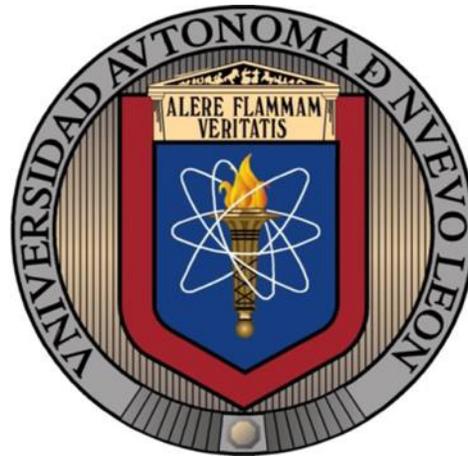


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**EFFECTO DE LA INTRODUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS SOBRE LA
MICROESTRUCTURA DE MATRICES ENDURECIDAS BASE CEMENTO
PORTLAND**

POR

ING. GILDARDO JAVIER ZIGA CARBARÍN

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE
CONSTRUCCIÓN**

NOVIEMBRE, 2015

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**EFFECTO DE LA INTRODUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS SOBRE LA
MICROESTRUCTURA DE MATRICES ENDURECIDAS BASE CEMENTO
PORTLAND**

POR
ING. GILDARDO JAVIER ZIGA CARBARÍN

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE
CONSTRUCCIÓN**

DIRECTOR DE TESIS
DR. GERARDO DEL JESÚS FAJARDO SAN MIGUEL

CO-DIRECTOR DE TESIS
DR. ARQUÍMEDES CRUZ LÓPEZ
DR. HÉCTOR HERRERA HERNÁNDEZ

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México

Noviembre de 2015



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FIC

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Dr. César Antonio Juárez Alvarado

Subdirector de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Civil

Presente

Por este medio me permito comunicarle que el **Ingeniero Civil Gildardo Javier Ziga Carbarín** con número de matrícula 1091890 e inscrito en la Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales de la Construcción, ha concluido satisfactoriamente a su tesis titulada **“Efecto de la introducción de nanopartículas sobre la microestructura de matrices endurecidas base cemento Portland”**. Por lo tanto, no tengo inconveniente en solicitarle que amablemente gire instrucciones para dar paso a los trámites correspondientes y atender la solicitud del examen de grado del Ingeniero Ziga Carbarín, para cumplir con los requisitos que exige el reglamento de exámenes profesionales de nuestra institución.

No teniendo más que agregar, le agradezco la atención prestada.

Atentamente

“Alere Flammam Veritatis”

Cd. Universitaria a 18 de Noviembre 2015.

Dr. Arquímedes Cruz López

Co-director de Tesis



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

Ave. Universidad S/N Ciudad Universitaria
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. C.P. 66455
Tel.: 1442 4400 Fax: 1442 4443
<http://www.fic.uanl.mx>

Resumen**Fecha de Graduación:** Diciembre, 2015

Ing. Gildardo Javier Ziga Carbarín

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil

Título del Estudio: Efecto de la introducción de nanopartículas en sobre la microestructura de matrices endurecidas base cemento portland.

Número de páginas: 139	Candidato para el Grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción.
------------------------	---

Área de Estudio: Ingeniería Civil

Propósito y Método del Estudio: Evaluar las evoluciones microestructurales generadas por la inyección de nanopartículas base silicio (NBS) hacia el interior de matrices endurecidas base cemento portland. Para este propósito se sintetizaron NBS amorfas por el método sol-gel con tamaños menores a 25 nm; se fabricaron morteros cilíndricos (50 mm Ø por 50 mm de largo) con un consumo de cemento (CPO-40) de 300 kg/m³, una relación a/c de 0.65 y una relación de cemento/agregado 1:3, curados por 28 días. Inmediatamente después del curado se les dio un tratamiento electrocinético, que consistió en inyectar una solución de NBS al 0.1% mediante la aplicación de un campo eléctrico de 20 VDC por 4h, al finalizar el tratamiento, los especímenes fueron cortados transversalmente, en 3 rodajas de 50 mm Ø por 16 mm de largo y puestos en inmersión en agua, los cuales fueron monitoreados constantemente por 60 días mediante EIS obteniendo su resistividad eléctrica, como un parámetro que se asocia a la porosidad. Se evaluaron los cambios microestructurales mediante SEM y porosimetría por fisiorción de N₂. A los 45 días de haber sido aplicado el tratamiento se sometieron especímenes a ensayos de carbonatación acelerada durante 7 días y se obtuvo la absorción capilar al agua, Con la finalidad de corroborar que los cambios microestructurales provocados por las NBS son benéficos

Contribuciones y Conclusiones: La evolución microestructural asociado por la inyección de NBS, hacia el interior de matrices cementantes en estado endurecido mejora el efecto barrera de los especímenes tratados ante el paso de agentes agresivos. Debido a que la resistividad la resistividad, disminuye el avance de la corrosión y la sortividad. Abriendo la posibilidad de que, en un futuro muy próximo, sea una posible aplicación in-situ para la prevención del deterioro prematuro de las estructuras de concreto.

FIRMA DEL ASESOR: _____

ÍNDICE DE CONTENIDO

NOMENCLATURAS Y ABREVIACIONES.....	vii
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABLAS	ix
DEDICATORIA	x
AGRADECIMIENTOS.....	xi
Introducción	2
Justificación	8
Hipótesis	10
Objetivo General.....	10
Objetivos específicos.....	10
 Capítulo 1. Generalidades	
1.1 Concreto hidráulico	14
1.1.1 Definiciones y propiedades.....	15
1.1.2 Porosidad en matrices base cemento Portland	16
1.1.3 Durabilidad de las estructuras de concreto.....	20
1.1.4 Métodos para ampliación de vida útil de las estructuras de concreto reforzado.	23
1.2 La Nanotecnología	26
1.2.1 Fundamentos.....	26
1.2.2 Síntesis de nanopartículas: Método Sol-Gel.....	28
1.2.3 La Nanotecnología en materiales base cemento portland.....	31
 Capítulo 2. Antecedentes	
2.1 Durabilidad de las estructuras de concreto	36
2.2 Adición de nanopartículas en matrices cementantes en estado endurecido	40
2.3 Caracterización de matrices cementantes	49
2.3.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	50
2.3.2 La resistividad eléctrica en materiales base cemento Portland	57
2.3.3 Sortividad.....	60
2.3.4 Porosimetría por fisorción de Nitrógeno.....	63
2.3.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).....	65

Capítulo 3. Desarrollo experimental

3.1	Esquema de etapas del desarrollo experimental	69
3.2	Síntesis de Nanopartículas base Silicio	71
3.3	Fabricación de morteros	74
3.4	Tratamiento electrocinético con NBS	76
3.5	Técnicas de caracterización.....	78
3.5.1	Caracterización fisicoquímica de las NBS	78
3.5.1.1	Difracción de rayos X (DRX)	78
3.5.1.2	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	79
3.5.2	Caracterización fisicoquímica y electroquímica morteros	80
3.5.2.1	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	80
3.5.2.2	La resistividad eléctrica	83
3.5.2.3	Absorción al agua (Sortividad)	84
3.5.2.4	Carbonatación acelerada.....	85
3.5.2.5	Porosimetría por Fisorción de nitrógeno	87
3.5.2.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia dispersiva de electrones (EDS).....	88

Capítulo 4. Análisis y discusión de resultados

4.1	Caracterización fisicoquímica de las NBS.....	91
4.1.1	Difracción de rayos X (DRX).....	91
4.1.2	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	92
4.2	Caracterización de morteros	93
4.2.1	La resistividad eléctrica	93
4.2.2	Avance de carbonatación	98
4.2.3	Absorción al agua (sortividad)	102
4.2.4	Porosimetría por Fisorción de nitrógeno	104
4.2.5	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y circuitos electricos equivalentes	107
4.2.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia dispersiva de electrones	117
	Conclusiones	124
	Recomendaciones	129
	Bibliografía.....	130

NOMENCLATURAS Y ABREVIACIONES

AC	Corriente alterna
BEI	Electrones electrodispersados
C	Capacitancias
CA	Caminos aislados
Ca/Si	Relación calcio/silicio
CC	Caminos continuos
CD	Caminos discontinuos
CH	Hidróxido de calcio
C-S-H	Silicatos de calcio hidratados
DRX	Difracción de rayos X
EDS	Espectroscopía dispersiva de electrones
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
F	Faradios
ITZ	Zona de transición interfacial
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
L	Inductancias
MC	Matriz cementante
MZ1	Muestra tratada con aplicación de voltaje, con nanopartículas, zona 1
MZ2	Muestra tratada con aplicación de voltaje, con nanopartículas, zona 2
MZ3	Muestra tratada con aplicación de voltaje, con nanopartículas, zona 3
NBS	Nanopartículas base silicio
R	Resistencias
RZ1	Muestra de referencia con aplicación de voltaje, sin nanopartículas, zona 1
RZ2	Muestra de referencia con aplicación de voltaje sin nanopartículas, zona 2
RZ3	Muestra de referencia con aplicación de voltaje, sin nanopartículas, zona 3
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TEOS	Tetraetóxido de silicio
VDC	Voltaje de corriente directa

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tetraedro modificado de ciencia e ingeniería de los materiales (Askeland, 2004).....	6
Figura 2. Rangos dimensionales de diferentes fases sólidas y poros en una matriz cementante (Mehta, 2006)	17
Figura 3. Métodos de ampliación de vida de servicio de estructuras de concreto (Oladis, 1997)	25
Figura 4. Tamaño de partículas y área superficial específica de los materiales en el concreto (Sobolev, 2005)	32
Figura 5. Diagrama modificado de las causas de deterioro de estructuras de concreto reforzado. (Bertolini, 2013).....	37
Figura 6. Modelo de Tutti del tiempo de vida útil de una estructura. (Tutti, 1982)	38
Figura 7. Arreglo para movimiento de las nanopartículas al interior de una matriz cementante en estado endurecido aplicando un campo eléctrico. (Fajardo, 2015).....	41
Figura 8. Esquema de la posible reacción de la nanopartícula dentro de la red de poros y su reacción química con hidróxido de calcio para formar el efecto barrera ante el paso de agentes agresivos. (Cruz-Moreno, 2014).....	41
Figura 9. Concepto de transporte de nanopartículas en los poros capilares y el circuito de tratamiento electrocinético. (Cardenas, 2002, 2006, 2010 y 2011) .	42
Figura 10. Difracción de rayos X, de la nanopartícula mezclada con una solución de poro simulada. (Cardenas 2006)	43
Figura 11 Diagrama general de la configuración de la celda de migración. (Fernández, 2011)	44
Figura 12. Representación esquemática de la microestructura de un concreto (Lizarazo-Marriaga, 2014).....	52
Figura 13. Circuito eléctrico equivalente usado para el análisis de EIS (Song, 2000).....	52
Figura 14. Diagrama de Nyquist típico para un concreto o mortero.....	53
Figura 15. Diagrama de Nyquist	57
Figura 16. Penetración de agua por absorción capilar para diferentes tipos de cementantes para una relación agua/cementante constante de 0.45.....	61
Figura 17. Determinación del tipo de poro en mortero de referencia y tratados con nanopartículas. (Cruz-Moreno, 2014)	64
Figura 18. Isotermas de absorción obtenidas de morteros de referencia y tratados con nanopartículas. (Cruz-Moreno, 2014).....	64
Figura 19. Micrografías A) mortero de referencia vs B) mortero tratados con nanopartículas mostrando una densificación de la MC. (Cardenas, 2010).....	66
Figura 20. Imagen de SEM y análisis puntual de EDS de cristales formados por la nanopartícula dentro de la matriz cementante. (Fajardo, 2015).....	67
Figura 21. Esquema de etapas del desarrollo experimental.	70
Figura 22. Representación esquemática del proceso sol-gel. (Buckley, 1994). 71	

Figura 23. Las diferentes etapas del método de sol-gel durante la síntesis de nanopartículas base silicio a 70°C.	73
Figura 24. a) Esquema de inyección de la NBS mediante un campo eléctrico y b) corte de especímenes	77
Figura 25. Difracción de rayos X por los planos atómicos (A-A' y B-B'), fenómeno de difracción. (Callister , 2001)	79
Figura 26. Esquema especímenes cortados justo después del tratamiento electrocinético.	81
Figura 27. Arreglo experimental de 3 electrodos para monitoreo por EIS.	82
Figura 28. Arreglo experimental de sortividad.....	85
Figura 29. a) Recubrimiento de morteros con pintura epóxica y b) corte después de exposición a carbonatación acelerada y aplicación de fenoltaleína.....	86
Figura 30. Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisorción) según la clasificación de la IUPAC.....	87
Figura 31. La generación de señales en el microscopio electrónico de barrido	89
Figura 32. Patrón de Difracción de Rayos X de NBS preparada por el método de sol-gel y secada a 110°C.	91
Figura 33. Microscopía Electrónica de Transmisión de las NBS preparadas por el método de sol-gel y secada a 110°C. a) y b) 50 nm, c) 20 nm y d) porcentajes NBS con respecto al tamaño.	92
Figura 34. Evolución de la resistividad eléctrica de morteros durante el tiempo de inmersión en agua	94
Figura 35. Esquema del posible movimiento y bloqueo de poros de las NBS ...	96
Figura 36. Imágenes del avance de carbonatación para las diferentes zonas evidenciados por el indicador de fenoltaleína. a) Muestras de referencias vs b) muestras tratadas con NBS	100
Figura 37. Penetración al agua por absorción capilar para especímenes de referencia	102
Figura 38. Porosimetría por fisorción de nitrógeno en Zona 1 a) Evolución de la muestra tratada con NBS a: 1, 14, 28 y 60 días vs referencia y b) referencia vs tratada con NBS a 60 días.....	104
Figura 39. Isothermas de adsorción. a) Evolución de la muestra tratada con NBS a: 1, 14, 28 y 60 días vs referencia y b) Inset, referencia vs tratada con NBS a 60 días.	105
Figura 40. Esquema comparativo de poros capilares sin y con tratamiento electrocinético con NBS.....	106
Figura 41. Diagrama Nyquist DÍA 1. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS..	109
Figura 42. Diagrama Nyquist DÍA 18. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS	109
Figura 43. Diagrama Nyquist DÍA 21. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS	110
Figura 44. Diagrama Nyquist DÍA 28. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS	110
Figura 45. Diagrama Nyquist DÍA 40. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS	111
Figura 46. Diagrama Nyquist DÍA 60. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS	111
Figura 47. Diagrama de BODE Día 60. Referencia vs Tratadas con NBS.....	112
Figura 48. Ajuste de datos experimentales mediante un software comercial .	113
Figura 49. Circuito de Randless correspondiente a las muestras de referencias	114
Figura 50. Circuito eléctrico equivalente para la muestra con NBS	115

Figura 51. Esquema de circuito eléctrico y su correspondencia con los cambios microestructurales con los especímenes tratados con NBS	116
Figura 52. Imagen SEM D0. Mortero antes de someterlo a la aplicación con campo eléctrico y la solución con nanopartículas.	117
Figura 53. Imagen SEM D1. Morteros inmediatamente después de la aplicación del campo eléctrico. a) referencia y b) tratado con NBS.	118
Figura 54. Imagen SEM D14. Morteros al día 14 después de la aplicación del campo eléctrico. a) referencia y b) tratado con NBS.....	119
Figura 55. Imagen SEM D28. Morteros al día 28 después de la aplicación del campo eléctrico. a) referencia y b) tratado con NBS.....	120
Figura 56. a) Referencia 28 días y b) Imágenes de cristales encontrados al día 28 después de la aplicación del campo eléctrico en especímenes tratados con NBS.	121
Figura 57. a), b), c) y d) Cristales encontrados a los 28 días en muestras tratadas con NBS. E) Análisis por espectroscopia dispersiva de electrones ..	122
Figura 58. Imagen SEM D60. Morteros al día 60 después de la aplicación del campo eléctrico. a) referencia y b) tratado con NBS.....	123

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de poros en una matriz cementante (Young, 1997)	18
Tabla 2 Algunos métodos de síntesis de nanopartículas (Rao, 2004)	28
Tabla 3. Ventajas y desventajas del proceso sol-gel (Cushing, 2004; Wilson, 2000; Li S. L., 2000; Van Helden, 1981; Brinker, 1982)	30
Tabla 4 Rangos de resistividad relacionados con el riesgo de corrosión.....	59
Tabla 5. Porporcionamiento de morteros fabricados con relación a/c= 0.65	75
Tabla 6. Profundidades de carbonatación de muestras de referencia vs tratadas con NBS.....	99
Tabla 7. Tasas de absorción para las muestras de referencia y tratadas con NBS para la ZONA 1	103

DEDICATORIA

*¡Para lo mejor que me ha pasado en mi vida,
sin ellos mi vida no tendría sentido, mis hijos
Fátima y Jesús Ziga, los quiero muchísimo...!!!*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al CONACYT por el financiamiento otorgado por las becas PNPC y Beca Mixta para movilidad nacional.

A mis asesores Dr. Fajardo, Dr. Arquímedes y al Dr. Herrera por su tiempo y observaciones realizadas para la culminación de éste proyecto de investigación.

A todo el personal de laboratorios y biblioteca, Sr. Gumaro Tovar y la Sra. María de Jesús.

A mis compañeros de generación Loth Rodríguez, Daniel Gálvez, Francisco Anguiano, Mauro Villarreal, David García y Miguel Guerra, todos son unas excelentes personan.

Especialmente agradezco al Dr. Adrián Ferriño Fierro y al Dr. Pedro Valdez Tamez por el apoyo económico brindado después de mi beca,

A mi amigo, casi hermano, M.C. Alejandro Herrera González.



Introducción

INTRODUCCIÓN

Introducción

El hombre primitivo solo tuvo acceso a un número muy limitado de materiales, que encontró en la naturaleza: piedras, madera, arcillas, cuero, pocos más. Con el transcurso del tiempo, el hombre descubrió técnicas para desarrollar materiales con propiedades superiores a las de los naturales, entre estos nuevos materiales se encontraba la cerámica. Además, se descubrió que las propiedades de un material se podían modificar con algún tratamiento térmico o con la adición de otras sustancias.

Con el desarrollo de la química en el siglo pasado, los científicos han logrado comprender la relación entre elementos estructurales de los materiales y sus propiedades.

Este conocimiento, adquirido en los últimos 50 años aproximadamente, los ha capacitado, en alto grado para modificar o adaptar las características de los materiales y que al día de hoy se desarrollen decenas de miles de materiales distintos con características muy especiales para satisfacer las necesidades de nuestra moderna y compleja sociedad. (Callister , 2001).

En la industria de la construcción, el concreto, no es la excepción cuando este material empezó a tomar popularidad en dicho sector económico, se pensaba podía durar infinidad de años. Con el paso del tiempo, con la experiencia y el avance científico en esta materia, se ha podido observar que no es así, y se explica por el hecho que los materiales base cemento portland son considerados de naturaleza porosa como resultado del proceso de hidratación.

Desafortunadamente dicha porosidad intrínseca es la principal vía de acceso de agentes agresivos, que pueden ser de origen natural y/o antropógeno, como los cloruros, sulfatos y el dióxido de carbono.

Cuando estos agentes penetran la matriz cementante (MC) a través de la red de poros ocasionan un deterioro acelerado de la estructura de concreto (Cardenas, 2002). Aunado a esto, los diferentes problemas que pueden presentarse durante la colocación y curado del concreto en obra, hacen que un excelente diseño del concreto pueda ser fácilmente convertido en un concreto pobre.

En la actualidad, el reto radica en mejorar la calidad y la durabilidad de las estructuras de concreto y reducir al mínimo su impacto ecológico. Habrá que remarcar que la estructura tiene que estar apropiadamente diseñada, no solo desde el punto de vista de resistencia, sino también con respecto a la exposición a las condiciones locales y al microclima. Incluyendo también conceptos como: la durabilidad y sustentabilidad. (Aïtcin, 2007)

La durabilidad de un concreto hidráulico se determina por su capacidad para resistir la acción de la intemperie, ataque químico, abrasión o cualquier otro proceso de deterioro y representa una de las principales características del concreto que lo ha llevado a su uso generalizado. El concreto durable conservará su forma original, la calidad y capacidad de servicio cuando se expone a su entorno. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, existen ciertas condiciones o entornos que pueden dar lugar a un deterioro del concreto.

El deterioro de las estructuras de concreto es un tema con implicaciones socioeconómicas debido a los costos de mantenimiento de la estructura, o los costos asociados a las correcciones o contención de las patologías generadas por el fenómeno.

Al día de hoy los costos por este tipo de daños son tan altos que sería mejor si estos fondos se invirtieran en la investigación y desarrollo de tecnologías para frenar esta problemática. Por citar un ejemplo Teniendo en cuenta exclusivamente el económico, las pérdidas por deterioro prematuro del concreto, estos son tan representativos, que se estima un costo anual de la corrosión en todo el mundo de USD\$ 2.2. trillones, que es aproximadamente un 3% del producto interno bruto del mundo. (Al Hashem, 2011)

En el caso de nuestro país no se cuenta con estadísticas reales de esta problemática, sin embargo, en las diferentes aéreas geográficas no estamos exentos de medios agresivos al concreto por la diversidad de climas y microclimas, lo que hace propenso a que las estructuras puedan ser mermadas en su vida útil. Por ello es indispensable fortalecer las bases científicas que permitan comprender y explicar mejor el tema de deterioro y de esa manera poder coadyuvar en la búsqueda de soluciones preventivas.

A partir del análisis de literatura se concluye que se encuentran en desarrollo dos visiones sobre cómo se pretende prevenir, rehabilitar y/o extender el periodo de servicio. La primera vía está dirigida al uso de métodos de protección directa donde se busca proteger al acero de refuerzo (protección catódica, recubrimiento epóxico, entre otras), mientras que en el caso de la segunda alternativa ésta dirigida a la protección indirecta, donde se busca resolver el problema desde la perspectiva de mejorar las propiedades del concreto (recubrimientos, realcalinización, extracción electroquímica, nanotecnología, entre otras).

Esta segunda vía ha inspirado a los investigadores del Cuerpo Académico de Tecnología del Concreto de la Facultad de Ingeniería Civil de la UANL, en desarrollar investigación sobre protección indirecta del concreto haciendo uso de nanopartículas frescas base silicio en solución e inyectadas por acción de un campo eléctrico en morteros en estado endurecido con la finalidad de ofrecer nuevos y mejores materiales con propiedades mejoradas.

La ventaja de esta tecnología es que puede ser implementada tanto en elementos nuevos o en el caso de elementos ya existentes o relativamente jóvenes, la adición en estado endurecido se prefiere para mejorar el efecto barrera de la matriz cementante y bloquear el paso de agentes agresivos y con ello ampliar la vida útil de la estructura de concreto.

Las nanopartículas inyectadas en matrices cementantes en estado endurecido, por acción de una diferencia de potencial, podrían reaccionar con el Ca(OH)_2 disponible en la red de poros para formar algunas variantes de silicatos de calcio hidratados (C-S-H) que es la principal fase ligante de los materiales base cemento portland. (Cardenas, 2002; Kupwade-Patil, 2013; Cruz-Moreno, 2014; Fajardo, 2015)

Gracias a las investigaciones previas, es factible innovar en técnicas para obtener materiales con propiedades únicas, que pueden lograrse mediante la modificación de materiales ya conocidos, básicamente. El objetivo es controlar la microestructura mediante la adición de otras sustancias, en este caso, nanopartículas base silicio, para obtener unas propiedades determinadas, con el objetivo principal de ampliar la vida útil de las estructuras de concreto mediante la prevención.

Como se observa en la figura 1, el objetivo principal es desarrollar materiales con propiedades superiores que los tradicionales. El ápice del tetraedro está representado como un aumento en la vida útil de las estructuras de concreto y los tres restantes representan A) Concretos relativamente jóvenes, B) La Nanotecnología y C) La formación de nuevos cristales insolubles. Todos ellos están interconectados promoviendo estructuras durables y sustentables.

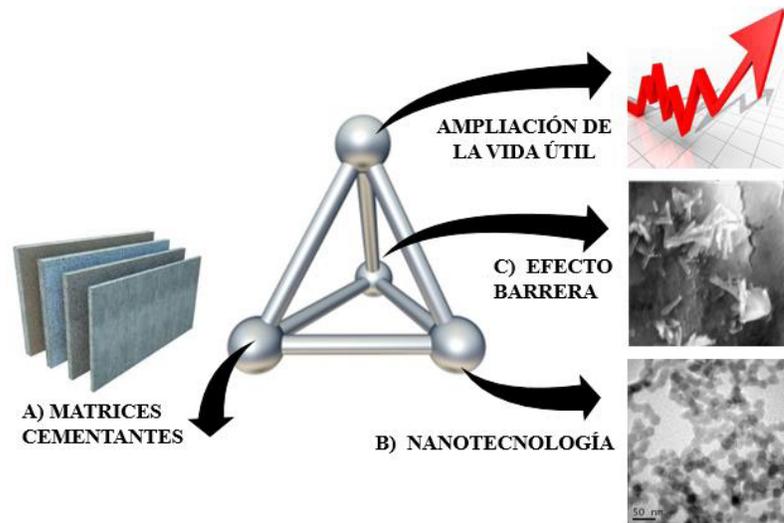


Figura 1. Tetraedro modificado de ciencia e ingeniería de los materiales
(Askeland, 2004)

El concepto de la vida de servicio es cada vez más utilizado para el diseño de nuevas estructuras. Proporcionar un concreto durable deberá cubrir demandas específicas. La vida de servicio requerida, los requisitos de diseño y los ambientes de exposición (macro y micro) deben determinarse antes de la selección de los materiales apropiados y las proporciones de mezcla necesaria para producir un concreto adecuado para una aplicación. No obstante el uso de los mejores materiales y la correcta dosificación de la mezcla no son sinónimos de un concreto durable. (ACI Committee Report 201.2R-08, 2008)

En la actualidad, la información sobre la adición de nanopartículas en concretos ya endurecidos, es limitada, son pocos los investigadores que han abarcado y llegado a conclusiones contundentes en este tema. Los resultados que se han obtenido al momento parecen indicar un futuro prometedor para el incremento de la vida útil de las estructuras.

También tiene que decirse que falta por explorar más en el tema, así como también evidenciar de manera más clara los cambios microestructurales que ocasiona el ingreso de estas nanopartículas dentro de matrices cementantes. Es decir, no hay duda que existe un bloqueo de poros, que la nanopartícula

ingresada a través de la solución del poro reacciona químicamente y crea un gel adicional a la matriz cementante. Surgen interrogantes ¿El gel formado por la nanopartícula es insoluble? ¿Aportará beneficios a la microestructura? ¿Habrá efectos adversos?

La intención de esta investigación es aportar al conocimiento científico y tecnológico sobre los nuevos y mejores materiales que pueden crearse al adicionar nanopartículas base silicio sobre matrices cementantes en estado endurecido las cuales son inyectadas mediante un campo eléctrico, a comprender su comportamiento general y sus capacidades mediante la interpretación de resultados fisicoquímicos y electroquímicos, y a reconocer los efectos del entorno y las condiciones de servicio sobre su desempeño ingenieril mediante indicadores de durabilidad como la resistividad y la carbonatación. Esta comprensión es necesaria para ser capaz de participar en el diseño de estructuras confiables, durables y sustentables que se utilizan en la industria de la construcción.

Justificación

En el pasado los concretos fueron evaluados en términos de resistencia a la compresión y se dejaba de lado otras propiedades como la sustentabilidad y durabilidad por mencionar solo algunas. En la actualidad el concreto por ser de los materiales más utilizados en la industria de la construcción y estar asociado fuertemente con las emisiones de CO₂, se exige un mejor desempeño y durabilidad en cuanto a sus propiedades ingenieriles.

En este contexto el avance en el conocimiento de los materiales base cemento ha permitido innovar y profundizar en novedosas técnicas y productos para mejorar la durabilidad del concreto. Pero, independiente a todos los avances en el desarrollo científico y tecnológico sobre los cementos Portland, el concreto es por naturaleza un material poroso, teniendo en cuenta que la vida útil de una estructura no solo depende de sus propiedades mecánicas sino también del medio ambiente al que estará expuesto.

Esta porosidad intrínseca es la vía por la cual agentes agresivos ingresan a la matriz cementante ocasionando daños graves a las estructuras de concreto. A pesar de que podamos aprovechar todas las herramientas y recursos disponibles para diseñar una mezcla de concreto y que en teoría podamos garantizar una reducción de la porosidad, es indudable que en la mayor parte de las obras, un excelente diseño de concreto puede ser fácilmente convertido en un concreto pobre, debido a su colocación y curado. Haciendo más favorable que las estructuras de concreto estén expuestas a iones agresivos.

En la República Mexicana, contamos con más de 10,000 km de litoral (en donde tendremos exposiciones naturales a cloruros y sulfatos); contamos con más de 120 millones de personas, más de 22 millones de vehículos y zonas con gran desarrollo industrial (en donde tendremos exposiciones al dióxido de carbono) Las estructuras de concreto expuestas a este tipo de climas irán mermando la vida útil de las estructuras.

A pesar que diferentes estudios indican que el uso de nanopartículas mejoran las propiedades físico-mecánicas de matrices cementantes, y aunque en la mayor parte de las investigaciones la adición de las nanopartícula se hizo durante el mezclado pocos científicos adicionaron la nanopartículas a matrices de cemento ya endurecidas.

Dichas investigaciones han sido muy productivas y dejan entrever un futuro muy prometedor para una posible aplicación in situ para la prevención e incluso rehabilitación de estructuras de concreto, pero, también se tiene que mencionar que aún no se define en ciencia cierta cómo y con que está reaccionando la nanopartícula y los cambios que genera en la microestructura

En esta investigación se tomaron en cuenta solamente el campo de estructuras en estado endurecido a las cuales se les inyectaran mediante un campo eléctrico nanopartículas base silicio elaboradas por el Método Sol-Gel, para evaluar los cambios microestructurales que estas generen y con ello fundamentar el proceso de mejorar efecto barrera de la matriz cementante y ser una opción para incrementar la vida útil de las estructuras y como consecuencia una reducción en los costos de mantenimiento.

Hipótesis

Los cambios microestructurales ocasionados por las nanopartículas base silicio (NBS), las cuales son inyectadas por medio de un campo eléctrico hacia el interior de matrices cementantes en estado endurecido mejorara el efecto barrera de los especímenes tratados ante el paso de agentes agresivos, fundamentados mediante técnicas de caracterización fisicoquímicas y electroquímicas.

Objetivo General

Evaluar los cambios microestructurales que ocasiona la deposición electroforética de nanopartículas base silicio en matrices cementantes basados en la interpretación de diagramas y circuitos eléctricos equivalentes, para poder identificar las distintas interfaces como: porosidad abierta y porosidad cerrada, fundamentado el proceso de mejora del efecto barrera de la matriz cementante.

Objetivos específicos

- Caracterización fisicoquímica de NBS por difracción de rayos X, microscopia electrónica de transmisión.
- Caracterización microestructural de los morteros por: microscopia electrónica de barrido, espectroscopia dispersiva de electrones, espectroscopia de impedancia electroquímica y porosimetría por fisisorción de nitrógeno.
- Obtener circuitos eléctricos equivalentes y correlacionarlos con los cambios físico y químicos en las matrices cementantes.
- Obtener indicadores de durabilidad: La resistividad, sortividad y carbonatación.

La forma en cómo se presentará esta investigación es la siguiente:

En el capítulo 1. Se mencionará generalidades del concreto hidráulico, así como la microestructura de una matriz cementante, su estructura porosa y técnicas de caracterización utilizadas en la industria de la construcción.

Haciendo hincapié en que, los principales problemas de deterioro se deben a la difusión de iones agresivos que viajan a través de los poros capilares, que afectaran la vida útil de las estructuras. Posteriormente se hablará sobre métodos de ampliación de la vida útil. Y como la Nanotecnología ha venido aplicándose en la industria de la construcción para ofrecer materiales con propiedades mejoradas.

En el capítulo 2. Se abarcarán los antecedentes, empezando por mencionar que las estructuras de concreto disminuyen su vida útil debido a diversos factores, por consiguiente, presentan una pérdida de durabilidad, nuevamente se abarca el tema de la caracterización microestructural de concretos y morteros.

Así también se habla sobre nuevas técnicas de caracterización no destructivas como la impedancia electroquímica. Empezando a involucrar parámetros como la resistividad que es un indicador de durabilidad.

Finalmente hablamos brevemente sobre el estado del arte de adición de nanopartículas en matrices cementantes aplicadas o inyectadas mediante un campo eléctrico.

