

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**“EVALUACIÓN DEL GRADO DE ENVEJECIMIENTO DEL CONCRETO  
EN EL DESEMPEÑO DE TRATAMIENTOS SUPERFICIALES CON  
NANOPARTÍCULAS BASE SILICIO”**

**Por**

**Laura Arcelia Vaca Arciga**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRO EN CIENCIAS con orientación en materiales de  
construcción**

**Agosto, 2020**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**“EVALUACIÓN DEL GRADO DE ENVEJECIMIENTO DEL CONCRETO EN EL  
DESEMPEÑO DE TRATAMIENTOS SUPERFICIALES CON NANOPARTÍCULAS  
BASE SILICIO”**

**Presenta**

**Ing. Laura Arcelia Vaca Arciga**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRO EN CIENCIAS con orientación en materiales de  
construcción**

**Director de Tesis  
Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel**

**Co-Director  
Dr. Ismael Flores Vivían**

**Agosto, 2020**

## RESUMEN

Ing. Laura Arcelia Vaca Arciga  
Universidad Autónoma de Nuevo León  
Facultad de Ingeniería Civil

Fecha de Graduación: Agosto, 2020

### Título del estudio: "EVALUACIÓN DEL GRADO DE ENVEJECIMIENTO DEL CONCRETO EN EL DESEMPEÑO DE TRATAMIENTOS SUPERFICIALES CON NANOPARTÍCULAS BASE SILICIO"

Número de páginas: 121

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

Área de estudio: Ingeniería Civil

**Propósito y Método del Estudio:** Evaluar el uso de nanopartículas base silicio (NS) y funcionalizadas (NF) como tratamiento superficial (TS) preventivo emergente en especímenes de concreto reforzado. Los especímenes fueron fabricados con una relación a/c de 0.65 y sometidos a un periodo de envejecimiento previo mediante la exposición a CO<sub>2</sub> y cloruros. Posteriormente, cuatro diferentes variantes del tratamiento (por separado, combinadas y simultaneas) fueron aplicados mediante aspersión (usando una dispersión de 0.1% de nanopartículas en agua) y después fueron reexpuestos a carbonatación y cloruros. Finalmente, se sometieron las muestras a ensayos de DRX, FTIR, MET, FRX, ángulo de contacto, avance de la carbonatación, técnicas electroquímicas y contenido de cloruros para determinar la eficiencia de los TS en las muestras de concreto con diferentes grados de envejecimiento.

**Contribuciones y Conclusiones:** El grado de carbonatación tiene una influencia directa sobre los tratamientos aplicados, a mayor profundidad de carbonatación menor el efecto de los tratamientos. Por su parte, los tratamientos con NF puede modificar el comportamiento electroquímico en la superficie, debido al efecto hidrofóbico que obstruye el paso de las moléculas O-H. Los resultados aquí mostrados son prometedores para dar paso a futuras investigaciones en el ámbito de mantenimiento de estructuras envejecidas, favoreciendo el uso de tratamientos superficiales con nanopartículas que desarrollen propiedades funcionales, logrando así maximizar el potencial de las ECR.

#### FIRMA DEL ASESOR:

---

Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel

## **Dedicatoria**

### **A Dios**

Por permitirme llegar hasta este momento, por protegerme y guiarme en mi camino.

### **A mis padres**

Pablo Vaca García y Arcelia Arciga Gallardo, por su apoyo, sacrificio, confianza y cariño incondicional. No tengo las palabras para hacer justicia lo que ustedes significan para mí. Los amo.

### **A mis hermanas**

Alejandra y Diana por su apoyo y cariño durante todo este tiempo, por estar conmigo a pesar de la distancia, gracias.

## Agradecimientos

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil e Instituto de Ingeniería Civil, por haberme permitido ser parte del programa de Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción, así como por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico proporcionado.

Al Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel, mi director de tesis, por el apoyo, el tiempo invertido, la dedicación y esfuerzo durante todo el proyecto.

Al Dr. Ismael Flores Vivián mi codirector de tesis, por su apoyo durante esta investigación.

Al Laboratorio de Investigación de Materiales de Construcción, Laboratorio de Tecnología del Concreto y al Laboratorio de Ecomateriales por el apoyo y las facilidades brindadas durante el desarrollo experimental de este proyecto. De la misma manera agradezco el apoyo al Técnico Gumaro Tovar y a la M.C. Aurora Soto por su apoyo durante el desarrollo experimental, consejos y amistad.

Al grupo de trabajo conformado por: Dulce, Adán, Aldrhyn, Mónica, Dione, Vanessa, Francisco y Aldo ya que fueron de gran apoyo durante toda esta investigación. Sobre todo, por brindarme su amistad y apoyo.

A mis compañeros y amigos que conocí durante el tiempo de elaboración de este trabajo, por su apoyo, palabras de aliento, sus conocimientos compartidos y por siempre creer en mí.

A todas las personas que de alguna forma contribuyeron en mi formación y al desarrollo de este proyecto, **Gracias.**

# Índice

## Contenido

Introducción .....	1
Hipótesis.....	6
Objetivo General.....	7
Objetivos Específicos .....	7
Justificación .....	8
Capítulo 1 : GENERALIDADES .....	10
1.1 Oportunidades y retos en la industria de la construcción .....	11
1.2 El concreto reforzado y su envejecimiento .....	14
1.3 Deterioro debido a ataques químicos .....	16
1.3.1 Corrosión inducida por cloruros .....	16
1.3.2 Carbonatación.....	17
1.3.3 Ataque por sulfatos .....	20
1.3.4 Importancia de la conservación de estructuras de concreto envejecidas .....	22
1.4 Métodos de prevención y/o mantenimiento. ....	26
1.4.1 Protección Directa.....	26
1.4.2 Protección Indirecta .....	28
1.5 Nanomateriales.....	34
1.5.1 Nanopartículas de alúmina.....	36

1.5.2 Nanopartículas de sílice .....	36
1.5.3 Generalidades de la síntesis de NS .....	37
1.5.4 Funcionalización de las NS .....	38
Capítulo 2 ANTECEDENTES .....	41
2.1 Uso de nanopartículas en materiales cementantes .....	42
2.1.1 Uso de tratamientos superficiales en concreto endurecido durante el curado. .....	45
2.1.2 Uso de tratamientos superficiales en concreto endurecido después el curado. .....	47
2.1.3 Uso de tratamientos superficiales en concreto endurecido envejecido. ....	49
Capítulo 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	56
3.1 Caracterización de los Materiales y Diseño de mezclas .....	57
3.1.1 Cemento.....	57
3.1.2 Agregados.....	57
3.1.3 Agua para mezcla .....	58
3.1.4 Preparación de las varillas de acero .....	58
3.2 Diseño de mezclas de concreto .....	59
3.2.1 Fabricación de especímenes .....	60
3.2.2 Curado de especímenes .....	63
3.2.3 Resistencia a la compresión .....	63

3.2.4 Porosidad accesible al agua .....	64
3.2.5 Resistividad Eléctrica .....	65
3.3 Obtención de las nanopartículas .....	67
3.3.1 Funcionalización de las NS. ....	67
3.3.2 Técnicas de caracterización.....	68
3.4 Medios de Exposición.....	78
3.4.1 Envejecimiento por exposición a CO <sub>2</sub> . ....	78
3.4.2 Envejecimiento por medio de exposición a cloruros. ....	79
3.5 Aplicación de los tratamientos con NS y NF. ....	79
3.5.1 Procedimiento de aplicación de los tratamientos. ....	80
3.5.2 Determinación de la profundidad de carbonatación por medio de Fenolftaleína .....	81
3.5.3 Mediciones electroquímicas .....	82
Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	89
4.1 Caracterización físico-química de las NS y NF .....	90
4.1.1 Difracción de rayos X (DRX) .....	90
4.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET) .....	92
4.1.3 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) .....	93
4.1.4 Evaluación del tiempo de estabilidad de la NF en un sustrato cementante ..	95
4.2 Evaluación de las propiedades de durabilidad a partir de la exposición a CO <sub>2</sub> ...	97

4.2.1 Avance de la profundidad de carbonatación .....	97
4.2.2 Evaluación de las propiedades hidrofóbicas de los especímenes expuestos a CO <sub>2</sub> .....	104
4.3 Evaluación de las propiedades de durabilidad a partir de la exposición a Cl <sup>-</sup> ....	106
4.3.1 Seguimiento electroquímico del acero embebido.....	107
4.3.2 Perfiles de concentración de cloruros .....	118
4.3.3 Inspección visual.....	122
4.3.4 Pérdida de masa del acero .....	125
4.3.5 Propiedades hidrofóbicas.....	127
Capítulo 5 Conclusiones y recomendaciones .....	130
5.1 Conclusiones .....	131
5.2 Recomendaciones .....	133

## Índice de figuras

Figura 1.1 Ejemplos de los problemas que presentan las estructuras bajo la presencia de cloruros en el concreto.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 1.2 Ejemplos de los problemas que presentan las estructuras bajo el deterioro producido por la carbonatación del concreto.....	19
Figura 1.3 Ejemplos de los problemas que presentan las estructuras producido por los sulfatos presentes en el concreto.....	21
Figura 1.4 Retos que enfrenta los países industrializados: el mantener en servicio a las estructuras existentes (Angst, 2018).....	24
Figura 1.5 Ley de evolución de los costos de Sitter. (Do Lago,1997) .....	25
Figura 1.6 Funcionamiento de la extracción electroquímica de cloruros.....	30
Figura 1.7 Esquema de NS con la superficie modificada con siloxanos a) una partícula de NS y dos moléculas de siloxano idénticas donde ambos componentes contienen -OH en la superficie y cada uno tiene un grupo funcional adicional; b) El enfoque de los componentes.....	39
Figura 3.1 Preparación de las varillas de acero. A) Varillas sin decapar y con muescas, B) Varillas decapadas químicamente, C) Varillas con alambre de cobre fijo, D) Varillas recubiertas con pintura epóxica y E) Área delimitada de estudio.....	59
Figura 3.2 Dimensiones de los especímenes con acero embebido, en diferentes vistas, mm. ....	63
Figura 3.3 Tipos de vibraciones moleculares a) vibración de tensión y b) vibración de flexión.....	70
Figura 3.4 Absorción [A%] vs longitud de onda [ $\text{cm}^{-1}$ ].....	71

Figura 3.5 Interpretación de la forma en que se realizaron las mediciones del AC en los especímenes expuestos a 1) CO <sub>2</sub> y 2) cloruros .....	77
Figura 3.6 Avance de la carbonatación en muestras de 0 y 10 mm de carbonatación inicial a 40 días de exposición, medidos con Fenolftaleína.....	82
Figura 3.7 Curva representativa de impedancia para el acero embebido en concreto (Hachini et al., 1994) .....	84
<i>Figura 3.8 Obtención de muestras para los perfiles de cloruros, mm.</i> .....	87
Figura 4.1 Difractograma de rayos X de las nanopartículas NS y NF. ....	91
Figura 4.2 Micrografías de TEM de NS [a) 50 nm, c) 100 nm] y NF (b) 50 nm y d) 100 nm]. ....	92
Figura 4.3 Patrones de difracción de electrones de la NS y NF en estado amorfo donde a) NS y b) NF. ....	93
Figura 4.4 FTIR de a) NS-NF en polvo y b) NS-NF en dispersión en agua, identificando los grupos funcionales de las muestras. ....	94
Figura 4.5 Seguimiento del ángulo de contacto hasta 1100 horas, en especímenes control (línea azul) y muestras con tratamiento con NF (línea amarilla).....	96
Figura 4.6 Avance de la carbonatación en los concretos con un envejecimiento inicial de 0 mm (a) y 10 mm (b) y reexposición de 40 días .....	98
Figura 4.7 Avance de la profundidad de carbonatación en especímenes con 0 mm de carbonatación inicial en el tiempo. ....	100
Figura 4.8 Avance de la profundidad de carbonatación en especímenes con A) 5 mm y B) 10 mm de carbonatación inicial en el tiempo.....	101

Figura 4.9 Determinación del ángulo de contacto en muestra con y sin tratamientos en exposición a 8% de CO <sub>2</sub> . .....	105
Figura 4.10 Evolución del potencial de media celda de los especímenes con 3 días de curados después de la aplicación de los tratamientos superficiales. ....	108
Figura 4.11 Evolución del potencial de media celda de los especímenes con 15 días de curados después de la aplicación de los tratamientos superficiales. ....	110
Figura 4.12 Comportamiento de la velocidad de corrosión para los especímenes con 3 días de curado postratamiento. ....	112
Figura 4.13 Comportamiento de la velocidad de corrosión para los especímenes con 15 días de curado postratamiento. ....	113
Figura 4.14 Seguimiento de la resistividad eléctrica de los especímenes con 3 días de tiempo de reacción. ....	115
Figura 4.15 Seguimiento de la resistividad eléctrica de los especímenes con 15 días de tiempo de reacción. ....	116
Figura 4.16 Contenido de cloruros de los especímenes con 3 días de tiempo de reacción a 10 ciclos después de la aplicación de los tratamientos. Z1=0-5mm, Z2=5-10mm, Z3=10-15mm y Z4=15-20mm de profundidad. ....	118
Figura 4.17 Contenido de cloruros de los especímenes con 15 días de tiempo de reacción a 10 ciclos después de la aplicación de los tratamientos. Z1=0-5mm, Z2=5-10mm, Z3=10-15mm y Z4=15-20mm de profundidad. ....	121
Figura 4.18 Pérdida de masa del acero determinado de forma gravimétrica y teórica. A) Para 3 días y B) 15 días. ....	127

Figura 4.19 Ángulo de contacto de los diferentes tratamientos con NF, después de la reexposición a Cl<sup>-</sup>. A) 3 días, B) 15 días. .... 128

## Índice de tablas

Tabla 1.1 Reporte de daños en puentes de la Red Federal de Carreteras. IMT, publicación técnica No. 292. ....	22
Tabla 3.1. Análisis químico del cemento por FRX, en porcentaje (%) .....	57
Tabla 3.2 Propiedades físicas de los agregados, NMX C-073, 164 y 165. ....	58
Tabla 3.3 Proporcionamiento de la mezcla de concreto (kg/m <sup>3</sup> , ACI 211, PCA).....	60
Tabla 3.4 Propiedades del concreto en estado fresco. ....	61
Tabla 3.5 Resultados de pruebas físico-mecánicas (ASTM C-39, ASTM C-642). ....	64
Tabla 3.6 Criterios para evaluar la porosidad accesible al agua. (RedDURAR). ....	65
Tabla 3.7 Criterios para evaluar la resistividad eléctrica, NMX-C-514 .....	66
Tabla 3.8 Probabilidad de corrosión en relación con el potencial de media celda, ASTM C-876 .....	83
Tabla 3.9 Criterios sobre la velocidad de corrosión. ....	86
Tabla 4.1 Porcentaje de reducción de la carbonatación vs REF de los especímenes tratados con NS y NF; expuestos a un ambiente agresivo con 8% CO <sub>2</sub> a 40 días. ....	103
Tabla 4.2 Porcentaje de reducción del contenido de cloruros vs REF .....	119
Tabla 4.3 Incremento que existe de los tratamientos VS CCC. ....	120
Tabla 4.4 Acero expuesto y recuperado, con 10 ciclos de exposición de los tratamientos con menor concentración de cloruros, en los perfiles de cloruros.....	124
Tabla 4.5 Pérdida de masa del acero, determinado por dos métodos. 175 días de exposición. ....	125

## INTRODUCCIÓN

En el sector de la construcción, el concreto reforzado se ha convertido en el material más utilizado a nivel mundial, debido a su bajo costo, facilidad y rapidez de fabricación, sin olvidar la combinación de las altas resistencias a compresión que brinda el concreto y las propiedades mecánicas del acero que lo hacen el material compuesto ideal para aplicaciones estructurales (Aguirre, 2013).

El deterioro en las estructuras de concreto reforzado (ECR) provocado por la corrosión del acero de refuerzo ha sido tema de estudio en las últimas décadas. Algunos especialistas (Angst, 2018; Hernández-Castañeda, 2006; Polder, 2012) lo consideran, el mayor desafío que enfrenta la ciencia y tecnología a nivel mundial en la industria de la construcción. La importancia recae desde la parte técnica, económica y social que causa la durabilidad de las ECR, principalmente cuando el acero de refuerzo se expone ante ambientes agresivos. Es el caso de la exposición a los cloruros, ya sea provenientes de la materia prima del concreto o por la penetración desde el entorno que lo rodea. O bien, por la carbonatación del concreto que es otra de las causas de la corrosión del refuerzo de dichas estructuras.

Más del 50% de las ECR en servicio presentan problemas de deterioro a causa de la alta permeabilidad o baja calidad del concreto. Las pérdidas directas debido a los costosos trabajos de mantenimiento, y fundamentalmente de reparación en las estructuras a nivel mundial, han sido económicamente muy elevadas, sobre todo en países del primer mundo (Alhozaimy, 2012). Actualmente, se generan

gastos anuales entre 18 a 21 mil billones de USD en rehabilitaciones o reparaciones en ECR debido a la corrosión del acero de refuerzo (Beushausen, 2016). La corrosión del acero de refuerzo frecuentemente es causada por el ingreso del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y/o los cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) (Aguirre-Guerrero, 2016; Bohni, 2005).

Las estructuras existentes están sometidas a la interacción entre las condiciones del medio ambiente y a un grado de envejecimiento, lo cual compromete el rendimiento y la funcionalidad de la estructura. Por lo que surge la preocupación y necesidad de una intervención que garantice la preservación de las ECR. Con este propósito, se utilizan comúnmente diferentes recursos para reparar y rehabilitar las estructuras degradadas, donde el costo de reparación es incluso mayor que la inversión original (M. Ibrahim, 1997). Por lo tanto, se recomiendan medidas preventivas y de protección (M. Ibrahim, 1997) para evitar un deterioro prematuro y aumentar la durabilidad de las estructuras envejecidas.

En el momento en que una estructura de concreto reforzado se construye y se encuentra en servicio, son limitados los procedimientos y técnicas que pueden aplicarse, actualmente hay materiales y métodos de protección (M. H. F. Medeiros, 2009); entre ellos, los tratamientos superficiales (TS) que son utilizados ampliamente para mejorar la resistencia ante su entorno y extender la vida útil de las estructuras existentes.

La aplicación de tratamientos superficiales (TS) en concreto ha sido ampliamente investigada en las últimas décadas (Hou, 2018; Pan, 2017; Pigino, 2012b; Vivar, 2017). Son métodos económicos y eficaces para mejorar la calidad del concreto

de la zona superficial y para proteger la ECR comparada con otros métodos (i.e.: la disminución de la relación agua/cemento y el uso de adiciones puzolánicas, el incremento del espesor del recubrimiento, etc.)

La mayoría de los tratamientos pueden reducir la permeabilidad al agua en el concreto, específicamente la impregnación hidrofóbica, que se ha logrado con el uso de silanos y siloxanos, que previene el ingreso de agua sin presión hidrostática. Para retardar el avance de la carbonatación, el tratamiento a base de silicatos tiene una protección más efectiva que el silano y siloxano; estos apenas impiden el ingreso de CO<sub>2</sub> (N. Li, 2017). En la mayoría de los casos, los TS pueden prevenir el ingreso del ion cloruro. Sin embargo, investigaciones previas muestran resultados positivos en la aplicación de silanos (Jones, 1995), asimismo (Franzoni, 2013) publicó que la profundidad de migración de los cloruros reduce un 30-50% después de la aplicación de tratamientos con silicato de sodio. Los tratamientos recientemente desarrollados, como el uso de silicato etílico, nanosílica, recubrimientos de nanocompuestos y biodeposición de carbonato de calcio siguen siendo investigados (De Muynck, 2008; Diamanti, 2013; Franzoni, 2013).

Hoy en día el uso de nanomateriales como productos para una protección indirecta (sobre el concreto) del acero ha sido ampliamente estudiado, demostrando en algunos casos que son capaces de mejorar el desempeño de los materiales de construcción. Particularmente, en el concreto, han contribuido el desarrollo de propiedades inteligentes que presentan la capacidad de autolimpieza, antimicrobianas, hidrofóbicas, super hidrofóbicas, así como el

incremento mecánico (Fajardo, 2015; Jalal, 2012; Kupwade-patil, 2013; Sobolev, 2008).

Es conocido que al introducir un material puzolánico en materiales base cemento, se podría formar gel C-S-H adicional a través de su reacción con el producto de hidratación de hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). En el caso de los tratamientos superficiales en materiales a base de cemento, una cantidad limitada de  $\text{Ca(OH)}_2$  y una baja concentración del  $\text{Ca}^{2+}$  en la solución de poros son las características que pueden obstaculizar la reacción puzolánica (Taylor, 1997). Por lo tanto, la alternativa para poder utilizar los TS es emplear materiales con una reactividad puzolánica muy alta y que pueda penetrar en los poros. Como material base sílice, la  $\text{nanoSiO}_2$  ha sido intensamente estudiado en cemento y concreto (Singh, 2013). Tiene un tamaño de partícula muy pequeño (alrededor cien nanómetros) y una reactividad puzolánica extremadamente alta, lo que podría ser beneficioso para la resistencia a ambientes agresivos. Además, la característica de tamaño de partícula de la  $\text{nanoSiO}_2$  sería favorable para su penetración en los poros.

El uso de nanopartículas base silicio en edades tempranas ha promovido un aumento de la resistividad eléctrica de la matriz cementante, una disminución en el grado de penetración de  $\text{CO}_2$  y una disminución de la permeabilidad (D. Cruz-Moreno, 2017; Fajardo, 2015; S. Li, 2019). Mientras que el uso de nanopartículas funcionalizadas, como las nanopartículas de sílice funcionalizadas, han permitido desarrollar superficies con propiedades super hidrofóbicas, autolimpiables y bactericidas (D. Cruz-Moreno, 2019) (Zhi, 2017).

Se ha estudiado la influencia del uso de TS para proteger la degradación de concretos envejecidos, aportando propiedades hidrofóbicas y consolidantes (Shen, 2019). Para obtener resultados a largo plazo, se realizaron pruebas de envejecimiento acelerado. Donde sea a encontrado una disminución en el avance de la carbonatación, una hidrofobicidad estable y a pesar de una disminución progresiva de su rendimiento con el paso del tiempo, el efecto residual suele otorgar una mejor vida útil para el concreto (Christodoulou, 2013a; Creasey, 2017).

El presente trabajo tiene como objetivo, el analizar el efecto y desempeño que causa la aplicación de nanopartículas de sílice funcionalizadas (NF) y sin funcionalizar (NS) en superficies de concreto con cierto grado de envejecimiento. Por un lado, la NF brindará un efecto hidrofóbico y, por otro, la NS un efecto bloqueador de poro. La aplicación de las NS y NF es de forma superficial por medio de aspersión de baja presión. Este trabajo se enfocó en evaluar el uso de nanopartículas base sílice (NS) y nanopartículas base sílice funcionalizadas (NF) como tratamiento superficial para métodos de mantenimiento preventivo en el deterioro de ECR ante ambientes ricos en CO<sub>2</sub> y Cl<sup>-</sup>.

## **HIPÓTESIS**

La reducción de la permeabilidad y la generación de propiedades hidrofóbicas mediante la aplicación de un tratamiento superficial con NS y NF en la superficie de materiales base cemento, como medida preventiva para extender la vida útil frente al ingreso de agentes agresivos como los cloruros y el CO<sub>2</sub>, dependerá del envejecimiento y las condiciones superficiales del sustrato en el momento de la aplicación. Esto provocará una disminución en la eficiencia del tratamiento en comparación con una aplicación a edades tempranas.

## **OBJETIVO GENERAL**

Estudiar el efecto del grado de envejecimiento del concreto en la disminución de la permeabilidad y la generación de superficies hidrofóbicas para establecer los parámetros de aplicación de un tratamiento superficial de carácter preventivo, mediante el desempeño frente al ingreso de agentes agresivos como el  $\text{Cl}^-$  y  $\text{CO}_2$ .

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Sintetizar nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  (NS) y funcionalizadas (NF) y caracterizar las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  por medio de técnicas como: Difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de transmisión (MET) y Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) y con ello conocer la morfología, tamaños, tipo de estructura y grupos funcionales del material.
2. Estudiar el comportamiento de los tratamientos a analizar (por separado, combinadas y simultaneas) bajo la influencia de diferentes parámetros de envejecimiento acelerado.
3. Seguimiento de las técnicas de resistividad eléctrica, mediciones electroquímicas, concentraciones de cloruros y profundidad de carbonatación para determinar el efecto de los diferentes métodos de protección.
4. Evaluar el desempeño y estabilidad de la aplicación de los tratamientos hidrofóbicos en superficies de concreto envejecido, a partir de la exposición en ambientes acelerados ( $\text{CO}_2$  y  $\text{Cl}^-$ ) mediante el seguimiento del ángulo de contacto.

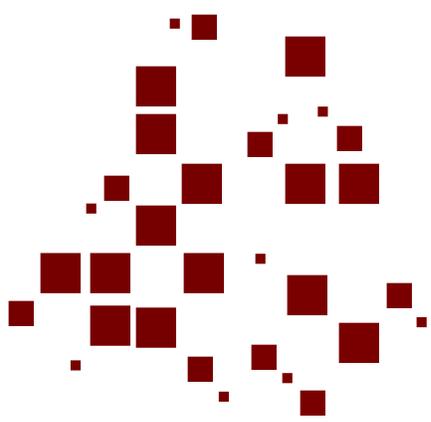
## JUSTIFICACIÓN

En la actualidad, uno de los retos a los que se enfrenta la industria de la construcción es el obtener la capacidad de pronosticar la durabilidad a largo plazo de las ECR en sus entornos reales para dar una planificación del mantenimiento de las infraestructuras existentes. La actual falta de conocimiento obliga a tomar decisiones conservadoras, donde en un tiempo relativamente corto se ha necesitado la reparación o reemplazar a la estructura, y en consecuencia los costos suelen ser muy elevados. De lo anterior surge una necesidad de proporcionar tecnologías innovadoras y rentables para la protección contra los mecanismos que causan corrosión y deterioro de las ECR.

Un factor común que tienen cualquier mecanismo de deterioro, incluyendo la corrosión, es el transporte de agentes agresivos hacia el interior de la estructura, que a través de la porosidad presente en el concreto penetran causando un deterioro, reduciendo su durabilidad. Entre los métodos que han demostrado tener un buen desempeño al reducir la permeabilidad previniendo o retardando la corrosión del acero embebido son los tratamientos superficiales (TS).

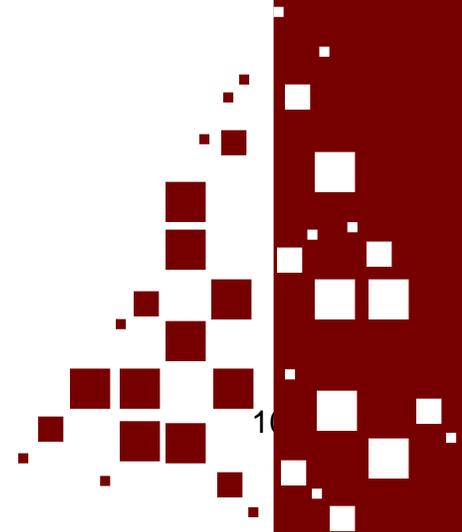
En la mayoría de los trabajos se evalúa el comportamiento de TS en diferentes matrices cementantes, las cuales proponen nuevas técnicas para la protección de estructuras a edades tempranas para incrementar el tiempo de vida útil, pero existe una nueva demanda, el orientar el uso de TS en ECR en estado de servicio.

El enfoque principal de este proyecto es el conocer el alcance de los TS con nanopartículas (NS-NF) en especímenes de concreto con cierto grado de envejecimiento ante medios simulados de carbonatación y cloruros, con el fin de determinar hasta qué punto es aceptable el uso del tratamiento de manera preventiva que promueva el cumplimiento de la vida útil proyectada de las ECR.



Capítulo 1 :

# GENERALIDADES



En este capítulo se abordará información relacionada con la industria de la construcción: sus retos y oportunidades y en particular sobre la necesidad de intervenir en estructuras en servicio y la importancia de su conservación, así como los métodos de prevención y/o mantenimiento para mejorar las propiedades de durabilidad.

## **1.1 OPORTUNIDADES Y RETOS EN LA INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN**

En el sector de la construcción, el concreto reforzado se ha convertido en el material más utilizado a nivel mundial, debido a su bajo costo, facilidad y rapidez de fabricación, sin olvidar la combinación de las altas resistencias a compresión que brinda el concreto y las propiedades mecánicas del acero que lo convierten en el material compuesto ideal para aplicaciones estructurales.(Aguirre and Mejía de Gutiérrez, 2013). El concreto es utilizado en la mayoría de las construcciones civiles tales como: carreteras, puentes, edificios, canales, aeropuertos, tuberías, alcantarillas, tanques de almacenamiento entre otras estructuras, las cuales constituyen la infraestructura moderna. Hoy en día, no se podrían realizar la mayoría de las construcciones de una sociedad moderna sin el concreto.

A principios del siglo XX, cuando la producción en masa del concreto comenzó a crecer, se llegó a creer que el concreto era inmune a los ataques químicos y a los efectos que el medio ambiente pudiera causar. Sin embargo, la historia ha demostrado que, aunque un concreto de buena calidad puede ser resistente a

muchos agentes químicos o ambientales, no es completamente inmune a cualquier amenaza química o ambiental. Aun así, algunos procesos de deterioro suelen ser paulatinos, lo que dio motivo a la idea de la “inmunidad” del concreto. (Isgor, n.d.)

Hoy en día muchas de las estructuras de concreto existentes fueron construidas hace más 40 años. Durante este tiempo, han estado expuestas a los agentes agresivos del medio ambiente lo cual ha causado que sufran de problemas de durabilidad. En este sentido, más del 50% de estas estructuras presenta problemas de deterioro a causa de la alta permeabilidad o la baja calidad del concreto. Las pérdidas directas debido a los costosos trabajos de mantenimiento y fundamentalmente de reparación en las estructuras a nivel mundial han sido económicamente muy elevadas, sobre todo en países del primer mundo (Alhozaimy, 2012). Actualmente, se generan gastos anuales entre 18 a 21 mil millones de USD en rehabilitaciones o reparaciones en las estructuras de concreto reforzado (ECR) debido a la corrosión del acero de refuerzo.

Ueli M. Angst (Angst, 2018) determina que existen tres grandes retos dentro del área del estudio de la corrosión, los cuales se dividen en: retos sociales y económicos, tecnológicos y educativos. Como se mencionó anteriormente, la corrosión en la infraestructura de concreto ha llegado a generar altos costos afectando al sector social y económico, ya que la propia degradación prematura provoca una disminución en cuestiones de seguridad y de calidad de vida, mientras que la reparación o rehabilitación de estructuras existentes genera un aumento negativo en el consumo de energía y de materiales.

En el área tecnológica, los retos que se presentan son la necesidad de predecir la durabilidad a largo plazo de las nuevas estructuras basándose en el rendimiento de pruebas realizadas a escala laboratorio; y el de poder extrapolar los resultados obtenidos a construcciones reales. También existe el desafío de lograr tecnologías, materiales, y procesos constructivos y de mantenimiento de las estructuras existentes que sean innovadoras y rentables, así como una comprensión fundamental de los mecanismos de deterioro de la corrosión. Por lo cual, es de gran importancia la implementación de soluciones innovadoras, tanto para el mantenimiento de estructuras existentes como para el diseño de las nuevas. Así mismo, el poder adoptar la tecnología para realizar evaluaciones (sensores de durabilidad) e inspecciones rutinarias (drones y robots) y métodos de evaluación no destructivos sobre el avance de la corrosión.

Una de las grandes deficiencias que presentan los retos en educación, es la falta de capacitación en el ramo de la ingeniería civil sobre cómo abordar los retos tecnológicos y la falta de conocimiento en todo el campo de la corrosión, y no sólo a la corrosión del acero de refuerzo. No existe duda de la urgente necesidad de expertos en el área de la corrosión del acero embebidos en concreto, que deberán tener un profundo entendimiento sobre la ciencia de los materiales, la durabilidad y la corrosión para poder hacer frente a situaciones no convencionales, para poder seleccionar los métodos adecuados, así como la mejor interpretación de los resultados, y más si es para la predicción de la evolución de la corrosión. La falta de educación sobre la corrosión en la ingeniería civil se presenta como una oportunidad para las instituciones educativas. La

integración de los conocimientos básicos e intermedios en los niveles de licenciatura y maestría, para asegurar que los niveles avanzados puedan hacerse cargo de los retos latentes.

## **1.2 EL CONCRETO REFORZADO Y SU ENVEJECIMIENTO**

En primera instancia, el concreto se puede definir como una mezcla de agregados pétreos-finos y gruesos- granulados unidos por una pasta de cemento. Cuando esta endurece forma una primera barrera de protección al acero contra los agentes agresivos que se encuentran en el medio de exposición, logrando conservar la pasividad del acero embebido. Su protección se puede dividir en: física y química.

Donde la protección física tiene la función de establecerse como una barrera entre el acero y los agentes agresivos. El espesor y la calidad del concreto juegan un papel importante en este tipo de protección, donde la relación a/mc, cantidad de cemento, porosidad, permeabilidad, entre otros, son parámetros fundamentales que influyen en esta protección para evitar el ingreso de agentes de deterioro al interior del concreto.

