Inicial	Fraguado Final	Resistencia 2 días	Resistencia 28 días
95-100%	0.1%	4%	60 min	720 min	20 Mpa	42.5-62.5 Mpa

Con el objetivo de evitar que la arena sílice como agregado fino pudiera interferir en la detección por EDX de las nano-partículas transportadas hacia el interior del mortero, se utilizó arena caliza como agregado, la cual según el proveedor tiene una composición química de carbonato cálcico natural (CaCO_3) entre 97.5 – 99.5% y cuarzo (SiO_2) entre 0.1 y 1 %. Se realizó además un análisis granulométrico de este material para comparar la distribución de los tamaños de partícula con aquellos que especifica la norma europea UNE-EN 196-1, como requerimientos básicos para la preparación de mortero. En esta norma se consideran aperturas de malla muy similares a las que recomienda la norma ASTM C33, en las consideraciones estándares para agregado en el concreto. En la **Tabla 3** se muestran los valores recomendados por ambas normas y en la **Figura 17** los resultados de análisis granulométrico del agregado utilizado para este trabajo, en donde se utilizó una muestra de 100 gramos y se comparó con la curva de los valores recomendados por las normas ASTM y UNE.

Tabla 3 – Valores de granulometría estándar para mortero [151].

ASTM (#)	10	12 (1.68 mm)*	18	40 (0.42 mm)*	100 (0.149 mm)*	200 (0.074 mm)*	Fondo
UNE (mm)	2.00	1.60	1.00	0.50	0.16	0.080	
Residuo acumulado sobre tamices (%)	0	7 ± 5	33 ± 5	67 ± 5	87 ± 5	99 ± 1	
Residuo parcial sobre tamices (%) arena caliza	17.8	10	22.9	18.3	12.3	3.5	15
Residuo acumulado sobre tamices (%) arena caliza	17.8	27.8	50.7	69	81.3	84.8	99.8

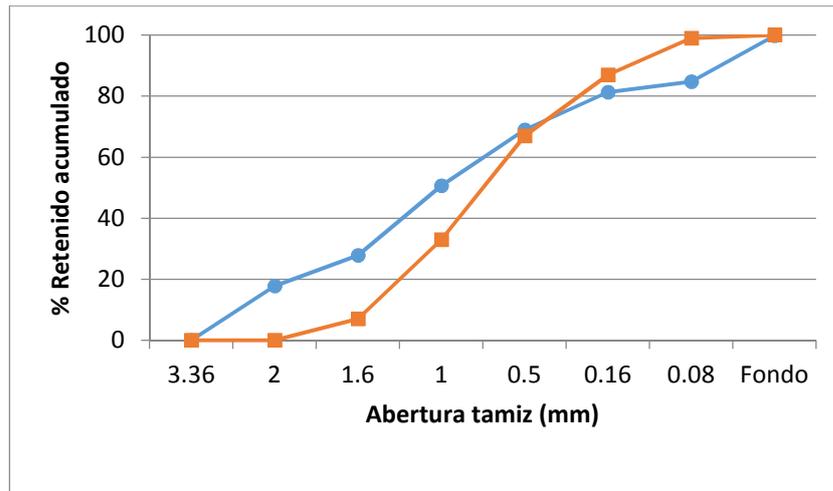


Figura 17 Curvas de análisis granulométrico del agregado utilizado (círculos) contra los valores de la norma UNE (cuadros).

4.3 Preparación y montaje de celdas

Se llevó a cabo la preparación de diferentes tipos de probetas de acuerdo a diferentes tipos de ensayos de aplicación de tratamiento con NS. En total se utilizaron 3 tipos de celdas con diferentes tipos de dimensiones pero basadas en el mismo principio de migración en el que las partículas de NS con una ligera carga eléctrica negativa, se moverán por efecto del campo eléctrico hacia el interior de la probeta. Además se prepararon algunos experimentos en paralelo sin aplicación de campo eléctrico para estudiar los diferentes efectos de cada variable por separado.

4.4 Celda Tipo 1

Se prepararon especímenes de mortero de forma cilíndrica con un diámetro de 7.5 cm. por 15 cm. de longitud. El método de preparación de la mezcla se basó en las recomendaciones de las normas UNE-EN 196-1 y ASTM C-109 [152-153], ambas con especificaciones referentes a la fabricación de mortero para pruebas de resistencia a la compresión.

Para la determinación de la composición de los morteros, se utilizó el criterio de la norma, donde se especifica que la mezcla debe estar

compuesta por los valores de la **Tabla 4**. El procedimiento para el amasado es el siguiente:

Tabla 4 Composición de las mezclas de los morteros

Cemento	Agregado	Relación agua/cemento	Relación agregado/cemento
450±2 gr	1350±5 gr	0.5	3

Se pesa el cemento y el agua en una balanza y se mezclan mecánicamente utilizando una amasadora automatizada. Los tiempos de las diferentes etapas de amasado fueron los que dice la norma y se refieren a la marcha y paro de la máquina, deberán tener un rango de ± 2 segundos. Los pasos se describen a continuación.

- a) Se vierte el agua y el cemento dentro del recipiente, teniendo cuidado para evitar pérdidas.
- b) Inmediatamente después de entrar en contacto el agua con el cemento, se pone en marcha la mezcladora a velocidad lenta, iniciándose los tiempos de mezclado. Después de 30 segundos de amasado, se añade regularmente la arena durante los 30 segundos siguientes. Se coloca la mezcladora a velocidad rápida y se continúa el amasado durante otros 30 segundos.
- c) Se para la mezcladora durante 90 segundos, en los primeros 30 de este periodo, se retira por medio de la espátula todo el mortero adherido a las paredes laterales y al fondo del recipiente y se coloca en el centro del tazón.
- d) Se continúa el amasado a velocidad rápida durante 60 segundos.

- e) Se colocara la mezcla en los moldes inmediatamente después de terminado el amasado y se realiza la compactación en dos capas utilizando una mesa de compactación.
- f) Se retira con precaución el molde de la mesa. Se quita el exceso con la espátula, y se realiza unos movimientos lentos transversales en forma de sierra para alisar la superficie.
- g) Se quita el mortero que queda en el perímetro del molde como consecuencia del enrasado.

La mezcladora utilizada es una automática modelo C0086 de la marca Proetisa (ver **Figura 18**). Se usaron moldes de acero inoxidable previamente lubricados para facilitar el desmolde, cuyas medidas se seleccionaron en base a la geometría de las celdas de migración (ver **Figura 19**)

Los morteros se dejaron curando por 24 horas en la atmósfera del laboratorio y protegidos con un film transparente. Enseguida de esto, se procedió al desmolde y colocación de las probetas en un cuarto de curado en condiciones controladas de temperatura de 21 ± 2 °C y humedad relativa de 95 ± 5 °C durante 7 días.



Figura 18 Mezcladora automática C0086 de Proetisa.



Figura 19 Moldes cilíndricos de acero inoxidable.

4.4.1 Corte y saturación de las muestras

Tras el curado antes de realizarse el montaje de las celdas de migración tipo 1, las probetas se sacaron del cuarto de curado y se cortaron como se muestra en el diagrama de la **Figura 20**, en donde se empieza por eliminar las dos secciones extremas con longitudes de 2.5 cm cada una para evitar muestras con segregados y enseguida se cortó el resto de la probeta en secciones de 1 cm aproximadamente. Para este proceso se utilizó la cortadora eléctrica mostrada en la **Figura 21** y obteniendo especímenes como los mostrados en la **Figura 22**.

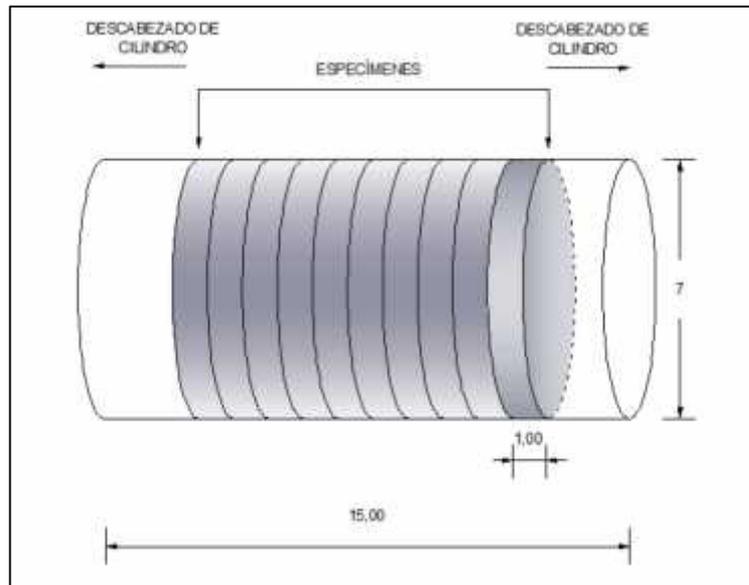


Figura 20 – Esquema donde se muestra la forma de los cilindros y la manera en que se realizaron las secciones.



Figura 21 – Cortadora eléctrica utilizada para preparación de especímenes.



Figura 22 Secciones delgadas obtenidas de las probetas para montaje en las celdas de migración tipo 1 (7.5 x 1 cm).

Una vez obtenidas las secciones delgadas de las probetas con las dimensiones especificadas, se procedió a realizar el proceso de saturación para asegurar la conductividad de las muestras (poros saturados de agua) de acuerdo a la normativa española [154]. El proceso se indica a continuación:

- Se introducen las probetas en un recipiente hermético para vacío (desecador) apoyadas en una rejilla (ver **Figura 23**).
- Se sella el recipiente y se hace vacío hasta reducir la presión interna a menos de 1 mm de Hg (133 Pa).
- Se mantiene ese nivel de vacío durante 3 horas.
- Con la bomba de vacío funcionando se dejará entrar el agua en el desecador hasta cubrir las probetas, y se dejará funcionando la bomba durante una hora más.
- Después de desconectar la bomba de vacío, se permite la entrada de aire en el desecador y las probetas quedarán sumergidas en agua a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 18 ± 2 horas.
- Posteriormente, las probetas se mantienen completamente sumergidas en agua hasta su ensayo.



Figura 23 Saturación de las muestras en agua destilada.

4.4.2 Montaje de celda Tipo 1

Durante la Etapa II se realizó el montaje de la celda de acuerdo a la configuración de un circuito eléctrico que permitiera corroborar que efectivamente existe una migración de nanopartículas a través de la matriz cementante por medio de la fuerza de un campo eléctrico. Esta configuración de celda se seleccionó tomando como criterio la carga negativa de la nanopartícula de sílice y no se consideran otros aspectos referentes a los procesos de oxidación y reducción que ocurrirían en las áreas anódicas y catódicas de los electrodos como consecuencia de la conexión del campo eléctrico. Esto es debido a que el principal objetivo de esta configuración fue demostrar que la migración ocurre realmente.

Se utilizaron celdas acrílicas con un diámetro interno en el cual pudiera acomodarse la sección cortada de la probeta. La celda, como se puede ver en la **Figura 24**, cuenta con unas salidas por las cuales pueden alcanzarse las terminales de los electrodos introducidos dentro de los compartimentos de cada lado; además de servir estas para realizar los diferentes muestreos que se realizaron durante el proceso de experimentación.

Se utilizó una fuente de poder programable de la marca ISO TECH modelo IPS-405 conectada a un Multiplexor Agilent Benchlink modelo 34972A de varios canales. Estos equipos acoplados permiten la conexión de más de una celda así como el registro de los datos de intensidad y potencial eléctrico de cada una de ellas. La conexión básica para una celda es la que se muestra en la **Figura 25**.

Una primera etapa de experimentación fue el análisis de la matriz cementante cuando se coloca la solución de nanosílice en el compartimiento negativo. Un segundo arreglo se llevó a cabo llenando ambos lados de la celda con agua desionizada con el fin de tener un ensayo referencia para analizar la influencia del campo eléctrico. En ambos casos se suministraron 12 V (de acuerdo a parámetros utilizados en la aplicación de la técnica en otros ensayos, como migración de cloruros) provenientes de la fuente.



Figura 24 Celdas acrílicas de migración montada con electrodos.

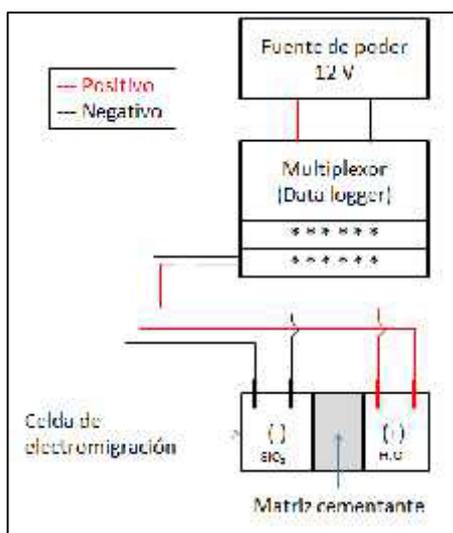


Figura 25 Configuración básica de la conexión eléctrica de las celdas de migración.

4.4.3 Mediciones eléctricas

Una vez que se colocaron las secciones delgadas de probeta en el interior de la celda, estas se sellaron y se inspeccionaron en busca de fugas. Cuando estas no se presentaron, se procedió a llenar los compartimientos con los diferentes líquidos, según el experimento.

A partir de los datos de intensidad $I(A)$ y potencial $E(V)$, se calculó la resistencia R siguiendo la Ley de Ohm's, ya que la resistencia eléctrica está relacionada con el sistema poroso de la microestructura. Otra medida de resistencia óhmica, se tomó utilizando un Potenciostato-Galvanostato de la marca ECO-CHEMIE modelo Autolab el cual se conectó también en las terminales internas de la celda. Esta medida no es continua y se tomó aproximadamente 5 veces al día con espacios de dos horas. Se utilizó una frecuencia de 10000 Hz (ver **Figura 26**).

Las celdas se conectaron en un arreglo experimental como se muestra en la **Figura 27**, se puede observar el arreglo de tres celdas conectadas a la fuente de poder por medio del Multiplexor. Se puede

observar en el arreglo que se colocaron tapones en las salidas para evitar evaporación de los líquidos.



Figura 26 Potenciostato-Galvanostato de la marca ECO-CHEMIE modelo Autolab.



Figura 27 Arreglo experimental de 3 celdas conectadas a una fuente de poder por medio de un multiplexor.

La resistividad es una medida de la capacidad del concreto de actuar como electrolito y conducir la corriente. Esta medida determinara su capacidad para dificultar el desplazamiento de los electrones y se cómo:

$$= R (A/L) \quad (7)$$

Dónde:

= Resistividad

R = Resistencia (ohms)

L = Longitud del material (m)

A = Área de la sección transversal del material (m²)

En un medio poroso como el concreto, la resistividad refleja la capacidad de transportar carga eléctrica de los iones disueltos en la fase acuosa de un determinado volumen. La corriente eléctrica suministrada es conducida por el movimiento de los iones a través de la red de poros interconectada (ver **Figura 28**), la cual como se ha mencionado depende de todos los factores involucrados en la fabricación de la matriz cementante, entre ellos, el grado de hidratación [155].

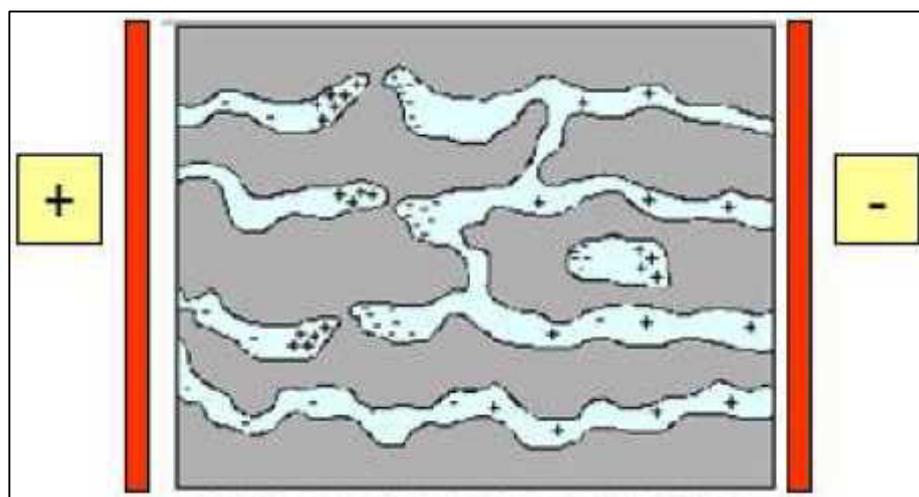


Figura 28 Esquema de transporte de iones a través de la red porosa de una matriz cementante.

La resistencia eléctrica de una probeta de longitud L y una sección transversal uniforme con un área A se muestra en la **Figura 29**. Si la resistencia es medida, la resistividad puede ser calculada a partir de la relación antes mencionada (Ec. 7). El inverso de la resistividad es la conductividad la cual está también relacionada con el grado de hidratación, los tipos de materiales cementantes y la relación agua cemento.

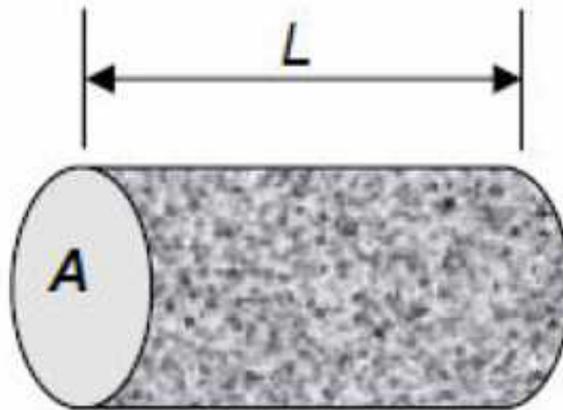


Figura 29 Representación de los parámetros involucrados en el cálculo de la resistencia y resistividad.

La resistencia además fue medida en las probetas de la celda Tipo I sin estar montadas, cuyo valor sirve como referencia entre el antes y después del tratamiento y donde no se enmascaran los resultados con elementos de conductividad variable como: a) soluciones con carga iónica que cambian a lo largo del tiempo por las reacciones óxido-reducción y b) los electrodos que puedan presentar problema de corrosión. El arreglo para esta medición se muestra en la **Figura 30** y consiste en introducir la probeta entre dos esponjas humedecidas con agua de la llave. Después dos electrodos son colocados sobre las esponjas y son montadas sobre dos placas de un material polimérico que sirve como soporte. Las terminales de los electrodos sirven para realizar la conexión con el potencióstato y obtener

el valor de la impedancia aplicando una pequeña diferencia de voltaje en corriente alterna ($32 \text{ mV}_{\text{rms}}$) a una frecuencia de 10 kHz.



Figura 30 Medida de la resistencia por impedancia a probeta sin montar.

4.4.4 Medidas de conductividad y pH

Para analizar el comportamiento de las soluciones y sus cambios de alcalinidad relacionados con los procesos que se llevan a cabo (reacciones redox sobre los electrodos) y la interacción de la NS con la matriz cementante, se realizó una medición de conductividad y pH a las soluciones de ambos lados (positivo y negativo) de las celdas. Para esto, se hizo un muestreo diario tomando 5 ml de cada lado y almacenándolo en viales de plástico, los cuales se analizaron al final de experimento. Se utilizó un medidor de pH de la marca Eutech Instruments modelo pH1500 y un medidor de conductividad de Hanna Instrument modelo H12300 los cuales se muestran en la **Figura 31**.



Figura 31 Muestras de las soluciones, medidor de pH y medidor de conductividad eléctrica.

4.5 Celda Tipo 2

Dentro de la Etapa II de la experimentación, se realizó un segundo arreglo experimental de celdas tipo *pondig* o estanque, el cual consiste en la utilización de un contenedor vertical de acrílico con la probeta adherida en la base. De esta manera (como se muestra en la **Figura 32**), la superficie de arriba de la probeta queda expuesta a la aplicación de NS. Este tipo de celda se utilizó para variar la manera en que se exponían la probeta y principalmente para la optimización del material, ya que el consumo de NS coloidal se redujo de 415 ml a menos de 50 ml. Como se puede ver en la **Figura 33**, el experimento consta de un electrodo que funcionara como polo negativo, enseguida la probeta, después una esponja que sirva como elemento conductor y humectante; y al final otro electrodo que funcionará como polo positivo. La parte inferior de la celda se llenó con agua común para asegurar la conductividad y se envolvieron con plástico para evitar que la NS se secase por acción del medio ambiente.

Las probetas que se ensayaron por este método, se analizaron tanto por el efecto de la migración (aplicación del campo eléctrico) como por la acción de la absorción capilar (sin aplicación de campo eléctrico) y se hicieron las pruebas respectivas descritas arriba.

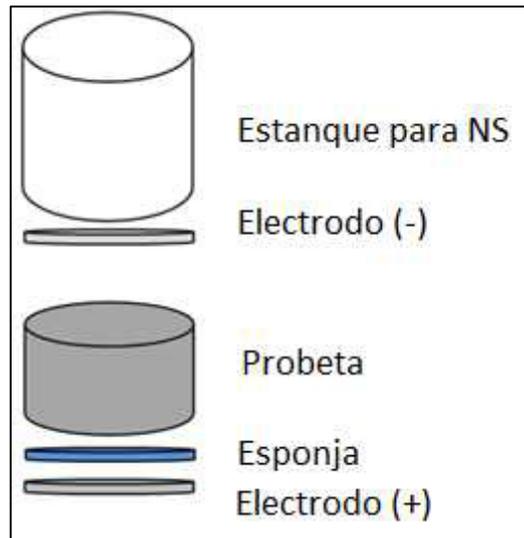


Figura 32 Esquema del montaje de una celda tipo 2.



Figura 33 Celdas tipo 2 y conexión de electrodos para medidas eléctricas.

Se realizaron experimentos sin campo eléctrico sobre celdas tipo II pero sin campo eléctrico para observar si existía un efecto de absorción capilar de la NS. Para ello, se sometieron probetas a ciclos de humectación con NS (2 días) y secado (5 días) durante 1 mes y se realizaron medidas eléctricas sobre las probetas durante los periodos de humectación.

4.6 Celda Tipo 3

Una tercera modificación en el método experimental de la Etapa II, se propuso para evaluar de una tercera manera el experimento, tanto en mortero como en pasta. Para esto, se utilizaron probetas de 2.5 cm de diámetro 2.5 cm de altura y fueron colocadas en contenedores acrílicos de la misma manera que la celda tipo 2. La ventaja de esta celda es la reproducibilidad, ya que la instalación eléctrica permite hasta 25 celdas a la vez con una sola fuente de poder, ajustada a 6V y con una carga en el circuito menor a 5A. La celda y un esquema de conexión eléctrica se muestran en la **Figura 34**.

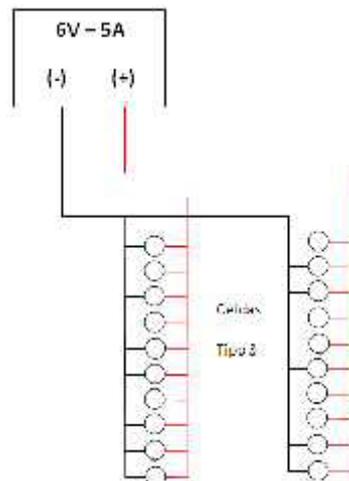


Figura 34 Configuración de conexión eléctrica para las celdas Tipo 3

4.7 Microscopia Óptica

Se analizó por medio de microscopia óptica la superficie pulida de un corte transversal de probetas sin tratamiento y probetas con tratamiento de migración de nano-SiO₂. Las muestras fueron pulidas con papel lija de carburo de silicio tanto con desbaste grueso como fino. Esta técnica fue necesaria para poder apreciar de un modo más detallado el cambio en la apariencia de las probetas, en donde fue posible apreciar a simple vista.

4.8 Microscopia Electrónica de Barrido

Se realizaron análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB) para visualizar la superficie de las muestras y analizar la interacción de la superficie con la NS, mediante el escaneo o barrido de esta con electrones emitidos desde un cañón de alta energía. En este trabajo se utilizaron dos tipos de señales que produce el equipo: a) electrones secundarios, los cuales emergen de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV y sirven para analizar la morfología de las fases y tamaños de partículas con mayor exactitud y b) electrones retrodispersados, los cuales emergen de la muestra con una energía superior a los 50 eV, generalmente después de haber interactuado varias veces con los átomos de la muestra y sirven para la determinación de la composición química debido a que la intensidad o brillo de la señal que observamos en la pantalla del equipo, dependerá del número atómico de la fase. En el caso del análisis con electrones retrodispersados, las muestras fueron embutidas en resina, sometidas a tratamiento de pulido con polvo de diamante y metalizadas con carbono para asegurar la conductividad y evitar interferencias ocasionadas por cargas acumuladas.

4.9 Succión capilar

Se define como succión capilar a la capacidad de un material poroso, al transporte de fluidos (agua) cuya fuerza impulsora la constituye la tensión

superficial del agua actuante sobre la red de poros capilares de la muestra. El ensayo de succión capilar aporta información sobre la distribución y conectividad de los poros capilares, dado que este mecanismo de transporte está directamente vinculado con la estructura porosa del concreto.

Mediante este ensayo se obtiene el coeficiente de succión capilar a las 24 horas de exposición. Representa la cantidad de agua por unidad de área que es capaz de absorber la muestra bajo ensayo así como la rapidez a la cual el agua penetra en la estructura porosa del concreto. La fórmula empleada para el cálculo del *coeficiente de succión capilar* (a_t) fue:

$$a_t = \frac{m_t}{A \cdot \sqrt{t}} \quad (8)$$

Donde:

m_t = cantidad de agua absorbida por el concreto (mg)

A = área de succión (cm²)

t = tiempo (minutos)

Una vez alcanzado el equilibrio, al final del ensayo, es posible determinar la *porosidad efectiva*, para lo que se ha empleado la ecuación propuesta:

$$\varepsilon_e = \frac{Q_n - Q_o}{A \cdot h \cdot 1000} \quad (9)$$

Donde:

ε_e = porosidad efectiva, es decir, poros que están conectados

Q_n = peso del testigo en el momento en el que la curva que relaciona el peso del testigo con el tiempo empieza a ser constante (kg).

Q_o = peso del testigo tras el pre-acondicionamiento (kg).