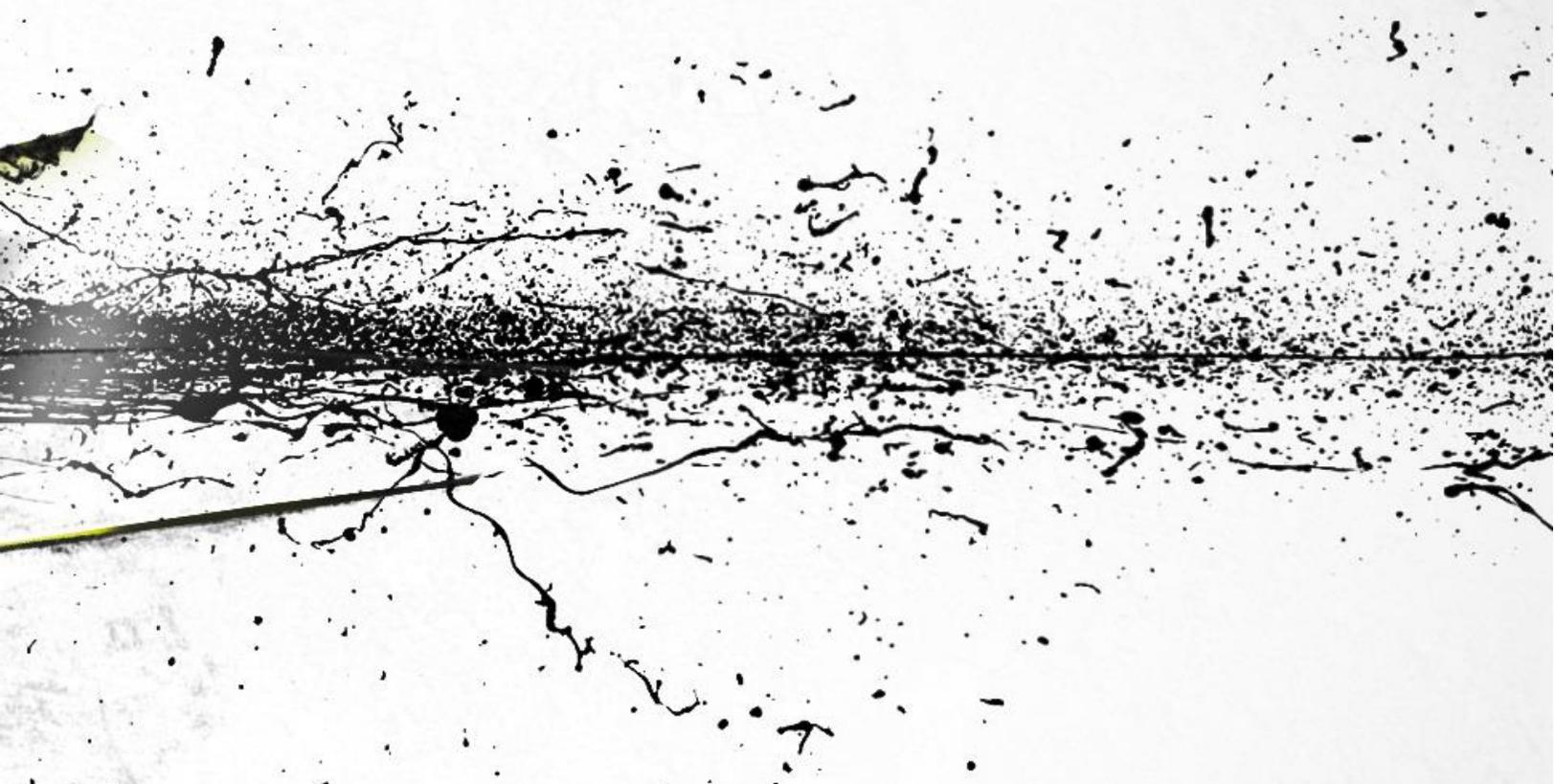
En el capítulo 3. Se describen los detalles del procedimiento experimental efectuado en las diferentes etapas de esta investigación, que se requirieron para cumplir los objetivos planteados anteriormente, con el fin de que todos los ensayos realizados durante este periodo, puedan ser reproducibles en futuros estudios.

Desde la síntesis de las nanopartículas por el método Sol-Gel, en donde los polvos obtenidos se denominarán como nanopartículas base silicio (NBS), siguiendo por la fabricación de los morteros base cemento portland, la aplicación del campo eléctrico que denominara tratamiento electrocinético con NBS

Por ultimo una descripción de las técnicas de caracterización y ensayos utilizados para monitorear los efectos de que inducen las nanopartículas en la microestructura de nuestros morteros.

En el capítulo 4. Se presentan el análisis y discusión de resultados de las técnicas y ensayos utilizados para la caracterización tanto de las NBS como de los morteros de referencia y tratados con nanopartículas.

Para finalmente llegar a las conclusiones finales de este proyecto de investigación y verificar si cumplimos la hipótesis planteada inicialmente.



Capítulo 1.

Generalidades

1.1 Concreto hidráulico

Una de las industrias más representativas del sector de la construcción, es la industria del cemento portland y del concreto hidráulico, cuyos productos están presentes prácticamente en toda la infraestructura que conocemos. Actualmente, la producción de cemento portland se lleva al cabo en casi todos los países del mundo, llegando a unos 2,770 millones de toneladas anuales (The European Cement Association, 2008).

Datos recientes indican que la producción de cemento ha superado los 3.6 billones de toneladas para satisfacer las demandas de la población mundial en cuanto a infraestructura y construcción se refiere. (Chuah et al, 2014).

No cabe duda de que el cemento portland que es el principal constituyente de todo concreto hidráulico mantiene su popularidad dentro del gremio de la Ingeniería Civil, debido a que este material brinda propiedades como: trabajabilidad, resistencia mecánica, que prácticamente puede adoptar cualquier molde e incluso la propiedad de endurecer bajo el agua.

En tanto, si tomamos en cuenta un consumo de cemento promedio de 250 kg/m³, la cantidad concreto hidráulico asciende actualmente a 11,080 millones de m³, lo que nos representaría 1.6 m³ de concreto por habitante del planeta (Aïtcin, 2007). Por lo que hace que el concreto sea el material más ampliamente utilizado en la industria de la construcción.

1.1.1 Definiciones y propiedades

El concreto es básicamente una mezcla de dos componentes: agregados y pasta. La pasta, compuesta de cemento portland y agua, une los agregados, normalmente arena y grava (piedra triturada, piedra machacada, pedrejón), creando una masa similar a una roca. Esto ocurre por el endurecimiento de la pasta en consecuencia de la reacción química del cemento con el agua. Otros materiales cementantes y adiciones minerales se pueden incluir en la pasta.

La hidratación empieza cuando el cemento entra en contacto con el agua. En la superficie de cada partícula de cemento se forma una capa fibrosa que gradualmente se propaga hasta que se enlaza con la capa fibrosa de otra partícula de cemento o se adhiera a las sustancias adyacentes. El crecimiento de las fibras resulta en rigidez, endurecimiento y desarrollo progresivo de resistencia.

La rigidez del concreto puede reconocerse por la pérdida de trabajabilidad, la cual normalmente ocurre después de 3 h de mezclado, pero es dependiente de la composición y finura del cemento, de cualquier aditivo usado, de las proporciones de la mezcla y de la temperatura.

Consecuentemente, el concreto fragua y se endurece. Por su parte las reacciones de hidratación continúan mientras existan condiciones favorables de temperatura y humedad (curado) y espacio disponible para la formación de los productos de hidratación. A medida que la hidratación continúa, el concreto se vuelve más duro y resistente.

La función principal del curado, es mantener una temperatura y contenido de humedad satisfactorios, por un periodo de tiempo que empieza inmediatamente después de la colocación (colado) y del acabado, para que propiedades deseadas tales como: la durabilidad, la resistencia mecánica, impermeabilidad, resistencia a la abrasión, estabilidad adimensional, resistencia a congelación y deshielo u a descongelantes (sales), puedan desarrollarse al máximo en el concreto endurecido.

1.1.2 Porosidad en matrices base cemento Portland

El desarrollo de la estructura porosa en los materiales base cemento es uno de los puntos que más influyen en el comportamiento físico-mecánico y químico de estos materiales, así como de su resistencia a la exposición a los más variados ambientes agresivos.

La estructura porosa y la fase acuosa que éstos contienen constituyen un sistema termodinámicamente abierto y, por ende, dinámico, cuyos equilibrios fluctuarán en función del medio ambiente exterior, la humedad relativa, la penetración de agentes agresivos, etc.

Esta microestructura porosa y la fase acuosa determinan el transporte de iones en el material y su interacción con los componentes de los materiales base cemento, así como las características de difusión de estos materiales.

Los materiales base cemento son materiales fundamentalmente porosos. A pesar de que existen materiales de altas prestaciones y de que se han tratado de desarrollar sistemas de porosidad reducida (Pedersen, 1998), la realidad más común es la presencia de porosidad.

En la figura 2 podemos observar los diferentes tipos de poros presentes en una matriz cementante.

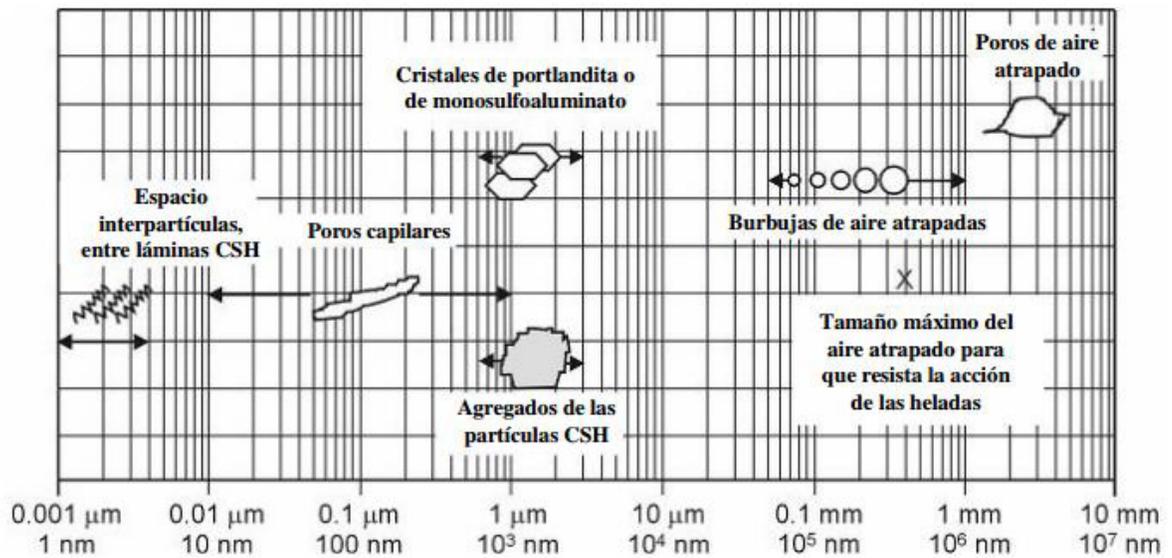


Figura 2. Rangos dimensionales de diferentes fases sólidas y poros en una matriz cementante (Mehta, 2006)

Desde el punto de vista de los materiales base cemento, la clasificación de mayor utilidad es la relativa al tamaño de los poros, que se presenta en la tabla 1. De todos ellos, los poros capilares y los macroporos son los más estrechamente relacionados con la durabilidad.

Tabla 1. Clasificación de poros en una matriz cementante (Young, 1997)

Designación	Diámetro	Características	Papel del agua	Propiedades influenciadas
Macroporos	1.0-0.1 mm	Huecos esféricos grandes	Tiene propiedades de fase sólida	Permeabilidad y resistencia
	50-10 μm	Capilares grandes	Tiene propiedades de fase sólida	Permeabilidad y resistencia
Poros capilares	10-0.05 μm	Capilares de tamaño moderado. Huecos capilares. Poros entre partículas	Genera fuerzas de tensión superficial moderadas	Permeabilidad, resistencia y retracción a elevadas HR
	10-2.5 nm	Pequeños capilares de gel	Genera fuerzas de tensión superficial intensas	Retracción a HR del 50 %
Poros de gel	2.5-0.5 nm	Microporos, poros de gel y poros intergranulares.	Agua fuertemente absorbida; no forma menisco	Retracción y fluencia
	< 0.5 nm	Microporos interlaminares. Poros intragranulares.	Agua estructural implicada en los enlaces	Retracción y fluencia

Actualmente podemos apoyar en técnicas de caracterización fisicoquímicas: como la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y obtención del tamaño de poro por fisorción de N_2 , así como también, técnicas electroquímicas: como la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), para evidenciar en mayor grado los cambios en la microestructura.

Por ejemplo, durante los últimos 20 años, el microscopio electrónico de barrido (SEM) con la imagen de electrones retrodispersados en superficies pulidas se ha consolidado como un método para el estudio de matrices cementantes. Algunas de las ventajas son:

- La visualización de secciones transversales pulidas representativas.
- Amplia gama de aumentos, es posible observar la morfología de los silicatos de calcio hidratados, etringita, etc. y poros por debajo de 100 nm aproximadamente.
- Contraste reproducible que permite la cuantificación por análisis de imágenes de los diferentes constituyentes microestructurales.
- Posibilidad de combinar imágenes con información de microanálisis químicos puntuales.

Las principales limitaciones de la técnica son la resolución espacial, que es menor que la imagen de electrones secundarios (se utiliza con superficies de fractura) y el hecho de que se pueden observar sólo las secciones bidimensionales de una microestructura tridimensional. (Scrivener, 2004)

En lo que respecta al tamaño de poro por fisisorción de N₂, La adsorción física de gases y vapores constituye una de las técnicas más completas y extendidas para el estudio de la textura de adsorbentes de todo tipo. Aunque existen otras técnicas, tales como la porosimetría de mercurio, difracción de rayos X (de ángulo pequeño y normal) entre otras.

Ninguna es tan utilizada como la de adsorción, debido a su bajo costo, además de que permite el estudio de todo tipo de texturas porosas, mientras que las otras técnicas cubren un intervalo de porosidad restringido (Martín-Martínez, 1990). Por ello es que se utiliza en la caracterización de los diferentes tipos de poros mencionados en la tabla 1 en matrices cementantes en estado endurecido.

Adicionalmente, las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en concretos han tomado gran relevancia en los últimos años, además de ser una prueba no destructiva, debido a que se puede correlacionar las propiedades dieléctricas con la microestructura de la MC.

Algunos trabajos recientes en este campo han demostrado la relación de dos constantes de tiempo en los dominios de alta frecuencia. La capacitancia que se asocia a uno de estas constantes de tiempo se correlaciona con la fase sólida en la MC, mientras que la resistencia o la máxima transferencia de carga se relacionan con la porosidad. En forma muy general la EIS ha mostrado excelentes resultados en el análisis de las distintas interfaces en concretos, permitiendo aproximar mecanismos de reacción sin alterar prácticamente las condiciones del sistema. (Perez, 2002)

La importancia de conocer la evolución microestructural de matrices cementantes radica en el hecho, de que, en función del tamaño y distribución del poro, pueden ejercer bastante influencia en las propiedades de los materiales base cemento portland: permeabilidad, durabilidad, resistencia mecánica, etc.

1.1.3 Durabilidad de las estructuras de concreto

La durabilidad del concreto se puede definir como la habilidad del concreto en resistir a la acción del ambiente, al ataque químico y a la abrasión, manteniendo sus propiedades de ingeniería. Los diferentes tipos de concreto necesitan de diferentes durabilidades, dependiendo de la exposición del ambiente y de las propiedades deseables.

Los componentes del concreto, la proporción de éstos, la interacción entre los mismos y los métodos de colocación y curado determinan la durabilidad final y la vida útil del concreto.

El concreto adecuadamente diseñado debería durar sin daños significativos. Sin embargo, a pesar de los grandes esfuerzos de investigación realizados hasta ahora y que se continuará por hacer, el concreto se enfrenta a una debilidad fundamental: la falta de comunicación en un sector muy fragmentado que carece de una visión de la fuerza y el futuro de su propio material.

Es decir, en la práctica es frecuente observar que, el concreto es todavía especificado en cuanto a su resistencia a la compresión a veintiocho días, sin tener en cuenta las condiciones ambientales en las que se tendrá que cumplir su función estructural.

Como consecuencia, muchas estructuras de concreto están fallando prematuramente, proyectando una mala imagen de éste para el público. Por otra parte, el concreto es a menudo maltratado durante su colocación y curado, por lo que, en obra, un excelente concreto puede ser instantáneamente transformado en un concreto pobre. (Aïtcin, 2007).

Aunado a esto los materiales base cemento portland son considerados de naturaleza porosa debido a su proceso de hidratación, dicha porosidad intrínseca es la principal vía de acceso por la cual diferentes agentes agresivos, que pueden estar presentes en la naturaleza como los cloruros y/o sulfatos o los que están presentes en la atmósfera producto de la actividad antropogénica como el dióxido de carbono, etc. pueden penetrar a la matriz cementante a través de la red de poros ocasionando un deterioro acelerado de la estructura de concreto.

Los problemas de durabilidad no se limitan a su diseño inicial y construcción, tienen una fuerte intervención en la operación, debido a que ocasionan costos y pérdidas económicas para el propietario o inversionista.

Ya sea por reparación de las zonas afectadas, por la sustitución de elementos que se han deteriorado o por costos operativos imputables a remodelaciones o mantenimientos periódicos.

Tan sólo en Estados Unidos los problemas de durabilidad que afectaban las estructuras de transporte intermodal tuvieron un costo de \$20 billones de dólares en 1986 (Buffenbarger, 1988) y *datos más recientes* estiman que los costos anuales en todo el mundo rondan los USD\$ 2.2. trillones, que es aproximadamente un 3% del producto interno bruto del mundo. (Al Hashem, 2011)

Por tal motivo, al hablar de durabilidad, se debe tener un enfoque holístico que integre los aspectos más relevantes para la construcción de estructuras de concreto con alta durabilidad. Es un tema actual que acaparará mayor atención en varios ámbitos: profesional, financiero y académico, provocado por el alto impacto socioeconómico que tiene en la infraestructura.

1.1.4 Métodos para ampliación de vida útil de las estructuras de concreto reforzado.

Las excepcionales virtudes del concreto armado como material de construcción, determinaron a fines del siglo pasado una rápida expansión de su utilización. El volumen, pero sobre todo la variedad y el aspecto de las obras en el concreto armado, generó una tecnología en permanente transformación, que acumula un aporte considerable de ingenio y este, a su vez, una industria de equipos, tanto para la fabricación como para la colocación en sitio del concreto y su armadura, en continuo desarrollo y de amplia incidencia en la economía mundial.

Como material de construcción, se pensó que el concreto podría tener una duración ilimitada. Sin embargo, en la actualidad se reporta un número cada día creciente de estructuras prematuramente deterioradas por corrosión del acero de refuerzo. Esta corrosión, en general, se debe al ataque destructivo de iones cloruro que penetran desde el exterior por difusión o porque fueron incorporados a la mezcla de concreto y/o a la carbonatación del recubrimiento de concreto.

La corrosión en la armadura del concreto es un área claramente interdisciplinaria donde la química, en especial la electroquímica y la cinética, tienen un papel principal. La indicación elocuente de la importancia del tema, se manifiesta en el creciente número de artículos especializados en revistas científico-técnicas, en la aparición de nuevas empresas orientadas a los trabajos en corrosión y a través de la divulgación y diversificación de instrumental para el monitoreo del medio ambiente y la medición de las características relevantes del concreto para definir su respuesta al fenómeno de corrosión.

Los especialistas señalan la importancia de un correcto diagnóstico, existiendo el riesgo de que intervenciones incorrectas reduzcan la durabilidad que tiene la estructura primitiva. Consideraciones de orden técnico y económico determinan las medidas a tomar.

Los costos de mantenimiento de la estructura, como los de corrección o contención de las patologías generadas por el fenómeno, cuando éstos son técnicamente posibles, son económicamente tan significativos como para que se estimule la investigación científica y tecnológica. A nivel mundial se han venido produciendo pérdidas cuantiosas debido a este problema. Se calcula un costo de 300,000 millones de dólares por fallas en la infraestructura en los Estados Unidos de América (Gundaker, 1996.). Así mismo, se estima que, de esa cantidad, es posible evitar pérdidas por alrededor de 100,000 millones de dólares tomando medidas de prevención contra la corrosión.

La corrosión del refuerzo metálico embebido es reconocida como uno de los mayores problemas en estructuras de concreto convirtiéndose en un tema que requiere la atención de los ingenieros de mantenimiento de estructuras de concreto, tales como carreteras y puentes (Kessler, 1997)

Diversos métodos se han utilizados para proteger al concreto, comenzando por la calidad de los constituyentes de la mezcla (controlando las propiedades fisicoquímicas). Directa e indirectamente se puede minimizar el deterioro con pinturas, revestimientos del acero y recubrimientos sobre el concreto. (Véase figura 3)

En estructuras nuevas, el uso de un buen concreto sería la mejor solución, ya que no existe mejor protección del refuerzo de acero que la película pasivante formada por la hidratación del cemento. En estructuras existentes, el control de deterioro dependerá del diagnóstico de la patología determinada. Sin embargo, es importante indicar que aun con todas las investigaciones realizadas sobre el particular todavía existe incertidumbre al respecto. La diversidad de procedimientos y productos ofrecidos en el mercado constituyen todavía un amplio campo de investigación a partir de los fundamentos teóricos y de los resultados obtenidos en los casos que han sido aplicados.

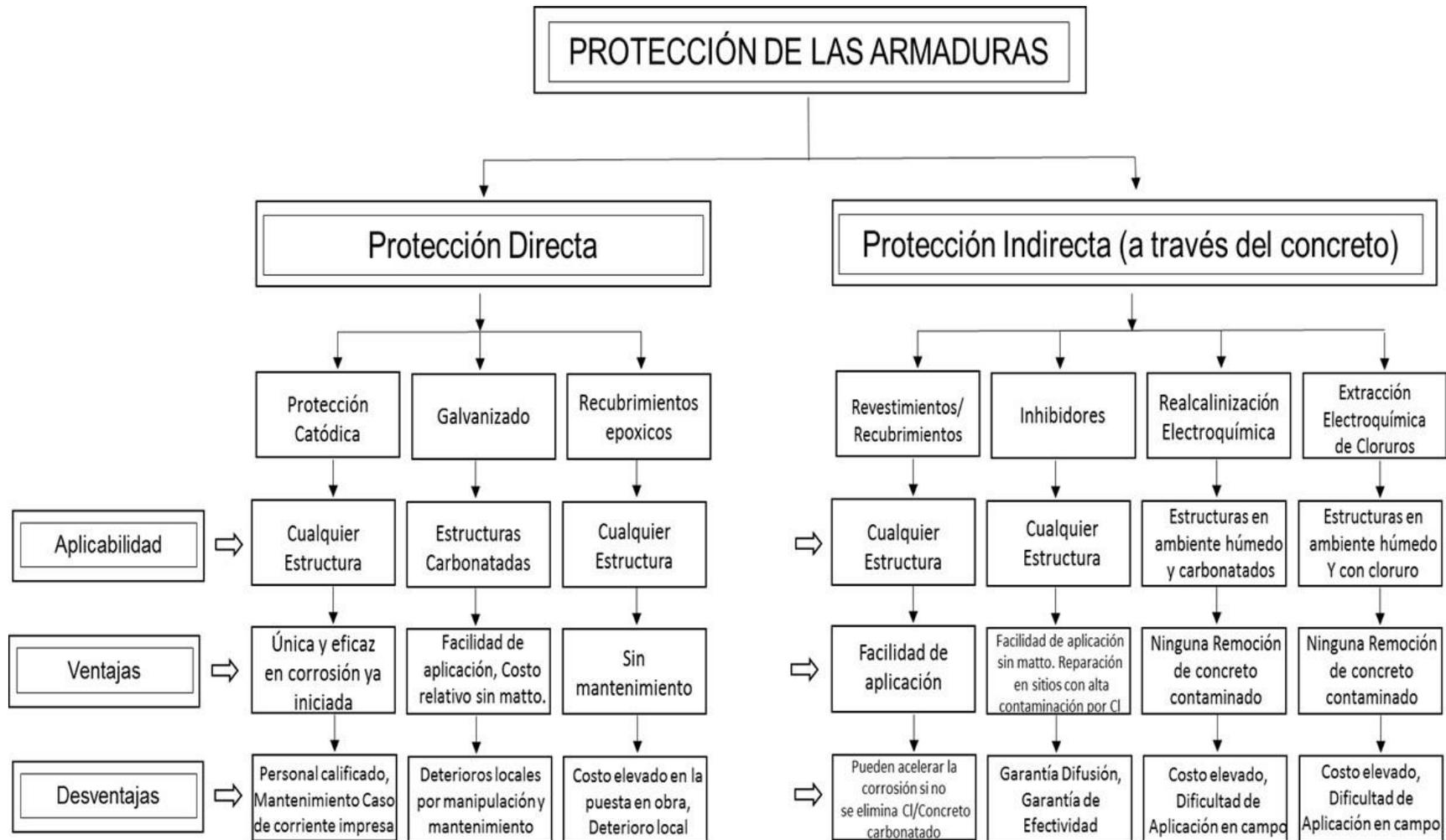


Figura 3. Métodos de ampliación de vida de servicio de estructuras de concreto (Oladis, 1997)

1.2 La Nanotecnología

La nanotecnología avanza a pasos agigantados, se dice que es la siguiente revolución industrial (Sobolev, 2005). Entre 1997 y 2003 la inversión en nanotecnología se incrementó en 40% llegando a los 35,000 millones de euros. Algunas estimaciones predicen que los productos y servicios relacionados a la nanotecnología podrían llegar más allá de 1, 000,000 millones de euros al año después del 2015. (Andersen, 2007).

1.2.1 Fundamentos

La historia de la civilización ha mostrado la habilidad del ser humano por modificar la naturaleza a grandes escalas para lograr un beneficio de su entorno natural. Desde la construcción de las pirámides de Egipto y del México prehispánico, la gran muralla China hasta el edificio Empire State en New York, son tan solo algunos ejemplos. Menos notorio, pero igual de importante, ha sido el avance del hombre para conquistar la materia en el otro extremo de las escalas.

Aunque desde tiempos antiguos ya se presentaba el uso de la nanotecnología, no fue hasta tiempos más recientes que se comenzó a poner un mayor interés en esta fascinante área. En 1960 el premio Nobel de Física Richard Feynman presentó una conferencia llamada “There is plenty of room at the bottom” en una reunión de la Sociedad Americana de Física (Feynman, 1960). En esta plática propuso manipular los átomos individualmente para poder construir pequeñas estructuras que poseyeran la mayor variedad de propiedades.

Un nanómetro (nm) actualmente tiene la aceptación en el Sistema Internacional de Unidades (SI), donde 1 nanómetro es equivalente 1×10^{-9} metros. A esta escala de la que estamos hablando, se encuentran muy cercanos el tamaño de los átomos y moléculas que componen la materia. Para tener una idea de que tan pequeño es un nanómetro, pensemos en el diámetro de un cabello humano, el cual mide aproximadamente 80,000 nm, la doble hélice del ADN tiene un espesor de 2 nm.

Las nanopartículas deben cumplir 3 condiciones: que el tamaño este comprendido en 1 y 100 nm por lo menos en una dimensión (1D, 2D, 3D) que las propiedades de los materiales cambien en este rango y que exista un control y entendimiento de lo que se está fabricando (Martín-Gago, 2009).

El concepto “Nanotecnología”, fue creado en el año de 1974 por el Prof. Norio Taniguchi, de la Universidad de Ciencias de Tokio, que decía: “La nanotecnología consiste en el procedimiento de separación, consolidación y deformación de materiales átomo por átomo o molécula por molécula” (Taniguchi, 1974). Durante este año la nanotecnología comenzó a crecer con fuerza y condujo a los científicos más optimistas a trabajar con empeño en distintos temas.

La idea de que en algún sentido se podría tocar los átomos y las moléculas, surgió en la década de los 80, cuando estudiosos apoyados por la teoría propuesta por el Dr. K. Eric Drexler, consiguieron manipular los átomos y las moléculas. Lo cual causó gran controversia de opiniones en la época y dio motivos para que la justicia interviniera, por el temor de que sea usado con intenciones bélicas o ilícitas. (Drexler, 1981)

1.2.2 Síntesis de nanopartículas: Método Sol-Gel

Los métodos de síntesis de nanopartículas suelen agruparse en dos categorías (Véase tabla 2): los métodos físicos y los métodos químicos (Rao, 2006; Schmid, 2004). La primera consiste en la división de sólidos máxicos en porciones más pequeñas.

Este enfoque puede involucrar la molienda o el desgaste, métodos químicos, y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados.

Los métodos químicos, consisten en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Este último enfoque es mucho más popular en la síntesis de nanopartículas.

Tabla 2 Algunos métodos de síntesis de nanopartículas (Rao, 2006)

Métodos Físicos	Métodos Químicos
a) Evaporación térmica	a) El método coloidal
b) El depósito químico en fase vapor	b) Reducción fotoquímica y radioquímica
c) La preparación de clusters gaseosos	c) Irradiación con microondas
d) La implantación de iones	d) Utilización de dendrímeros
	e) Síntesis solvotermal
	f) Método sol-gel

De los métodos químicos, también conocidos como métodos de química suave, el método sol-gel es un proceso químico en fase húmeda ampliamente utilizado en la ciencia de los materiales. Este método se utiliza principalmente para la fabricación de nanomateriales.

Se parte de una solución química o sol que actúa como precursor de una red integrada ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros. Los precursores típicos del proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos, que sufren varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel.

En general, los alcóxidos son muy sensibles a la humedad (se descomponen muy fácilmente ante la presencia de ésta), es por ello que la hidrólisis para la formación del gel es llevada a cabo usando alcoholes como un solvente común para los diferentes líquidos inmiscibles.

Un gel polimérico es una red macromolecular infinita, la cual está hinchada por solvente. Un gel puede ser creado cuando la concentración de la especie dispersa aumenta. El solvente es atrapado en la red de partículas y así la red polimérica impide que el líquido se separe, mientras el líquido previene que el sólido colapse en una masa compacta.

La deshidratación parcial de un gel produce un residuo sólido elástico que se conoce como xerogel. Finalmente, este material es completamente deshidratado y eventualmente tratado térmicamente en flujo de gas para obtener el material nanoestructurado final.

El método sol-gel ha sido usado en los últimos años para preparar una amplia variedad de materiales nanoestructurados. El método es atractivo porque involucra procesos a baja temperatura. También la alta pureza y homogeneidad son atribuibles a su forma de preparación en sistemas multicomponente (de-Jong, 2009)

En el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas por el método sol-gel y los polvos obtenidos les llamaremos nanopartículas base silicio (NBS).

Tabla 3. Ventajas y desventajas del proceso sol-gel (*Cushing, 2004; Wilson, 2002; Li S. P., 2000; Van Helden, 1981; Brinker, 1982*)

N°	Ventajas	Desventajas
1	Alta homogeneidad y pureza de los reactivos	Alto costo de las materias primas
2	Control total del tamaño de partícula	Encogimiento en los procesos de secado y sinterización
3	Áreas específicas altas	Tiempos de procesamiento
4	Mayor estabilidad térmica	La formación de grietas en capas gruesas
5	Distribución de tamaño de poro controlada y bien definida	La formación de monolitos
6	Facilidad en la adición de elementos de red de los materiales	

1.2.3 La Nanotecnología en materiales base cemento portland

Los nanomateriales están ganando atención generalizada para ser utilizados en el sector de la construcción para exhibir y mejorar el rendimiento de los materiales en términos de funciones inteligentes y características sostenibles.

Durante la última década un número de nanomateriales tales como nanosílice, nanotitanio, los nanotubos de carbono y nanoalúmina han sido explorados y entre ellos la nanosílice se ha utilizado más ampliamente.

Un número de publicaciones han aparecido hacia el uso de está nanopartícula en sistemas base cemento portland, principalmente debido al hecho de que su mecanismo de hidratación todavía no es completamente entendido. Por consiguiente, los investigadores se están centrando en la ciencia básica de este material a nivel nano/atómica. Y continúan estudiando la durabilidad y la sostenibilidad del concreto con la incorporación de nanopartículas. (Singh, 2013)

En la figura 10 podemos observar el tamaño de partícula de los materiales que conforman el concreto.

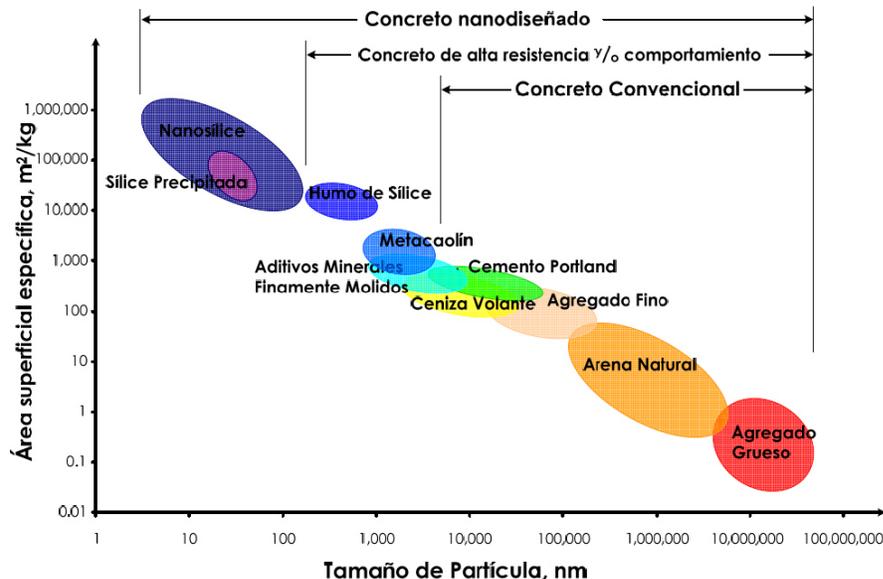


Figura 4. Tamaño de partículas y área superficial específica de los materiales en el concreto (Sobolev, 2005)

La incorporación de nanopartículas se han venido aplicando cada vez más en materiales base cemento portland en la medida que se pueda comprender su interacción con los elementos químicos presentes en el cemento se podrán crear materiales con algunas propiedades excepcionales (Lin, 2008).

Con respecto al uso de nanopartículas de sílice como adición al concreto, disímiles investigaciones se enfocan sobre la adición en estado fresco, es decir durante el mezclado de los diferentes constituyentes del concreto para mejorar sus propiedades mecánicas después del fraguado, es decir la adición debe ser implementada desde el diseño de la mezcla.

Mohamed Heikal et al, (Heikal, 2013) investigaron sobre el efecto de la nanosílice sobre las propiedades fisicoquímicas, evaluaron los esfuerzos a la compresión y a la flexión de pastas y morteros de cemento portland ordinarios con adiciones de escoria granulada de alto. Prepararon diferentes mezclas con diferentes cantidades de nanosílice, evaluando a los 3, 7, 28 y 90 días.

Después de comparar los resultados se encontró que la mezcla que contenía cemento portland ordinario, con un 45% de escoria granulada de alto horno en peso del cemento y la nanosílice de un 3-4 % en peso del cemento presentaron las más altas propiedades mecánicas con respecto a las muestras de referencia.

Alireza Najigivi et al, (Najigivi, 2013) evaluaron los efectos de dos diferentes tipos de nanosílice (series N y M) con diferentes mezclas de concreto binario en dos tipos de curados distintos.

Las series N y M con un tamaño promedio de partícula de 15 nm. Se utilizaron diferentes porcentajes de adición de NS 0.5%, 1.0%, 1.5% y 2.0% de N y 2% de M en mezclas de concreto con la misma relación agua cemento las cuales fueron probadas a la compresión.