La protección química está dada por la naturaleza alcalina del concreto, que durante el proceso de hidratación genera valores de pH mayores a 12. Debido a esta alcalinidad, el acero de refuerzo que se encuentra embebido en el concreto estará en las condiciones adecuadas para la formación y conservación de una película de óxidos que se forma en la superficie del acero provocando su

pasivación. Esta capa tiene como cometido proteger al acero contra la corrosión; siempre y cuando se mantengan las condiciones del medio que la formaron.

No obstante, el envejecimiento de las estructuras es inevitable. El término envejecimiento es usado para establecer los cambios en el desempeño de los materiales con el tiempo. Sin embargo, no se ha logrado el definir de manera clara e inequívoca del proceso de envejecimiento. En efecto, existen varios gradientes que causan cambios en el material con el transcurrir del tiempo, como por ejemplo: la temperatura, la humedad, la radiación o medio de exposición los cuales causan alteraciones sobre la superficie del material, entre otros. El envejecimiento es la suma del tiempo, desde la fabricación hasta el momento en que se realiza la prueba, esto incluye el tiempo y el deterioro que pueda sufrir, denominando a esto grado de envejecimiento. En el presente trabajo se abordará un grado de envejecimiento por carbonatación y un grado de envejecimiento por cloruros.

Las estructuras de concreto están sujetas a múltiples causas de potenciales daños y deterioros, que pueden ser de carácter químico y físico, incluyendo errores de diseño, mala ejecución durante su construcción o los efectos del envejecimiento. Como se ha mencionado anteriormente, el concreto es un material alcalino por naturaleza. Por lo que, es particularmente vulnerable el ataque por sustancias ácidas del mismo entorno. A continuación, se mencionan las principales causas de deterioro que puede sufrir una ECR a lo largo de su vida.

## **1.3 DETERIORO DEBIDO A ATAQUES QUÍMICOS**

### **1.3.1 Corrosión inducida por cloruros**

El deterioro más común en una ECR no es debido a un ataque directo al concreto, sino al acero de refuerzo que lo conforma. La presencia de cloruros puede tener origen en los mismos constituyentes del concreto (cemento, agregados, agua, adiciones y en aditivos) o provenir del ambiente de exposición de la estructura. El acero de refuerzo está protegido por el mismo concreto como una protección física y química, donde le proporcionará un medio alcalino (un pH promedio de 12.5), necesario para evitar la corrosión del mismo. Dentro del concreto se hace la distinción entre cloruros ligados químicamente, libres y los totales. Los cloruros ligados químicamente son aquellos que están asociados al cemento hidratado y no son solubles en agua, por lo que no causan corrosión, los cloruros libres son los que se encuentran en constante movimiento a través de la red de poros y son los responsables de la despasivación del acero; mientras que los cloruros totales, como su nombre lo dice, es la sumatoria de todos los cloruros en una matriz cementante (ligados químicamente y libres). Existen diversas normas y reglamentos de construcción, donde se han establecido los límites permisibles de los cloruros totales expresados en porcentaje de ion cloruro con respecto al peso del cemento, de acuerdo con el tipo de exposición de la construcción. De acuerdo con la norma europea EN 206, el máximo contenido en cloruro permitido está en un rango de 0.2 – 0.4% de iones cloruro por masa de material cementante para concreto armado y de 0.1-0.2% para concreto pretensado.

En la presencia de oxígeno y la cantidad suficiente de iones cloruros disueltos en el agua de los poros del concreto, puede dar inicio al fenómeno de la corrosión del acero embebido, incluso en condiciones de alta alcalinidad. Bajo estas condiciones se puede producir una abertura y puntos débiles en la capa fina pasivante de óxidos en la superficie del acero, dando paso al inicio de corrosión localizada ("pitting"). Estos puntos de corrosión pueden crecer rápidamente y causar una gran pérdida de sección con serias implicaciones estructurales (véase Figura 1.1).



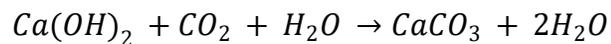
*Figura 1.1 Ejemplos de los problemas que presentan las estructuras bajo la presencia de cloruros en el concreto.*

### **1.3.2 Carbonatación**

La segunda causa más común de deterioro es el fenómeno natural de la carbonatación del concreto. Efectivamente, el concreto siempre está en contacto con el aire, y por lo mismo, dependiendo de la zona localizada -rural o industrial-

, está expuesto a menores o mayores niveles de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en la atmósfera. En este sentido, por lo que se denomina como carbonatación al proceso en el que el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) existente en la atmósfera reacciona con los componentes alcalinos de la fase acuosa del concreto y da lugar a una neutralización de todo el material.

En el concreto con cemento Portland ordinario, la portlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>) está presente en cantidades relativamente altas (40 a 50%). El Ca(OH)<sub>2</sub> es vulnerable a la reacción con el CO<sub>2</sub> del aire que se disuelve en el agua de los poros del concreto, creando carbonato cálcico siguiendo la siguiente reacción:



Se forma carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) y el pH de la disolución de poro del concreto (normalmente >12.5) se reduce a valores neutros (~8) creando un frente de carbonatación hacia el interior del concreto.

Cuando este frente llega hasta la armadura, éste se despasiva de forma generalizada como consecuencia de la disminución del pH.

La velocidad de avance del frente carbonatado es importante para calcular el tiempo que tardará éste en llegar al acero de refuerzo.

La velocidad de avance es función fundamentalmente de:

- El contenido en humedad del concreto
- La porosidad del concreto (rel. a/c)
- El contenido de materia alcalina carbonatable.

Por ejemplo, cuando los poros están parcialmente llenos de agua (entre 50 – 80%) es cuando se dan las condiciones óptimas para la carbonatación

La velocidad de carbonatación puede modelarse mediante la ley de la raíz cuadrada del tiempo:

$$X_{CO_2} = Kc \sqrt{t} \quad (1)$$

$X_{CO_2}$  = espesor de la capa carbonatada, mm.

t = tiempo de exposición (o edad de la estructura), en años.

Kc = es el coeficiente de carbonatación (velocidad de carbonatación), en mm/año<sup>1/2</sup>.

Una vez carbonatado el concreto a la profundidad de las armaduras, si la humedad ambiental es <80%, la despasivación dará lugar a velocidades de corrosión despreciables. Sólo si la humedad es >80% se puede alcanzar contenidos de humedad que den lugar a corrosiones significativas (véase Fig. 2).



Figura 1.2 Manifestaciones que presentan las estructuras bajo el deterioro producido por la carbonatación.

### **1.3.3 Ataque por sulfatos**

Los sulfatos están presentes en el mismo cemento y en el proceso de hidratación y las primeras etapas del concreto, se presentará formando etringita (cristales en forma de agujas). Este proceso es generado por la adición del yeso (sulfato cálcico) en las plantas de cemento, el cuál reacciona con los aluminatos del cemento, los encargados de regular el fraguado, durante las primeras horas después de la elaboración de la mezcla de concreto.

Los daños que se generan en el concreto por las reacciones con sulfatos aparecen cuando de manera externa los sulfatos penetran en el concreto. Las obras civiles que tienden a estar más expuestas a este tipo de ataque son: en las industrias asociadas con la fabricación de químicos, baterías, aluminio, en la minería, alcantarillado, entre otros. Este proceso ocurre de manera lenta, por lo que puede tardar meses o incluso años. Las reacciones que se producen son de forma expansiva ocasionando fisuras, teniendo como resultado desprendimientos del concreto y una pérdida de resistencia (véase Figura 1.3).



*Figura 1.3 Ejemplos de los problemas que presentan las estructuras producido por los sulfatos presentes en el concreto.*

De acuerdo a un estudio realizado por el Instituto Mexicano del Transporte (IMT) “Durabilidad de la Infraestructura de concreto reforzado expuesta a diferentes ambientes urbanos de México” en el 2006, se reportó que aproximadamente el 67% de los puentes en México son construidos con concreto reforzado y cerca de 4500 de estos puentes presentan algún grado de deterioro por corrosión, ya sea por ataque por cloruros o carbonatación, o ambos (véase Tabla 1.1).

La corrosión por ataque por cloruros se caracteriza como el deterioro más dañino o de mayor riesgo a la estructura, ya que ocurre de manera puntual lo cual puede comprometer (estructuralmente) al desempeño del acero de forma más rápida, este tipo de ataque se presenta mayormente en las estructuras cercanas o en el mar. Por otro lado, la corrosión por carbonatación se presenta de forma generalizada sobre el acero y se puede dar en estructuras localizadas en cualquier zona geográfica. No obstante, este ataque en específico se puede

centrar en las zonas industriales debido a una mayor concentración de emisiones de CO<sub>2</sub>.

*Tabla 1.1 Reporte de daños en puentes de la Red Federal de Carreteras. IMT, publicación técnica No. 292.*

Puentes prioritarios por corrosión		
Prioridad	Por penetración de cloruros	Por carbonatación
Alta	330	395
Media	3604	3951
Baja	2131	1719

Debido a lo anterior, esta investigación se limitará a estos dos tipos de deterioro: corrosión inducida por cloruros y por carbonatación, como procesos representativos al envejecimiento de estructuras expuestas en zonas industriales y marinas.

### **1.3.4 Importancia de la conservación de estructuras de concreto envejecidas**

Para asegurar que una estructura sea durable, no basta tan solo con elaborar un concreto durable, sino también es necesaria la implementación de procedimientos para un mantenimiento regular, refiriendo a un mantenimiento preventivo, y no a una reparación de una estructura con un deterioro sustancial. Un mantenimiento preventivo debe planificarse como un método para prevenir los problemas posibles que se puedan generar a lo largo de la vida útil de la

estructura de concreto. A partir del momento en que una estructura entra en contacto con el medio que lo rodea, da inicio a un envejecimiento, ya sea dado por el uso, el paso del tiempo o al mismo ambiente de exposición, por lo que la implementación de los mantenimientos de carácter preventivo de forma periódica desde edades tempranas es fundamental para otorgar a la estructura la durabilidad, funcionalidad, estética y confort para el que fueron proyectados.

Para poder seguir hablando de durabilidad, primero se debe definir; por lo que el ACI 201 la define como: *“la habilidad para resistir la acción del tiempo, ataque químico, abrasión o cualquier otro proceso de deterioro. Un concreto durable mantendrá su forma, calidad y condiciones de servicio originales, cuando se exponen a su ambiente”*

Tener la capacidad de poder pronosticar la durabilidad a largo plazo de las ECR en sus entornos reales es una parte crucial para la planificación y desarrollo de nuevos mantenimientos en estructuras existentes. En la Figura 1.4, se puede observar el desafío que surge en los países, principalmente industrializados, para dar mantenimiento a la infraestructura existente y envejecida que se construyeron principalmente en la segunda mitad del siglo pasado. Así mismo, en el esquema se muestra como el aumento de la infraestructura también incrementa la demanda de reparación o mantenimiento de las estructuras de concreto; por lo que surge una necesidad de proporcionar tecnologías innovadoras y rentables para la protección frente a los mecanismos que causan corrosión y deterioro de las ECR.

## Mantenimiento de infraestructuras envejecidas



Figura 1.4 Retos que enfrentan los países industrializados: el mantener en servicio a las estructuras existentes (Angst, 2018).

Una de las razones fundamentales por las cuales se debe realizar mantenimiento planificado a las estructuras, son los gastos que genera. Arencibia (Arencibia, 2008) recalca que los costos de mantenimiento y uso de un edificio durante su vida útil pueden llegar a ser más importantes que los de construcción o instalación, pues en gran medida, el mantenimiento se hará de forma correctiva. Para explicar mejor la importancia de la implementación de los mantenimientos preventivos, existe la "Ley de las cinco de Sitter", la cual afirma que se puede dividir las etapas de construcción y uso de una estructura en cuatro períodos: el diseño, la ejecución, el mantenimiento preventivo y el mantenimiento correctivo. A cada uno de las diferentes etapas les corresponde un costo que está regido

por una progresión geométrica de razón cinco, como se muestra en la Figura 1.5 (Do Lago, 1997).

De acuerdo a la Figura 1.5, la fase del mantenimiento preventivo, se le asocia un costo de cinco veces menor que aquel necesario para la corrección de problemas de una intervención correctiva y a su vez, está asociada a un costo de 25 veces superior a aquel que habría ocasionado una decisión desde el período de proyección del proyecto.

En su contra parte, la fase de mantenimiento correctivo, donde se ejecutan trabajos de reparación, refuerzo y protección de las estructuras que perdieron su vida útil. A estas actividades se le atribuye un costo de hasta 125 veces superior a las medidas que se deberían de contemplar en la fase de diseño.

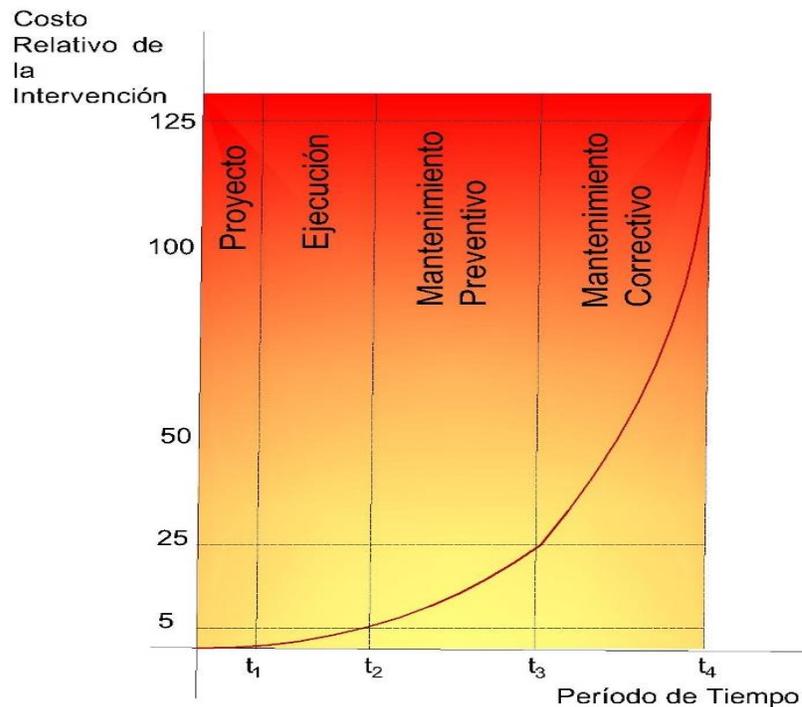


Figura 1.5 Ley de evolución de los costos de Sitter. (Do Lago, 1997)

## **1.4 MÉTODOS DE PREVENCIÓN Y/O MANTENIMIENTO.**

Existe una gran cantidad de métodos de protección y prevención de la corrosión del acero de refuerzo. Estos métodos se pueden aplicar de forma directa (protección al acero) e indirecta (por medio del concreto). A continuación, se detallan de forma breve los métodos más utilizados.

### **1.4.1 Protección Directa**

#### ***1.4.1.1 Protección catódica***

La protección catódica tiene como cimiento situar el potencial electroquímico de una estructura por debajo de su potencial normal de reducción, en condiciones en las que la velocidad de corrosión es aceptablemente baja (Morgan, 1959; Pedferri, 1996)

Esto se puede llevar a cabo aportando una específica cantidad de corriente a la estructura, designada como densidad de corriente de protección, usando dos métodos principalmente: (a) mediante ánodos de sacrificio, los metales que actúan de ánodos son los más activos, para lograr un beneficio al metal que se desea proteger deberá de 'sacrificarse' y que actúa de cátodo; o (b) mediante corriente impresa, en la que la corriente de protección proviene de una fuente externa de corriente continua (pura o rectificada), en la que el polo negativo se conecta al metal a proteger y el polo positivo a un ánodo auxiliar inerte (electrodo dispersor de la corriente), cerrándose el circuito a través del electrólito. Los electrodos auxiliares pueden ser chatarra de hierro, aleación de ferrosilicio, grafito, titanio platinado, etc. Es completamente indispensable la existencia del

electrolito, medio agresivo, que completa el conjunto para que se realice el proceso electrolítico.

#### ***1.4.1.2 Recubrimientos superficiales sobre el acero***

Consisten en utilizar recubrimientos que aíslen al acero, del medio agresivo, para dificultar o retardar el contacto con las sustancias que los deterioran. En estos los procedimientos de protección más frecuentes son el lacado, y el recubrimiento plástico además del recubrimiento con polvo.

Respecto del lacado, la protección del acero se realiza mediante la aplicación de pinturas o esmaltes. Las capas depositadas sobre el metal pueden proporcionar un carácter aislante (efecto barrera) o inhibidor (cuando el metal absorbe algún componente químico de la pintura, dificultando la corrosión). Las pinturas más frecuentes son: nitrocelulósicas, sintéticas (alquílicas, fenólicas, acrílicas, epóxicas), de aceite, poliméricas (base solvente o agua), etc.

Dentro de las pinturas más utilizadas podemos encontrar a las resinas epóxicas, las cuales son polímeros termoestables de dos componentes: una resina base y un endurecedor, que al mezclar da lugar a un material que tiene gran resistencia química, y también alta resistencia a la tracción y el impacto, además de buenas propiedades eléctricas.

#### ***1.4.1.3 Galvanizado***

El proceso de galvanizado es una técnica que se utiliza para proteger al acero de la corrosión. El proceso de galvanizado puede ser en caliente, por inmersión o al fuego. Consiste en la inmersión del acero en zinc fundido, a una temperatura

aproximada de 450°C hasta lograr un recubrimiento de 7-42 µm (recubrimiento bajo, regulado por la norma UNE EN ISO 10346) o de 45-200 µm (de alta duración, regulado por la norma UNE EN ISO 1461). La aleación del zinc con el acero, genera una capa de gran adherencia y de gran dureza. Una de las ventajas del galvanizado, es que, al utilizar zinc, es un metal anódico con respecto al acero, por lo que le proporcionará a éste una protección catódica. Una de sus desventajas es que cualquier daño a la capa de zinc es perjudicial para la protección del acero.

## **1.4.2 Protección Indirecta**

### ***1.4.2.1 Inhibidores***

Los inhibidores de corrosión son compuestos químicos que, añadidos en cantidades relativamente pequeñas al medio de exposición de un metal, en este caso, al concreto, proporcionan una película protectora que cubre la superficie metálica, que detiene la reacción corrosiva.

Los inhibidores de corrosión cumplen con las siguientes características principalmente:

- Revisten química y/o físicamente las superficies metálicas.
- Forman una barrera que aísla la humedad y el oxígeno de la superficie metálica.
- Pueden neutralizar la alcalinidad o acidez de la superficie.

Sin embargo, la desventaja que presenta el uso de inhibidores es el tiempo de vida útil, ya que su carácter es temporal.

### **1.4.2.2 Realcalinización electroquímica.**

Es una técnica de rehabilitación de las ECR carbonatado que presenta problemas de corrosión en el acero embebido, es una técnica de carácter no destructiva y temporal, y puede ser ejecutada por dos métodos: a) con corriente eléctrica y b) sin corriente eléctrica.

La aplicación del tratamiento aplicando una corriente eléctrica, restaura la alcalinidad del concreto alrededor del acero, con lo que se consigue la repasivación. Para realizar esta técnica es necesario un electrolito que puede ser carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ) o carbonato de sodio ( $Na_2CO_3$ ), una fuente de corriente directa y un ánodo externo provisional. La alcalinización se alcanza por la generación de  $OH^-$  en la hidrólisis del agua que tiene lugar en el acero que actúa como cátodo. La duración del tratamiento es de entre 3 a 21 días, las densidades de corriente comúnmente utilizadas varían de entre 1 a 5  $A/m^2$  (Bertolini, 1996)

### **1.4.2.3 Extracción electroquímica de cloruros**

El método consiste en aplicar una corriente eléctrica continua entre el acero embebido que actúa como cátodo y un ánodo exterior que se coloca de forma temporal sobre la superficie del concreto. El electrodo externo debe estar en contacto con un electrolito, que se coloca sobre la superficie del concreto, para asegurar la conducción, véase Figura 1.6.

Los iones cloruro, al ser iones con carga negativa, migran en el campo formado por la corriente eléctrica desde el metal a la superficie, donde se encuentra localizado el ánodo exterior. Como resultado de la migración de iones disueltos

en la solución porosa del concreto y de las reacciones que ocurren en los electrodos, hay cambios en la concentración de los iones que intervienen en el proceso de extracción de cloruros.

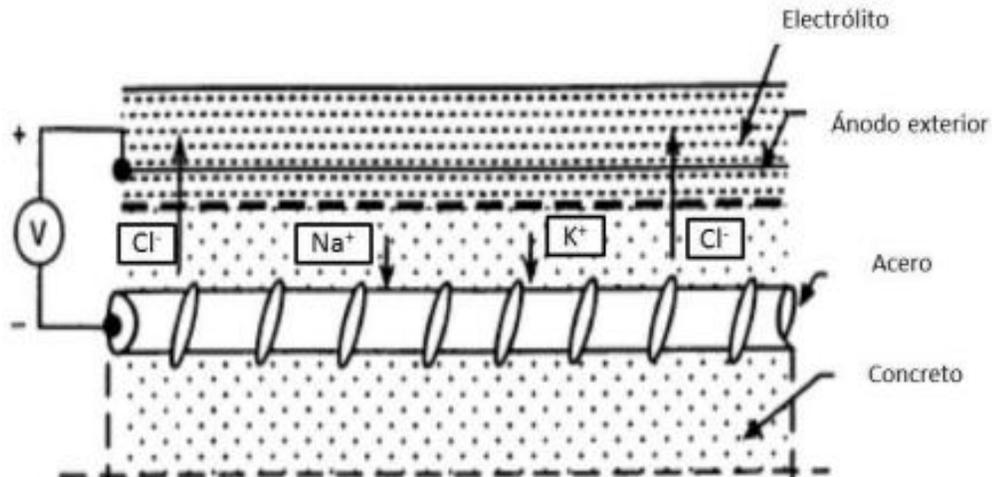


Figura 1.6 Funcionamiento de la extracción electroquímica de cloruros.

En el cátodo el agua se reduce a iones hidróxido, después de consumirse el oxígeno disponible aproximadamente en 24 horas, se produce una reacción catódica al generarse iones hidróxido. De este modo en el cátodo hay una producción continua de iones  $\text{OH}^-$  que se mueven hacia el ánodo, permitiendo restablecer la pasivación del metal (Aguilar Villareal, 2013; Bertolini, 1996; Fajardo, 2006; González, 2011; Sánchez, 2006).

#### **1.4.2.4 Tratamientos superficiales**

Los tratamientos superficiales se han convertido en métodos de gran importancia en las estructuras de concreto, especialmente para prevenir el deterioro y daño ocasionado por el tipo de ambiente de exposición donde estén situadas, todo con el objetivo de extender el tiempo de vida de servicio.

Los problemas de durabilidad de las ECR usualmente se reconocen cuando los materiales presentan alguna manifestación de deterioro. A pesar de que el proceso inicial de deterioro de los materiales, no representa un problema inmediato en cuanto a la seguridad, si éste no es atendido, puede llegar a convertirse muy rápido en un peligro potencial para toda la estructura.

Debido al gran impacto económico que se han originado a partir de los problemas de deterioro, se generó un auge en el estudio de alternativas que promuevan una mayor durabilidad del concreto. Las alternativas más comunes que se han optado es la reducción de la porosidad de la matriz cementante, por medio de la utilización de relaciones agua/cemento cada vez más bajas, así como el uso de materiales cementicios complementarios, llegando incluso al empleo de nanomateriales. Sin embargo, estas formas de reducir la porosidad tienen dos grandes inconvenientes, la primera es que la protección puede ser apenas suficiente para ambientes agresivos, tales como, ambientes marinos, alcalinos o zonas heladas; y la segunda desventaja radica en el sobre-diseño de la estructura aumentando el costo de ella.

Un enfoque económico para proporcionar protección adicional a los materiales contra la degradación, es la implementación de tratamientos superficiales. De acuerdo con su función, se pueden agrupar en 4 categorías:

- (a) Recubrimiento superficial,
- (b) Impregnación hidrofóbica,
- (c) Agentes de tratamientos bloqueadores de poro,
- (d) Los tratamientos superficiales multifuncionales.

(a) Recubrimientos superficiales: pueden formar una película de polímeros continuos y crear una barrera física para suprimir la penetración de las sustancias agresivas (Almusallam, 2003; Diamanti, 2013). En este grupo se encuentran los recubrimientos de polímeros tradicionales (ej. resinas epoxi, acrílico, poliuretano, entre otros), recubrimientos de nanocompuestos de polímero-arcilla y recubrimientos cementicios (modificados con polímeros o geopolímeros). Los recubrimientos de polímeros y polímero-arcilla tienden a formar una película polimérica densa con un espesor entre 0.1-1 mm aproximadamente sobre la superficie del concreto, mientras que los recubrimientos cementicios forman una capa de baja permeabilidad con espesor entre 2-10 mm aproximadamente.

(b) Impregnación hidrofóbica, generalmente se realiza a través de silanos o productos base-siloxanos que crean una superficie repelente al agua dejando los poros abiertos (M. Medeiros, 2008; Woo, 2008). La impregnación hidrofóbica funciona al penetrar los poros del concreto y generando que en la superficie el agua llegue a ser repelida debido a la intervención de las fuerzas entre las moléculas del líquido (fuerzas de cohesión) y las fuerzas entre el líquido y la superficie. La superficie se vuelve hidrófoba cuando el ángulo de contacto es mayor a  $90^\circ$ . Por lo que, la impregnación hidrófoba puede inhibir la intrusión del agua, aunque permite la entrada o salida de ésta en forma de vapor.

(c) Agentes de tratamientos bloqueadores de poro; son capaces de llenar parcial o completamente los poros capilares y así reducir la porosidad y disminuir la permeabilidad de la capa superficial. Los bloqueadores de poros a base de silicatos son los productos más comunes en este grupo (Pan, 2017). Estos tratamientos se han utilizado en edificios y puentes de carretera durante años (Dai, 2010). En las últimas décadas, algunos investigadores han estudiado el uso de nanopartículas para el tratamiento de superficies de concreto. Para asegurar una eficiencia con estos tratamientos a base de nanopartículas en materiales base cemento, primero se debe asegurar una penetración en la matriz; y segundo, debe existir una reacción puzolánica entre las nanopartículas y algunos compuestos presentes en los poros, como el hidróxido de calcio.

(d) Los tratamientos superficiales multifuncionales: tienen al menos dos funciones. Como los nano compuestos de arcilla modificados que no sólo pueden bloquear los poros capilares, sino también formar una capa hidrofóbica.

La mayoría de los tratamientos están orientados a reducir la permeabilidad al agua en el concreto. Específicamente, la impregnación hidrofóbica que se logra con el uso de silanos y siloxanos, puede prevenir el ingreso de agua sin presión hidrostática.

Hoy en día el uso de nanomateriales como productos para una protección indirecta (sobre el concreto) del acero en las estructuras ha sido ampliamente estudiado. Principalmente, esto ha ocurrido gracias a que los nanomateriales son capaces de mejorar el desempeño de los materiales de construcción. Particularmente, en el concreto, han contribuido al desarrollo de propiedades llamadas “inteligentes” en la superficie como la capacidad de autolimpieza, antimicrobianas, hidrofóbicas, superhidrofóbicas, así como el incremento en propiedades mecánicas (Jalal, 2012).

El uso de nanopartículas de sílice ha demostrado un aumento de la resistividad eléctrica de la matriz cementante, una disminución en el grado de penetración de CO<sub>2</sub> y una disminución de la permeabilidad (D. Cruz-Moreno, 2017). Mientras que el uso de nanopartículas funcionalizadas, como las nanopartículas de sílice funcionalizadas, han permitido desarrollar superficies con propiedades superhidrofóbicas, autolimpiables y bactericidas (Zhi, 2017).

## **1.5 NANOMATERIALES**

La nanotecnología, en el campo de la ingeniería y la tecnología controla la materia a escala atómica y molecular. Se trata de estructuras con al menos una dimensión en el rango de nanómetros o al menos inferior a los 100 nanómetros. Debido a las pequeñas dimensiones de los nanomateriales, sus propiedades físicas/químicas pueden ser manipuladas para mejorar las propiedades generales de los materiales convencionales.

Desde la aparición de la nanotecnología se ha desarrollado la idea y el concepto de producir nanomateriales. El tamaño nano en las nanopartículas produce un

mayor efecto en comparación con los materiales de base micro. Existen dos métodos para la obtención o síntesis de los nanomateriales: El primero es el enfoque de arriba a abajo (top to down) y el segundo es el enfoque de abajo hacia arriba (bottom to up). La selección de estos dos métodos se basa en la idoneidad, el costo y la experiencia del nano comportamiento.

El enfoque de arriba a abajo es aquel donde las estructuras más grandes se reducen de tamaño a nano escala mientras se mantienen sus propiedades originales o su composición química sin ninguna alteración en el control del nivel atómico. Sin embargo, la uniformidad y la calidad del producto final son inconsistentes en este enfoque.

Por el contrario, el enfoque de abajo hacia arriba (bottom to up) se utiliza cuando los materiales se diseñan a partir de átomos o componentes moleculares, también conocido como nanotecnología molecular o proceso de fabricación molecular que implica aplicaciones como la síntesis y la formulación química. El tamaño y la forma de las nano partículas creadas se pueden diseñar y controlar mediante la síntesis química. La diferencia en este método en comparación con el de arriba a abajo (top to down) es que el enfoque de abajo hacia arriba producirá una estructura más uniforme y nítida de las nanopartículas (Norhasri, 2017).

Desde el avance de la nanotecnología en el campo de la construcción, varios nano materiales han sido adoptados en concreto. Como se mencionó anteriormente, la mejora en el rendimiento y la durabilidad del concreto puede lograrse mediante el uso de nanomateriales. Actualmente, las nanopartículas

más comúnmente usadas en mezclas de mortero y concreto son nano-SiO<sub>2</sub>, seguidas por nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nano-ZnO y nano-TiO<sub>2</sub>.

### **1.5.1 Nanopartículas de alúmina**

La sílice y la alúmina son los dos productos principales que se encuentran presente en la hidratación del cemento. La adición de nano alúmina en el concreto puede afectar ciertas propiedades, ya que la alúmina controla los tiempos de fraguado del cemento. La función de esta nano es el de acelerar el tiempo de fraguado inicial, esto ayudará a reducir la segregación y la floculación de la mezcla. También puede actuar como un agente dispersor de las partículas de cemento (Jo, 2007; Nazari, 2011; Rosenqvist, 2002). Y como último, se puede rescatar que gracias a su tamaño nivel nanométrico, puede ser un relleno al refinar los vacíos en los geles de hidratación.

### **1.5.2 Nanopartículas de sílice**

La nano-SiO<sub>2</sub> es un nanomaterial ampliamente utilizado en el concreto, y puede ser utilizada en sus dos formas: cristalina y amorfa. La nanosílica en estado amorfo es la usada comúnmente, suele presentar una morfología esférica y el tamaño de sus partículas es variable. De acuerdo con (Brouwers, 2010), el rango de tamaños de estas nanopartículas puede variar de 5-658 nm.

Por ser un nanomaterial, se espera que tenga una influencia en las propiedades en estado fresco del concreto, debido al tamaño nivel nanométrico. (Brouwers, 2010; Gonzalez, 2013) demostraron que su uso reduce la trabajabilidad, pero debido que la nano-SiO<sub>2</sub> produce una mayor plasticidad, y puede mejorar la cohesividad y reducir el sangrado y segregación. He y Shi (2008) demostraron

que el uso de la nano-SiO<sub>2</sub> no solo logra que un material sea más denso, sino que también puede modificar la morfología del cemento hidratado al producir una mayor cantidad de geles C-S-H y reducir los cristales de etringita. Hosseini et al. (2010) concluye que este tipo de nanopartícula contribuye a mejorar la microestructura del concreto en cuatro formas: a) actuando como núcleo, b) la generación de C-S-H, c) una cristalización controlada y d) el llenado de microporos.

### **1.5.3 Generalidades de la síntesis de NS**

El método sol-gel es uno de los pioneros en la síntesis de una amplia variedad de materiales nanoestructurados, es un método atractivo debido a que es un proceso a baja temperatura, pero con un tiempo de síntesis prolongado.

Desde que Stöber et al. (Stöber, Werner; Fink, Arthur; Bohn, 1968) emplearon un método simple que permite la obtención de nanopartículas de sílice a través de la policondensación del TEOS en un medio alcohólico y catalizado por amoníaco, que dio inicio a la realización de nuevos estudios que desarrollen la cinética de mecanismos que expliquen la morfología y ciertos parámetros como la temperatura, la concentración de TEOS, amoníaco o el tipo de solvente en el tamaño de partícula (Green, 2003; Rahman, 2007). Y el principal interés es por sus propiedades tales como su alta área superficial y a la posibilidad de modificación de los grupos Si-OH de su superficie para un mejor empleo de las NS (Zhuravlev, 2000).

Por lo que las propiedades superficiales de la sílice amorfa, que se considera un óxido adsorbente, en muchos casos dependen de la presencia de grupos silanol.