A = área de succión (m²)

h = altura del testigo

Previamente al ensayo de succión capilar los testigos (celda Tipo II) se somete a un pre-acondicionamiento durante 6 días a 50°C, y posteriormente, durante un día en desecador a 20°C.

Una vez terminado el pre-acondicionamiento, los testigos se colocan dentro de una cámara a 20°C, en un recipiente conteniendo agua que cubra a las probetas hasta unos 5 mm desde la superficie del testigo. Los testigos van succionando agua a través de sus poros y se pesan periódicamente para registrar la cantidad de agua absorbida, que se corresponde con el contenido de agua que toman por succión capilar.

4.10 Penetración de cloruros y carbonatación

Se tomaron algunas muestras (celdas Tipo II) después de haber sido expuestas a diferentes formas de exposición de NS (y otras probetas como referencia) y fueron recubiertas con pintura epoxica para acondicionarlas y someterlas a evaluación de penetración de cloruros y carbonatación. Las probetas fueron recubiertas por el el perímetro lateral y la cara que no fue expuesta a la NS. En el caso de las referencias, también se dejó solo una cara sin pintar para que la penetración y carbonatación se llevara a cabo por ahí.

En el caso de la penetración de cloruros, se realizó una evaluación colorimétrica cualitativa forma visual por medio del cambio de color que se produce al aplicar nitrato de plata (AgNO_3) sobre una superficie recién fracturada. Como solo una de las superficies no estaba protegida por la pintura epoxica, los cloruros penetrarán por ahí. Cuando la solución de AgNO_3 entra en contacto con la probeta (sobre la superficie de una fractura transversal), cambiara de color aquella superficie que no está contaminada por cloruros. La exposición se llevó a cabo en una solución de NaCl al 3%. Las muestras fueron evaluadas cada mes después de su exposición.

Para la carbonatación, el principio del ensayo es el mismo. Las muestras se someten a una exposición acelerada de CO_2 , la cual se realizó

en una cámara de carbonatación ISOTEMP de la marca Fisher Scientific bajo condiciones de temperatura de 30°C, humedad relativa de 52 y concentración de CO₂ del 5%.

Una vez que la muestra cumple el periodo de exposición especificado, se fractura de manera transversal y se aplica fenolftaleína sobre la superficie expuesta. Al igual que las pruebas de cloruros, se produce una coloración en la matriz cementante que no esté carbonatada. Cuando existió una penetración, se midió la distancia desde la superficie (cara sin recubrir) y se registró para comparar con las muestras con más meses de exposición y evaluar de este modo la evolución de la carbonatación con el tiempo de exposición.

CAPITULO V

5.1 Resultados

Los resultados obtenidos de la experimentación descrita anteriormente, se exponen a continuación. Se comparan y explican los resultados obtenidos en las diferentes etapas del proyecto y se analizan las similitudes y diferencias entre las diferentes técnicas utilizadas para la aplicación de nano-SiO₂ como un tratamiento superficial sellante en mortero de cemento Portland. El propio avance de la investigación propone cambios en la realización de los ensayos y caracterización de los experimentos, debido a que durante el transcurso del mismo, se optó en algunas circunstancias en expandir o reducir las variables de estudio conforme se encontraban los resultados óptimos.

5.2 Celdas tipo 1

Una vez montadas las celdas de acuerdo a la metodología descrita en el Capítulo IV, se procede a conectar la celda a la fuente de poder y a suministrar corriente eléctrica directa de 12V. La configuración del circuito eléctrico permite registrar las mediciones de caída de tensión e intensidad de corriente eléctrica, y posteriormente el cálculo de la resistencia.

5.2.1 Mediciones eléctricas (celdas I)

La **Figura 35** muestra el voltaje registrado para la primera celda bajo migración de NS (celda I, Tipo I). La gráfica muestra un voltaje inicial de 7.25V que continua con una variación de valores que presentan caídas

periódicas regulares que luego vuelven a la tendencia normal, para terminar con voltaje final de 6.82V a las 302 horas, es decir, se presentó una caída de potencial de 0.43V.

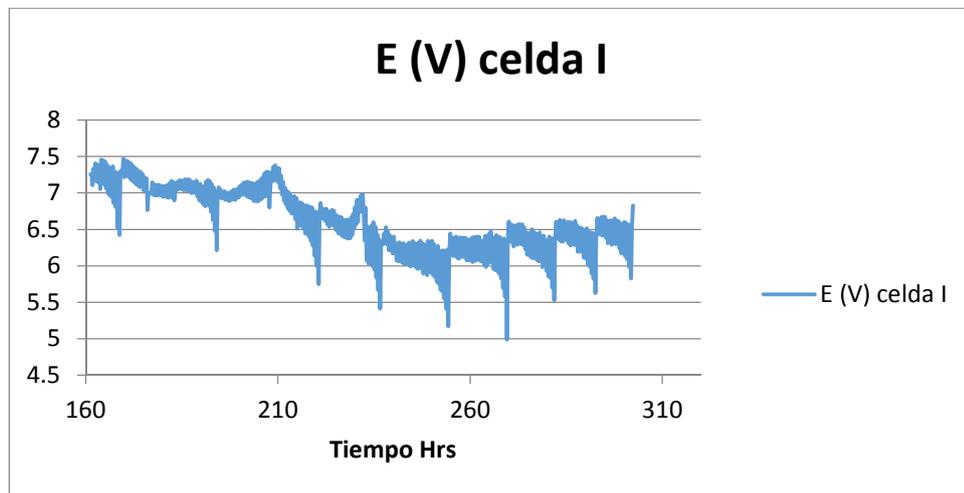


Figura 35 Voltaje para celdas I (tipo 1)

La intensidad de corriente registrada para la celdas I se puede observar en la **Figura 36**. El comportamiento de este parámetro en la celda I, al igual que el voltaje, está compuesto de valores que varían mucho en el transcurso del experimento, pero que siguen una tendencia general a incrementarse. Se midió una intensidad inicial de 6.69 mA a las 160 horas, la cual se incrementó de forma proporcional hasta los 11.64 mA cuando se alcanzaron las 272 horas de ensayo, pero con un decaimiento muy significativo después de este punto, en donde se alcanzaron 5.74 mA, el cual se mantiene casi constante hasta el final, resultando un 5.72 mA como medida final a las 302 horas.

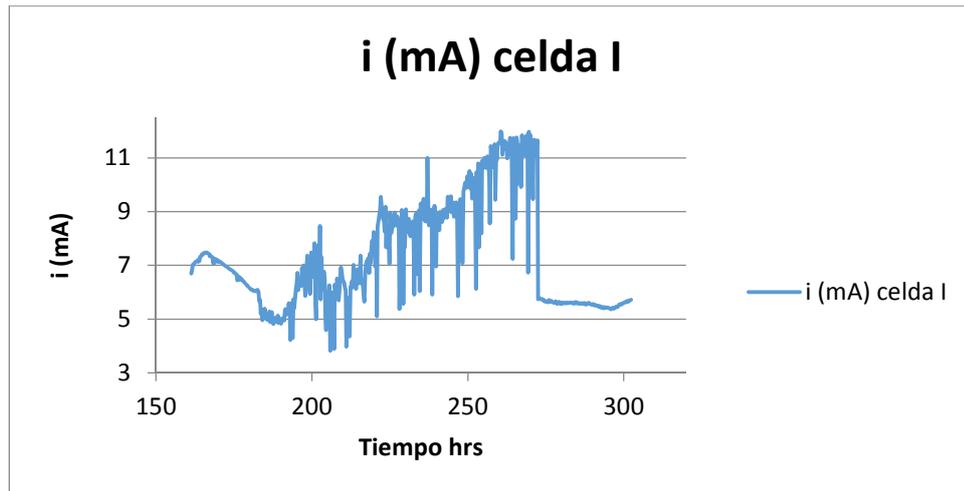


Figura 36 Variación de intensidad de corriente de las celdas I y II.

En la **Figura 37** se puede observar la gráfica de los valores de la resistencia calculada a partir de los datos de intensidad y voltaje arrojados por el equipo de medición. Estos datos son calculados siguiendo la sencilla relación que hay entre el voltaje y la intensidad según la ley de ohms. La resistencia calculada para la celda I tiene un valor inicial de 1084.67 Ω el cual se incrementa hasta los 1440 Ω a las 185 horas, para seguir un con decaimiento periódico hasta los 520 Ω y posteriormente un incremento brusco hasta los registrar 1143.79 Ω . Posteriormente se mantuvo con un ligero aumento constante para obtener un valor de 1192.48 Ω al final del experimento.

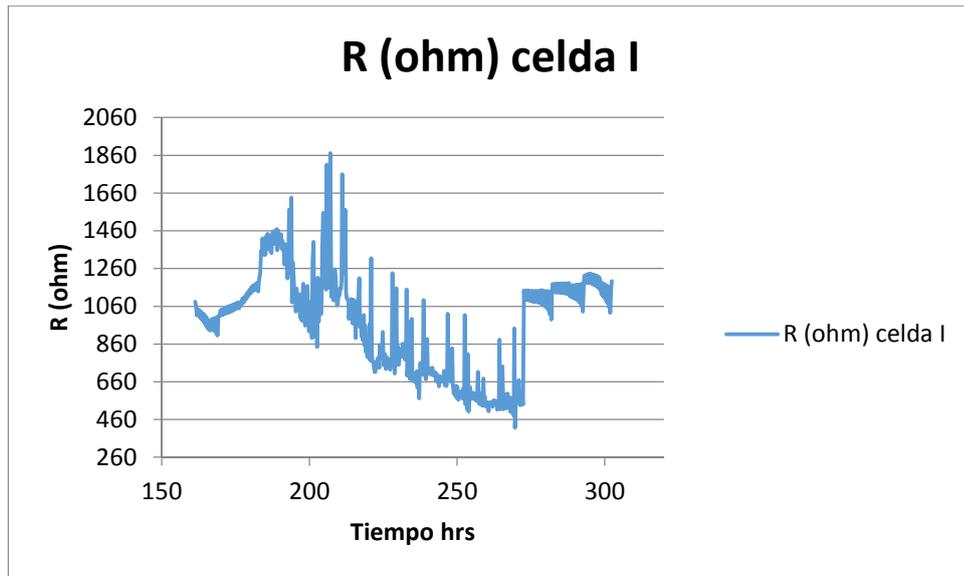


Figura 37 Grafica de la resistencia calculada para las celdas I y II.

Las medidas eléctricas calculadas y tomadas de los equipos, indican que la celda se comporta como un elemento eléctrico que tiene fluctuaciones de valores pero que tiende a aumentar su resistencia eléctrica. Bajo la suposición de que la NS deba sellar la superficie del mortero, se puede esperar un comportamiento como este. La NS, como se ha mencionado en la revisión bibliográfica, se espera que aumente la resistencia al paso de partículas cargadas por medio de la saturación del sistema poroso de la probeta y con esto, la disminución del paso de la corriente eléctrica, como se observó en la celda I.

5.2.2 Efecto del campo eléctrico sobre la celda (celda I)

Una vez finalizado el experimento después de 10 días, se procedió a desmontar la celda para analizar las secciones de la probeta después del tratamiento, identificando la polaridad de cada lado. La primera observación que se hizo fue que el compartimiento que contenía el agua (lado positivo) de la celda I presentó un color característico del óxido de hierro, debido a que los electrodos utilizados habían sido deteriorados por un proceso de corrosión y posiblemente los compuestos derivados de estas reacciones

estaban disueltos en la solución. Además se presentó un material adherido sobre la superficie de la probeta en el lado que estaba en contacto con el agua, el cual contenía restos de fibras de los electrodos y otras partículas, además de un color similar al presentado por la el agua (ver **Figura 38 y 39**). Este tipo de montaje se ha empleado para ensayos de migración de cloruros y se ha visto que emplear electrodos de acero no afecta el transporte de iones, por lo cual este fenómeno de corrosión no debería afectar las respuestas eléctricas anteriores, cuyos resultados podrían adjudicarse al efecto de la NS.



Figura 38 Probetas después del ensayo en la celda de migración con restos adheridos en la superficie, lado positivo.



Figura 39 Electrodos deteriorados por corrosión después del ensayo.

En el compartimiento donde se suministró la nano-sílice se observó que la solución adquirió una forma de gel (ver **Figura 40**), posiblemente debido a los procesos de coagulación y floculación llevados a cabo como resultado de todas las variables involucradas (perdida de agua, campo eléctrico, temperatura, etc.). Este cambio de estado líquido-sólido de la solución coloidal claramente afecta las respuestas eléctricas, como se podrá observar más adelante.



Figura 40 NS solidificada en la celda tipo 1

5.2.3 Mediciones de pH y conductividad (celda I)

Las medidas de pH y conductividad eléctrica que se realizaron con el procedimiento descrito anteriormente en la metodología y se resumen a continuación, cuyos datos son el promedio de dos mediciones. La grafica de la **Figura 41 y 42** describe de manera visual el comportamiento de las soluciones a lo largo de tiempo que duro el experimento.

Se puede observar que el comportamiento del pH del lado negativo, donde se encuentra la nano-SiO₂ tiene una medida inicial aproximada de 8 y un incremento uniforme a lo largo de los días hasta alcanzar un valor de 10.7.

En cuanto a la medida del pH del agua (lado positivo), se registró un valor inicial promedio de 8.1 el cual se decrece unas décimas durante los primeros dos días para luego tener una caída brusca hasta un valor de 3.9

promedio al tercer día. Posteriormente el pH del agua en la celda I decrece durante los siguientes días y se incrementa justo al final del experimento para terminar con un valor de 4.87. El comportamiento del pH sigue el resultado esperado de acuerdo a las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción típicas de los electrodos.

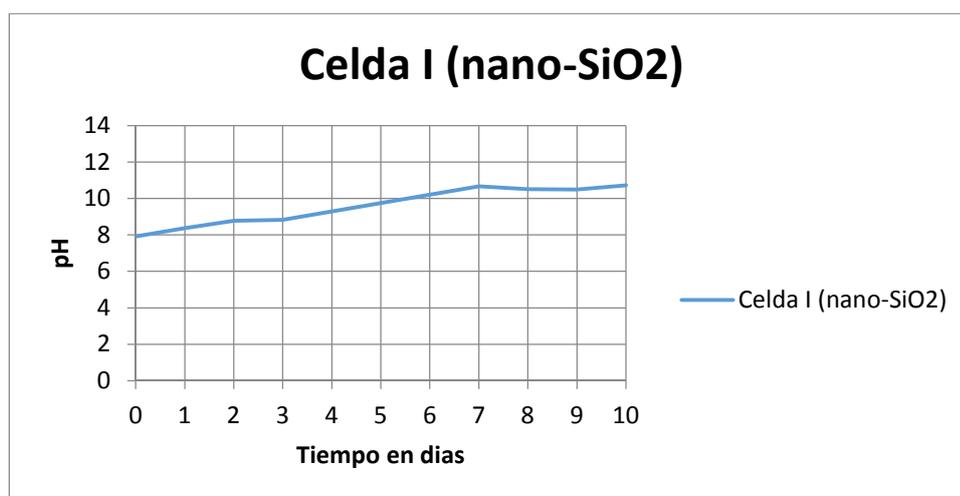


Figura 41 Grafica del comportamiento del pH de la solución de nano-SiO₂ (lado negativo) en la celda I.



Figura 42 Grafica del comportamiento del pH del agua (lado positivo) en la celda I.

El comportamiento referente a la medida de la capacidad para conducir la corriente eléctrica de las soluciones de nano-SiO₂ en la celda I, se presenta en la gráfica de las **Figura 43 y 44**. Se puede observar que la celda tiene un valor inicial promedio de 1190 μ S y presenta ligeros decrementos durante los tres primeros días. Después de esto, la celda presenta un aumento significativo de su conductividad durante los siguientes 4 días en donde llega a alcanzar los 1340 μ S para un posterior decline y un aumento con una medida final de 1362 μ S al décimo día del experimento.

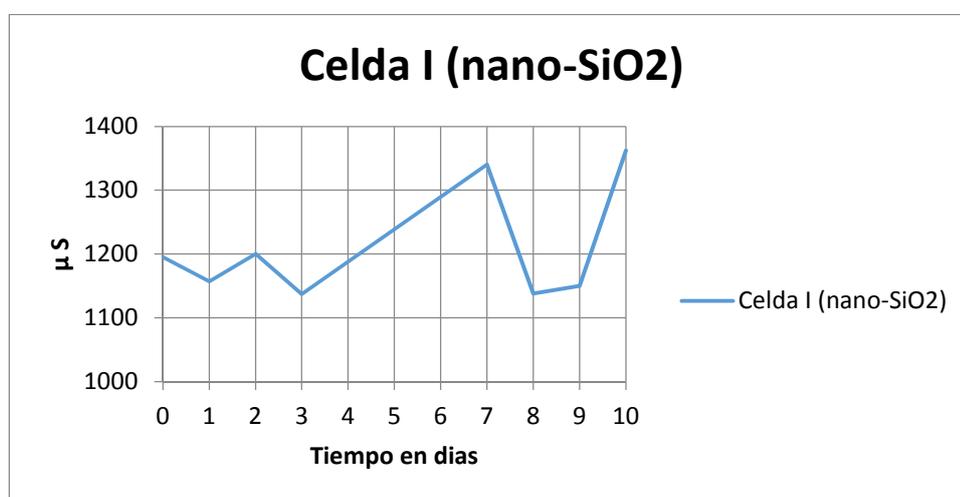


Figura 43 Grafica del comportamiento de la conductividad eléctrica de la solución de nano-SiO₂ (lado negativo) en la celda I.

En el caso de la conductividad eléctrica del agua desionizada, los valores iniciales se encuentran cercanos y por debajo de los 45 μ S y se mantienen así durante los dos primeros días del experimento. Después de esto, la celda I presenta un incremento muy significativo que llega a alcanzar los 850 μ S al séptimo día para después disminuir aún más rápido hasta un valor de 100.1 μ S, finalmente se mantiene así hasta el final del experimento (este dato no se consideró representativo pues el comportamiento es irregular y puede atribuirse a una falla del equipo, pues se comparó con tendencias de las siguientes corridas de celdas tipo 1).

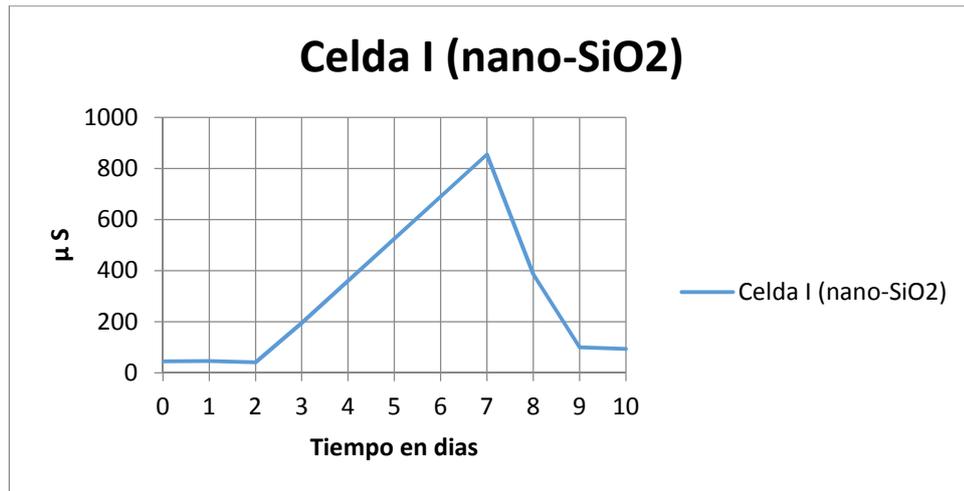


Figura 44 Grafica del comportamiento de la conductividad eléctrica del agua (lado positivo) en la celda I.

Se llevó a cabo por separado un experimento para determinar si solo el efecto del pH era suficiente para llevar a cabo el proceso de gelificación de la nano-sílice coloidal. Para esto, tomo un contenedor con NS al que se le fue dosificando KOH en dosis de 0.37 ml y mezclando 300 rpm por 1 minuto con una temperatura ambiente de $20 \pm ^\circ\text{C}$. Al final, el contenedor de NS incremento su pH hasta 13.1 y fue dejado sellado durante una semana. No se presentó ninguna señal de solidificación.

De acuerdo a los resultados, se puede observar que la solución de NS aumenta tanto su pH como su conductividad durante el proceso de migración, debido probablemente al aumento de su concentración debido al proceso de aglomeración y a la adición de especies generadas en el electrodo negativo como iones hidroxilos. El agua, por otro lado, reduce su pH como se espera en cuando está en contacto con un electrodo positivo pero aumenta su conductividad. En ambos casos, la conductividad aumentada de ambos compartimientos permite sugerir que el factor determinante para aumentar o mantener la resistencia eléctrica de la celda, no se ve opacado por la conductividad en aumento de las soluciones.

5.2.4 Mediciones eléctricas (celdas II y III)

Para la siguiente corrida de experimento, se lleva a cabo una comparación entre dos celdas: H₂O-NS (agua como anolito y NS como catolito, celda II) y una H₂O-H₂O (agua en los dos compartimientos, celda III) para estudiar el efecto del campo eléctrico sin NS. La comparación de la medida del voltaje para las celdas se muestra a continuación en la **Figura 45**. Se registró un voltaje inicial de 6.03 para la celda II y 5.74 para la celda III, con subidas y bajadas de voltaje y en general una tendencia leve a incrementarse al final para las tres celdas. Los valores finales registrados son 6.64 y 6.08 respectivamente.

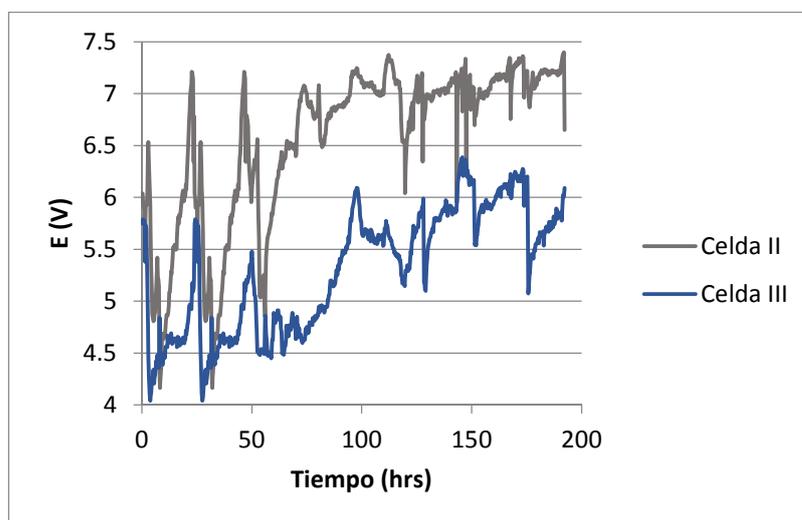


Figura 45 Medida de voltaje para las celdas III, IV y V.

En la **Figura 46** se presenta el comportamiento de la intensidad de corriente durante el circuito configurado en las celdas II y III. En el caso de la celda II, la corriente presenta una intensidad inicial de 9.95 mA y una posterior variación con valores que oscilan entre 3 y 10 mA durante las primeras 50 horas del experimento; después de esto termina registrando una intensidad de 2.91 mA, para luego incrementarse de manera gradual hasta obtener 5.46 mA final. La celda III presenta un valor inicial de 3.19 mA, el cual es inferior al de ambas celdas y no presenta el pico negativo entre las

125 y 145 horas, después muestra un incremento lento con una pendiente parecida al de la celda II y registra una intensidad de corriente final de 7.01 mA.

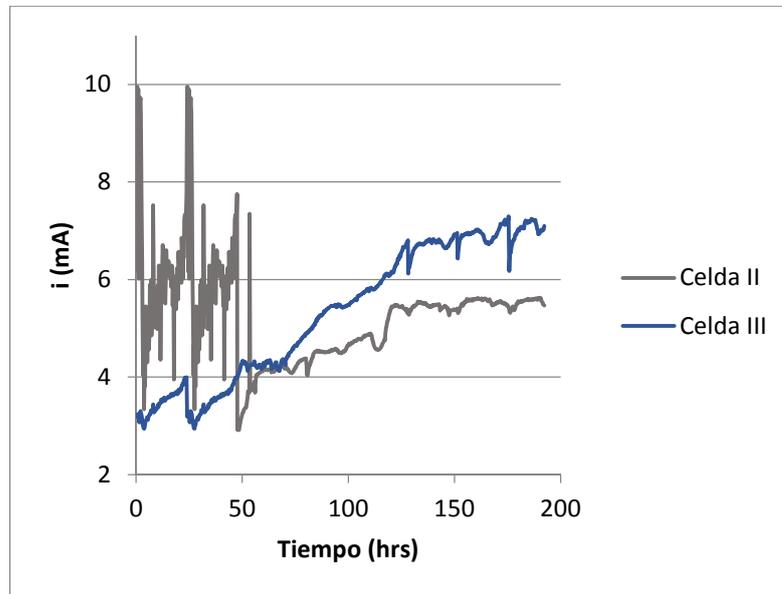


Figura 46 Variación de intensidad de corriente de las celdas III, IV y V.

En base a los valores obtenidos de intensidad de corriente y voltaje, se puede obtener el cálculo de la resistencia eléctrica cuyo comportamiento para las celdas II y III se muestra a continuación (**Figura 47**). En el caso de la celda II se calcula una resistencia inicial de 606.72 Ω . En las primeras 50 horas de la medición se presenta una variación que refleja bien la variable de la intensidad, en donde los valores oscilan entre 570 Ω y 2300 Ω . Después de esto, la resistencia tiene variaciones no tan bruscas y termina con una resistencia final de 1215.75 Ω , es decir, se obtuvo un incremento total final de 609.09 Ω .

El comportamiento de la resistencia para la celda III presenta en general una tendencia a disminuir con variaciones regulares y presenta una reducción aparente desde un valor inicial de 1801.46 Ω a una medida final de 857.39 Ω .

Es probable que las respuestas eléctricas de la celda V (agua-agua) difiera del comportamiento de las celdas con NS ya que el efecto observado de las nano-partículas no está afectando la microestructura de esa probeta.