Concluyen que las nanopartículas de sílice juegan un papel importante en la mejora de las propiedades mecánicas del concreto por la formación adicional del gel de silicatos de calcio hidratados durante el proceso de hidratación del cemento portland.

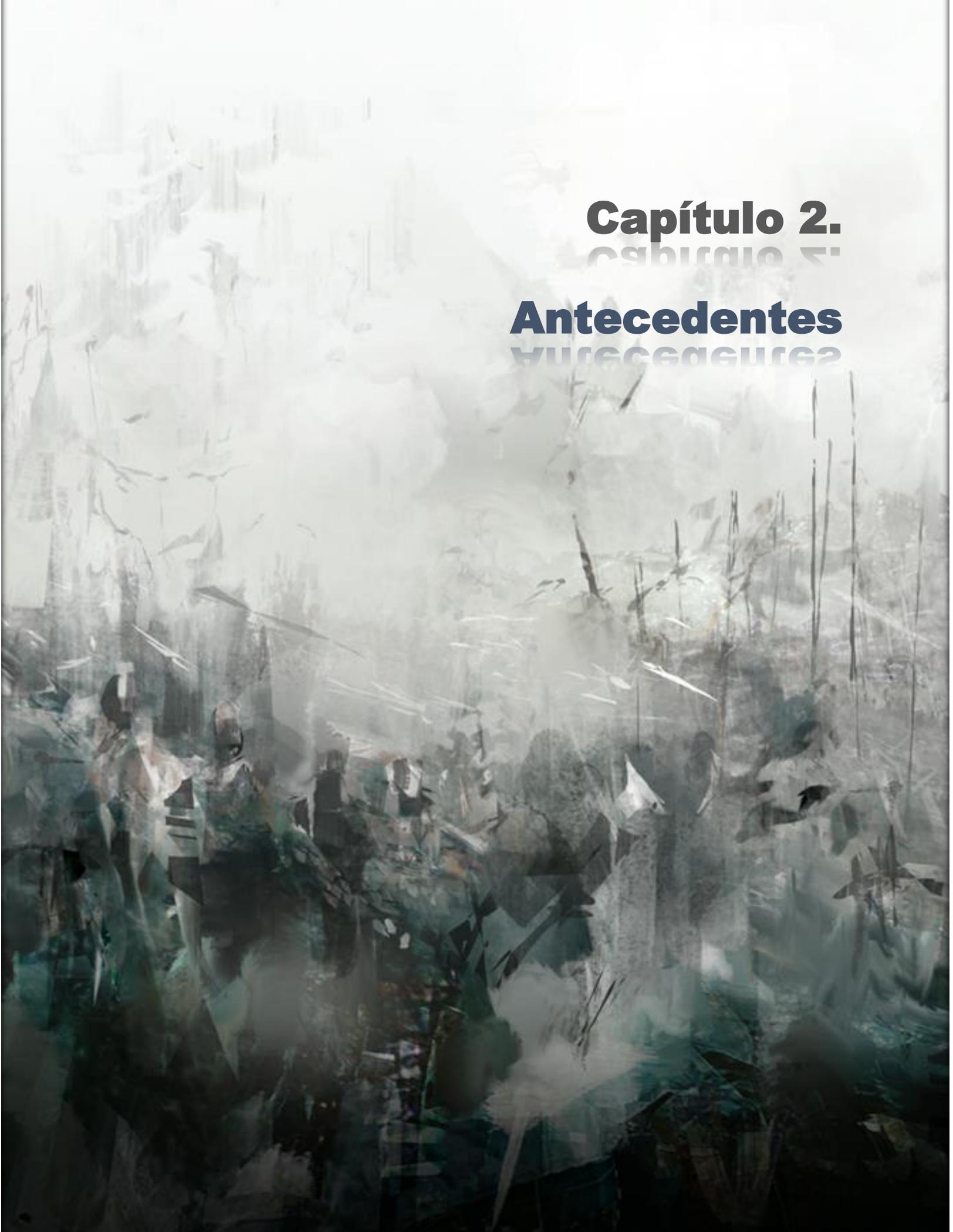
Estos resultados coinciden con trabajos previos de *Qing Y. et al.*, (Qing, 2007) , *Li H. et al.*, (Lin, 2008) , *Porro A. et al.*, (Campillo, 2005) , *Dolado J.S. et al.* (Dolado, 2007) y *J.Y. Shih et al.* (Shih, 2006), en donde se utilizaron tamaños de nanopartículas y dosificaciones similares en pastas y morteros de cemento portland, en todos los casos se observa la tendencia a mejorar las propiedades mecánicas.

La dosificación de nanosílice estaba entre 3% y 6% en peso del cemento, encontrando también que las muestras fabricadas con nanopartículas mostraron mayores reducciones en la cantidad y en los tamaños de los cristales del hidróxido de calcio (CH) en la zona de interface, mayor resistencia a la flexión y compresión a edades tempranas en relación con las muestras de referencia e incluso en muestras donde se utilizaban cementantes suplementarios como el humo de sílice.

Las nanopartículas promovieron numerosos centros de nucleación de los productos de hidratación del cemento, acelerando la hidratación del cemento. Así mismo nanosílice densificó la microestructura de la pasta al incrementarse el grado de hidratación y al reducirse el volumen y la distribución del tamaño de los poros, en especial cuando los tamaños de los poros eran mayores a 10nm.

En conclusión, podríamos decir basado en una revisión del estado del arte que: la adición de nanopartículas de sílice en mezclas de cemento Portland en estado fresco (es decir durante el mezclado de pastas, morteros y/o concretos) ha demostrado que mejoran las propiedades físico-mecánicas éstos.

La mayor parte de las investigaciones leídas adicionaban las nanopartículas al momento del mezclado, pocos son las que adicionan las nanopartículas a concretos en estado endurecidos, con el fin de provocar un reacción química entre la nanopartícula y el CH disponible en la red de poros capilares, promoviendo la creación de nuevos geles de C-S-H y por ende el bloqueo de poros, evitando el paso de agentes agresivos a la matriz cementante y aumentando la durabilidad de las estructuras de concreto, por lo que existe un área de oportunidad para investigar en ese rubro.



Capítulo 2.

Antecedentes

2.1 Durabilidad de las estructuras de concreto

La clasificación de las causas de deterioro del concreto se puede agrupar en tres categorías, física, química y mecánica (Mehta, 2006; Li Z. , 2011). Para resolver los problemas de durabilidad, muchos investigadores han llevado a cabo estudios profundos sobre estos temas.

Los estudios abarcan temas de carbonatación, la reacción álcali agregado, corrosión en el acero de refuerzo, ataque de sulfatos, lixiviación del CH, y el congelamiento y deshielo.

Como se ha señalado por los investigadores, en la mayoría de los casos, la degradación de una estructura de concreto es un resultado del efecto combinado de varios factores ambientales y de carga (Nguyen, 2007; Rahman, 2012; Desmettre, 2013)

En este sentido, diferentes estudios indican que la vida útil de las estructuras se ira mermando (Helene, 1993; PEREIRA, 2001; Cavalcanti, 2010; Franca, 2011; He, 2011).

Indicando en sus estudios que, en muchas ocasiones el deterioro de la estructura de concreto es debido a la despasivación del acero de refuerzo, que ocurre, esencialmente, por dos motivos principales: primero, debido a la reducción de la alcalinidad del concreto ocasionada por la carbonatación. Segundo, por la presencia de cloruros, que aun cuando con el pH elevado despasivan la armadura puntualmente, formando picaduras de corrosión que reducen la sección transversal de la barra de refuerzo y disminuyen su capacidad de carga.

Otros puntos importantes, que irán mermando la vida útil de las estructuras son las alteraciones que ocurren en el concreto durante su colocación y las que ocurren dentro de las primeras horas hasta meses después de su colocación como: agrietamiento por asentamiento plástico, retracción plástica o por secado, retracción térmica y curado (Aïtcin, 2007).

En figura 11 podemos observar las causas más comunes que deterioran a las estructuras de concreto y por ende disminuyen su vida útil. (Bertolini, 2013).

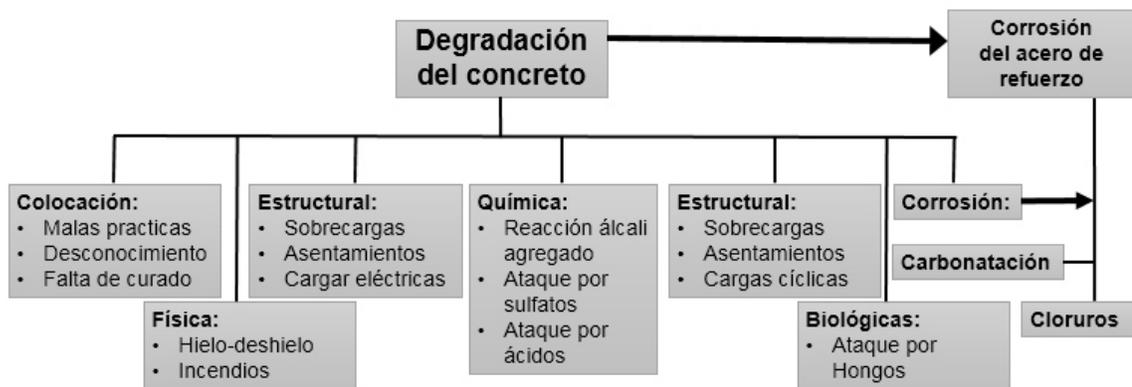


Figura 5. Diagrama modificado de las causas de deterioro de estructuras de concreto reforzado. (Bertolini, 2013)

En este sentido, Tuutti definió un modelo de vida útil que representa el tiempo que tarda una estructura de concreto reforzado cumpliendo los servicios para los cuales fue diseñada. Dicho modelo se puede dividir en dos distintas fases (véase figura 6).

La primera fase es la iniciación, en la cual el acero de refuerzo está pasivado, pero la penetración de sustancias agresivas (CO_2 , cloruros) a través de la superficie de concreto, puede generar la pérdida de esta pasividad.

La duración de la fase de iniciación depende del espesor del recubrimiento y de la velocidad de penetración de los agentes agresivos, así como de su concentración necesaria para despasivar el acero. (Tuutti, 1982)

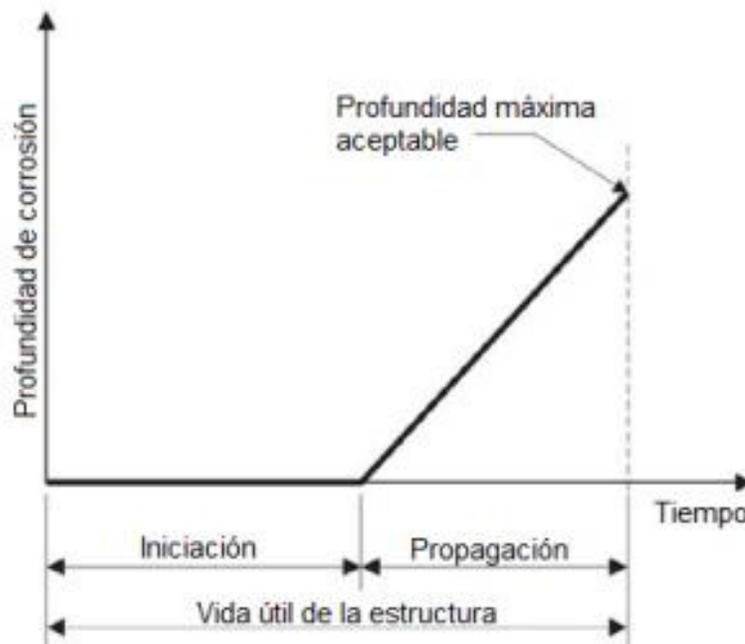


Figura 6. Modelo de Tuutti del tiempo de vida útil de una estructura. (Tuutti, 1982)

La fase de iniciación se termina con la despasivación del acero y da paso a la segunda fase: la propagación de la corrosión, la cual inicia una vez que se ha destruido la capa protectora y propaga la herrumbre por el desarrollo de las reacciones de oxidación en la superficie de las armaduras (Tuutti, 1982).

Esta fase termina cuando se alcanza un estado a partir del cual las consecuencias de la corrosión no se pueden tolerar más (Bazant, 1979). La corrosión solo tendrá lugar si están presentes el agua y el oxígeno en la superficie del acero de refuerzo (Page, 1998).

En este sentido nuevas aplicaciones han surgido desde un punto de vista preventivo, las investigaciones actuales se dirigen hacia el desarrollo de recubrimientos de alta resistencia como: recubrimientos anticorrosivos, resinas y pinturas. (Giúdice, 2007; Ariffin, 2015)

Un problema con los recubrimientos hechos con resinas es que son rígidos y tienen deformabilidad limitada, es decir pueden fallar durante la relajación de esfuerzos durante la vida útil de la estructura. (Aggarwal, 2007)

A pesar de los grandes esfuerzos científicos y tecnológicos por brindar nuevas y mejores estructuras de concreto, los problemas debidos al deterioro prematuro amenazan el crecimiento económico, los recursos naturales y la seguridad humana. (Al-Bahar, 2003; Gjörv, 2009; Gjörv O. , 2011).

Teniendo en cuenta exclusivamente el económico, las pérdidas por deterioro prematuro del concreto, estos son tan representativos, que se estima un costo anual de la corrosión en todo el mundo de USD\$ 2.2. trillones, que es aproximadamente un 3% del producto interno bruto del mundo (Al Hashem, 2011)

En el contexto de innovar y proponer nuevos métodos preventivos para retardar el deterioro de las estructuras de concreto el presente trabajo continua una reciente línea de investigación, inyectar nanopartículas dentro de MC en estado endurecido mediante un campo eléctrico con la finalidad de crear un efecto barrera ante el paso de agentes agresivos.

2.2 Adición de nanopartículas en matrices cementantes en estado endurecido

La adición de nanopartículas en matrices cementantes en estado endurecido, recientemente ha sido estudiada como un método preventivo.

Este método se prefiere para crear un efecto barrera de la matriz cementante y bloquear el paso de agentes agresivos y con ello ampliar la vida útil de la estructura de concreto.

En este sentido investigadores establecen que las nanopartículas podrían reaccionar con el Ca(OH)_2 disponible en la red de poros para formar algunas variantes de C-S-H que es la principal fase ligante de los materiales base cemento portland.

Hasta el momento son pocos los trabajos relacionados con el estudio de los efectos que genera el movimiento de las nanopartículas en una matriz cementante, haciendo uso de la aplicación de un campo eléctrico (Cardenas, 2002; Kupwade-Patil, 2013; Cruz-Moreno, 2014; Fajardo, 2015)

En la figura 7 podemos observar el arreglo utilizado por algunos investigadores, para inducir el movimiento de la nanopartícula con la aplicación de un campo eléctrico, y que, durante su movimiento a través de la red de poros reaccionen químicamente con el hidróxido de calcio. (Véase figura 8).

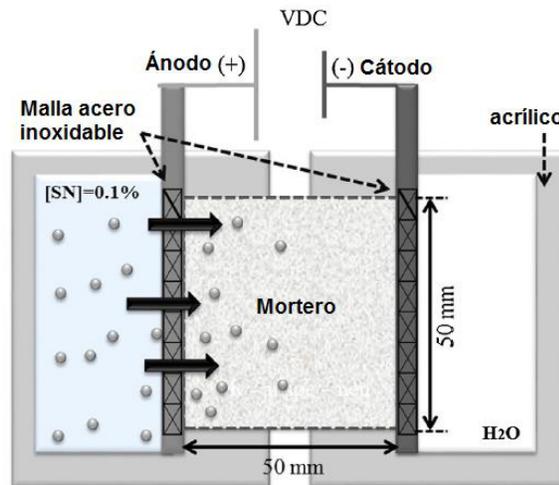


Figura 7. Arreglo para movimiento de las nanopartículas al interior de una matriz cementante en estado endurecido aplicando un campo eléctrico. (Fajardo, 2015)

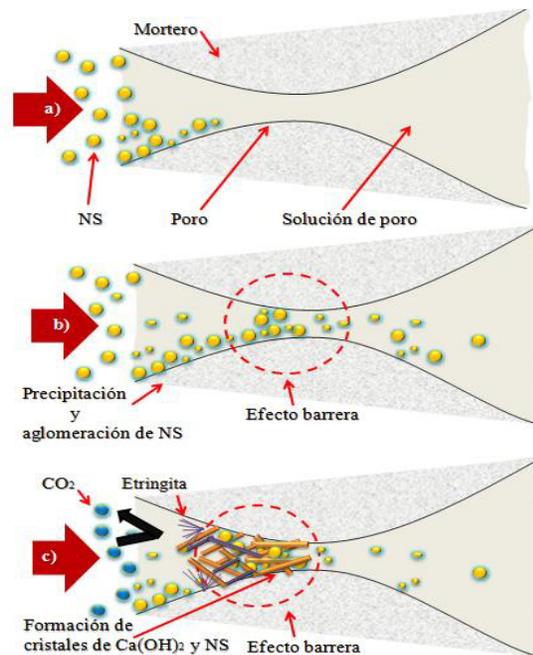


Figura 8. Esquema de la posible reacción de la nanopartícula dentro de la red de poros y su reacción química con hidróxido de calcio para formar el efecto barrera ante el paso de agentes agresivos. (Cruz-Moreno, 2014)

Cárdenas et al., (Cardenas, 2002 , 2006, 2010 y 2011). Utilizó un tratamiento electrocinético con nanopartículas para mitigar la corrosión en concretos reforzados. Un campo eléctrico fue utilizado para inducir nanopartículas a través de la red de poros y directamente hacia el refuerzo. (Véase figura 9)

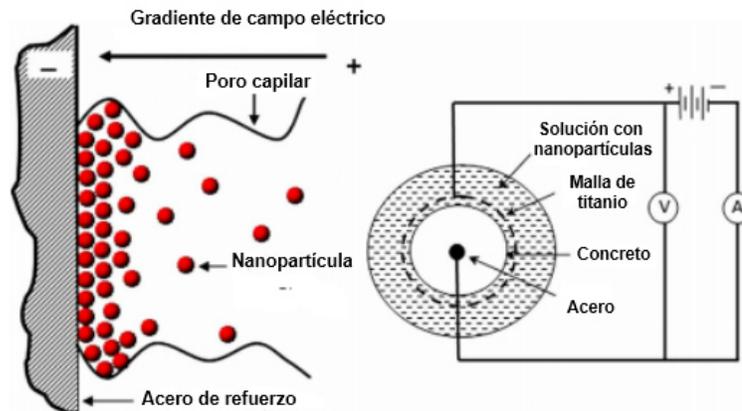


Figura 9. Concepto de transporte de nanopartículas en los poros capilares y el circuito de tratamiento electrocinético. (Cardenas, 2002, 2006, 2010 y 2011)

Esto con la finalidad de utilizar las nanopartícula como un agente bloqueador de poros para prevenir el ingreso de cloruros. La efectividad del tratamiento se examinó tanto para el concreto recién mezclado y relativamente maduro.

Probetas cilíndricas de concreto reforzado fueron sometidos al tratamiento con nanopartículas, inmediatamente después de la bachada y luego expuestos a cloruros por un período de dos años.

Los especímenes tratados con esta técnica exhibieron una reducción en las tasas de corrosión por un factor de 74 en comparación con los controles no tratados. Otro conjunto de muestras fue expuesta a cloruros por un período de dos años anteriores a la aplicación del tratamiento.

Este estudio concluyó que los cambios microestructurales derivados del tratamiento fueron efectivos para la mitigación de la corrosión en muestras a edades tempranas y relativamente maduras.

Una disminución significativa de poros capilares también se identificó a la edad de 28 días después de terminar el tratamiento. La capacidad de sellado de nanopartículas de sílice migrado se mejoró con una menor cantidad de microporos de los morteros tratados.

Además, como se muestra en la figura 9, encontraron que la reacción química de la nanopartícula con la solución de poro (solución simulada en laboratorio) produjo un gel insoluble y variante un C-S-H, conocido con el nombre de plombierita.

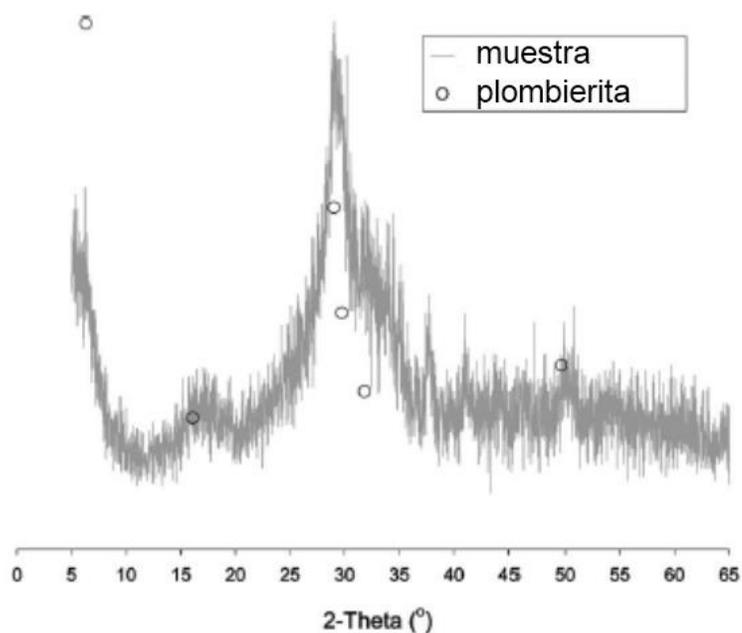
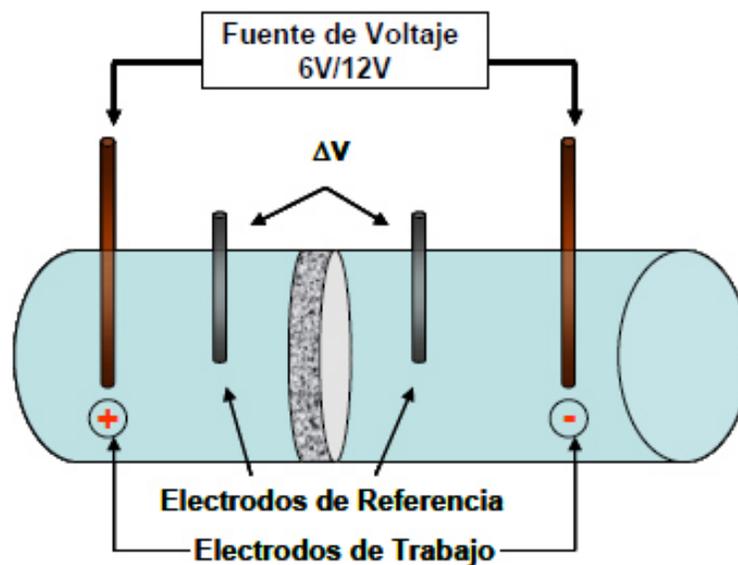


Figura 10. Difracción de rayos X, de la nanopartícula mezclada con una solución de poro simulada. (Cardenas 2006)

Fernández et al., (Fernández, 2011) realizó el movimiento de nanopartículas en estado coloidal, al interior de una matriz cementante, a edades tempranas, por medio de la aplicación de electroforesis (véase figura 11)

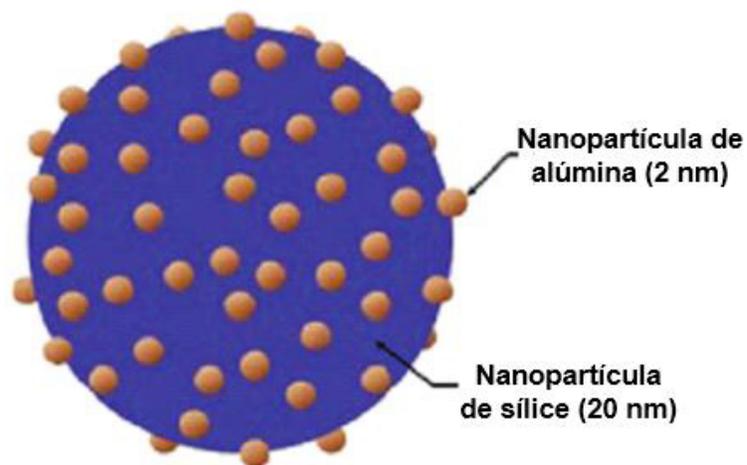
Esta técnica generó una posible aplicación como rehabilitación para las estructuras de concreto reforzado, y para extender su vida útil. Sin embargo, al realizar la evaluación del sentido de la penetración de la nanopartículas, se observó que éste tuvo mayor desplazamiento cuando éstas se trasladaron de la zona catódica a la anódica, debido posiblemente al tipo de nanopartícula utilizada (sílice coloidal comercial).



*Figura 11 Diagrama general de la configuración de la celda de migración.
(Fernández, 2011)*

Kupwade-Patil et al., (Kupwade-Patil, 2013) en esta investigación se elaboraron especímenes en base a la norma ASTM G109 para simular la configuración de la cubierta de un puente y la cual fue sometida a niveles elevados de cloruro. Se hicieron ingresar nanopartículas 24 nm de tamaño directamente a través de la matriz de concreto usando un campo eléctrico.

La intención era utilizar las nanopartículas como agentes de bloqueo de los poros que podría impedir la migración de cloruros hacia la matriz y al acero de refuerzo. Al final de la exposición al agua salina las muestras tratadas con esta técnica exhibieron menor corrosión. Esto debido a que las muestras tratadas presentaron una reducción del 22% en la porosidad con respecto a los especímenes de referencia.



Cruz-Moreno et al., (Cruz-Moreno, 2014) analizó la movilidad bajo campo eléctrico de NBS obtenida por el método Sol-Gel en materiales cerámicos de porosidad similar a la de una matriz de concreto convencional. Para ello, se modificó la carga electrostática de la nanopartícula agregando una suspensión de poliacrilato de amonio y distintas combinaciones de intensidad y tiempo de aplicación de la corriente.

Los resultados de Difracción de rayos X (DRX, por sus siglas en inglés) muestran un compuesto amorfo característico de un precursor del NBS. Las observaciones realizadas en el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) confirman la obtención de partículas con tamaños menores a 20 nm.

Los resultados obtenidos permitieron la caracterización del mecanismo de movilidad de la nanopartícula (NS) a partir de los parámetros establecidos. Se infiere que es factible promover el ingreso de la NS hacia el interior de una matriz cementante para propiciar el desarrollo de reacciones que disminuyen la porosidad del material.

Sánchez et al., (Sánchez, 2014) Aplicaron un tratamiento electroquímico innovador para el sellado de mortero endurecido por la migración de nanosílice. La composición de la suspensión coloidal y la potencia de campo eléctrico se evaluaron como parámetros significativos de la eficiencia en el transporte.

La interacción entre la NS y la matriz cementante se caracterizó por diferentes técnicas: mediciones de resistividad eléctrica, SEM con microanálisis de EDS y porosimetría por intrusión de mercurio. Los resultados mostraron que el transporte de nanopartículas en estado coloidal bajo la acción del campo eléctrico fue efectivo. Una interacción activa con las fases sólidas del mortero de las muestras se confirmó a partir de la disminución en el contenido de portlandita y de la menor relación calcio-silicio (Ca/Si) que se encuentra en las fases hidratadas sólidas de los morteros tratados.

Fajardo et al, (Fajardo, 2015) , investigó sobre la introducción de nanopartículas base silicio (NBS), las cuales se prepararon usando el método sol-gel, y adicionadas a matrices base cemento portland por medio de un campo eléctrico.

Las NBS se prepararon a partir de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ y $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ con una fracción molar de 0.105 en un medio alcalino. Por DRX y microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) confirmaron que se obtuvieron nanopartículas amorfas (20-30 nm). Por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) se mostraron las bandas de silicio amorfo.

Para la migración NBS, se preparó una suspensión de 0,1% en peso y se colocó en una celda en contacto con una muestra de mortero (50 mm de diámetro, 50 mm de longitud). Se aplicó un voltaje (10-20 VDC) durante 4 h, seguido por un período de 54 días de inmersión en agua. Durante este período, mediciones de resistividad se llevaron a cabo hasta que se observó un cambio significativo en los especímenes.

Posteriormente, las muestras fueron expuestas a una atmósfera con CO_2 durante 7 días. Las pruebas realizadas mostraron tanto un aumento en la resistividad eléctrica y una disminución significativa en la profundidad de carbonatación para todos los morteros tratados con NBS.

La última conclusión es confirmada por imágenes de SEM, que muestran la evolución de la microestructura de la matriz, debido a la presencia de los iones de silicio.

Němeček et al., (Němeček, 2015) Investigó sobre la extracción de cloruro en muestras de concreto y mostró las posibilidades de inyección de nanopartículas en conjunto con un agente hidrófobo en estructuras existentes de concreto armado mediante la técnica electromigración.

Empleó pruebas de penetración de cloruro acelerado para simular la exposición de cloruros. Los especímenes de concreto se inyectaron con diferentes concentraciones de nanosílice coloidal y un siliconato. Concluyeron que es posible transportar las soluciones de nanosílice y siliconato en el concreto a través de la aplicación de un campo eléctrico y que una vez inyectado la nanosílice puede actuar como un densificador microestructural y un reductor de la penetración de cloruros debido a la disminución de la difusividad de los concretos tratados.

Como hemos observado en la revisión del estado del arte, la adición de nanopartículas a estructuras en estado endurecido relativamente jóvenes, puede ser en el futuro una novedosa aplicación *in situ* para la prevención y/o rehabilitación de estructuras de concreto.

Más sin embargo pocos han sido los investigadores que han estudiado este rubro, aún quedan algunas áreas de oportunidad por explorar, en cuanto a los cambios microestructurales que sufren las matrices cementantes por la adición de estas nanopartículas. Por ellos basado en técnicas de caracterización podremos conocer y fundamentar efectos en el interior de matrices cementantes.

2.3 Caracterización de matrices cementantes

Recientemente se han desarrollado técnicas de caracterización, que comprenden, parámetros fisicoquímicos o electroquímicos que dan evidencia de los cambios microestructurales en el concreto a nivel de ingeniería.

Estas técnicas proporcionan un medio poderoso para caracterizar concreto en términos de su potencial para ser duradera, que es en gran parte una función de los materiales constituyentes y cómo éstos son procesados para producir un concreto de las propiedades deseadas.

La caracterización puede dar parámetros relacionados con la durabilidad tales como la permeabilidad, conductividad, o similares; en otros casos, pueden brindar datos indirectos de la durabilidad, tales como: un índice de permeabilidad o porosidad o propiedad química del concreto que proporcionan una indicación de potencial durabilidad.

En resumen, se ofrece a continuación un breve estado del arte de las técnicas de caracterización utilizadas en la presente investigación.

2.3.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Mediante el uso de EIS, las propiedades dieléctricas pueden estar correlacionadas con la porosidad y difusividad (Liu, 1999) y la impedancia eléctrica correlacionado con la movilidad iónica (Díaz, 2006).

En una muestra totalmente saturada, la conductividad eléctrica es electrolítico y depende principalmente de la geometría y composición de la estructura de poro y las características de las materias primas del concreto.

La conductividad eléctrica de la mayoría agregados comunes, tales como arena sílica y granito, es extremadamente baja e insignificante en comparación con la conductividad de la pasta de cemento (Wee, 1999).

La pasta de cemento se forma por diferentes productos de hidratación, principalmente hidratos de silicato de calcio e hidróxido de calcio; y por una red de poros lleno de diferentes iones alcalinos. De la misma manera como los agregados, los productos de hidratación pueden ser considerados como aislantes.

Así, la conductividad global del concreto está relacionada con el flujo de iones a través de la red de poros, que proporcionan caminos de baja impedancia eléctrica para la conducción del electrolítico.

La impedancia compleja de un circuito de corriente alterna (AC) es una medida de su resistencia eléctrica tanto dentro como fuera de fase con la alimentación. En una prueba de EIS, se aplica una señal de AC a diferentes frecuencias para determinar la respuesta correspondiente de un material; proporcionando información sobre su macro y microestructura.

Mediante el análisis de espectros de impedancia denominados diagramas de Nyquist, que muestra la relación entre la resistividad, Z' (impedancia real), y, Z'' (impedancia imaginaria). A su vez pueden construirse circuitos eléctricos equivalentes, normalmente integrados por elementos tales como resistencias y capacitores, para dar la misma respuesta como los espectros de impedancia medidos (Feliu, 1998).

El significado físico y la relación entre los parámetros microestructurales y eléctricas del concreto ha sido discutido por Song (Song, 2000)

En un concreto o mortero estándar hay tres posibles caminos para la conducción entre dos puntos. Caminos continuos (CC) es decir los poros capilares, que dominan las propiedades de transporte; caminos discontinuos (CD) son conductos o poros que son interrumpidas y bloqueados en ciertos puntos y caminos aislados (CA) que son materiales altamente resistivos (agregados y partículas de pasta de cemento). Como se muestra en la figura 19.

Un circuito eléctrico equivalente se muestra en la Fig. 13 que se basa en las rutas de transporte ideales en la figura 12. Algunos elementos eléctricos relacionados con las interacciones entre la muestra y los electrodos también se incluyen (Jain, 2011; Sánchez-I., 2008).

Además del circuito equivalente para el concreto mayor definido por (Song, 2000) R_0 es la resistencia eléctrica de electrolitos entre los electrodos de equipos y el mortero muestra y R_3 y C_3 son la resistencia y la capacitancia de la interfaz espécimen-electrodo. El CC conducirá electricidad de la misma manera como una resistencia y están representados como R_1 .

Los CA no conducirán la corriente directa en absoluto, pero, de la misma manera como un capacitor de placas, conducirá la corriente alterna a frecuencias más altas y se representa como C_1 . Los CD conducirán alguna corriente directa, pero también tiene capacitancia y está representado por R_2 y C_2 .

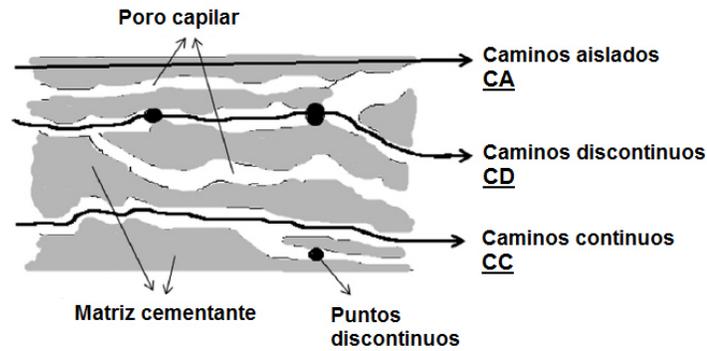


Figura 12. Representación esquemática de la microestructura de un concreto (Lizarazo-Marriaga, 2014)

Bajo condiciones experimentales normales, los resultados del espectro de impedancia del concreto saturado o muestras de mortero dan dos semicírculos claramente identificado como se ve en la Fig. 13 (Cabeza, 2002).