Con una concentración suficiente, estos grupos hacen una superficie hidrofílica. Los grupos OH actúan como los centros de adsorción molecular durante su interacción específica con adsorbatos capaces de formar un vínculo de hidrógeno con los grupos OH, o, en general, de someterse a la interacción donante-aceptador. La eliminación o modificación de los grupos hidroxilo de la superficie de sílice conduce a una disminución en la adsorción, y la superficie adquiere cada vez más propiedades hidrofóbicas.

#### **1.5.4 Funcionalización de las NS**

El uso de nanomateriales, a lo largo de los años, ha ampliado su área de aplicación debido a su pequeño tamaño, gran área superficial y una mayor reactividad. La funcionalización de los nanomateriales permite la incorporación de una infinidad de grupos funcionales que aparte de mejorar las propiedades que poseen los nanomateriales, también proporcionan propiedades adicionales que pueden ser simultáneas (antimicrobianas, anti-moho, hidrofobicidad, autolimpieza, anticontaminantes, conductores, etc.).

La superficie de los nanomateriales puede ser funcionalizada por agentes de origen químico y biológico. La ruta química es la estrategia más común para realizar una funcionalización superficial, y es aplicada generalmente durante el enfoque de elaboración de las nanopartículas de abajo hacia arriba. En algunos casos, el agente de funcionalización se añade en la suspensión ya preparada de nanomateriales y se permite reaccionar con la superficie del nanomaterial en condiciones óptimas de pH, temperatura, presión y tiempo (Rawtani, 2019).

Collodetti (Collodetti, 2014), estudiaron las modificaciones de las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas base silicio amorfa y la adición de un siloxano (véase Figura 1.7.a). Donde el siloxano al entrar en contacto con el agua produce grupos OH- que cubren la superficie de la NS. Bajo condiciones específicas de presión, temperatura, la superficie de la NS es cubierta por los OH- y posteriormente reacciona el grupo silanol (Si-OH) que va reemplazando a los grupos OH- hasta lograr modificar el carácter iónico de la superficie (véase Figura 1.7.d)

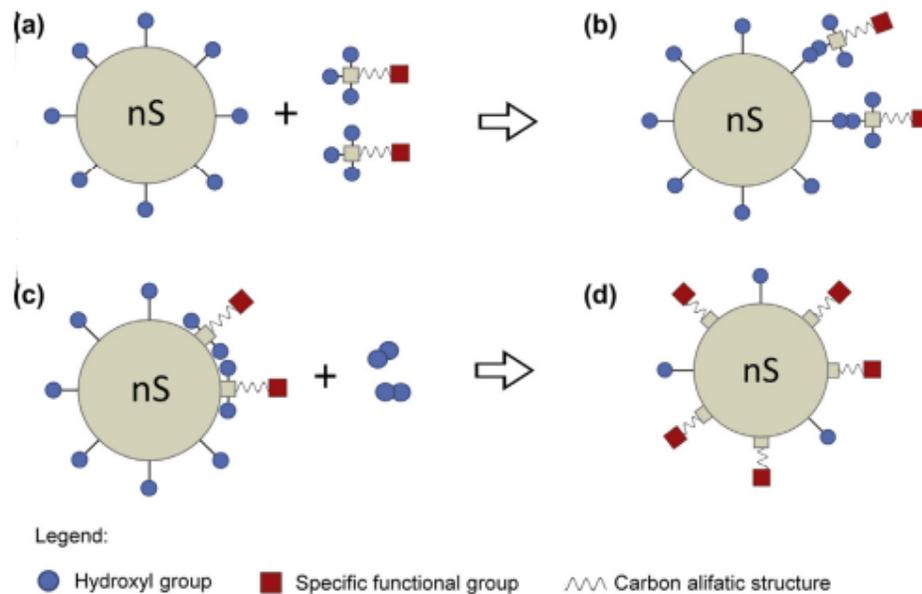
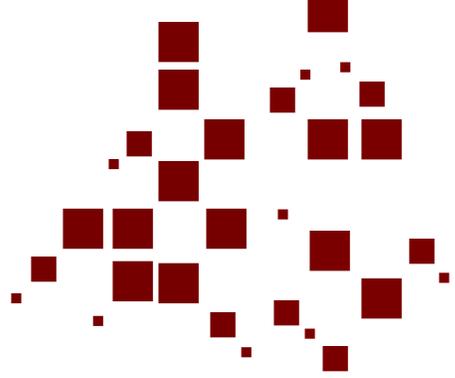


Figura 1.7 Esquema de NS con la superficie modificada con siloxanos a) una partícula de NS y dos moléculas de siloxano idénticas donde ambos componentes contienen -OH en la superficie y cada uno tiene un grupo funcional adicional; b) El enfoque de los componentes a través del grupo hidroxilo; c) enlace siloxano en la superficie NS por condensación: una molécula de agua se libera de cada enlace y d) NS superficie original modificada.

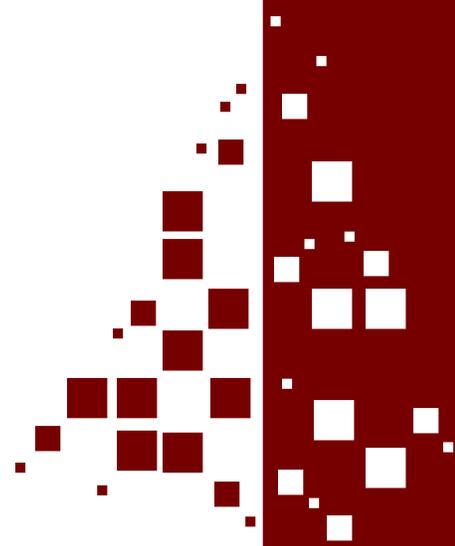
Dos cambios importantes sucedieron en el proceso de modificación de la nanopartícula: La primera, la funcionalización de la superficie de las NS puede reducir o posponer su reactividad con los productos de cemento hidratado, así como a evitar la autoaglomeración. Y la segunda, la adición de un nuevo grupo

funcional en la superficie de la NS, esto significa que da paso a un nuevo papel adicional de la aplicación de las NS en concreto.



## Capítulo 2

# ANTECEDENTES



Las estructuras de concreto pueden verse afectadas por el envejecimiento generando alteraciones sobre la superficie del concreto a través del tiempo. Estos cambios pueden afectar a la seguridad y confiabilidad de servicio de la estructura, y deben considerarse como parte del proceso mediante el cual se evalúa una estructura para continuar con el servicio futuro (Morp, 1993). El envejecimiento de las estructuras de concreto reforzado es un problema importante ahora y en el futuro, por lo que el mantenimiento preventivo periódico debe ser considerado para permitir que la estructura cumpla con un nivel de fiabilidad objetivo durante se período de servicio de manera continua.

En este apartado se describen algunos trabajos relacionados con el empleo de nanopartículas NS, o con los materiales precursores a ella, como puede ser el uso del TEOS o productos base silanos-siloxanos. Se detallan diferentes estudios en donde se utilizaron la NS como un tratamiento superficial para preservar la durabilidad del concreto a diferentes medios de exposición. Se catalogaron de acuerdo al momento de aplicación de los tratamientos en la vida útil del concreto, como puede ser durante el tiempo de curado, al término del mismo; y con un envejecimiento, en condiciones naturales o reales, o en laboratorio mediante procedimientos acelerados.

## **2.1 USO DE NANOPARTÍCULAS EN MATERIALES**

### **CEMENTANTES**

La nanotecnología se puede definir como la comprensión, control y reestructuración de la materia en el orden de la escala nanométrica, es decir, un escala menor de 100 nm, para crear materiales con propiedades y funciones

fundamentalmente nuevas (NSTC, 2007). La incorporación de la nanotecnología en los materiales de construcción en los últimos años ha incrementado, dado a las ventajas que presenta su uso, como la alta relación superficie-volumen, lo que proporciona una gran reactividad química, generando mejoras en las propiedades mecánicas, físicas y químicas. Existe una gran cantidad de nanomateriales que han sido objeto de estudio, por su aplicación en el concreto tales como: las nanopartículas base  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y nano arcilla por mencionar algunas ((Chang, 2007; Fajardo, 2015; Ismael, 2016; H. Li, 2006; Mohseni, 2015; Qing, 2007)).

La nanopartícula base silicio (NS) es la más utilizada en la construcción, ya que presenta grandes ventajas en comparación con otros nanomateriales. Algunas de esas ventajas son: la mejorara de la trabajabilidad, el aumento de la resistencia a la penetración del agua y el incremento de resistencia mecánica del concreto (Sobolev, 2009; 2014). En comparación con el humo de sílice, se encontró ser más eficiente en la mejora de la resistencia mecánica. En efecto, la adición de 10% de NS aumentó la resistencia a la compresión de morteros de cemento a 28 días hasta un 26%, en comparación con un aumento del 10% con la adición de 15% de humo de sílice (H. Li, 2004). Inclusive la adición de porcentajes menores (0.25%) de NS logró un aumento de un 10% en la resistencia a la compresión a los 28 días y de un 25% en la resistencia a la flexión (Jo, 2007). El comportamiento de la NS en los casos anteriores se puede atribuir a un efecto como relleno que mejora la microestructura, así como, un efecto activador que promueve las reacciones puzolánicas.

El uso de la NS se ha amplificado gracias a la reactividad puzolánica que posee al reaccionar con compuestos como el  $\text{Ca(OH)}_2$  (o comúnmente llamado portlandita), lo que genera una hidratación del cemento y la formación de compuestos hidratados secundarios o geles C-S-H, logrando una densificación de la matriz cementante. Otros métodos alternativos a la adición o sustitución de NS en las mezclas para lograr mejorar las propiedades superficiales de los materiales cementicios con porcentajes bajos, es el uso de NS de manera superficial mediante sistemas de aspersión o inmersión; aplicados durante el tiempo de curado, con brocha, rodillo, entre otros.

Esta forma de aplicación de la NS a la matriz cementante es considerada como un tratamiento superficial. Ofrece la posibilidad de dar respuesta a la necesidad de mantener en condiciones adecuadas a los materiales base cemento portland, que se usan en las estructuras de concreto reforzado. De esta forma, podrían resistir a los problemas de durabilidad que se pueden generar por la interacción con el medio ambiente (agentes de deterioro, como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4$ ) y al envejecimiento intrínseco, lo cual puede comprometer el rendimiento y funcionalidad de la estructura.

A continuación, se describen de manera resumida los resultados más importantes obtenidos de diferentes trabajos relacionados con tratamientos superficiales con NS y NF, haciendo énfasis en los mecanismos de transporte de agentes de deterioro producidos por el ingreso de  $\text{CO}_2$  y  $\text{Cl}^-$  y en el tiempo de aplicación de los diferentes tratamientos superficiales encontrados en la literatura.

### **2.1.1 Uso de tratamientos superficiales en concreto endurecido durante el curado.**

Fajardo y colaboradores (Fajardo, 2015), evaluaron la introducción de NS amorfa de un rango de tamaños entre 10 a 50 nm y sintetizada por el método sol-gel. La introducción fue por medio de un campo eléctrico, donde se utilizó 0.1% de NS por volumen de agua empleada para la migración de las nanopartículas. Se aplicó en especímenes de mortero (rel.  $a/c=0.65$ ) por inmersión de 4 h. Los resultados demostraron que es un tratamiento prometedor al obtener un aumento en la resistividad eléctrica entre los especímenes tratados con NS vs. aquellos sin tratamiento; y una reducción del 94% en la profundidad de avance de la carbonatación en materiales base cemento portland expuestos a 5%  $CO_2$ . Este comportamiento se atribuyó al bloqueo de los poros, a la reducción de la interconexión de la porosidad y a la consiguiente reducción de la permeabilidad de la matriz cementante endurecida.

Flores-Vivian y colaboradores (Flores-Vivian, 2013), reportaron un recubrimiento de partícula con siloxano para generar superficies superhidrofóbicas en el concreto. Por su naturaleza, el concreto es un material hidrofílico lo que reduce la durabilidad, por lo que la implementación de un concreto repelente al agua, puede ser la respuesta a dicho problema. En el estudio, utilizaron emulsiones hidrofóbicas con aceite siloxano del grupo polimétil-hidrógeno, así como la adición de metacaolín, humo de sílice y fibras de alcohol polivinílico (PVA) para crear superficies hidrofóbicas. La aplicación de los recubrimientos se realizó en

una y dos capas. En los resultados se obtuvo un valor máximo de  $156^\circ$  de ángulo de contacto (AC) para los especímenes con fibras de PVA tratados con la emulsión de metacaolín, obteniendo características de una superficie superhidrofóbica, donde el AC debe de estar en un rango entre  $120$  y  $150^\circ$ .

De acuerdo a los hallazgos de Du y colaboradores (Du, 2014), utilizando NS en pequeñas dosis (0.3% y 0.9%) durante la mezcla demostraron que puede disminuir la permeabilidad del concreto al agua. En este trabajo, deja en claro que la disminución del porcentaje de NS tiene un efecto favorable en cuanto a una dispersión uniforme. Se comprobó el desarrollo de la reacción puzolánica entre la NS y la portlandita, incluso a edades tempranas, esto se confirmó mediante la reducción del contenido de portlandita y el incremento de la resistencia a la compresión a un día de edad. Por medio de imágenes obtenidas por SEM, se encontró que las pastas con NS tuvieron una morfología más homogénea. Por último, se tiene que la adición de NS promovió una reducción a la penetración de agua, al coeficiente de migración y de difusión de cloruros.

Cruz-Moreno (D. Cruz-Moreno, 2019), determinó las propiedades obtenidas a partir de la aplicación de 0.1% de nanopartículas base silicio (NS) y funcionalizadas con siloxano (NF) durante el curado, como opción para mejorar la durabilidad y adicionar propiedades hidrofóbicas en la superficie de materiales base cemento portland a edades tempranas. Se elaboraron especímenes de mortero (rel.  $a/c=0.65$ ) los cuales fueron sometidos a ambiente ricos en  $CO_2$  y  $Cl^-$ . Por medio de la técnica de adsorción de  $N_2$ , se evidenció una reducción en la interconexión de la porosidad y por consiguiente la reducción de la permeabilidad

debido al incremento de los productos de reacción secundarios generados a partir de la interacción de la NS con la matriz cementante. El uso de estos tratamientos con NS y NF demostró otorgar una disminución a la profundidad de carbonatación entre un 50-95%, donde el mayor desempeño lo obtuvieron los especímenes tratados con NS, así como la combinación de las nanopartículas. Para la protección ante el ingreso de los iones  $\text{Cl}^-$ , los tratamientos con NF y una mezcla de ambas nanopartículas (NS\*NF) lograron una reducción de la permeabilidad del 90%.

### **2.1.2 Uso de tratamientos superficiales en concreto endurecido después el curado.**

Franzoni y colaboradores (Franzoni, 2013), evaluaron el desempeño de tres tratamientos superficiales para mejorar la durabilidad utilizando pruebas como: la absorción de agua, el ángulo de contacto y la resistencia a penetración de cloruros, carbonatación y a la abrasión. Los tratamientos utilizados fueron a base de TEOS e incluyendo el uso de productos inorgánicos como la NS y base silicato de sodio. La preparación de los tratamientos consistió en una solución acuosa de NS con diámetros de 100 nm, dispersados en una relación 1:4 de agua; en una solución acuosa de silicato de sodio y por último el uso del TEOS a un 75% en peso de masa y 25% de etanol. La aplicación consistió en una repetición de 6 veces al día durante 3 días por medio de una brocha. Los resultados obtenidos en cuanto a una exposición acelerada de  $\text{CO}_2$ , con una concentración del 20%, fue la reducción de la profundidad de carbonatación de alrededor de 14-47% con

el uso de NS atribuido por el comportamiento puzolánico con la portlandita presente en los especímenes de concreto.

Estudios realizados por Pigino y colaboradores (Pigino, 2012a), demostraron que el uso de silicato de etilo (TEOS) como tratamiento superficial en concreto (rel. a/c 0.45 y 0.65) disminuyó la succión capilar, la difusión de cloruros y el avance a la penetración de la carbonatación. Se logró una penetración del tratamiento en el concreto de 3-5 mm, esto se debió a que la aplicación se realizó por medio de brocha hasta dejar completamente saturada la muestra, tres veces al día durante tres días. Mediante el análisis de ESEM-EDS se confirmó la interacción química del gel de sílice amorfa dentro del concreto formando gel de silicato de calcio que se depositó principalmente en los poros pequeños logrando una reducción de la permeabilidad.

Li y colaboradores (G. Li, 2018), evaluaron el desempeño de tres tratamientos superficiales comerciales modificados con dos tipos de nanopartículas, para generar el efecto de hidrofobicidad en el concreto y reducir la permeabilidad del mismo, con el fin de incrementar la resistencia al ingreso de cloruros. Se fabricaron especímenes de concreto con relación a/c de 0.6. Los tratamientos fueron polímeros orgánicos que forman una película sobre el concreto (poliuretano, resina epoxi y un caucho clorado); las cuales se modificaron con nanopartículas base  $\text{SiO}_2$  (o NS) y  $\text{TiO}_2$  comerciales con tamaños entre 15-30 nm. Se encontró que la modificación de los tratamientos con NS obtuvo mejores resultados al generar hidrofobicidad y una reducción de la absorción de agua.

Zhu y colaboradores (Zhu, 2013), investigaron las propiedades de durabilidad en concreto con agregado reciclado y la adición de un tratamiento superficial con agentes repelentes al agua base silano. Se utilizaron diferentes dosificaciones del agente silano, aplicado como un tratamiento superficial (recubriendo al espécimen) y como un tratamiento integral (directo en la mezcla de concreto). Se obtuvo que el uso del producto base silano en la mezcla de concreto con agregados reciclados mejoró las propiedades de durabilidad vs un concreto con agregados naturales, pero esta adición generó una disminución de la resistencia a la compresión; en contraparte el uso como tratamiento superficial resultó ser más eficaz para mejorar la resistencia a la absorción capilar al agua, penetración de cloruros y al avance de la carbonatación, en especímenes de concreto con agregado reciclado.

### **2.1.3 Uso de tratamientos superficiales en concreto endurecido envejecido.**

Hou y colaboradores (Hou, 2014) evaluaron la efectividad del uso de dos tratamientos superficiales con NS coloidal y el precursor TEOS en morteros de cemento portland previamente envejecidos durante un mes en ambiente de laboratorio. El tratamiento fue aplicado en la superficie por medio de brocha, se determinó el nivel de reactividad de las NS/TEOS y el  $\text{Ca(OH)}_2$ . Para facilitar la penetración del tratamiento superficial en los poros, se utilizó una NS coloidal comercial con un tamaño de 10 nm y TEOS grado químico, con un contenido del 30% de masa del ingrediente activo ( $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$ ). Los especímenes tuvieron un

pre-tratamiento de secado a 60°C por un día, la aplicación de los tratamientos consistió en 3 capas con un intervalo entre capa-capa de 20 min hasta lograr una superficie saturada al término de cada aplicación. Los resultados obtenidos indicaron que, el uso de NS disminuyó la permeabilidad al agua vs la muestra sin tratamiento. La reducción de permeabilidad fue mayor en las muestras tratadas con TEOS que con NS. Por su parte, por medio DRX, EDS e IR se confirmó la reactividad puzolánica responsable de la densificación de la matriz cementante. Se consiguió una modificación en la distribución de tamaños de poros, donde el TEOS logró reducir poros inferiores a 50 nm, mientras que la NS redujo tamaños mayores a 50 nm, esto se podría deber a la diferencia en la capacidad de penetración entre ambos tratamientos.

En otra investigación por Hou y colaboradores (Hou, 2015), se estudió el efecto que se lleva a cabo durante el curado usando NS y su precursor TEOS, en las propiedades de transporte del concreto. Se utilizaron diferentes relaciones a/c (0.26, 0.38, 0.6, y 1.0) para poder determinar la absorción de agua y la transmisión de vapor, después de una hora de inmersión en los tratamientos. Los resultados muestran que tanto el uso de NS y TEOS son capaces de reducir las propiedades de transporte al modificar la estructura porosa. Donde se atribuye a la NS el bloqueo de poros mayores que 0.1  $\mu\text{m}$ ; mientras que el TEOS disminuye el tamaño y volumen de poros capilares alrededor de dimensiones de 0.1/0.01  $\mu\text{m}$ .

Aslanidou y colaboradores (Aslanidou, 2016), estudiaron el uso de una emulsión de siloxano soluble en agua con NS (7 nm) dispersas, las cuales fueron rociadas

sobre mármol blanco sin el uso de ningún disolvente orgánico. El objetivo era encontrar la combinación adecuada de nanopartículas y polímeros hidrófobos para producir recubrimientos superhidrofóbicos con ángulos de contacto mayores a  $150^\circ$  (usando gotas de agua). El principal resultado de este estudio es que la adición de NS (7 nm de diámetro) en una emulsión de siloxano a una concentración adecuada puede conducir a la producción de un recubrimiento que repele prácticamente cualquier líquido con una tensión superficial entre la del agua (72 mN/m) y el aceite (29 mN/m).

Creasey y colaboradores (Creasey, 2017), evaluaron el rendimiento de diferentes recubrimientos superficiales después de 20 años de haber sido aplicados a fachadas de edificios de concreto armado ante el proceso de carbonatación. Los recubrimientos de reparación tienen como objetivo, el crear una barrera física para sellar la superficie, inhibiendo así el ingreso del  $\text{CO}_2$ , humedad y/o oxígeno en el concreto. Los tratamientos fueron aplicados en la parte superficial de un concreto con 50 años de envejecimiento. Los recubrimientos comprenden desde el uso de silano y siloxanos (S/S), inhibidores de corrosión base aminoalcohol (AACL) y recubrimientos de acrílicos y realcalinización (Re-Alk). De manera visual, 20 años después de la aplicación, se detalla que existen signos de deterioro, al presentarse decoloración superficial, grietas, delaminación, manchas provocadas por humedad, pérdida de agregados finos en la parte superficial del concreto, y la exposición del acero de refuerzo. El trabajo determinó que el recubrimiento que brindó una mejor protección fue el de acrílico, al reducir el avance de carbonatación hasta un 83% vs la muestra control,

mientras que el recubrimiento de acrílico más Re-Alk obtuvo efectos adversos permitir un aumento en la penetración de la carbonatación hasta un 260%. Concluyeron que los recubrimientos aplicados para la prevención de la degradación, suelen ser eficientes cuando son aplicados a edades tempranas (comprendidas hasta un año de la aplicación), pero a edades tardías su rendimiento puede disminuir progresivamente. Sin embargo, el efecto residual de los recubrimientos aún otorga una mejor vida útil para el concreto.

Christodoulou y colaboradores (Christodoulou, 2013a), estudiaron la eficiencia y la vida útil a largo plazo del uso de impregnaciones de silanos mediante pruebas realizadas en una estructura a escala real. Se extrajeron muestras de un puente de concreto que fue tratado con silano 20 años atrás. La composición química de la impregnación de silano es Isobutyl (trimethoxy) silane. No se tiene un historial de los detalles de la preparación de la superficie, ni de la aplicación o las condiciones del clima durante la aplicación de la impregnación, los cuales son factores que interfieren en el rendimiento del silano. Mediante las pruebas de sortividad y absorción capilar, concluyeron que la impregnación de silano todavía proporciona un efecto hidrofóbico residual.

Shen y colaboradores (Shen, 2019), evaluaron el rendimiento de tres tratamientos superficiales base silanos para proteger la degradación de un concreto de interés histórico. Las propiedades de los tratamientos superficiales en el concreto que investigaron fueron la alteración de apariencia, ángulo de contacto, esfuerzo a compresión, profundidad de penetración y la distribución del tamaño de poro. Para poder obtener resultados a largo plazo, se realizaron

pruebas de envejecimiento acelerado. Los tres tratamientos comerciales base silanos que se utilizaron fueron un octil trimethoxisilano como repelente al agua, como consolidante un TEOS y un silano/siloxano como un repelente al agua como una impregnación hidrofóbica. La aplicación de los diferentes tratamientos fue de acuerdo a las mismas recomendaciones, por lo que el repelente de agua se aplicó por medio de brocha en la superficie; el TEOS por medio de una inmersión durante 30 min y silano/siloxano se diluyó en agua en una relación 1:5 y fue inmerso en la emulsión durante 30 min. El envejecimiento acelerado se realizó por medio de ciclos de inmersión en sales ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), congelamiento-deshielo y secado con humedad. Como conclusión, el tratamiento repelente al agua obtuvo un mejor rendimiento, al mantener la durabilidad en todos los aspectos, demostrando mejores resultados durante las pruebas de envejecimiento acelerado, así como menores influencias en cuestión de apariencia, pérdida de masa y un seguimiento de hidrofobicidad estable, esto último debido a la alta profundidad de penetración del tratamiento.

Li y colaboradores (Li, 2019), estudiaron la influencia de la adición de la nano- $\text{SiO}_2$  en la resistencia a la carbonatación a largo plazo en un concreto tratado con recubrimientos poliméricos. Se seleccionaron tres tipos de pinturas orgánicas de formación de película, como el poliuretano, la resina epoxi y el caucho clorado, y se modificaron con las nanopartículas en concentraciones de 0.5, 1.5 y 3% por masa. Se elaboraron especímenes de concreto con rel. a/c de 0.6, y la aplicación de los recubrimientos fue después del curado de 28 días. Demostraron que la profundidad de carbonatación se reduce después de la adición/modificación con

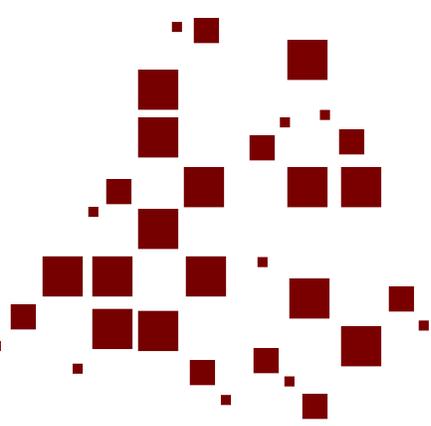
nano-SiO<sub>2</sub>. Dejando en claro que las nano-SiO<sub>2</sub> logran reducir los micro defectos en el recubrimiento y mejora su compacidad, logrando una mejor resistencia a la carbonatación del concreto. Basándose en los resultados de la resistencia a la carbonatación, la dosis adecuada es de aproximadamente 1.5%, ya que el exceder de este porcentaje se logra disminuir o incluso perder las funciones que otorga el uso de este nanomaterial.

En algunos trabajos se han evaluado los aspectos termodinámicos y cinéticos relacionados con la corrosión del acero de refuerzo, mediante el seguimiento electroquímico hasta lograr la despasivación del acero y el uso de tratamientos superficiales. En efecto, Medina-Reyes (Medina Reyes, 2019), evaluó diferentes métodos de protección contra la corrosión inducida por cloruros (5% NaCl), como la adición de NS durante el curado, un aditivo inhibidor de corrosión (IC), un sellador (TS) e impermeabilizante (IP), con el fin de modificar la velocidad de transporte de cloruros dentro de los concretos (rel. a/c 0.3 y 0.7), aumentando el tiempo de inicio de la corrosión de los aceros embebidos en el concreto. Se realizó un seguimiento electroquímico con las técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y resistencia a la polarización lineal (RPL). Mediante el seguimiento electroquímico se demostró que los métodos de prevención como son el NS, IC e IP incrementan el tiempo de inicio de la corrosión en los especímenes elaborados.

Esquivel-Gómez (Esquivel Gómez, 2019), estudió la modificación de la matriz cementante de un concreto con relaciones a/c de 0.3 y 0.7 debido a la aplicación de NS durante el curado y la repercusión de la alteración en el comportamiento

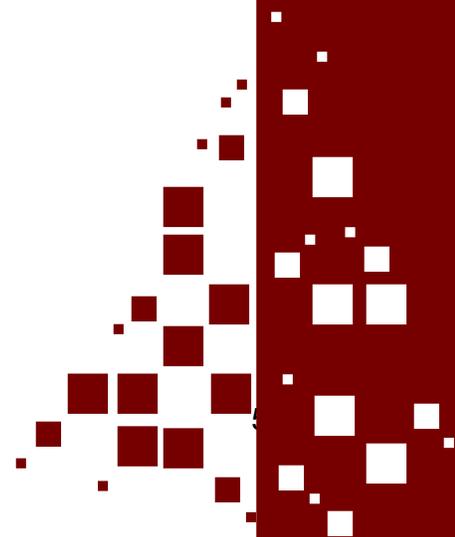
electroquímico (EIS y RPL) del acero embebido, influyendo en los tiempos de inicio y propagación de la corrosión inducida por cloruros (5% de NaCl). En los resultados se encontró que los especímenes efectivamente tuvieron una modificación en su comportamiento electroquímico, donde las muestras tratadas con NS presentaron velocidades de corrosión más elevadas contra las no tratadas. Sin embargo, en la medición de la concentración de cloruros no se presentan diferencias significativas entre las tratadas y no tratadas, por lo que la alteración electroquímica se atribuye a la aplicación del tratamiento con NS.

Finalmente, en los trabajos se puede observar que el tema de estudio de las NS, NF y sus variaciones se evaluaron por medio de la medición de la carbonatación, ingreso de cloruros y la disminución de la permeabilidad. Sin embargo, en los trabajos presentados se reporta que todos fueron especímenes recién fabricados, sin ningún envejecimiento previo de la aplicación de los tratamientos. Por lo que conduce a la necesidad de estudiar el efecto de tratamientos con NS y NF bajo envejecimientos debido al tiempo de interacción con el medio ambiente ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ ).



Capítulo 3

# DESARROLLO EXPERIMENTAL



A continuación, se describe el desarrollo experimental de la caracterización de los materiales, el diseño, fabricación de los especímenes, obtención de las nanopartículas y finalizando con los medios de exposición elegidos para su deterioro.

## **3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES Y DISEÑO DE MEZCLAS**

### **3.1.1 Cemento**

Para la elaboración de los especímenes se utilizó un cemento portland ordinario (CPO 40), que puede ser aplicado para todo tipo de obras y de acuerdo con la NMX-C-414-ONNCCE debe cumplir con una resistencia mínima a compresión a 28 días de 40 MPa. Se determinó la composición química elemental mediante fluorescencia de rayos x (FRX) por medio del equipo instrumental PANAlitycal EPSILON 3-XL. En la tabla 3.1, se muestran los resultados del análisis químico del cemento.

*Tabla 3.1. Análisis químico del cemento por FRX, en porcentaje (%)*

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>MgO</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>LOI</b>
22.198	3.675	1.781	60.756	8.864	0.165	0.851	1.175	0.219	3.26

### **3.1.2 Agregados**

Se utilizó agregado de origen calizo de la región de Nuevo León de acuerdo a los requisitos de calidad del agregado fino y grueso para su uso en concreto, establecidos en la norma ASTM C 33. El tamaño máximo del agregado grueso (TMA) fue de 3/8" y agregado fino del #4. Esto con fin de lograr un tamaño

máximo aceptado, ya que se propuso un recubrimiento de 2 cm. Las propiedades físicas se muestran en la tabla 3.2.

*Tabla 3.2 Propiedades físicas de los agregados, NMX C-073, 164 y 165.*

<b>Material</b>	<b>Densidad (g/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>PVVS (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>PVSS (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Absorción (%)</b>	<b>TMA</b>	<b>M.F.</b>
<b>Grava</b>	2.50	1741	1571	2.50	3/8"	n.a.
<b>Arena</b>	2.59	1861	1570	1.16	n.a	2.81

n.a = No aplica

### **3.1.3 Agua para mezcla**

El agua utilizada tanto para la elaboración del concreto y para el curado de los especímenes, fue agua potable de uso doméstico que cumple con la norma NMX C-122.

### **3.1.4 Preparación de las varillas de acero**

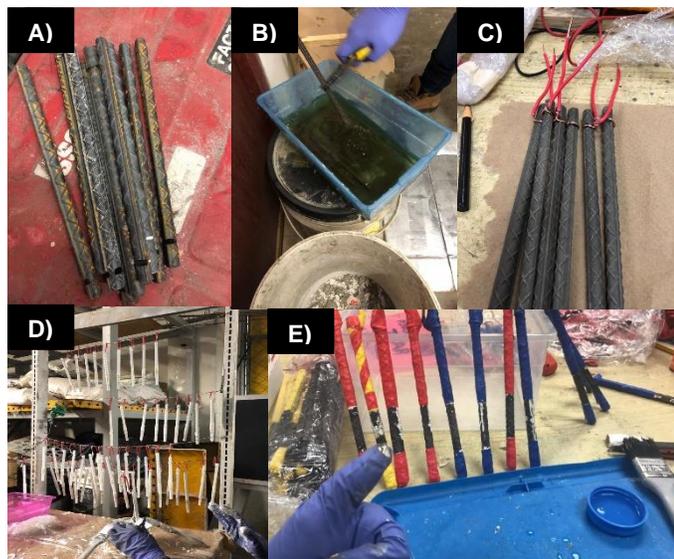
La preparación de las varillas antes de ser embebidas en el concreto consistió en:

Emplear varillas corrugadas de grado 42 de 18 cm de longitud con un diámetro nominal de 0.95 cm (3/8 de pulgada). En la **Figura 3.1**, se puede observar la preparación de las varillas. Se realizó una muesca de 1 cm en uno de los extremos de la varilla (Figura 3.1.A). Posteriormente se decaparon químicamente siguiendo el procedimiento descrito en ASTM G-1, véase la Figura 3.1.B.