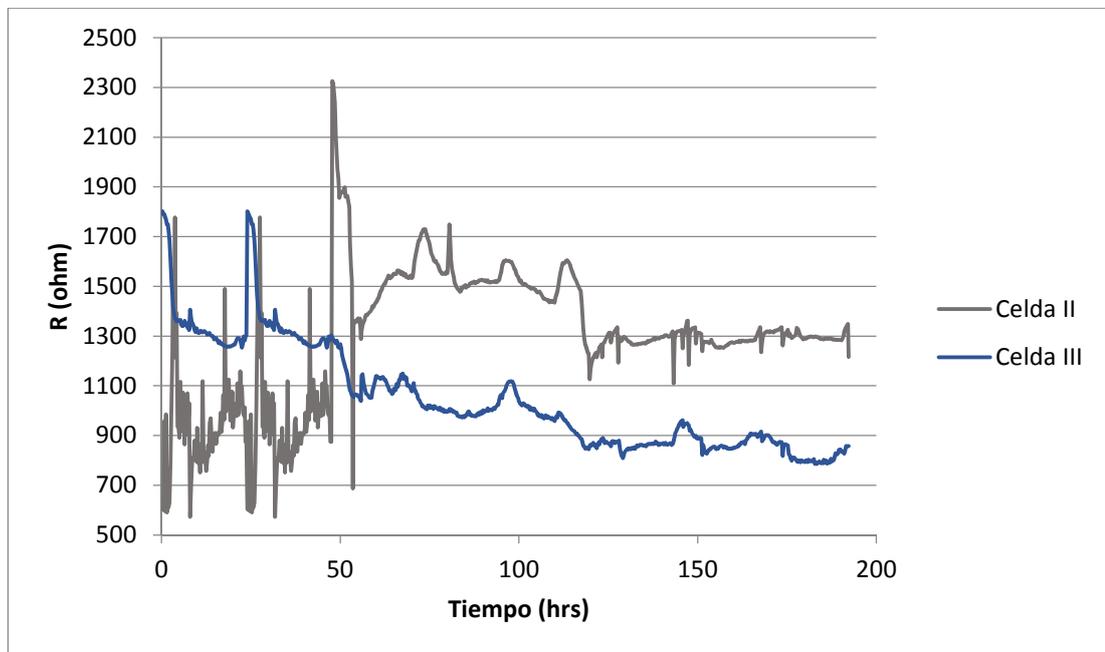


Figura 47 Grafica de la resistencia calculada para las celdas II y III.

En base a los resultados obtenidos de las mediciones eléctricas se puede suponer de nuevo que la NS está afectando a la probeta de mortero. Un comportamiento similar a la celda I se presentó con la celda II en donde su resistencia eléctrica aumenta y contrasta muy significativamente con un experimento sin NS (celda III).

5.2.5 Efecto del campo eléctrico sobre la celda (celda II y III)

Lo primero que se pudo observar fue que la solución de NS en el lado negativo de la celda II estaba completamente en estado de gel con burbujas de una fase gaseosa retenidas en los electrodos. Un fenómeno parecido se presentó en la celda I, pero con una fase solidificada. La **Figura 48** muestra imágenes de la fase gaseosa retenida en los electrodos.

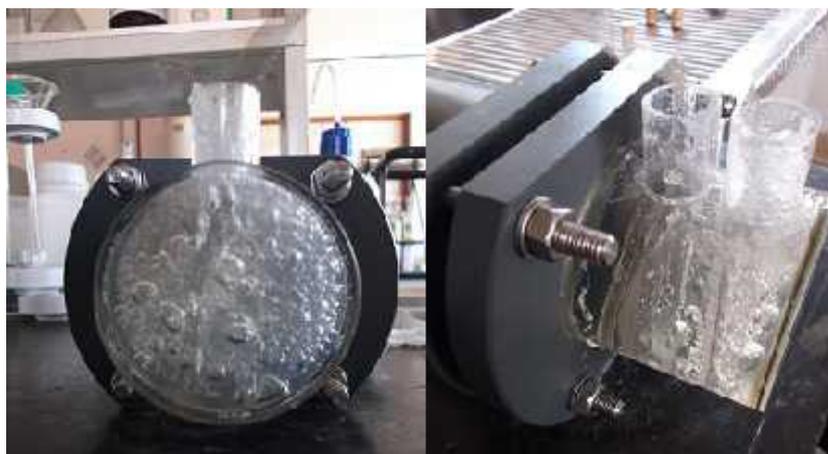


Figura 48 Fenómeno de gelificación en el lado negativo de las celdas, con una fase gaseosa retenida en los electrodos.

5.2.6 Mediciones de pH y conductividad (celdas II y III)

A continuación se presentan los resultados del muestreo realizado a las celdas II y III en donde se midió pH y conductividad eléctrica de la solución. El muestreo se realizó de la misma forma que se llevó a cabo con la celda I, tanto en el lado negativo como en el positivo. En algunos casos, el fenómeno de solidificación antes mencionado provocó que no fuera posible medir la solución, debido a que: a) el compartimiento de la solución estaba demasiado solidificado para hacer el muestreo (*) y b) la muestra gelificó en el vial en donde fue almacenada hasta el final del experimento (**). En el segundo caso, si fue posible medir el pH ya que el electrodo del equipo podía introducirse sin problema a pesar de la viscosidad de la muestra, en cambio el electrodo de medición para la conductividad ponía en riesgo su integridad y no podía ser utilizado.

En la **Figura 49** se muestra una comparación del comportamiento del valor de pH del lado negativo de las celdas II y III durante el periodo de ensayo. Se observa en la celda II un valor inicial de 6.2, el cual se incrementa durante los primeros tres días y luego se mantiene constante hasta el final del experimento. La medida final para la celda II fue un pH de 11. En el caso de la celda III, la cual contenía agua en ambos polos presenta también un comportamiento a incrementarse, aunque de manera menos intensa, durante el transcurso del tiempo, con un valor inicial de 9.4 y un valor final de 12.

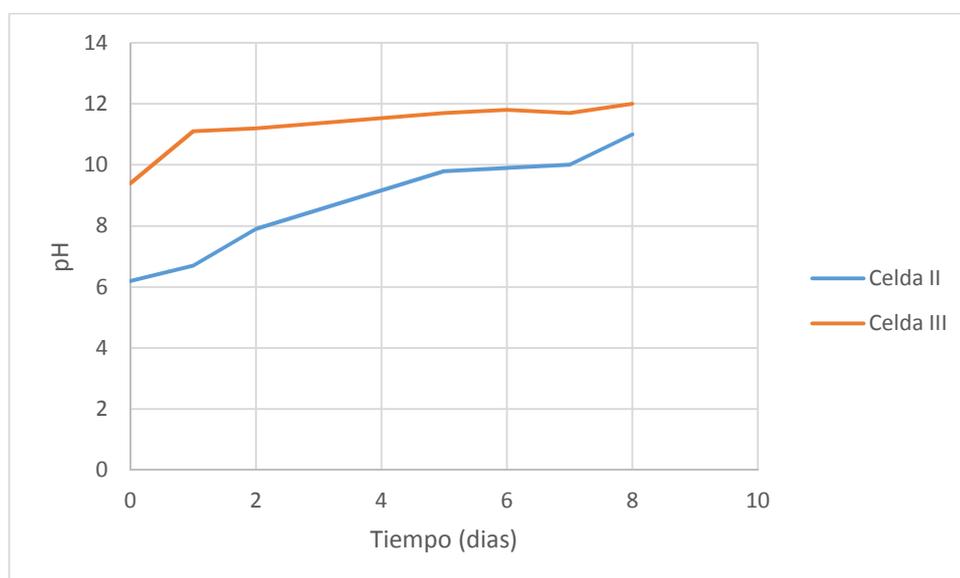


Figura 49 Grafica del comportamiento del pH de la solución del lado negativo en las celdas II y III.

La comparación de los valores de pH de los lados positivos de las celdas II y III se presenta en la **Figura 50**. En estos casos, el agua contenida en la celda II mostro un comportamiento mantenido casi constante durante las primeras mediciones con ligeras variaciones alrededor de 10. El valor inicial fue 10.2 y el valor final fue 3.7. En cuanto al pH del lado positivo de la celda III, los valores siguieron la misma tendencia de la celda II durante los primeros dos días, para luego presentar una caída hasta un 3.8 que se

mantendría casi constante hasta el final del experimento. El valor final para la celda III fue de 5.2.

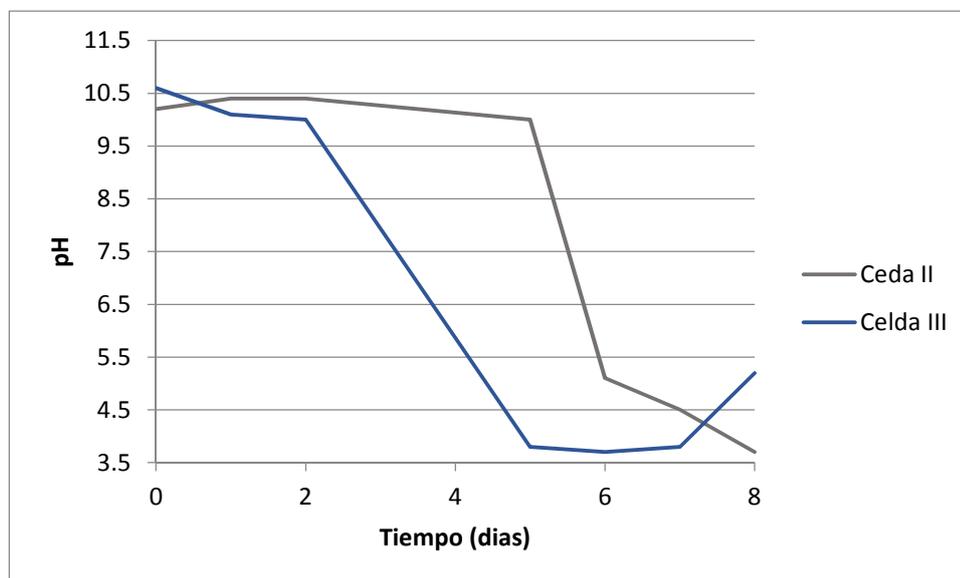


Figura 50 Grafica del comportamiento del pH de la solución del lado positivo en las celdas II y III.

La medida de conductividad en el lado negativo de la celda no pudo ser realizada completamente debido a que las muestras contenidas en viales de plástico gelificaron y su medición ponía en riesgo al equipo de conductividad. Solo fue posible medir las muestras de los 3 primeros días cuyo valor inicial fue 3200 μS para la celda II (**Figura 51**). En el caso de la celda III, la medida si pudo ser realizada debido a que esta celda contenía agua en ambos lados por lo que la solidificación no se presentó. El comportamiento de la conductividad en esta celda presenta un incremento continuo que parte de un valor inicial de 84.3 μS y alcanza los 1956 μS al final del ensayo. Se puede apreciar un cambio en la pendiente entre el segundo y tercer día que indica un incremento intenso de los valores, para después continuar con la tendencia inicial.

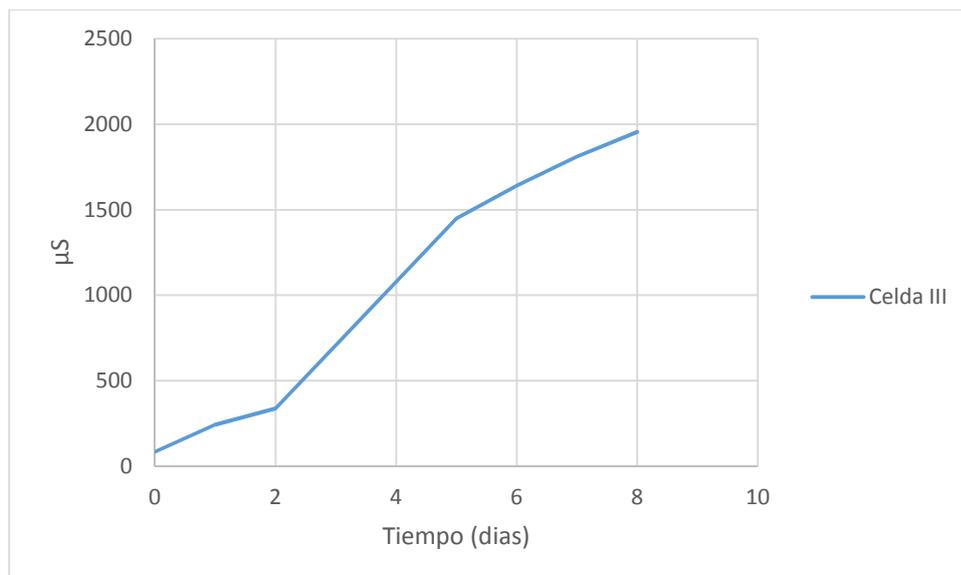


Figura 51 Grafica del comportamiento de la conductividad eléctrica de la solución del lado negativo en la celda III.

La grafica en la **Figura 52** indica el comportamiento de la conductividad eléctrica en las soluciones de los lados positivos de las celdas II y III, que en todos los casos se trató de agua desionizada. Para la celda II, se registra un 40.34 μS . El valor final para las celdas II es 173.8 μS . La celda III presento un valor inicial de 96.3 μS y mostro un comportamiento similar las dos celdas anteriores durante casi toda la duración del experimento, aunque al final no obtuvo un incremento de sus valores, si no que regresa a los 92.9 μS como medida final.

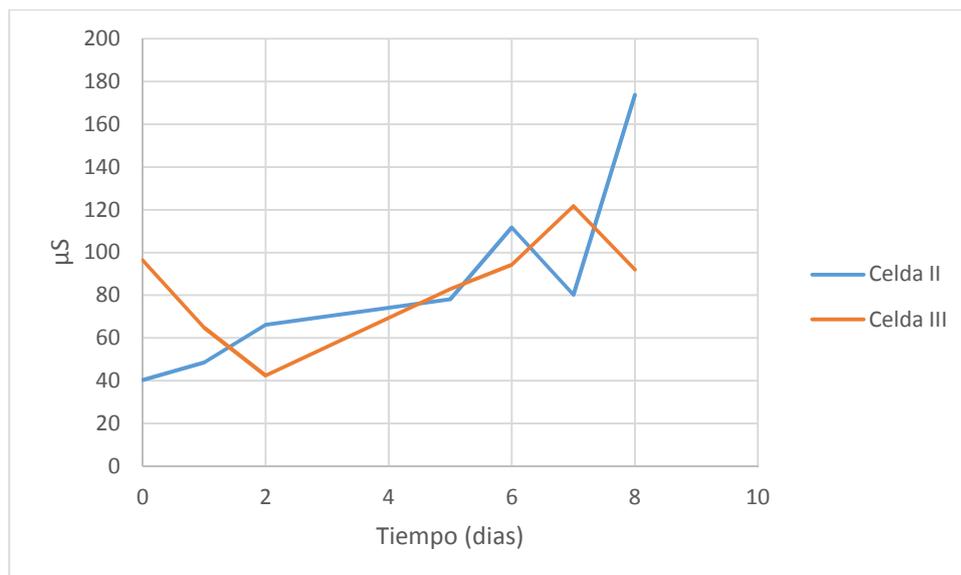


Figura 52 Grafica del comportamiento de la conductividad eléctrica de la solución del lado positivo de las celdas II y III.

Demostrando cierta reproducibilidad, los resultados de pH de las celdas II y II concuerdan con los de la celda I, demostrando que los procesos de las reacciones oxido y reducción de los electrodos se llevan con naturaleza en las celdas de migración. Los valores de conductividad en todos los compartimientos indican un incremento de la capacidad para conducir la corriente de las soluciones, lo cual quiere decir que el resultado global de la celda para incrementar la resistencia eléctrica sobre pasa el efecto contrario de las soluciones.

5.2.7 Microscopia óptica

Se analizó por medio de microscopia óptica la superficie pulida de un corte transversal de probetas después de tratamiento de migración de NS y se compara con probetas referencia. Las muestras fueron pulidas con papel lija de carburo de silicio tanto con desbaste grueso como fino. Esta técnica fue necesaria para poder apreciar de un modo más detallado el cambio en la apariencia de las probetas que fue posible apreciar a simple vista y el cual no fue posible por microscopia electrónica. Las micrografías se muestran a continuación. En la **Figuras 53** se presentan las superficies transversales de una muestra extraída directamente de una probeta de mortero que no fue sometida a ningún tratamiento. Se puede observar que presenta una distribución de tamaños de agregados calizos muy dispersa.

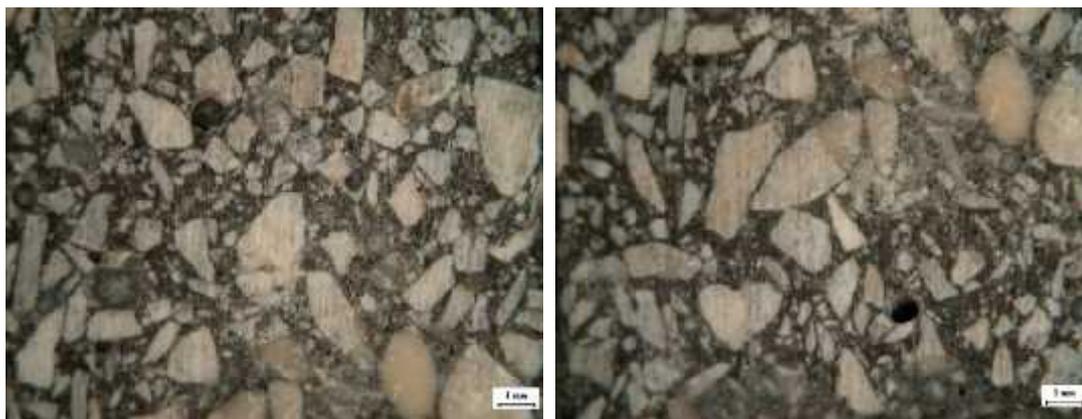


Figura 53 Imágenes de un corte transversal de una probeta sin tratamiento a una magnificación de 1x.

Las imágenes de la **Figura 54 y 55** presentan las fotografías tomadas a una probeta después de migración sin pulir y después del proceso de desbaste. En ambos casos es posible diferenciar un cambio en la apariencia de la matriz cementante en el extremo que estuvo en contacto con el compartimiento del catolito (lado izquierdo) y que se puede atribuir a la incorporación de NS promovida por el campo eléctrico.

En el caso de la probeta de la celdas I, la región de apariencia modificada en promedio se encontró hasta una distancia de entre 1.5 y 2.5 mm desde la superficie, es decir, que la penetración de la nano-SiO₂ posiblemente se llevó a cabo hasta el punto en la interface entre las dos regiones de la matriz.

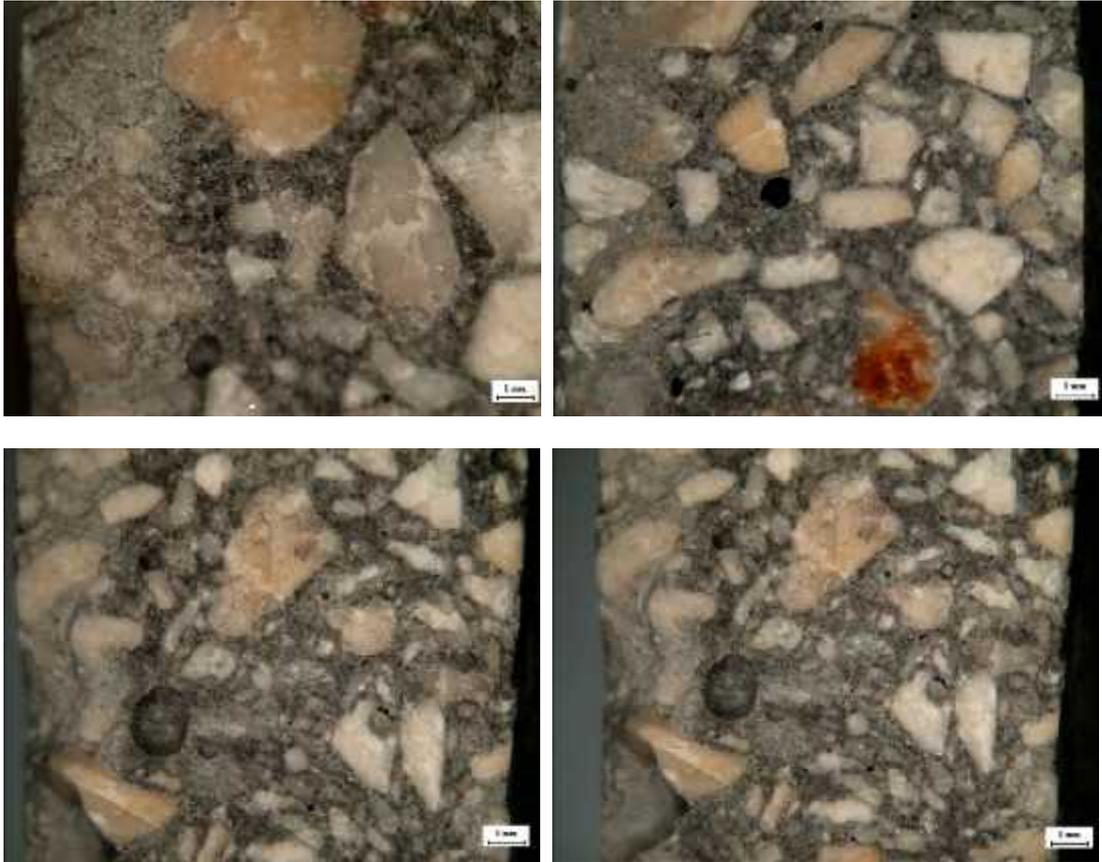


Figura 54 Probeta de la celda I sometida al tratamiento a una magnificación de 1x.

En las imágenes de la probeta después de migración (**Figura 55**) es posible observar como en el caso del punto más alejado del centro, el cual estuvo en contacto con el aro que sirve de empaque, la NS no pudo penetrar debido al impedimento del plástico (**Figura 55**, superior izquierda). Sin embargo, la apariencia de todo el resto del área expuesta si fue modificada. La región modificada tiene una distancia de penetración de 1.5 a 2.5 mm

desde la superficie en contacto con el catolito. También se puede notar que en las partes donde existían cavidades (**Figura 55**, central derecha), la región modificada sigue el perfil de la superficie y mantiene constante la distancia de penetración de la nano-SiO₂.

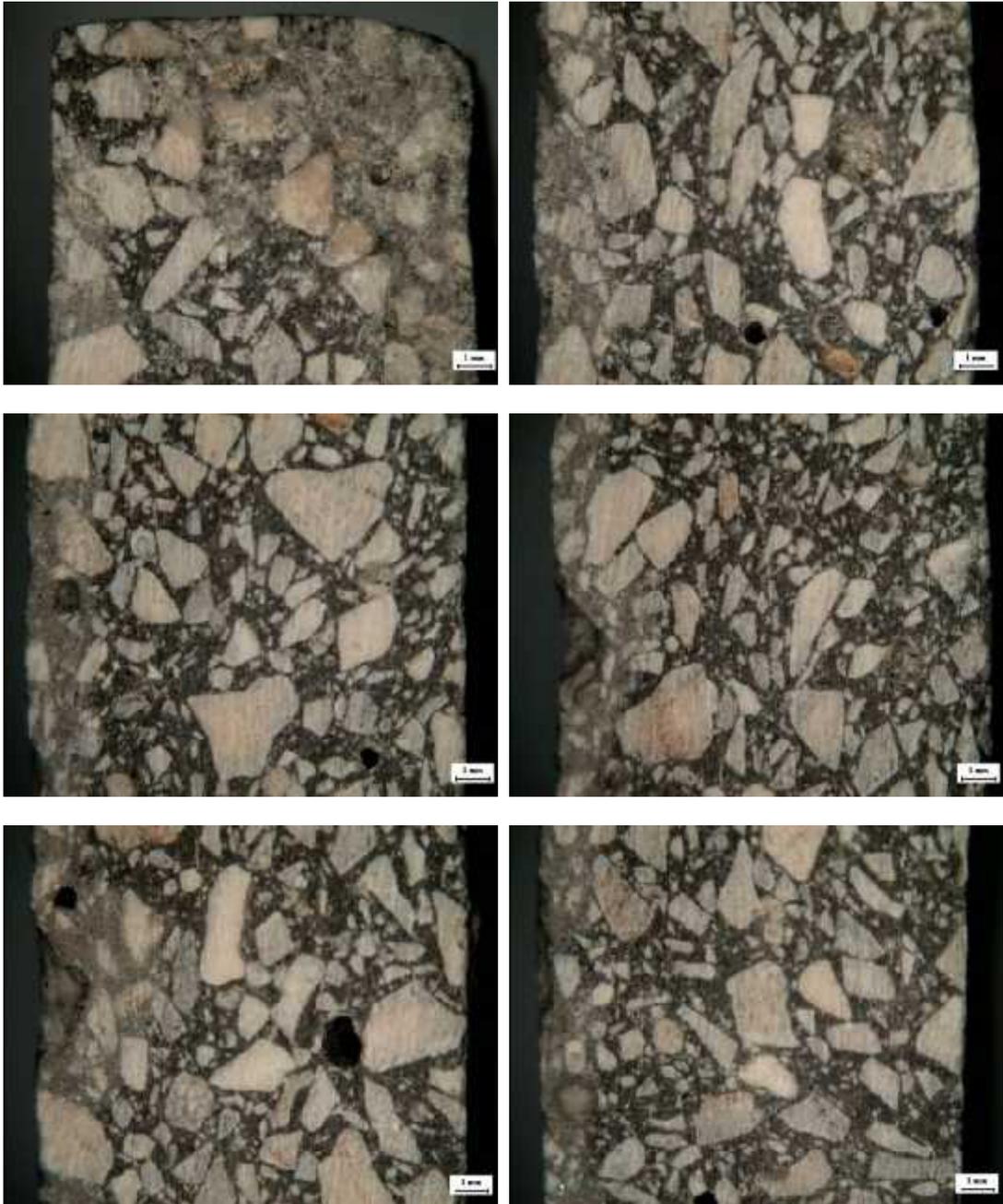


Figura 55 Probeta de la celda II sometida al tratamiento a una magnificación de 1x.