En ese gráfico, el tamaño y las características de las curvas están íntimamente relacionados con el comportamiento capacitivo de los materiales. A frecuencias intermedias (aquellas mayores que 10^3 o 10^4 Hz, dependiendo de cuan cerrados son los poros) la impedancia del electrolito a través tanto de los poros continuos y discontinuos CC y CD de la matriz son significativos.

A alta frecuencia las propiedades dieléctricas de los morteros dominan en frecuencias superiores a 10^5 Hz. Las frecuencias entre 100 y 10^4 Hz son afectadas por el comportamiento de la interfaz electrodo-electrolito.

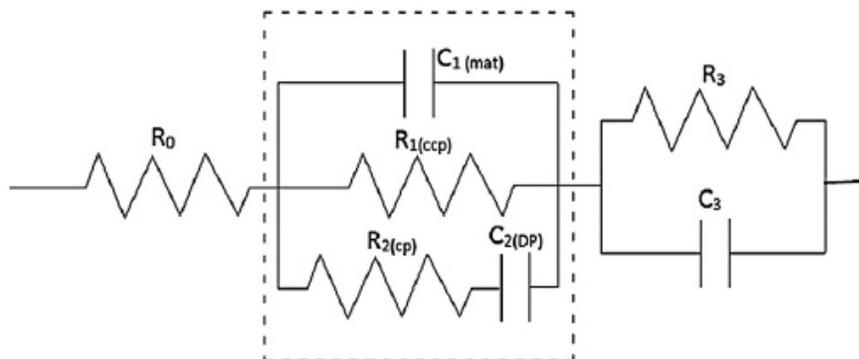


Figura 13. Circuito eléctrico equivalente usado para el análisis de EIS (Song, 2000)

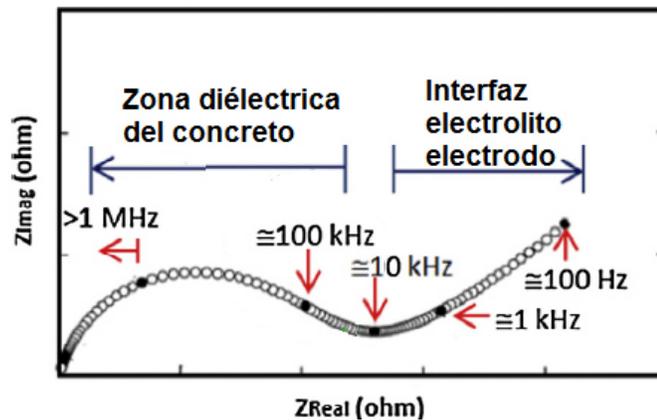


Figura 14. Diagrama de Nyquist típico para un concreto o mortero
(Lizarazo-Marriaga, 2014)

En este contexto, Keddam et al., (Keddam, 1997) estudiaron la aplicación de EIS en el rango de altas frecuencias con la finalidad de determinar el origen de las constantes de tiempo y su relación con las propiedades dieléctricas de pastas de cemento portland. Se concluyó que la constante dieléctrica de la pasta de cemento puede ser determinada sólo cuando las mediciones de impedancia son realizadas para frecuencias superiores a 8 MHz.

Andrade et al., (Andrade, 1999) utilizó la EIS medida en la gama de altas frecuencias de 15 MHz a 10 kHz para monitorear el proceso de fraguado de pastas de cemento portland con contenidos de puzolanas y de diferentes relaciones agua/cemento.

Mediante el análisis de los diagramas de Nyquist calcularon las constantes dieléctricas, las cuales disminuyeron cuando la relación agua/cemento incrementó. Lo que confirma su relación con la variación de la fracción sólida por volumen dentro de la MC. Concluyendo que la evolución de estos parámetros puede explicarse en términos de endurecimiento proceso de pasta de cemento.

Song (Song, 2000) propuso un modelo de circuito eléctrico equivalente para la aplicación de EIS con concretos, que contiene parámetros como: la resistencia de los microporos conectados continuamente en el concreto; la resistencia de los microporos discontinuos, bloqueados por capas de pasta de cemento; y la capacitancia de las capas de pasta de cemento que bloquea los microporos conectados de forma discontinua en el concreto.

El modelo propuesto puede explicar con éxito los fenómenos experimentales observados por otros investigadores, y demuestra su correlación entre las constantes dieléctricas de la EIS con los cambios microestructurales de matrices cementantes.

Pérez (Perez, 2002) presenta la técnica de EIS como una herramienta para el estudio del proceso de corrosión en concreto, con una revisión breve de los fundamentos de la técnica y diversos estudios con propuestas de modelos de circuitos eléctricos e interpretación de resultados.

Muestra las ventajas del uso de EIS para la estimación del grado de corrosión, propone modelos y mecanismos del proceso de corrosión del acero de refuerzo embebido en el concreto, además presenta la interpretación de los diagramas obtenidos de Nyquist y BODE para muestras de concreto reforzado.

Cabeza et al., (Cabeza, 2002) estudió la relación entre la estructura de los poros y las propiedades dieléctricas de pastas de cemento. Utilizó mediciones de EIS en el rango de alta frecuencia 10 kHz-15 MHz para pastas de cemento con una estructura de poros totalmente desarrollado el tiempo de curado mayor a 28 días y para pastas con un curado menor a 15 días.

Mediante los resultados de EIS modelaron circuitos eléctricos equivalentes para correlacionarlos con las distintas interfaces presentes en la MC como: porosidad abierta, porosidad cerrada y la pasta de cemento. Encontró que las propiedades dieléctricas reflejan claramente el desarrollo de la estructura de poro y el grado de ocupación de poros por electrolito.

Koleva et al., (Koleva, 2008) estudiaron la correlación entre los cambios microestructurales y las propiedades eléctricas y electroquímicas de morteros y concretos reforzados.

Exploraron las alteraciones de la microestructura de matrices cementantes por medio de EIS, analizando la correlación de las constantes de tiempo con la evolución de la porosidad, diámetro de poro y distribución de tamaño de poro en la MC. Los resultados indican que las propiedades dieléctricas de los morteros se pueden relacionar con la microestructura de la MC, así como con procesos de corrosión.

Díaz et al., (Díaz, 2008) estudiaron muestras de mortero saturados con diferentes soluciones (agua desionizada, 0,5 M NaCl y 1 M NaCl) para cuantificar los cambios microestructurales inducida por la erosión del concreto en soluciones casi neutras que contienen cloruros. El estudio se basa en las técnicas físicas y electroquímicas.

Se emplea porosimetría por intrusión de mercurio para cuantificar la porosidad y la distribución del tamaño de poro, y espectroscopia de impedancia electroquímica como un método no destructivo técnica capaz de dar información sobre los cambios estructurales. La EIS se utilizó en la gama de frecuencia 10^{-2} a 10^2 MHz se emplea con éxito para seguir la formación de las sales de Friedel y del desarrollo de la red de poros en los morteros.

Ortega et al., (Ortega, 2013) investigó la microestructura de morteros hechos con un cemento Portland ordinario y escoria cemento. Estos morteros fueron expuestos a cuatro diferentes temperaturas constantes y ambientes de humedad relativa durante un período de 180 días. Mencionan que los parámetros de EIS hacen posible analizar la evolución de la formación de la fracción sólida para los morteros estudiados y sus resultados se han confirmado con los obtenidos usando porosimetría de intrusión de mercurio.

Lizarazo et al., (Lizarazo-Marriaga, 2014) utilizaron la EIS para investigar el efecto de la zona de transición interfacial (ITZ) sobre las propiedades relacionadas con el transporte de morteros de cemento Portland. La ITZ entre la pasta de cemento y el agregado ofrecen una vía importante para el transporte de cloruro lo que provoca la corrosión del acero de refuerzo.

Los experimentos de EIS se utilizaron para determinar cómo las propiedades de transporte están influenciadas por la microestructura. La resistencia a la compresión, la porosidad capilar, cloruro de la migración y la impedancia se midieron en varias mezclas de mortero que tenían diferentes tamaños de agregados a una fracción agregada constante.

Se ajustó un modelo de circuito equivalente a los espectros de impedancia experimental con el fin de obtener las propiedades eléctricas de los resultados de EIS. Los parámetros de los circuitos equivalentes (resistencias y capacitancias) se correlacionaron con las condiciones físicas de la microestructura del material.

Los resultados mostraron una clara relación entre las propiedades de transporte físicos y el modelado elementos del circuito equivalente. Esto proporciona una explicación para la impedancia eléctrica del mortero a lo largo caminos conductores y no conductores.

Como hemos visto en el análisis de literatura para la EIS, los espectros obtenidos, denominados diagramas de Nyquist, en donde los valores de resistencias y capacitancias pueden asociarse con la microestructura de la MC, si involucramos la geometría de los morteros y/o concretos podemos obtener valores como la resistividad, que en la actualidad es un indicador de durabilidad para estructuras de concreto reforzado.

2.3.2 La resistividad eléctrica en materiales base cemento

Portland

Los diagramas de Nyquist obtenidos por EIS pueden asociarse con los cambios microestructurales en la MC en donde el valor de Re puede correlacionarse con los poros permeables, así como con el valor de resistividad de las probetas. En términos muy generales a mayor resistividad menor será la porosidad, por lo que es de esperarse que los especímenes tratados con NBS presenten mayor resistividad. (Véase figura 15)

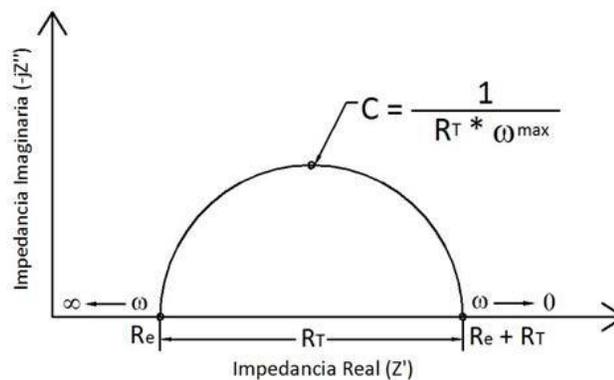


Figura 15. Diagrama de Nyquist

Para el cálculo de la resistividad (ρ) mediante la siguiente expresión:

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

Ecuación 1

Dónde: R_e es la Máxima transferencia de carga, A , el área transversal del espécimen. L la longitud del espécimen y ρ la Resistividad. Esto permitirá contar con mayor información acerca de las variaciones microestructurales en la MC en estudio.

En el mismo orden de ideas, Alexander et al., (Alexander, 2015) en este artículo revisa el estado actual sobre la predicción de la vida útil y de las pruebas de rendimiento de las estructuras de concreto, mencionando la resistividad como un parámetro electroquímico útil del concreto. Ya que el conocer los valores de resistividad podemos relacionarla con la penetración de líquidos y difusividad de iones a través de materiales porosos. Indica que la resistividad en matrices cementantes es relativamente fácil de medir y se utiliza a menudo como una medida indirecta de la probabilidad de corrosión y la velocidad de corrosión.

Andrade et al., (Andrade, 2010), menciona en su investigación que existe un creciente interés en el desarrollo de modelos para la predicción de la vida útil. Recientemente se incorpora una propuesta basada en la resistividad eléctrica para calcular tanto el periodo de iniciación y propagación, así como para predecir el envejecimiento del concreto.

Es decir, como un indicador de la durabilidad e incluso puede ser relacionado con la eficiencia del curado. Los modelos están basados en que la resistividad es una propiedad en función del sistema poroso del concreto, de su grado de humedad y de las condiciones de saturación. Indica que es posible encontrar las relaciones entre difusividad y la resistividad.

Vinculando esa información con la microestructura del concreto y la resistencia al transporte de iones. Además, concluye que es posible diseñar mezclas de concreto durables basados en mediciones de resistividad.

En general las investigaciones señalan que la resistividad eléctrica del concreto es un parámetro indicador de la durabilidad, efectivo para evaluar el riesgo de corrosión del acero, particularmente cuando la corrosión se induce por agentes agresivos del medio de exposición, así mismo se ha asociado valores de resistividad eléctrica con la probabilidad o riesgo de corrosión del acero de refuerzo como puede observarse en la tabla 4. (Fajardo, 2015; Cruz-Moreno, 2014; Andrade, 2014; Morris, 2008; Lübeck, 2012; Broomfield, 2004)

Tabla 4 Rangos de resistividad relacionados con el riesgo de corrosión.

(Fajardo, 2015; Cruz-Moreno, 2014; Andrade, 2014; Morris, 2008; Lübeck, 2012; Broomfield, 2004)

RESISTIVIDAD (kΩ· cm)	RIESGO DE CORROSIÓN
<20	Despreciable
10 a 20	Baja
5 a 10	Alta
<5	Muy alta

En particular, el parámetro de la resistividad, fue un valor muy importante para esta investigación. Como hemos visto en la revisión de la literatura, la resistividad esta relacionada con la resistencia de transporte de iones, conocer los valores de resistividad puede dar pie a comparar los morteros de referencia y tratados con nanopartículas a ensayos como sortividad, porosidad y carbonatación. Evaluando así el efecto barrera provocado por las NBS.

2.3.3 Sortividad

La permeabilidad del concreto al agua, y por lo tanto a sustancias agresivas, es factor de gran importancia dentro de los nuevos criterios para evaluar la durabilidad del concreto, más que únicamente el valor de la resistencia mecánica (Bickley, 2006; Basheer, 2001)

Actualmente el desarrollo de varios métodos de prueba para evaluar las características de absorción capilar en concreto, existe un mayor interés en relacionar la durabilidad del material con esta propiedad de transporte de fluidos (Dhir, 1987; Romer, 2005)

La sortividad, propiedad que describe la velocidad de absorción capilar de un material poroso cuando se expone a una fuente de agua, es un parámetro determinante de la calidad del recubrimiento del concreto armado y tiene relación directa con su vida útil (TC116-PCD, 1999; Bentz, 2001; Giúdice, 2007; ASTM-C-1585, 2004)

La sortividad está relacionada con la difusividad hidráulica, la cual se emplea para modelar el transporte de humedad en un medio poroso y puede determinarse por tres métodos: 1º, a partir de la relación entre el coeficiente de absorción y el contenido inicial de agua; 2º, a partir de perfiles de humedad en estado estacionario, requiere de saturación capilar y 3º, a partir de perfiles de humedad transitorios. (Janz, 2000)

En la figura 16 podemos observar una gráfica típica de sortividad, en donde se evalúan distintas mezclas de cemento, se expone la penetración del agua contra la raíz del tiempo. Esta forma de expresar el tiempo permite visualizar más fácilmente el ritmo de penetración y sobretodo permite calcular una pendiente o velocidad de avance del frente húmedo hacia el interior.

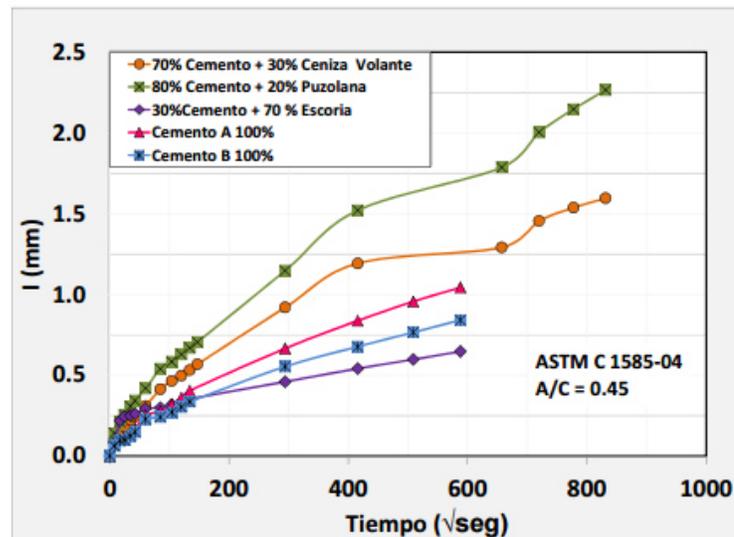


Figura 16. Penetración de agua por absorción capilar para diferentes tipos de cementantes para una relación agua/cementante constante de 0.45.

En este contexto, Taus (Taus, 2010) trabajó en la determinación de la absorción capilar en concretos de diferentes proporcionamientos, elaborados con agregados naturales y reciclados y analizando comparativamente la variación en la sortividad existente entre los mismos.

Encontró que la tasa de absorción determinada para concretos de diferente resistencia, pero elaborados con el mismo agregado aumenta conforme aumenta la relación agua/cemento.

Por otro lado, la sortividad en los concretos con la misma relación agua/cemento, pero con distintos agregados, aumenta para el caso de los elementos fabricados con agregados reciclado vs los de agregado natural.

Estos valores de sortividad los correlaciona para escoger un porporcionamiento que presente un buen comportamiento desde el punto de vista de durabilidad.

Khazandi et al., (Khanzadi, 2010) Investigó el mecanismo de los efectos de nanopartículas sobre la resistencia a la absorción de agua y capilaridad de concretos de referencia y tratados con nanopartículas, midiendo la sortividad. Supone que estas se dispersan uniformemente, los productos de hidratación difunden y envuelven las nanopartículas como núcleo.

Las nanopartículas al reaccionar con los cristales $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como material puzolánico hacen que la matriz de cemento sea más homogénea y compacta, reduciendo la sortividad con el bloqueo de los tubos capilares para permitir mejoras en cuanto a la resistencia a la absorción de agua.

Juárez et al., (Ruiz, 2011) investigó la difusividad hidráulica de diferentes tipos de concretos basada en sortividad y en perfiles de concentración de humedad, menciona que la sortividad es una propiedad que describe la velocidad de absorción capilar de un material poroso expuesto a una fuente de agua y éste es un parámetro determinante de la calidad del recubrimiento del concreto armado.

Para el caso particular de esta investigación, conocer los valores de sortividad de los especímenes tratados y de referencia, podremos correlacionarlos con la difusividad hidráulica, pero también con lo porosidad, es decir, con los poros capilares, si los principales problemas de difusión se dan por el transporte de iones por este tipo de poros, por ello también sería importante evaluar qué tipo de poros está bloqueando las nanopartículas que se piensan inyectar hacia el interior de MC.

2.3.4 Porosimetría por fisorción de Nitrógeno

Cruz-Moreno et al (Cruz-Moreno, 2014) y Fajardo et al, (Fajardo, 2015) evaluaron la evolución microestructural de morteros endurecidos a los cuales les inyectó una solución con nanopartículas, mediante fisorción de N_2 y los comparó con especímenes de referencia.

Encontrando que las muestras de referencia presentaban una porosidad en el intervalo de 3-4 nm, con un comportamiento unimodal, dentro de la zona mesoporosa, los resultados obtenidos indicaban que la nanopartícula reaccionaba químicamente dentro de la red de poros, y promovían un bloqueo de poros en la zona mesoporosa (que son los responsables de la permeabilidad).

Los resultados en ambos trabajos indicaban que en los especímenes de referencia presentaban una porosidad en el intervalo de 2 a 4 nm, con un comportamiento bimodal, destacando la zona de mesoporos (< 50 la nm), mientras que las muestras tratadas con nanopartículas se observaba que estas promovían una disminución en dicha porosidad.

Debido a que esta porosidad es la principal fuente de difusión, el tratamiento con nanopartículas resultaba benéfico para la matriz cementante en cuestión de durabilidad.

En las figuras 17 y 18 podemos observar los resultados obtenidos por fisorción de nitrógeno, en donde se evidencia claramente una disminución de la porosidad en los especímenes tratados con nanopartículas.

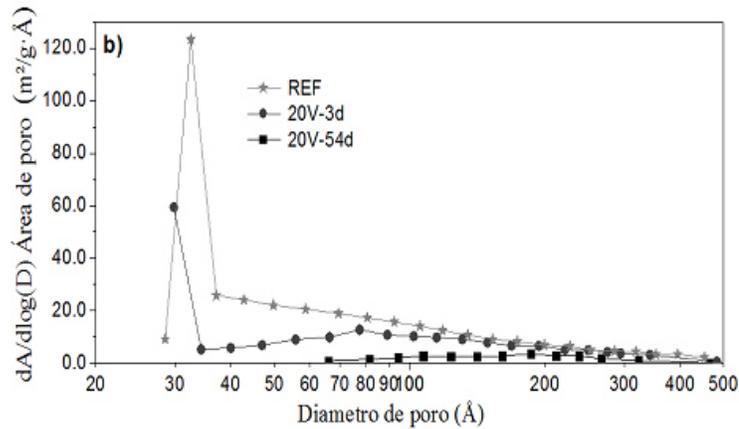


Figura 17. Determinación del tipo de poro en mortero de referencia y tratados con nanopartículas. (Cruz-Moreno, 2014)

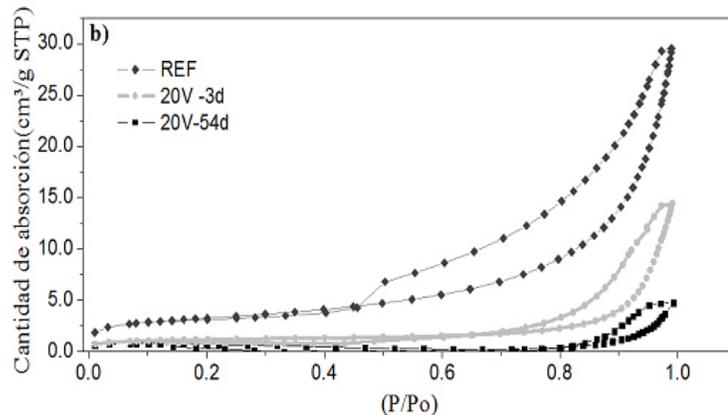


Figura 18. Isotermas de absorción obtenidas de morteros de referencia y tratados con nanopartículas. (Cruz-Moreno, 2014)

El conocimiento de la porosidad de los morteros, en especial para ésta investigación radica en conocer el tipo de poros bloqueado por las NBS, ya que como se ha mencionado anteriormente, los mesoporos son los que rigen los mecanismos de difusión, es de esperarse que nuestras nanopartículas bloqueen poros comprendidos entre 2 y 50 nm. En general hemos hablado de técnicas de caracterización en MC que brindan parámetros fundamentales acerca de la microestructura, y una forma de reafirma estos cambios es evidenciándolos con micrografía óptica, observando en imágenes la evolución microestructural.

2.3.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

Stutzman (Stutzman, 2004), en su investigación indica que el uso del microscopio electrónico de barrido con microanálisis de rayos X permite el estudio de clinker y de cementos; permitiendo medir y cuantificar con mayor precisión las fases superficiales, así como la composición química de los diversos constituyentes en un mortero.

Los resultados obtenidos por medio de imágenes de SEM son representativos e incluso pueden diferir significativamente por los cálculos de Bogue. Los resultados obtenidos por SEM y EDS se están aplicando para desarrollar y correlacionar con mayor exactitud las propiedades del cemento y propiedades de desempeño ingenieril.

Scrivener (Scrivener, 2004) menciona en su artículo, que durante los últimos 20 años, la imagen de electrones electrodispersados en superficies pulidas se ha consolidado como un método para el estudio de la microestructura del cemento y del concreto.

La técnica tiene muchas ventajas, incluyendo la visualización representativa de secciones transversales con una gama amplia de aumentos y contraste. Sin embargo, también tiene algunas limitaciones, como, observar una sección bidimensional de una estructura tridimensional, que es algo que tiene que tenerse en cuenta al momento de los análisis.

Concluye que a pesar de la naturaleza heterogénea de la MC, es posible obtener medidas cuantitativas entre la microestructura y las propiedades del material.

Nili et al, (Nili, 2015) utilizó la técnica de SEM y EDS para investigar el efecto que ocasionaban nanopartículas de sílice y alúmina, en pastas de cemento y en la zona interfacial, mediante las imágenes obtenidas y los análisis químicos, pudieron correlacionar los cambios en la microestructura de los especímenes con nanopartículas con las mejoras en las propiedades físicomecánicas con respecto a los especímenes de referencia.

En la figura 19, se observa micrografías de la investigación de Cardenas et al. (Cardenas, 2010) en donde hizo inyectar nanopartículas a morteros en estado endurecidos por medio de un campo eléctrico, y con el apoyo del SEM evidencia la densificación de la MC de los especímenes tratados con nanopartículas con respecto a las muestras de referencia.

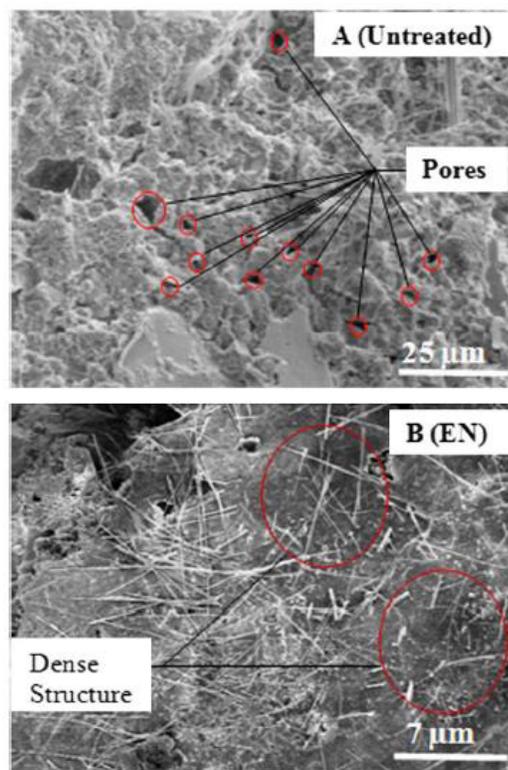


Figura 19. Micrografías A) mortero de referencia vs B) mortero tratados con nanopartículas mostrando una densificación de la MC. (Cardenas, 2010)

Otros autores coinciden con la grandes ventajas que nos presenta esta técnica de caracterización en matrices cementantes, Farzadnia et al., (Farzadnia, 2015), evidenció con imágenes de SEM y microanálisis EDS la densificación de matrices cementantes conteniendo nanopartículas,

Fajardo et et al., (Fajardo, 2015) también evidencia cambios en morteros tratados con nanopartículas y mediante imágenes de SEM muestra posibles cristales formados por las nanopartículas, y para ratificar su evidencia realiza microanálisis puntuales EDS para conocer la composición química (Véase fig. 13), en general investigadores como Said et al, (Said, 2012), Diamond (Diamond, 2004), Sahu et al, (Sahu, 2004) coinciden en la importancia de conocer la microestructura de las matrices cementantes mediante imágenes de electrones electrodispersados y cómo es posible correlacionar las imágenes y análisis EDS con las propiedades a nivel macro.

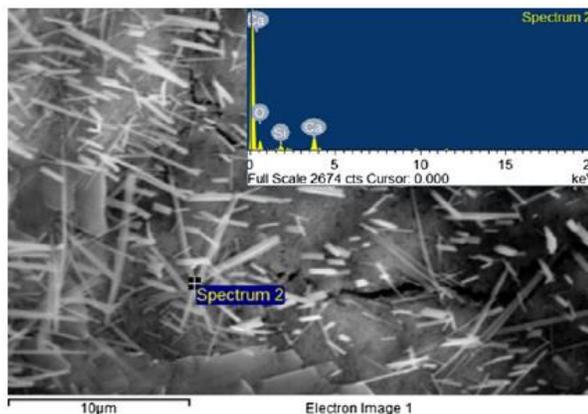


Figura 20. Imagen de SEM y análisis puntual de EDS de cristales formados por la nanopartícula dentro de la matriz cementante. (Fajardo, 2015)

La aplicación de esta técnica en mi investigación pretende confirmar y evidenciar la densificación de los especímenes tratados con nanopartículas y observar los nuevos geles formados por la reacción química de la NBS con el hidróxido de calcio presente en la MC y adicionalmente realizar microanálisis puntuales cuando se localicen dichos geles para conocer su composición química. Y así fundamentando la formación del efecto barrera.



Capítulo 3

Desarrollo

Experimental

3.1 Esquema de etapas del desarrollo experimental

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

Para una mejor comprensión de la parte experimental, en la figura 21 se presenta una línea del tiempo, las etapas del proyecto, desde la síntesis de NBS, la fabricación de morteros, el tratamiento electrocinético con NBS, la caracterización fisicoquímica y electroquímica de los especímenes tratados, hasta la exposición carbonatación acelerada.

En donde: D_0 es la recolección de muestras previo al tratamiento electrocinético, D_1 es la recolección inmediatamente después del tratamiento, D_{14} , D_{28} y D_{60} son tomas de muestras después del tratamiento electrocinético y que fueron llevadas a su caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y porosimetría por fisisorción de nitrógeno. Con la finalidad de evidenciar los cambios microestructurales que ejerce la NBS dentro de la matriz cementante.

La caracterización electroquímica de los morteros fue constante a partir de la inyección de las nanopartículas hasta 60 días.

El procedimiento corresponde tanto para muestras tratadas con nanopartículas y especímenes de referencia.

Cabe destacar que todos los especímenes fueron puestos en inmersión en agua y solo fueron retirados periódicamente para su monitoreo por EIS, la cual es una prueba no destructiva y que permite utilizar el espécimen a lo largo del tiempo determinado.

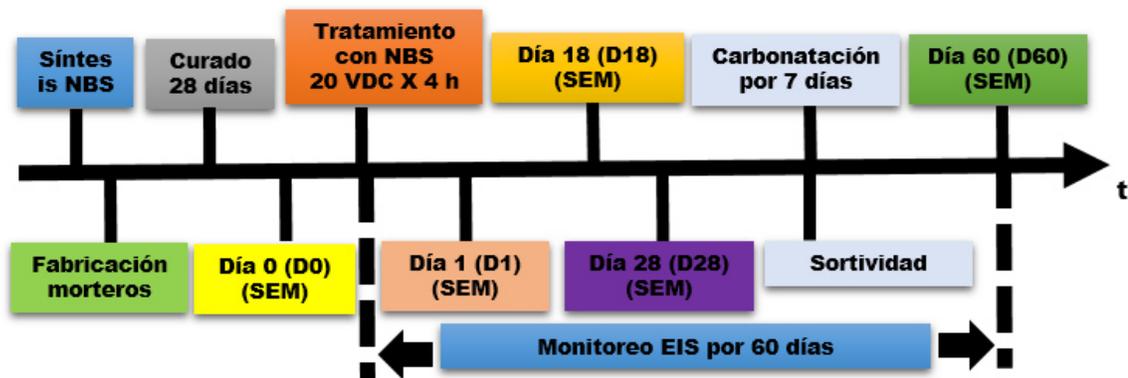


Figura 21. Esquema de etapas del desarrollo experimental.

3.2 Síntesis de Nanopartículas base Silicio

Para esta investigación se sintetizaron nanopartículas por el método sol-gel, el proceso involucra la formación de una suspensión coloidal (sol) y una gelificación del sólido para formar una red en una fase líquida continua (gel).

Como precursor de la síntesis de nanosílice, se utiliza el tetraetóxido de silicio (TEOS). Los procesos de síntesis por sol-gel pueden ser simplificados en cuatro etapas (Park, 2002): 1) hidrólisis; 2) condensación y polimerización de monómeros para formar partículas; 3) crecimiento de partículas; y 4) aglomeración de partículas, seguidas por la formación de redes y subsecuentemente estructura gel. Las etapas del proceso sol-gel para el sistema TEOS-Etanol-Agua se ejemplifican en la figura 22.

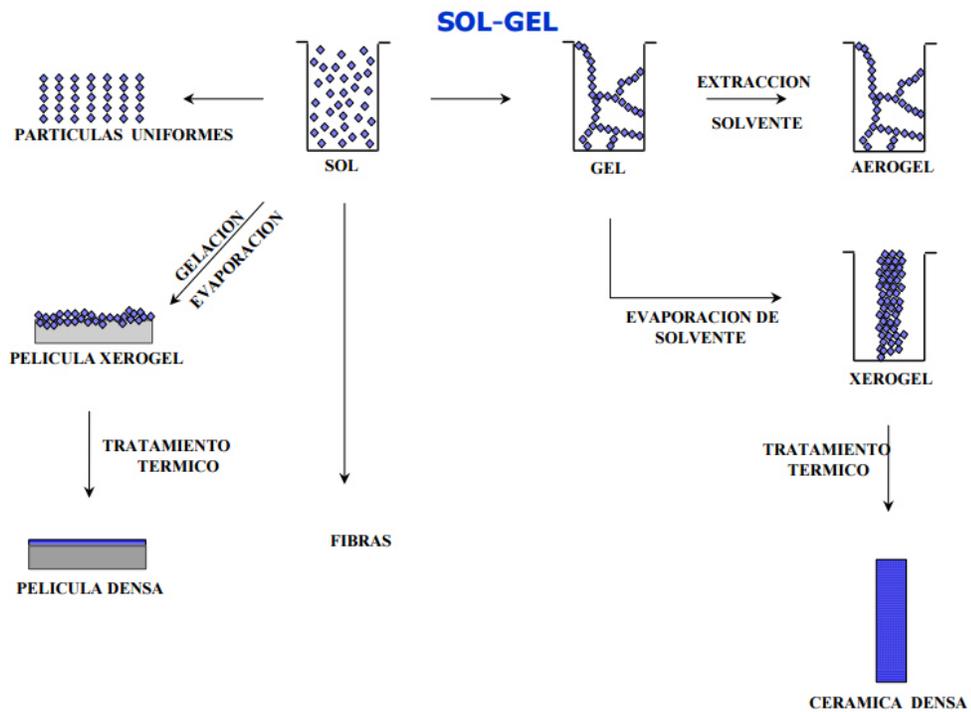


Figura 22. Representación esquemática del proceso sol-gel. (Buckley, 1994)

En el proceso de síntesis por sol-gel, la hidrólisis ocurre cuando el TEOS y el agua se mezclan en un solvente mutuo, generalmente etanol. La hidrólisis parcial del sistema TEOS-Etanol-Agua incluyen grupos de SiOH (silanoles), y grupos de Si(OC₂H₅) (etoxis).