Se registró el peso inicial de cada varilla, y se fijó un alambre de cobre a uno de los extremos de las varillas con la finalidad de realizar las lecturas electroquímicas (Figura 3.1.C). Con el objetivo de controlar la inducción de los agentes agresivos, se delimitó en la sección media de cada varilla un área lateral

de estudio equivalente ( $14.962 \text{ cm}^2$ ) a una longitud de 5 cm. Finalmente, se verificó la continuidad eléctrica entre el alambre de cobre y la varilla con ayuda de un multímetro.

Las varillas fueron recubiertas, excepto la zona delimitada para la inducción del deterioro, con tres capas de pintura epóxica seguido de un recubrimiento con cinta para aislamiento eléctrico (Figura 3.1.D).



*Figura 3.1 Preparación de las varillas de acero. A) Varillas sin decapar y con muescas, B) Varillas decapadas químicamente, C) Varillas con alambre de cobre fijo, D) Varillas recubiertas con pintura epóxica y E) Área delimitada de estudio.*

## 3.2 DISEÑO DE MEZCLAS DE CONCRETO

Con el fin de evaluar el desempeño del uso de nanopartículas base silicio como métodos de prevención en estructuras de concreto en estado de servicio, se utilizó una relación a/c de 0.65, para simular una calidad de concreto baja y un proceso de deterioro relativamente rápido. En la tabla 3.3 se muestra el proporcionamiento utilizado para el diseño de acuerdo con la norma ACI-211 para una resistencia de 30 MPa.

Tabla 3.3 Proporcionamiento de la mezcla de concreto (kg/m<sup>3</sup>, ACI 211, PCA).

Rel. a/c	Cemento	Grava	Arena	Agua
0.65	330	756	918	215

El procedimiento de mezclado fue el siguiente:

1. Se incorporó el agregado grueso y fino en ese orden en la revolvedora, agregando aproximadamente un 20% del agua de reacción, se tapa y se mezclan por 1 minuto.
2. Al terminar el tiempo, se incorpora el cemento y el resto de agua de reacción, dejando mezclar durante 3 minutos más.
3. Después se deja reposar la mezcla durante 2 minutos, apagando la revolvedora.
4. Finalmente, se da un último mezclado nuevamente de 3 minutos, obteniendo un tiempo total de mezclado de 9 min.

### 3.2.1 Fabricación de especímenes

La fabricación se llevó a cabo dentro de un cuarto con temperatura controlada de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ . Las pruebas que se tomaron en cuenta en el concreto fresco fueron:

**Temperatura**, ASTM C 1064. Se realizó para poder evitar la posibilidad del agrietamiento térmico. llevando un control de la temperatura durante la fabricación del concreto. Generalmente, a menor temperatura del concreto

cuando pasa del estado plástico al endurecido, menor será la tendencia a agrietarse.

**Revenimiento**, ASTM C143. Se determinó para asegurar que la mezcla es trabajable y asegurar la repetibilidad de la misma mezcla.

**Masa Unitaria**, ASTM C138. Se realizó para conocer la cantidad de materia contenida en un metro cúbico de concreto en estado fresco ( $\text{kg/m}^3$ ).

**Contenido de aire**, método a presión, ASTM C138. Se efectuó para determinar el contenido de aire y mide el aire contenido en la fracción de mortero de concreto, pero no es afectado por el aire que puede estar presente dentro de los poros de las partículas de agregado.

En la tabla 3.4, se puede observar los resultados promedios de las pruebas en estado fresco realizadas a las mezclas con la relación a/c de 0.65.

*Tabla 3.4 Propiedades del concreto en estado fresco.*

<b>Muestra</b>	<b>Temperatura</b> <b>°C</b>	<b>Revenimiento</b> <b>mm</b>	<b>Masa Unitaria</b> <b>kg/m<sup>3</sup></b>	<b>Contenido de aire</b> <b>%</b>
0.65	22	170	2100	1.5

### ***Especímenes para propiedades físico-mecánicas***

Para las pruebas físico-mecánicas se realizaron en probetas cilíndricas de 100 mm de diámetro y 200 mm de alto. Su elaboración fue realizada bajo la normativa NMX-C-159-ONNCCE. Los especímenes se elaboraron llenando, compactando y vibrado en dos capas. El método de compactación fue mediante el varillado, empleando 25 penetraciones por capa. Después de compactar cada capa se

debe golpear ligeramente con un mazo de hule las paredes del molde para eliminar hasta donde sea posible las oquedades que deja la varilla. Al finalizar, la superficie superior se enrasa para generar una superficie uniforme.

#### ***Especímenes prismáticos:***

Al igual que los especímenes cilíndricos, estas muestras se realizaron siguiendo la normativa NMX-C-159. Teniendo una similitud en la forma de fabricación con los anteriores especímenes, donde su llenado (capas) y compactación fueron de la misma forma, existiendo una sola modificación. En estos especímenes se utilizó una mesa de vibrado entre capa y capa, aplicando el mismo tiempo de vibrado (30 s) para todas las réplicas, con el objetivo de asegurar la misma función de los golpes con un mazo de hule.

#### ***Especímenes para pruebas electroquímicas.***

Para este tipo de especímenes se siguieron las recomendaciones de las normativas para llenado de especímenes en laboratorio. Se utilizó un molde prismático de 150x150x400 mm, donde se agregaron separadores a cada 50 mm para poder obtener los especímenes de dimensiones de 150x150x50 mm, con ayuda de rieles se logró colocar las varillas que quedaron embebidas en cada espécimen. Teniendo en cuenta que, la varilla tiene 20 mm de recubrimiento en tres de las caras del espécimen, tal y como se observa en la Figura 3.2. El proceso de llenado fue en dos capas, donde a cada capa se le aplicó la misma compactación y número de veces que los demás especímenes, pero teniendo en cuenta el no tocar la varilla suspendida, y al igual que las anteriores, se realizó un vibrado de 30 s.

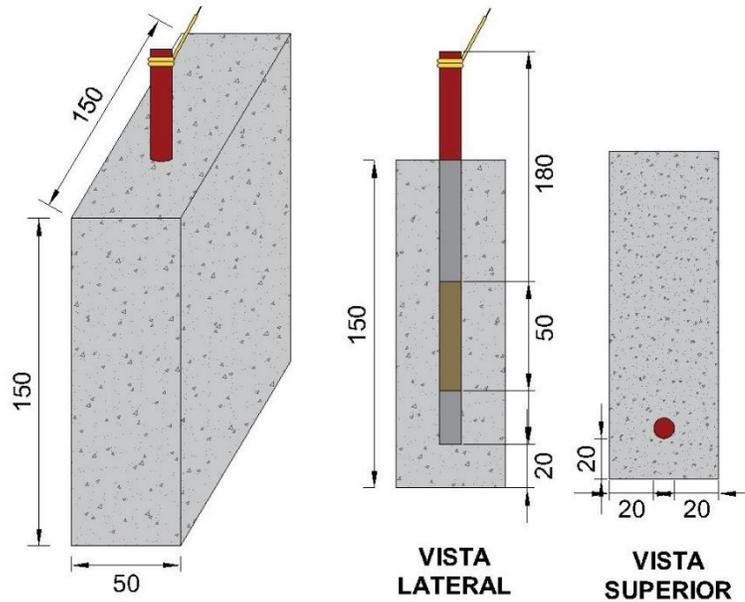


Figura 3.2 Dimensiones de los especímenes con acero embebido, en diferentes vistas, mm.

### 3.2.2 Curado de especímenes

Una vez desmoldados, los especímenes fueron trasladados a un cuarto de curado con un rocío continuo de agua a 20°C y 100% de humedad relativa, donde permanecieron por 28 días. El agua utilizada fue agua potable procedente de la red local de suministro para el uso doméstico que cumple con la norma NMX C-122.

### 3.2.3 Resistencia a la compresión

El ensayo de resistencia a la compresión fue realizado en las probetas cilíndricas de 100 x 200 mm. Los procedimientos de ensayo fueron realizados según lo descrito en la norma ASTM C 39. En ese contexto, las muestras fueron colocadas en la prensa hidráulica, donde fueron cargadas por compresión hasta la ruptura.

La mezcla fue diseñada de acuerdo con la norma ACI 211 y PCA para una resistencia de 30 MPa.

*Tabla 3.5 Resultados de pruebas físico-mecánicas (ASTM C-39, ASTM C-642).*

Rel. a/c	Resistencia a la compresión, MPa	Porosidad accesible al agua, %
0.65	32	11.25

De acuerdo con la PCA, uno de los requisitos mínimos de resistencia a la compresión recomendada para brindar protección al elemento de concreto en diferentes ambientes de exposición es de 25 MPa, y de acuerdo con los resultados presentados en la tabla 3.5, indica que la mezcla cumple con la recomendación de protección.

### **3.2.4 Porosidad accesible al agua**

La porosidad accesible al agua nos ayuda a determinar el porcentaje de agua que puede ingresar en el concreto a través de la red de poros interconectados. Esta prueba fue utilizada para caracterizar las propiedades de la matriz cementante. La edad de ensayo fue a los 28 días bajo la norma ASTM C-642.

En la Tabla 3.6 se muestran los criterios para evaluar el porcentaje de porosidad accesible al agua. La porosidad accesible al agua en promedio obtenida fue de 11.25% (véase tabla 3.5) indicando que la calidad del concreto es moderada.

Tabla 3.6 Criterios para evaluar la porosidad accesible al agua. (RedDURAR).

Porosidad accesible	Características del concreto
$\leq 10\%$	Buena calidad y compacidad
10% - 15%	Moderada calidad
$> 15\%$	Inadecuada durabilidad

### 3.2.5 Resistividad Eléctrica

La resistividad eléctrica es una propiedad física que mediante la ley de Ohm se expresa como la relación que existe entre el voltaje (V) y la corriente (I) aplicada, obteniendo una resistencia eléctrica ( $R_e$ ) ( $R_e = V/I$ ). La cual nos puede permitir conocer de manera indirecta la calidad del concreto al indicar su porosidad.

La determinación de la resistividad se realizó por el método no-destrutivo de las cuatro puntas o mayormente conocido como de Wenner, con el equipo Resipod de Proceq, donde se obtiene directamente el valor de la resistividad eléctrica en medio continuo. De acuerdo con la Norma NMX-C-514-ONNCCE, el valor obtenido debe de ser afectado por un factor de forma  $k$ , el cual considera la distancia que existe entre las puntas de medición del equipo (38 mm), el diámetro de espécimen y la longitud del mismo (ej.  $K=2.2$ , para los cilindros de 100x200 mm). El resultado obtenido del equipo es dividido por este factor de forma  $K$ . La Tabla 3.7 muestra los criterios considerados para evaluar la resistividad con relación a la probabilidad de corrosión.

Tabla 3.7 Criterios para evaluar la resistividad eléctrica, NMX-C-514

<b>Resistividad</b>	<b>Probabilidad de corrosión</b>
<b>kΩ·cm</b>	
<b>&gt;100 – 200 kΩ·cm</b>	El concreto es muy denso, por lo que su porosidad interconectada es extremadamente baja, al igual que el transporte de agentes agresivos hacia el acero de refuerzo.
<b>50 a 100 kΩ·cm</b>	El concreto tiene una porosidad interconectada baja, dificultando el transporte de agentes agresivos al acero de refuerzo.
<b>10 a 50 kΩ·cm</b>	El concreto tiene una porosidad interconectada de consideración, permitiendo que el transporte de agentes agresivos hacia el acero de refuerzo sea rápido.
<b>&lt; 10 kΩ·cm</b>	El concreto tiene una porosidad interconectada excesiva, permitiendo que el transporte de agentes agresivos hacia el acero de refuerzo sea extremadamente rápido.

Se utilizó el equipo Resipod de PROCEQ, con el cual se determina la resistividad del concreto por el método de 4 puntos. Se realizaron tres mediciones por cada espécimen durante los días de medición del seguimiento electroquímico, así como el seguimiento de las muestras hasta los 28 días, siguiendo las especificaciones de manual de uso (Proceq SA, 2017).

### **3.3 OBTENCIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS**

La síntesis de nanopartículas tanto de NS y de NF se llevaron a cabo mediante el método de Sol-Gel, siguiendo el procedimiento detallado en la literatura (D. M. A. Cruz-Moreno, 2015, 2019), a continuación se describe un resumen de su proceso de síntesis.

En el proceso para la síntesis de NS amorfas se utilizó el TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  Sigma-Aldrich, 98%) como precursor, alcohol etílico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Sigma-Aldrich, 96%) como solvente, agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) como catalizador. Primeramente, en un matraz de tres cuellos se agregó el alcohol etílico con una agitación vigorosa y a  $70^\circ\text{C}$ . Una vez estabilizada la temperatura se procedió a añadir el TEOS y se mantuvo la agitación por 30 min adicionales. Después se incorporó el  $\text{NH}_4\text{OH}$ , y se dejó reaccionar por otros 30 min; una vez transcurrido el tiempo se adicionó agua desionizada y se continuó la reacción por 60 min más. Concluido el tiempo de reacción se agregó un exceso de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , gota a gota, hasta lograr la formación de un gel transparente. Posteriormente, se dejó reaccionar por 24 h y, una vez cumplido este tiempo, se procedió a enfriar y, se colocó en una estufa a  $110^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  por 24 h, con el fin de evaporar la mayor cantidad de agua y solvente. Una molienda en mortero de ágata es requerida al finalizar la síntesis de las NS (D. M. A. Cruz-Moreno, 2015).

#### **3.3.1 Funcionalización de las NS.**

Para la síntesis de NF se utilizó un 1,1,3,3- tetrametildisiloxano ( $[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}]_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich, 97%) como modificador superficial y ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , 70%) como agente deshidratante. El proceso consistió en colocar alcohol etílico en un

matraz de tres bocas con una agitación vigorosa y a una temperatura de 70°C. En este punto se adicionó el tetraetilortosilicato y se mantuvo en agitación durante 30 min. Cumplido este período se incorporó el hidróxido de amonio, y se dejó reaccionar durante 30 min. A continuación, se vertió lentamente el agua destilada y se dejó continuar la reacción por 60 min. Después se incorporó 1,1,3,3-tetrametildisiloxano lentamente y se dejó reaccionar por 120 min para su posterior deshidratación y modificación superficial incorporando ácido nítrico a la reacción. Finalmente, se adicionó cuidadosamente gota a gota el hidróxido de amonio para la obtención del producto, el cual se llevó a una estufa por 24 horas a  $105 \pm 5$  °C para eliminar la mayor cantidad de solventes y agua presente en el gel.

Las NS y NF se caracterizaron usando las técnicas de difracción de rayos X (DRX) de polvos, la microscopía electrónica de transmisión (MET), la espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) y mediante el análisis de fisorción o adsorción física de nitrógeno (BET), Análisis Térmicos (TGA-DTA) y tamaño de partícula. A continuación, se detallan brevemente las diferentes técnicas.

### **3.3.2 Técnicas de caracterización**

#### ***3.3.2.1 Difracción de rayos X (DRX)***

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más eficaces para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material, tanto natural como sintético.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región

de los rayos x es el angstrom (Å), equivalente a  $10^{-10}$  m, y los rayos x usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5-2.5 Å mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000 Å.

Esta técnica se utilizó para la caracterización de las NS y NF en polvos, permitiendo principalmente el monitoreo de la amorficidad de las nanopartículas, utilizando un difractómetro de rayos X Empyrean de Panalytical con radiación  $\text{CuK}\alpha$  en el intervalo de  $2\theta = 10$  a  $60^\circ$ .

### ***3.3.2.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)***

En la espectroscopia infrarroja (IR), es el método por el cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio.

La IR se basa en que las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias (modos normales vibracionales, véase Figura 3.3). Existen modos vibracionales que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz de IR. Esto produce un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes.

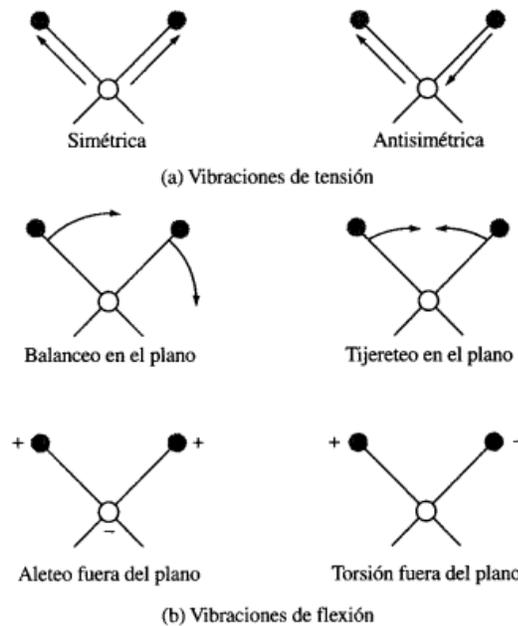
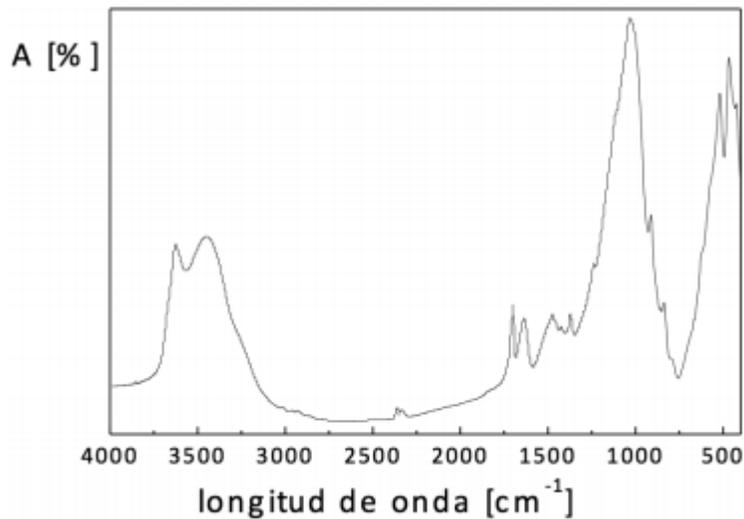


Figura 3.3 Tipos de vibraciones moleculares a) vibración de tensión y b) vibración de flexión

Existe un comportamiento característico para un enlace con un tipo atómico, un entorno químico y una concentración de enlaces determinadas. Se puede decir entonces, que en un espectro infrarrojo se pueden manifestar bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares. Cada una de estas bandas correspondería a un movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula. Se sostiene entonces que el resultado de esta radiación crea un espectro de IR que representa la absorción y transmisión molecular, constituyendo una huella dactilar del compuesto. Cada compuesto tendrá entonces un comportamiento particular frente a un haz de infrarrojos, en esto se basa la eficacia de la IR.

Cuando se hace un análisis de IR, el resultado se expresa gráficamente teniendo en cuenta que los ejes de las **X** están presentados los valores de la longitud de onda (nm) o número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). Mientras que en el eje de las **Y** están

representados los valores de intensidad ya sea de absorción o transmisión, tal y como se puede observar en la Figura 3.4.



*Figura 3.4 Absorción [A%] vs longitud de onda [cm<sup>-1</sup>]*

Esta técnica se utilizó para identificar los grupos funcionales de las muestras de nanopartículas NS y NF, así como conocer la ubicación de las bandas de absorción de los grupos funcionales correspondientes. También se utilizó para conocer la interacción entre los especímenes de concreto, los tratamientos con nanopartículas y el ambiente de exposición a través del tiempo y verificar la pérdida de eficiencia por medio de la modificación de las bandas de los análisis IR. Las muestras se obtuvieron en polvo de la zona superficial de los especímenes tomando solo en cuenta las zonas libres de agregados gruesos. El equipo que se utilizó fue un Thermo Scientific Nicolet iS50, con un rango de frecuencia de 500 – 4000 cm<sup>-1</sup>.

### **3.3.2.3. Fisisorción de N<sub>2</sub> por el método de Brunauer Emmett-Teller (BET)**

La fisisorción con nitrógeno (conocido como método BET) desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller es reconocido mundialmente como estándar en la determinación de áreas superficiales de materiales sólidos. Es una de las técnicas de caracterización más empleadas para la determinación de áreas superficiales, forma y distribución de tamaño de poros de un sólido. Debido a que el N<sub>2</sub> es un gas inerte (no va interactuar químicamente con el material a caracterizar) y sus propiedades físico-químicas se encuentran determinadas con un elevado nivel de precisión; las isothermas de adsorción dependen de la relación entre el volumen adsorbido de moléculas y la presión parcial ejercida a la temperatura del nitrógeno líquido (77K). Las isothermas obtenidas (representación del volumen de nitrógeno fisisorbido en el sólido respecto a la presión relativa de nitrógeno) corresponden al proceso de adsorción y desorción del gas en el sólido, produciéndose histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción.

El término adsorción parece haber sido introducido por Kaiser en 1881 para connotar la condensación de gases superficiales libres, a diferencia de la absorción gaseosa en donde las moléculas del gas penetran dentro del sólido.

La ecuación BET (Ec. 1) permite el cálculo de la “mono capa” superficial:

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left[ \frac{P}{P_0} \right] \quad (\text{Ec. 2})$$

V<sub>a</sub>= la cantidad de gas adsorbido a la presión P, cm<sup>3</sup>/g.

$V_m$ = la cantidad de gas adsorbido cuando toda la superficie está cubierta por una capa mono molecular de gas,  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

$C$ = es una constante

$P_o$ = la presión de saturación del gas, Pa.

La ecuación 1 es adecuada para materiales micro, meso y macroporosos sobre un nivel limitado de presión relativa, usualmente entre 0.05 y 0.3; por debajo de 0.05, el principio de homogeneidad energética de la superficie no es aplicable a la mayoría de los absorbentes y por encima de 0.3, deben considerarse las interacciones laterales de las moléculas, lo que no sustenta la teoría BET.

La técnica de BET se utilizó en sólidos de concreto, evitando los agregados. El tamaño de la muestra debe ser no mayor a 5 mm por lado, tratando de lograr una forma cúbica cortada con cincel, con un pretratamiento de 4 horas a  $50^\circ\text{C}$ . El equipo que se utilizó para esta investigación fue el Belsorp mini II, donde se colocó una muestra de aproximación a 0.5 g, en una rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , para obtener la isoterma e histéresis del material y para determinar el tipo, la forma y los diámetros de poro que se encuentra presente en la muestra.

#### ***3.3.2.4 Microscopio electrónico de transmisión (MET)***

El MET es un microscopio que utiliza un haz de electrones de alta energía para visualizar una muestra muy delgada (espesores menos a 200 nm, dependiendo del material), debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible.

Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la luz visible, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La iluminación con el

haz se hace de dos formas: en TEM con iluminación constante sobre la muestra y en STEM (microscopio electrónico de transmisión de escaneo) donde un haz muy pequeño barre la muestra en un área rectangular.

El método mediante el cual un patrón de difracción de electrones, es obtenido introduciendo una apertura en el plano imagen de la lente objetiva, es llamado difracción de electrones de área selecta, SAED por sus siglas en inglés. Se puede conocer si la muestra es análoga (mostrando anillos difusos), cristalina (puntos brillantes) o polianocristalinos (pequeñas manchas que forman un anillo). También se puede describir la fase cristalina de la muestra (cada fase cristalina tiene un patrón SAED característico).

Dentro del ámbito de investigación, el TEM es utilizado para la caracterización de nanoestructuras: tamaños, morfología, características estructurales y composición elemental, etc. Para esta investigación se utilizó el TEM como un método de caracterización de ambas nanopartículas (NS y NF), para una cuantificación de las nanopartículas, su morfología y su tipo de estructura. Se utilizó un equipo Hitachi modelo 7700, el cual es un microscopio electrónico de transmisión de bajo voltaje (40-120 kV) con alto contraste y alta resolución especializado para muestras de materiales sensibles y biológicos.

#### ***3.3.2.5 Florescencia de Rayos X (FRX)***

El análisis de FRX esta basado en la excitación de átomos en una muestra. Un rayo X primario, típicamente generado en un tubo de rayos X, golpea un electrón de capa interna del átomo y expulsa la elección del átomo. La posición abierta es

ocupada por un electrón desde otra capa externa y se emite radiación fluorescente. La energía de fluorescencia es igual a la diferencia de energía entre las dos capas electorales. Por lo tanto, la energía de esta radiación es característica del átomo e indica qué átomo está presente en la muestra.

Como muchos átomos están presentes en la muestra, emitirá varios rayos X con diferente energía. En un instrumento de FRX de energía dispersiva, la radiación de fluorescencia es recogida por un detector de semiconductores. Los rayos X crean señales en el detector, que dependen de la energía de la radiación entrante. Las señales se recogen en un analizador multicanal.

La tecnología del FRX ha sido aplicada para obtener resultados cualitativos, determinando solamente que elementos están presentes en la muestra, los equipos modernos de FRX pueden determinar las concentraciones de cada elemento presente y para mayor precisión en resultados se puede obtener la cuantificación a un nivel de determinar las partes por millón (ppm).

Particularmente para esta investigación, esta técnica se empleó en primera estancia para determinar la composición química elemental del cemento (véase tabla 1), así como determinar el grado de pureza de las nanopartículas base silicio usadas en este trabajo. También, como un parámetro para determinar la eficiencia del tratamiento con nanopartículas frente a un ambiente marino simulado en laboratorio, determinando la cantidad de cloruros presentes en los especímenes de concretos expuestos a ciclos de inmersión-secado en solución de cloruros de sodio, con el fin de elaborar un perfil de concentración a diferentes edades. El equipo que se utilizó para esta investigación fue un FRX PANalytical EPSILON 3XL.

La preparación de las muestras de concreto fue la siguiente:

- Se realizaron cortes para los perfiles de cloruros, aproximadamente 5 mm de espesor (véase Figura 9).
- Cada sección se trituro con un molino de discos (Herzog) durante 3 minutos.
- Se pesaron 10 g del polvo y 1 g de cera CEREOX, se homogenizaron.
- Se colocó en una prensa, donde se aplicó una carga de 10 ton durante 1 min, obteniendo las pastillas requeridas.
- Finalmente, las pastillas eran depositadas en el equipo de FRX para determinar su composición química.

#### **3.3.2.6 Ángulo de contacto**

Con el objetivo de evaluar el efecto hidrofóbico que confiere las NF ante las exposiciones de envejecimiento acelerado.

El concreto es normalmente un material hidrófilo, lo que reduce significativamente la durabilidad de las estructuras de concreto. Cuando el concreto seco entra en contacto con un líquido como el agua, la mayor parte del agua es absorbida por los poros debido a las fuerzas capilares. Las fuerzas capilares dependen de la tensión superficial del líquido (normalmente agua), su ángulo de contacto (AC) con las paredes de los poros, y el radio de los poros. La durabilidad del concreto depende de su absorción general y de la permeabilidad a las soluciones acuosas. El AC es el parámetro principal que caracteriza las propiedades superficiales en contacto con el agua. Cuando el AC está en el rango de 90-150°, indica

hidrofobicidad, mientras que el AC inferior a  $90^\circ$  es hidrofílico, que es la tendencia de una superficie que absorbe agua. La superhidrofobicidad corresponde a un AC entre  $150$  y  $180^\circ$ .

La medición del ángulo de contacto fue realizada un goniómetro KRÜSS modelo DSA25. Se tomaron mediciones de cinco gotas de agua inyectable ( $2\mu\text{l}$ ) por espécimen e inmediatamente se tomó una imagen. Después, se analizó con la ayuda del software ADVANCE versión 1.9.2.3 y se determinó el ángulo de contacto entre el líquido y la superficie del concreto. Se utilizaron los mismos especímenes usados para la determinación del avance de carbonatación luego de hacer las mediciones con fenolftaleína, así como los especímenes expuestos a ciclos de secado e inmersión a cloruros de sodio. La parte evaluada fue en la superficie donde había sido aplicado el tratamiento y se midió a las mismas edades de re-exposición, como se puede observar en la Figura 3.5.

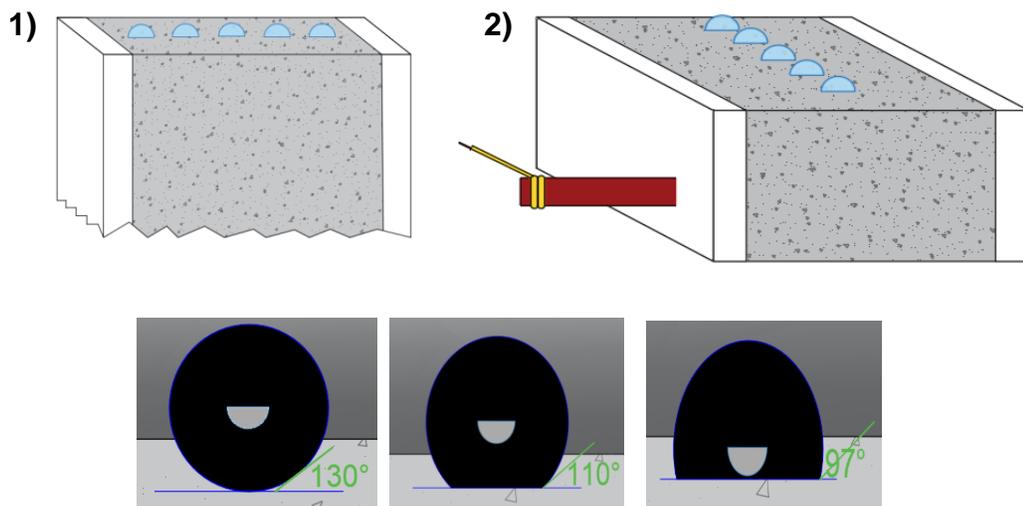


Figura 3.5 Esquema de realización de las mediciones del AC en los especímenes expuestos a 1) CO<sub>2</sub> y 2) cloruros

## 3.4 MEDIOS DE EXPOSICIÓN

### 3.4.1 Envejecimiento por exposición a CO<sub>2</sub>

Al finalizar el curado de los especímenes, estos fueron sometidos a diferentes periodos de carbonatación, previo a la aplicación del tratamiento con NS y NF, con el objetivo de simular un envejecimiento de estructuras en estado de servicio.

Para estudiar el efecto que ejerce el envejecimiento de las ECR en la aplicación de los tratamientos en los especímenes y conocer hasta qué punto es factible el utilizar tratamientos preventivos. Se tomó en cuenta las propias limitaciones que tienen los tratamientos, en específico el uso de la NS, que necesita reaccionar con portlandita para tener el efecto deseado y, considerando que el mismo proceso de carbonatación reduce el porcentaje de portlandita existente en la superficie, se optó el estudio de tres diferentes profundidades de carbonatación como envejecimiento inicial. Para delimitar las diferentes edades, se consideró la distancia entre la superficie del espécimen y la varilla de acero embebida, es decir el recubrimiento de 20 mm de concreto, se delimitó a un 0%, 25% y 50% de carbonatación inicial sobre los especímenes. Es decir, la primera serie es aquella que presentó una profundidad de 0 mm antes del tratamiento de las nanopartículas, la segunda serie se aplicó el tratamiento hasta haber logrado una aproximación a 5 mm de profundidad de carbonatación y, por último, la tercera serie alcanzó una proximidad de 10 mm de profundidad de carbonatación.

El equipo que se utilizó fue una cámara de CO<sub>2</sub> genérica, bajo las siguientes condiciones: atmósfera de 8% de bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en aire, 60% ±10% HR y 30°C.

### **3.4.2 Envejecimiento por medio de exposición a cloruros**

Una vez concluidos los 28 días de curado, para acelerar el proceso de ingreso de cloruros dentro del concreto, los especímenes fueron expuestos a ciclos de inmersión-secado; la exposición consistió en ciclos de 3 días de inmersión en una solución de cloruro de sodio (NaCl) de 35 g/L y 4 días de secado en una cámara ambiental Matest a 40°C y a 60% de HR. Los ciclos se repitieron hasta que el acero embebido alcanzará una velocidad de corrosión mayor a  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , asegurando la despasivación de las varillas.

### **3.5 APLICACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS CON NS Y NF**

Se utilizó una dosis de 0.1% de nanopartículas por peso de agua, para la dispersión de la NS se empleó una agitación magnética y una temperatura constante de 60 °C durante un período de 1 h, evitando la precipitación y la aglomeración. Para el uso de la NF solo fue necesario la agitación magnética sin el uso de temperatura. Se seleccionó un atomizador como modo de aplicación del tratamiento donde las nanopartículas fueran dispersas en una solución acuosa a temperatura ambiente para facilitar su aplicación. A cada tipo de envejecimiento se aplicaron los 4 tratamientos a evaluar: a) suspensión con NS, b) suspensión con NF, c) aplicación de NS y consecutivamente la NF, y d) suspensión con NS y NF. Todos los tratamientos están referenciados con una serie control sin tratamiento.