Las imágenes de otra probeta de migración (celda II) se muestran en la **Figura 56**. Como se puede observar, estas probetas también presentaron una región de apariencia modificada en el extremo que estuvo en contacto con la nano-SiO₂ (izquierdo), y que posiblemente se deba a la penetración de dichas partículas. Se aprecia también que la región en contacto con el plástico de los empaques nos ocurrió la migración, pero en cambio en el área expuesta, el fenómeno es evidente. En el caso de la probeta de la celda III, no existió ninguna modificación visual en la apariencia.

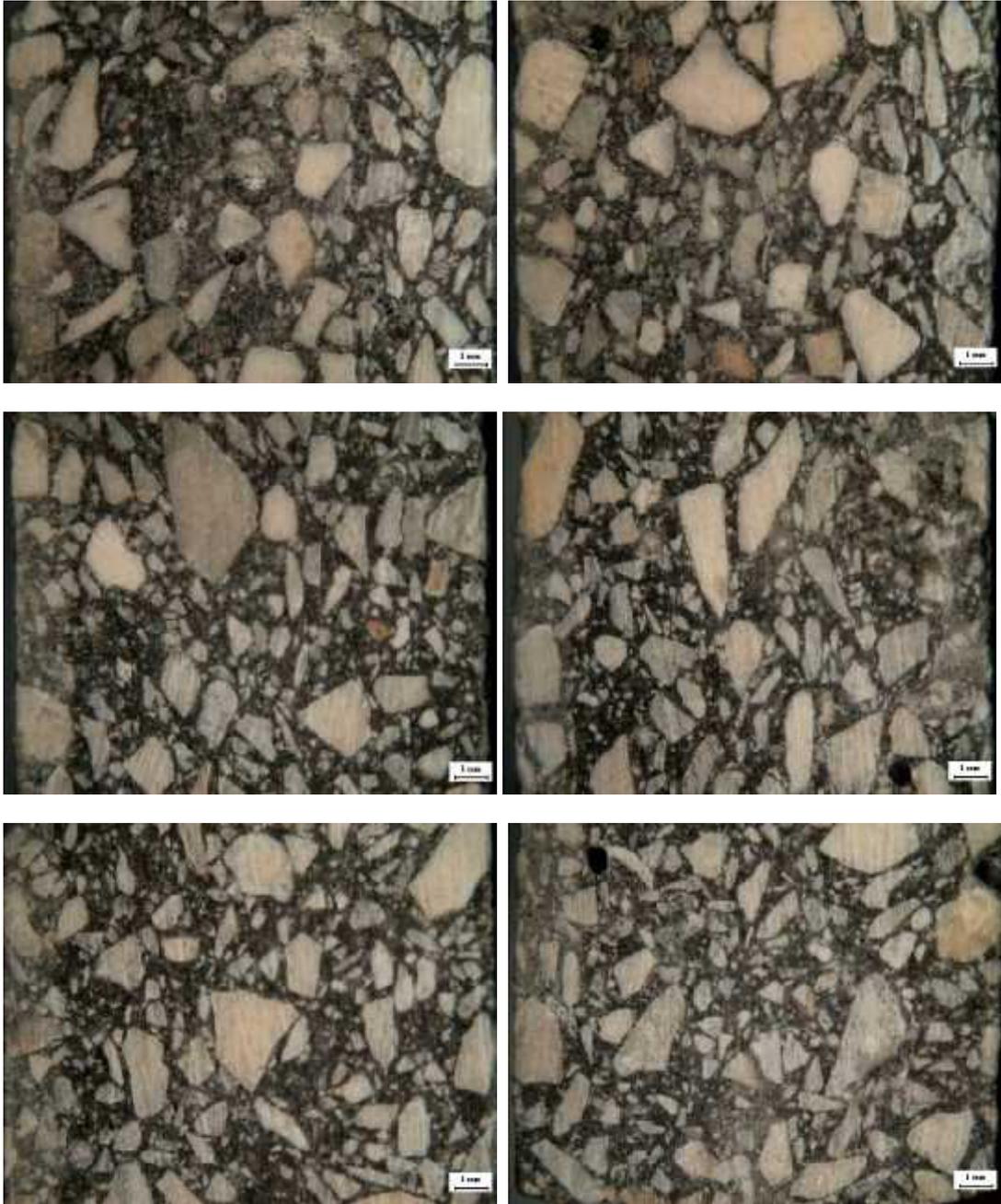


Figura 56 Probeta de la celda IV sometida al tratamiento a una magnificación de 1x.

5.2.8 Caracterización de celdas tipo 1 por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

A continuación se muestra la caracterización que se realizó a las probetas antes y después del tratamiento por medio de microscopia electrónica de barrido acoplado con espectroscopia de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés). En el caso de electrones retrodispersados (ER), las muestras que se analizaron fueron tomadas de un corte transversal y montadas en resina y pulidas para poder obtener una superficie que permitiera con más facilidad la identificación de las fases. Para electrones secundarios (ES), las muestras fueron tomadas por medio de fractura y montadas en el porta muestras del equipo directamente. El equipo utilizado es un Microscopio Hitachi s-4800 con un detector Bruker.

5.2.9 Muestra de referencia

Una muestra sin aplicación del tratamiento fue analizada con electrones retrodispersados y se observa en la **Figura 57**. Se aprecia en la micrografía que existe una gran cantidad de partículas que se encuentran adheridas a la superficie de la muestra con una distribución de tamaños variable que va desde 1 μm hasta superar las 50 μm y morfologías no muy homogéneas, posiblemente debido a la naturaleza del agregado calizo. También se puede notar que existe la formación del gel CSH pero con una cantidad significativa de fase anhidra aún presente, posiblemente asociado al hecho de que se trabaja con probetas que han tenido un curado de 7 días.

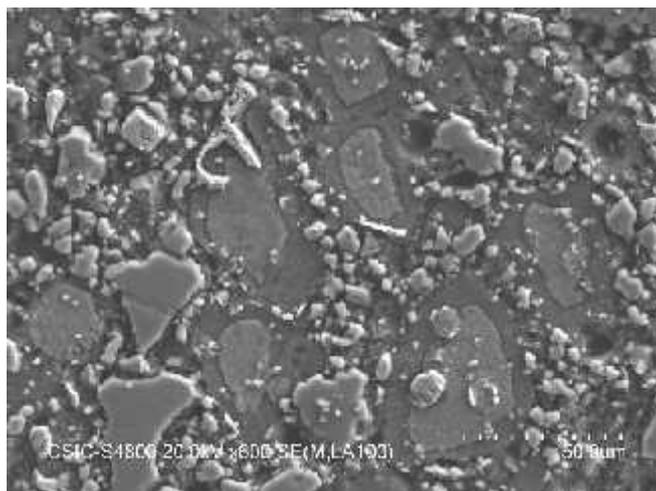


Figura 57 Micrografía con electrones retrodispersados de una muestra sin tratamiento mostrando fase anhidra.

En la **Figura 58** se analiza otra zona de la muestra sin tratamiento donde se observa también partículas dispersas y adheridas a la superficie como el caso anterior; además se observa la presencia de una fase con forma de aguja posiblemente asociadas a la formación de etringita. Para detallar más en la identificación de este compuesto, se realizó un análisis químico por medio de EDS en 12 puntos señalados en la micrografía.

Los primeros 5 puntos corresponden a la región conformada por la fase en forma de agujas mencionada cuya cuantificación del análisis químico se muestra en la **Tabla 10**. La cuantificación toma en cuenta los elementos más característicos de una pasta de cemento y se reportan estos en porcentaje de composición calculada en base a óxidos estequiométricos, así como la ausencia de señales significativas de los demás.

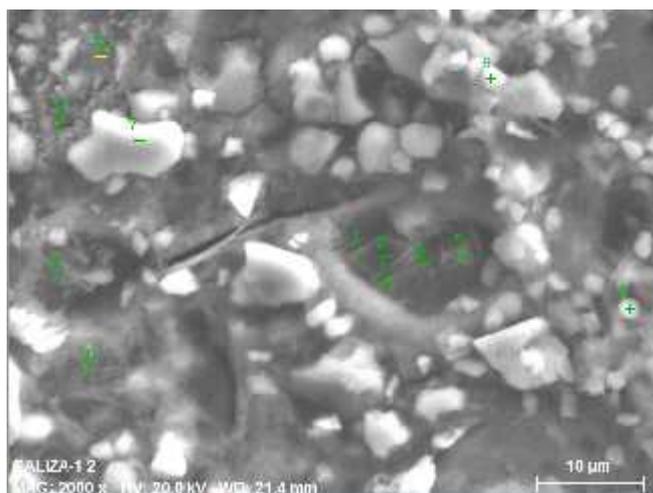


Figura 58 Micrografía con electrones retrodispersados en región de fase en forma de agujas indicando los puntos de análisis químico.

Se puede observar que existe una evidente superioridad en cuanto a la presencia de las fases del calcio, con porcentajes de composición que van desde el 66.7% al 93.5% posiblemente debido a la utilización de arena caliza como agregado. El máximo contenido de silicio encontrado en esta región es de 10.21%, el cual es menor al porcentaje que se esperaría con un mortero fabricado con arena silica. La cuantificación de los puntos del 6-12 se muestra en la **Tabla 11**, los cuales corresponden a diferentes zonas y morfologías de la misma muestra sin tratamiento. En general se obtuvieron conteos con altos contenidos de calcio, que en algunos casos alcanzaban los 99.9%, lo cual se puede atribuir principalmente al agregado calizo. Algunas otras zonas presentan contenidos de silicio hasta en un 18%. Se observa la presencia también de una gran cantidad de partículas adheridas a la superficie que pudieran estar afectando el análisis real de la matriz cementante.

Tabla 5 Resumen de la cuantificación del análisis químico de los puntos 1-5.

	Porcentaje (%)				
Oxido	1	2	3	4	5
SiO₂	9.61	5.43	10.21	1.06	2.21
CaO	66.77	83.04	67.73	93.75	91.46
Ca/Si	6.9	15.3	6.5	93	42.5

Tabla 6 Resumen de la cuantificación del análisis químico de los puntos 6-12 (Sin tratamiento).

	Porcentaje (%)							
Oxido	6	7	8	9	10	11	12	
SiO₂	10.57	0.92	16.20	2.14	18.54	0.18	0.01	
CaO	72.82	96.73	61.93	89.95	63.22	99.8	99.98	
Ca/Si	6.9	105.5	3.7	42.3	3.4	990	990	

En la **Figura 59** se muestra otra zona de la muestra sin tratamiento en donde puede apreciarse mejor la pasta de cemento compuesta por gel CSH y zona anhidra y en las **Tablas 12 y 13** la cuantificación del análisis químico realizado en los puntos indicados. Se observa que los contenidos de calcio se ven un poco disminuidos en comparación con los análisis anteriores donde estos varían entre los 55% y 73% para los análisis del 13 al 20, lo que

significa que la relación Ca/Si se asemeja más a aquellas asociadas a la formación de geles CSH y a la presencia de fases anhidras del cemento como silicatos tricálcico (C3S) y dicálcico (C2S). Esto se aprecia más que en los análisis anteriores debido a que esta zona se encuentra más despejada de partículas que puedan interferir en el conteo. Los contenidos de aluminio y hierro también se ven incrementados alcanzando los 6.6% y 5.6% respectivamente. El resto de los puntos presenta una composición similar los anteriores a excepción del 25 y 28, cuyo análisis muestra contenidos de calcio del 97% y 99% respectivamente, lo que claramente indica que puede tratarse de partículas de agregado.

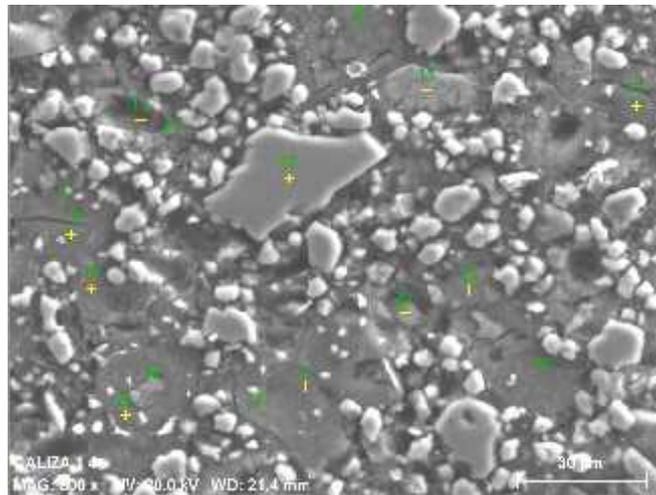


Figura 59 Micrografía con electrones retrodispersados de una superficie pulida de una muestra sin tratamiento.

Tabla 7 Resumen de la cuantificación del análisis químico de los puntos 13-21 (Sin tratamiento).

	Porcentaje (%)							
Oxido	13	14	15	16	17	18	19	20
SiO₂	10.49	7.25	24.73	22.52	33.40	36.16	33.05	35.42
CaO	69.08	64.33	68.66	73.56	58.22	55.21	59.76	57.62
Ca/Si	6.9	9.1	2.8	3.3	1.7	1.5	1.7	1.6

Tabla 8 Resumen de la cuantificación del análisis químico de los puntos 21-28 (Sin tratamiento).

	Porcentaje (%)							
Oxido	21	22	23	24	25	26	27	28
SiO₂	36.92	34.36	35.82	33.68	1.84	35.17	34.72	0
CaO	56.74	59.04	57.46	58.78	97.32	53.35	58.6	99.89
Ca/Si	1.5	1.73	1.6	1.7	97	1.5	1.7	99

5.2.10 Muestras después de migración

En el caso de las muestras con el tratamiento, el corte se realizó de la misma manera que las muestras sin tratamientos, solo que identificando bien el lado positivo y negativo como se muestra en la **Figura 60**. Estas muestras presentaron la formación de una región notoria a simple vista con un cambio de coloración y una profundidad transversal de casi 1 mm en el lado negativo, es decir, en el que estuvo en contacto con la NS.

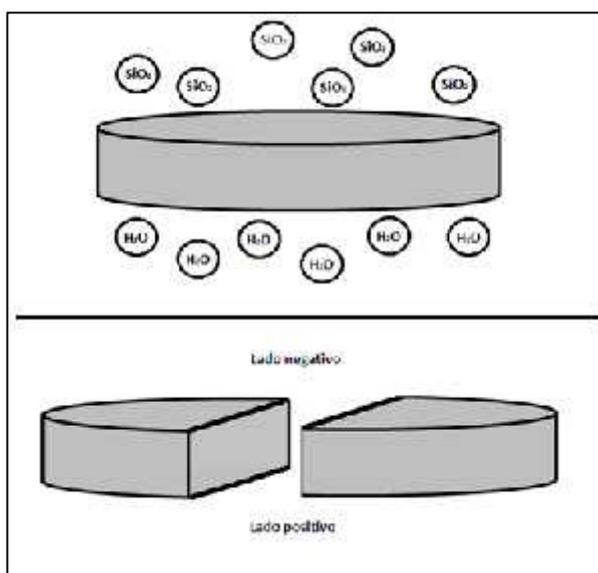


Figura 60 Corte transversal de la probeta después del tratamiento para análisis MEB-EDS.

Una vez que las muestras fueron introducidas al equipo, lo primero que se pudo apreciar fue que la superficie no presentaba tantas partículas adheridas como en el caso de las muestras sin tratamiento (**Figura 61**). También se puede observar la presencia de ciertos aglomerados con forma esférica que parecían encontrarse situados en las fases anhidras de la pasta del cemento. Estos aglomerados presentaron un tamaño de entre 9 - 12 μm y emitían una señal con un contraste de brillo más intenso que la pasta de cemento. A continuación se presenta el análisis químico por medio de EDS de estas morfologías dentro de los primeros 2 mm de profundidad. A

profundidades más altas, la matriz presentaba características similares a la referencia.

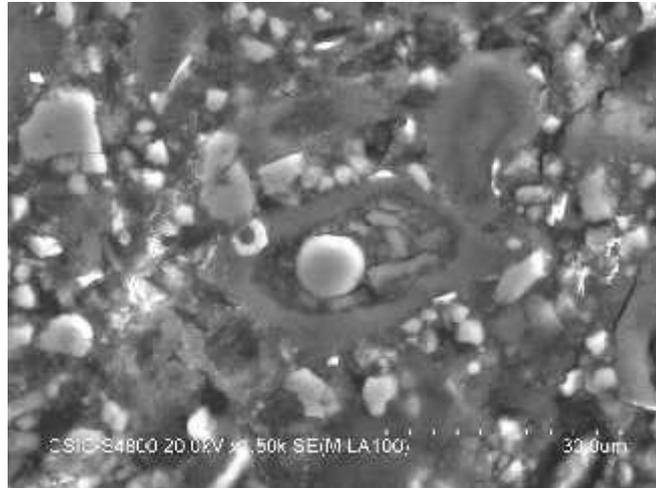


Figura 61 Micrografía con ER de un aglomerado esférico situado en dentro de una fase anhidra.

La **Figura 62** presenta una zona de fase anhidra con lo que parece ser una morfología del mismo tipo encontrado anteriormente y cuyo análisis químico hace suponer que se trata de aglomerados de nano-SiO₂. Estos aglomerados se encuentran situados en el interior de las fases sin hidratar y presentan porcentajes de contenido de sílice hasta en un 60% y cuya relación Ca/Si es considerablemente inferior a la presencia por un gel CSH convencional que suele estar entre 1.2 -1.8 aproximadamente. También se puede observar en los datos de la cuantificación de la **Tabla 14** que la relación Ca/Si aumenta con la distancia al centro del anhidro del punto de análisis, lo que indica posiblemente que los aglomerados de NS se incorporan en el interior del anhidro y reaccionan de dentro hacia afuera del anhidro (puntos 1, 2 y 3)..

El análisis del punto 4 indica que se trata de una partícula de agregado calizo adherida a la superficie. Aunque en este lado de las probetas (negativo) aún se presentan este tipo de morfologías, es menos frecuente que en el lado en contacto con el electrodo positivo. El punto 6

corresponde de nuevo a una zona de pasta con una relación Ca/Si baja, que también se puede atribuir a la migración de la nano-SiO₂ hacia el interior del mortero dando lugar a geles enriquecidos en silicio.

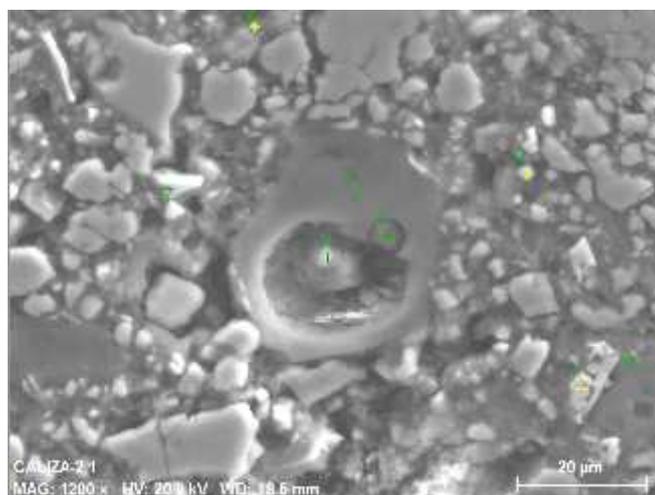


Figura 62 Micrografía por ER de un aglomerado dentro de la fase anhidra en lo que parece un proceso de reacción.

Tabla 9 Resumen de la cuantificación del análisis químico de los puntos 1-8 (Con tratamiento).

Oxido	Porcentaje (%)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO₂	59.87	50.04	55.48	17.75	4.13	51.23	7.34	15.71
CaO	20.02	29.54	34.79	77.89	45.68	32.78	46.58	50.43
Ca/Si	0.3	0.58	0.6	4.5	11.25	0.6	6.57	2.9

La micrografía mostrada en la **Figura 63** presenta otra zona anhidra que parece haber reaccionado con un aglomerado de nano-SiO₂ según las características que se observan. Se puede apreciar como una zona de pasta de cemento alberga diferentes tipos de morfologías en su interior en donde los análisis químicos arrojan también relaciones Ca/Si inferiores, es decir, con contenidos de silicio más altos a los de las fases convencionales y según los datos de la **Tabla 15**, estas relaciones van cambiando con el aumento de calcio según se aleja del centro de reacción, como se puede observar en los puntos del 9 al 15.

Los puntos 16 y 17 indican relaciones de Ca/Si muy elevadas con lo que se puede asumir que se trata de partículas del agregado fino, las cuales, como se ha observado anteriormente, se encuentran distribuidas no homogéneamente y de una manera algo superficial sobre las fases de la pasta de cemento.

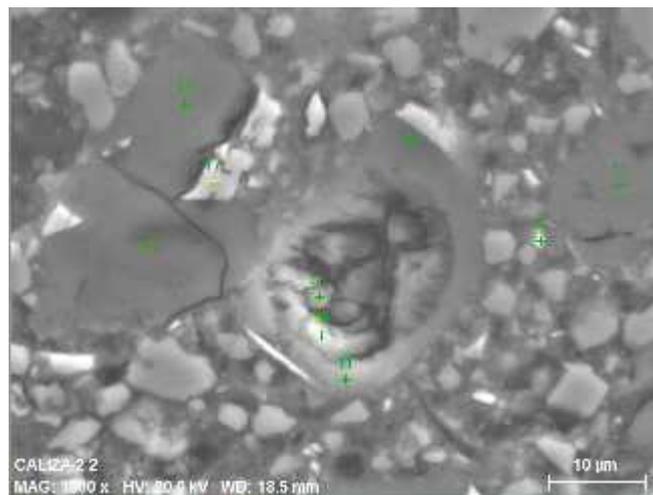


Figura 63 Micrografía por ER de una fase anhidra con una posible reacción con nano-SiO₂.

Tabla 10 Resumen de la cuantificación del análisis químico de los puntos 9-17 (Con tratamiento).

Oxido	Porcentaje (%)								
	9	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO₂	53.94	55.88	51.97	44.81	51.05	52.6	51.19	10.71	4.3
CaO	26.69	23.62	37.84	48.51	41.49	38.36	41.62	44.29	48.5 2
Ca/Si	0.46	0.41	0.72	1	0.8	0.7	0.8	4.4	12

Otra zona dentro de los primeros 2 mm de profundidad donde se encontró la formación característica ya mencionada se observa en la micrografía de la **Figura 64**. Se observa la existencia de fases con alto contenido de calcio, las cuales son muy diferenciables en los puntos 18, 19, 20 y 26 de la **Tabla 16**, las cuales se distinguen debido a su morfología, contraste de brillo y análisis químico; mientras que se presenta también una zona de pasta que ha modificado su relación Ca/Si por debajo del 1 y en cuyo interior se localizan morfologías tipo aglomerado (puntos 21, 22, 23, 24 y 25). Se encuentra también dentro de la fase anhidra otra partícula esférica como las encontradas anteriormente, cuyo análisis químico indica que contiene un alto contenido de hierro (29.7%, punto 27).

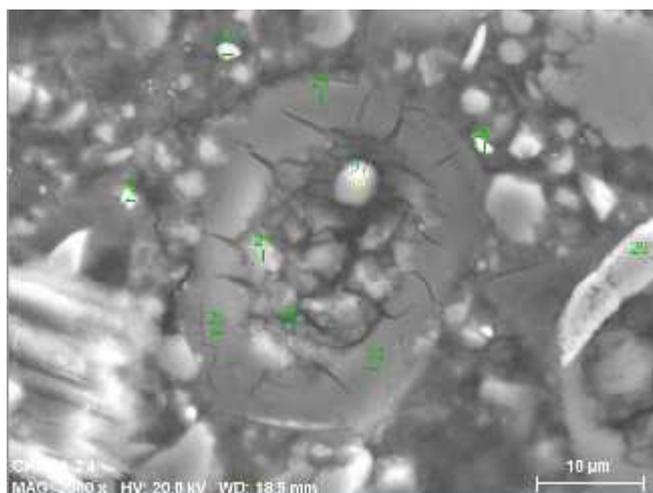


Figura 64 Micrografía por ER de un aglomerado dentro de una fase anhidra.

Tabla 11 Resumen de la cuantificación del análisis químico de los puntos 18-27 (Con tratamiento).

	Porcentaje (%)									
Oxido	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
SiO₂	22	12.57	13.28	54.75	35.54	56.47	52.66	55.05	3.39	7.38
CaO	40	42.42	41.96	27.38	35.82	33.72	36.45	35.74	49.08	47.85
Ca/Si	1.8	3.5	3.1	0.5	1	0.5	0.6	0.6	16.3	6.7

La **Figura 65** presenta otro aglomerado identificado en la muestra de la probeta después del tratamiento. Los análisis químicos por EDS realizados a este aglomerado (puntos del 28 al 31), indican que está compuesto principalmente por silicio (47.71%) y aluminio (32.43), lo que hace suponer que su formación está relacionada con la incorporación de la nanoSiO₂ a la matriz de mortero.

Las zonas alrededor de este aglomerado presentan relaciones Ca/Si inferiores a las que suelen encontrarse en el gel CSH, por lo que se puede inferir que ha ocurrido una adición de silicio por parte de una fuente externa a la pasta de cemento.

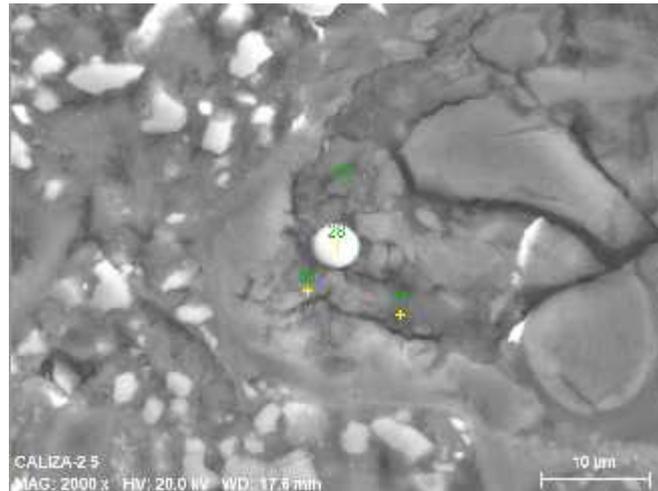


Figura 65 Micrografía de una muestra después del tratamiento con presencia de un aglomerado de alto contenido de Si.

Tabla 12 Resumen de la cuantificación del análisis químico de los puntos 29-31.