El producto de este proceso es un alcogel (gel preparado con TEOS), que es un polímero de sílice, el cual condensa en la presencia del etanol. Al finalizar la transición sol-gel, la fase solvente es removida con la evaporación ordinaria para generar xerogeles, o con una evacuación hipercrítica para formar aerogeles.

Cuando se seca el gel se forma una sílice microporosa, la cual puede ser hidrofóbico o hidrofílico dependiendo del grado de reesterificación que ha experimentado la superficie interna

La síntesis de NBS se realizó en base al procedimiento reportado por Cruz Moreno et al., (Cruz-Moreno, 2014) y que se describe a continuación:

Los reactivos de partida fueron etanol (CH₃CH₂OH, 95%, Sigma Aldrich) como solvente, tetraetilortosilicato (TEOS, Si(OC₂H₅)₄, 99%, Sigma Aldrich) como precursor del silicio e hidróxido de amonio (NH₄OH, Sigma Aldrich) como catalizador de hidrólisis. La síntesis consistió en adicionar en un matraz 50 ml de etanol y calentarlo hasta 70°C (véase figura 23) con agitación mecánica vigorosa.

Al alcanzar la temperatura de reacción se agregaron 20 ml de TEOS (en la reacción de hidrolisis, cada molécula de TEOS da teóricamente una molécula de Si(OH)₄) y se mantuvo con reflujo durante los siguientes 30 min. Posteriormente, se adicionó 1 ml de NH₄OH y 30 min después se añadieron 12 ml de H₂O desionizada y se continuó con la agitación por una hora.

Después se adicionó gota a gota NH_4OH hasta obtener un gel transparente. En este punto se detuvo el reflujo, pero se continuó con el calentamiento por 24 h con el fin de evaporar la mayor cantidad de solvente y trazas de agua. El gel obtenido se colocó en un crisol para secarlo a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Los sólidos obtenidos se trituraron para obtener un polvo fino el cual denominaremos nanopartículas base silicio (NBS).



Figura 23. Las diferentes etapas del método de sol-gel durante la síntesis de nanopartículas base silicio a $70\text{ }^\circ\text{C}$.

3.3 Fabricación de morteros

Para la fabricación de los especímenes se utilizó un **Cemento Portland Ordinario (CPO 40)** con el objetivo de disminuir variables, debido a que este cemento posee menor cantidad de adiciones minerales. Este cemento cumple con lo especificado en la norma mexicana (NMX-C-414-ONNCCE, 2004). Está compuesto por un 90 ó 95% de clínker y yeso, marcando el resto como componentes minoritarios.

La caracterización fisicoquímica del cemento se hizo en un trabajo previo reportado por Cruz-Moreno et al., (Cruz-Moreno, 2014) según se establece en la norma ASTM (ASTM-C-150, 2007).

Los agregados para la elaboración de los morteros con cemento portland, se utilizó una arena estándar comercial de sílice de Ottawa, compuesta de granos redondeados de cuarzo casi puro, con un tamaño de partícula de 1.18 mm a 150 μm , como se establece en la norma (ASTM-C-778, 2006)

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

En la tabla 5 se presenta el porporcionamiento de los especímenes cilíndricos de 5 cm diámetro por 5 cm de largo fabricados en este trabajo. Para cada uno de ellos la mezcla, colado y curado de los morteros se realizó tomando como base las normas ASTM (ASTM-C-187, 2010; ASTM-C-192, 2012; ASTM-C-305, 2006). La finalidad de estudiar este tipo de matrices cementantes es con el propósito de favorecer el movimiento de las NBS.

Tabla 5. Porporcionamiento de morteros fabricados con relación a/c= 0.65

MATERIAL	CANTIDAD (kg/m³)
Cemento	300
Agua	195
Arena	825

Al término del colado, cada espécimen se dejó fraguar durante un periodo de 24 h luego se procedió a desmoldar y colocar en un curado en inmersión en agua durante un periodo de 28 días, a temperatura ambiente.

Para este proyecto se propuso un diseño cilíndrico por facilidad de acomodo en las celdas de acrílico disponibles en laboratorio (véase punto 3.4.) y una relación a/c alta, con valor de 0.65, con la finalidad de estudiar matrices cementantes con un rango de porosidad accesible al agua entre 15 y 22%, aunque en teoría serian matrices cementantes de baja calidad, se compensa con el consumo y tipo de cementante de 300 kg/m³. El concepto era inyectar las NBS, sí en MC porosas pero que pudieran tener una resistencia mecánica comunes en la industria de la construcción.

En este sentido se elaboraron morteros para obtener los valores de porosidad accesible al agua conforme a la norma (ASTM-C642, 2006) obteniendo como resultado un volumen de espacios de los poros permeables de 18.88%.

Así también el valor de resistencia a la compresión, elaborando morteros conforme a la norma (ASTM-C-109, 2008) y ensayando en una prensa hidráulica (modelo Dx Series M47-14276-EN, marca Instrong) dando como resultado 265 kg/cm² a los 28 días.

3.4 Tratamiento electrocinético con NBS

El tratamiento electrocinético con nanopartículas consta de: elaborar una suspensión con 0.5 g de NBS en 500 ml de agua destilada, posteriormente fue llevada a un ultrasonido (modelo 2 Quart Heated Digital Ultrasonic Cleaning Machine, marca SharperTek® STAMINA XP de 40,000Hz) por 1 h a 50° C, para promover la disociación del $\text{Si}(\text{OH})_4$ y facilitar el transporte del Si^{4+} mediante la acción de una diferencia de potencial.

La aplicación de la electroforesis se llevó a cabo con ayuda de unas celdas de acrílico, las cuales cuentan con dos compartimientos separados; la solución de partículas de NBS fueron colocadas en la celda marcada como ánodo y agua destilada en la parte marcada como cátodo (véase Figura 24a). Ambos compartimientos fueron separados empleando el material cementante a través del cual se pretende hacer migrar las NBS hacia el cátodo.

La diferencia de potencial aplicado a la celda fue de 20 VDC durante un tiempo de 4 h. Después del tratamiento, los especímenes tanto de referencia como los tratados son cortados en 3 zonas (con la finalidad estudiar la penetración de las NBS), quedando especímenes con dimensiones de 5 cm de diámetro por 1.66 cm de altura y colocados en inmersión en agua destilada para favorecer la reacción de la NBS, para su debida caracterización fisicoquímica y electroquímica (véase figura 24b).

Los cortes de los especímenes de referencia y tratados con NBS se denominarán: Zona 1 (la más próxima a la solución con NBS), Zona 2 (zona intermedia) y Zona 3 (la más lejana a la solución con NBS).

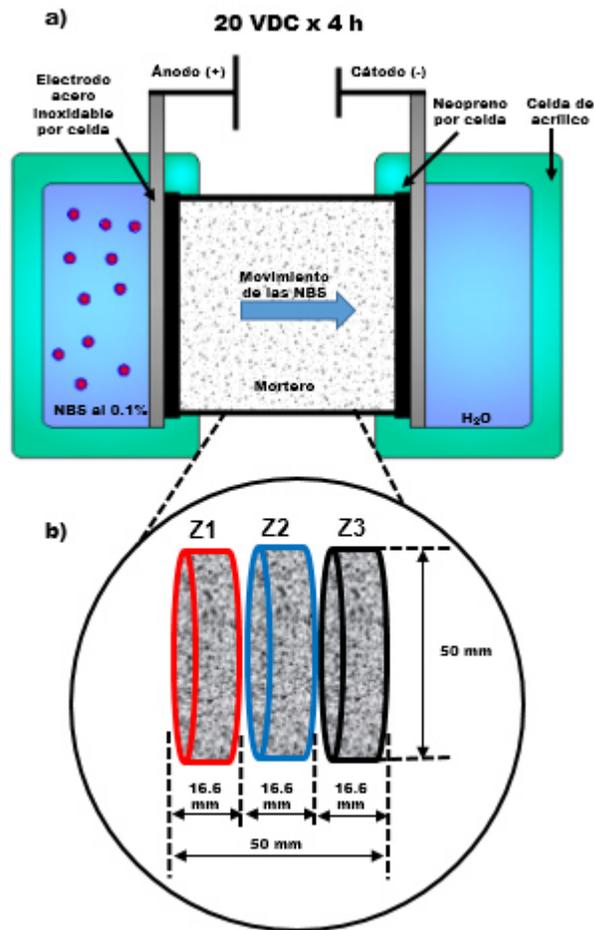


Figura 24. a) Esquema de inyección de la NBS mediante un campo eléctrico y b) corte de especímenes

Los parámetros de la solución de NBS al 0.1 %, voltaje y tiempo son en base a un trabajo previo en donde se encontró que favorecen el movimiento de las NBS dentro del interior de matrices cementantes.

3.5 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización se dividirán en dos partes, la primera corresponde a la caracterización fisicoquímica de las nanopartículas, las cuales se caracterizaron por DRX y TEM. La segunda etapa corresponde a los especímenes tratados y de referencia, en donde se utilizaron técnicas fisicoquímicas y electroquímicas para conocer la evolución de la microestructura inducidos por las NBS.

Los análisis de SEM, porosimetría por fisisorción de nitrógeno y sortividad corresponden solo a la zona 1, los análisis de EIS, la resistividad y la carbonatación acelerada fueron estudiados para las 3 zonas, la toma de muestras es conforme a la figura 21.

3.5.1 Caracterización fisicoquímica de las NBS

3.5.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

La determinación de la estructura cristalina que presenta un material se determina mediante difracción de rayos X (DRX). Esta técnica consiste en la dispersión de rayos X por las unidades de un sólido cristalino, al realizar la irradiación de la muestra bajo este método los electrones de los átomos ordenados en cristales difractan o no los rayos X que inciden sobre la muestra a diferentes ángulos durante el tiempo de análisis, a la par de observar o no señal de difracción a diferentes ángulos se puede asociar ese patrón a una estructura cristalina de la fase o fases presentes en el material analizado. (Véase figura)

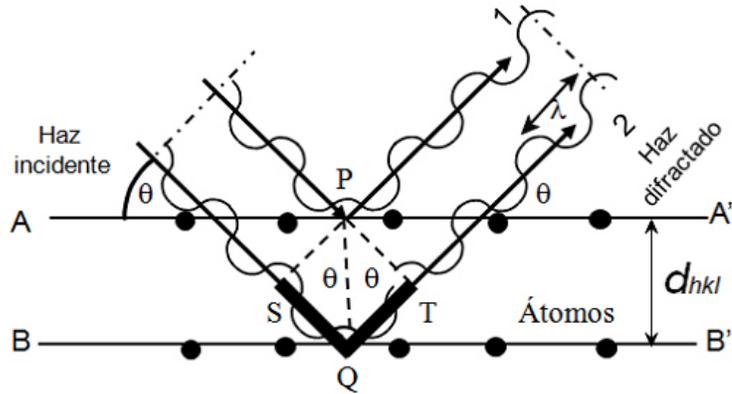


Figura 25. Difracción de rayos X por los planos atómicos (A-A' y B-B'), fenómeno de difracción. (Callister , 2001)

La caracterización estructural de las NBS preparado por la ruta de sol-gel se determinó por DRX empleando un equipo RIGAKU MINIFLEX con corridas de 20° a 90° 2θ utilizando una radiación Cu K α (30 kV 15 mA) con una velocidad de barrido de 2° min^{-1} .

3.5.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica se basa en emplear un microscopio que utiliza un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. La microscopía electrónica es una herramienta importante que permite la caracterización de diversos materiales utilizando un microscopio electrónico con un haz de electrones de alta energía, que interactúa con la muestra. Esta técnica fue utilizada para confirmar las propiedades morfológicas del material fresco preparado por la ruta de química suave.

Para este trabajo se empleó un Microscopio Electrónico modelo STEM JEM 2010 marca FasTem equipado con detectores EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), GIF (Gatan Image Filter) y contraste Z.

3.5.2 Caracterización fisicoquímica y electroquímica morteros

3.5.2.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La EIS es una técnica aplicada a concretos y morteros, es relativamente reciente, comparada con otras técnicas de caracterización, por lo que su aplicación y estudio en esta investigación y apoyada con análisis SEM, EDS y BET se podrá dar con mayor certeza los cambios microestructurales que ocasione las nanopartículas dentro de la matriz cementante.

La técnica de EIS es un método químico utilizado en estudios de morteros y concretos, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo y determinando la respuesta correspondiente.

El procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial a un electrodo y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y mediciones de potencial – tiempo y corriente – tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina espectro de impedancias.

En el caso de los estudios en morteros en donde se utiliza la EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante diagramas de Nyquist y circuitos eléctricos equivalentes, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados circuitos eléctricos equivalentes.

El procedimiento utilizado en este proyecto consistió en monitorear durante 60 días los especímenes de referencia y tratados con NBS justo después de la aplicación del campo eléctrico, los especímenes fueron cortados en tres zonas justo después de la aplicación y se denominarán con la nomenclatura mencionada en la figura 26.

Donde RZ1, RZ2 y RZ3 corresponden a las muestras sometidas solo al campo eléctrico, es decir sin nanopartículas y las muestras denominadas MZ1, MZ2 y MZ3 corresponden a las muestras tratadas con NBS.

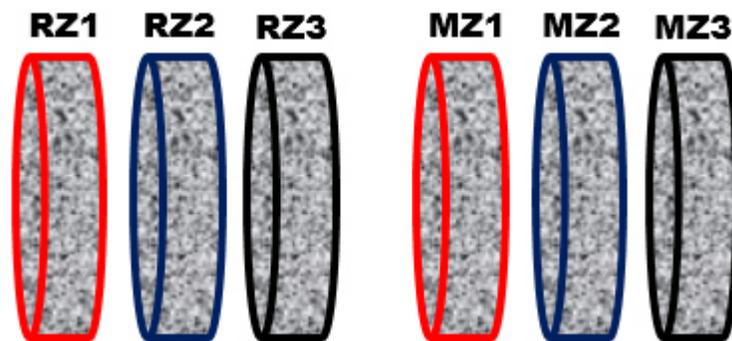


Figura 26. Esquema especímenes cortados justo después del tratamiento electrocinético.

Los especímenes fueron puestos en inmersión debido a que, en una muestra totalmente saturada, la conductividad eléctrica es electrolítica y depende principalmente de la geometría y composición de la estructura de poro y las características de las materias primas del concreto.

Las muestras solo son sacadas de la inmersión durante el estudio de EIS, las condiciones de temperatura y ambiente son de laboratorio.

Para fines de este estudio, se utilizó potenciostato/galvanostato universal marca ZHANER Electric, modelo IM6, aplicando rangos de frecuencia de 8 MHz a 100 mHz con un arreglo de 3 electrodos como puede observarse en la figura 27.

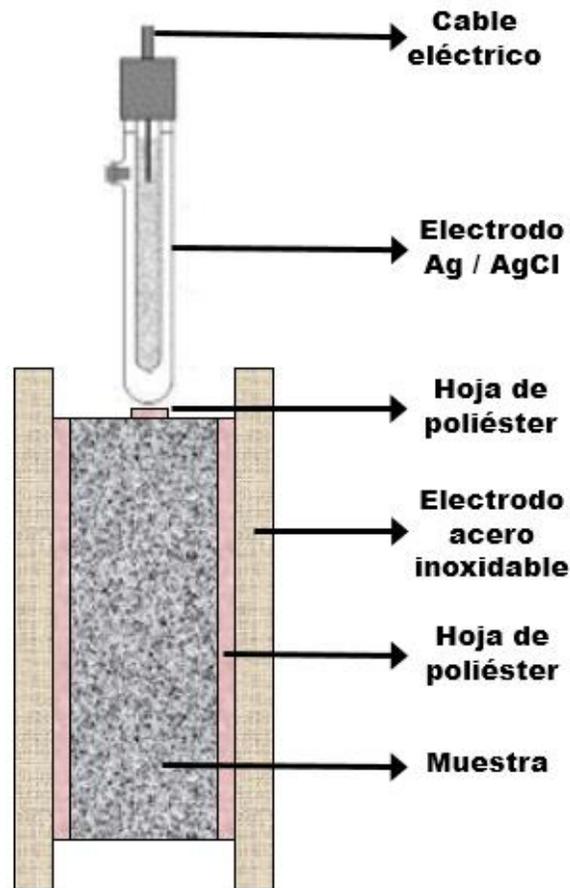


Figura 27. Arreglo experimental de 3 electrodos para monitoreo por EIS.

Los espectros obtenidos son analizados y ajustados con un software comercial Zview® de Scribner Associates Inc. para obtener valores como la resistividad eléctrica y modelos de circuitos eléctricos equivalentes de los especímenes tratados y de referencia..

3.5.2.2 La resistividad eléctrica

La resistividad eléctrica del concreto es una propiedad física muy importante. Además, se puede definir como la resistencia u oposición que se presenta al flujo de corriente eléctrica a través del concreto.

El concreto es un material semiconductor cuya resistividad puede modificarse, en función de sus variables. El flujo de corriente eléctrica se traslada por la red de poros, por medio de los iones sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}) hidróxidos (OH^-), sulfatos (SO_4^{2-}), etc., que se encuentran principalmente disueltos en la solución de poro (Andrade et al., 2009; Koleva et al., 2008; Polder, 2001; McCarter et al., 2000)

De los espectros obtenidos por EIS se pueden asociar con los cambios microestructurales en la matriz cementante, en donde el valor de resistencia pueden correlacionarse con los poros permeables así como con el valor de resistividad de las probetas.

Para fines de esta investigación, los diagramas de Nyquist obtenidos por EIS de los morteros en las distintas zonas (véase figura 26) se analizaron mediante el software comercial Zview® de Scribner Associates para obtener los valores de resistencias eléctricas, y a su vez dichos valores se correlacionaron con las propiedades geométricas de los especímenes (50 mm de diámetro por 16 mm de largo) para obtener la resistividad eléctrica en las diferentes zonas.

En términos muy generales a mayor resistividad menor será la porosidad, por lo que es de esperarse que los especímenes tratados con NBS presenten mayor resistividad. De igual manera para fines de correlacionar los datos obtenidos por EIS con los parámetros microestructurales se modelaron circuitos eléctricos equivalentes, la modelación corresponde solo a los datos experimentales obtenidos para la zona dieléctrica de los morteros.

3.5.2.3 Absorción al agua (Sortividad)

La penetración de agua al interior del concreto basado en el fenómeno de absorción capilar se considera como el mecanismo más frecuente de transporte de agua en las estructuras de concreto reforzado, la Sortividad es utilizado para calificar la resistencia a la penetración al agua por absorción capilar, para ello nos basamos en la norma ASTM (ASTM-C-1585, 2004), la cual nos determina una sortividad (S) inicial antes de las 6 horas y una sortividad secundaria a partir de las 24 horas y hasta los 7 días.

Los materiales y el montaje de especímenes se describen en la figura 20. Para esta prueba se utilizaron cilindros de 50 mm diámetro por 50 mm de largo (de referencia y tratados con NBS). Previo al montaje las muestras fueron colocadas en un horno a 50 ± 2 °C por 3 días. Después de los 3 días cada muestra se colocó en recipientes herméticos. Utilizando un recipiente para cada muestra y fueron almacenados durante 15 días.

Después de los 15 días se removieron los especímenes del almacenamiento y se registró el peso con una precisión de 0.01 g antes de sellar las superficies laterales. Se obtuvo el diámetro promedio de la cara expuesta al agua con precisión de 0.1 mm. Posteriormente se sellaron las caras laterales y la cara que no estará expuesta al agua. Y finalmente se procedió a tomar los pesos de las muestras a diferentes a los 0,60, 300, 600, 12000, 18000, 36000, 72000,10800, 14400, 18000 y 21600 segundos (para obtener la tasa de absorción inicial) y los pesos a los días 1, 2, 3, 5, 6, 7 y 8 (para obtener la tasa de absorción secundaria).

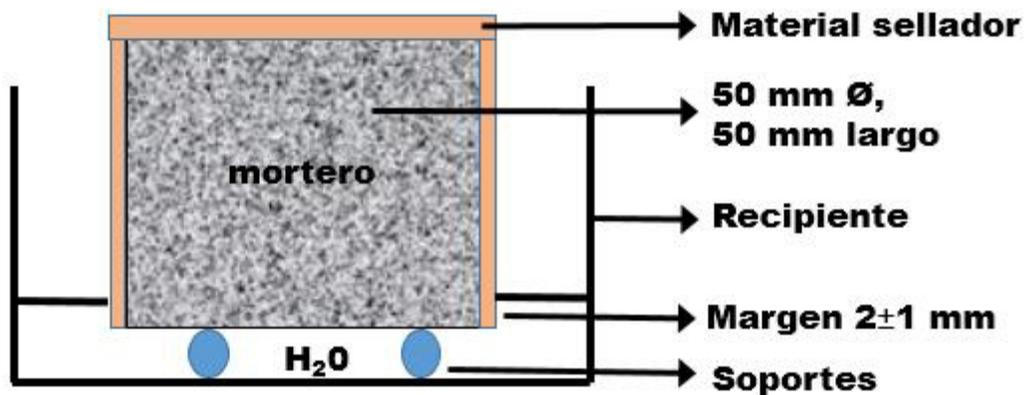


Figura 28. Arreglo experimental de sortividad.

3.5.2.4 Carbonatación acelerada

Uno de los principales fenómenos de degradación que pueden desencadenar una serie de reacciones perjudiciales es la penetración de CO₂ en las estructuras de concreto.

Es por ello que para evaluar el beneficio del efecto barrera producido por la NBS y respaldar la información obtenida por las técnicas de caracterización anteriormente mencionadas.

Se sometieron muestras de referencia y muestras tratadas a carbonatación acelerada en una cámara de atmósfera controlada (modelo FFCO500RTABB, marca FISHER) por 7 días (definidos a partir de encontrar valores estables de resistividad, véase figura 34) bajo las siguientes condiciones: 30°C, CO₂ al 5% y una H.R. 60% ± 10%.

Estas mediciones se obtuvieron con ayuda de un indicador de pH, en este caso, la fenolftaleína. Previamente los especímenes se recubrieron con pintura epóxica (Industrial coating, Flooring Systems Epoxacyl E-6000) dejando solo una cara de exposición. (Véase figura 29a)

Para determinar la profundidad de carbonatación después de la exposición se realizaron fracturas paralelas a la cara de expuesta, eliminando el exceso de polvo en la superficie del cote. Después se rociaron las diferentes zonas con un atomizador con fenolftaleína diluida al 1%.

La fenolftaleína es un indicador del pH, un cambio de color indica que el pH está por encima de 9; no mostrar coloración alguna es indicio de que está por debajo de este valor, y por lo tanto ya se encuentra carbonatada (véase figura 29b). Finalmente, el avance de la carbonatación es medido con la ayuda de un vernier.

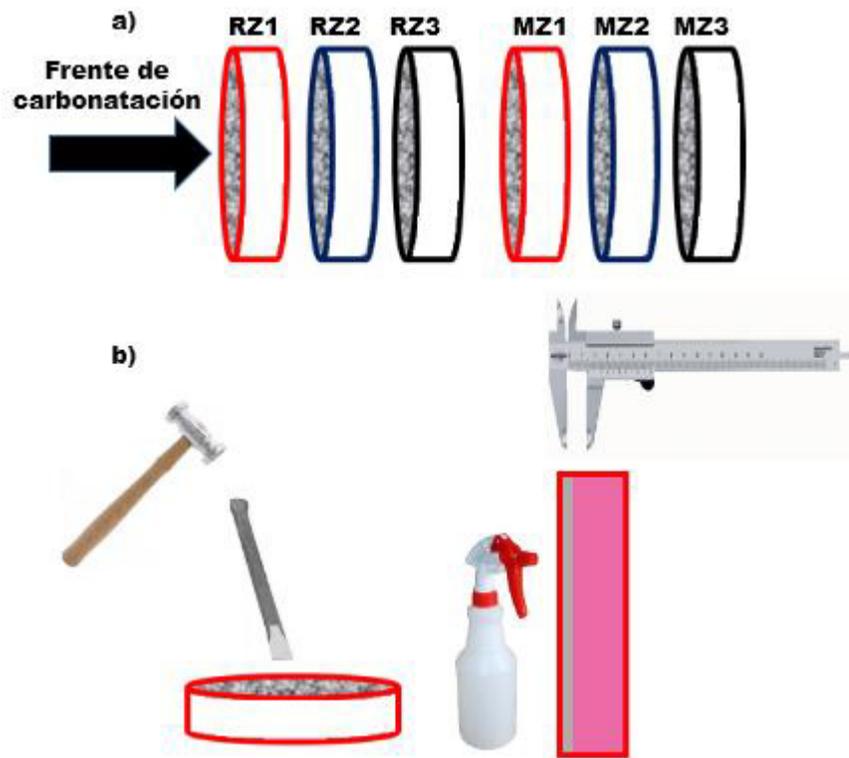


Figura 29. a) Recubrimiento de morteros con pintura epóxica y b) corte después de exposición a carbonatación acelerada y aplicación de fenolftaleína.

3.5.2.5 Porosimetría por Fisorción de nitrógeno

La técnica de fisorción de nitrógeno N_2 es la técnica más empleada en la determinación de áreas superficiales, distribución de tamaños de poro e isothermas de adsorción. La fisorción se produce cuando el N_2 se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de van der Waals que pueden ser de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que dependen de la presión del gas y la temperatura. La relación existente entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar como una isoterma de adsorción. La técnica de fisorción de nitrógeno es la técnica más empleada en la determinación de áreas superficiales, distribución de tamaños de poro e isothermas de adsorción. (Véase figura 30)

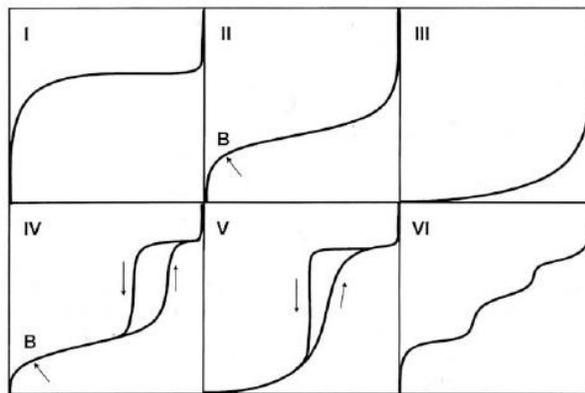


Figura 30. Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisorción) según la clasificación de la IUPAC.

Para esta investigación se utilizó un equipo Micrometrics modelo TriStar II, donde se colocó una muestra de 0.5g, 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 y la forma de poro que se encuentra presente en la muestra, así como los diámetros de los poros.

3.5.2.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia dispersiva de electrones (EDS)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite obtener fotografías tridimensionales debido a que tiene una alta resolución y una gran profundidad de campo. En las fotografías se puede apreciar la ultraestructura de muestras microscópicas detallando de manera extraordinaria, sus características morfológicas y topográficas.

Un instrumento que se ha desarrollado para el análisis de muestras a través del microscopio electrónico de barrido es el analizador EDS (espectrómetro de dispersión de energía) de rayos X el cual identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando gráficas e imágenes relacionadas con esa distribución. Es pertinente señalar que el analizador EDS de rayos X identifica y evalúa el contenido de elementos químicos desde el carbono al uranio en superficies planas o secciones finas de las muestras en todo tipo de material.

Esta técnica se basa en hacer incidir sobre la muestra un haz de electrones, dicha radiación logra “arrancar” de la superficie del material electrones que son detectados por un transductor que nos permite hacer una observación de la morfología del material. (Véase figura 31)

Se empleó esta técnica para fines de evidenciar visualmente los cambios microestructurales de las muestras de referencia y muestras tratadas. La cuales se montaron en resina. Una vez fraguada la resina se sometieron a desbaste utilizando lijas de carburo de silicio de 80, 320, 400, 600, 800 y 1200.

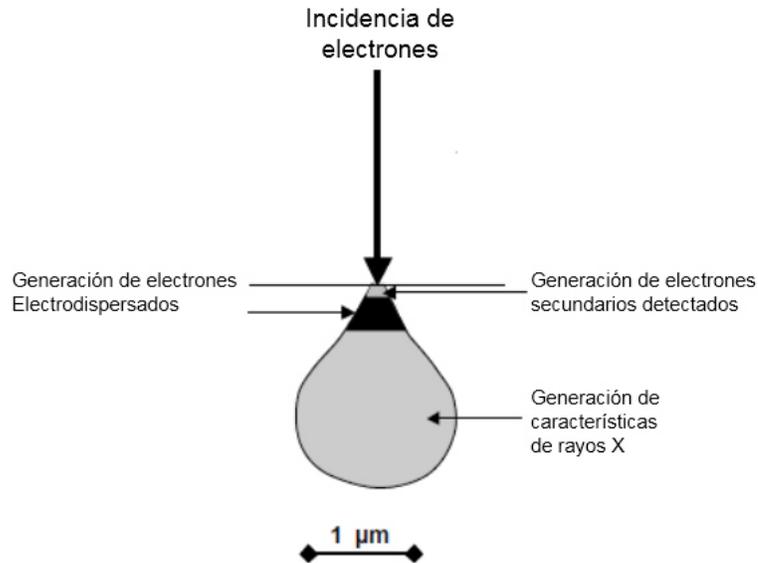


Figura 31. La generación de señales en el microscopio electrónico de barrido

Después se sometieron a un pulido utilizando pastas de diamante de 3, 1 ¼ μm , aplicando lavados con acetona, al final las muestras embebidas se colocaron en baños ultrasónicos para después ser recubiertas con oro y analizadas en el SEM (Marca Jeol Modelo JSM-6510-LV). Las imágenes de las microestructuras se obtuvieron en modo de electrones electrodispersados (BEI) a 400 magnificaciones con un spot size de 50 nm y distancia de trabajo entre 13-19 mm.

Adicionalmente se utilizó la técnica de EDS para obtener análisis puntuales de los compuestos formados por las nanopartículas dentro de la matriz cementante, las condiciones de operación fueron de 2500x y 10000x, 20 KV y un tiempo de análisis de 50s. En promedio se realizaron 30 análisis puntuales para cada zona analizada.

The background is a vibrant blue gradient. A subtle grid of squares is visible, with some squares being slightly darker than others. Overlaid on this grid are several flowing, wavy lines made of many thin, parallel lines, creating a sense of motion and depth. There are three bright, starburst-like light effects: one near the top center, one near the bottom left, and one near the bottom right.

Capítulo 4

Análisis y

Discusión de resultados

4.1 Caracterización fisicoquímica de las NBS

De acuerdo con lo descrito en el desarrollo experimental en esta primera sección se discuten los resultados de la caracterización fisicoquímica de las NBS sintetizadas mediante la ruta suave, el proceso sol-gel.

4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 32 se presenta el espectro de DRX en el intervalo de $10-60^\circ 2\theta$ de la muestra de NBS seca a 110°C . De acuerdo con la gráfica se observa una reflexión pronunciada en el intervalo $15-30^\circ 2\theta$, característica de la sílice amorfa e indicativo de un gran desorden de largo alcance del material.

Este resultado coincide con los espectros del SiO_2 publicado por otros autores quienes han promovido un mayor desorden para promover la reacción puzolánica (Cruz-Moreno, 2014)

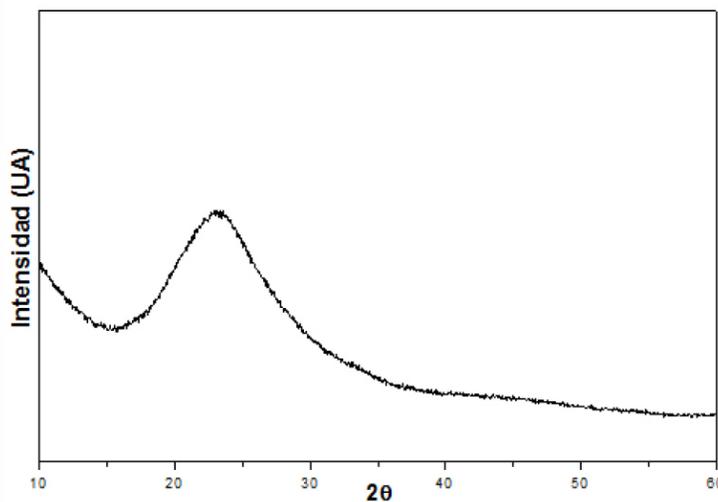


Figura 32. Patrón de Difracción de Rayos X de NBS preparada por el método de sol-gel y secada a 110°C .

4.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para confirmar las propiedades morfológicas del material seco a 110 °C preparado por la ruta de química suave, se realizó un análisis por microscopía electrónica de transmisión.

En la figura 33 se presenta la imagen donde se confirma la obtención de nanopartículas con tamaños irregulares en promedio de 20 nm y coinciden con trabajos previos. (Fajardo, 2015)

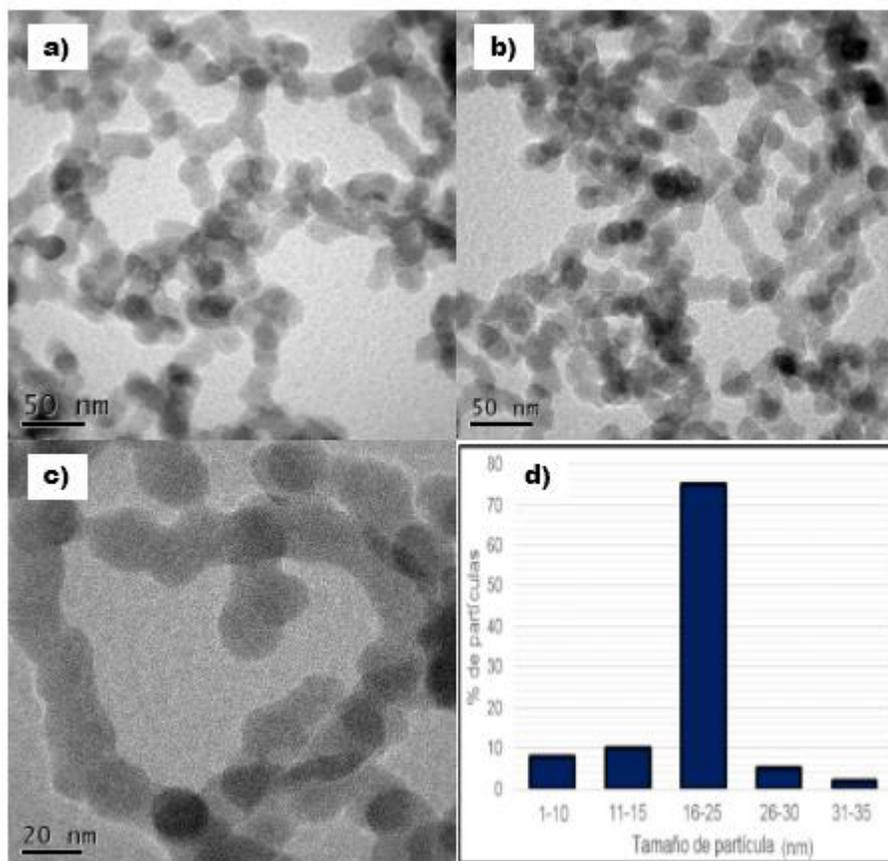


Figura 33. Microscopía Electrónica de Transmisión de las NBS preparadas por el método de sol-gel y secada a 110°C. a) y b) 50 nm, c) 20 nm y d) porcentajes NBS con respecto al tamaño.