### 3.5.1 Procedimiento de aplicación de los tratamientos

Como referencia para establecer un procedimiento, se tomó como base a lo recomendado en fichas técnicas de los fabricantes de diferentes tipos de tratamientos superficiales que existen en el mercado. La aplicación será la misma para los diferentes tratamientos y fue como se indica a continuación:

1. Preparación de la superficie de los especímenes. La superficie por aplicar debe estar sana, limpia y completamente seca. Para asegurar lo anterior, se realizó una limpieza a los especímenes por medio de una carda o cepillo de cerdas duras para facilitar la remoción de los productos desmoldantes, y posteriormente se aplicó una limpieza con agua para remover el polvo generado de la superficie del espécimen.
2. Aplicación de los tratamientos. Para los tratamientos NS, NF y NS\*NF la aplicación se llevó a cabo al impregnar la dispersión de nanopartículas por medio de un atomizador dos veces por cara del espécimen para asegurar una mayor penetración. El intervalo de tiempo de aplicación entre capa y capa fue de aproximadamente 30 min, cuando la primera capa ha penetrado y se notó una tonalidad húmeda mate, evitando el escurrimiento o encharcamiento en la superficie.

Para la aplicación del tratamiento NS+NF, se aplicó tal y como dice en el apartado anterior, a excepción de que el intervalo de tiempo entre la aplicación de NS y el NF fue de 24 h.

### **3.5.2 Determinación de la profundidad de carbonatación por medio de Fenolftaleína**

Para la determinación de la profundidad de carbonatación se procedió como sigue: en los especímenes de 100x100x400 mm se realizaron cortes de manera transversal a cada 4 cm por avance de edad de carbonatación; después a cada corte se procedió a seccionar a la mitad con ayuda de un mazo y cincel. Para eliminar el exceso de polvo generado, se procedió a limpiar con una brocha para después aplicar fenolftaleína como indicador convencional. Donde el color rosa que otorga es un indicador de un concreto no carbonatado, es decir que aún no presenta problemas de carbonatación. La Figura 3.6 ilustra el avance de carbonatación a 40 días de exposición en muestras de concreto con y sin tratamientos con 0 y 5 mm de carbonatación inicial. Para las mediciones se utilizó el programa ImageJ y una regla graduada como referencia de la escala, se realizaron 10 mediciones por lado carbonatado del espécimen, teniendo 3 especímenes por tratamiento.

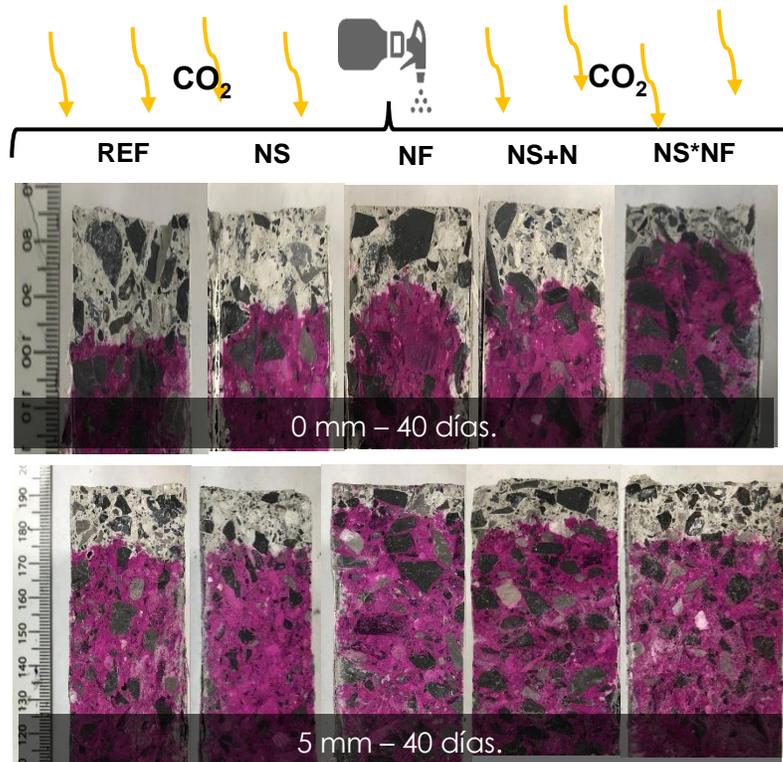


Figura 3.6 Avance de la carbonatación en muestras de 0 y 5 mm de carbonatación inicial a 40 días de exposición, medidos con Fenolftaleína.

### 3.5.3 Mediciones electroquímicas

Para evaluar el estado electroquímico del acero embebido en concreto de carácter no destructivo, se usaron las técnicas electroquímicas. Las cuales consisten simplemente en la aplicación de un voltaje durante un cierto intervalo de tiempo y el registro de la corriente resultante en dicho lapso. Las técnicas electroquímicas empleadas fueron, el potencial de media celda ( $E_{corr}$ ), la resistencia a la polarización lineal (RPL) y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

### 3.5.3.1 Potencial de corrosión, *E<sub>corr</sub>*

El potencial de corrosión es un parámetro con el cuál se puede determinar la probabilidad de corrosión del acero embebido en concreto, mediante una prueba no destructiva. De acuerdo con la ASTM C-876, es la técnica electroquímica más aplicada para el diagnóstico del riesgo de corrosión al ser no destructiva la cual permite la elaboración de un mapeo de potenciales en estructuras de concreto reforzado. Sin embargo, las mediciones de *E<sub>corr</sub>* deben de ser complementadas con otros métodos.

El resultado obtenido de esta prueba indica la probabilidad de que el acero se encuentre en un estado sin degradación (pasivo) o que presente degradación (estado activo). La Tabla 3.8 indica los intervalos de *E<sub>corr</sub>* establecidos experimentalmente de la probabilidad de corrosión del acero.

Tabla 3.8 Probabilidad de corrosión en relación con el potencial de media celda, ASTM C-876

<b>mV vs SCE</b>	<b>Condición de corrosión</b>
<b>&gt;-125</b>	Baja (10% de probabilidad)
<b>-126 a -275</b>	Riesgo moderado
<b>&lt;-276</b>	Alta (<90% de probabilidad)
<b>&lt;-426</b>	Corrosión severa

### 3.5.3.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica se utilizó para obtener las propiedades dieléctricas del concreto, especialmente la resistividad eléctrica. Esta propiedad del concreto es un indicador de la protección física que

brindará contra el ingreso de agentes agresivos que influyen en el proceso de deterioro al acero.

Para esta prueba se utilizó un potenciostato-galvanostato marca VoltaLab modelo PGZ-301, conectado a un equipo de cómputo, con la configuración de tres electrodos: un electrodo de referencia (Electrodo de calomel saturado), un electrodo auxiliar (acero inoxidable) y un electrodo de trabajo (acero embebido en el concreto). Los intervalos de frecuencias utilizados van desde 0.1 mHz hasta 100 kHz, para esta investigación se aplicó una señal de frecuencia de 10 mHz a 100 kHz. Con los resultados obtenidos de esta frecuencia se graficaron de acuerdo en un diagrama de Nyquist, donde a altas frecuencias (100 kHz - 10 Hz) se encuentra la resistencia eléctrica aportada por el concreto, y esta resistencia se obtiene a partir del valor de  $X_{m\acute{a}x}$ , véase Figura 3.7.

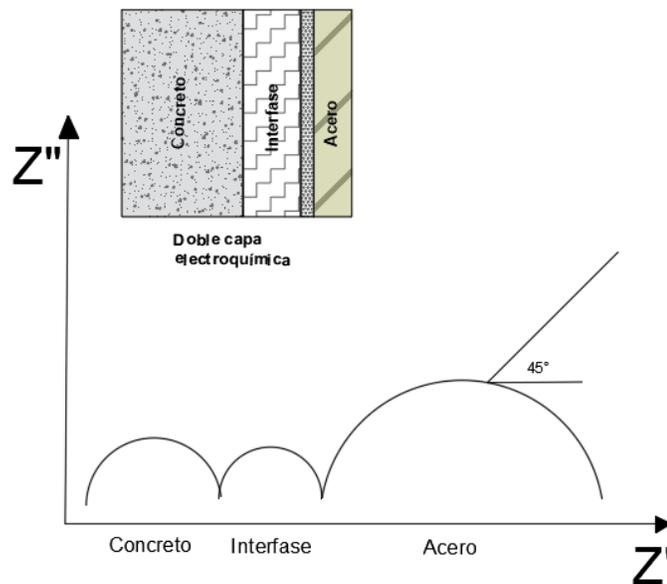


Figura 3.7 Curva representativa de impedancia para el acero embebido en concreto (Hachini et al., 1994)

### 3.5.3.3 Resistencia a la polarización lineal (RPL)

Para realizar esta técnica se utilizó el mismo potenciostato que se empleó para la técnica de EIS. La configuración que se manejó fue de tres electrodos (Rivera-corrall, 2017), en la cual las barras embebidas en el concreto funcionaron como el electrodo de trabajo, una placa de acero inoxidable como electrodo auxiliar y un electrodo de Calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia.

Los parámetros de aplicación de la prueba fueron una polarización al electrodo de trabajo de  $\pm 20$  mV y a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s. Obteniendo el valor de  $R_p$ , se puede determinar la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) usando la Ec. 2.

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde:

$i_{corr}$  = densidad de corriente de corrosión,  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

B = Constante de Stern and Geary (donde 26 mV será para el estado activo y 52 mV para el estado pasivo del acero).

$R_p$  = Resistencia a la polarización,  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ .

La Tabla 3.9 muestra los criterios aceptados para establecer la probabilidad y velocidad de corrosión del acero al carbono experimentalmente.

Tabla 3.9 Criterios sobre la velocidad de corrosión.

$i_{corr}$	Condición de corrosión
$<0.1 \mu A/cm^2$	Estado pasivo
$0.1 \mu A/cm^2$ a $0.5 \mu A/cm^2$	Baja corrosión
$0.5 \mu A/cm^2$ a $1.0 \mu A/cm^2$	Corrosión moderada
$>1.0 \mu A/cm^2$	Alta velocidad de corrosión

### 3.5.3.4 Perfiles de cloruros

Para poder evaluar la influencia de los diferentes tratamientos con NS y NF en el transporte de cloruros, se decidió realizar pruebas destructivas a diferentes edades de ensaye para determinar la cantidad de cloruros totales en el tiempo. Las edades de esta prueba serán antes y después de la aplicación de los tratamientos. Los especímenes antes del tratamiento fueron sometidos a un envejecimiento previo, hasta lograr despasivar al acero embebido, por lo cual es importante conocer la cantidad de cloruros totales presentes antes de la aplicación de cada tratamiento. Para la preparación de la muestra se realizó un corte paralelo al área de exposición de la varilla de acero (5 cm de longitud) y los dos centímetros de recubrimiento. El corte fue seccionado en cuatro zonas ( $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  y  $Z_4$ ) y cada una de 5 mm aproximadamente, como se muestra en la Figura 3.8. Cada una se pulverizó en un molino de anillos y mediante fluorescencia de rayos x (FRX) se determinó el contenido de cloruros por zona, expresados en porcentaje por peso del cemento.

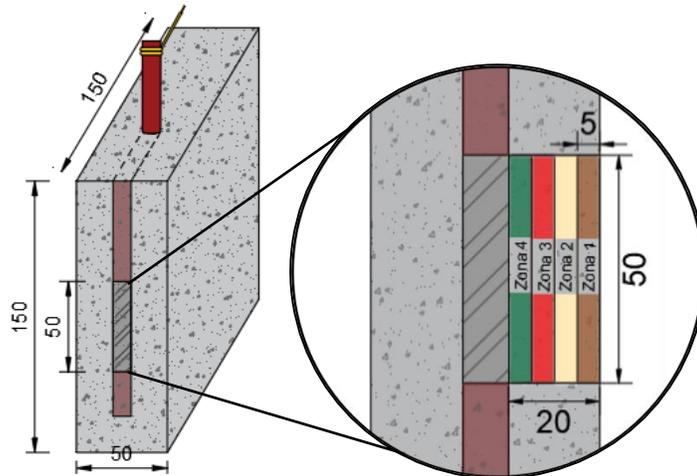


Figura 3.8 Obtención de muestras para los perfiles de cloruros, mm.

### 3.5.3.5 Métodos gravimétricos: Pérdidas de masa

La determinación de la pérdida de peso del acero por el método gravimétrico es utilizada, en primera instancia, para tener una evaluación cuantitativa del proceso de corrosión. Es utilizada también como complemento de las técnicas electroquímicas, para poder correlacionar los valores de velocidad de corrosión y la masa perdida de metales y aleaciones, en un período determinado de tiempo.

En esta investigación se utilizó el método gravimétrico para evaluar la pérdida de masa en el acero embebido en el concreto. El procedimiento se describe a continuación: Al final de la experimentación, se extrajo el acero de forma cuidadosa, retirando el exceso de concreto sobre el área de trabajo. Se realizó un corte de la sección de la varilla expuesta, y siguiendo la norma ASTM G-1 se removieron los productos de corrosión. Una vez terminado el decapado, se procedió a registrar su peso.

Se utilizó la ley de Faraday para calcular la pérdida de masa mediante la conversión de los parámetros electroquímicos a parámetros gravimétricos y poder comparar los diferentes métodos.

$$\Delta W_m = \frac{i_{corr} \cdot t \cdot W_m}{n \cdot F} \quad (4)$$

Dónde:

$\Delta W_m$  =pérdida de masa debido a la corrosión, g.

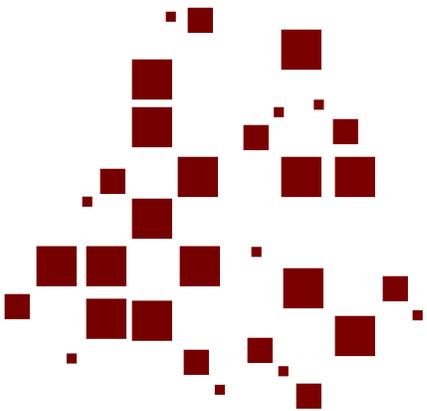
$i_{corr}$  =velocidad de corrosión, A/cm<sup>2</sup>.

t =tiempo, s.

$W_m$  =peso molecular del hierro, 55.8 g/mol.

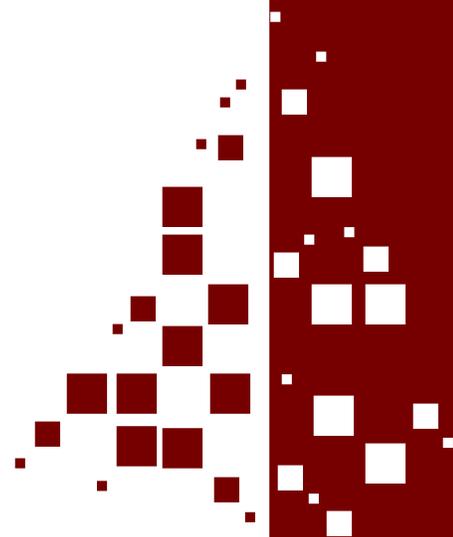
n =electrones transferidos, 2.

F =constante de Faraday, 96,500 Coulomb.



Capítulo 4

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN



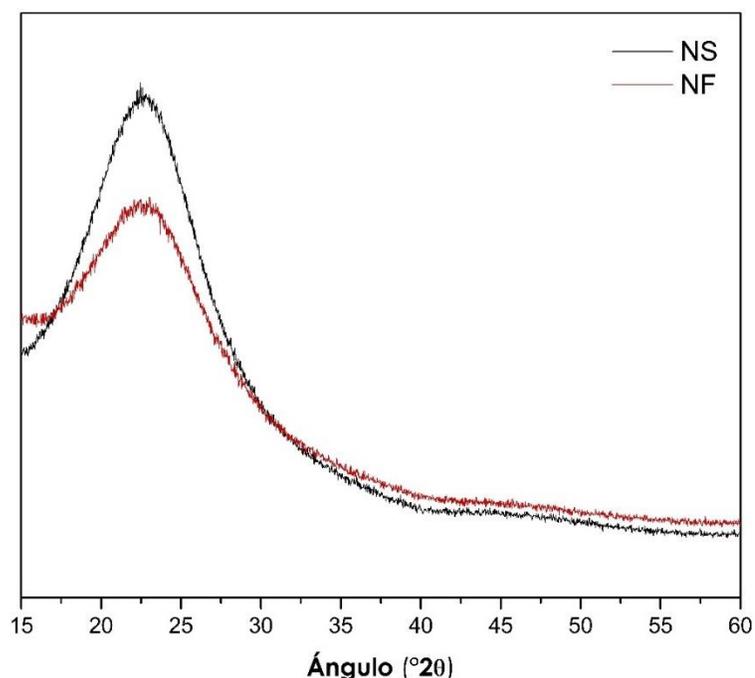
En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en las diferentes etapas de esta investigación. En la primera sección se presenta la caracterización físico-química de las NS y NF, donde se incluyen los análisis para determinar la morfología y los tamaños (MET), tipo de estructura del material (DRX) y la modificación/funcionalización de la NS a NF mediante la comprobación de la aparición de los grupos funcionales responsables de la hidrofobicidad (FTIR). En la sección 4.2, se encontrarán los resultados del seguimiento de profundidad de carbonatación, determinación de la hidrofobicidad por medio de la medición del ángulo de contacto, y de la degradación del tratamiento. En el apartado 4.3 se discuten los resultados del seguimiento electroquímico en los especímenes con los diferentes tratamientos. Así mismo, se discutirán los resultados de FRX, IR y ángulo de contacto de los especímenes expuestos a un ambiente rico en  $\text{Cl}^-$  a diferentes edades.

## **4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LAS NS Y NF**

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización físico-química de las NS y NF obtenidas por el método de síntesis conocido como sol-gel.

### **4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)**

En la Figura 4.1 se presenta el difractograma obtenido tanto de las NS como de las NF, analizadas en el intervalo de  $2\theta=10$  a  $60^\circ$ .



*Figura 4.1 Difractograma de rayos X de las nanopartículas NS y NF.*

De acuerdo con la Figura 4.1, se observa una reflexión ancha en ambas muestras de nanopartículas localizada en el ángulo de  $2\theta = 22.5^\circ$ , mostrando que el material presenta características de un material base silicio en estado amorfo. Este resultado coincide con espectros publicados por otros autores (Fajardo, 2015; Qing, 2007; Sobolev, 2008).

Es importante el mencionar que, no se aprecia una diferencia notable entre ambas nanopartículas. Esto se debe a que, el proceso de funcionalización no modifica la estructura interna (continúa siendo amorfa en su mayoría), solo sufre una alteración en la parte superficial de la NS, debido al cambio en su energía externa como parte del proceso de la sustitución de radicales  $\text{OH}^-$  por  $\text{O-CH}_3$ .

### 4.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

En la Figura 4.2, se muestran las imágenes obtenidas por MET, donde se observan las aglomeraciones que se crean en ambas nanopartículas.

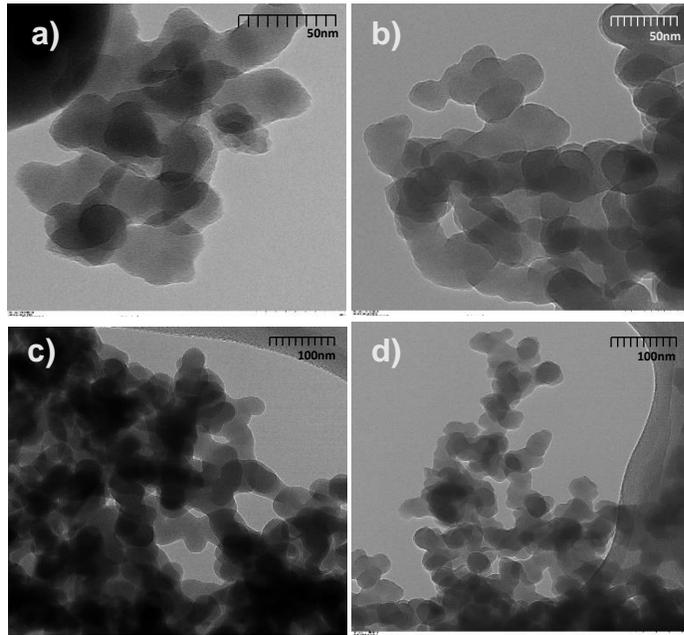
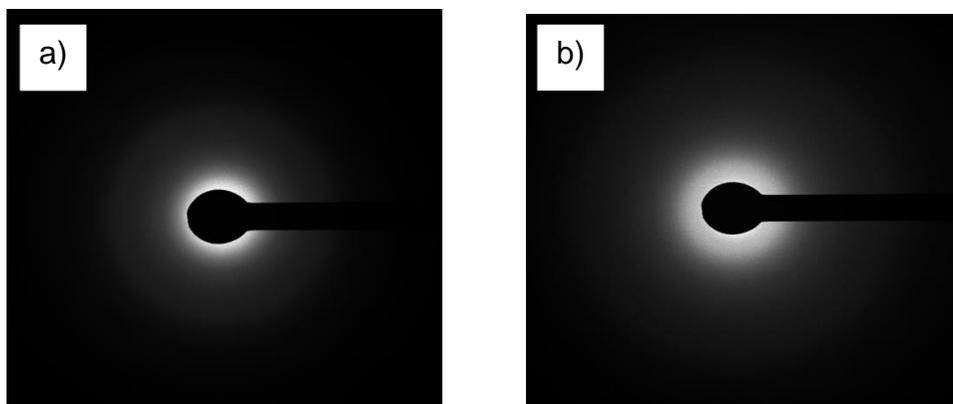


Figura 4.2 Micrografías de TEM de NS [a) 50 nm, c) 100 nm] y NF (b) 50 nm y d) 100 nm].

Por medio de las micrografías se observa la presencia de partículas con tamaños promedio que varían entre 20 a 30 nm (véase Figura 4.2), que confirma la obtención de un material a escala nanométrica, con una morfología irregular y que se trata de nanopartículas sólidas.

A continuación, en la Figura 4.3, se presentan los patrones de difracción obtenidos por medio del TEM.



*Figura 4.3 Patrones de difracción de electrones de la NS y NF en estado amorfo donde a) NS y b) NF.*

Los patrones de difracción obtenidos indican la naturaleza de este material, es decir, se presenta una intensidad del haz de electrones difusa, en comparación con la representativa de un material cristalino, por lo que se confirma que ambas nanopartículas se encuentran en estado amorfo.

### **4.1.3 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)**

En la Figura 4.4, se presentan los espectros de infrarrojo obtenidos de las muestras sintetizadas de NS y NF. Las NS fueron analizadas en polvo y en una dispersión de 0.1% en agua a 60°C preparadas por agitación magnética durante 1 hora. A diferencia de las muestras con NF en donde solo se aplicó agitación. En las gráficas es posible ubicar e identificar las bandas de absorción de los grupos funcionales correspondientes.

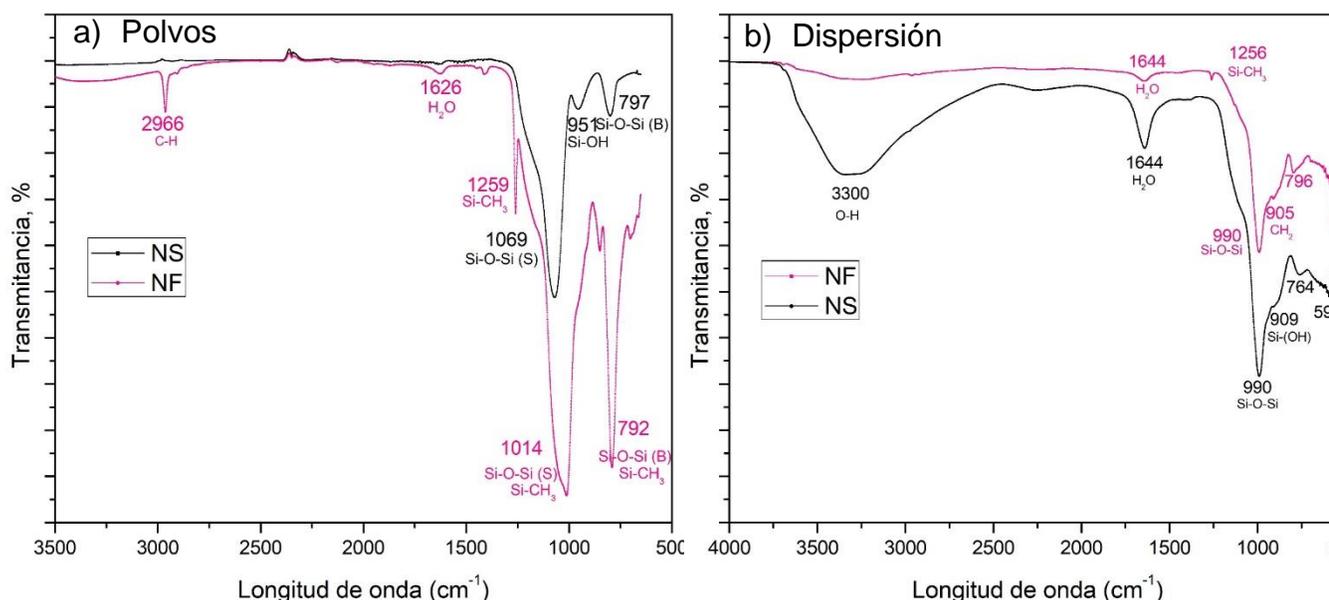


Figura 4.4 FTIR de NS y NF en a) en polvo y b) en dispersión en agua, identificando los grupos funcionales de las muestras.

De acuerdo con la Figura 4.4, se observan bandas de absorción entre los intervalos de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

Los picos localizados a longitudes de onda de 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$ , se atribuyen a los grupos funcionales C-H y O-H, pertenecientes a los solventes. También, se puede observar la aparición de los grupos funcionales principales característicos de materiales a base de silicio, a longitudes de onda de 1070, 1050, 1000, 800 y 780  $\text{cm}^{-1}$  para el enlace Si-O-Si; y a longitudes de onda de 950-900  $\text{cm}^{-1}$  para el Si(OH), similares a los encontrados en algunos trabajos (González-Hernández, 2000).

Como resultado de la funcionalización de las muestras NF, se constata la aparición de grupos funcionales metilos, con la interacción de Si-O-CH<sub>3</sub>, siendo representativos de los grupos pertenecientes a los siloxanos, localizados en las longitudes de onda 1250, 840, 750  $\text{cm}^{-1}$  (Izarra, 2019), los cuales son los

encargados de otorgar la hidrofobicidad en las superficies sobre las cuales se depositan.

Finalmente, además de la identificación de la presencia de los solventes que fueron utilizados durante el proceso de síntesis, y de la formación de los grupos característicos del silicio, resulta importante destacar la presencia de los grupos obtenidos provenientes del proceso de funcionalización de las nanopartículas, los cuales son esenciales para generar el efecto hidrofóbico una vez aplicadas en la superficie del sustrato.

#### **4.1.4 Evaluación del tiempo de estabilidad de la NF en un sustrato cementante**

Se realizó un seguimiento, mediante la medición del ángulo de contacto, para conocer el tiempo en que la NF se estabiliza en el sustrato. Las mediciones fueron tomadas en especímenes de concreto sin exposición a diferentes tiempos durante 1100 horas.

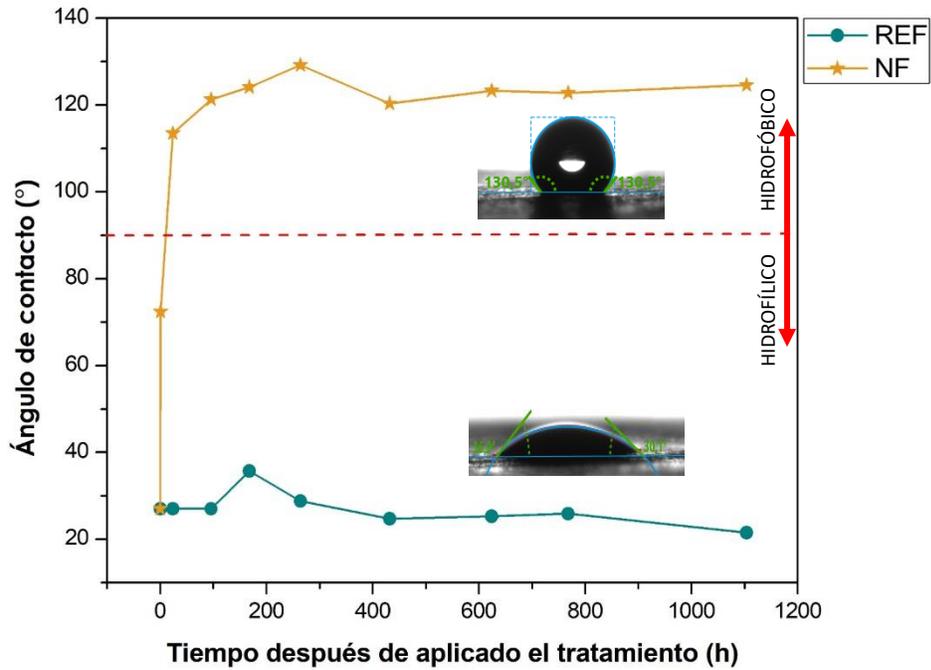


Figura 4.5 Seguimiento del ángulo de contacto hasta 1100 horas, en especímenes control (línea azul) y muestras con tratamiento con NF (línea amarilla)

De acuerdo con la Figura 4.5, se puede observar que a partir de las 24 horas la superficie del sustrato pasó de ser hidrofílica a hidrofóbica, manteniéndose desde las 96 horas con un comportamiento estable. Con la información obtenida se determinó el tiempo necesario de reposo o curado de los especímenes, después de la aplicación de los tratamientos, para obtener la máxima hidrofobicidad y, posteriormente sigan el proceso de reexposición en los diferentes ambientes acelerados.

## **4.2 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE DURABILIDAD A PARTIR DE LA EXPOSICIÓN A CO<sub>2</sub>**

En esta sección se muestran los resultados del avance de la carbonatación obtenidos durante 40 días de exposición a un 8% de CO<sub>2</sub> en una cámara ambiental. Estos especímenes fueron previamente tratados por medio de un aspersor y posteriormente sujetos a 15 días de reposo para promover la reacción entre la NS y el Ca(OH)<sub>2</sub>. Las mediciones se obtuvieron con ayuda de un indicador de pH (para este estudio se utilizó la fenolftaleína) y un software de análisis de imagen (ImageJ) para la determinación de la profundidad de carbonatación. También se realizaron mediciones del ángulo de contacto en la superficie de las mismas muestras carbonatadas.

### **4.2.1 Avance de la profundidad de carbonatación**

En la Figura 4.6, se presenta una comparación fotográfica de los avances de la carbonatación con el indicador de fenolftaleína en los concretos a 40 días de reexposición a 8% de CO<sub>2</sub>, después de la aplicación de los tratamientos.

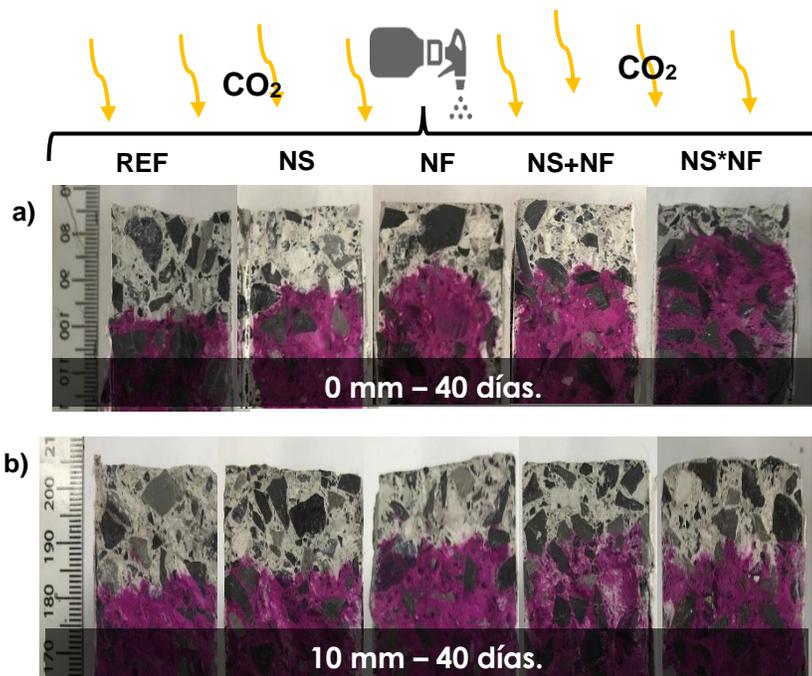


Figura 4.6 Avance de la carbonatación en los concretos con un envejecimiento inicial de 0 mm (a) y 10 mm (b) y reexposición de 40 días

Las condiciones iniciales de envejecimiento de los especímenes, representadas por tres diferentes profundidades de carbonatación (0, 5 y 10 mm) basados en el espesor de recubrimiento de una estructura, se llevaron a cabo, con el fin de evaluar el efecto de los tratamientos a diferentes grados de envejecimiento de una estructura expuesta a un ambiente industrial. En la Figura 4.6, se muestra la comparación del concreto con los diferentes tratamientos, así como entre dos grados de envejecimiento. En las muestras con 0 mm de envejecimiento (serie de imágenes en Fig. 4.6.a), se puede observar a simple vista la reducción del avance de carbonatación en los especímenes de concreto con tratamientos en comparación con la muestra REF; por su parte, en las muestras con 10 mm de envejecimiento (serie de imágenes en Fig. 4.6.b) se llega a percibir que los frentes de carbonatación son similares, por lo que la funcionalidad de los

tratamientos puede ser dependiente del grado de envejecimiento previo a su aplicación.