Oxido	Porcentaje (%)			
	28	29	30	31
SiO₂	47.71	54.16	57.63	43.06
CaO	5	30.79	26.52	39.71
Ca/Si	0.1	0.55	0.45	0.9

En la **Figura 66** se muestra la caracterización de otro aglomerado encontrado en la muestra con tratamiento con una amplificación de X7000, así como la cuantificación de sus porcentajes de composición en las **Tablas 18 y 19**. Se puede apreciar cómo se encuentran fases con altos contenidos de hierro hasta en un 38.95% en zonas con brillos significativamente diferenciables por contraste en modo de detección de electrones retrodispersados.

En general, todos los puntos donde se realizó el análisis químico en esta micrografía, presentan relaciones Ca/Si inferiores a las de las fases tradicionales de la pasta de cemento y la forma en que se encuentran localizados estos agregados esféricos siguen el mismo patrón que las micrografías analizadas anteriormente, donde la concentración de silicio, aluminio y hierro se encuentra localizada en lo que parece ser el centro de una partícula anhidra y se va reduciendo conforme se incrementa la distancia a este punto. En algunos casos, se puede observar la presencia de morfologías asociadas al gel CSH.

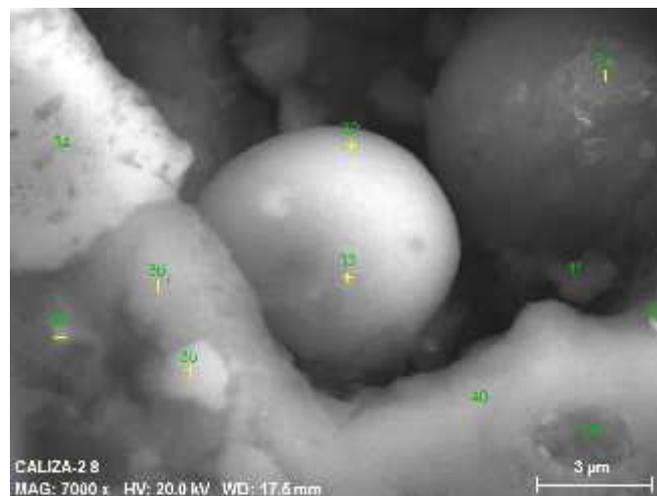


Figura 66 Micrografía con ER de aglomerado con una amplificación de X7000 dentro de la pasta de cemento.

Tabla 13 Resumen de la cuantificación del análisis químico de los puntos 32-37.

Elemento	Porcentaje (%) / Punto					
	32	33	34	35	36	37
Silicio (Si)	46.2	43.31	7.88	27.93	44.1	51.46
Calcio (ca)	6.27	4.93	47.77	62.62	36.31	24.16
Ca/Si	0.1	0.09	6.7	2.2	0.81	0.47

Tabla 14 Resumen de la cuantificación del análisis químico de los puntos 38-42.

Elemento	Porcentaje (%) / Punto				
	38	39	40	41	42
Silicio (Si)	28.65	50.56	55.03	39.64	27.68
Calcio (ca)	13.64	33.6	26.02	30.49	47.04
Ca/Si	0.46	0.66	0.47	0.7	1.7

5.2.11 Distancia de penetración de NS

Una vez analizadas las probetas es posible asumir que la NS ha penetrado en la microestructura de la probeta, por lo cual es necesario estimar la distancia de profundidad a la cual las nano partículas han logrado llegar. Para esto, se realizó un muestreo de puntos de análisis EDS en varias micrografías a lo largo de las distancia desde el extremo en contacto con la NS hasta el extremo en contacto con el agua. Se tomaron alrededor de 10 micrografías con un muestreo de aproximadamente 30 análisis químicos. En la **Figura 67** se resumen los datos de una probeta después de migración en donde se puede observar el número de análisis EDS por intervalos de distancia en mm. La línea roja une la relación Ca/Si promedio en cada uno de estos intervalos y se compara con la gráfica verde, que es la media de los análisis de una probeta de referencia, el cual se encuentra alrededor de 1.6, que es el promedio indicado además por la literatura.

Al comparar los dos comportamientos de las relaciones Ca/Si, se puede observar que los valores en promedio de la probeta migrada se encuentran entre 0.8 y 1 en el intervalo de 0 a 1 mm de profundidad, los cuales son valores menores que los convencionales de un gel CSH reportados en la literatura. Entre 1 y 2 mm de profundidad todavía pueden observarse valores ligeramente menores que los convencionales y después de 4 mm, el comportamiento se asemeja a los valores de la probeta de referencia.

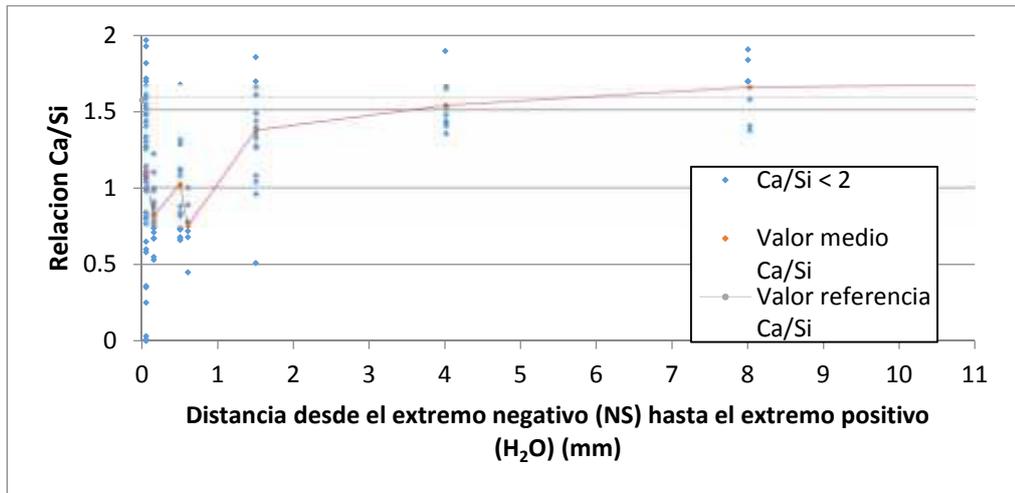


Figura 67. Valores de la relación Ca/Si de una probeta migrada contra una probeta de referencia.

5.3 Celda tipo 2 sin campo electrico

Una vez montadas las celdas tipo ponding o estanque (como se describe en el capítulo de la metodología) se proceden a conectar a la fuente de poder, pero antes, se llevaron a cabo pruebas sin campo eléctrico para analizar el efecto de la succión capilar en el proceso de penetración (Celda IV). Dicha celda sin campo electrico, se sometio a ciclos de humectación con NS y secado, para promover la acción de la absorción capilar, es decir, las probetas fueron expuestas por un periodo de tiempo a la NS y posteriormente retirada para secar la probeta durante otro intervalo de tiempo (un ciclo). En las **Figura 68** se puede observar la medida de resistencia eléctrica en el inicio y final de cada ciclo, ciclo 1 corresponde al primer ciclo y ciclo 4 corresponde al último.

Es posible observar que en los primeros 10 días, la resistencia eléctrica de la celda IV presenta un ligero incremento pero se mantiene casi constante (ciclo1). En los siguientes 7 días, presenta un incremento más significativo de 517 a 725 Ω y en el siguiente ciclo, de 785 a 893 Ω . En último ciclo de la celda VI, de nuevo la resistencia eléctrica se mantiene constante para finalizar en 885 Ω . En la **Tabla 20** se pueden observar todos los datos de las resistencias.

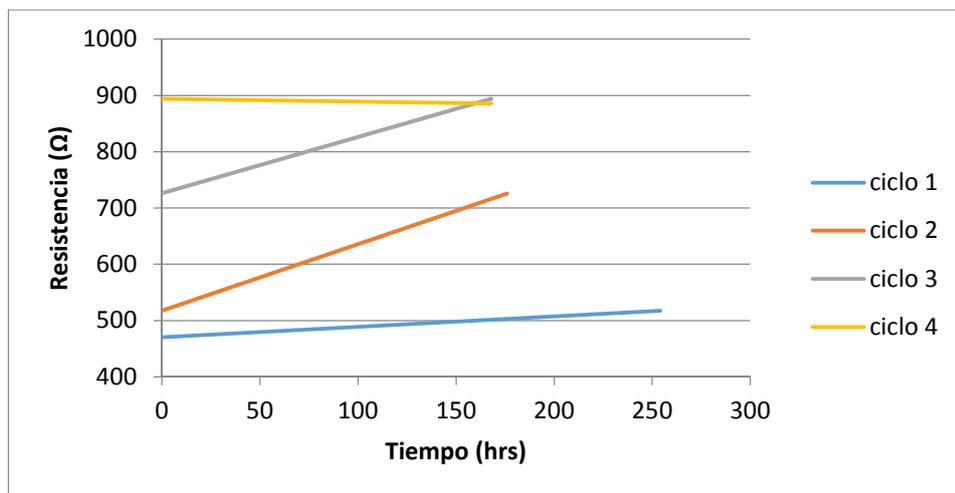


Figura 68 Resistencia eléctrica de celdas tipo 2 sin campo eléctrico.

Tabla 15 Resistencias iniciales y finales de la celda IV.

IV	Ciclo 1	Ciclo 2			Ciclo 3	Ciclo 4		
Ω inicial	0	469	0	517	0	725	0	893
Ω final	254	517	176	725	168	893	168	885

Es posible asumir que el comportamiento de la resistencia eléctrica en el primer ciclo se deba a que la probeta no ha presentado ninguna modificación en su estructura, sin embargo, los incrementos significativos en los ciclos intermedios, pueden deberse a que la NS ha logrado interferir con el movimiento de cargas dentro de la microestructura de la probeta, cuyo efecto y valor límite se nota en el último ciclo.

5.3.1 Celda tipo 2 con campo eléctrico

Una vez conectada la celda tipo 2 a la fuente de poder (ver **Figura 69**), se llevó a cabo la migración de NS de forma vertical o en estanque durante 7 días y posteriormente, tras el tratamiento y una vez desconectadas, medidas en su resistencia eléctrica durante un mes para observar la evolución de la migración con el tiempo. La celda de V corresponde a este experimento. En la **Figura 70** se muestra el comportamiento de la variación de la resistividad, el cual fue calculado tomando en cuenta la resistencia y las dimensiones de la probeta.

Al igual que en el caso de las celdas de los experimentos anteriores, la resistencia eléctrica aumenta con el paso del tiempo cuando las probetas de mortero son expuestas a la NS superficialmente. El cálculo de la resistividad permite tomar en cuenta las dimensiones de las probetas y tener una mejor observación del fenómeno de transporte de cargas eléctricas. Como se sabe, al obstruir el sistema poroso de la microestructura, las partículas que transportan las cargas eléctricas, se verán detenidas debido a la falta de continuidad en la región superficial de las probetas, es por eso que las medidas eléctricas muestran esa tendencia a incrementar.

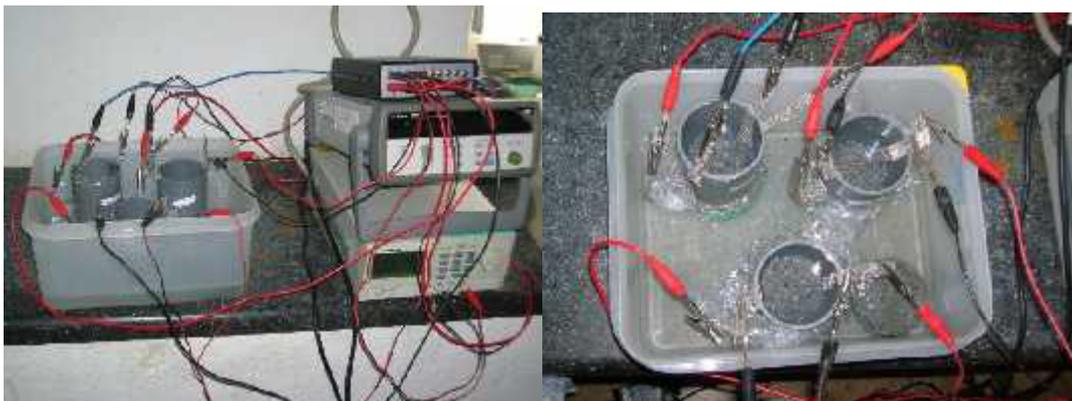


Figura 69 Conexión a fuente de poder de celdas tipo 2.

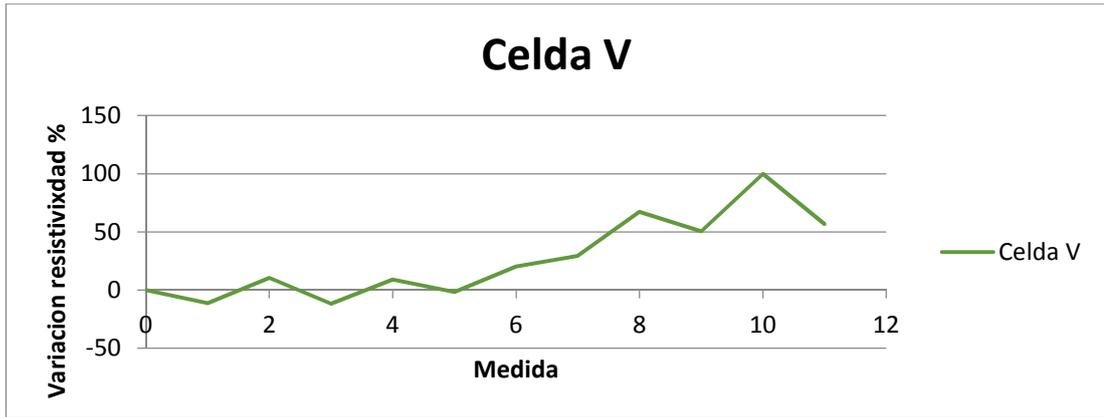


Figura 70 Comportamiento de la resistividad de las celdas V.

5.3.1.1 Efecto del campo eléctrico en la celda

Una vez que el experimento es desmontado, es posible observar los fenómenos encontrados en las celdas tipo 1 en los elementos que componen la celda. Se observó que la NS se aglomera en la superficie de la probeta formando una fase sólida y una fase más viscosa que la NS original sobre esta. Se encontraron también los fenómenos de corrosión típicos en los electros positivos (Ver **Figura 71**).





Figura 71. Efectos del campo eléctrico en las celdas tipo 2

5.3.1.2 Pruebas de absorción capilar

El experimento, como se describe en la metodología, sirve para observar la velocidad de absorción de agua de una probeta para el posterior cálculo de un coeficiente de absorción. Se comparó 2 probetas tratadas en la celda Tipo 2 (a y b) con 2 probetas de referencia (sin tratamiento, c y d) de la misma edad y 2 probetas con NS adicionadas en estado fresco (5% en peso de NS, e y f). La **Figura 72** muestra las gráficas de la ganancia en peso de las probetas (eje Y) contra la raíz cuadrada del tiempo (eje X) mientras están sujetas a la exposición de agua y la **Tabla 21** resume los coeficientes de cada una de las probetas (K , $\text{kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0.5}$), el tiempo de paso, la porosidad efectiva (ϵ) y la resistencia a la penetración del concreto (m , min/cm^2).

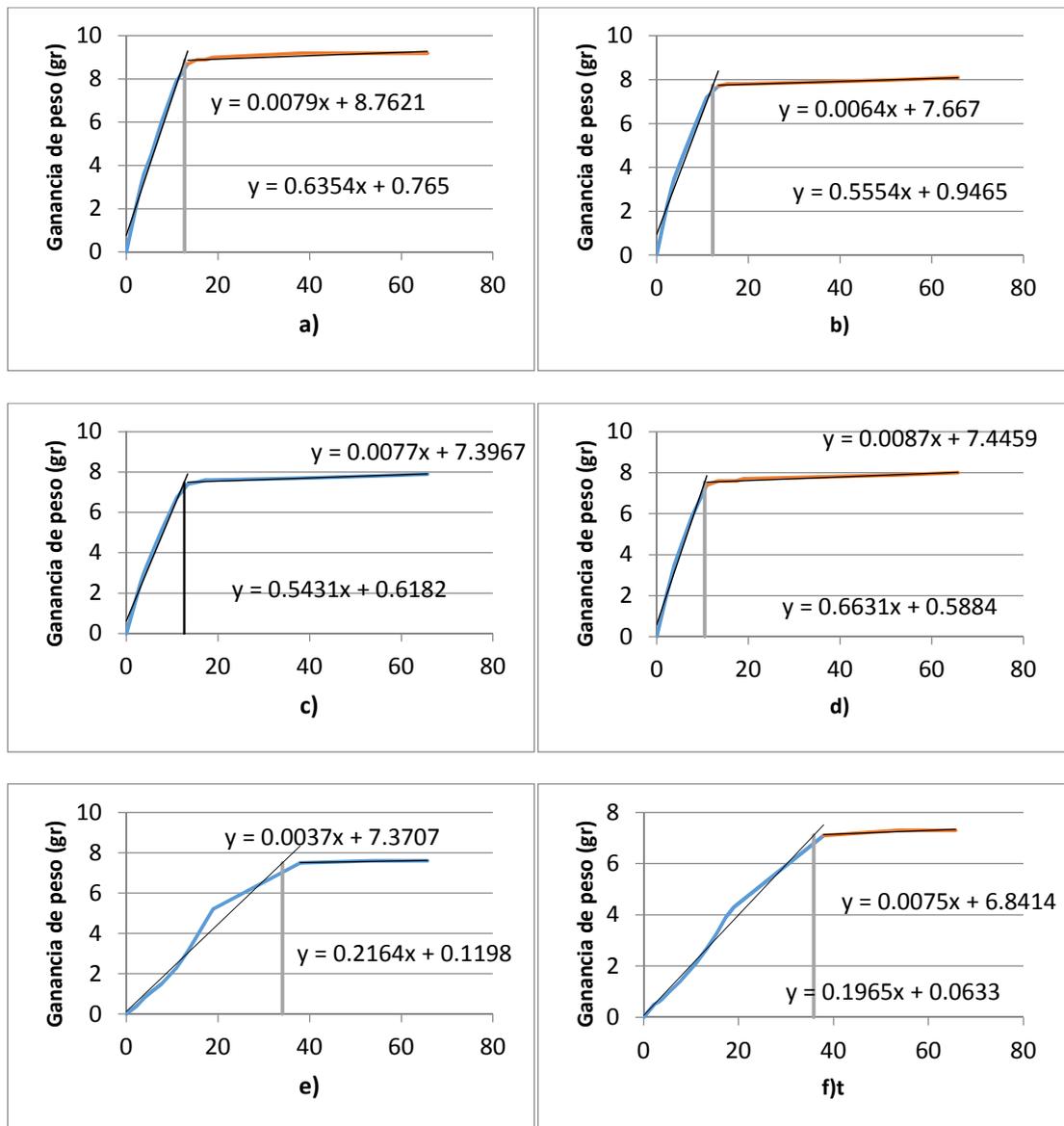


Figura 72 Graficas de ganancia de peso en ensayos de absorción capilar para probetas de referencia, con NS adicionada y migración de NS.

De acuerdo a los valores de la tabla, el tiempo de paso requerido para que la probeta alcanzara un nivel de saturación, fue mucho más corto en probetas de referencia y en aquellas con adiciones de NS, todos por debajo de 3 horas, mientras que en el caso de las probetas de migración, los tiempos de paso fueron superiores a 18 horas, es decir, las migración ayudó a que las probetas incrementaran la resistencia a la penetración de agua por absorción capilar.

Tabla 16 Coeficientes de absorción capilar del agua en probetas sometidas a migración de NS, con adición de NS y de referencia.

Probeta	Tiempo de paso (min)	m	ξ_e	K	Resistividad
a	1161	666	0.17	0.0006	60
b	1285	738	0.16	0.0005	30
c	162	72	0.17	0.002	*
d	149	83	0.17	0.0018	*
e	159	91	0.16	0.0017	*
f	109	62	0.16	0.002	*

5.4 Celda tipo 3

El tercer tipo de celda de migración implica la reducción de las dimensiones tanto de la celda como de la probeta, así como la disminución del uso de materiales para las pruebas. La celda tipo 3 consiste en el diseño de contenedores de plástico con un diámetro de 2.5 cm por 5 cm de altura. Una probeta de 2.5 cm de diámetro x 2.5 cm de altura se introduce en el interior y se sella con silicón de secado en frío. La apariencia de la celda tipo 3 es similar a la celda tipo 2 pero en este caso la probeta queda en el interior del contenedor. Los electrodos son colocados en las mismas posiciones y son conectados a la fuente de poder de la misma manera (ver **Figura 73**). Las celdas se conectaron a una fuente de poder de 12V (el experimento solo requirió 6V) con un límite de corriente de 5A. Se llevaron a cabo experimentos a 3 y 7 días de exposición a campo eléctrico.

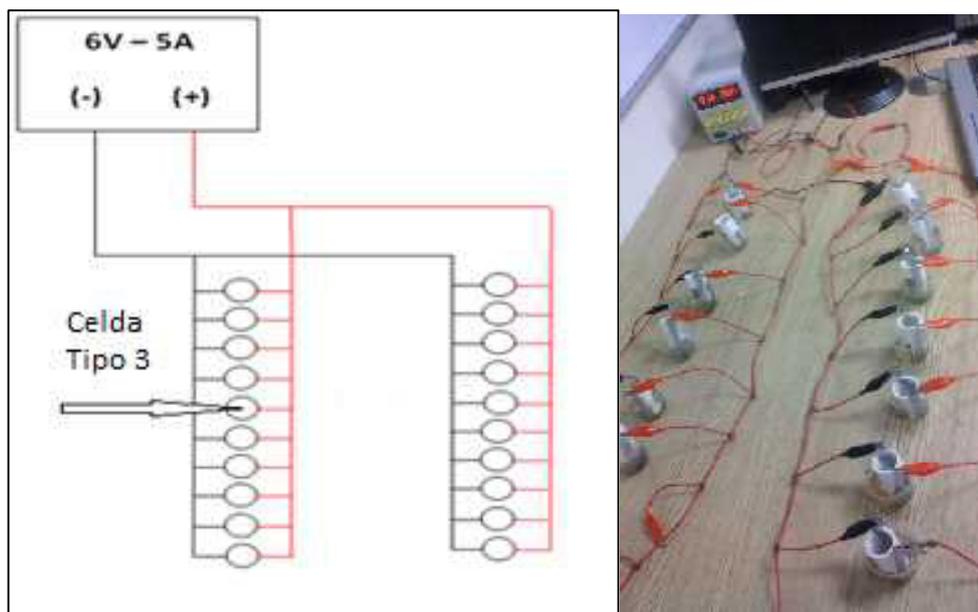


Figura 73 Esquema de conexión de celdas tipo 3 (izquierda) e imagen de conexión en el laboratorio (derecha).

5.4.1 Conductividad NS vs Agua y pérdida de peso

Con el objeto de observar el efecto del campo eléctrico sobre la solución sola de NS, se llevó a cabo una prueba para comparar la conductividad de la NS contra el agua. Para esto, se llenó un contenedor con agua y otro con la NS y se colocaron un par de electrodos en cada uno que luego fueron conectados a la fuente de poder (ver **Figura 74**). Se estableció una diferencia de potencial de 6V en cada uno de los contenedores y se registró la cantidad de corriente que pasaba durante el tiempo que duro el experimento. De acuerdo a la **Figura 75** El agua tiene una conductividad muy estable con respecto al tiempo, con valores que varían alrededor de 5 ± 1 mA desde el principio hasta el final del experimento. Se pudo observar que durante el ensayo, se presentaron signos de corrosión visible en el electrodo polarizado positivamente así como generación de gas en ambas terminales.

En el caso de la NS, la solución presenta valores altos de conductividad inicio en 38 mA, pero que desciende notablemente durante toda la duración del experimento hasta alcanzar un valor final de 3 mA. Se presentaron signos notables de corrosión en el electrodo polarizado positivamente y generación de gas en ambas terminales, y con una muy significativa aglomeración y salificación de la NS en el electrodo positivo, muy similar al material encontrado en las celdas anteriores. La existencia de este material sólido pudiera ser la posible causa de la reducción tan drástica en la conductividad de la NS debido a que un medio sólido representa una dificultad mucho mayor que un medio líquido para transmitir partículas cargadas eléctricamente.

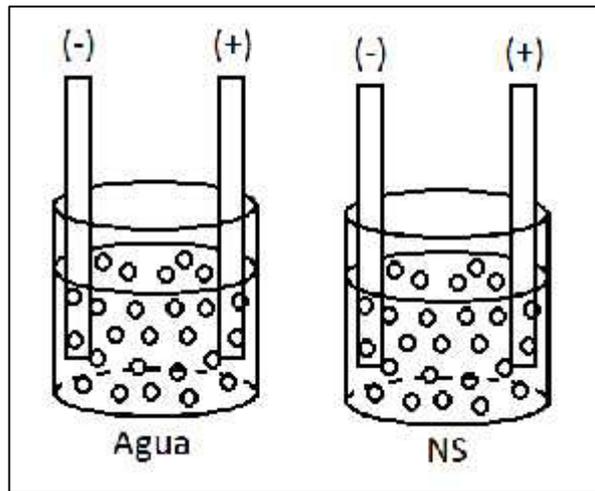


Figura 74 Ensayo de conductividad de agua vs NS.

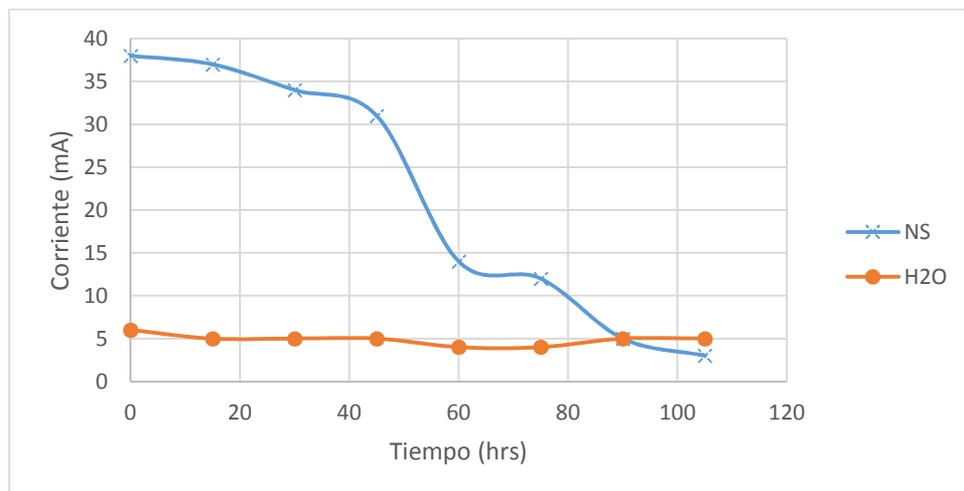


Figura 75. Evolución de la corriente directa en agua y en NS.