4.2 Caracterización de morteros

En esta segunda sección se presenta el análisis y discusión de resultados de los morteros de referencia y tratados con NBS, sometidos a diferentes ensayos y pruebas de caracterización como: La resistividad eléctrica, carbonatación acelerada, sortividad, porosimetría por fisorción de nitrógeno, EIS y SEM.

4.2.1 La resistividad eléctrica

Dentro de los indicadores de durabilidad, el más universal y que mejor se relaciona con la durabilidad de la armadura es la medida de la resistividad eléctrica (Andrade, 2009; 2010; 2013; 2014).

En la presente investigación se ha seleccionado este parámetro por su íntima relación con los coeficientes de difusión de los cloruros y de la carbonatación, así como con la velocidad de propagación de la corrosión. Es decir, es parámetro que tiene relación directa la vida útil y por ellos es un parámetro universal que representa muy bien la durabilidad de una estructura.

En la figura 34, se muestran los resultados de la resistividad en los morteros de referencia (solo aplicación de 20 VDC por 4h, sin NBS) y tratados (20 VDC por 4h, con la solución 0.1% NBS).

Como se mencionó anteriormente los especímenes, inmediatamente después de la aplicación se dividieron en tres zonas: MZ1, representa la ZONA 1, es decir la más próxima a la solución con NBS; MZ2 representa la ZONA 2, zona intermedia y la ZONA 3 es la muestra más alejada a la solución con nanopartículas.

Cabe mencionar que las muestras estuvieron en inmersión en agua durante su monitoreo por 60 días.

La línea marcada como umbral se asocia, según diversos autores con el riesgo de corrosión en el acero de refuerzo, es decir que, por debajo de ésta línea, las probabilidades de corrosión son altas, mientras que por encima de los 10 K Ω -cm las probabilidades de corrosión son bajas, en términos ingenieriles se consideran concretos de buena calidad. (Fajardo, 2015; Cruz-Moreno, 2014; Andrade, 2014; Morris, 2008; Lübeck, 2012; Broomfield, 2004)

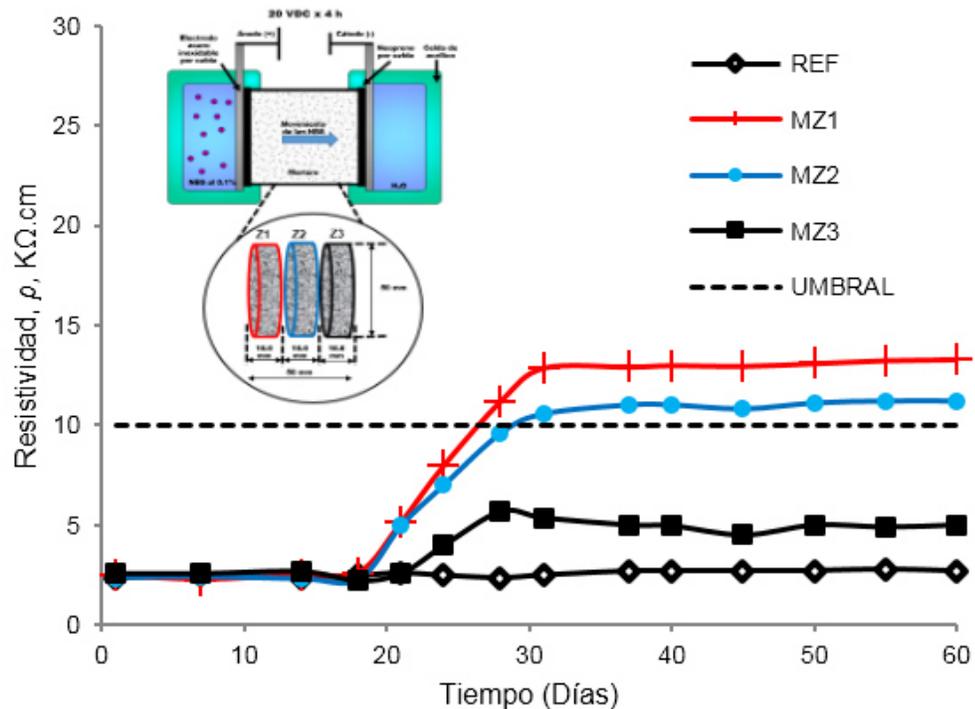


Figura 34. Evolución de la resistividad eléctrica de morteros durante el tiempo de inmersión en agua

Se observa claramente que los valores de resistividad de las muestras, de referencia y tratadas con NBS, permanecen cerca de los 3 K Ω -cm durante los primeros 18 días de monitoreo.

Un cambio notorio empieza a notarse a partir del día 21, con un incremento en los valores de resistividad para las tres zonas tratadas, la ZONA 3 incrementa y alcanza valores de 6 K Ω -cm a los 28 días y prácticamente permanece constante hasta finalizar el monitoreo. Asociando este comportamiento a que esta zona se encuentra más alejada a la zona anódica.

De la misma manera en la ZONA 2 significativos empiezan a notarse a partir del día 21 y estabilizándose los valores de resistividad eléctrica a partir del día 28 y hasta finalizar los 60 días experimentación, en este caso alcanzan valores a los 11 K Ω -cm, apenas por encima del umbral.

Para el caso de la ZONA 1, que es la más próxima a la solución de las nanopartículas, de la misma manera los cambios importantes se ven reflejados después del día 28, triplicando el valor de la muestra de referencia, que no mostró cambios significativos en el valor de resistividad, permaneció cercana a los 3 K Ω -cm, mientras que para la zona tratada alcanza valores 14 K Ω -cm hasta el fin del monitoreo.

Si las condiciones para todos los especímenes son las mismas, es decir, las muestras estuvieron totalmente saturadas, y si la conductividad eléctrica depende principalmente de la geometría y composición de la estructura de poro y las características de las materias primas de los morteros son las mismas, podemos inferir que una vez aplicado el diferencial de potencial, las NBS viajan a través de la red de poro, floculando en la solución del poro, para continuar en una subsecuente precipitación a un gel insoluble que permite el bloqueo de poros, ejerciendo un efecto barrera ante el paso de agentes agresivos, que se ve reflejada a partir del día 28 para las muestras tratadas con NBS

En la figura 35, se muestra un esquema del posible movimiento y el bloqueo de poros debido a la precipitación de las NBS, descartando un simple bloqueo de poros superficial por la solución con nanopartículas, debido a los incrementos en la resistividad en las diferentes zonas de los especímenes tratados.

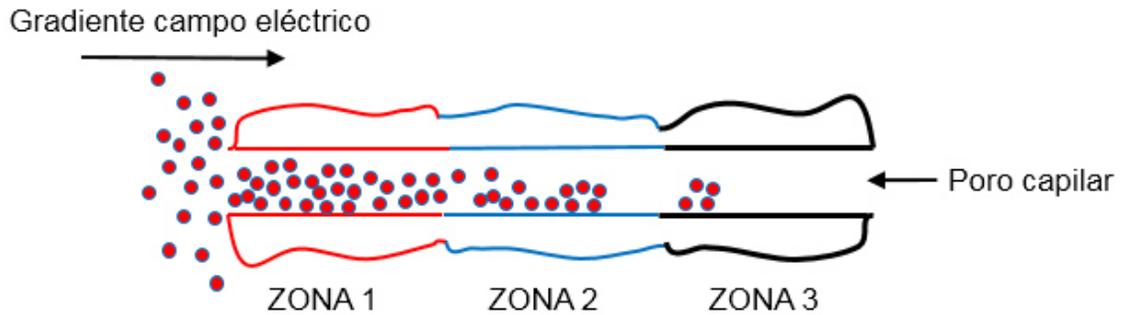


Figura 35. Esquema del posible movimiento y bloqueo de poros de las NBS

En este sentido podríamos decir que la inyección de nanopartículas dentro de la matriz cementante fue efectiva, con el campo eléctrico utilizado de 20 VDC por 4h, y que la NBS penetró dentro de las primeras dos zonas cercanas a la solución con nanopartículas, es decir, hasta 32 mm de profundidad.

Los resultados del incremento de la resistividad eléctrica coinciden con algunos investigadores que indujeron nanopartículas al interior de matrices cementantes mediante un diferencial de potencial, pero difieren en el tiempo de reacción, asociado al tipo de nanopartículas utilizadas. (Fernández, 2011; Sánchez-I., 2008; Cruz-Moreno, 2014; Fajardo, 2015; Cardenas, 2002; Kupwade-Patil, 2013)

Debido a que la resistividad también puede ser utilizada para la predicción tanto del periodo hasta que se desarrolla la corrosión de la armadura como para cuantificar el periodo de propagación de la corrosión (Tuutti, 1982, Andrade, 2013).

Esta posibilidad se basa en la relación inversa entre la resistividad eléctrica y la difusividad de los iones. Es decir, a mayor resistividad se produce un movimiento menor de las cargas eléctricas (los iones de los poros del concreto) debido a que mayor resistividad indica menor porosidad.

En este contexto, finalmente podemos decir, desde un punto de vista ingenieril, que, si en un caso hipotético, el mortero de referencia fuera una estructura real de concreto reforzado, la aplicación electroforética de nanopartículas base silicio a edades tempranas mejoraría la microestructura del concreto tratado.

Promoviendo estructuras durables y sustentables, con todos los beneficios económicos que eso conlleva, por lo que hace que esta técnica sea en un futuro muy próximo una prometedora técnica de prevención e incluso de rehabilitación de estructuras de concreto. Pero para llegar a esto es necesario evaluar su comportamiento ante otros parámetros de referencia en cuanto a durabilidad se refiere, entre estos parámetros se encuentran la carbonatación y sortividad, que se describen a continuación.

4.2.2 Avance de carbonatación

En esta sección se muestran los resultados de carbonatación acelerada que se obtuvieron a partir de los 45 días de aplicación del tratamiento electrocinético, definidos a partir de que se observó valores estables en la resistividad eléctrica, por tal motivo se decidió evaluar el comportamiento del efecto barrera ante el ataque de un agente agresivo.

Para esta investigación se consideró un ataque de CO₂, en una cámara de atmosfera controlada, bajo las condiciones descritas en la sección del desarrollo experimental y así evaluar el desempeño del efecto barrera.

En figura 36a y 36b se muestra una comparativa de los avances de carbonatación presentes en los especímenes de referencia y tratados con NBS, atacados por 7 días bajo las siguientes condiciones: 30°C, CO₂ al 5% y una H.R. 60% ± 10%.

Se utilizó fenolftaleína como un indicador del pH, debido a que es un método convencional utilizado para evaluar la profundidad de carbonatación en materiales base de cemento. Una tonalidad rosada es un indicador de un concreto sano, sin problemas de carbonatación.

Es importante recordar que una vez aplicado el tratamiento electrocinético, los especímenes fueron cortados en 3 zonas y en cada zona se evaluó el desempeño por separado. (Véase figura 29a y 29b)

Se puede observar en la figura 36a que, en los especímenes de referencia, es decir, los que simplemente se les aplicó un voltaje de 20 VDC por 4 horas (sin solución de NBS) presentan un frente de carbonatación irregular en las 3 zonas, la penetración del CO₂ avanzó hacia los extremos de las rodajas, penetrando aproximadamente 6 mm en promedio.

Por otro lado, se observa claramente en la figura 36b que, los especímenes tratados con NBS para la ZONA 1 y ZONA 2 muestran un mejor desempeño con respecto a las muestras de referencia, donde prácticamente no se observa una penetración del agente agresivo, pero no sucede lo mismo para la ZONA 3 en donde se evidencia una penetración del CO₂. Coincidiendo estos resultados con los parámetros de resistividad eléctrica.

En la Tabla 1, se muestra las profundidades de carbonatación promedio de las muestras. Si suponemos que las profundidades promedio de carbonatación de las muestras de referencia representan un 100%, la tasa de reducción de penetración del CO₂ para las muestras tratadas con NBS se puede determinar de la siguiente manera. (Véase la ecuación (2))

$$\%Red = (1 - (X_M / X_R)) * 100$$

Ecuación 2

Tabla 6. Profundidades de carbonatación de muestras de referencia vs tratadas con NBS

Muestra	Profundidad de carbonatación, mm	% reducción
RZ1	6	-
RZ2	6	-
RZ3	8	-
MZ1	0.2	96%
MZ2	0.35	94%
MZ3	8	-

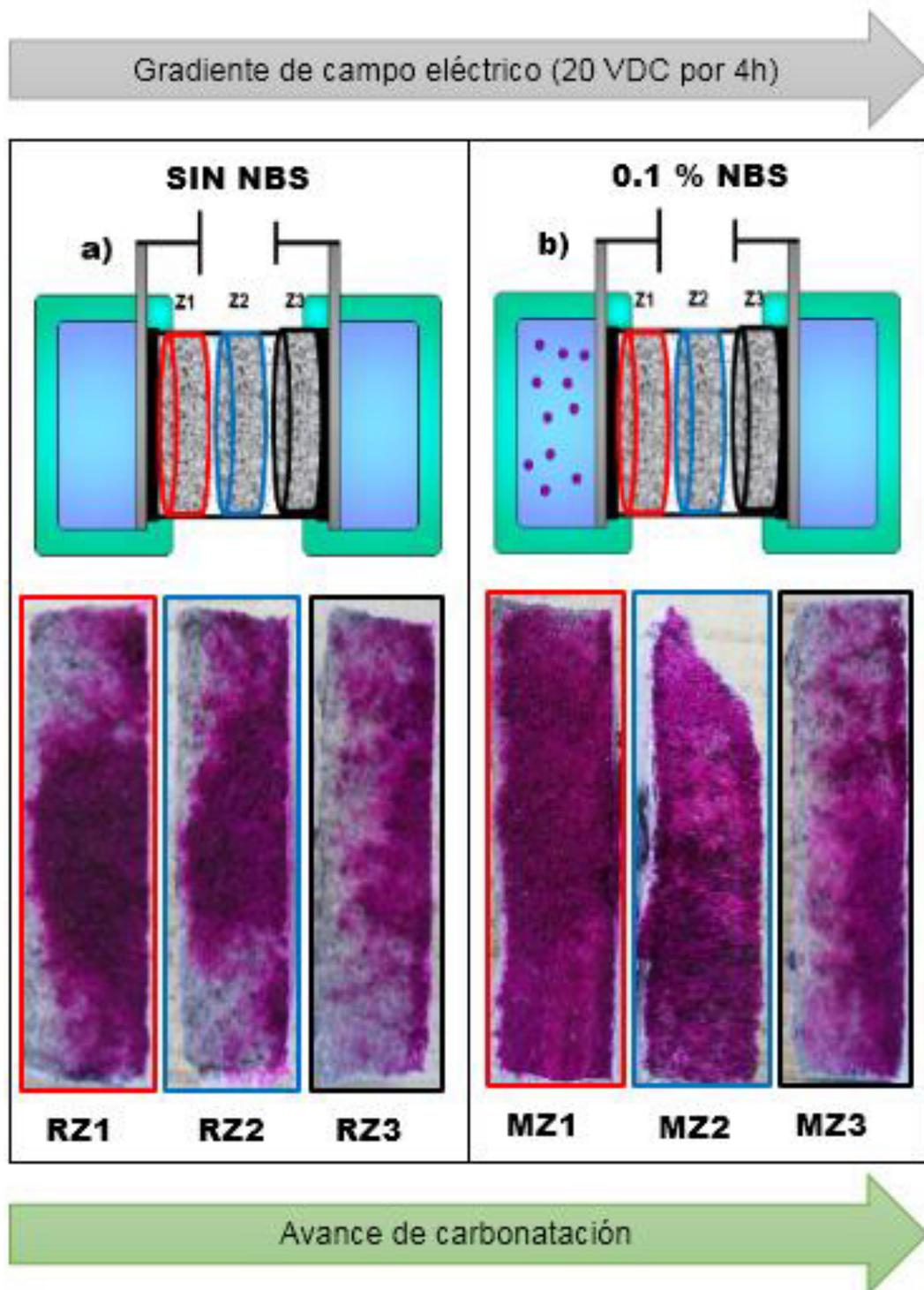


Figura 36. Imágenes del avance de carbonatación para las diferentes zonas evidenciados por el indicador de fenoltaleína. a) Muestras de referencias vs b) muestras tratadas con NBS

En base a estos resultados podemos inferir que la NBS inyectadas por acción de un campo eléctrico al interior de MC, penetran hasta la zona 2, pudiendo considerarse entonces una penetración hasta de 32 mm, favoreciendo el bloqueo de poros, formando una barrera capaz de resistir un medio agresivo.

Estos resultados coinciden con otras investigaciones en donde se empleó un método similar para mover nanopartículas dentro de matrices cementantes y se evaluó su eficiencia ante medios agresivos. (Cardenas, 2002; Kupwade-Patil, 2013; Cruz-Moreno, 2014; Fajardo, 2015)

4.2.3 Absorción al agua (sortividad)

Sortividad, que es un índice de transporte de humedad en especímenes insaturados, ha sido reconocida como un importante índice de durabilidad del concreto, debido a que el método de ensayo utilizado para su determinación refleja la forma en que la mayoría de éstos será penetrado por el agua y otros agentes perjudiciales y se trata de una medida de la calidad de la superficie del concreto, que regula la durabilidad relacionado con la corrosión del acero de refuerzo.

Para esta investigación además de los parámetros ya mencionados anteriormente (que son también indicadores de durabilidad) se presenta los resultados de sortividad para la ZONA 1 (Véase figura 37) tanto de espécimen de referencia y tratados con NBS, de la misma manera se tomaron las muestras al día 45 después de ser aplicado el tratamiento electrocinético.

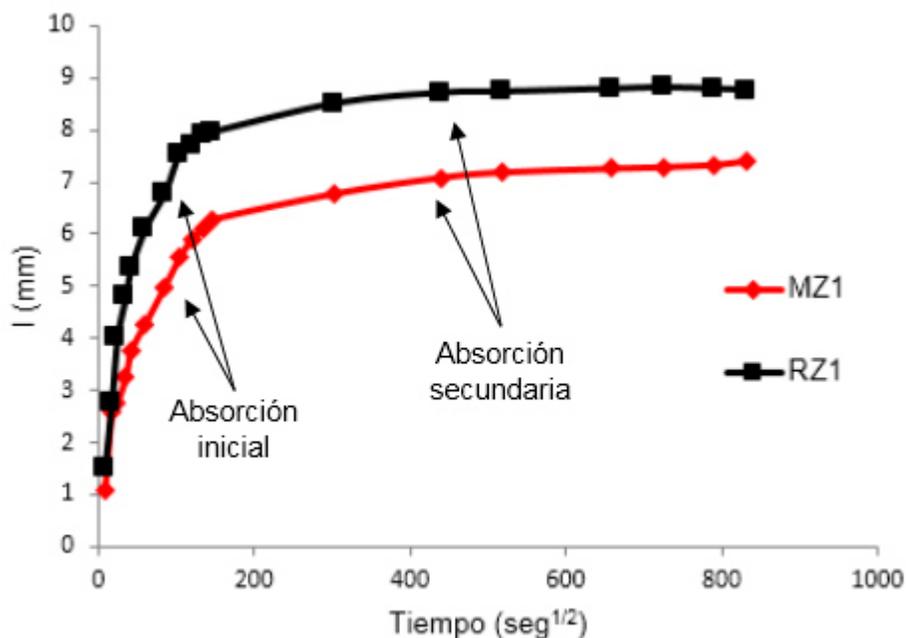


Figura 37. Penetración al agua por absorción capilar para especímenes de referencia y tratados con NBS en la ZONA 1.

Podemos observar en la figura 37 que las muestras a las cuales se les inyectó la solución con NBS tienen una menor sortividad con respecto a las muestras de referencia. Siendo este parámetro con la que se califica un concreto determinado.

La norma ASTM (ASTM-C-1585, 2004) determina una sortividad inicial (antes de las 6 horas) y una sortividad secundaria o final a partir de las 24 horas hasta los 7 días. Esto debido a que el ritmo de absorción antes de las 6 horas es radicalmente diferente cuando los poros capilares ya están parcialmente saturados, es decir luego de 24 horas.

Las tasas de absorción se presentan en tabla 7, donde podemos observar que la muestra de referencia absorbió agua un 15% más rápido, durante las primeras 6 horas, con respecto a las muestras tratadas con nanopartículas.

Pudiendo atribuirse este fenómeno a que las NBS bloquean cierto tipo y tamaño de poro que ayudan a densificar la matriz cementante y con ello retardando la absorción capilar. Una vez que han transcurrido las primeras 6 horas de absorción capilar y que ciertos poros capilar ya están saturados, sucede algo muy similar en las tasas de absorción, las muestras tratadas con nanopartículas presentan una menor tasa (0.48×10^{-4} mm/seg^{1/2}) y las muestras de referencia (1.18×10^{-4} mm/seg^{1/2}), reafirmando que existe una densificación de la matriz cementante atribuidos a la NBS.

Tabla 7. Tasas de absorción para las muestras de referencia y tratadas con NBS para la ZONA 1

Muestra	Tasa de absorción, mm/seg ^{1/2}	
	inicial	secundaria
RZ1	4.6×10^{-2}	1.18×10^{-4}
MZ1	3.9×10^{-2}	0.48×10^{-4}

Es importante conocer qué tipo de poros están siendo bloqueados por las NBS por lo que un estudio de porosimetría nos dará información sobre la evolución de la microestructura en los especímenes tratados.

4.2.4 Porosimetría por Fisisorción de nitrógeno

Para conocer los efectos que tiene la NBS sobre la porosidad y así conocer más a fondo la evolución en los cambios microestructurales de las matrices cementantes, se decidió hacer un estudio comparativo por fisisorción de nitrógeno de las muestras de referencia en la ZONA 1 con respecto a las muestras tratadas. La toma de muestras se explica en el desarrollo experimental (Véase figura 21)

En la figura 38 se presentan los resultados de la porosimetría para la ZONA 1, en donde se observan la muestra de referencia a los 60 días después de la aplicación del campo eléctrico sin NBS, así como las muestras tratadas bajo campo eléctrico y la solución con NBS a lo largo de los tiempos especificados anteriormente.

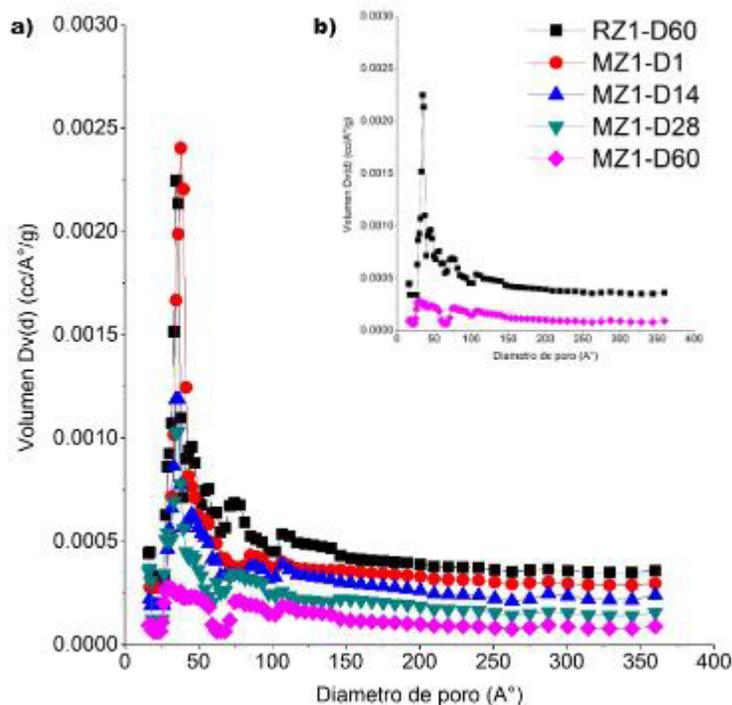


Figura 38. Porosimetría por fisisorción de nitrógeno en Zona 1 a) Evolución de la muestra tratada con NBS a: 1, 14, 28 y 60 días vs referencia y b) referencia vs tratada con NBS a 60 días.

Podemos observar en la figura 38a y 38b, que la muestra de referencia a los 60 días, es decir su máxima evolución microestructural, presenta una porosidad en el intervalo de 30 a 100 Å (3 a 10 nm), lo que, según la literatura, nos indica que se encuentra en la zona mesoporosa. (Young, 1997; Mehta, 2006)

Mientras que la muestra tratada con NBS, evoluciona conforme pasa el tiempo después del tratamiento electrocinético, al Día 1 y Día 14, prácticamente pudiéramos decir que no existen cambios significativos con respecto a la referencia, pero los cambios notorios empiezan a notarse a partir del Día 28 alcanzando su máxima evolución al Día 60.

Se puede apreciar claramente una reducción en el volumen y diámetro de poro, por lo que las NBS inyectadas hacia el interior de matrices cementantes promueve una reducción de poros a partir del Día 28 y alcanza su máximo aporte hasta el Día 60 después de aplicado el tratamiento electrocinético.

En la figura 39 se muestran los isoterma de adsorción de las muestras de referencias vs las muestras tratadas con nanopartículas.

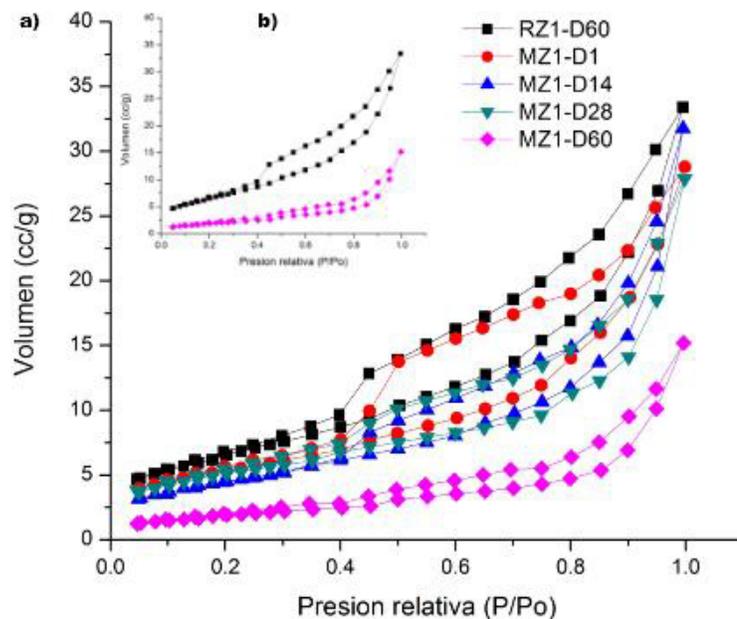


Figura 39. Isotermas de adsorción. a) Evolución de la muestra tratada con NBS a: 1, 14, 28 y 60 días vs referencia y b) Inset, referencia vs tratada con NBS a 60 días.

En la figura 39a podemos observar isothermas para las muestras se asocian a isothermas del tipo II (según la clasificación de la IUPAC) y es característica de los sólidos mesoporosos, es decir adsorbentes que tienen un tamaño de poro de entre 20 y 500 Ångstrom.

Los resultados del isoterma de las muestras corresponden claramente a un lazo de histéresis del tipo H3 (según la clasificación de la IUPAC. En donde la aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

Una variante del poro cilíndrico utilizada para explicar el fenómeno de histéresis es el “poro tintero”, el que se compone de un poro cilíndrico de radio R_+ + cerrado en uno de sus extremos y en el otro extremo un poro cilíndrico abierto de menor radio (R_-). En la figura 40 podemos observar la posible precipitación de las NBS dentro de la solución de poro y su subsecuente transformación a cristales insolubles, que bloquean poros a partir de los 28 días de aplicado el tratamiento electrocinético y promoviendo cambios benéficos en la evolución de la microestructura hasta el día 60.

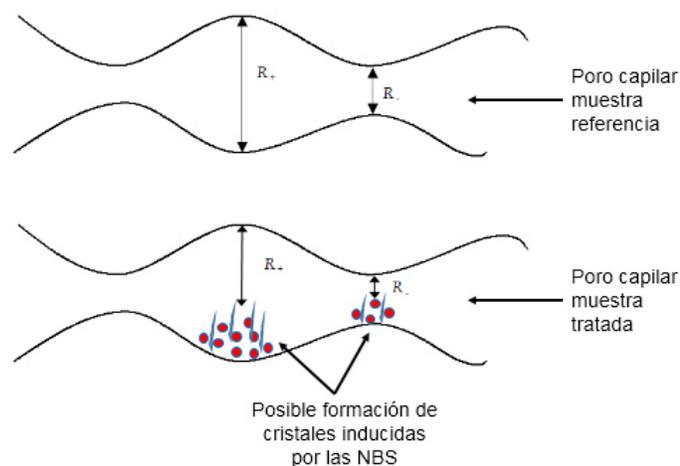


Figura 40. Esquema comparativo de poros capilares sin y con tratamiento electrocinético con NBS

4.2.5 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y circuitos eléctricos equivalentes

En la presente sección se muestra los resultados del análisis de EIS practicados las muestras de referencia y tratadas con NBS, como se ha mencionado los espectros obtenidos por EIS obtenidos suelen ser analizados mediante diagramas de Nyquist y circuitos eléctricos equivalentes, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados circuitos eléctricos equivalentes.

Debido a que la técnica de EIS es una prueba no destructiva, para fines de esta investigación se monitorearon todas las zonas (ZONA 1, 2 y 3) tanto para las muestras de referencia como las tratadas con NBS, en las siguientes figuras se muestran los diagramas de Nyquist-

Los espectros fueron medidos en rangos de alta frecuencia de 8 Mz a 100 mHz en donde las imágenes de la izquierda (41 a la 46 (a)) corresponderán a las muestras de referencia y las imágenes de la derecha (41 a la 46 (b)) a las muestras tratadas con NBS, haciendo un comparativo de su evolución a lo largo del tiempo especificado en el desarrollo experimental.

La EIS nos proporciona información detallada sobre el desarrollo de la red de poros, es decir de su evolución microestructural y por ende la densificación de la MC. Recordando que todos los especímenes estuvieron en inmersión en agua, por lo que la difusión de iones dependerá solo del tamaño y geometría de los poros.

En las imágenes de la izquierda (41 a la 46 (a)) se observa que después del tratamiento electrocinético a 20 VDC por 4h sin NBS, la evolución microestructural corresponde solo a la reacción de hidratación de algunas partículas de cemento que reaccionan y provocan cambios sustanciales en la microestructura.

También es posible atribuir las variaciones en los diagramas de Nyquist de las muestras de referencia a un desplazamiento iónico producto de la aplicación del campo eléctrico.

Por otra parte, en las imágenes de la derecha (41 a la 46 (b)) que corresponde a especímenes tratados con NBS a 20 VDC por 4h, se observa cambios notorios en la evolución microestructural, pudiendo inferir en base a los resultados obtenidos, que existe una reacción química de la NBS con el Ca(OH)_2 disponible en la solución del poro, contribuyendo a una reducción en la porosidad y la densificación de la MC, favoreciendo la formación del efecto barrera.

Indicados estos cambios microestructurales por el incremento de la magnitud del semicírculo a medida que incrementa el tiempo de exposición en el medio acuoso.