En la Figura 4.7, se muestran los resultados del avance de carbonatación en los especímenes con 0 mm de exposición inicial. Se puede observar que la profundidad de carbonatación de todos los especímenes con los diferentes tratamientos, tuvo un comportamiento ascendente conforme al incremento en el tiempo de reexposición.

El avance de la carbonatación fue más rápido en la mezcla de referencia, lo que era de esperarse dada la matriz cementante porosa y permeable para el CO<sub>2</sub>, correspondiente a su elevada relación a/c=0.65.

Tomando en cuenta la última edad de exposición, se observa que la aplicación de cualquiera de los tratamientos contribuyó a una disminución de la profundidad de carbonatación del concreto. Particularmente, en los especímenes con tratamiento NS\*NF, se registró una reducción de hasta un 52% en la profundidad de carbonatación con respecto a las muestras sin tratamiento REF. Por otra parte, se observa que los especímenes NS presentan una reducción de 36%.

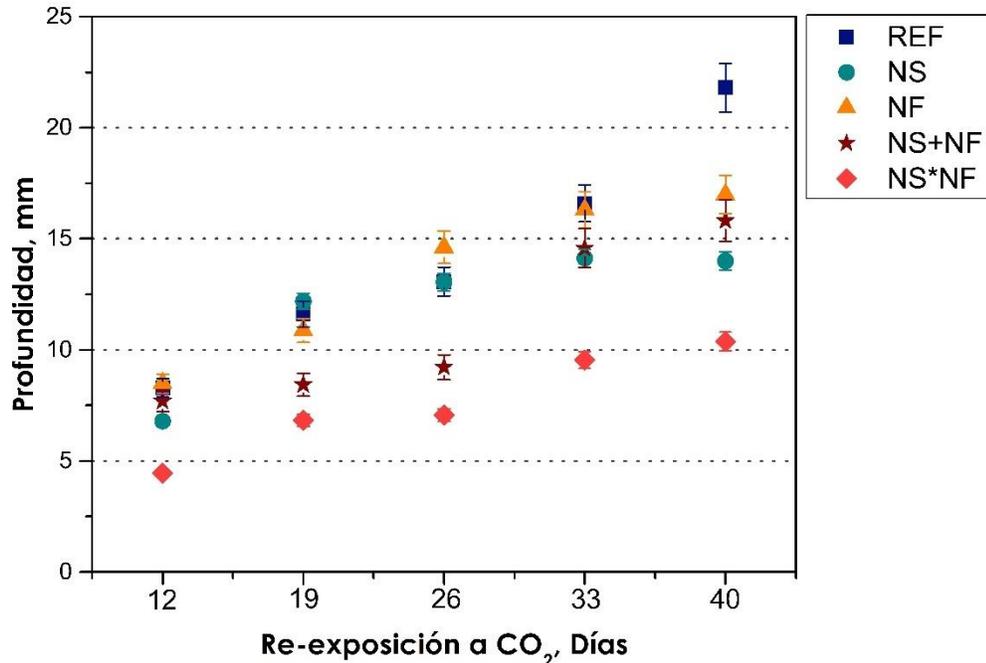


Figura 4.7 Avance de la profundidad de carbonatación en especímenes con 0 mm de carbonatación inicial en el tiempo.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el rendimiento que se generó por el tratamiento NS\*Nf, puede deberse a la unión de los efectos que otorgan ambas nanopartículas. Esto se atribuye, por un lado, a la formación de compuestos hidratados producto de la reacción de las nanopartículas NS con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , obteniendo una mayor cantidad de geles que conlleva a la reducción de permeabilidad. Estos resultados concuerdan con la literatura, en donde el uso de la NS generan un efecto barrera que mejora la resistencia del ingreso de agentes agresivos (Franzoni, 2013; M. K. . Ibrahim, 1999). Por su parte, las nanopartículas NF, producen un efecto hidrofóbico en la superficie del concreto, lo cual le otorga la capacidad de ceder el paso de gases como el  $\text{CO}_2$  a su interior, pero deteniendo el ingreso del agua mediante la repulsión de las moléculas de O-H, por ejemplo, las cuales son necesarias para generar las reacciones del proceso de carbonatación.

Para los resultados de las series de 5 mm y 10 mm (véase la Figura 4.8), el avance de la carbonatación se tomó en cuenta a partir del envejecimiento inicial. Es decir, a la lectura obtenida se le restaron los 5 o 10 mm que le correspondan a su serie. En la Figura 4.8, se puede observar que en ambos casos las referencias (REF) siempre tuvieron un avance de carbonatación mayor que los especímenes tratados.

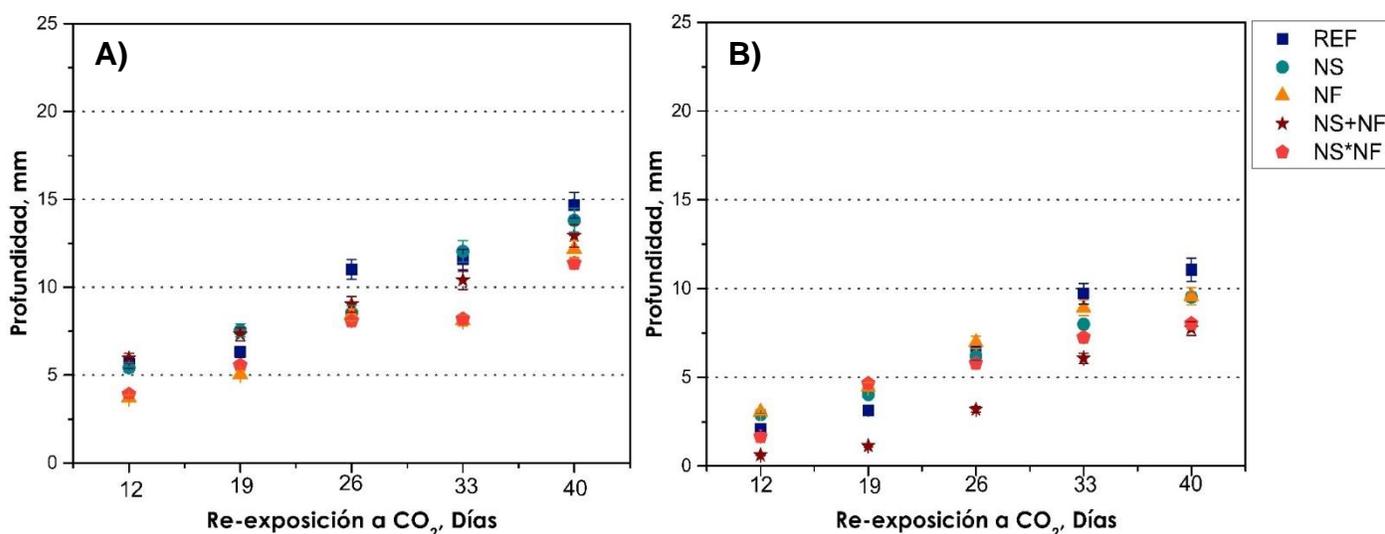


Figura 4.8 Avance de la profundidad de carbonatación en especímenes con A) 5 mm y B) 10 mm de carbonatación inicial en el tiempo.

Independientemente del envejecimiento inicial (5 o 10 mm), se constata que el tratamiento NS\*NF presentó una mayor resistencia al avance de la carbonatación, tal y como sucedió en las muestras con 0 mm.

De acuerdo a los resultados anteriores, se puede observar que existe una relación entre el envejecimiento inicial y el desempeño de las muestras con tratamientos a la reexposición de CO<sub>2</sub>, donde a mayor profundidad de carbonatación previo a la aplicación de los TS menor será el desempeño de los tratamientos. Los resultados de las muestras con TS a 0 mm disminuyeron la

profundidad de carbonatación en comparación con la REF y los demás grados de envejecimiento.

Lo cual es debido a las propias limitantes de los tratamientos, donde la NS interacciona con la superficie de la matriz, en este caso, el  $\text{Ca(OH)}_2$  el cual se reduce con el avance del envejecimiento. Mientras el tratamiento con NF admite el acceso a gases como el  $\text{CO}_2$ , pero reteniendo moléculas O-H, le permite que a edades iniciales retarde la carbonatación, pero una vez iniciado el proceso y una reexposición traerá en consecuencia un aumento en las profundidades de carbonatación.

En la Tabla 4.1, se presentan las reducciones del avance de carbonatación como una forma de medir el desempeño de los especímenes con los diferentes tratamientos con su respectiva REF, a su última edad de reexposición, de 40 días. Para realizar el cálculo expresado en porcentaje de reducción (% Red), se empleó la ecuación (Ec. 3) establecida por Fajardo et al. (Fajardo, 2015).

$$\%Red = (1 - (X_{TRAT}/X_{REF})) * 100 \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde:

%Red= la reducción de la profundidad de carbonatación (vs REF)

$X_{TRAT}$ = la profundidad de carbonatación de las muestras con tratamiento (mm)

$X_{REF}$ = la profundidad de carbonatación de las muestras sin tratamiento (mm)

Tabla 4.1 Porcentaje de reducción de la carbonatación vs REF de los especímenes tratados con NS y NF; expuestos a un ambiente agresivo con 8% CO<sub>2</sub> a 40 días.

Carbonatación inicial	%RED			
	NS	NF	NS+NF	NS*Nf
0 mm	36	22	27	52
5 mm	4	13	9	17
10 mm	7	7	16	14

De acuerdo a los resultados obtenidos en la Tabla 4.1, todos los tratamientos que fueron aplicados a los especímenes de concreto contribuyeron con la disminución en el avance de la carbonatación. Los concretos con un mayor porcentaje de reducción son la serie con 0 mm de envejecimiento en comparación con las series de 5 y 10 mm de envejecimiento. Asimismo, se puede observar que el grado de envejecimiento en el concreto previo a la aplicación de los diferentes tratamientos tiende a ejercer una disminución en cuanto a la reducción de la carbonatación, donde se aminoró %RED en comparación de la primera serie (0 mm). A 40 días de reexposición, el mejor rendimiento en las series de 5 y 10 mm fue de 17 y 16% de reducción respectivamente, bajo la combinación de NS\*Nf y NS+NF.

De acuerdo con la literatura relativa al uso de tratamientos superficiales en especímenes recién elaborados, podemos citar a Franzoni (Franzoni, 2013) quien descubrió que el uso de la nano sílice en un tratamiento superficial tiene un efecto de reducción en la penetración de la carbonatación alrededor de 14-47%. Por su parte, Ibrahim (M. K. . Ibrahim, 1999) encontró que los tratamientos

superficiales de base silanos/siloxanos presentaron una reducción de alrededor de 20% en la penetración de la carbonatación. En los tratamientos aquí utilizados, se obtuvo un porcentaje de reducción del 52% en especímenes sin envejecimiento (0 mm de carbonatación), y a pesar de la disminución que acarrea el envejecimiento del concreto, como fue el caso de 5 y 10 mm de carbonatación, los tratamientos aplicados logran entre 14-17% de disminución ante la reexposición al CO<sub>2</sub>, estando cerca de lo ya descrito en la literatura. La mezcla de ambas nanopartículas (NS\*NF) en un solo tratamiento incrementó el porcentaje de reducción. Por lo tanto, el efecto barrera en conjunto con el efecto hidrofóbico resultó en una mayor reducción del avance de la carbonatación.

#### **4.2.2 Evaluación de las propiedades hidrofóbicas de los especímenes expuestos a CO<sub>2</sub>**

A continuación, se presentan los resultados de la evaluación de las propiedades hidrofóbicas por medio de la medición del ángulo de contacto en la superficie de los especímenes con y sin tratamientos, y expuestos a un ambiente rico en CO<sub>2</sub>.

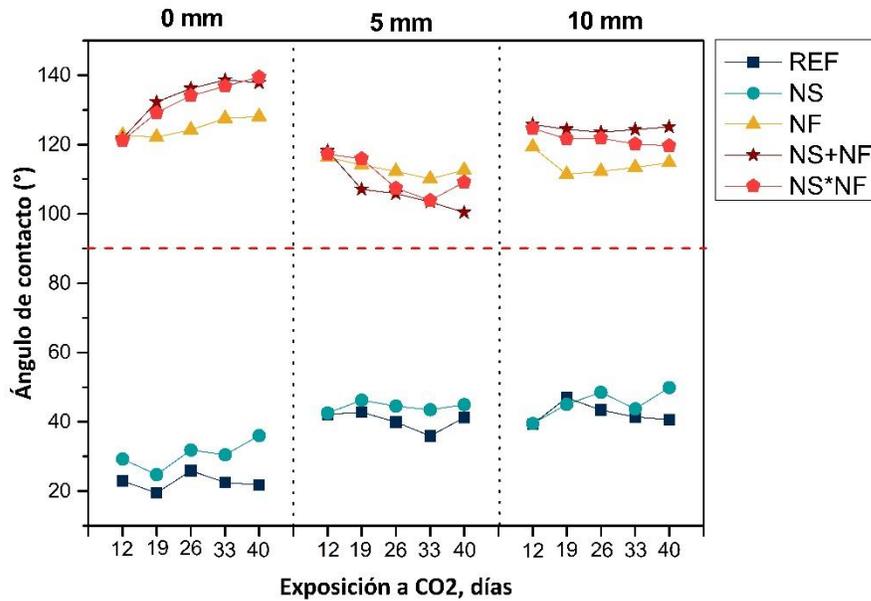


Figura 4.9 Determinación del ángulo de contacto en muestra con y sin tratamientos en exposición a 8% de CO<sub>2</sub>.

En la Figura 4.9, se muestran los resultados obtenidos del ángulo de contacto (AC) de las series de 0, 5 y 10 mm de envejecimiento inicial con los diferentes tratamientos, expuestos hasta 40 días a una concentración de 8% de CO<sub>2</sub>. En dicha figura se delimitó la zona entre una superficie hidrofílica (AC < 90°) e hidrofóbica (AC > 90°), de acuerdo con la literatura (Flores-Vivian, 2013).

Como era de esperarse, las muestras REF y NS se mantuvieron en ángulos menores a los 90°, por lo que se confirma que su superficie es hidrofílica, de acuerdo a fuentes consultadas (Franzoni, 2013) donde se realizó estudios de AC con nanosílice, obteniendo ángulos de contacto entre 20-60°. Sin embargo, el resto de los tratamientos mantienen su superficie hidrofóbica al conservar un ángulo de contacto mayor a 90°.

De acuerdo a la tendencia de las curvas de la Fig. 4.9, se puede concluir que el envejecimiento no afecta al ángulo de contacto, es decir, que no se perdió o fue mínima la pérdida del efecto hidrofóbico a pesar de la reexposición a CO<sub>2</sub>.

Aunque ninguno de los especímenes con tratamientos superficiales con NF perdió su ángulo para dejar de ser considerado hidrofóbico, en el caso que se presentará una reducción, esto se podría atribuir a la pérdida de pH que ocurre por el mismo proceso de carbonatación provocando una degradación de los tratamientos, o a una modificación en la interacción entre los radicales CH<sub>3</sub> y el proceso de carbonatación; en donde ambos casos, se va perdiendo la hidrofobicidad, lo cual podría ser verificado con pruebas de medición de pH en la superficie y análisis de FTIR. Poner las NF, en diferentes medios de pH

### **4.3 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE DURABILIDAD A PARTIR DE LA EXPOSICIÓN A CLORUROS**

En este apartado se evaluaron las propiedades de durabilidad a partir de la exposición a Cl<sup>-</sup> y mediante el seguimiento electroquímico del comportamiento del acero en la matriz cementante con los diferentes tratamientos, con el objetivo de determinar el estado del acero ante el mecanismo de deterioro provocado por los cloruros y el efecto de los tratamientos sobre la interacción con este ambiente agresivo.

Dentro de los especímenes expuestos a cloruros, se consideró el envejecimiento inicial hasta el punto donde el acero embebido en el concreto pasó de un estado pasivo a uno activo, monitoreado por las mediciones de potencial, velocidad de

corrosión y resistividad eléctrica. Una vez alcanzado este estado de activación se realizó la aplicación de los tratamientos en dos series de acuerdo al tiempo de curado después de la aplicación (3 y 15 días). Es decir, se realizó el tratamiento con ambas nanopartículas (NS y NF) y sus combinaciones (NS+NF, NS\*Nf) y dejando un tiempo de reposo o curado a ambiente laboratorio para dar un tiempo de reacción de las nanopartículas con el sustrato. El tiempo de reposo para la primera serie fue de 3 días, que corresponde a tiempo para que la NF desarrolle los efectos hidrofóbicos y estables. Mientras que, en la segunda serie, el curado después de la aplicación fue de 15 días, que es el tiempo de reacción de la NS con los compuestos del concreto (D. Cruz-Moreno, 2017).

#### **4.3.1 Seguimiento electroquímico del acero embebido**

Las técnicas electroquímicas que se realizaron fueron la medición del potencial de media celda (Ecorr), la resistencia a la polarización lineal (RPL) y la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). A continuación, se mencionan los resultados obtenidos para los diferentes especímenes de concreto reforzado, con tratamientos superficiales.

##### ***4.3.1.1 Medición de potenciales de corrosión***

En las Figuras 4.10 y 4.11, se presentan el seguimiento del potencial de media celda del acero embebido en el concreto bajo los diferentes tratamientos y tiempo de curado entre su aplicación. Las líneas horizontales indican las diferentes zonas de probabilidad de corrosión del acero de refuerzo (Andrade, 1996). Dentro de estas zonas de probabilidad, se encuentran dos zonas delimitadas por el potencial de -275 mV, valor que ha sido tomado como el divisor entre el estado

pasivo y activo del acero embebido. En la zona pasiva (valores menores a -275 mV), ocurre cuando la capa pasiva inhibe que se lleve a cabo el proceso de corrosión, por lo que reduce la probabilidad de corrosión en el acero. En su caso contrario, la zona activa (sobrepasando valores de -275), es una vez que ocurre la disolución parcial o total de la capa pasiva como consecuencia, las probabilidades de que el proceso de corrosión se esté generando son altas (Ahmad, 2003).

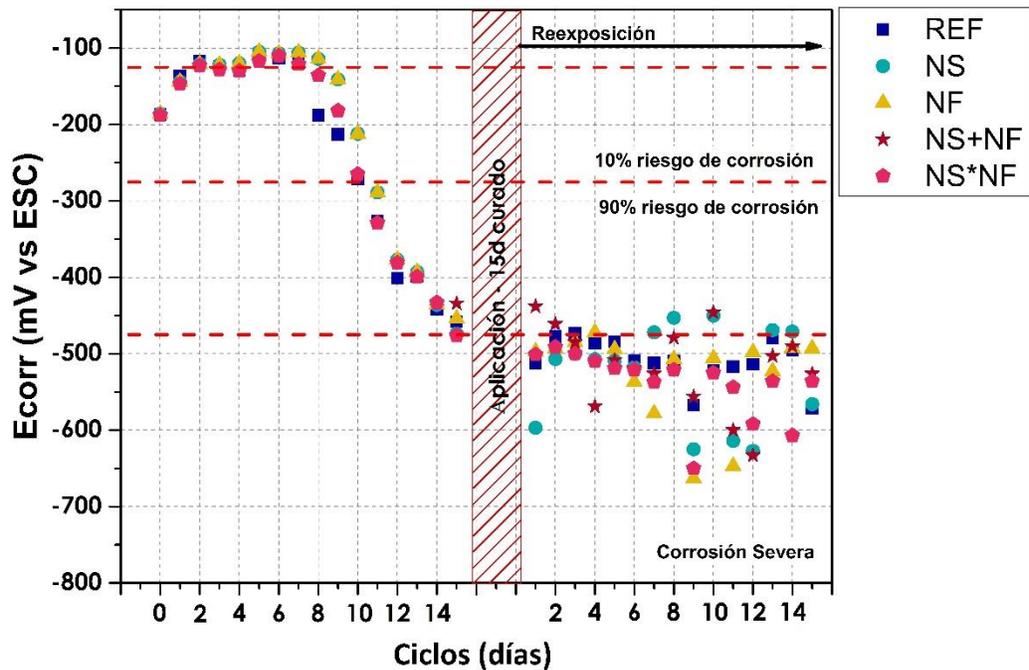


Figura 4.10 Evolución del potencial de media celda de los especímenes con 3 días de curado después de la aplicación de los tratamientos superficiales.

En la Figura 4.10, se puede observar que dentro de los primeros 10 ciclos de humedad-secado, el potencial de corrosión se encuentra en un estado pasivo, con valores que oscilan entre -100 y -200. Con incremento de los ciclos, el potencial de corrosión disminuye hacia valores más negativos, sobrepasando el

umbral de -275 mV vs ECS, indicando el cambio de estado del acero de pasivo a activo.

En la Figura 4.11, todos los especímenes tienen el mismo comportamiento que la Figura 4.10 antes de la aplicación de los tratamientos, esto es debido a la igualdad del tipo de matriz cementante y tiempos de ciclos. Posterior a la aplicación de los tratamientos, se puede observar que todos los especímenes están dentro de la zona de corrosión severa, al obtener valores  $< -476$  mV vs ESC, por lo que no se espera que la aplicación de los tratamientos cambie su probabilidad de riesgo, sino que los potenciales se mantengan en el rango de valores durante el mayor tiempo posible. Los especímenes tratados con NS y sin tratamiento (REF), se encuentran en valores de potenciales de corrosión mayores a -600 mV vs ESC, los cuales son los valores más altos alcanzados por las diferentes series. Mientras que los tratamientos con NF y sus combinaciones presentan valores de potencial entre los -500 y -550 mV vs ESC, los cuales son mantenidos durante los 15 ciclos. Este cambio de potenciales en las muestras con NF vs REF se puede deber principalmente a las diferentes interacciones que se generan, por ejemplo, la hidrofobicidad que se forma en la superficie, la cual modifica el contenido de humedad, de oxígeno y de concentraciones de cloruros afectado los valores de potencial.

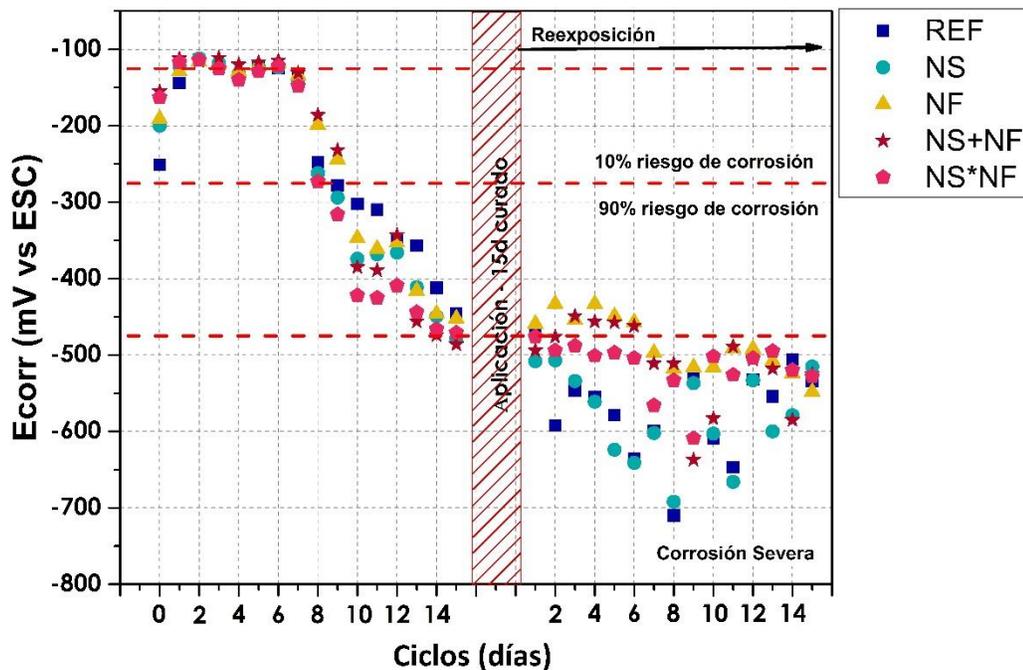


Figura 4.11 Evolución del potencial de media celda de los especímenes con 15 días de curados después de la aplicación de los tratamientos superficiales.

Por lo que el efecto hidrofóbico que se genera al usar la NF en la superficie se limita la entrada de las moléculas de O-H hacia el interior de la matriz. Es decir, los iones de cloruros se transportan al interior de la matriz mediante la disolución en agua, pero con ayuda del grupo alquilo-orgánico (metilo - CH<sub>3</sub>) presente en las NF, el cual modifica la energía superficial del área externa como interna del poro ejerciendo un efecto de repulsión debido a su carga estable, por lo que este efecto retarda el ingreso de cloruros hacia el acero de refuerzo. Pero se debe tomar en cuenta la afinidad del siloxano a los iones Cl<sup>-</sup>, el cual al estar en contacto con los iones se altera su cadena formando enlaces pertenecientes a los grupos Si-O-Cl (Pan, 2017; Zhang, 2011).

#### **4.3.1.2 Velocidad de corrosión**

En las Figuras 4.12 y 4.13, se presentan el comportamiento de la velocidad de corrosión,  $i_{corr}$ . En las figuras se muestran líneas punteadas que delimitan los criterios de interpretación en que se pueden diferenciar una velocidad de corrosión baja, moderada y alta.

Es posible distinguir tres etapas en el comportamiento de la velocidad de corrosión en el tiempo. En la primera, el acero se encuentra en estado pasivo, donde se registran valores por debajo de  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . En la segunda etapa se observa un incremento súbito del  $i_{corr}$  pasando de un estado pasivo a una zona de velocidad de corrosión baja a moderada. Esta etapa coincide con la caída de los valores de  $E_{corr}$ , a valores más negativos, confirmando la activación del acero embebido. La tercera etapa da inicio después de la aplicación de los tratamientos, donde se registraron valores de  $i_{corr}$  mayores a  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , indicando velocidades de corrosión altas.

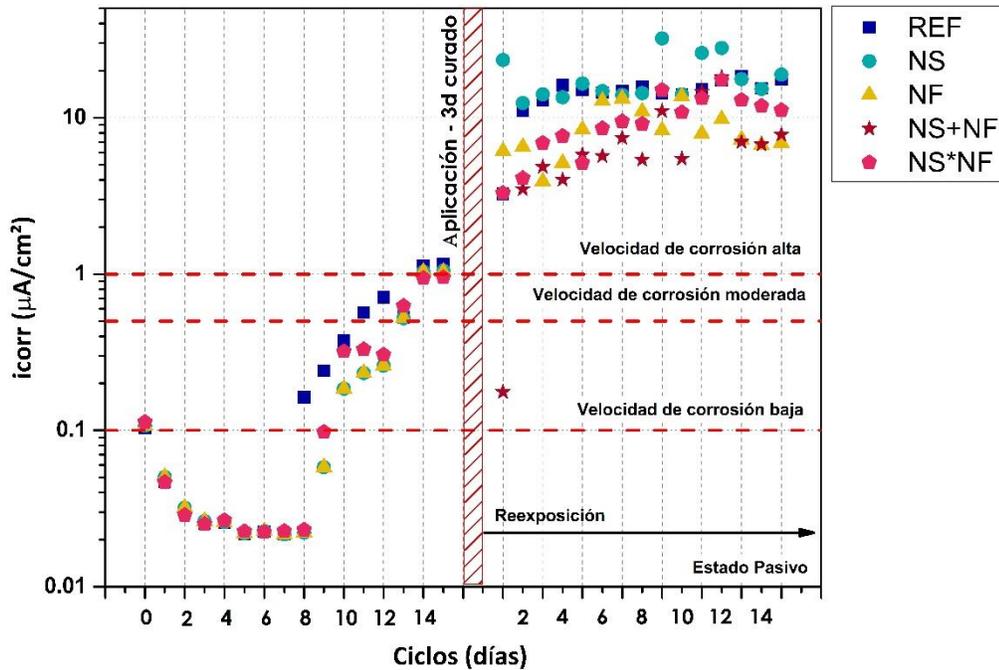


Figura 4.12 Comportamiento de la velocidad de corrosión para los especímenes con 3 días de curado postratamiento.

Se puede observar cómo los especímenes con NS y sin tratamiento (REF) se encuentran en velocidades entre 10-20  $\mu A/cm^2$ , estando por arriba del resto de los tratamientos. Mientras que la velocidad de corrosión más baja se registró en los especímenes con el tratamiento de NF, logrando mantenerse en un valor promedio entre 8-9  $\mu A/cm^2$ , obteniendo una disminución del 60% de velocidad de corrosión vs REF de acuerdo con la medición del último ciclo después de la aplicación.

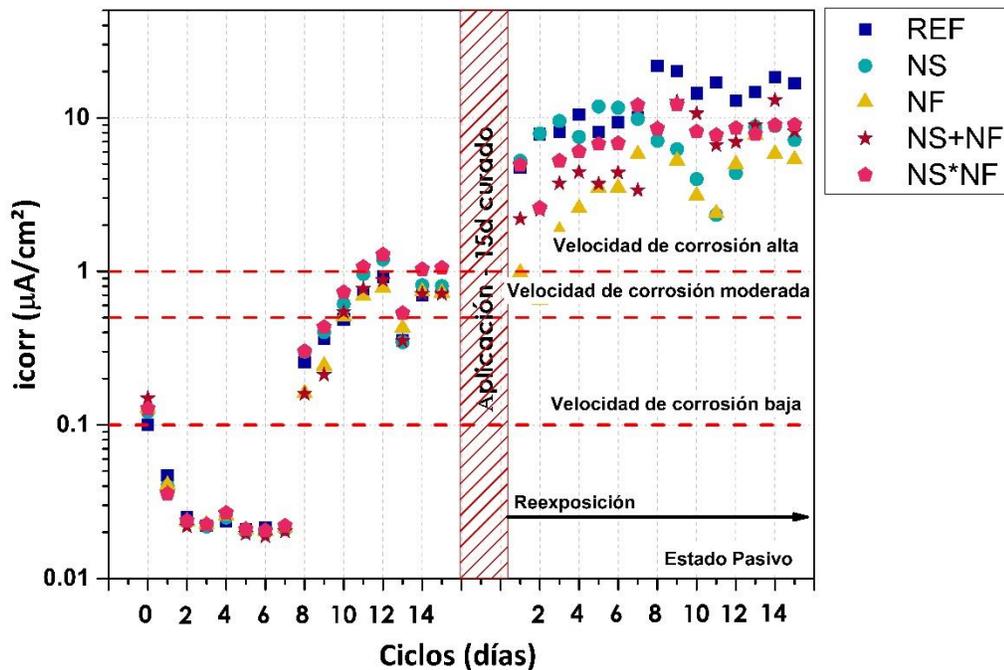


Figura 4.13 Comportamiento de la velocidad de corrosión para los especímenes con 15 días de curado postratamiento.

En la Figura 4.13, se observa un comportamiento similar en donde se distinguen de nuevo las tres etapas ya comentadas. Las primeras dos etapas se presentan de manera similar a las pruebas de 3 días, al compartir la misma matriz cementante y condiciones de envejecimiento acelerado. En la tercera etapa, podemos remarcar que las muestras sin tratamiento son las que obtuvieron velocidades más altas en comparación con las muestras tratadas, al encontrarse en valores cercanos a los  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Los especímenes de la serie de 15 días, con el tratamiento de NS mostraron un mejor comportamiento, al reducir sus valores de  $i_{\text{corr}}$ . Disminuyendo hasta un 57% la velocidad de corrosión respecto a la referencia y un 62% con respecto a las muestras con NS de la serie a 3 días de tiempo de reacción después de la aplicación del tratamiento. Este cambio de velocidades entre los dos tiempos se atribuye a que la NS obtuvo un mayor

tiempo para generar la reacción entre la matriz y la NS. Nuevamente el tratamiento con NF logró tener una mayor disminución de la velocidad de corrosión al decrecer un 68% con respecto a las muestras sin tratamiento.

#### ***4.3.1.3 Resistividad eléctrica del concreto***

En las Figuras 4.14 y 4.15 se presentan los resultados de la resistividad eléctrica realizada en los especímenes expuestos a un ambiente rico en cloruros bajo los diferentes tiempos de espera de reacción de 3 y 15 días respectivamente.

La resistividad eléctrica es una propiedad del concreto que ha sido utilizada para medir la capacidad del mismo a resistir el ingreso de agentes como los cloruros. La NMX C514 propone intervalos de resistividad y velocidad de ingreso de agentes de deterioro, que se traducen en umbrales entre diferentes calidades de concreto. En las gráficas siguientes se indican por una línea horizontal punteada. Por ejemplo, cuando la resistividad es menor a  $10 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ , este indica que el concreto muestra una porosidad interconectada excesiva, lo cual permitirá que el transporte de agentes agresivos hacia el acero de refuerzo sea extremadamente rápido. La resistividad mide la contribución de los iones y su movilidad dentro del concreto dependiendo en gran medida de la condición de humedad y la naturaleza iónica de la solución de poros. La resistividad eléctrica aumenta con el tiempo debido a la hidratación del cemento, y también disminuirá con la entrada de iones de cloruros. La presencia de cloruros en la solución del concreto, representará mayor conductividad iónica, disminuyendo de esta manera la resistencia eléctrica.