Se analizó también el comportamiento del peso para analizar la pérdida de agua de la NS y para esto se llevó a cabo un experimento en donde un contenedor con NS se dejó a la intemperie para registrar su pérdida de peso natural y compararse con un contenedor de NS que es calentado a 100 °C en un horno. Se puede observar en la **Figura 76** Como es que la muestra secada a temperatura ambiente pierde peso de una manera casi constante conforme pasa el tiempo y muestra una pendiente casi directamente proporcional. Al final registra una pérdida de peso del 65% de su peso inicial. En el caso de la muestra calentada en el horno, la

muestra alcanza casi el mismo valor que la referencia en tan solo 9 horas y se mantiene así hasta el final del experimento. Queda claro que el contenido de agua de la solución coloidal de NS puede ser perdido de manera natural y constante.

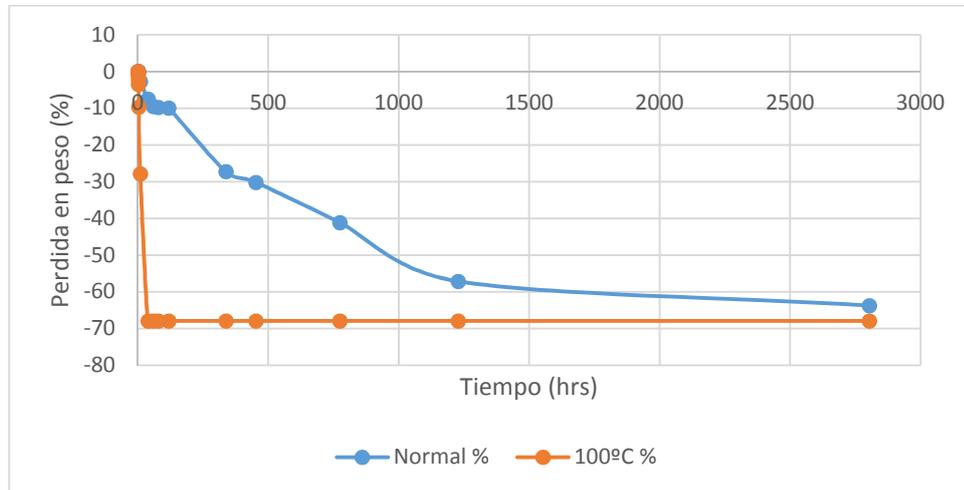


Figura 76. Perdida en peso de NS: temperatura ambiental (normal) vs horno a 100 °C.

5.4.2 Mediciones eléctricas de las celdas tipo 3

A continuación, en la **Figura 77**, se presenta el comportamiento de la resistencia eléctrica de dos celdas tipo 3, tratadas a 3 y 7 días; y comparadas con una celda sin NS, es decir, con agua en sus dos compartimientos, para observar el efecto de la interacción entre la NS y la muestra de mortero. Las dos graficas de la figura muestran la variación relativa de la resistencia eléctrica a través de 8 mediciones durante la duración del tratamiento. Estos valores de resistencia eléctrica fueron calculados a través de los valores medidos de voltaje (obtenidos de la fuente de poder) y corriente (obtenidos por un multímetro). En la gráfica superior, se muestra el comportamiento de la muestra a 3 días comparada con la respectiva celda agua-agua. Se puede observar que el incremento de la resistencia varía desde 0 a 50% en la celda agua-agua, el cual pudiera ser adjudicado a alguna razón como el arrastre de partículas provenientes de agua y el hecho de que puedan quedar embebidas en el sistema poroso de

la muestra, ya que según el experimento de conductividad eléctrica del agua vs NS, el agua por sí misma no varía sus propiedades eléctricas. Para el caso de la celda con NS, la tendencia de la resistencia es notablemente en dirección a incrementarse, llegando a alcanzar un 175% de incremento relativo. Este incremento, notablemente mayor que su referencia agua-agua, puede ser debido al proceso de solidificación que presenta la NS después de ser sometida al campo eléctrico, como se vio en celdas anteriores y experimentos de conductividad.

En el caso del experimento a 7 días, el comportamiento fue muy similar al de 3 días, referencia y NS. La referencia agua-agua alcanzó un valor final a los 7 días de 42.8% de incremento mientras que la celda con NS alcanzo un 260% de incremento, valor que supera al del tratamiento a 3 días, con lo que podría suponerse que el tiempo afecta directamente proporcional a la resistencia cuando la NS está presente.

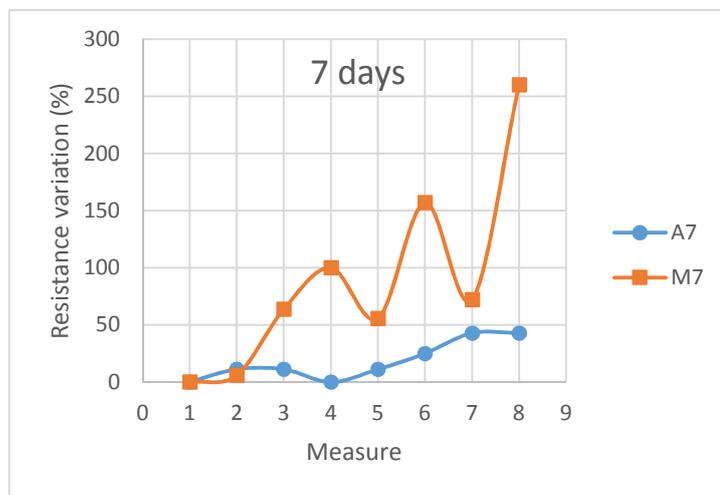
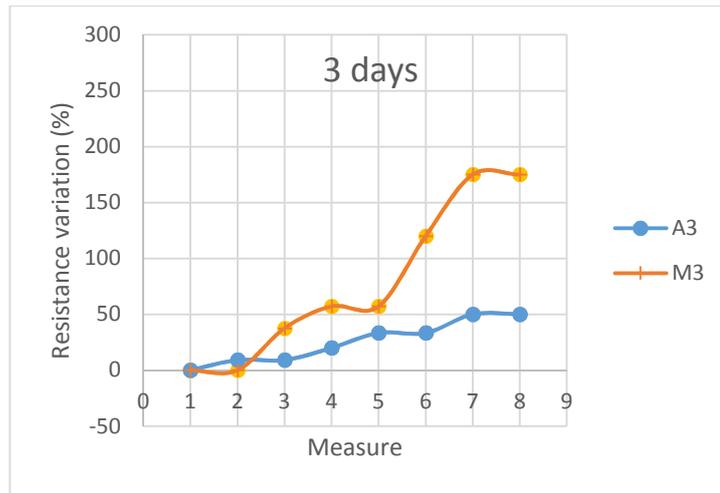


Figura 77 Comportamiento de la resistencia eléctrica en dos celdas tipo 3 comparada con celdas agua-agua durante tratamientos a 3 (arriba) y 7 días (abajo).

5.4.3 Microscopia Óptica

Para analizar la microestructura de la muestra después del tratamiento al igual que las muestras de las celdas anteriores, se cortó una muestra de manera transversal y se pulió para apreciar el efecto de la NS en la superficie de contacto después de 7 días. En La **Figura 78** se puede apreciar un área ligeramente modificada en cuanto su color, aunque no tan notoria como en casos anteriores. Las mediciones indican un promedio de distancia desde la superficie de entre 1.5 a 2.2 mm de profundidad.

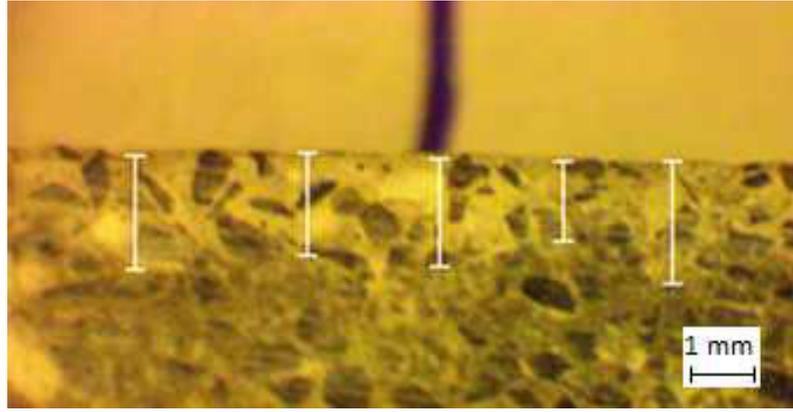


Figura 78. Superficie de contacto de una muestra después de migración de NS.

5.4.4 Microscopia Electrónica de Barrido

Se analizó también una muestra después de migración por 7 días en un equipo MEB, con ayuda de un detector de electrones retrodispersados y un detector de espectroscopia de energía dispersiva acoplado. Se utilizó un voltaje de 20 kV y una distancia de trabajo de 16 mm. La imagen en la **Figura 79** Muestra la zona analizada en la cual se toman análisis químicos elementales para calcular las relaciones Ca/Si de algunas zonas. Se encontró que existen zonas donde las relaciones Ca/Si se encuentran por debajo de los valores de fases convencionales de pasta de cemento. Valores entre 0.5 y 1.1 no corresponden a geles C-S-H convencionales, por lo que pudiera inferirse que la NS ha enriquecido la matriz después de haber sido sometida al campo eléctrico. Se encontraron también valores convencionales alrededor de los valores afectados.

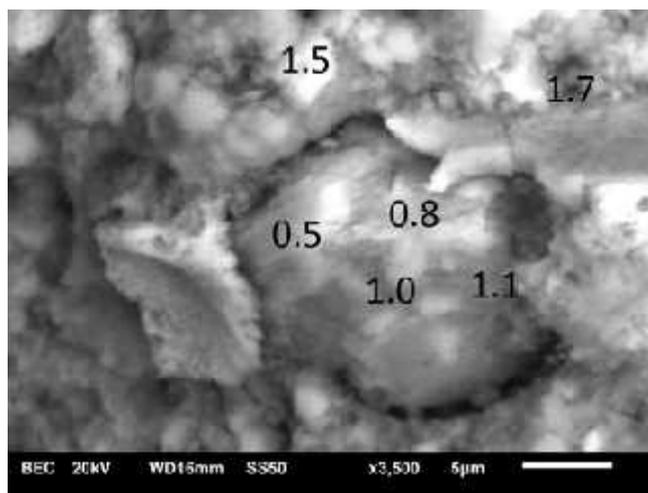


Figura 79 Zona de una muestra de una muestra de celda tipo 3 después de migración de 7 días con valores bajos de Ca/Si.

5.4.5 Pruebas aceleradas de penetración de cloruros y CO₂

Después de un mes desde la fabricación, se prepararon muestras para pruebas aceleradas de penetración de cloruros y CO₂ y se prepararon como indica la metodología. Después de de 1 y 2 meses de exposición, las muestras fueron fracturadas y medidas de acuerdo a la metodología y se tomó la medida de la penetración en cada uno de los casos, los cuales se registran en la **Tabla 22**. Se compara en el resumen de abajo muestras de referencia (Control), muestras con NS adicionada (NS) al 2.5% en peso, muestras a 3 (M3) y 7 (M7) días de migración.

Como se puede observar en la tabla, las muestras de referencia presentaron la distancia de penetración más profunda en todos los casos, es decir, NS afecto de alguna manera a las matrices cementantes en ambos casos de utilización, adicionada y migrada. Al comparar las muestras con adiciones de NS en estado fresco contra las muestras tratadas superficialmente, se puede observar que existe un comportamiento mejor por parte de la migración, ya que estas no presentan penetración sino hasta el segundo mes.

Tabla 17. Distancia de penetración en pruebas aceleradas de cloruros y CO₂.

CO₂, mes	Control (mm)	NS (mm)	M3 (mm)	M7 (mm)
1	2.5	1.9	*	*
2	4.9	3.9	2.7	2.9
Cl⁻, mes				
1	4	2.5	*	*
2	6.5	2.7	1	1.3

5.4.6 Pruebas de absorción de agua.

Se realizaron pruebas de absorción de agua a probetas de referencia, probetas con adiciones de NS en estado fresco y probetas después de migración a 3 y 7 días, indicadas en el punto anterior. En la **Figura 80** se puede observar que las muestras de referencia y las muestras con adiciones de NS en estado fresco muestran incrementos similares en cuanto a su ganancia de peso en las primeras horas del experimento hasta alcanzar un valor de 6% en ambos casos. Después de eso, el incremento se vuelve menos pendiente para alcanzar una estabilidad a los 7.5%. En el caso de las muestras migradas, el incremento pronunciado inicial se detiene entre los 2 y 3%, para después seguir incrementándose lentamente hasta los 3 y 4%. En este caso, se puede asumir un incremento continuo pero menos pronunciado debido a que la saturación no se ha alcanzado pero continúa realizándose lentamente.

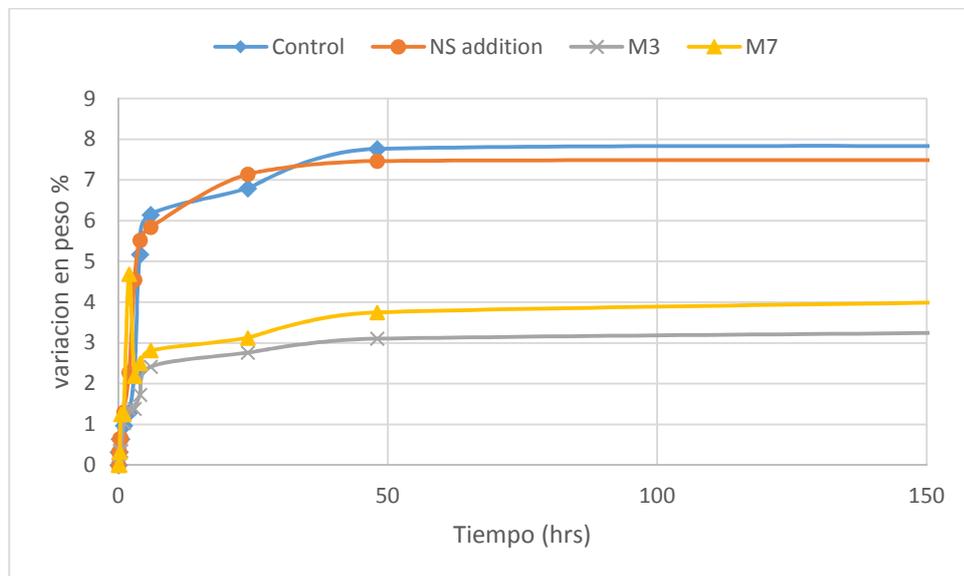


Figura 80. Prueba de absorción de agua para muestras de control, con NS adicionada y tras tratamiento de migración de NS.

5.5 Migración en pasta de cemento

Para analizar las el efecto de la migración sin la interferencia de los agregados (debido a que estos pueden generar interferencias con el paso de la corriente eléctrica) y para obtener muestras más delgadas, se fabricaron lonchas delgadas de 6 cm de diámetro por 5 mm de ancho. El cemento utilizado fue el mismo que las anteriores probetas y se utilizó una relación agua/cemento de 0.5. Las muestras fueron sumergidas durante 7 días para su curado y posteriormente montadas en celdas tipo 3 para ser sometidas a un proceso de migración de NS. El propósito de estas muestras es asegurar también un óptimo rendimiento de la corriente eléctrica y evitar la mayor caída de tensión posible, ya que como se observó anteriormente, el ancho de las probetas afecta directamente a la caída de tensión (una sección as grande de probeta representa una caída de tensión más grande). Las muestras fueron sometidas a un campo eléctrico de 12 V durante 7 días, expuestas a NS en la cara en contacto con el electrodo negativo y agua para asegurar la conductividad en la cara en contacto con el electrodo positivo.

5.5.1 Medidas eléctricas

En la gráfica de la **Figura 81**, se puede observar que la corriente como el voltaje aplicado de 12V genera al instante una corriente de 47 mA, muy superior a todos los valores de corriente de todos los experimentos anteriores, debido a que se trata de una sección muy delgada (5 mm). Sin embargo, este valor de corriente eléctrica se ve disminuido dentro de las primeras 24 horas de transcurso del experimento ocasionado por la notable acumulación de material aglomerado de NS sobre la superficie del electrodo y de la muestra, como ocurrió en los experimentos pasados. Después de una disminución muy significativa del paso de la corriente eléctrica, la mantiene un valor de 15 mA que se ven reducidos a 8 mA durante el transcurso de los 7 días del experimento. Este valor final todavía representa el valor mayor obtenido en todas las pruebas de este trabajo.

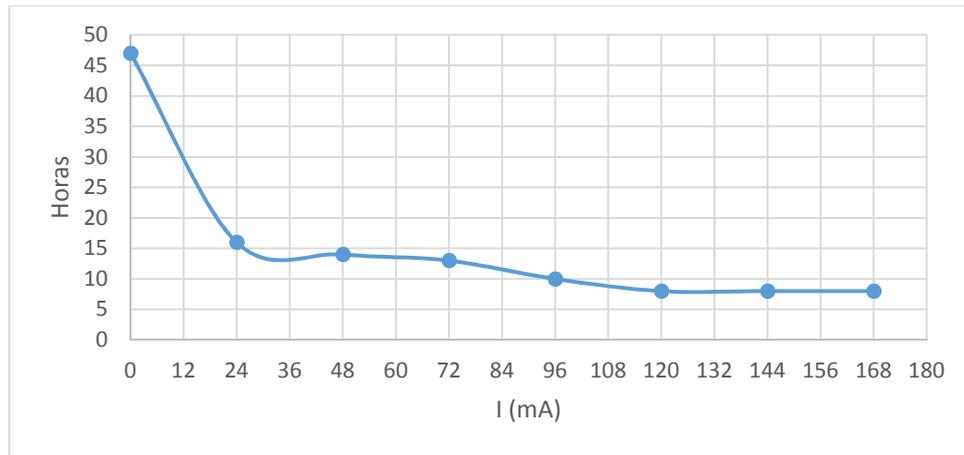


Figura 81 Comportamiento de la corriente eléctrica en probetas de pasta de cemento.

5.5.2 Microscopia óptica

Después de los 7 días de tratamiento, las muestras son retiradas de la celda para su posterior caracterización. Lo primero a observar es la presencia muy significativa de una zona en contacto con la NS, con un cambio de apariencia el cual puede ser visto a simple vista y tiene una penetración de 0.5 a 1.5 mm desde la superficie hacia el interior de la muestra. El área afectada no es uniforme, probablemente a ligeras variaciones en la posición de los electrodos o áreas donde la aglomeración se llevó a cabo más rápido y dificultó más el arrastre de las partículas con carga eléctrica.



Figura 82 Corte transversal de una probeta de pasta de cemento después de migración.

5.5.3 Microscopia electrónica de barrido

La muestra se caracterizó por microscopia electrónica de barrido en modo de electrones retro dispersados. Al analizar la superficie que estaba en contacto con la NS (la superficie con cambio de apariencia) es posible notar una diferencia muy clara en cuanto la composición de su microestructura. La **Figura 83** muestra 3 zonas: la zona con el cambio de apariencia (superior izquierda), la zona de interface (superior derecha), la zona con apariencia convencional (central izquierda). Se realizaron análisis químicos elementales en los puntos indicados. La diferencia más notoria entre la zona afectada por la NS y el resto, es la presencia de fases de cemento sin hidratar las cuales se observan en la zona de interface y zona inferior. Los análisis químicos elementales de la imagen muestra un mapeo que se realizó en la interface, el cual indica un presencia ligeramente mayor de contenido de silicio en la parte superior (central derecha) y análisis químico por mapeo del calcio (inferior).

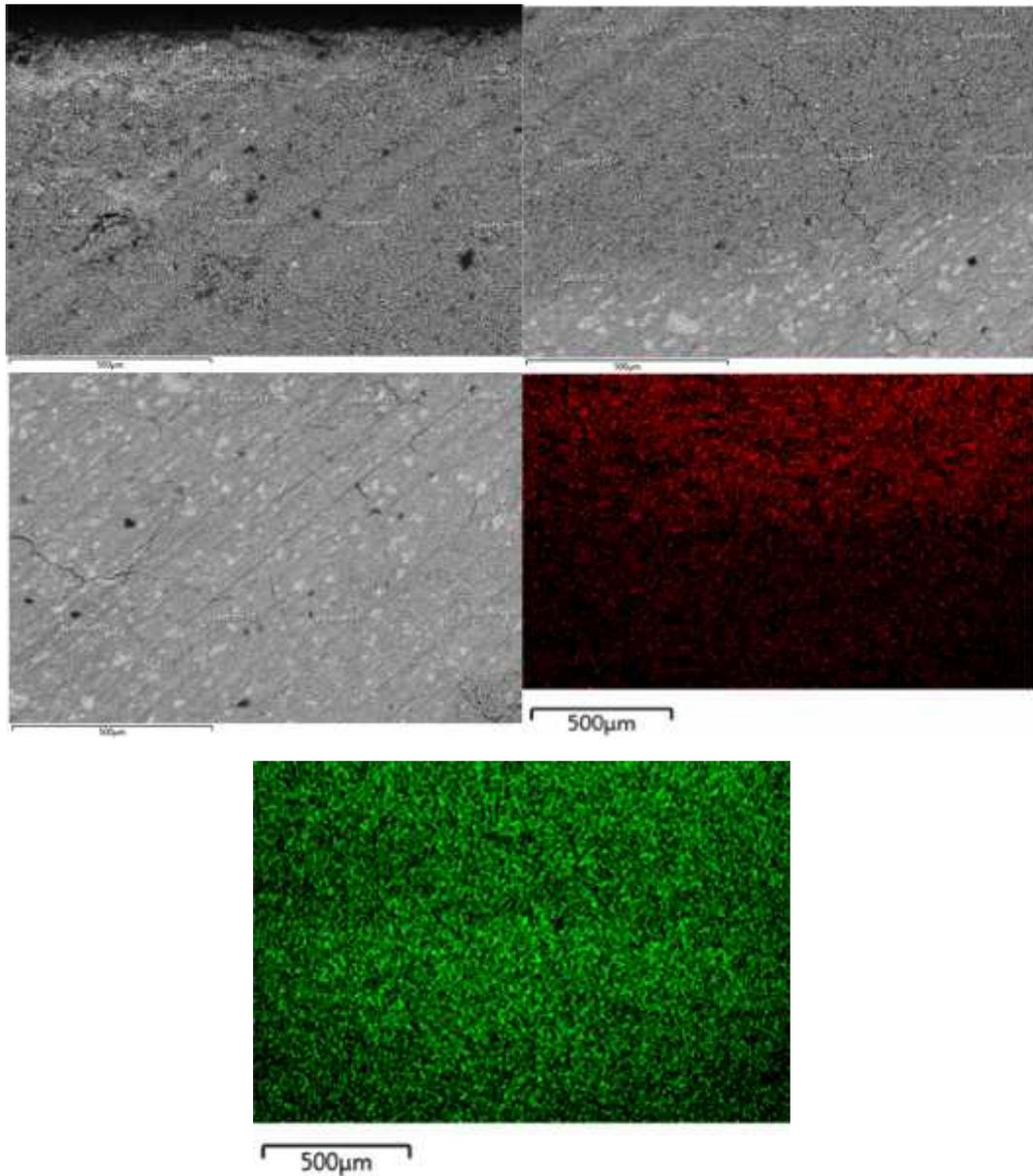


Figura 83 Microscopia electrónica de barrido en área afectada por NS (superior izquierda), interface (central derecha), zona convencional (central izquierda), mapeo de superficie de silicio (central derecha) y mapeo de calcio (inferior).

Se realizó un muestreo de análisis químicos puntuales desde la superficie en contacto con la NS hasta una profundidad de 3 mm y los resultados se muestran en la **Figura 84**. Como se puede observar aquí, las relaciones Ca/Si calculadas dentro del primer milímetro y medio de

profundidad, presentan valores por debajo del valor convencional de un gel CSH, encontrándose hasta un 0.6. Posteriormente, se encontraron valores que correspondían tanto a fase hidratadas como anhidras. Lo anterior demuestra que el silicio penetro y ocasiono el cambio en la apariencia de la microestructura de la pasta así como su composición química.

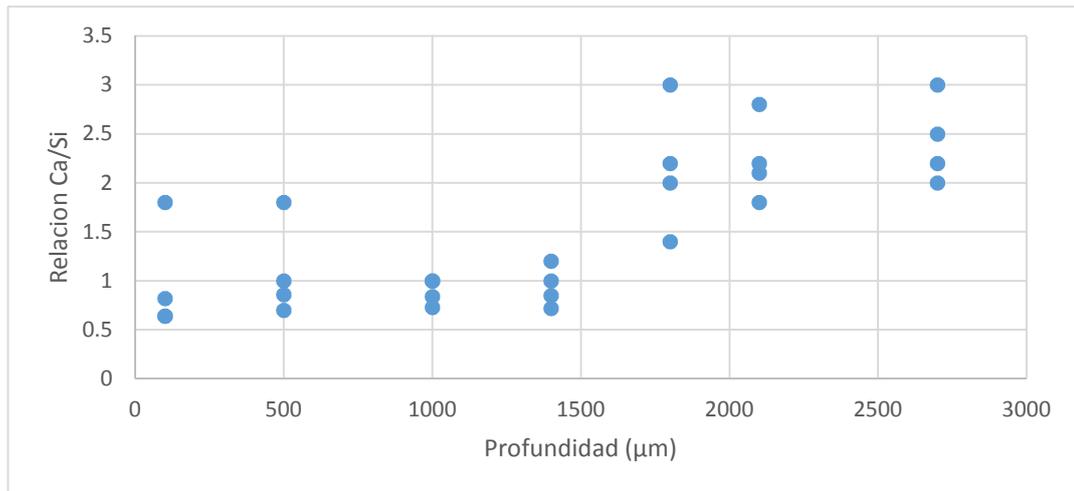


Figura 84 Relaciones Ca/Si a diferentes profundidades de pasta después de migración de NS.