Estos resultados coinciden con investigaciones previas en donde se promovía la creación de un efecto barrera por medio de inyección de nanopartículas en matrices cementantes en estado endurecido. (Sánchez-I., 2008; Fernández, 2011; Cruz-Moreno, 2014; Sánchez, 2014; Fajardo, 2015)

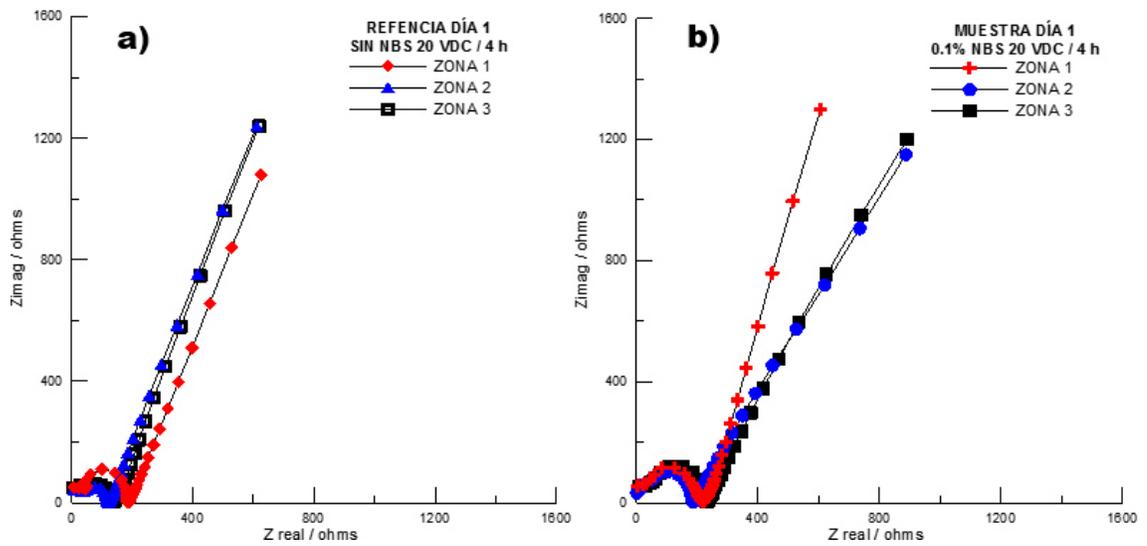


Figura 41. Diagrama Nyquist DÍA 1. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS

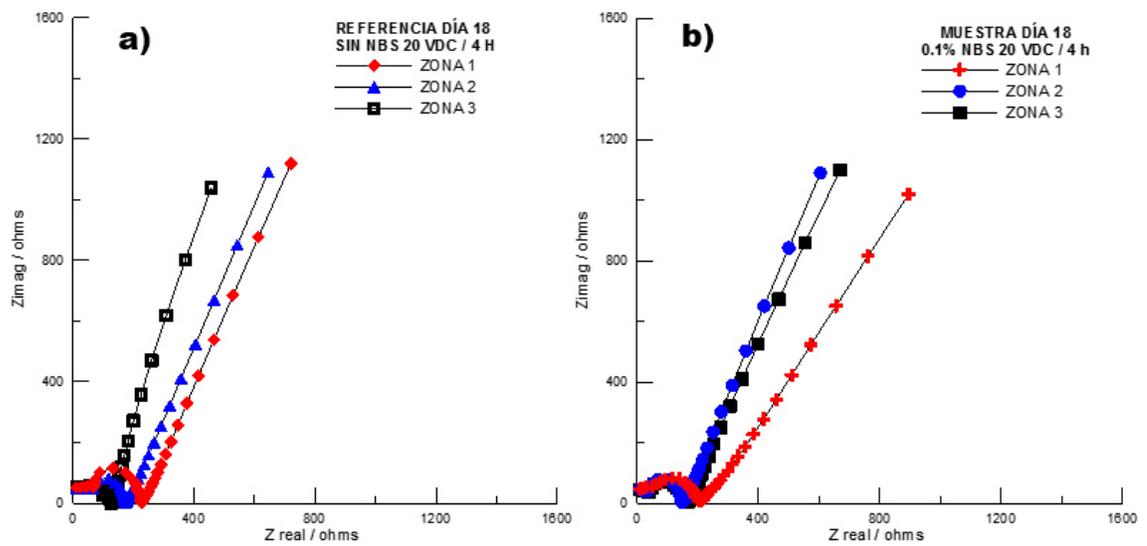


Figura 42. Diagrama Nyquist DÍA 18. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS

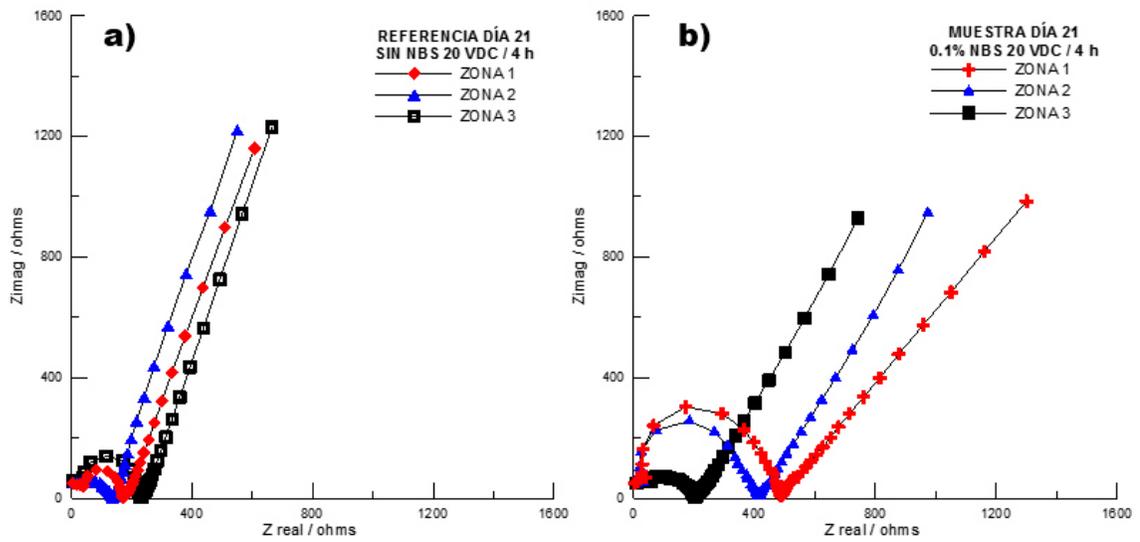


Figura 43. Diagrama Nyquist DÍA 21. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS

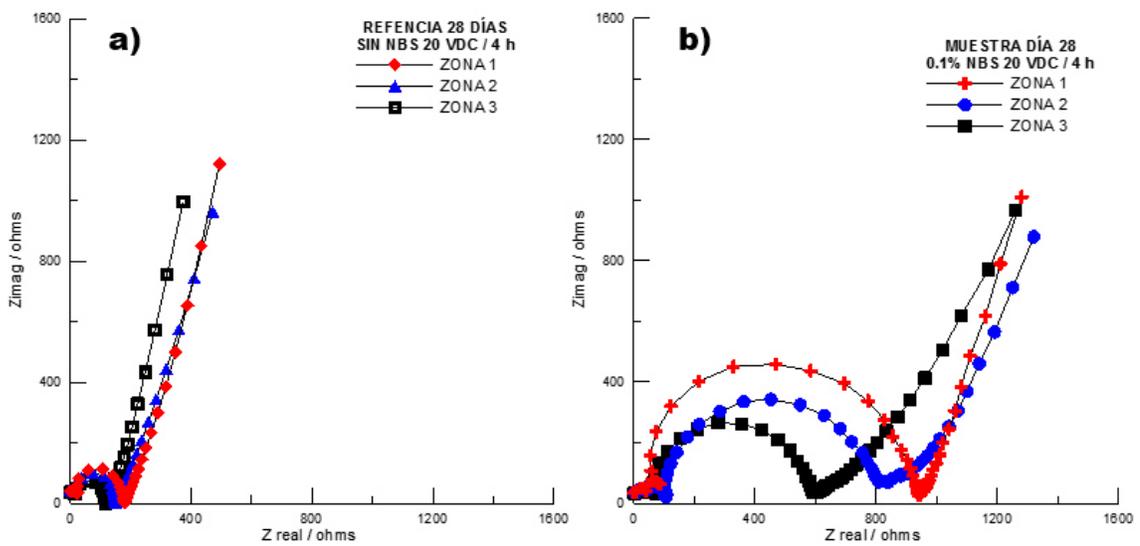


Figura 44. Diagrama Nyquist DÍA 28. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS

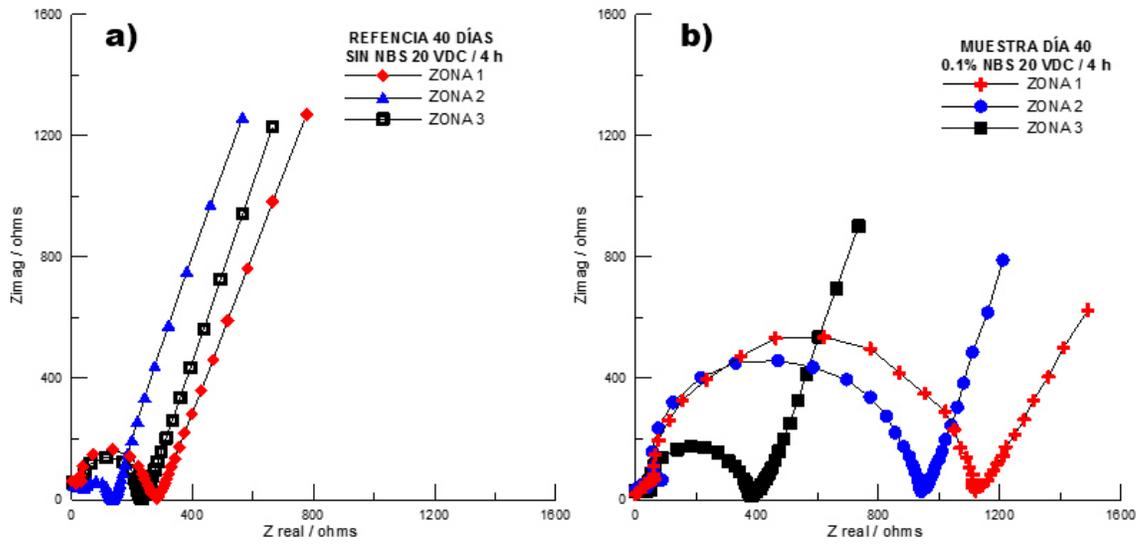


Figura 45. Diagrama Nyquist DÍA 40. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS

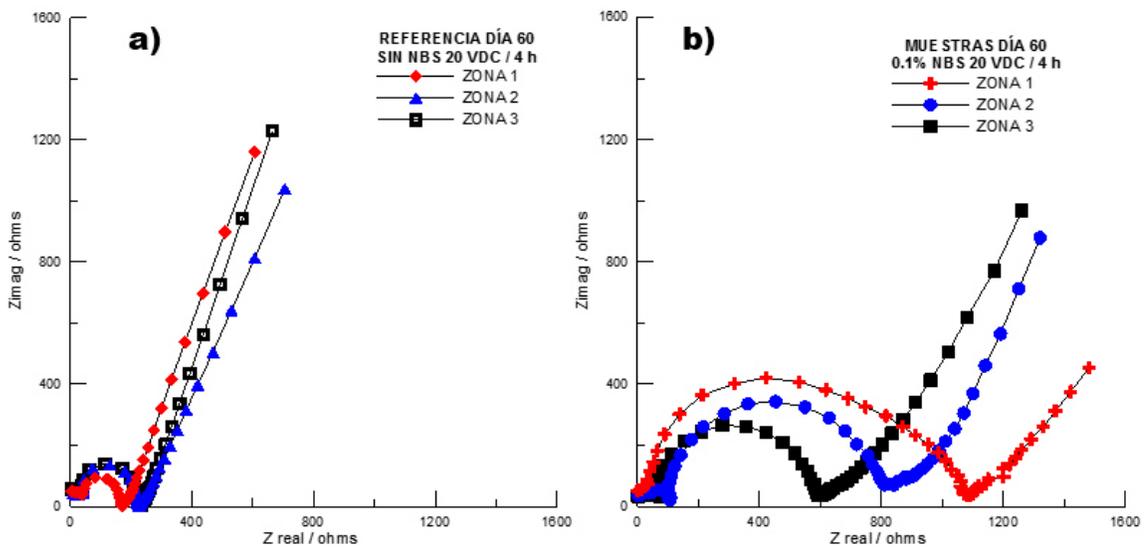


Figura 46. Diagrama Nyquist DÍA 60. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS

Los resultados también pueden ser interpretados mediante los diagramas de Bode figuras (Véase figura 47), donde el logaritmo de la magnitud de la impedancia ($\log |Z|$) y el ángulo de fase (θ) se representan en función del logaritmo de la frecuencia ($\log f$).

En estos diagramas es posible detectar las regiones que son dominadas por elementos resistivos, observándose en la muestra tratada a 60 días (MZ1-60 DÍAS 0.1% NBS) que la amplitud del ángulo de fase a frecuencias intermedias incrementa indicando con ello una densificación de la MC, producto de la reacción química de la NBS con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ creando el efecto barrera, sin embargo esto no se observa así en la muestra de referencia (RZ1-DIA 60 SIN NBS) después de aplicado el campo eléctrico donde las muestras de referencia que no fueron tratadas con nanopartículas todavía permiten el paso de iones.

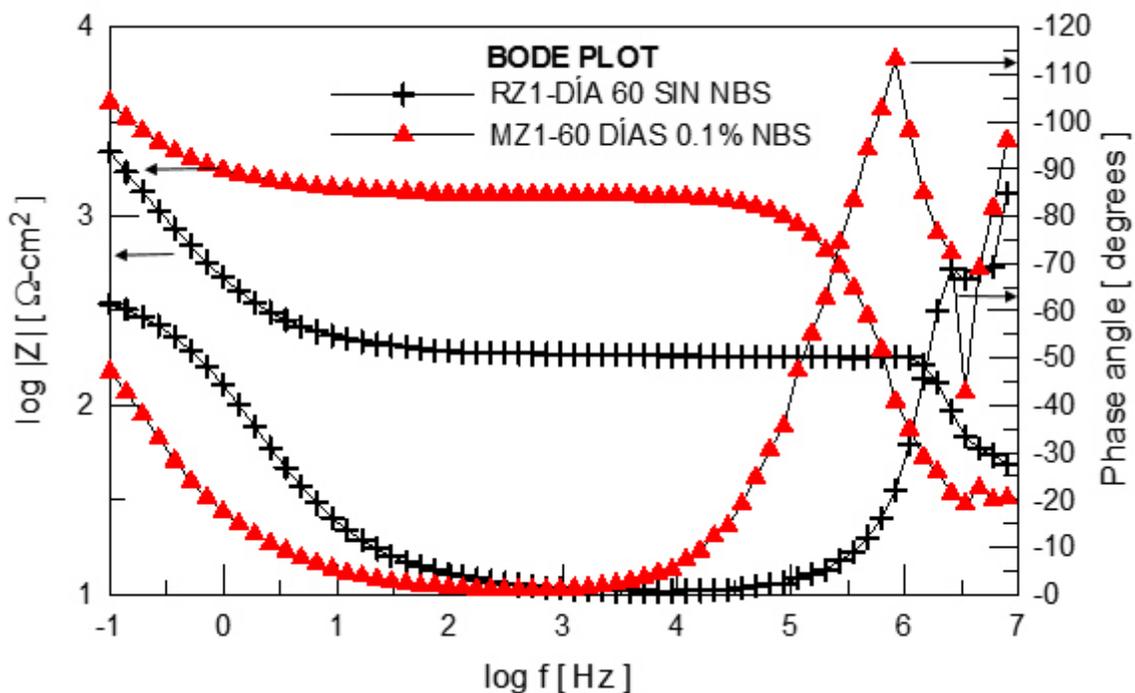


Figura 47. Diagrama de BODE Día 60. Referencia vs Tratadas con NBS

Los espectros observados por EIS fueron analizados, únicamente en la zona dieléctrica (Véase figura 14) en donde se utilizó un ajuste de los datos experimentales con ayuda del software comercial Zview® de Scribner Associates Inc. En la figura 48 se muestra un ejemplo de un ajuste en el software comercial en

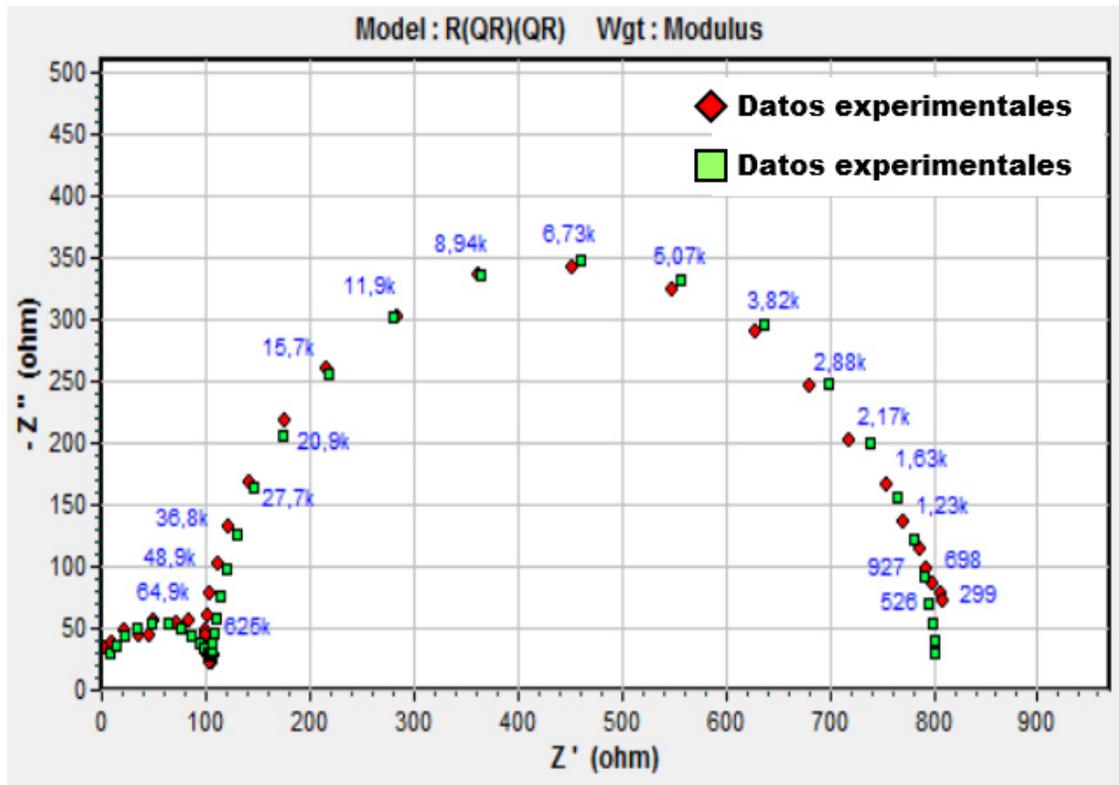


Figura 48. Ajuste de datos experimentales mediante un software comercial

Los parámetros del modelo que produce el mejor ajuste de los datos experimentales, en donde se obtiene una buena concordancia razonable entre las respuestas de frecuencia de ajuste y experimentales, se pueden asociar a circuitos eléctricos equivalentes

Para el caso de la muestra de referencia que fueron sometidas solamente al campo eléctrico, es decir sin la solución con nanopartículas, corresponde a un circuito eléctrico mostrado en la figura 49.

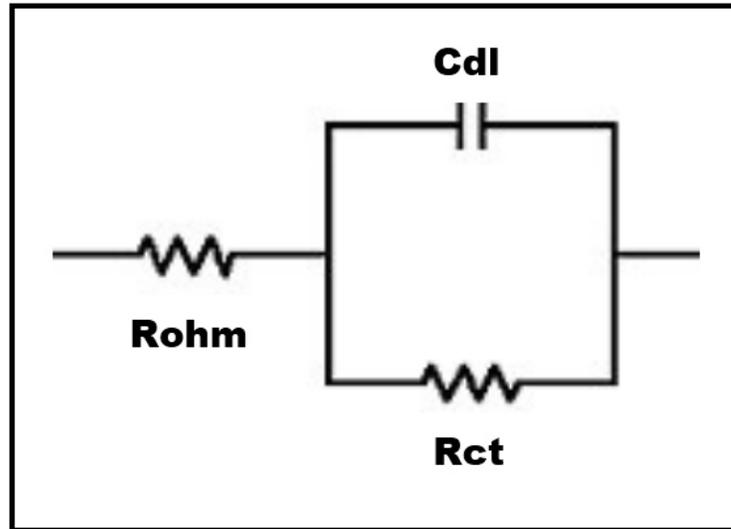


Figura 49. Circuito de Randless correspondiente a las muestras de referencias

En la literatura se menciona que altas frecuencias el capacitor (C_{dl}) aparece en cortocircuito, es decir, conduce libremente obteniéndose solo la contribución de la R_{ohm} de la solución (resistencia a la solución). Así es como fue medida la resistividad de los especímenes, a frecuencias bajas el capacitor actúa como si estuviera abierto y se obtiene R_{ohm} y R_{tc}

Como se observa en las gráficas de Nyquist el valor de R_{tc} para las muestras de referencia, es decir la máxima circunferencia del semicírculo (hacia el eje de la impedancia real), prácticamente no presenta cambios sustanciales a lo largo del tiempo de estudio. Se asocia este fenómeno a que los morteros que no tienen nanopartículas presentan poca resistencia al paso de iones.

Lo anterior también puede ser asociado a con el cálculo de la capacitancia, es decir la máxima altura en los diagramas de Nyquist (hacia el eje de la impedancia imaginaria), en donde el valor obtenido es de $6.49 \times 10^{-6} \mu\text{F}$ (microfaradios), es de esperarse que las muestras tratadas con nanopartículas presenten un decremento en este valor por lo que se realizó también un ajuste de datos, dando como resultado un circuito equivalente mostrado en la figura 50.

El circuito escogido para las muestras tratadas con nanopartículas, se muestra en la figura 50, pero con el reemplazo del capacitor de placas plana y paralelas por dos elementos de fase constante que ajustan mejor los resultados en este tipo de sistemas electroquímicos.

En donde el valor de Q_1 es de 4.69 nF (nanofaradios) y el valor de Q_2 es de 2.13 μF . Lo que significa que las muestras tratadas con nanopartículas, las NBS se depositan en la MC, principalmente en la solución de poro viéndose reflejada en la aparición del primer elemento de fase constante Q_1 y conforme pasan los días (a partir del día 28) reaccionan químicamente con el CH y empieza la subsecuente transformación a geles insolubles, densificando la matriz cementante, reflejándose esto en la aparición del segundo elemento de fase constante Q_2 .

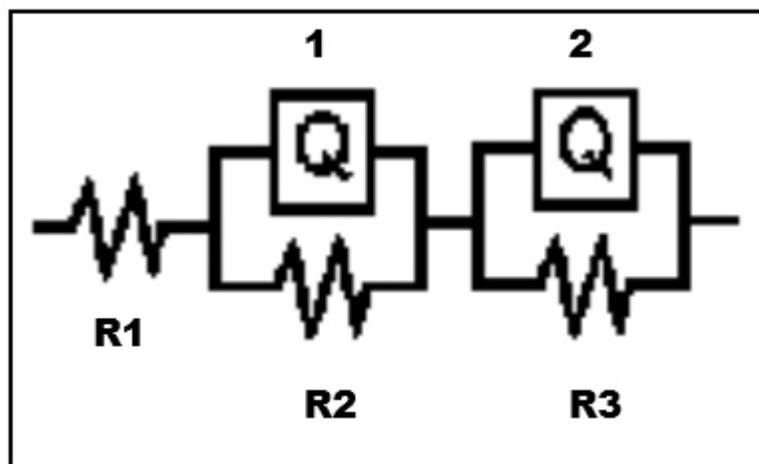


Figura 50. Circuito eléctrico equivalente para la muestra con NBS

En base a lo mencionado anteriormente se propone el siguiente esquema del circuito equivalente obtenido para los datos de impedancia de los morteros tratados con NBS después de los 28 días, es decir cuando las nanopartículas empiezan a reflejar sus efectos en la microestructura. (Véase figura 51)

En la figura podemos observar que una vez que las NBS empiezan a ocupar espacio en los poros capilares, los diagramas de EIS reflejan un inductor a altas frecuencias en los especímenes a partir de los 28 días de tratamiento. (Véase figuras 44b; 45b; 46b) presentándose Q_1 y R_2 asociándose estas respuestas al efecto barrera, al pasar el tiempo en el proceso de hidratación, sigue habiendo un crecimiento de los cristales formados por las NBS con el CH, reduciendo la porosidad y por ende una densificación de la MC, presentándose Q_2 y R_3 asociando estas respuestas a la resistencia del material, es decir se hacen más resistivos al paso de iones.

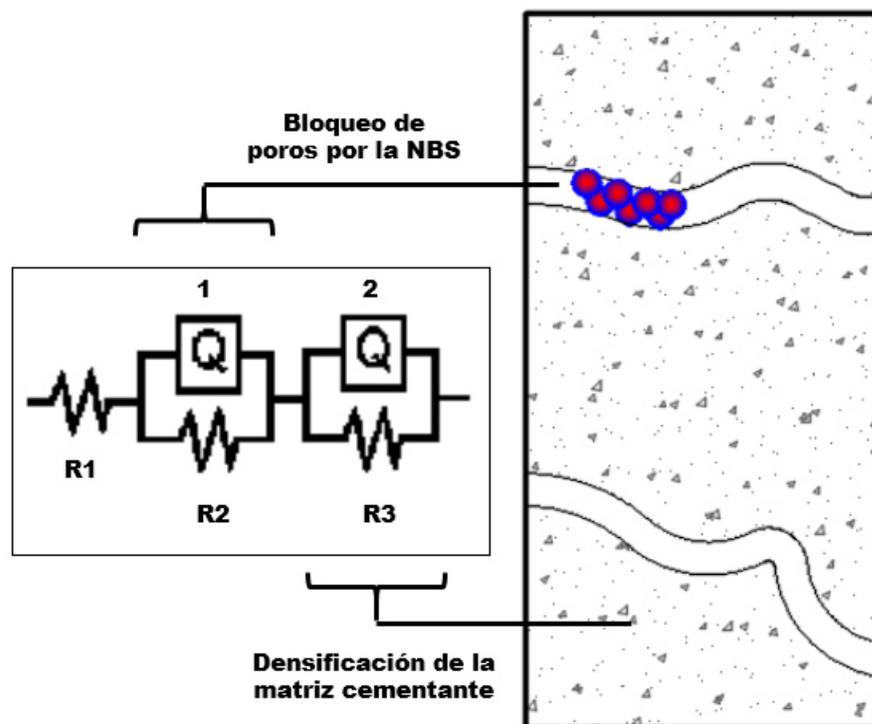


Figura 51. Esquema de circuito eléctrico y su correspondencia con los cambios microestructurales con los especímenes tratados con NBS

4.2.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía dispersiva de electrones

En la figura 49 podemos observar la microestructura de un espécimen antes de someterlos al campo eléctrico y a la solución con nanopartículas, la MC es típica de morteros con relación a/c alta como las fabricadas para este proyecto. Podemos apreciar diferentes tipos de porosidad, desde huecos esféricos grandes (PHEG) hasta poros capilares grandes (PCG) (Véase figura 7 y tabla 3). (Young, 1997; Scrivener, 2004; Mehta, 2006)

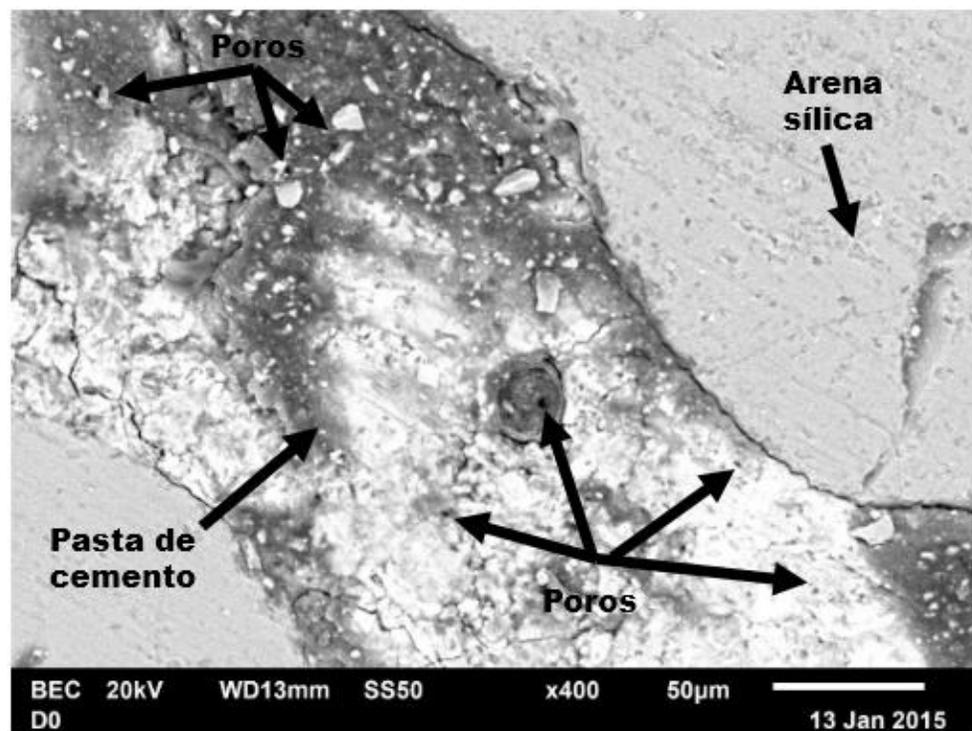


Figura 52. Imagen SEM D0. Mortero antes de someterlo a la aplicación con campo eléctrico y la solución con nanopartículas.

Conforme en la figura 16, la toma de muestras denominadas Día 1, las cuales representan especímenes de referencia (es decir con la aplicación de 20 VDC por un espacio de 4 horas, sin solución con nanopartículas) y especímenes tratados con la solución con NBS bajo el mismo campo eléctrico y tiempo. En la figura 26 podemos observar, las imágenes de SEM notamos que la microestructura de la izquierda (a) muestra de referencia vs (b) la imagen de la derecha, muestra tratada con NBS, prácticamente son muy similares entre sí, presentando poros esféricos grandes, medianos y pequeños como la muestra Día 0 previo al tratamiento electrocinético con nanopartículas, por lo que podríamos decir que el voltaje y tiempo aplicado no causó daños adversos a la microestructura.

Esto coincide con trabajos previos en donde se utilizó un voltaje para inyectar nanopartículas indicando además que las NBS inyectadas aun no reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio para empezar a cerrar poros. (Cardenas, 2002; Cruz-Moreno, 2014; Fajardo, 2015)

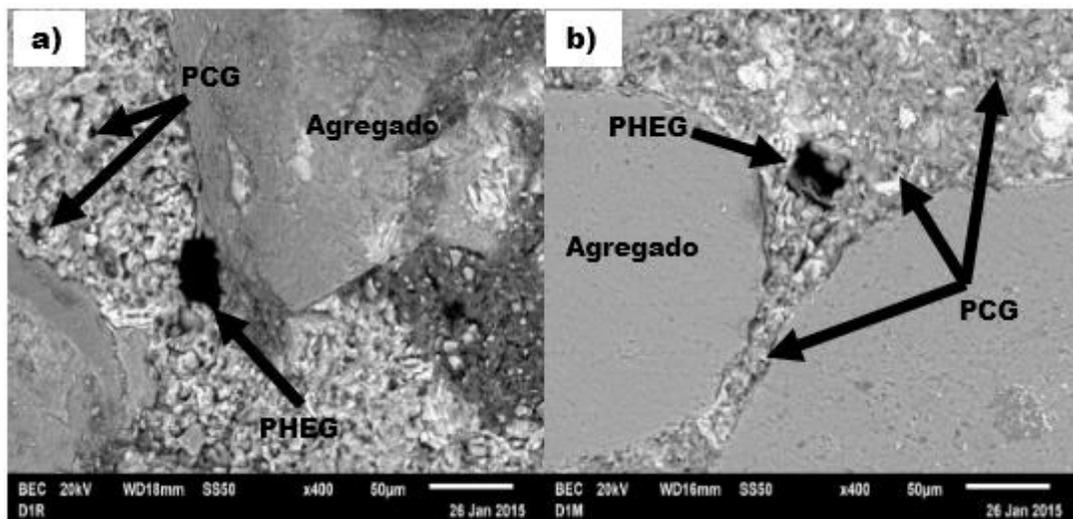


Figura 53. Imagen SEM D1. Morteros inmediatamente después de la aplicación del campo eléctrico. a) referencia y b) tratado con NBS.

En el mismo orden de ideas, se analizaron en SEM las muestras denominadas D14, en la figura 51 podemos notar cambios en la microestructura. Los especímenes de referencia permanecen prácticamente similar al Día 0 y Día 1, mientras que para la muestra tratada con NBS se puede observar una disminución en los poros, predominando la presencia de poros huecos esféricos medianos.

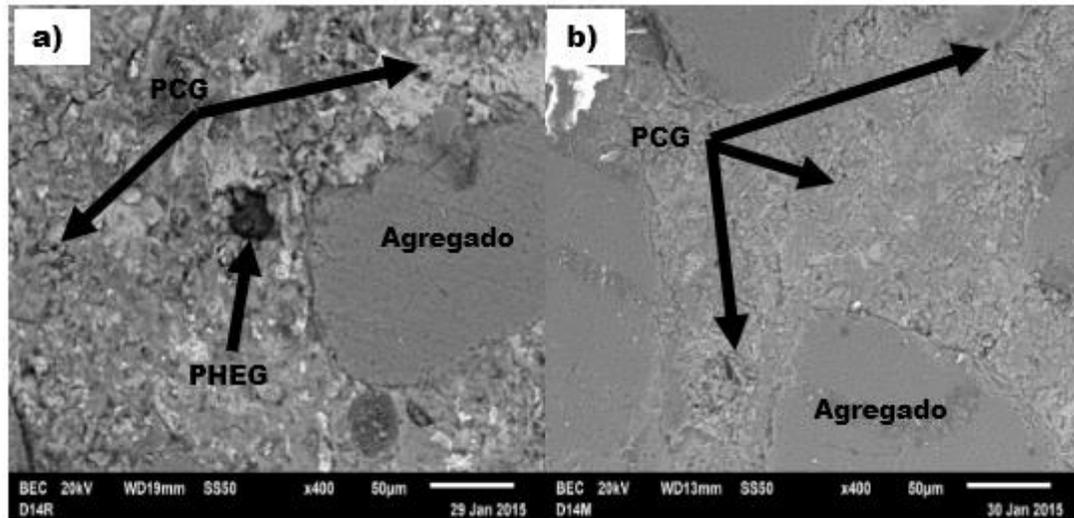


Figura 54. Imagen SEM D14. Morteros al día 14 después de la aplicación del campo eléctrico. a) referencia y b) tratado con NBS.

Investigadores como Cárdenas, encontró que su nanopartícula podía reaccionar químicamente con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para cristalizar en C-S-H en dos días (aunque esto lo hizo simulando la solución de poro y mezclando con las nanopartículas), mientras que Kupwade-Patil (Kupwade-Patil, 2013) encontraba mejores resultados hasta después de los 50 días de haber sometido a un tratamiento electrocinético con nanopartículas.