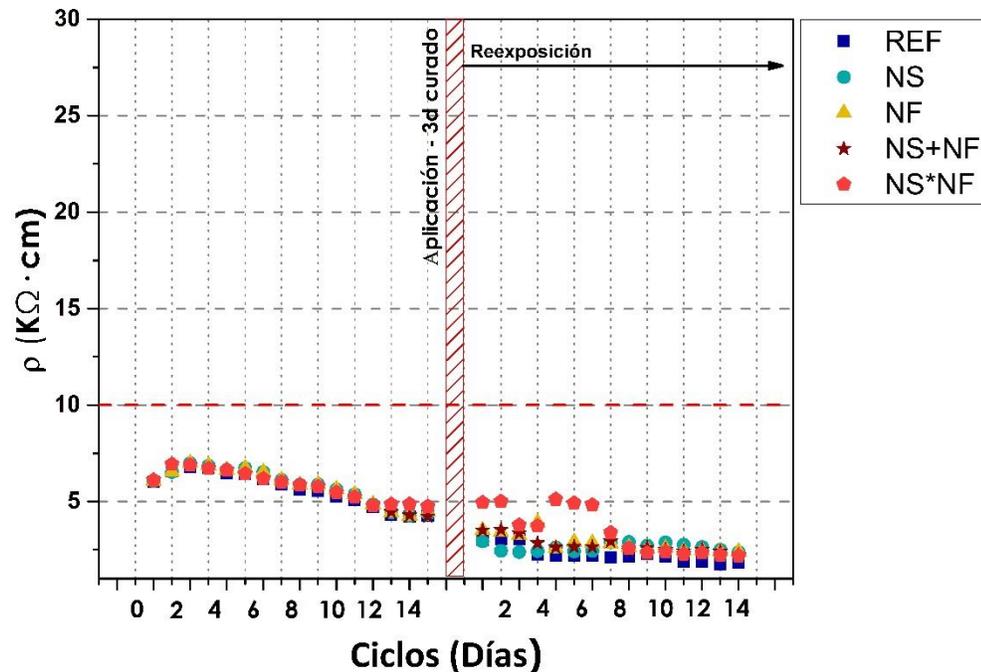


Figura 4.14 Seguimiento de la resistividad eléctrica de los especímenes con 3 días de tiempo de reacción.

En la Figura 4.14, se puede observar que, al inicio de los ciclos, los especímenes alcanzaron un máximo de aproximadamente de 7 kΩ·cm, menores a los 10 kΩ·cm que indica la NMX C514, indica que el concreto le permitirá que el transporte de agentes agresivos hacia el acero de refuerzo sea extremadamente rápido. Lo cual corresponde a un concreto con rel. a/c altas como lo es 0.65, que fue elegida para simular las escasas propiedades y un rendimiento de un concreto deteriorado y de baja calidad.

Ante el ingreso de los cloruros por medio de los ciclos de inmersión-secado, la resistividad eléctrica tiende a descender a través del tiempo. Se puede observar que la resistividad de los especímenes tratados con la mezcla de nanopartículas (NS\*NF) mostró un aumento de, al menos el doble de resistividad en los primeros 6 ciclos, atribuyendo este cambio al tiempo de reacción, a partir del cual se

generó la hidrofobicidad en la superficie de los especímenes, la cual modifica en primera, el contenido de humedad lo cual podría ser la razón del aumento de la resistividad y en segundo, desarrollando una menor estabilidad de la hidrofobicidad en comparación con la serie de 15 días, como puede observarse en los resultados del seguimiento del ángulo de contacto en la sección 4.3.5.

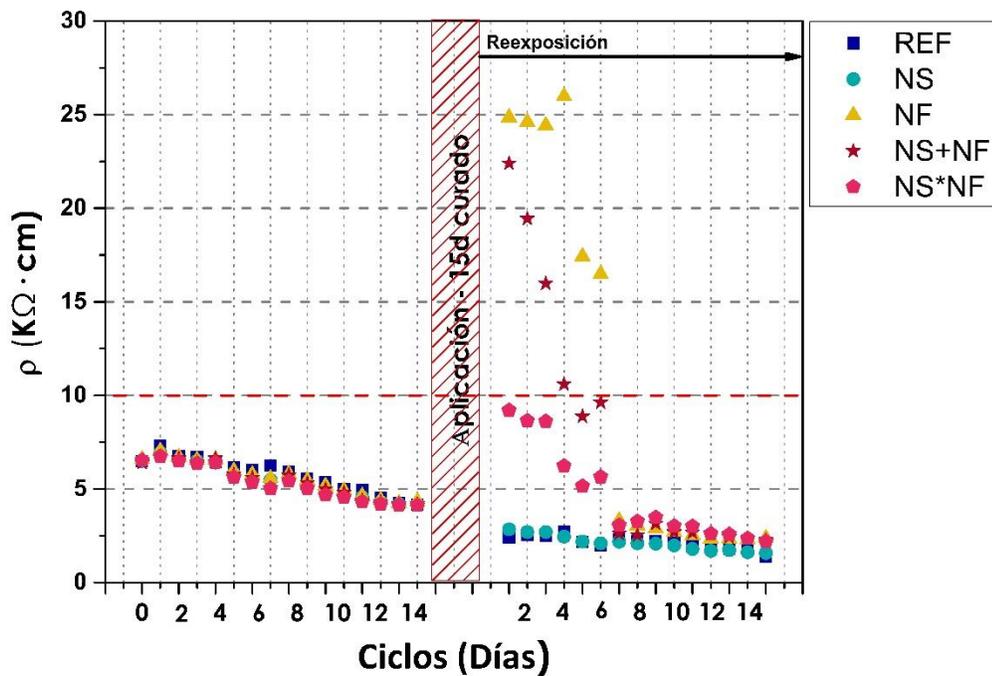


Figura 4.15 Seguimiento de la resistividad eléctrica de los especímenes con 15 días de tiempo de reacción.

En la Figura 4.15, se pueden observar los resultados de la resistividad de los especímenes con 15 días de tiempo de reacción después de la aplicación de los tratamientos con nanopartículas. En la literatura, los tratamientos con involucran NS muestran un aumento en la resistividad a edades tempranas vs especímenes no tratados (Fajardo, 2015), en comparación con los resultados en las Figuras 4.14 y 4.15, los especímenes tratados con NS, independientemente del tiempo de reacción (3 o 15 días) no demostraron el mismo efecto. Este comportamiento se podría deber a diferentes razones, como: a un insuficiente tiempo de reacción,

a la modificación de la solución del poro al contener nuevos iones interfiriendo con la interacción con la NS con la matriz, o al mismo grado de envejecimiento de los especímenes.

Los resultados obtenidos permiten evidenciar que las resistividades iniciales de los tratamientos NF, NS+NF y NS\*NF fueron mayores debido a que el contenido de humedad en la zona superficial fue menor, siendo un factor principal que afecta a la resistividad, dado a que el efecto hidrofóbico modificó la superficie de los especímenes. Los especímenes con el tratamiento NF fueron los que mayor incremento de resistividad presentaron, obteniendo un aumento de cerca de 6 veces entre el ciclo previo al tratamiento y el primer ciclo de reexposición. Mientras que el tratamiento con la aplicación por separado (NS+NF) fue el segundo en incremento logrando un aumento de 5.3 veces. Así mismo, la disminución de la resistividad fue más perceptible con el avance de los ciclos y en comparación con los otros tratamientos con NF. Por último, el tratamiento con combinación de nanopartículas (NS\*NF) solo obtuvo un aumento del 2.2, siendo el más bajo de los tres.

Es conocido que existe una relación entre la resistividad del concreto y el porcentaje de saturación del mismo en el momento de la medición (Balabanić, 1996; Koleva, 2008; López, 1993) por lo que el aumento en la resistividad se puede deber a la falta de humedad dentro de la matriz, debido a la aplicación de los tratamientos hidrofóbicos que obstruyen el paso de las moléculas O-H lo cual genera diferentes niveles de saturación. Esto último podría indicar dos cosas: el

incremento de resistividad debido a la falta de saturación de los especímenes y al efecto hidrofóbico en la superficie.

### 4.3.2 Perfiles de concentración de cloruros

En la Figura 4.16 y 4.17 se muestran los resultados de los perfiles de cloruros obtenidos por medio de FRX, y determinados a 10 ciclos después de la aplicación de los tratamientos con 3 y 15 días de tiempo de reacción respectivamente.

De acuerdo a la Figura 4.16, las muestras tienen una tendencia descendente, donde la zona que tiene mayor concentración de cloruros, es la expuesta a la superficie (Z1), y así disminuyendo gradualmente hasta la zona más cercana a la varilla embebida (Z4).

El resultado mostrado con la nomenclatura CCC (Concentración crítica de cloruros), fue tomado a los 15 ciclos después de su curado inicial, la

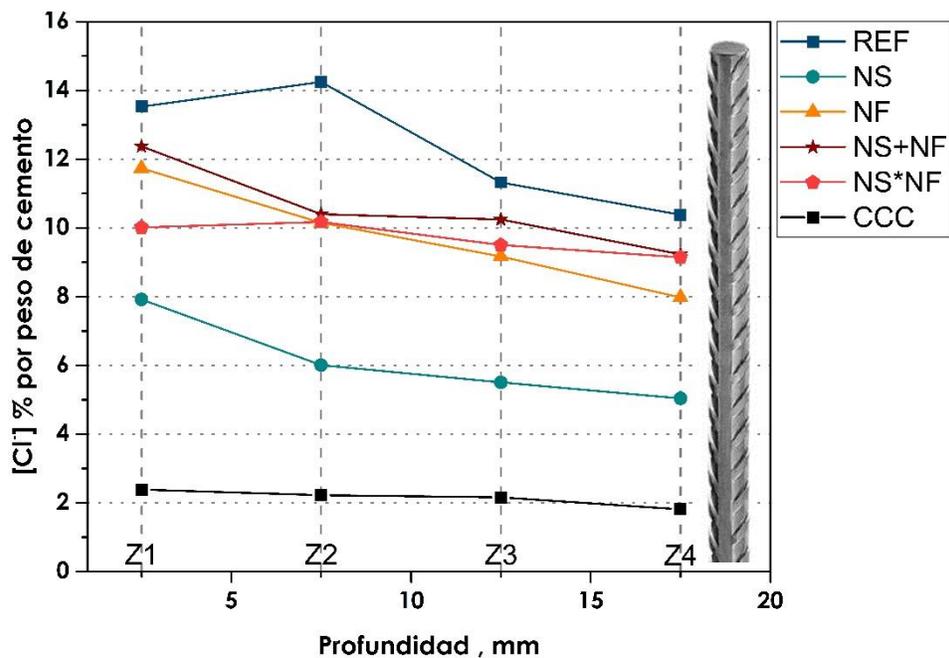


Figura 4.16 Contenido de cloruros de los especímenes con 3 días de tiempo de reacción a 10 ciclos después de la aplicación de los tratamientos. Z1=0-5mm, Z2=5-10mm, Z3=10-15mm y Z4=15-20mm de profundidad.

concentración que alcanzó en la Z4, es de 1.8% por peso de cemento, aunque no está establecido un valor predeterminado de una concentración crítica de cloruros en ECR en exposición, ya que esto depende del tipo de exposición, rel. a/c, tipo de cementantes, entre otros.

A pesar de eso, el rango del contenido de cloruros crítico más reportado en la literatura (Ann, 2007) varía desde el 1 – 2.5%. De acuerdo a las condiciones de exposición y tipo de matriz cementante de los especímenes en estudio, hasta los 15 ciclos de envejecimiento a través de ciclos de inmersión-secado se logró obtener el porcentaje de CCC necesario para asegurar la despasivación del acero y con esto el inicio del fenómeno de corrosión.

En la Figura 4.16, se puede observar que los valores de todas las muestras se encuentran por debajo de los especímenes sin tratamientos, lo cual indica una disminución en cuanto al ingreso de los cloruros. De acuerdo a la Tabla 4.2, el tratamiento que ofrece mayor resistencia ante el ingreso de cloruros es el NS, el cual tiene un porcentaje de reducción del 51% vs REF en la zona más cercana al acero (Z4), seguido de NF con un 23% vs REF. Los resultados en la Tabla 4.3, muestran que la muestras sin tratamiento aumentaron 6 veces el porcentaje de cloruros en la Z4, y la NS tuvo un aumento de 3 veces vs CCC.

*Tabla 4.2 Porcentaje de reducción del contenido de cloruros vs REF*  
**% Reducción VS REF**

	<b>3 días</b>	<b>15 días</b>
<b>NS</b>	51.5	26.3
<b>NF</b>	23.1	37.6
<b>NS+NF</b>	11.1	14.5
<b>NS*NF</b>	11.9	37.9

En la Figura 4.17, se puede observar que los tratamientos NS\*NF y NF tuvieron una mayor reducción vs REF, a pesar de que en las demás zonas se encuentra por arriba de este. Observando los resultados de la zona cercana a la varilla (véase Tabla 4.2 y 4.3), tenemos que el tratamiento con NF obtuvo una reducción del 37.6% vs la REF, mientras que el tratamiento NS\*NF obtuvo una disminución del 37.9% vs REF. Por lo que ambos tienen un aumento en el contenido de cloruros de 4 veces mayor al contenido inicial (CCC), mientras que los especímenes sin tratamiento aumentaron hasta 6 veces más que CCC

*Tabla 4.3 Incremento que existe de los tratamientos VS CCC.*

<b>Veces que aumenta vs CCC</b>		
	<b>3 días</b>	<b>15 días</b>
<b>REF</b>	<b>5.7</b>	<b>6.4</b>
<b>NS</b>	<b>2.8</b>	<b>4.7</b>
<b>NF</b>	<b>4.4</b>	<b>4.0</b>
<b>NS+NF</b>	<b>5.1</b>	<b>5.4</b>
<b>NS*NF</b>	<b>5.1</b>	<b>4.0</b>

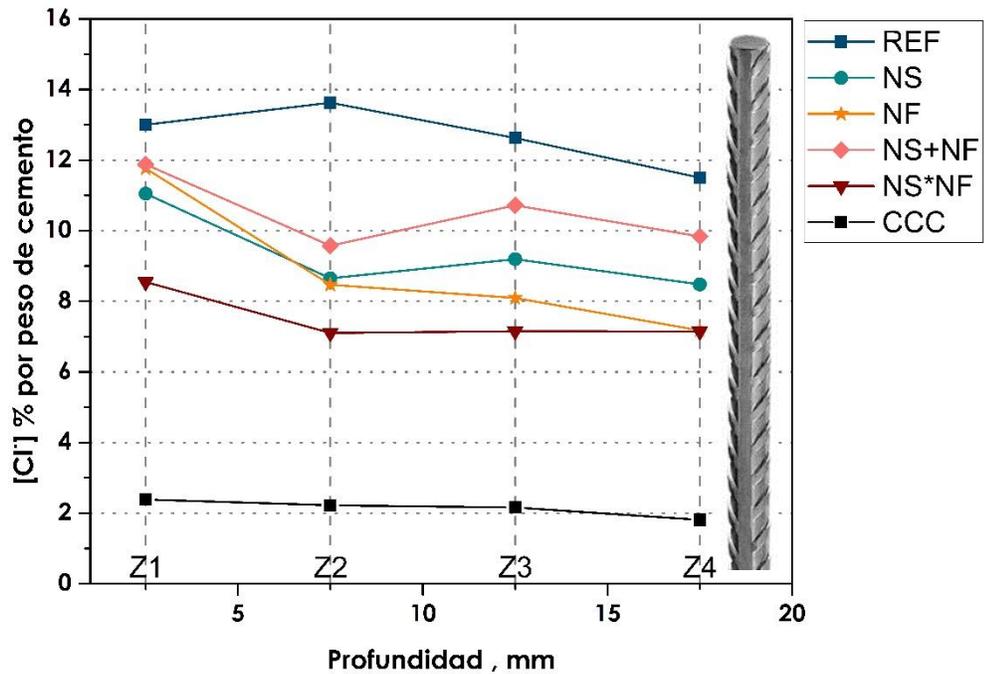


Figura 4.17 Contenido de cloruros de los especímenes con 15 días de tiempo de reacción a 10 ciclos después de la aplicación de los tratamientos. Z1=0-5mm, Z2=5-10mm, Z3=10-15mm y Z4=15-20mm de profundidad.

El tratamiento con NS fue el que presentó mejores resultados y esto se puede deber al uso de tratamientos con silano, como la NS, aplicados en superficies secas del concreto. Los grupos alcoxi que están unidos con átomos de silicio en el silano reaccionarán con el silicato, que ya existe en el concreto, y se adhieren fuertemente en los poros (Bertolini, 2013). Pero hay que tener en cuenta que con el incremento de contenido de humedad y los cloruros presentes en la zona superficial antes de la aplicación del tratamiento, la eficiencia de la protección que puede brindar la NS o NF decrece en comparación de especímenes sin envejecimiento inicial. Además, el impacto continuo de los iones cloruros durante un largo período que ayude a romper los enlaces Si-O-Si del silano aplicado y reduciendo su eficiencia (Costa, 1999; Khanzadeh Moradillo, 2016).

Estudios reportan el uso del silano (TEOS) en tratamientos superficiales aplicados en concreto sin envejecimiento previo y sujeto a exposición en ambiente marino, de hasta por un año, con un tiempo de reposo de 72h (S. Li, 2019), encontraron un % de reducción del ingreso de cloruros de aproximadamente un 40%. También se ha estudiado el uso de los silanos en un ambiente marino de acuerdo al contenido de humedad antes de la aplicación del tratamiento, donde en un estado completamente seco el % de reducción aumenta hasta un 70% aproximadamente (Al-Kheetan, 2019). Igualmente, existen estudios de tratamientos con productos comerciales base silanos con propiedades hidrofóbicas que han obtenido hasta un 50% de reducción del ingreso de cloruros en concreto sin un envejecimiento previo (Sohawon, 2018).

### **4.3.3 Inspección visual**

En la Tabla 4.4, se puede observar el estado del acero de refuerzo recuperado de las probetas a 10 ciclos de reexposición por cada tiempo de espera de reacción para los tratamientos que sobresalieron en los resultados de concentración de cloruros.

Antes de realizar las pruebas destructivas, se realizó una inspección visual de los especímenes para evaluar la condición del concreto. No se encontró evidencia de manchas ocasionadas por productos de corrosión o agrietamientos del concreto en dirección paralela al acero de refuerzo. Al no presentar suficiente evidencia superficial para ratificar el estado del acero, se procedió a realizar cortes para exponer al acero y sus pérdidas de masa (véase el apartado 3.5.3.5).

Basado en los resultados de  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$  y a la concentración de cloruros a 10 ciclos de reexposición, permiten deducir que el proceso de corrosión se encuentra activo en todas las barras de acero. Donde el área expuesta de las barras REF a 3 y 15 días se observa una mayor cantidad de óxidos visible a la vista; estas observaciones corresponden directamente a los resultados del seguimiento electroquímico, donde estas las muestras REF obtuvieron valores más altos en comparación con aquellos especímenes tratados.

En las muestras sin tratamientos (REF) con 3 días de tiempo de exposición, se observó la presencia de productos de corrosión en la superficie del acero. Mientras que, en las NS, los productos de corrosión fueron relativamente presentes en menor cantidad.

Tabla 4.4 Acero expuesto y recuperado, con 10 ciclos de exposición de los tratamientos con menor concentración de cloruros, en los perfiles de cloruros.

TIEMPO DE REACCIÓN		
3 días	REF	NS
15 días		
		
	NF	NS*NF

Por su parte, en los especímenes con 15 días de tiempo de reacción, se puede apreciar que todas las muestras con y sin tratamiento presentaron manchas de óxido por corrosión, destacando la varilla REF, al poder observar una relativa mayor cantidad en comparación con los aceros que tuvieron un tratamiento en el concreto. Cabe mencionar que en la varilla NS\*NF se presentó que los productos de corrosión fueron más concentrados en la zona derecha mancha de forma localizada a la orilla derecha, con la posibilidad que se pueda generar pequeñas picaduras en el acero.

### 4.3.4 Pérdida de masa del acero

#### 4.3.4.1 Relación entre $i_{corr}$ medida por $R_p$ y medida por pérdida de masa

En la Tabla 4.5 se muestran los valores de pérdida de masa del acero, determinada gravimétricamente en los especímenes de concreto con acero embebido con una relación a/c de 0.65. Los cuales estuvieron sujetos a un proceso de corrosión acelerada antes y después de la aplicación de tratamientos, de 15 y 10 ciclos de inmersión-secado respectivamente en una solución de cloruros de sodio. La determinación de la pérdida de masa de forma electroquímica ( $\Delta W_{I_{corr}}$ ) y gravimétrica ( $\Delta W_{Grav}$ ) se determinaron de acuerdo a lo descrito en la sección 3.5.3.5

Tabla 4.5 Pérdida de masa del acero, determinado por dos métodos. 175 días de exposición.

	<b>REF</b>	<b>NS</b>	<b>NF</b>	<b>NS+NF</b>	<b>NS*NF</b>
	<b>3 días de tiempo de reacción</b>				
<b><math>\Delta W_{I_{corr}}</math> (g)</b>	1.3401	0.8168	0.8816	0.3577	0.5472
<b><math>\Delta W_{Grav}</math> (g)</b>	1.9173	0.7866	0.7438	0.2708	0.4691
	<b>15 días de tiempo de reacción</b>				
<b><math>\Delta W_{I_{corr}}</math> (g)</b>	2.1125	0.2608	0.5055	0.6969	0.5319
<b><math>\Delta W_{Grav}</math> (g)</b>	2.0588	0.2771	0.6540	0.6042	0.5005

De los resultados mostrados en la Tabla 4.5, se observó de forma general que las muestras que presentaron una mayor pérdida de masa son aquellas que no tuvieron un tratamiento superficial. De los resultados de 15 días, se puede apreciar que las muestras con TS presentaron una disminución de la pérdida de masa vs REF, destacando la serie tratada con NS, la cual presentó una menor concentración de cloruros en la interface, que refleja una disminución de la

porosidad interconectada, lo que concuerda con los resultados de velocidad de corrosión presentados anteriormente. Después de la aplicación de los tratamientos se puede observar que hay un incremento en la velocidad de corrosión (véase Figura 4.13), pero a partir del 6to ciclo comienza una disminución de la velocidad de corrosión al orden de 3 o 4  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  mientras que la REF se mantuvo entre 20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , aproximadamente 5 veces más que los tratamientos con NS y NF; influyendo en la pérdida de masa. Por lo que a mayor densidad de corriente mayor será la pérdida de masa, tal y como se puede observar en la serie REF.

Durante la vida de servicio, se presentan acciones diversas que pueden generar concentraciones de esfuerzos, provocando agrietamientos, los cuales están relacionados con el radio del acero de refuerzo, el espesor de recubrimiento, las propiedades de concreto y de los productos de corrosión (Alonso, 1996; Pantazopoulou, 2001). Se ha estudiado el valor de pérdida de sección necesaria para generar el primer agrietamiento superficial visible del recubrimiento (Escobar-Rojas, 2012), donde un concreto con características similares a las usadas en este trabajo presentó pérdidas de masa de 1.258 g reportando agrietamiento a aproximadamente 40 días de exposición. Ninguno de los TS con NS o NF alcanzaron este valor de pérdida, a pesar de contar con 175 días de exposición, por lo que el uso de estos TS ayudó a reducir la pérdida de masa en el tiempo.

En las Figuras 4.18.A para 3 días y 4.18.B para 15 días, se observa la relación que existe entre el cálculo de la  $i_{corr}$  mediante la Ley de Faraday y el método gravimétrico (ASTM G-1).

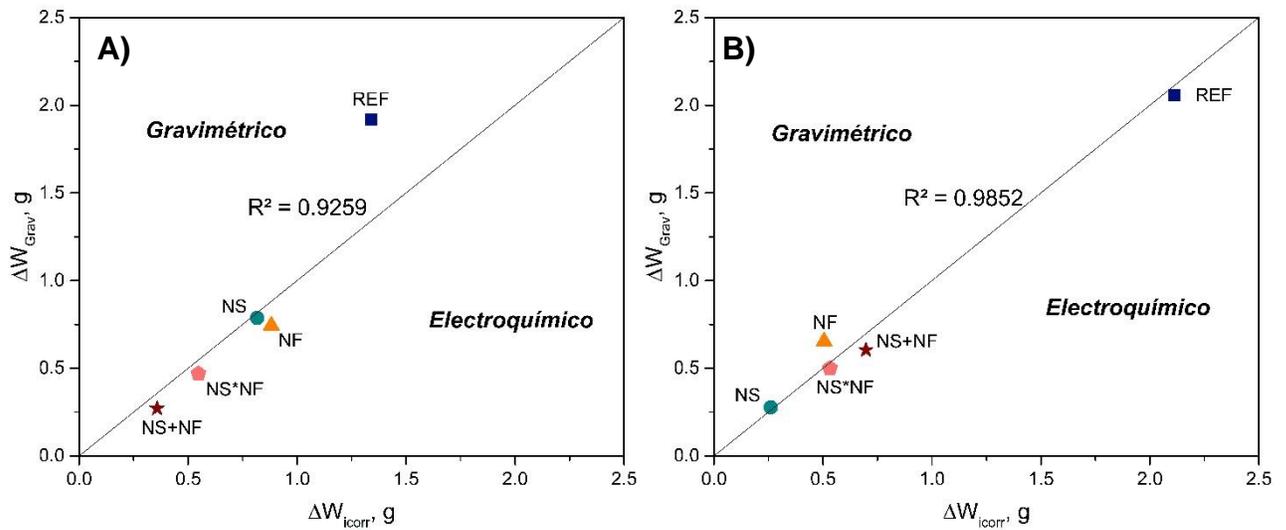


Figura 4.18 Pérdida de masa del acero determinado de forma gravimétrica y teórica. A) Para 3 días y B) 15 días.

Mediante el cálculo comparativo se pudo comprobar que el resultado de ambos métodos presenta un comportamiento proporcional, a 3 días tiene un coeficiente de correlación de 0.9259, mientras a 15 días tiene uno de 0.9852, lo cual indica que los resultados son correspondientes entre ambos métodos.

### 4.3.5 Propiedades hidrofóbicas

El seguimiento del ángulo de contacto se llevó a cabo para evaluar el comportamiento del efecto hidrofóbico de la superficie de los especímenes de concreto a lo largo de la reexposición por ciclos de secado-húmedo. Los resultados que se muestran en la Figura 4.19, son el promedio de 10 mediciones. La distinción entre un material hidrofílico y uno hidrofóbico es cuando el AC está en el rango de 90-150°, indica hidrofobicidad, mientras que el AC inferior a 90° es hidrofílico (Flores-Vivian, 2013).

En la Figura 4.19, se puede observar que la propiedad de hidrofobicidad se mantuvo en los especímenes tratados con NF y sus variantes durante el tiempo de exposición. A pesar de lo anterior, se puede notar que con el avance de los ciclos de inmersión-secado el AC tiende a sufrir una disminución, lo cual puede adjudicarse a que los grupos funcionales  $\text{CH}_3$  presentes en los tratamientos con NF se ven afectados por los ciclos de inmersión-secado (Christodoulou, 2013b).

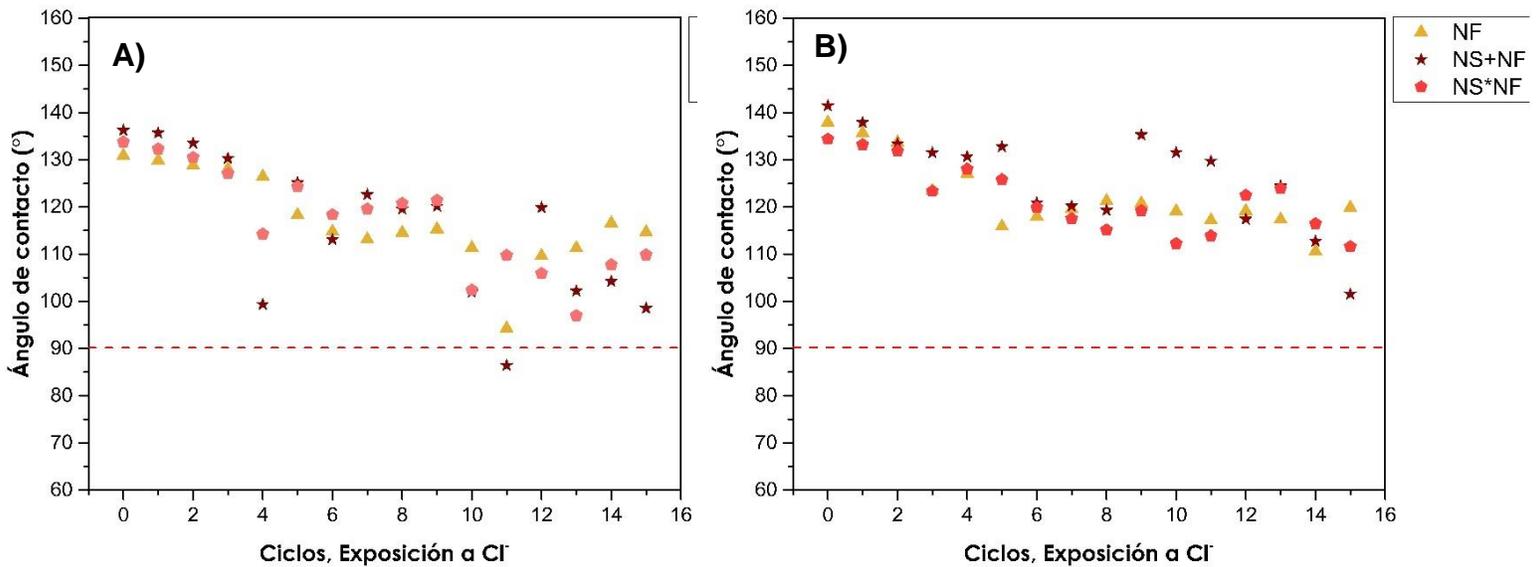


Figura 4.19 Ángulo de contacto de los diferentes tratamientos con NF, después de la reexposición a  $\text{Cl}^-$ . A) 3 días, B) 15 días.

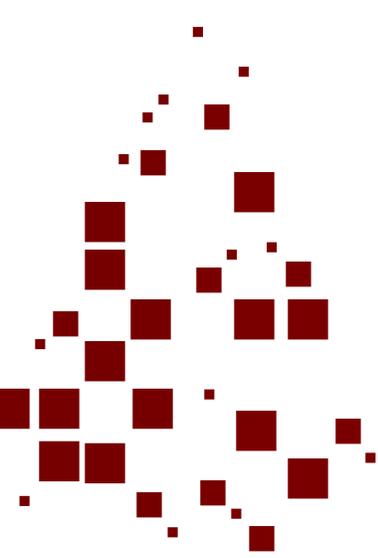
Se puede observar que la pérdida del AC a 15 días, tiene una tendencia gradual en comparación de los cambios súbitos que se presentan a 3 días, donde en este tiempo se puede apreciar que existe una mayor variación del valor del ángulo, el cual está afectado por varios factores, por ejemplo, la medición del AC se realizó en diferentes especímenes logrando una variación entre los diferentes ciclos. En ambos casos, se constata que el tratamiento NF es el que mejor se comporta a través del tiempo, al mantener AC entre  $110\text{-}120^\circ$  en ambas series (3 y 15 días).

Se debe de tener en cuenta que la medición del ángulo de contacto es de forma puntual, es decir, no se analiza toda el área de estudio en este tipo de prueba,

por lo que a pesar de que la respuesta de los tratamientos indica que aún se sigue manteniendo un AC mayor a  $90^\circ$  esto no asegura que todo el espécimen mantenga este ángulo.

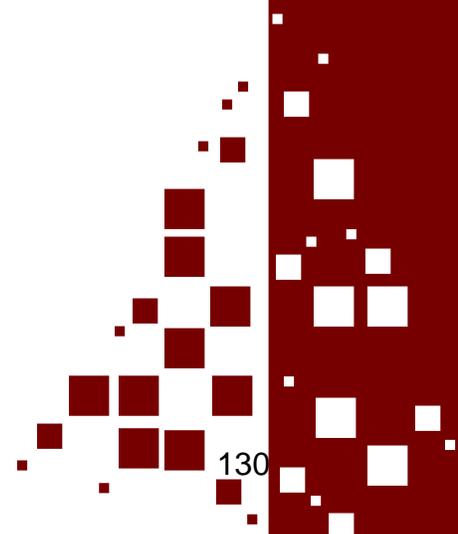
De la prueba de AC en el tiempo, se puede observar que los TS pueden ralentizar la velocidad de las moléculas de agua en el concreto, reduciendo así el contenido de los iones de cloruro (véase Figura 4.17), donde los especímenes con NF y sus variaciones obtuvieron una mayor reducción al ingreso de cloruros, lo cual puede estar asociado a la estabilidad del AC, tal y como lo menciona (S. Li, 2019), donde estudió tratamientos con silanos en un ambiente marino real, observando la estabilidad del AC a una exposición de 12 meses, donde logró mantener un AC de  $\sim 130^\circ$ .