CAPITULO VI

6.1 Conclusiones

- Aunque los resultados de los equipos de mediciones eléctricas enmascaran o dificultan la identificación de las aportaciones individuales de cada parte de la celda, es decir, el efecto individual del catolito y anolito, la muestra de mortero, el comportamiento de los electrodos y las propiedades eléctricas del agua y la solución coloidal de NS que hacen aportaciones diferentes y combinadas, las mediciones eléctricas registradas por los equipos muestran comportamientos que pueden ser esperados del sistema de celdas de migración en los 3 tipo de experimentos analizados (reacciones oxido reducción).

Es posible que el efecto gobernante del comportamiento eléctrico total de la celda sea el efecto del campo eléctrico sobre la NS y su transformación de líquido a sólido, el cual parece estar siendo ocasionado por los fenómenos en conjunto de perdida de agua, aumento de alcalinidad debido a la acción electroquímica en el electrodo y un proceso de floculación-coagulación donde las partículas se desestabilicen y precipiten en la superficie de la muestra de mortero. Lo anterior puede ser deducido por la observación de los comportamientos individuales de cada elemento, es decir, tanto el agua como la solución de nano-silice aumentan su conductividad, quedando como factor único la interaccion NS-matriz cementante.

- De acuerdo a las medidas de conductividad realizadas en la solución coloidal, la NS presenta dos fenómenos eléctricos opuestos; por un lado la conductividad de la solución aumenta ligeramente con el paso

del tiempo, probablemente debido a que aumenta la concentración por la pérdida de agua y la posible interacción con productos generados de las reacciones de reducción en el electrodo. Por otro lado, el proceso de solidificación que se lleva a cabo, aumenta la resistencia ya que la conductividad de las cargas eléctricas se ven reducida por tratarse de un medio sólido y no líquido de la misma naturaleza.

- Se determinó por medio de microscopia óptica y microscopia electrónica que la NS puede penetrar por medio de la acción de un campo eléctrico desde la superficie de contacto con las probetas y que lo hace hasta una distancia de profundidad de 2.5 mm, bajo las condiciones estudiadas. Es posible apreciar este efecto a simple vista ya que la región de la matriz cementante que ha sido enriquecida por NS presenta cambios de apariencia que se observaron cuando las probetas fueron fracturadas de manera transversal. Estas zonas afectadas además presentan variaciones en su composición química que fueron detectadas por medio de análisis de espectroscopia de energía dispersiva, en donde se encontraron composiciones químicas que corresponden a relaciones Ca/Si con valores inferiores a las correspondientes de las fases típicas de una pasta de cemento.

En algunos casos se encontraron morfologías que asimilaban la formación de un núcleo con muy altos contenidos de silicio en el centro con zonas alrededor de pasta con valores bajos de Ca/Si que iban incrementando su valor conforme se aleja del núcleo. Lo anterior sugiere la idea de que la NS formó yacimientos de silicio al estar penetrando en la microestructura y una vez aglomerada y depositada, empieza a suministrar silicio a su entorno.

- Se observó mediante pruebas de durabilidad que las muestras tratadas superficialmente con NS pueden presentar mejoras en

cuanto a su comportamiento en ambientes acelerados de deterioración, como absorción de agua y penetración de iones cloro y CO₂. Al comparar con muestras de referencia, las muestras después de migración presentan mejores resultados en cuanto a la resistencia al ingreso de partículas del exterior, con lo cual podría inferirse que el efecto de la NS en la microestructura corresponde a un material sellante.

La zona identificada por microscopia pudiera estar actuando como una barrera más densa que el resto de la muestra, con lo cual los agente externos se ven limitados en su avance hacia el interior.

La comparación con probetas con NS adicionada en estado fresco permite pensar que las nano partículas actúan en beneficio de la matriz cementante en ambos casos de aplicación (migración y adición), ya que su comportamiento fue mejor siempre que las referencias.

- La variación del diseño de celda original permitió estudiar más profundamente el proceso de migración y optimizar los materiales. El hecho de modificar las celdas permite ahorrar una gran cantidad de NS en cada tratamiento. Además, en los experimentos con pastas, se pudo observar que la posición de los electrodos y el grosor de las probetas afecta directamente la eficiencia del tratamiento. Al contar con un ancho menor (5 mm), la resistencia natural del mortero disminuye y permite incrementar la cantidad de corriente conducida bajo la misma diferencia de potencial y por consiguiente aumentar la cantidad de NS que interactúa con la muestra.

6.2 Recomendaciones

- Analizar la interacción de la NS con la matriz cementante por medio de técnicas avanzadas de caracterización. Aunque los estudios realizados aquí indican que existe prueba significativa para afirmar que se está llevando a cabo el mejoramiento de las propiedades de durabilidad de las probetas, es necesario analizar más afondo cada aspecto de esta interacción física y química. La reacción puzolanica sugerida debe ser estudiada mejor por medio de nuevos diseños de celda y métodos de migración.
- Optimizar las celdas y la metodología experimental de los diferentes tipos de celda. Cada tipo de celda estudiada aquí presenta aportaciones al proyecto en general, pero también muestras algunas áreas de mejora como el aprovechamiento de los materiales y la manera de medir el desempeño. Los equipos eléctricos y sus mediciones puede dar mucha información si se adecuan de una manera óptima. Identificar bien las aportaciones individuales de cada elemento de la celda ayudara a entender el mecanismo completo.
- Una vez que sea posible identificar profundamente los procesos que ocurren en la interacción de la NS con la matriz cementante, deberá diseñarse un método de utilización en la práctica real, es decir, con una configuración eléctrica correspondiente a una verdadera estructura de acero reforzado. Como se observa en este proyecto, la polarización de los electrodos no corresponde a la de un tratamiento electroquímico para estructuras, debido a que se invierte la polaridad para fomentar el movimiento hacia adentro de partículas con cargas negativas. El hecho de que exista esta polaridad negativa fue con el objetivo de estudiar la interacción y el funcionamiento de la NS después del estado endurecido de las probetas.

Se podrán estudiar partículas con cargas positivas para eliminar el problema la polaridad invertida, aunque requerirá un estudio nuevo

basado en la metodología estudiada aquí. También es posible diseñar un tipo de arreglo de electrodos que permita mantener el acero de refuerzo polarizado catódicamente y forzar el movimiento de partículas cargadas negativamente por medio de un tercer electrodo en la estructura.

- Estudiar el desempeño de los tratamientos de migración de NS a través del tiempo, es decir, diseñar experimentos con los cuales pueda ser observado el comportamiento del tratamiento en periodos superiores a un año y comparar con aquellos productos comerciales que existen en el mercado.
- Se propone estudiar nano partículas no solo con fines de mejoramiento de la durabilidad, sino con el objetivo de buscar otras propiedades novedosas que actualmente se están proponiendo por los investigadores, como propiedades autolimpiantes, fotocatalíticas o aautorreparadoras. Además el uso de cementos con propiedades no convencionales, como concretos conductores eléctricos ayudaría mejorar los beneficios de los tratamientos de migración y materiales sellantes.

BIBLIOGRAFIA

- [1] - Viorel Cornescu, Roxana Adam. Consideration Regarding of the Role of Indicators used in the Analysis and Assessment of Sustainable Development in th EU. *Procedia Economics and Finance* 8, 10-16, 2014.
- [2] – Oscar Ortiz, Francesc Castells, Guido Sonnemann. Sustainability in the Construction Industry: A Review of Recent Development Based on LCA. *Construction and Building Materiales* 23, 28-39, 2009.
- [3] – Omer Tatari, Murat Kucukvar. Cost Premium Prediction of Certificied Green Building, A Neural Network Aproach. *Buidling and Environment* 46, 1081-1086, 2010.
- [4] – Yujie Lu, Xinyuan Zhu, Qingbin Cui. Effectiveness and Equity Implications of Carbon Policies in the United States Construction Industry. *Building and Environment* 49, 259-269, 2012.
- [5] - C.M. Tam, Vivian W. Y. Tam, W.S. Tsui. Green Construction Assessment for Environmental Management in the Construction Industry of Hong Kong. *International Journal of Project Management* 22, 563-571, 2004.
- [6] - Jeong-ho Park, Yoon-gih Ahn. Strategic Environmental Management of Korean Construction Industry in the Context of Typology Models. *Journal of Cleaner Production* 23, 158-166, 2012.
- [7] – Jan Corfee-Morlot, Niklas Hohne. Climate Change: Long Term Targets and Short Term Commitment. *Global Environment Change* 13, 277-293, 2003.
- [8] – Raymond Cole, David Rousseau. Environmental Auditing for Building Construction: Energy and Air Pollution Indices for Building Materials. *Building and Environment* 27, 23-30, 1992.
- [9] - R.M Pulselli, Eugenio Simoncini, F.M. Pulselli. Energy Analisys of Building Manufacturing, Maintenance and Use: Em-building Indices to Evaluate Housing Sustainability. *Energy and Building* 39, 620-628, 2007.

- [10] – Wouter Poortinga, Alexa Spence, Lorraine Whitmarsh, Stuart Capstick, Nick F. Pidgeon. Uncertain Climate: An Investigation into Public Skepticism about Anthropogenic Climate Change. *Global Environmental Change* 21, 1015-1024, 2011.
- [11] – Vivian WY Tam, Khoa N Le. Environmental Performance Measurement Indicator in Construction. *Building and Environment* 41, 164-173, 2006.
- [12] - Eduardo Peris Mora. Life Cycle, Sustainability and the Transcendent Quality of Building Materials. *Building and Environment* 42, 1329-1334, 2007.
- [13] - Karen O'Brien, Robin M Leichenko. Double Exposure: Assessing the Impact of Climate Change Within the Context of Economic Globalization. *Global Environment Change* 10, 221-232, 2000.
- [14] – Yongtao Tan, Liyin Shen, Hong Yao. Sustainable Construction Practice and Contractors Competitiveness: A Preliminary Study. *Habitat International* 35, 225-230, 2011.
- [15] - Paola Villoria Saez, Mercedes del Rio Merino, Cesar Porras Amores, Alicia San Antonio Gozales. Assesing the Accumulation of Construction Waste Generation During Residential Building Construction Works. *Resources, Conservation and Recycling* 93, 67-94, 2014.
- [16] - Paola Villoria Saez, Mercedes Del Rio Merino, Alicia San Antonio Gonzales, Cesar Porras Amores. Best Practice Measures Assessment for Construction and Molition Waste Anagement in Building Construction. *Resources, Conservation and Recycling* 75, 52-62, 2013.
- [17] - Yashuai Li, Xueqing Zhang. Web-based Construction Waste Estimation System for Building Construction Project. *Automation in Construction* 35, 142-156, 2013.
- [18] - Mei Li, Jay Yang. Critical Factors for Waste Management in Office Building Retrofit Project in Australia. *Resources, Conservation and Recycling* 93, 85-98, 2014.

- [19] - Andre Coelho, Jorge de Brito. Economic Viability Analysis of a Construction and Demolition was Recycling Plant in Portugal – Part I: Location, Materials, Technology and Economic Analysis. *Journal of Cleaner Production* 39, 338-352, 2013.
- [20] - NOM-161-SEMARNAT-2011. Criterios para clasificar residuos de manejo especial y determinación de estar sujetos al Plan de Manejo, el listado de los mismos, el procedimiento para inclusión o exclusión al listado, así como los elementos y procedimientos para la formulación de los planes de manejo.
- [21] - Yudong Dang, Ning Xie, Amanda Kessel, Eli McVey, Alexandra Pace, Xianming Shi. Accelerated Laboratory Evaluation of Surface Treatments for Protecting Concrete Bridges Decks from Salt Scaling. *Construction and Building Materials* 55, 128-135, 2014.
- [22] - Eliza Franzoni, Barbara Pigino, Carlo Pistoiesi. Ethyl Silicate for Surface Protection of Concrete: Performance in Comparison with other Organic Surface Treatments. *Cement and Concrete Composites* 44, 69-76, 2013.
- [23] - Barbara Pigino, Andreas Leemann, Elisa Franzoni, Pietro Lura. Ethyl Silicate for Surface Treatment of Concrete – Part II: Characteristics and Performance. *Concrete and Cement Composites* 34, 313 – 321, 2012.
- [24] - Paola Scarfato, Luciano Di Maio, Maria Letizia Fariello, Paola Russo, Loredana Incarnato. Preparation and Evaluation of Polymer/Clay Nanocomposite Surface Treatments for Concrete Durability Enhancement. *Cement and Concrete Composites* 34, 297-305, 2012.
- [25] - A.R. Suleiman, A.M. Soliman, M.L. Nehdi. Effect of Treatment on Durability of Concrete Exposure to Physical Sulfate Attack. *Construction and Building Materials* 73, 674-681, 2014.
- [26] – Hong S. Wong, Robert Barakat, Abdulla Alhilali, Mohamed Saleh, Christopher R. Cheeseman. Hydrophobic Concrete Using Waste Paper Sludge Ash. *Cement and Concrete Composites* 70, 9-20, 2015.

- [27] – M. Faraldos, R. Kropp, M.A. Anderson, K. Sobolev. Photocatalytic Hydrophobic Concrete Coating to Combat air Pollution. *Catalysis Today* 259, 228-236, 2015.
- [28] – J. de Vires. Hydrophobic Treatment in Concrete. *Construction and Building Materials* 11, 259-265, 1997
- [29] – C. Christodoulou, C.I. Goodier, S.A. Austin, J. Webb, G.K. Glass. Long-Term performance of surface impregnation of reinforced concrete structures with silane. *Construction and Building Materials* 48, 708-716, 2013.
- [30] F. Tittarelli, G. Moriconi. Comparison between Surface and Bulk Hydrophobic Treatment Against Corrosion of Galvanized Reinforcing Steel in Concrete. *Cement and Concrete Research* 41, 609-614, 2011.
- [31] - Francesca Ridi, Emiliano Fratini, Paola Luciani, Frank Winnefeld, Piero Baglioni. Hydration Kinetics of Tricalcium Silicate by Calorimetry Methods. *Journal of Colloid and Interface Science* 364, 118-124, 2011
- [32] – Jeffrey Biernacki, Jeffrey Thomas, Jeffrey W. Bullard, Shashank Bishnoi, Jorge S. Dolado, George W. Scherer, Andreas Luttge. Modeling and Simulation of Cement Hydration Kinetics and Microstructure Development. *Cement and Concrete Research* 41, 1257-1278, 2011.
- [33] - Xiao-Yong Wang, Han-Seung Lee. Modeling of Hydration Kinetics in Cement Based Materials Considering the Effect of Curing Temperatures and Applied Pressure. *Construction and Building Materials* 28, 1-13, 2012.
- [34] – George Scherer, Jie Zhang, Jeffrey Thomas. Nucleation and Growth Models for Hydration of Cement. *Cement and Concrete Research* 42, 982-993, 2012.
- [35] - Jochen Stark. Recent Advances in the Field of Cement Hydration and Microstructure Analysis. *Cement and concrete Research* 41, 666-678, 2011.

- [36] – Klaus Meinhard, Roman Lackner. Multiphase Hydration Model for Prediction of Hydration-heat Release of Blended Cements. *Cement and Concrete Research* 38, 794-802, 2008.
- [37] - Pipat Termkhajornkit, Remi Barbarulo. Modeling of Coupled Effect of Temperature and Fineness of Portland Cement on the Hydration Kinetics in Cement Paste. *Cement and Concrete Research* 42, 526-538, 2012.
- [38] - Xiao-Yong Wang, Han-Seung Lee. Modeling the Hydration of Concrete Incorporating Fly Ash or Slag. *Concrete and Research* 40, 984-996, 2010.
- [39] - Xiao-Yong Wang. Prediction of Temperature Distribution in Concrete Incorporating Fly Ash or Slag Using a Hydration Model. *Composites: Part B* 42, 27-40, 2011.
- [40] – Julien Sanahuja, Luc Dormieux, Gilles Chanvillard. Modelling Elasticity of Hydrating Cement Paste. *Cement and Concrete Research* 37, 1427-1439, 2007.
- [41] - R. A Krstulovic, P. Dabic. Conceptual Model of Cement Hydration Process. *Cement and Concrete Research* 30, 693-698, 2000.
- [42] - Jose Luis Ramirez Ortiz. *La Múltiple Identidad del Hormigo*. Centro Tecnológico – CSIC 1998.
- [43] – Ergul Yasar, Yasin Erdogan, Alaettin Kilic. Effect of Limestone Aggregate Type and Water-Cement Ratio on Concrete Strength. *Materials Letters* 58, 772-777, 2004.
- [44] - Zivica Vladimir. Effect of Very Low Water/Cement Ratio. *Construction and Building Materials* 23, 3579-3582, 2009.
- [45] - Shunsuke Hanehara, Fuminori Tomosawa, Makoto Kobayakawa, KwangRyul Hwang. Effect of Water/Powder Ratio, Mixing Ratio of Fly Ash and Curing Temperature on Pozzolanic Reaction of Fly Ash in Cement Paste. *Cement and Concrete Research* 31, 31-39. 2001.

- [46] -, Xudong Chen, Shenxin Wu. Influence of Water-to-Cement Ratio and Curing Period on Pore Structure of Cement Mortar. *Construction and Building Materials* 38, 804-812, 2013
- [47] - Steven Kosmatka. *Diseño y Control de Mezclas de Concreto*. Portland Cement Association. Editorial Limusa, 2004
- [48] - Wahid Ferdous, Allan Manalo, Amar Khename, Obada Kayali. Geopolymer Concrete-Filled Pultruded Composite Beams – Concrete Mix Design and Application. *Cement and Concrete Composite* 58, 1-13, 2015.
- [49] - M.H. Kharita, S. Yousef, M. AlNassar. The Effect of the Initial Water to Cement Ratio on Shielding Properties of Ordinary Concrete. *Progress in Nuclear Energy* 52, 491-493, 2010.
- [50] - M. Mazloom, A.A. Ramezani pour, J.J. Brooks. Effect of Silica Fume on Mechanical Properties of High-Strength Concrete. *Cement and Concrete Composites* 26, 347-357, 2004.
- [51] - Sallehan Ismail, Mahyuddin Ramli. Mechanical Strength Drying Shrinkage Properties of Concrete Containing Treated Coarse Recycled Concrete Aggregates. *Construction and Building Materials* 68, 726-739, 2014
- [52] – Meghdad Hoseini, Vivek Bindiganaville, Nemkumar Banthia. The Effect of Mechanical Stress on Permeability of Concrete: A Review. *Cement and Concrete Composites* 31, 213-220, 2009.
- [53] – Erhan Guneyisi, Mehmet Gesoglu, Turan Ozturan, Erdogan Ozbay. Estimation of Chloride Permeability of Concrete by Empirical Model: Considering Effects of Cement Type, Curing Condition and Age. *Construction and Building Materials* 23, 469-481. 2009.
- [54] - Vincent Picandet, Khelidji Abdelhafid, Herve Bellegou. Crack Effect on Gas and Water Permeability of Concrete. *Cement and Concrete Research* 39, 537-547, 2009.

- [55] - F.D. Lydon, D.K. Broadley. Effect of Coarse Aggregate on Relative Permeability of Concrete. *Construction and Building Materials* 8, 185-189, 1994.
- [56] – Abdullah Alshamsi, Hassan D.A. Imram. Development of Permeability Apparatus for Concrete and Mortar. *Cement and Concrete Research* 32, 923-929, 2002.
- [57] – Vincent Picandet, Khelidji Abdelhafid, Guy Bastian. Effect of Axial Compressive Damage on Gas Permeability of Ordinary and High Performance Concrete. *Cement and Concrete Research* 31, 1552-1532, 2001.
- [58] - Seong-Tae Yi, Tae-Yang Hyun, Jin-Keun Kim. The Effect of Hydraulic Pressure and Crack on Water Permeability of Penetration Crack-Induced Concrete. *Construction and Building Materials* 25, 2576-2583, 2011.
- [59] – Marta Choinska, Khelidji Abdelhafid, George Chatzigeorgiou, Gilles Pijaudier-Cabot. Effect and Interaction of Temperature and Stress-Level Related on Permeability of Concrete. *Cement and Concrete Research* 37, 79-88, 2007.
- [60] - Wei Sun, Huisu Chen, Xin Lou, Hongpin Qian. The Effect of Hybrid Fibers and Expansive Agent on the Shrinkage and Permeability of High Performance Concrete. *Cement and Concrete Research* 31, 595-601, 2001.
- [61] - Ha-Won Song, Seung-Woo Pack, Sang-Hyeok Nam, Jong-Chul Jang, Velu Saraswathy. Estimation of the Permeability of Silica Fume Cement Concrete. *Construction and Building Materials* 24, 315-321, 2010.
- [62] – Erhan Guneyisi, Mehmet Gesoglu, Seda Karaoglu, Kasim Mermedas. Strength, Permeability and Shrinkage Cracking of Silica Fume and Metakaolin Concretes. *Construction and Building Materials* 34, 120-130, 2012.
- [63] – Luca Bertolini, Maddalena Carsana, Elena Redaelli. Conservation of Historical Reinforced Concrete Structures Damaged by Carbonation Induced

Corrosion by Means of Electrochemical Realkalisation. *Journal of Cultural Heritage* 9, 376-385, 2008.

[64] – Tommy Lo, H.Z. Cui, Abid Nadeem, Z.G. Li. The Effect of Air Content on Permeability of Lightweight Concrete. *Cement and Concrete Research* 36, 1874-1878, 2006.

[65] - Wilson Nunes dos Santos,. Effect of Moisture and Porosity on the Thermal Properties of a Conventional Refractory Concrete. *Journal of European Ceramic Society* 23, 745-755, 2003.

[66] - Alessandra Mendes, Jay G. Sanjayan, Will P. Gates, Frank Collins. The Influence of Water Absorption and Porosity on the Deterioration of Cement Paste and Concrete Exposed to Elevated Temperatures, as in Fire Event. *Cement and concrete composites* 34, 1067-1074, 2012.

[67] – Omkar Deo, Narayanan Neithalath. Compressive Response of Pervious Concretes Proportioned for Desired Porosities. *Construction and Building Materials* 25, 4181-4189, 2011.

[68] - Rakesh Kumar, B. Bhattacharjee. Porosity, Pore Size Distribution and in Situ Strength of Concrete. *Cement and Concrete Research* 33, 155-164, 2003.

[69] – P. Chindaprasirt, S. Rukson. Strength, Porosity and Corrosion Resistance of Ternary Blend Portland Cement, Rice Husk Ash and Fly Ash Mortar. *Construction and Building Materials* 22, 1601-1606, 2008.

[70] – Harold F. W. Taylor. *Cement Chemistry*. Academic Press London 1990.

[71] - Liu Jin, Rembo Zhang, Xiuli Du. Investigation on the Cracking Behavior of Concrete Cover Induced by Corner Located Rebar Corrosion. *Engineering Failure Analysis* 52, 129-143, 2015

[72] - S. Muthulingam, B.N. Rao. Non-uniform Corrosion States of Rebar in Concrete Under Chloride Environment. *Corrosion Science* 93, 267-282, 2015

- [73] - Scott Jones, Nicos Martys, Yang Lu, Dale Bentz. Simulation of Methods to Delay Corrosion and Increase Service Life for Cracked Concrete Exposed to Chlorides. *Cement and Concrete Composites* 58, 59-69, 2015.
- [74] - B. Sanz, J. Planas, J.M. Sancho. A Closer Look to the Mechanical Behavior of the Oxide Layer in Concrete Reinforced Corrosion. *Solid and Structures* 62, 256-268, 2015.
- [75] – Xianming Shi, Ning Xie, Keith Fortune, Jing Gong. Durability of Steel Reinforced Concrete in Chloride Environments: An Overview. *Construction and Building Materials* 30, 125-138. 2012.
- [76] - Qi Pu, Linhua Jiang, Jinxia Xu, Hongquiang Chu, Yi Xu, Yan Zhang. Evolution of pH and Chemical Corrosion Composition of Pore Solution in Carbonated Concrete. *Construction and Building Materials* 28, 519-524, 2012.
- [77] - T. Hien Nguyen, Thillainathan Venugopala, Shuying Chen, Tong Sun, Kenneth T.V. Grattan, Susan E Taylor, P.A. Muhamed Basheer, Adrian E. Long. Fluorescence Based Fibre optic pH Sensor for the pH 10-13 Range Suitable for Corrosion Monitoring in Concrete Structures. *Sensor and Actuators B: Chemical* 191, 498-507, 2014.
- [78] - P. Garces, P. Saura, E. Zornoza, C. Andrade. Influence of pH on the Nitrite Corrosion Inhibition of Reinforcing Steel in Simulated Concrete Pore Solution. *Corrosion Science* 53, 3991-4000, 2011.
- [79] - P.H. Emmonds, A.M. Vaysburd. Factors Affecting the Durability of Concrete Repair: The Contractor's Viewpoint. *Construction and Building Materials* 8, 5-16, 1994.
- [80] - M.H. Decter. Durable Concrete Repair – Importance of Compatibility and Low Shrinkage. *Construction and Building Materials* 11, 267-273, 1997.
- [81] – I. Iskhakov, Y. Ribakov, K. Holschemacher, T. Muller. High Performance Repairing of Reinforced Concrete Structures. *Materials and Design* 44, 216-222, 2013.

- [82] - Editorial. Structural and patch repair in concrete structures. *Cement and concrete composites* 28, 669-670. 2006.
- [83] – Simon Austin, Peter Robins, Youguang Pan. Shear Bound Testing of Concrete Repairs. *Cement and Concrete Research* 29, 1067-1076, 1999.
- [84] – S. Soleimani, P. Ghods, O.B. Isgor, J. Zhang. Modeling the Kinetics of Corrosion in Concrete Patch Repairs and Identification of Governing Parameters. *Cement and Concrete Composites* 32, 360-368, 2010.
- [85] - J.L.S Ribeiro, Z. Panossian, S.M.S. Selmo. Proposed Criterion to Assess the Electrochemical Behavior of Carbon Steel Reinforcement under Corrosion in Carbonated Concrete Structures after Patch Repairs. *Construction and Building Materials* 40, 40-49, 2013.
- [86] – Shiyuan Qian, Jieying Zhang, Deyu Qu. Theoretical and Experimental Study of Microcell and Macrocell Corrosion in Patch Repairs of Concrete Structures. *Cement and Concrete Composites* 28, 685-695, 2006.
- [87] – V.S. Sastri. *Corrosion prevention and Protection*. John Wiley and Sons Ltd. England 2007.
- [88] - A. Perez, M.A. Climent, P. Garces. Electrochemical Extraction of Chlorides from Reinforced Concrete using a Conductive Cement Paste Anode. *Corrosion Science* 52, 1576-1581, 2010.
- [89] - M. Sanchez, M.C. Alonso. Electrochemical Chloride Removal in Reinforcement Concrete Structures. Improvement of Effectiveness by Simultaneous Migration of Calcium Nitrite. *Construction and Building Materials* 25, 873-878. 2011.
- [90] – Henry Cardenas. Field Testing of Electrokinetic Nanoparticle Treatment for Corrosion Mitigation in Reinforced Concrete. Second International Conference on Sustainable Construction Material and Technologies. 2010.