En la mayoría de las publicaciones referentes al comportamiento de superficies hidrofóbicas solo llegan a comprobar la obtención del efecto hidrofóbico, más no el comportamiento a largo plazo o la permanencia de esta propiedad sometida a un ambiente marino simulado o real (Flores-Vivian, 2013; Izarra, 2019; G. Li, 2018; Schueremans, 2007; Sohawon, 2018; Varshney, 2018; Vries, 1997),



## Capítulo 5

# CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



## 5.1 CONCLUSIONES

A partir del análisis y la discusión de los resultados, se presentan las conclusiones obtenidas en esta investigación:

- ⇒ A partir de la caracterización de las nanopartículas se comprobó la obtención de un material en estado amorfo con forma irregular, donde predominan los tamaños en el intervalo de 20 - 30 nm.
- ⇒ De acuerdo con el análisis de FTIR, para el caso de las NS se comprueba la obtención de los grupos funcionales principales de materiales a base silicio: Si-O-Si (a longitudes de onda entre  $1070-780\text{ cm}^{-1}$ ) y Si-OH (a longitudes de  $950-900\text{ cm}^{-1}$ ). Por otra parte, en el caso de la funcionalización de las NF se comprobó la aparición de los grupos funcionales Si-O-CH<sub>3</sub> (en bandas de  $1250, 840$  y  $750\text{ cm}^{-1}$ ) responsables de desarrollar hidrofobicidad en la superficie del concreto.
- ⇒ La permanencia del AC en el tiempo depende del tipo de exposición al que está sometida la superficie del concreto. Ante un envejecimiento acelerado por CO<sub>2</sub>, el AC es independiente del grado de carbonatación, manteniendo resultados constantes desde el momento de su aplicación hasta la última medición. Por el contrario, en una exposición a cloruros existe una mayor tendencia a la disminución del AC. Esto último podría ser debido a la interacción que existe entre los grupos funcionales -CH<sub>3</sub> y el medio de exposición (ciclos de humedad-secado en solución de cloruros de sodio), reduciendo la hidrofobicidad en el tiempo.

- ⇒ El grado de carbonatación tiene una influencia directa sobre los tratamientos aplicados. En edades de 0 mm de envejecimiento se obtuvo una reducción del avance de la carbonatación del 52% en muestras tratadas con NS\*NF, mientras que los tratamientos aplicados en muestras con 5-10 mm de envejecimiento inicial solo permitieron una reducción al avance de la carbonatación del 17%. Esta disminución va ligada al consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  por el mismo proceso de carbonatación, por lo que la interacción entre la NS y la portlandita es limitado.
- ⇒ En el caso de los especímenes con NF los resultados electroquímicos indicaron un mejor comportamiento con valores más estables en sus potenciales (entre 500-550 mV vs ESC), una disminución del 60% de velocidad de corrosión vs REF y un aumento de 6 veces su resistividad eléctrica vs REF. Sin embargo, los resultados de pérdida de masa demostraron lo contrario. Esto podría ser debido a que este tipo de tratamiento con NF puede modificar el comportamiento electroquímico en la superficie, debido al efecto hidrofóbico que obstruye el paso de las moléculas O-H reduciendo su contenido de humedad y en consecuencia modificando el comportamiento en las pruebas de  $E_{\text{corr}}$ ,  $i_{\text{corr}}$  y resistividad eléctrica.
- ⇒ La aplicación de los TS ayudó a reducir la pérdida de masa y el porcentaje de concentración de cloruros en comparación con los especímenes sin tratamiento. En ambos casos, el tratamiento que ofrece una mayor resistencia ante el ingreso de cloruros es el NS al reducir un 51%  $\text{Cl}^-$  por

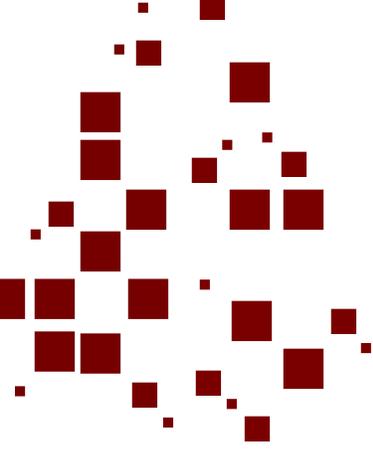
peso de cemento y un 86% la pérdida de masa vs REF. Esto se podría atribuir a la interacción que existe entre la NS y el  $\text{Ca(OH)}_2$  obteniendo una reducción de la interconexión de la porosidad y por consiguiente la reducción de la permeabilidad.

Por lo anterior, se concluye que es necesario llevar a cabo una evaluación del concreto para poder diagnosticar que tratamiento superficial puede ser aplicable, debido que el ambiente de exposición y el tiempo de envejecimiento tendrán una influencia sobre ellos. Los resultados aquí mostrados son prometedores para dar paso a futuras investigaciones en el ámbito de mantenimiento de estructuras envejecidas, favoreciendo el uso de tratamientos superficiales con nanopartículas que desarrollen propiedades funcionales, logrando así maximizar el potencial de las ECR.

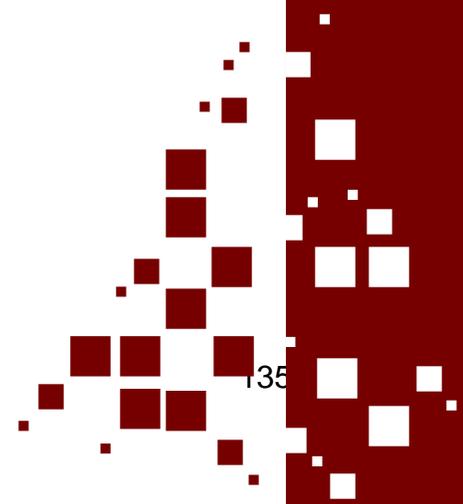
## **5.2 RECOMENDACIONES**

- Evaluar distintos métodos de aplicación de los tratamientos con NS y NF en probetas para estudiar el efecto entre la profundidad de penetración del tratamiento vs su desempeño ante diferentes ambientes.
- Disminuir el período de envejecimiento inicial en el medio de exposición a cloruros, en conjunto con diferentes métodos de aplicación.
- Evaluar el desempeño del uso de las NS-NF en otros ambientes de deterioro (Rayos UV, sulfatos, anti-moho) como tratamientos de mantenimiento envejecidos.
- Realizar una comparativa entre ambientes de laboratorio y en sitio de especímenes de concreto envejecidos.

- Realizar pruebas de abrasión como forma de evaluar el comportamiento de la fuerza de abrasión de la marea.



# Referencias



- Aguilar Villareal, J. C. (2013). *Influencia del deterioro por corrosión del acero sobre la realcalinización del concreto reforzado carbonatado* [Universidad Autónoma de Nuevo León]. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Aguirre-Guerrero, A. M., Mejía-De-Gutiérrez, R., & Montês-Correia, M. J. R. (2016). Corrosion performance of blended concretes exposed to different aggressive environments. *Construction and Building Materials*, *121*, 704–716. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.038>
- Aguirre, A. M., & Mejía de Gutiérrez, R. (2013). Durabilidad del hormigón armado expuesto a condiciones agresivas. *Materiales de Construcción*, *63*(309), 7–38. <https://doi.org/10.3989/mc.2013.00313>
- Ahmad, S. (2003). Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction - A review. *Cement and Concrete Composites*, *25*(4-5 SPEC), 459–471. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(02\)00086-0](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00086-0)
- Al-Kheetan, M. J., Rahman, M. M., & Chamberlain, D. A. (2019). Fundamental interaction of hydrophobic materials in concrete with different moisture contents in saline environment. *Construction and Building Materials*, *207*, 122–135. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.119>
- Alhozaimy, A., Hussain, R. R., Al-Zaid, R., & Negheimish, A. Al. (2012). Investigation of severe corrosion observed at intersection points of steel rebar mesh in reinforced concrete construction. *Construction and Building Materials*, *37*, 67–81. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.011>
- Almusallam, A. A., Khan, F. M., & Dulaijan, S. U. (2003). Effectiveness of surface coatings in improving concrete durability. *Cement and Concrete Composites*, *25*, 473–481. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(02\)00087-2](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00087-2)
- Alonso, C., Andrade, C., Rodriguez, J., & Diez, J. M. (1996). Factors controlling cracking of concrete affected by reinforcement corrosion. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, *31*(211), 435–441. <https://doi.org/10.1007/bf02480466>
- Andrade, C., & Alonso, C. (1996). Corrosion rate monitoring and on-site. *CONSTRUCTION & BUILDING MATERIALS*, *10*(5), 315–328.
- Angst, U. M. (2018). Challenges and opportunities in corrosion of steel in concrete. *Materials and Structures*. <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1131-6>
- Ann, K. Y., & Song, H. W. (2007). Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science*, *49*(11), 4113–4133. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.05.007>
- Arencibia, J. (2008). CONCEPTOS FUNDAMENTALES SOBRE EL MANTENIMIENTO DE EDIFICIOS. *Revista de Arquitectura e Ingeniería. Matanzas, Cuba*.

- Aslanidou, D., Karapanagiotis, I., & Panayiotou, C. (2016). Tuning the wetting properties of siloxane-nanoparticle coatings to induce superhydrophobicity and superoleophobicity for stone protection. *Materials & Design*, *108*, 736–744. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.014>
- Balabanić, G., Bićanić, N., & Dureković, A. (1996). The influence of w/c ratio, concrete cover thickness and degree of water saturation on the corrosion rate of reinforcing steel in concrete. *Cement and Concrete Research*, *26*(5), 761–769. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(96\)85013-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(96)85013-7)
- Bertolini, L., Bolzoni, F., Elsener, B., Pedferri, P., & Andrade, C. (1996). La realcalinización y la extracción electroquímica de los cloruros en las construcciones de hormigón armado. *Materiales de Construcción*, *1996*(244), 45–55. <https://doi.org/10.3989/mc.1996.v46.i244.522>
- Bertolini, L., Elsener, B., Pedferri, P., Redaelli, E., & Polder, R. B. (2013). *Corrosion of steel in concrete: prevention, diagnosis, repair*. John Wiley & Sons.
- Beushausen, H., & Bester, N. (2016). The influence of curing on restrained shrinkage cracking of bonded concrete overlays. *Cement and Concrete Research*, *87*, 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.05.007>
- Bohni, H. (2005). *Corrosion in reinforced concrete structures*. CRC Press.
- Brouwers, H. J. H. J. H., & Quercia, G. (2010). Application of nano-silica ( nS ) in concrete mixtures. *8th Fib PhD Symposium in Kgs, Lyngby, Denmark*.
- Chang, T. P., Shih, J. Y., Yang, K. M., & Hsiao, T. C. (2007). Material properties of portland cement paste with nano-montmorillonite. *Journal of Materials Science*, *42*(17), 7478–7487. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1462-0>
- Christodoulou, C., Goodier, C. I., Austin, S. A., Webb, J., & Glass, G. K. (2013a). Long-term performance of surface impregnation of reinforced concrete structures with silane. *Construction and Building Materials*, *48*, 708–716. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.07.038>
- Christodoulou, C., Goodier, C. I., Austin, S. A., Webb, J., & Glass, G. K. (2013b). Long-term performance of surface impregnation of reinforced concrete structures with silane. *CONSTRUCTION & BUILDING MATERIALS*, *48*, 708–716. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.07.038>
- Collodetti, G., Gleize, P. J. P., & Monteiro, P. J. M. (2014). Exploring the potential of siloxane surface modified nano-SiO<sub>2</sub> to improve the Portland cement pastes hydration properties. *Construction and Building Materials*, *54*, 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.028>
- Costa, A., & Appleton, J. (1999). Chloride penetration into concrete in marine environment - Part I: Main parameters affecting chloride penetration. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, *32*(4), 252–259. <https://doi.org/10.1007/bf02479594>

- Creasey, R., Andrews, J. P., Ekolu, S. O., & Kruger, D. (2017). Long-term 20-year performance of surface coating repairs applied to façades of reinforced concrete buildings. *Case Studies in Construction Materials*, 7, 348–360. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cscm.2017.11.001>
- Cruz-Moreno, D. (2019). *Superficies multifuncionales en materiales de construcción base cemento portland obtenidas durante el curado con nanopartículas funcionalizadas*. <https://doi.org/10.1037/0033-2909.126.1.78>
- Cruz-Moreno, D., Fajardo, G., Flores-vivian, I., Cruz-López, A., & Valdez, P. (2017). Tratamiento superficial con nanopartículas base silicio inducido durante el curado: Efecto en la durabilidad de materiales base cemento portland. *Revista ALCONPAT*, 3, 274–285. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.21041/ra.v7i3.239>
- Cruz-Moreno, D., Fajardo, G., Flores-Vivián, I., Cruz-López, A., & Valdez, P. (2017). Tratamiento superficial con nanopartículas base silicio inducido durante el curado: Efecto en la durabilidad de materiales base cemento portland. *Alconpat, Revista*, 3, 274–285. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.21041/ra.v7i3.239>
- Cruz-Moreno, D. M. A. (2015). *Mejoramiento del efecto barrera en materiales endurecidos de cemento portland mediante una aplicación innovadora de nano-partículas de silicio* [Universidad Autónoma de Nuevo León]. <http://eprints.uanl.mx/4554/>
- Cruz-Moreno, D. M. A. (2019). Superficies multifuncionales en materiales de construcción base cemento portland obtenidas durante el curado con nanopartículas funcionalizadas [Universidad Autónoma de Nuevo León]. In *PhD Thesis*. <http://eprints.uanl.mx/18517/1/1080289225.pdf>
- Dai, J., Akira, Y., Wittmann, F. H., Yokota, H., & Zhang, P. (2010). Water repellent surface impregnation for extension of service life of reinforced concrete structures in marine environments : The role of cracks. *Cement and Concrete Composites*, 32(2), 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.11.001>
- De Muynck, W., Debrouwer, D., De Belie, N., & Verstraete, W. (2008). Bacterial carbonate precipitation improves the durability of cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 38(7), 1005–1014. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.03.005>
- Diamanti, M. V., Brenna, A., Bolzoni, F., Berra, M., Pastore, T., & Ormellese, M. (2013). Effect of polymer modified cementitious coatings on water and chloride permeability in concrete. *Construction and Building Materials*, 49, 720–728. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.050>
- Do Lago, P. (1997). MANUAL PARA REPARACIÓN, REFUERZO Y PROTECCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE CONCRETO. *México: Instituto Mexicano Del Cemento y Del Concreto*, 148.

- Du, H., Du, S., & Liu, X. (2014). Durability performances of concrete with nano-silica. In *Construction and Building Materials* (Vol. 73, pp. 705–712). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.014>
- Escobar-Rojas, A. (2012). *Efecto del uso de ceniza volante en el proceso de agrietamiento del concreto por corrosión del acero de refuerzo*. Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Esquivel Gómez, A. M. (2019). *Evaluación electroquímica de la interacción acero-concreto debido a la introducción de nanopartículas base silicio a través de un tratamiento superficial*. Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Fajardo, G., Cruz-lópez, A., Cruz-moreno, D., Valdez, P., & Torres, G. (2015). Innovative application of silicon nanoparticles (SN): Improvement of the barrier effect in hardened Portland cement-based materials. *Construction and Building Materials*, 76, 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.054>
- Fajardo, G., Escadeillas, G., & Arliguie, G. (2006). *Electrochemical chloride extraction ( ECE ) from steel-reinforced concrete specimens contaminated by “ artificial ” sea-water*. 48, 110–125. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.11.015>
- Flores-Vivian, I., Hejazi, V., Kozhukhova, M. I. ., Nosonovsky, M., & Sobolev, K. (2013). Self-assembling particle-siloxane coatings for superhydrophobic concrete. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(24), 13284–13294. <https://doi.org/10.1021/am404272v>
- Franzoni, E., Pigino, B., & Pistolesi, C. (2013). Ethyl silicate for surface protection of concrete: Performance in comparison with other inorganic surface treatments. In *Cement and Concrete Composites* (Vol. 44, pp. 69–76). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.05.008>
- González-Hernández, J. (2000). Vidrios SiO<sub>2</sub> nanocompuestos preparados por sol-gel : revisión. *Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío*, 11, 1–16.
- González, F., Fajardo, G., Arliguie, G., Juárez, C. A., & Escadeillas, G. (2011). Electrochemical realkalisation of carbonated concrete: An alternative approach to prevention of reinforcing steel corrosion. *International Journal of Electrochemical Science*, 6(12), 6332–6349.
- Gonzalez, M., Safiuddin, M., Cao, J., & Tighe, S. L. (2013). Sound absorption and friction responses of nanoconcrete for rigid pavements. *Transportation Research Record*, 2369(December), 87–94. <https://doi.org/10.3141/2369-10>
- Green, D. L., Lin, J. S., Lam, Y. F., Hu, M. Z. C., Schaefer, D. W., & Harris, M. T. (2003). Size, volume fraction, and nucleation of Stober silica nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 266(2), 346–358. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00610-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00610-6)

- Hernández-Castañeda, O., & Mendoza-Escobedo, C. (2006). Durabilidad e infraestructura: retos e impacto socioeconómico. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, 7(1), 57–70. <https://doi.org/10.22201/fi.25940732e.2006.07n1.005>
- Hou, P., Cheng, X., Qian, J., & Shah, S. P. (2014). Effects and mechanisms of surface treatment of hardened cement-based materials with colloidal nanoSiO<sub>2</sub> and its precursor. *Construction and Building Materials*, 53, 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.062>
- Hou, P., Cheng, X., Qian, J., Zhang, R., Cao, W., & Shah, S. P. (2015). Characteristics of surface-treatment of nano-SiO<sub>2</sub> on the transport properties of hardened cement pastes with different water-to-cement ratios. *Cement and Concrete Composites*, 55, 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.022>
- Hou, P., Li, R., Li, Q., Lu, N., Wang, K., Liu, M., Cheng, X., & Shah, S. P. (2018). Novel superhydrophobic cement-based materials achieved by construction of hierarchical surface structure with FAS/SiO<sub>2</sub> hybrid nanocomposites. *ES Materials & Manufacturing*, April 2019. <https://doi.org/10.30919/esmm5f125>
- Ibrahim, M., Al-Gahtani, A. S., Maslehuddin, M., & Almusallam, A. A. (1997). Effectiveness of concrete surface treatment materials in reducing chloride-induced reinforcement corrosion. *Construction and Building Materials*, 11(7–8), 443–451. [https://doi.org/10.1016/s0950-0618\(97\)87809-9](https://doi.org/10.1016/s0950-0618(97)87809-9)
- Ibrahim, M. K. ., Al-Gahtani, A. S. ., Maslehuddin, M. ., & Dakhil, F. H. (1999). *Use of surface treatment materials to improve concrete durability*. [https://doi.org/https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(1999\)11:1\(36\)](https://doi.org/https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(1999)11:1(36))
- Isgor, O. B. (n.d.). *A durability model for chloride and carbonation induced steel corrosion in reinforced concrete members*.
- Ismael, R., Silva, J. V., Carmo, R. N. F., Soldado, E., Lourenço, C., Costa, H., & Júlio, E. (2016). Influence of nano-SiO<sub>2</sub> and nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions on steel-to-concrete bonding. *Construction and Building Materials*, 125, 1080–1092. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.152>
- Izarra, I., Cubillo, J., Serrano, A., Francisco, J., & Carmona, M. (2019). A hydrophobic release agent containing SiO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> submicron-sized particles for waterproofing mortar structures. *Construction and Building Materials*, 199, 30–39. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.018>
- Jalal, M., Mansouri, E., Sharifipour, M., & Pouladkhan, A. R. (2012). Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance self-compacting concrete containing SiO<sub>2</sub> micro and nanoparticles. *Materials and Design*, 34, 389–400. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.08.037>
- Jo, B. W., Kim, C. H., Tae, G. ho, & Park, J. Bin. (2007). Characteristics of cement mortar with nano-SiO<sub>2</sub> particles. In *Construction and Building Materials* (Vol. 21, Issue 6, pp. 1351–1355).

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.12.020>

- Jones, M. R., Dhir, R. K., & Gill, J. P. (1995). Concrete surface treatment: Effect of exposure temperature on chloride diffusion resistance. *Cement and Concrete Research*, 25(1), 197–208. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)00127-K](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)00127-K)
- Khanzadeh Moradillo, M., Sudbrink, B., & Ley, M. T. (2016). Determining the effective service life of silane treatments in concrete bridge decks. *Construction and Building Materials*, 116, 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.132>
- Koleva, D. A., Copuroglu, O., van Breugel, K., Ye, G., & de Wit, J. H. W. (2008). Electrical resistivity and microstructural properties of concrete materials in conditions of current flow. *Cement and Concrete Composites*, 30(8), 731–744. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.04.001>
- Kupwade-patil, K., & Cardenas, H. E. (2013). Electrokinetic nanoparticle treatment for corrosion remediation on simulated reinforced bridge deck. *Nanoparticle Research*. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1952-3>
- Li, G., Hu, W., Cui, H., & Zhou, J. (2019). Long-term effectiveness of carbonation resistance of concrete treated with nano-SiO<sub>2</sub> modified polymer coatings. *Construction and Building Materials*, 201, 623–630. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.004>
- Li, G., Yue, J., Guo, C., & Ji, Y. (2018). Influences of modified nanoparticles on hydrophobicity of concrete with organic film coating. In *Construction and Building Materials* (Vol. 169, pp. 1–7). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.191>
- Li, H., Xiao, H. G., Yuan, J., & Ou, J. (2004). Microstructure of cement mortar with nano-particles. *Composites Part B: Engineering*, 35(2), 185–189. [https://doi.org/10.1016/S1359-8368\(03\)00052-0](https://doi.org/10.1016/S1359-8368(03)00052-0)
- Li, H., Xiao, H., & Ou, J. (2006). *A study on mechanical and pressure sensitive propieties of cement mortar with nanophase materials.pdf* (pp. 435–438).
- Li, N. (2017). A review on concrete surface treatment Part I: Types and mechanisms. *Construction and Building Materials*, 132(February), 578–590. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.025>
- Li, S., Zhang, W., Liu, J., Hou, D., Geng, Y., Chen, X., Gao, Y., Jin, Z., & Yin, B. (2019). Protective mechanism of silane on concrete upon marine exposure. *Coatings*, 9(9). <https://doi.org/10.3390/coatings9090558>
- López, W., & González, J. A. (1993). Influence of the degree of pore saturation on the resistivity of concrete and the corrosion rate of steel reinforcement. *Cement and Concrete Research*, 23(2), 368–376. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90102-F](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90102-F)
- Medeiros, M. H. F., & Helene, P. (2009). Surface treatment of reinforced concrete

- in marine environment.pdf. *Construction and Building Materials*, 23, 1476–1484. <https://doi.org/doi:10.1016/j.conboildmat.2008.06.013>
- Medeiros, M., & Helene, P. (2008). Efficacy of surface hydrophobic agents in reducing water and chloride ion penetration in concrete. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 41(1), 59–71. <https://doi.org/10.1617/s11527-006-9218-5>
- Medina Reyes, A. (2019). *Desempeño de métodos convencionales y emergentes utilizados para la prevención del deterioro por corrosión del acero embebido en concreto inducido por cloruros*. Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Mohseni, E., Miyandehi, B. M., Yang, J., & Yazdi, M. A. (2015). Single and combined effects of nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and nano-TiO<sub>2</sub> on the mechanical, rheological and durability properties of self-compacting mortar containing fly ash. *Construction and Building Materials*, 84, 331–340. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.006>
- Morgan, J. . (1959). *Cathodic Protection. It's Theory and Practice in the Prevention of Corrosion*. 3.
- Morp, B. Y., & Ellingwood, B. R. (1993). *Reliability-based service-life assessment of*. 119(5), 1600–1621.
- Nazari, A., & Riahi, S. (2011). Improvement compressive strength of concrete in different curing media by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Materials Science and Engineering A*, 528(3), 1183–1191. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.09.098>
- Norhasri, M. S. M., Hamidah, M. S., & Fadzil, A. M. (2017). Applications of using nano material in concrete: A review. *Construction and Building Materials*, 133, 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.005>
- NSTC, N. S. and T. C. (2007). The National Nanotechnology Initiative: strategic plan. *National Science and Technology Council, December*, 46. <https://doi.org/10.1016/j.prevetmed.2017.04.005>
- Pan, X., Shi, Z., Shi, C., Ling, T. C., & Li, N. (2017). A review on surface treatment for concrete – Part 2: Performance. *Construction and Building Materials*, 133, 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.128>
- Pantazopoulou, S., & Papoulia, K. . (2001). Modeling Cover -Cracking due to reinforcement corrosion in RC structures. *Engineering Mechanics*, 127(April), 342–351.
- Pedefferri, P. (1996). Cathodic protection and cathodic prevention. *Construction and Building Materials*, 391–402.
- Pigino, B., Leemann, A., Franzoni, E., & Lura, P. (2012a). Ethyl silicate for surface treatment of concrete - Part II: Characteristics and performance. *Cement and Concrete Composites*, 34(3), 313–321. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.11.021>

- Pigino, B., Leemann, A., Franzoni, E., & Lura, P. (2012b). Ethyl silicate for surface treatment of concrete – Part II: Characteristics and performance. *Cement and Concrete Composites*, 34(3), 313–321. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.11.021>
- Polder, R. B., Peelen, W. H. A., & Courage, W. M. G. (2012). Non-traditional assessment and maintenance methods for aging concrete structures - Technical and non-technical issues. *Materials and Corrosion*, 63(12), 1147–1153. <https://doi.org/10.1002/maco.201206725>
- Proceq SA. (2017). *Operating Instructions. Concrete Durability Testing*.
- Qing, Y., Zenan, Z., Deyu, K., & Rongshen, C. (2007). Influence of nano-SiO<sub>2</sub> addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials*, 21(3), 539–545. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.09.001>
- Rahman, I. A., Vejayakumaran, P., Sipaut, C. S., Ismail, J., Bakar, M. A., Adnan, R., & Chee, C. K. (2007). An optimized sol-gel synthesis of stable primary equivalent silica particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 294(1–3), 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.08.001>
- Rawtani, D., Tharmavaram, M., Pandey, G., & Hussain, C. M. (2019). Functionalized nanomaterial for forensic sample analysis. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 120, 115661. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115661>
- Rivera-corrall, J. O., Fajardo, G., Arliguie, G., Orozco-cruz, R., Deby, F., & Valdez, P. (2017). Corrosion behavior of steel reinforcement bars embedded in concrete exposed to chlorides: Effect of surface finish. *Construction and Building Materials*, 147, 815–826. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.186>
- Rosenqvist, J. (2002). *Surface chemistry of Al and Si (hydr)oxides, with emphasis on nano-sized gibbsite ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>)* (Issue June). [file:///C:/Users/Rasika D/Google Drive/Literature/Thesis/Surface chemistry of Al and Si \(hydr\)oxides, with emphasis on nano-sized gibbsite \( \$\alpha\$ -Al\(OH\)<sub>3</sub>\).pdf](file:///C:/Users/Rasika D/Google Drive/Literature/Thesis/Surface chemistry of Al and Si (hydr)oxides, with emphasis on nano-sized gibbsite (alpha-Al(OH)3).pdf)
- Sánchez, M. J., Garcés, P., & Climent, M. A. (2006). Extracción electroquímica de cloruros del hormigón armado: Estudio de diferentes variables que influyen en la eficiencia del tratamiento. *Materiales de Construcción*, 56(284), 17–26. <https://doi.org/10.3989/mc.2006.v56.i284.15>
- Schueremans, L., & Giessler, S. (2007). *Chloride penetration in RC-structures in marine environment – Long term assessment of a preventive hydrophobic treatment*. 21, 1238–1249. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.05.006>
- Shen, L., Jiang, H., Wang, T., Chen, K., & Zhang, H. (2019). Progress in Organic Coatings Performance of silane -based surface treatments for protecting

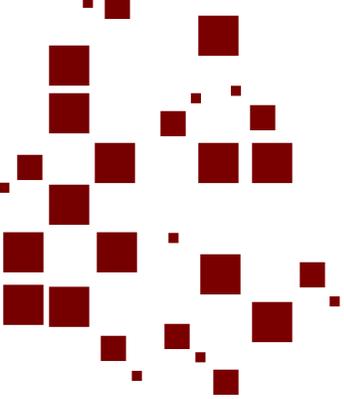
- degraded historic concrete. *Progress in Organic Coatings*, 129(September 2018), 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.016>
- Singh, L. P., Karade, S. R., Bhattacharyya, S. K., Yousuf, M. M., & Ahalawat, S. (2013). Beneficial role of nanosilica in cement based materials – A review. *Construction and Building Materials*, 47, 1069–1077. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.052>
- Sobolev, K., Flores, I., Hermosillo, R., & Torres-martínez, L. M. (2008). Nanomaterials and nanotechnology for high-performance cement composites. *American Concrete Institute: ACI Special Publication*, 93–120. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.452.2354&rep=rep1&type=pdf>
- Sobolev, K., Flores, I., Torres-Martinez, L. M., & Valdez, P. (2009). Engineering of SiO<sub>2</sub> nanoparticles for optimal performance in nano cement based materials. *Nanotechnology in Construction* 3, May. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-00980-8>
- Sobolev, K., & Gutiérrez, Miguel, F. (2014). How Nanotechnology Can Change the Concrete World. *Am Ceram Soc Bull*, 84(10), 14–17. <https://doi.org/10.1002/9780470588260.ch16>
- Sohawon, H., & Beushausen, H. (2018). The effect of hydrophobic (silane) treatment on concrete durability characteristics. *MATEC Web of Conferences*, 199, 1–7. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201819907015>
- Stöber, Werner; Fink, Arthur; Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Scienc*, 26(1), 62–69. <https://doi.org/10.1589/jpts.29.112>
- Taylor, H. F. W. (1997). Cement chemistry. In *Thomas Telford*. <https://doi.org/10.1680/cc.25929>
- Varshney, P., & Mohapatra, S. S. (2018). Durable and regenerable superhydrophobic coatings for brass surfaces with excellent self-cleaning and anti-fogging properties prepared by immersion technique. *Tribology International*, 123, 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.02.036>
- Vivar, L., Naik, S., Paul, S., Dawson, R., Neville, A., & Barker, R. (2017). Surface & Coatings Technology Influence of silica nanoparticles on corrosion resistance of sol-gel based coatings on mild steel. *Surface & Coatings Technology*, 324, 368–375. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.063>
- Vries, I. J. De. (1997). *Hydrophobic Treatment*. 11(4), 259–265.
- Woo, R. S. C., Zhu, H., Chow, M. M. K., Leung, C. K. Y., & Kim, J. K. (2008). Barrier performance of silane-clay nanocomposite coatings on concrete structure. *Composites Science and Technology*, 68(14), 2828–2836. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.10.028>
- Zhang, M. H., & Li, H. (2011). Pore structure and chloride permeability of concrete

containing nano-particles for pavement. *Construction and Building Materials*, 25(2), 608–616. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.07.032>

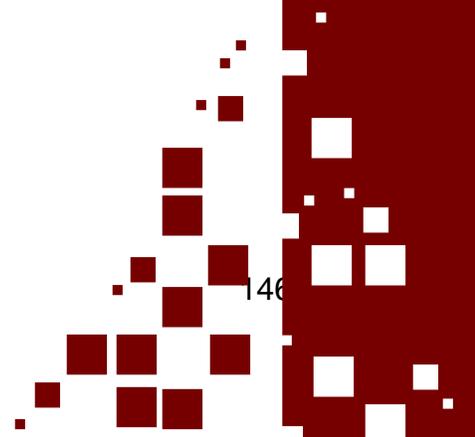
Zhi, J. H., Zhang, L. Z., Yan, Y., & Zhu, J. (2017). Mechanical durability of superhydrophobic surfaces: The role of surface modification technologies. *Applied Surface Science*, 392, 286–296. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.049>

Zhu, Y. G., Kou, S. C., Poon, C. S., Dai, J. G., & Li, Q. Y. (2013). Influence of silane-based water repellent on the durability properties of recycled aggregate concrete. *Cement and Concrete Composites*, 35(1), 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.008>

Zhuravlev, L. T. (2000). The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 173(1–3), 1–38. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00556-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00556-2)



# Reconocimientos



- Participación en el Simposio de Recubrimientos, Superficies e Interfaces nano-ingeniería en el **XXVII Congreso Internacional de Investigación de Materiales**. Agosto, 2018.
- Participación en el **XV CONGRESO LATINOAMERICANO DE PATOLOGÍA DE CONSTRUCCIÓN y XVII CONGRESO DE CONTROL DE CALIDAD EN LA CONSTRUCCIÓN**, CONPAT 2019.
- Mención Honorífica de **Excelencia Técnica Científica en Patología de las Construcciones**, ALCONPAT Internacional. CONPAT 2019, Chiapas.
- Publicación en proceso en la **Revista Alconpat (RA)**, V10 N3. "USO DE NANO SiO<sub>2</sub> COMO TRATAMIENTO SUPERFICIAL PREVENTIVO EN ESTRUCTURAS DE CONCRETO ENVEJECIDO".