- [91] – Henry Cardenas. Corrosion Mitigation in Mature Reinforced Concrete using Nanoscale Pozzolan Deposition. Second International Conference on Sustainable Construction Material and Technologies. 2010.
- [92] – M. Sanchez. Enhancement of electrochemical chloride removal using corrosion inhibitors. 2nd International symposium on service life design for infrastructure, 2010.
- [93] – Yeih Weichung, Jiang Jhy Chang. A Study on the Efficiency or Electrochemical Realkalisation of Carbonated Concrete. Construction and Building Materials 19, 516-524, 2005.
- [94] - Sanjay K. Aurora, Rider W. Foley, Jan Youtie, Philip Shapira, Armin Wiek. Drivers of Technology Adoption – The Case of Nanomaterials in Building construction. Technological Forecasting and Social Change 87, 232-244, 2014
- [95] - Jo Byung-Wan, Chang-Hyun Kim, Ghi-ho Tae, Jong-Bin Park. Characteristics of Cement Mortar with Nano-SiO₂ Particles. Construction and Building Materials 21, 1351-1355, 2007.
- [96] - Andrea Bonaccorsi, Grid Thoma. Institutional Complementary and Inventive Performance in Nano Science and Technology. Research Policy 36, 813-831, 2007
- [97] – Xiaoyan Liu, Lei Chen, Aihua Liu, Xinrui Wang. Effect of Nano-CaCO₃ on Properties of Cement Paste. Energy Procedia 16, 991-996, 2012.
- [98] – L, Senff, D. Hotza, S. Lucas, V.M. Ferreira, J.A. Labrincha. Effect of Nano-SiO₂ and Nano-TiO₂ Addition on the Rheological Behavior and the Hardened Properties of Cement Mortar. Materials Science and Engineering A 532, 354-361, 2012.
- [99] – Holger Lindgreen, Mette Rica Geiker, Hanne Kroyer, Niel Springer, Jorge Skibsted. Microstructure Engineering of Portland Cement Paste and Mortar Through Addition of Ultrafine Layer Silicates. Cement and Concrete Composites 30, 686-699, 2008.

- [100] – L. Senff, D.M. Tobaldi, S. Lucas, D. Hotza, D. V.M. Ferreira, J.A. Labrincha. Formulation of Mortar with Nano-SiO₂ and Nano-TiO₂ for Degradation of Pollutants in Building. *Composites: part B* 44, 40-47, 2013.
- [101] – M. Stefanidou, I Papayiani. Influence of Nano-SiO₂ on the Portland Cement Pastes. *Composites: part B* 43, 2706-2710, 2012.
- [102] – Ali Heidari, Davoud Tavakoli. A Study of the Mechanical Properties of Ground Ceramic Powder Concrete Incorporating Nano-SiO₂ Particles. *Construction and Building Materials* 38, 255-264, 2013.
- [103] - D.F. Lin, K.L. Lin, W.C. Chang, H.L. Luo, M.Q. Cai. Improvements of Nano-SiO₂ on Sludge/Fly Ash Mortar. *Waste Management* 28, 1081-1087, 2008.
- [104] – Ali Pourjavadi, Seyed Mahmoud Fakoopoor, A.R. Khaloo, Payan Hosseini. Improving the Performance of Cement Base Composites Containing Superabsorbent Polymers by Utilization of Nano-silica. *Materials and Design* 42, 94-101, 2012
- [105] – M, Aly. M.S.J. Hashmi, A.G. Olabi, M. Messery, E.F. Abadir, A.L. Hussain. Effect of Colloidal Nano-silica on The Mechanical and Physical Behavior of Waste-glass Cement Mortar. *Materials and Design* 33, 127-135. 2012.
- [106] - Ye Qing, Zhang Zenan, Kong Deyu, Chen Rongshen. Influence of Nano-SiO₂ Addition on Properties of Hardened Cement Paste as Compared with Silica Fume. *Construction and Building Materials* 21, 539-545, 2007.
- [107] – M. Berra, Fabio Carassiti, Teresa Mangialardi, A.E. Paolini, Marco Sebastiani. Effect of Nanosilica Addition on Workability and Compressive Strength of Portland Cement Paste. *Construction and Building Materials* 35, 666-675, 2012.
- [108] – A.M. Said, M.S. Zeidan, M.T. Bassuoni, Y.Tian. Properties of Concrete Incorporating Nano-silica. *Construction and Building Materials* 36, 838-844, 2012.

- [109] – F. Kontoleonos, P.E. Tsakiridis, A. Marinos, V. Kaloidas, M. Katsioti. Influence of Colloidal Nanosilica on Ultrafine Cement Hydration: Physicochemical and Microstructural Characterization. *Construction and Building Materials* 35, 347-360. 2012.
- [110] – Luciano Senff, J.A. Labrincha, Victor. M. Ferreira, Dachamir Hotza, Wellintong L. Repette. Effect of Nano-Silica on Rheology and Fresh Properties of Cement Paste and Mortar. *Construction and Building Materials* 23, 2487-2491, 2009.
- [111] – Luciano Senff, Dachamir Hotza, Wellintong L. Repette, Victor M. Ferreira, Joao A. Labrincha. Mortar with Nano-SiO₂ and Micro-SiO₂ Investigated by Experimental Desing. *Construction and Building Materials* 24, 1432-1437.
- [112] - Min-Hong Zhang, Muta Harah Zakaria, Jahidul Islam. Use of Nano-silica to Reduce Setting Time and Increase Early Strength of Concrete with High Volumes of Fly Ash or Slag. *Construction and Building Materials* 29, 573-580, 2012.
- [113] – Meral Oltutu, Remzi Sahin. Effect of Nano-SiO₂, Nano-Al₂O₃ and Nano-Fe₂O₃ Powders on Compressive Strength and Capillary Water Absortion of Cement Mortar Containing Fly Ash: A Comparative Study. *Energy and Buildings* 58, 292-301, 2013.
- [114] - Alireza Naji Givi, Suraya Abdul Rashid, Farah Abdul Aziz, Amran Salleh. Experimental Investigation of the Size Effect of SiO₂ Nano-particles on the Mechanical Properties of Binary Blendend Concrete. *Composites: Part B* 41, 673-677, 2010.
- [115] - Mounir Ltifi, Achraf Guefrech, Pierre Mounanga, Abdelhafid Khelidj. Experimental Study of the Effect of Addition of Nano-silica on the Behavior of Cement Mortars. *Engineering Procedia* 10, 900-905, 2011.
- [116] - Deyu Kong, Xiangfei Du, Su Wei, Hua Zhang, Yang Yang, Surendra P. Shah. Influence of Nano-silica Agglomeration on Microstructure and

Properties of the Hardened Cement-based Materials. *Construction and Building Materials* 37, 707-715, 2012.

[117] - J.M Fernandez, A. Duran, I. Navarro-Blasco, J. Lanas, R. Sirera, J.I. Alvarez. Influence of Nanosilica and Polycarboxylate ether Superplasticizer on the Performance of Lime Mortars. *Cement and Concrete Research* 43, 12-24, 2013.

[118] - K.L Lin, W.C. Chang, D.F. Lin, H.L. Luo, M.C. Tsai. Effect of Nano-SiO₂ and Different Ash Particle Sizes on Sludge Ash-Cement Mortar. *Journal of Environmental Management* 88, 708-714, 2008.

[119] - Peng-kun Hou, Shiho Kawashima, Ke-Jin Wang, David J. Corr, Jue-Shi Quian, Surendra Shah. Effect of Colloidal Nanosilica on Rheological and Mechanical Properties of Fly Ash-cement Mortar. *Cement and Concrete Composites* 35, 12-22, 2013

[120] - Rahel Kh Ibrahim, R. Hamid, M.R. Taha. Fire Resistance of High-Volume Fly Ash Mortars with Nanosilica Addition. *Construction and Building Materials* 36, 779-786, 2012

[121] - J.I. Alvarez, J.M Fernandez, I. Navarro-Blasco, A. Duran, R. Sirera. Microstructural Consequences of Nanosilica Addition on Aerial Lime Binding Materials: Influence of Different Drying Conditions. *Materials and Characterization* 80, 36-49, 2013

[122] - Ehsan Ghafari, Hugo Costa, Eduardo Julio, Antonio Portugal, Luisa Durañes. The Effect of Nanosilica Addition on Flowability, Strength and Transport Properties of Ultra High Performance Concrete. *Materials and Design* 59, 1-9, 2014.

[123] - Mohamed Heikal, S. Abd El Aleem, W.M. Morsi. Characteristics of Blended Cements Containing Nano-Silica. *HBRC Journal* 9, 243-255, 2013.

[124] - Bram Neirinck, Jan Fransaer, Omer Van Der Biest, Jef Vleugels. Aqueous Electrophoretic Deposition in Asymmetric AC Electric Fields (AC-EPD). *Electrochemistry Communications* 11, 57-60, 2009.

- [125] - M. Charlotte Schausten, Decheng Meng, Rainer Telle, Aldo R. Boccaccini. Electrophoretic Deposition of Carbon Nano Tubes and Bioactive Glass Particle for Bioactive Composite Coating. *Ceramics International* 36, 307-312, 2010.
- [126] - M.S. Ata, Y. Sun, X. Li, I. Zhitomirsky. Electrophoretic Deposition of Graphene, Carbon Nanotubes and Composites Using Aluminon as Charging and Film Forming Agent. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 398, 9-16, 2012.
- [127] – A.L. Rogach, N.A. Kotov, D.S. Koktysh. Electrophoretic Deposition of Latex-Based 3D Colloidal Photonic Crystals: A Technique for Rapid Production of High-Quality Opals. *Chem Matter* 12, 2721-2726, 2000.
- [128] - Yanqing Wang, Baeyens W.R. Huang C., Fei G., He L., Ouyang J. Enhanced Separation of Seven Quinolones by Capillary Electrophoresis with Silica Nanoparticles as Additive. *Talanta* 77, 1667-1674, 2009.
- [129] - Sasa Novak, Katja Konig. Fabrication of Alumina Parts by Electrophoretics Deposition from Ethanol and Aqueous Suspensions. *Ceramics International* 35, 2823-2829, 2009.
- [130] – Robert Weinberger. *Practical Capillarity Electrophoresis*. Academic Publications, 1999.
- [131] - YunYun Tong, Veronique Bouteiller, Elisabeth Marie-Victorie, Suzanne Joiret. Efficiency Investigations of Electrochemical Alkalization Treatment Applied to Carbonated Reinforced Concrete – Part 1: Sacrificial Anode Process. *Cement and Concrete Research* 42, 84-94, 2012.
- [132] - P.H.L.C Ribeiro, G.R. Meira, P.R.R. Ferreira, N. Perazzo. Electrochemical Realkalisation of Carbonated Concretes – Influence of Material Characteristics and Thickness of Concrete Reinforcement Cover. *Construction and Building Materials* 40, 280-290, 2013
- [133] - Sean Morefield, Vincent F. Hock, Charles A. Weiss, Philip Malone. Application of Electrokinetic Nanoparticle Migration in the Production of Novel

Concrete-based Composites. US Army Engineer Research and Development Center.

[134] – Henry Cardenas. Electrokinetic Particle Treatment of Hardened Cement Paste for Reduction of Permeability. *Journal of Material in Civil Engineering*. 2006.

[135] - Henry Cardenas. Modeling Electrokinetic Nanoparticle Penetration for Permeability Reduction of Hardened Portland Cement Paste. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2008.

[136] - Jae-Suk Ryu, Nobuaki Otsuki. Crack Closure of Reinforcement Concrete by Electrodeposition Technique. *Cement and Concrete Research* 32, 159-164, 2002.

[137] – Pengkun Hou, Xin Cheng, Jueshi Qian, Rui Zhang, Wei Cao, Surendra Shah. Characteristics of Surface Treatment of Nano-SiO₂ on the Transport Properties of Hardened Cement Pastes with Different Water-to-Cement Ratio. *Cement and Concrete Composites* 55, 26-33, 2015.

[138] - C. Christodoulou, G. Glass, J. Webb, S. Austin, C. Goodier. Assessing the Long Term Benefits of Impressed Current Cathodic Protection. *Corrosion Science* 52, 2671-2679, 2010.

[139] - Moe M.S. Cheung, Chong Cao. Application of Cathodic Protection for Controlling Macrocell Corrosion in Chloride Contaminated RC Structures. *Construction and Building Materials* 45, 199-207, 2013.

[140] - Keir Wilson, Mohamemed jawed, Vitalis Ngala. The Selection and Use of Cathodic Protection Systems for Repair of Reinforced Concrete Structure. *Construction and Building Materials* 39, 19-25, 2013.

[141] - J.J. Chang. A Study of the Bond Degradation of Rebar due to Cathodic Protection Current. *Cement and Concret Research* 32, 657-663, 2002.

[142] - Jing Xu, Wu Yao. Current Distribution in Reinforced Concrete Cathodic Protection System with Conductive Mortar Overlay Anode. *Construction and Building Materials* 23, 2220-2226, 2009.

[143] - B. Diaz, X. Ramon Novoa, Beatriz Puga, Vincent Vivier. Chloride Transport Through Cementitious Membranes Using Pulsed Current. *Cement & Concrete Composites. Cement and Concrete Composites* 39, 18-22, 2013.

[144] - Yajun Liu, Xianming Shi. Ionic Transport in Cementitious Materials under an Externally Applied Electric Field: Finite Element Modeling. *Construction and Building Materials* 27, 450-460, 2012.

[145] – Bibhuti Bhusan Mukharjee, Sudhirkumar V. Barai. Influence of Nano-Silica on the Properties of Recycled Aggregated Concrete. *Construction and Building Materials* 55, 29-37, 2014.

[146] - Pengkun Hou, Xin Cheng, Jueshi Qian, Surendra P. Shah. Effect of Mechanisms of Surface Treatment of Hardened Cement-based Materials with Colloidal Nano Silica and its Precursor. *Construction and Building Materials* 53, 66-73, 2014.

[147] - Mercedes Sanchez, M.C. Alonso, R. Rodriguez. Preliminary Attempt of Hardened Mortar Sealing by Colloidal Nanosilica Migration. *Construction and Building Materials* 66, 306-312, 2014.

[148] - Miguel angel sanjuan, Cristina Argiz, Jaime C. Galvez, Amparo Moragues. Effect of Silica Fume Fineness of the Improvement of Portland Cement Strength Performance. *Construction and Building Materials* 96, 5-64, 2015.

[149] - S. Rao, P. Silva, J. de Brito. Experimental Study of the Mechanical Properties and Durability of Self-Compacting Mortars with Nano Materials. *Construction and Building Materials* 96, 508 – 517, 2015.

[150] - Ficha Técnica Cemento: I 42.5 R/SR. Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones.

[151] - ASTM C33 – Standard Specification for Concrete Aggregate

[152] - Norma Española UNE-EN 196-1: Metodos de Ensayo de Cementos. Parte 1: Determinación de la Resistencia Mecánica. Noviembre 2005.

[153] - ASTM C 109 Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortar.

[154] - Norma Española UNE EN 1936/1999: Método de Ensayo para Piedra Natural. Determinación de la Densidad Real y Aparente y de la Porosidad Abierta y Total.

[155] - Karla Hornbostel, Claus K. Larsen, Mette R. Geiker. Relation Between Concrete Resistivity and Corrosion Rate – A Literature Review. Cement and Concrete Composites 39, 60-72, 2013.

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Clasificación de residuos.....	5
Figura 2 Ilustración esquemática del funcionamiento de diferentes tratamientos superficiales del mercado. a) sin tratamiento. b), c) y d) tratamientos con diferentes mecanismos	7
Figura 3 Componentes del concreto: agregado fino/grueso, agua y cemento.....	14
Figura 4 Relación entre contenido de agua y volumen de probetas.....	15
Figura 5 Formas del agua dentro de la matriz cementante.....	16
Figura 6 Efecto del concreto en la industria de la construcción.....	18
Figura 7 Rango de dimensiones de sólidos y poros en la pasta de cemento.....	21
Figura 8 Factores que afecta la cinética de transporte.....	23
Figura 9 Etapas de iniciación y propagación de la corrosión.....	28
Figura. 10 Relación entre humedad relativa y tasa de carbonatación [63].	30
Figura 11. Representación de la formación de una corrosión localizada	31
Figura 12 Configuración eléctrica general de un método electroquímico.	37
Figura 13 Difracción de rayos X de NS	45
Figura 14 Migración independiente de los iones en solución.	46
Figura 15 Precipitación de productos dentro de los poros capilares ...	48
Figura 16 Metodología experimental.....	53
Figura 17 Curvas de análisis granulométrico del agregado utilizado (círculos) contra los valores de la normatividad (cuadros).	55
Figura 18 Mezcladora automática C0086 de Proetisa.....	57
Figura 19 Moldes cilíndricos de acero inoxidable.	58
Figura 20 – Esquema donde se muestra la forma de los cilindros y la manera en que se realizaron las secciones.	59
Figura 21 – Cortadora eléctrica utilizada para preparación de especímenes.	59
Figura 22 Secciones delgadas obtenidas de las probetas para montaje en las celdas de migración tipo 1 (7.5 x 1 cm).	60
Figura 23 Saturación de las muestras en agua destilada.	61
Figura 24 Celdas acrílicas de migración montada con electrodos.	62
Figura 25 Configuración básica de la conexión eléctrica de las celdas de migración.	63
Figura 26 Potenciostato-Galvanostato de la marca ECO-CHEMIE modelo Autolab.....	64
Figura 27 Arreglo experimental de 3 celdas conectadas a una fuente de poder por medio de un multiplexor.....	64

Figura 28 Esquema de transporte de iones a través de la red porosa de una matriz cementante.....	66
Figura 29 Representación de los parámetros involucrados en el cálculo de la resistencia y resistividad.....	66
Figura 30 Medida de la resistencia por impedancia a probeta sin montar.	67
Figura 31 Muestras de las soluciones, medidor de pH y medidor de conductividad eléctrica.....	68
Figura 32 Esquema del montaje de una celda tipo 2.	69
Figura 33 Celdas tipo 2 y conexión de electrodos para medidas eléctricas.....	69
Figura 34 Configuración de conexión eléctrica para las celdas Tipo 3	70
Figura 35 Voltaje para celdas I y II (tipo 1).....	76
Figura 36 Variación de intensidad de corriente de las celdas I y II.	77
Figura 37 Grafica de la resistencia calculada para las celdas I y II.	78
Figura 38 Probetas después del ensayo en la celda de migración con restos adheridos en la superficie, lado positivo.....	79
Figura 39 Electrodo deteriorado por corrosión después del ensayo.	79
Figura 40 NS solidificada en celda tipo 1.	79
Figura 41 Grafica del comportamiento del pH de la solución de nano-SiO ₂ (lado negativo) en las celdas I y II.....	81
Figura 42 Grafica del comportamiento del pH del agua (lado positivo) en las celdas I y II.	82
Figura 43 Grafica del comportamiento de la conductividad eléctrica de la solución de nano-SiO ₂ (lado negativo) en las celdas I y II.	82
Figura 44 Grafica del comportamiento de la conductividad eléctrica del agua (lado positivo) en las celdas I y II.....	83
Figura 45 Medida de voltaje para las celdas III, IV y V.....	84
Figura 46 Variación de intensidad de corriente de las celdas III, IV y V.	85
Figura 47 Grafica de la resistencia calculada para las celdas III, IV y V.	86
Figura 48 Fenómeno de gelificación en el lado negativo de las celdas, con una fase gaseosa retenida en los electrodos.	87
Figura 49 Grafica del comportamiento del pH de la solución del lado negativo en las celdas III, IV y V.	89
Figura 50 Grafica del comportamiento del pH de la solución del lado positivo en las celdas III, IV y V.....	90
Figura 51 Grafica del comportamiento de la conductividad eléctrica de la solución del lado negativo en la celda V.	91
Figura 52 Grafica del comportamiento de la conductividad eléctrica de la solución del lado positivo de las celdas III, IV y V.....	92
Figura 53 Imágenes de un corte transversal de una probeta sin tratamiento a una magnificación de 1x.....	93

Figura 54 Probeta de la celda I sometida al tratamiento a una magnificación de 1x.	94
Figura 55 Probeta de la celda II sometida al tratamiento a una magnificación de 1x.	96
Figura 56 Probeta de la celda IV sometida al tratamiento a una magnificación de 1x.	97
Figura 57 Micrografía con electrones retrodispersados de una muestra sin tratamiento mostrando fase anhidra.	98
Figura 58 Micrografía con electrones retrodispersados en región de fase en forma de agujas. Además puntos de análisis químico.	99
Figura 59 Micrografía con electrones retrodispersados de una superficie pulida de una muestra sin tratamiento.	101
Figura 60 Corte transversal de la probeta después del tratamiento para análisis MEB-EDS.	103
Figura 61 Micrografía con ER de un aglomerado esférico situado en dentro de una fase anhidra.	104
Figura 62 Micrografía por ER de un aglomerado dentro de la fase anhidra en lo que parece un proceso de reacción.	105
Figura 63 Micrografía por ER de una fase anhidra con una posible reacción con	107
Figura 64 Micrografía por ER de un aglomerado dentro de una fase anhidra.	108
Figura 65 Micrografía de una muestra después del tratamiento con presencia de un aglomerado de alto contenido de Si.	109
Figura 66 Micrografía con ER de aglomerado con una amplificación de X7000 dentro de la pasta de cemento.	111
Figura 67. Valores de la relación Ca/Si de una probeta migrada contra una probeta de referencia.	114
Figura 68 Resistencia eléctrica de celdas tipo 2 sin campo eléctrico.	116
Figura 69 Conexión a fuente de poder de celdas tipo 2	118
Figura 70 Comportamiento de la resistividad de las celdas VIII y IX.	118
Figura 71. Efectos del campo eléctrico en las celdas tipo 2.	119
Figura 72 Graficas de ganancia de peso en ensayos de absorción capilar para probetas de referencia, con NS adicionada y migración de NS.	120
Figura 73 Esquema de conexión de celdas tipo 3 (izq) e imagen de conexión en el laboratorio (der).	122
Figura 74 Ensayo de conductividad de agua vs NS.	124
Figura 75. Evolución de la corriente directa en agua y en NS.	124
Figura 76. Perdida en peso de NS: temperatura ambiental (normal) vs horno a 100 °C.	125
Figura 77 Comportamiento de la resistencia eléctrica en dos celdas tipo 3 comparada con celdas agua-agua durante tratamientos a 3 (arriba) y 7 días (abajo).	127

Figura 78. Superficie de contacto de una muestra después de migración de NS.	128
Figura 79 Zona de una muestra de una muestra de celda tipo 3 después de migración de 7 días con valores bajos de Ca/Si.....	129
Figura 80. Prueba de absorción de agua para muestras de control, adicionadas y migradas.	131
Figura 81 Comportamiento de la corriente eléctrica en probetas de pasta de cemento.	133
Figura 82 Corte transversal de una probeta de pasta de cemento después de migración.....	133
Figura 83 Microscopia electrónica de barrido en a) área afectada por NS, b) interface, c) zona convencional y d) mapeo de superficie de silicio.	135
Figura 84 Relaciones Ca/Si a diferentes profundidades de pasta después de migración de NS.....	136

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Datos de generación de residuos de algunas ciudades y países	3
Tabla 2 Características del cemento	53
Tabla 3 – Valores de granulometría estándar para mortero	54
Tabla 4 Composición de las mezclas de los morteros	56
Tabla 5 Resumen de la cuantificación del análisis químico de los puntos 1-5.	100
Tabla 6 Resumen de la cuantificación del análisis químico de los puntos 6-12 (Sin tratamiento).	100
Tabla 7 Resumen de la cuantificación del análisis químico de los puntos 13-21 (Sin tratamiento).	102
Tabla 8 Resumen de la cuantificación del análisis químico de los puntos 21-28 (Sin tratamiento).	102
Tabla 9 Resumen de la cuantificación del análisis químico de los puntos 1-8 (Con tratamiento).....	105
Tabla 10 Resumen de la cuantificación del análisis químico de los puntos 9-17 (Con tratamiento).....	107
Tabla 11 Resumen de la cuantificación del análisis químico de los puntos 18-27 (Con tratamiento).....	108
Tabla 12 Resumen de la cuantificación del análisis químico de los puntos 29-31.	110
Tabla 13 Resumen de la cuantificación del análisis químico de los puntos 32-37.	112
Tabla 14 Resumen de la cuantificación del análisis químico de los puntos 38-42.	112
Tabla 15 Resistencias iniciales y finales de las celdas VI y VII.	116
Tabla 16 Coeficientes de absorción capilar del agua en probetas migradas, adicionadas y de referencia.....	121
Tabla 17. Distancia de penetración en pruebas aceleradas de cloruros y CO ₂	130

Resumen Curricular

Nombre

Ismael Díaz Peña

Fecha y lugar de Nacimiento

6 de diciembre de 1986. Culiacán, Sinaloa. México.

Educación

Ingeniero Industrial. Instituto Tecnológico de Culiacán

Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental. Universidad Autónoma de Nuevo León.

Publicaciones

- Dispersion of niquel on the microstructure in magnesium based alloys for hydrogen storage. Journal of Magnesium and Alloys.
- Effect of milling time on mechanical properties of fly ash incorporated cement mortars. Advanced Materials Research.
- Effect of the electrochemical migration of colloidal nano-SiO₂ on the durability performance of hardened cement mortar. International Journal of electrochemical science.