En la figura 52, podemos observar algunas formaciones o cristales encontrados en los especímenes tratados con NBS respecto a la matriz cementante de referencia

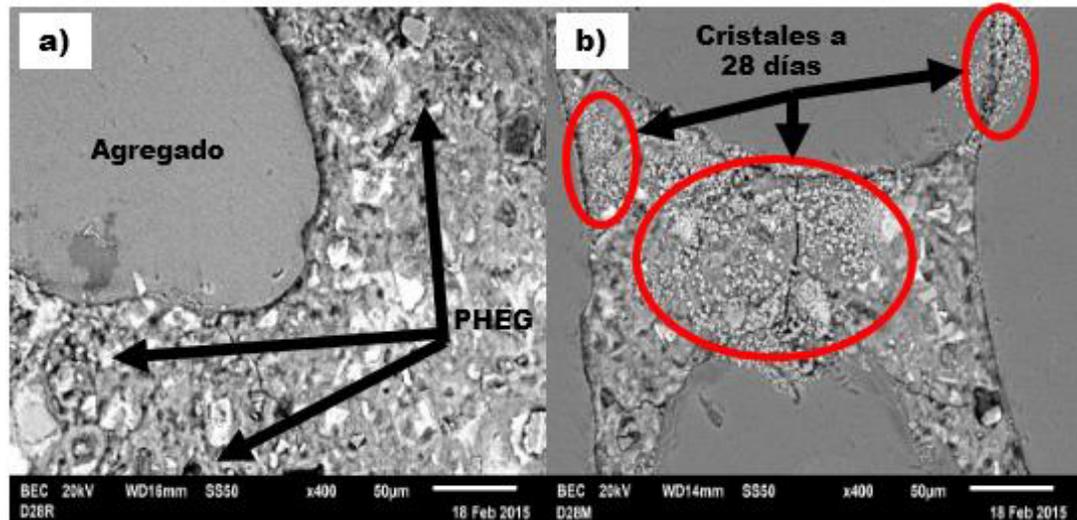


Figura 55. Imagen SEM D28. Morteros al día 28 después de la aplicación del campo eléctrico. a) referencia y b) tratado con NBS.

En los cristales encontrados a los 28 días después del tratamiento electrocinético, se analizaron por EDS para ver la composición química de éstos, en este sentido investigadores como Cárdenas y Cols. (Cardenas, 2002) analizaron el cristal formado por las nanopartículas y la solución de poro, encontrando que la reacción química producía cristales de C-S-H como la plombierita ($\text{Ca}_5\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y la xonotlita ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$).

La presencia de cristales de C-S-H también fue analizada por Cruz-Moreno y cols (Cruz-Moreno, 2014) y Fajardo y cols. (Fajardo, 2015).

En la figura 53b podemos observar imágenes de estos cristales a 2,500 aumentos y una comparativa en la figura 53a de en la misma magnitud de la muestra de referencia en donde no se observa la presencia de formación de nuevos cristales.

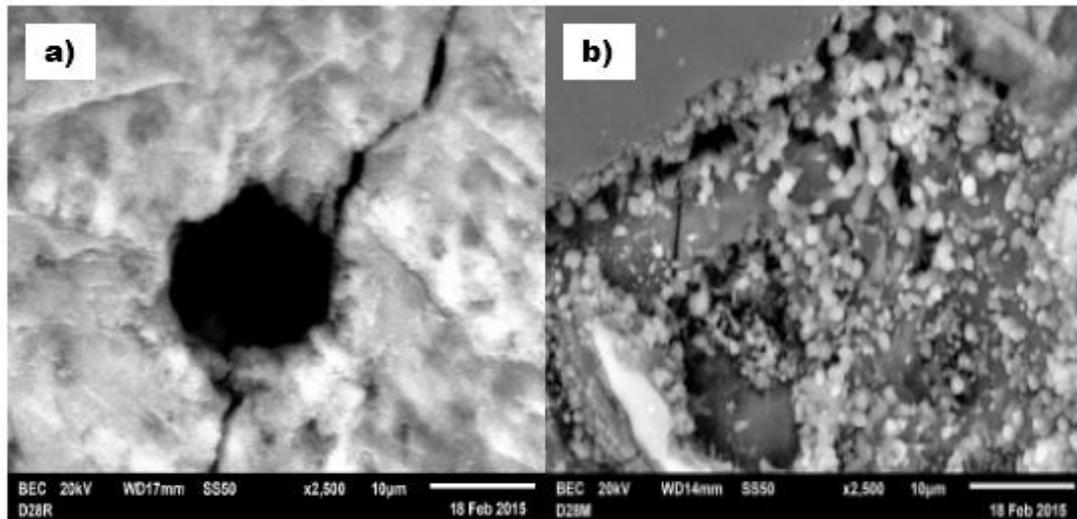


Figura 56. a) Referencia 28 días y b) Imágenes de cristales encontrados al día 28 después de la aplicación del campo eléctrico en especímenes tratados con NBS.

Con la finalidad de descartar otro tipo de compuestos como la portlandita y la etringita, se analizaron mediante análisis EDS los cristales encontrados en las muestras a 28 días después del tratamiento con NBS, en donde el producto principal de hidratación resultó ser geles de C-S-H, en donde es útil expresar su composición química en términos de relaciones atómicas de los elementos más importantes, principalmente Ca/Si. (Véase figura 29)

La relación Ca/Si promedio fue de 2.00, pudiendo concluir que las NBS reaccionaron químicamente con el Ca(OH)_2 disponible en la matriz cementante formando cristales insolubles de C-S-H.

En este sentido Richardson (Richardson, 1999; 2008) afirma que existen C-S-H con relaciones Ca/Si de 2 en matrices cementantes (sin nanopartículas) por lo que podemos inferir que nuestro gel adicional creado en la MC producto de la inyección de nanopartículas crea un gel insoluble aproximadamente a los 28 días de inyección.

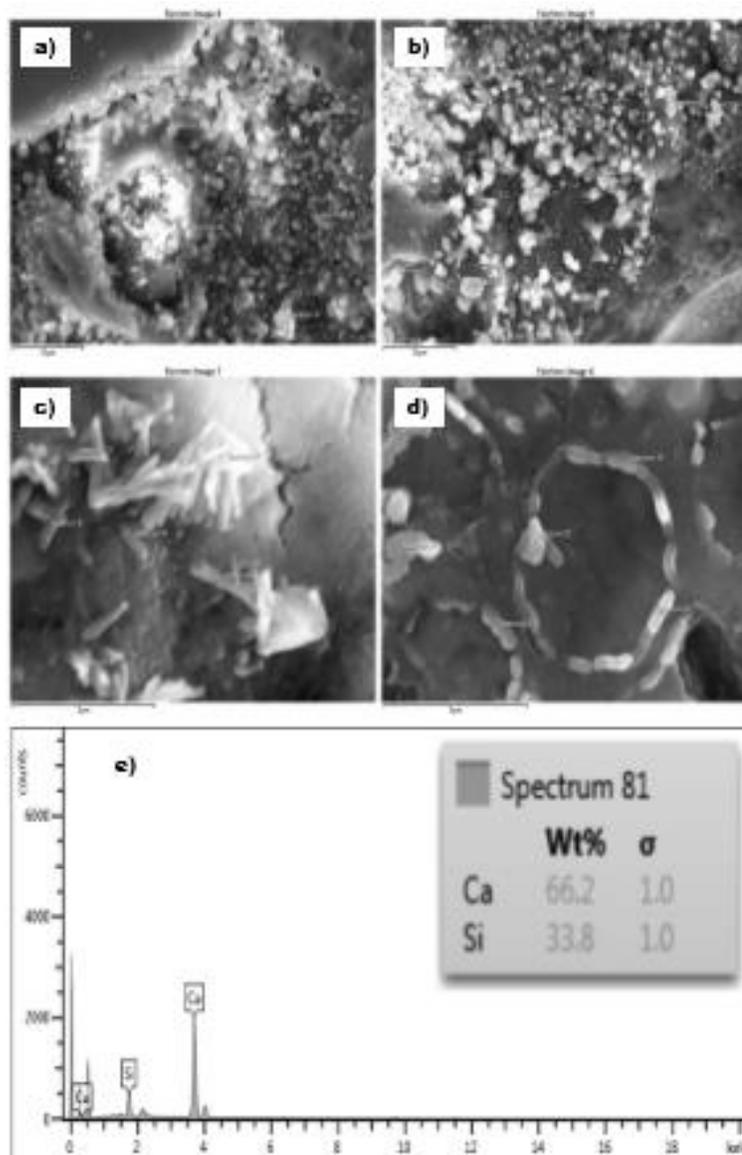


Figura 57. a), b), c) y d) Cristales encontrados a los 28 días en muestras tratadas con NBS. E) Análisis por espectroscopia dispersiva de electrones

Finalmente, el monitoreo a 60 días del tratamiento, lo podemos ver en la figura 55, en donde como hemos visto, la NBS reacciona químicamente dentro de la red de poros formando cristales insolubles de C-S-H promoviendo la reducción de poros y una densificación de la MC con respecto a los especímenes de referencia.

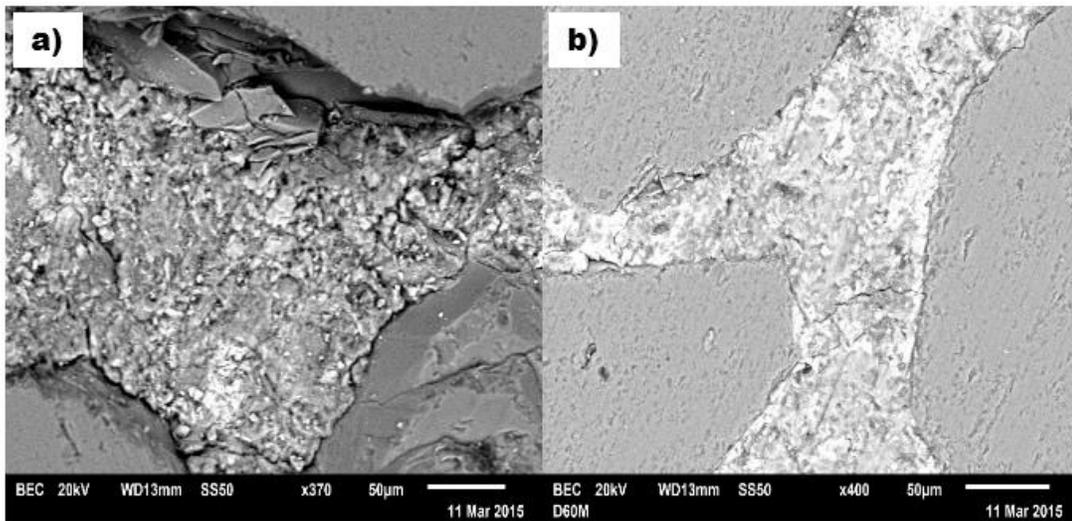


Figura 58. Imagen SEM D60. Morteros al día 60 después de la aplicación del campo eléctrico. a) referencia y b) tratado con NBS.

Conclusiones

Hoy en día la debida planificación de una estructura de concreto debe especificarse en términos de durabilidad y sustentabilidad. No solo debería construirse o solicitarse un concreto, en base a su resistencia mecánica.

El reto actual para los Ingenieros Civiles, desde mi punto de vista es crear nuevos y mejores materiales que sean capaces de resistir el periodo de vida para el cual fueron diseñados, sin necesidades de reparaciones o adecuaciones durante su servicio.

Los problemas por deterioro en las estructuras de concreto son debidos principalmente a los mecanismos de difusión de diferentes especies agresivas presentes en el medio ambiente al que estarán expuestas dichos elementos. Ocasionando un deterioro acelerado de las estructuras, haciendo que éstas estén sujetas a mantenimientos sistemáticos para repararlas y en el peor de los casos demolerlas totalmente para crear nuevos elementos.

Si bien es cierto que técnicamente el costo del cemento no representa un costo significativo dentro del total del costo de la obra, en caso de que un elemento estructural llegue a fallar por causas de deterioro en el acero de refuerzo, los gastos generados por este tipo de fallas representan en grandes costos para todos los involucrados.

Aunque actualmente la utilización de cementantes suplementarios debe ser considerada dentro el diseño de las mezclas de concreto, para favorecer concretos con mejores prestaciones, existe otra variante, y toda persona que haya estado alguna vez construyendo, sabe que durante el proceso constructivo se presentan un sinnúmero de imprevistos que harán que el mejor proporcionamiento de un concreto sea fácilmente convertido en un concreto pobre.

Siempre, en todos los casos, será mejor prevenir que corregir, en este sentido y conociendo los altos costos que se destinan a reparar, rehabilitar y en su defecto a la demolición de una estructura por un deterioro prematuro, es necesario destinar recursos económicos en las nuevas tecnologías para proveer mejores estructuras de concreto.

En este contexto, y en lo que concierne a esta investigación, la implementación de la Nanotecnología en matrices cementantes, hasta hace pocos años era casi improbable pensar en añadir nanopartículas a una mezcla de concreto, hoy en día sintetizar nanopartículas, es relativamente sencillo, y son grandes los beneficios que se pueden obtener.

La adición de nanopartículas en estructuras ya existentes se prefiere para crear un efecto barrera ante el ataque de estos agentes agresivos y promover estructuras con mayor durabilidad. A continuación, se describen las conclusiones más relevantes a las cuales se llegaron en este proyecto de investigación.

1. La inyección de nanopartículas dentro de la matriz cementante fue efectiva bajo el campo eléctrico utilizado de 20 VDC por 4h, promoviendo la penetración de las NBS dentro de las primeras dos zonas cercanas a la solución con nanopartículas, es decir, hasta 32 mm de profundidad.
2. La solución con 0.1% de NBS producen un decremento en la porosidad de los morteros a partir de los 28 días del tratamiento electrocinético, lo cual está íntimamente ligado con los valores de resistividad, duplicando este valor para la ZONA 2 y triplicándolo para la ZONA 1. Lo anterior corresponde a que las NBS provocan cambios microestructurales, bloqueando poros, encontrando así su efecto benéfico reflejado en la densificación de una matriz cementante porosa, siendo capaz superar los umbrales de resistividad.
3. El efecto barrera creado por las NBS dentro de la solución de poros, es capaz de resistir medios agresivos, demostrado esto con una reducción de la penetración del CO₂ hasta de 96% y 94% para la ZONA 1 y ZONA 2 respectivamente, a los 45 días después de aplicado el tratamiento electrocinético con NBS. Lo anterior corresponde a que las nanopartículas modifican la tortuosidad del camino que debe recorrer el agente agresivo.
4. Las tasas de absorción capilar al agua evidencian que la muestra de referencia absorbió agua un 15% más rápido, durante las primeras 6 horas, con respecto a las muestras tratadas con nanopartículas. Pudiendo atribuirse este fenómeno a que las NBS bloquean cierto tipo y tamaño de poro que ayudan a densificar la matriz cementante y con ello retardando la absorción capilar.

5. Mediante el análisis de porosimetría por fisisorción de nitrógeno, se evidencia una reducción en el volumen y diámetro de poro, por lo que se puede concluir que las NBS inyectadas hacia el interior de matrices cementantes promueve una reducción de poros a partir del Día 28 y alcanza su máximo aporte hasta el Día 60 después de aplicado el tratamiento electrocinético. Pudiendo asociar este fenómeno a la posible precipitación de las NBS dentro de la solución de poro y su subsecuente transformación a cristales insolubles, que bloquean poros.

6. Mediante el análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica se observan cambios notorios en la evolución microestructural, pudiendo inferir en base a los resultados obtenidos, que existe una reacción química de la NBS con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disponible en la solución del poro, contribuyendo a una reducción en la porosidad y la densificación de la MC, favoreciendo la formación del efecto barrera. Indicados estos cambios microestructurales por el incremento de la magnitud del semicírculo a medida que incrementa el tiempo de exposición en el medio acuoso.

7. Mediante el análisis de SEM se evidencia formaciones de nuevos cristales en la matriz cementante de los especímenes tratados, a los 28 días de aplicación del campo eléctrico, los resultados de EDS a los cristales encontrados, resultaron ser geles de C-S-H, en donde la relación Ca/Si promedio encontrada fue de 2.00, pudiendo concluir que las NBS reaccionaron químicamente con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disponible en la matriz cementante formando cristales insolubles de C-S-H.

8. El seguimiento de la evolución microestructural mediante SEM demuestra que las nanopartículas, densifican la MC de los morteros tratados a partir de los 28 días y hasta los 60 días de aplicado el tratamiento electrocinético con NBS. Lo anterior se asocia a que, no solo se observan un bloqueo de poros capilares, sino también al crecimiento de cristales entre la pasta de cemento y el agregado.

9. Finalmente podemos concluir que la evolución microestructural asociado por la inyección de nanopartículas base silicio, mediante un campo eléctrico de 20 VDC por 4h hacia el interior de matrices cementantes en estado endurecido mejora el efecto barrera de los especímenes tratados ante el paso de agentes agresivos. Abriendo la posibilidad de que, en un futuro muy próximo, sea una posible aplicación *in-situ* para la prevención del deterioro prematuro de las estructuras de concreto.

Recomendaciones

Durante los trabajos realizados en el presente proyecto de investigación surgieron una serie de interrogantes, por lo que se recomienda lo siguiente:

1. Mediante el mismo método de síntesis de las nanopartículas, el proceso sol-gel, modificar su tamaño y forma, y hacerla mover al interior de matrices cementantes similares a las de este proyecto, y evaluar su comportamiento, con la finalidad de buscar un tiempo de reacción más corto de ésta dentro de la MC.
2. Realizar una solución de poro sintético y mezclarlo con las nanopartículas y definir el mecanismo de reacción de las NBS mediante técnicas de caracterización como la espectroscopia de resonancia magnética nuclear. Y analizar la solución inyectada mediante la misma técnica para conocer a detalle su estructura iónica.
3. Inyectar las NBS a concretos con acero de refuerzo y evaluar su comportamiento ante el ataque de cloruros, sulfatos y CO₂.
4. Implementar una tecnología que sea capaz de aplicar un tratamiento electrocinético a estructuras reales de concreto reforzado.
5. Ampliar el rango de frecuencias utilizadas en la espectroscopia de impedancia electroquímica, sugiriendo rangos de 15 MHz a 100 mHz y evaluar los diagramas de Nyquist y correlacionarlos con circuitos eléctricos equivalentes.

Bibliografía

- ACI Committee Report 201.2R-08. (2008). "Guide to Durable Concrete".
- Aggarwal, L. K. (2007). Anticorrosive properties of the epoxy-cardanol resin based paints. *Progress in Organic Coatings*, 59(1), 76-80.
- Aïtcin, P. C. (2007). Ingeniería de los cementantes hidráulicos, Editado por el Cuerpo Académico de Tecnología del Concreto. San Nicolás de los Garza N.L. Mexico.
- Al Hashem, A. (2011). Corrosion in the Gulf Cooperation Council (GCC) states: statistics and figures. *Proceedings of the Corrosion UAE*, Abu Dhabi.
- Al-Bahar, S. S. (2003). Corrosion protection systems for improving concrete performance in arid regions. *Proceedings of the ACI-KC First International Conference and Fourth Exhibition, Concreting and High Performance Concrete in Hot Weather, Kuwait*, (pp. 22-31).
- Alexander, M. M. (2015). Service life prediction and performance testing — Current developments and practical applications. *Cement and Concrete Research*, (78) 155–164.
- Andersen, M. M. (2007). NanoByga survey of nanoinnovation in Danish construction. *Risoe National Laboratory, Technical University of Denmark*, ISBN 978-87-550-3589-8.
- Andrade, C. (2013). Especificaciones de cálculo de la vida útil y estado límite de corrosión. *Revista de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción*, 3(2), 82-101.
- Ariffin, N. F. (2015). Strength properties and molecular composition of epoxy-modified mortars. *Construction and Building Materials*, , 94, 315-322.
- Askeland, D. R. (2004). Ciencia e Ingeniería de los Materiales, 4a. Edición. Thomson-Paraninfo.
- ASTM-C-109. (2008). Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens).
- ASTM-C-150. (2007). Type I or II, except Type III may be used for cold-weather construction. Provide natural color or white cement as required to produce mortar color indicated, 1.

- ASTM-C-1585. (2004). Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic-Cement Concretes. In American Society for Testing and Materials.
- ASTM-C-187. (2010). Standard Test Method for Normal Consistency of Hydraulic Cement.
- ASTM-C-192. (2012). Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Laboratory.
- ASTM-C-305. (2006). Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency.
- ASTM-C642. (2006). Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete.
- ASTM-C-778. (2006). Standard Specification for.
- Basheer, L. K. (2001). Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review. *Construction and building materials*, , 15(2), 93-103.
- Bazant, .. Z. (1979). Physical model for steel corrosion in concrete sea structures. *Journal of the Structural Division. ASCE*, 105(6), 1137-1153.
- Bentz, D. P. (2001). Sorptivity-based service life predictions for concrete pavements. . In *7 th International Conference on Concrete Pavements, Orlando, FL*.
- Bertolini, L. B. (2013). *Corrosion of steel in concrete: prevention, diagnosis, repair*. John Wiley & Sons.
- Bickley, J. A. (2006). Performance specifications for durable concrete. . *Concrete international*, , 28(9), 51-57.
- Brinker, C. K. (1982). Sol-gel transition in simple silicates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48(1), 47-64.
- Broomfield, J. (2004). Electrochemical Realkalisation of Steel Reinforced Concrete- A State of Art Report. *Technical Notes N° 9. Corrosion Prevention Association (CPA)* .
- Buckley, M. &. (1994). The sol-gel preparation of silica gels. 71, (7)599-602.

- Buffenbarger, J. (1988). Concrete Structures. Emphasis on Corrosion and Reaching Specified. *Concrete Technology Update, Issue, No.1, July. Master Builders, Inc.*
- Cabeza, M. M. (2002). Impedance spectroscopy study of hardened Portland cement paste. *Cement and Concrete Research*, 32(6), 881-891.
- Callister, W. J. (2001). Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales Quinta Edición.
- Campillo, A. P. (2005). Effects of nanosilica additions on cement pastes; Applications of nanotechnology in. *Thomas Telford; Londres.*
- Cardenas, H. E. (2002). Investigation of reactive electrokinetic processes for permeability reduction in hardened cement paste. *Doctoral dissertation, University of Illinois at Urbana-Champaign.*
- Cavalcanti, A. N. (2010). Inspeção técnica do píer de atracação de Tambaú. *Concreto y Construccion*, (57) 45-55.
- Chuah et al. (2014).
- Cruz-Moreno, D. A.-L. (2014). Mejoramiento del efecto barrera en materiales endurecidos de cemento Portland mediante una aplicación innovadora de nano-partículas de silicio. *Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería Civil, UANL.*
- Cushing, B. K. (2004). Recent Advances in the Liquid-Phase. *Chemical Reviews*, 104(9), 3893-3946.
- de-Jong, K. P. (2009). Synthesis of solid catalysts. *John Wiley & Sons.*
- Desmetre, C. C. (2013). Water permeability of reinforced concrete subjected to cyclic tensile loading. *ACI Mater. J.*, (110) 67–78.
- Dhir, R. K. (1987). Near-surface characteristics of concrete: assessment and development of in situ test methods. *Magazine of Concrete Research*,, 39(141), 183-195.
- Diamond, S. (2004). The microstructure of cement paste and concrete—a visual primer. *Cement & Concrete Composites*, (26) 919–933.
- Diaz, B. F. (2008). Impedance spectroscopy study of saturated mortar samples. *Electrochimica Acta*, 53(25), 7549-7555.

- Díaz, B. N. (2006). Study of the chloride diffusion in mortar: a new method of determining diffusion coefficients based on impedance measurements. . *Cement and Concrete Composites*,, 28(3), 237-245.
- Dolado, J. S. (2007). Effect of nanosilica additions on belite cement pastes held in sulfate Solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(12), 3973-3976.
- Drexler, K. (1981). Molecular engineering an approach to the development of general capabilities for molecular manipulation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 78(9), 5275-5278.
- Fajardo, G. A.-L.-M. (2015). Innovative application of silicon nanoparticles (SN): Improve of the barrier effect in hardened Portland cement-based materials. *Construction and Building Materials*, (76), 158-167.
- Farzadnia, N. H. (2015). The effect of nano silica on short term drying shrinkage of POFA cement mortars. *Construction and Building Materials*, (95) 636–646.
- Feliu V, G. J. (1998). Equivalent circuit for modeling the steel-concrete interface. *Corrosion Sci*, 17:975-93.
- Feliu, V. G. (1998). Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. I. Experimental evidence and theoretical predictions. *Corrosion Science*, , 40(6), 975-993.
- Fernández, G. C. (2011). Transporte por electromigración de nanopartículas de sílice en probetas de mortero endurecido a edades tempranas. *Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Nuevo León*.
- Feynman, R. (1960). There's plenty of room at the bottom (reprint from the speech given at the annual meeting of the West Coast of the American Physical Society. *Eng Sci*, 23:22-36.
- Franca, C. (2011). *Avaliação de cloretos livres em concretos pelo método de aspersão de solução*. Brasil: Tesis de Maestría, Universidade Católica de Pernambuco, Recife,.
- Giúdice, C. A. (2007). Optimising the corrosion protective abilities of lamellar micaceous iron oxide containing primers. *Anti-Corrosion Methods and Materials*,, 47(4), 226-232.

- Gjørv. (2009). *Durability Design of Concrete Structures in Severe Environments*. 2 Park Square, Milton Park, Abingdon, Oxon OX14 4RN: Taylor & Francis.
- Gjørv, O. (2011). Durability of concrete structures. *Arab. J. Sci. Eng*, (36) 151-172.
- Gundaker, E. F. (1996.). "Corrosion monitoring and protection for infrastructure projects". *2nd Latin American Region Corrosion Congress, NACE*,.
- Güneyisi, E. &. (2007). Comparative study on strength, sorptivity, and chloride ingress characteristics of air-cured and water-cured concretes modified with metakaolin. *Materials and structures*, , 40(10), 1161-1171.
- He, F. (2011). Calculation of chloride concentration at color change boundary of AgNO₃. *Construction and Building Materials*,, 41(11), 1095-1103.
- Heikal, M. E. (2013). Characteristics of blended cements containing nanosilica. *HBRC Journal*, 9(3), 243-255.
- Helene, P. (1993). *Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado*. Brasil: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, .
- Jain, J. &. (2011). Electrical impedance analysis based quantification of microstructural changes in concretes due to non-steady state chloride migration. *Materials Chemistry and Physics*,, 129(1), 569-579.
- Janz, M. (2000). Moisture transport and fixation in porous materials at high moisture levels. . *Lund Institute of Technology. Lund, Sweden*,, 13-19.
- Keddam, M. T. (1997). Impedance measurements on cement paste. *Cement and Concrete Research*, 27(8), 1191-1201.
- Kessler, R. J. (1997). Cathodic protection using zinc sheet anodes and an ion conductive gel adhesive. *NACE Corrosion Congress*, Paper No. 234.
- Khazadi, M. M. (2010). Influence of Nano-Silica Particles on Mechanical Properties and Permeability of Concrete. *2th. International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, U.P.M, Ancona, Italy*, ISBN 978-1-4507-1490-7. (pp. 28-30).
- Koleva, D. A. (2008). Correlation of microstructure, electrical properties and electrochemical phenomena in reinforced mortar. Breakdown to multi-

- phase interface structures. Part II: Pore network, electrical properties and electrochemical response. *Materials Characterization*, , 59(6), 801-815.
- Kupwade-Patil, K. &. (2013). Electrokinetic nanoparticle treatment for corrosion remediation on simulated reinforced bridge deck. *Journal of nanoparticle research*, 15(9), 1-16.
- Li, S. P. (2000). Magnetic nanoscale dots on colloid crystal surfaces. *Applied Physics Letters*, 76(6), 748-750.
- Li, Z. (2011). *Advanced Concrete Technology*. Hoboken: John Wiley & Sons.
- Lin, D. F. (2008). Improvements of nano SiO₂ on sludge/fly ash mortars. *Waste Management* 28, 28(6), 1081-1087.
- Liu, Z. &. (1999). An assessment of the relative permeability of cement systems using AC impedance techniques. *Cement and Concrete Research*, 29(7), 1085-1090.
- Lizarazo-Marriaga, J. H. (2014). Measuring the effect of the ITZ on the transport related properties of mortar using electrochemical impedance. *Construction and Building Materials*, 52, 9-16.
- Lübeck, A. G. (2012). Compressive strength and electrical properties of concrete with white Portland cement and blast-furnace slag. . *Cement and Concrete Composites*,, 34(3), 392-399.
- Martín-Gago, J. Á. (2009). *Nanociencia y Nanotecnología entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del futuro*. España: FECYT.
- Martín-Martínez, J. M. (1990). Adsorción Física de gases y vapores por carbones. Alicante, España: Espagrafic. Universidad de Alicante.
- Mehta, P. P. (2006). *Concrete: Microstructure, Properties and Materials 3rd. Ed.* New York: McGraw-Hill.
- Morris, W. V. (2008). *Corros. Sci*, 44, p.81.
- Najjivi, A. K. (2013). Investigating the effects of using different types of SiO₂ nanoparticles on the mechanical properties of binary blended concrete. *Composites Part B: Engineering*,, 54, 52-58.
- Němeček, J. &. (2015). Electrochemical Injection of Nanoparticles into Existing Reinforced Concrete Structures. *Nanotechnology in Construction*. Springer International Publishing., (pp. 213-218).

- Nguyen, V. H. (2007). Chemo-mechanical coupling behavior of leached concrete part I: experimental result. *Nuclear Engineering and Design*, 237(20), 2090-2097.
- Nili, M. &. (2015). Investigating the effect of the cement paste and transition zone on strength development of concrete containing nanosilica and silica fume. *Materials and Design*, (75) 174–183.
- NMX-C-122-ONNCCE. (2004). Industria de la construcción – Agua para concreto – Especificaciones.
- NMX-C-414-ONNCCE. (2004). *Industria de la Construcción - Cementos Hidraulicos - Especificaciones y metodos de prueba*.
- Oladis, T. R. (1997). *MANUAL DE INSPECCIÓN, EVALUACIÓN Y DIAGNÓSTICO DE CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO*. España: ISBN 980-296-541-3.
- Ortega, J. M. (2013). Impedance spectroscopy study of the effect of environmental conditions in the microstructure development of OPC and slag cement mortars. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, , 15(2), 569-583.
- Page, C. L. (1998). Corrosion and its control in reinforcent concrete. *The sixth Sir F. Lea Memorial Lecture, 26th Annual Convention of the institute of Concrete Technology, Bosworth (UK)*, (pp. 6-8).
- Park, S. K. (2002). Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles. . *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, , 197(1), 7-17.
- Pedersen, J. M. (1998). Cold isostatic pressing of cement pastes. *Journal of the European Ceramic Society*, 2089-2093.
- PEREIRA, L. &. (2001). Determinação de cloretos em concreto de cimentos Portland: influência do tipo de cimento. *Boletim Técnico da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*,.
- Perez, T. (2002). Aplicacion de la Técnica Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) en el estudio de la corrosion del Acero de Refuerzo Embebido en el concreto. *Programa de Corrosión del Golfo de México. Universidad Autónoma de Campeche*.

- Qing, Y. Z. (2007). Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials*, 21(3), 539-545.
- Rahman, M. K.-K. (2012). Simulation of chloride migration in compression-induced damage in concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 24(7), 789-796.
- Rao, C. N. (2006). The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications (Vol. 1). *John Wiley & Sons*.
- Richardson, I. G. (1999). The nature of CSH in hardened cements. *cement and concrete research*, 29(8), 1131-1147.
- Richardson, I. G. (2008). The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 38(2), 137-158.
- Romer, M. (2005). Comparative test—Part I—Comparative test of 'penetrability' methods. *Materials and structures*, , 38(10), 895-906.
- Ruiz, L. A. (2011). Hydraulic diffusivity of different concrete mixtures based on sorptivity and moisture concentration profiles. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia*, 34(1), 3-13.
- Sahu, S. B. (2004). Determination of water–cement ratio of hardened concrete by scanning electron microscopy. *Cement & Concrete Composites*, 26(8), 987-992.
- Said, A. M. (2012). Properties of concrete incorporating nano-silica. *Construction and Building Materials*, (36), 838–844.
- Sánchez, M. A. (2014). Preliminary attempt of hardened mortar sealing by colloidal nanosilica migration. *Construction and Building Materials*, 66, 306-312.
- Sánchez-I., N. X. (2008). Microstructural modifications in Portland cement concrete due to forced ionic migration tests. Study by impedance spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 38(7), 1015-1025.
- Schmid, G. (2004). Nanoparticles. From theory to application. *Weinheim: Wiley-VCH*.
- Scrivener, K. L. (2004). Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. *Cement and Concrete Composites*,, 26(8), 935-945.

- Shih, J. Y. (2006). Effect of nanosilica on characterization of portland cement composite. *Materials Science and Engineering A*, 424(1), 266-274.
- Singh, L. P. (2013). Beneficial role of nanosilica in cement based materials—A review. *Construction and Building Materials*, 47, 1069-1077.
- Sobolev, K. F. (2005). How Nanotechnology Can Change the Concrete World, Part 1. *American Ceramic Society Bulletin*, 84; 10; p. 14-17.
- Song, G. (2000). Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete. *Cement and Concrete Research*, 30(11), 1723-1730.
- Stutzman, P. (2004). Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure. *Cement & Concrete Composites*, (26) 957–966.
- Taniguchi, N. (1974). On the basic concept of Nano-technology. . *In: Proceedings of International Conference on Production Engineering Tokyo, Part II, vol 2. Japan Society of Precision Engineering*, 18-23.
- Taus, V. L. (2010). DETERMINACIÓN DE LA ABSORCIÓN CAPILAR EN HORMIGONES ELABORADOS CON AGREGADOS NATURALES Y RECICLADOS. *Ciencia y Tecnología del Hormigón*, (10) 7-16.
- TC116-PCD, R. I. (1999). Permeability of concrete as a criterion of its durability, C: Determination of the capillary absorption of water of hardened concrete. *Materials and Structures*,, 32, 178-179.
- The European Cement Association, C. I. (2008). <http://www.cembureau.be/about-cement/cement-industry-maincharacteristics>.
- Tutti, K. (1982). "Corrosion of Steel in Concrete". *Swedish Cement and Concrete Research Institute. Vol. 4.*, pp. 7.
- Van Helden, A. K. (1981). Preparation and characterization of spherical monodisperse silica dispersions in nonaqueous solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 81(2), 354-368.
- Wee, T. H. (1999). Influence of aggregate fraction in the mix on the reliability of the rapid chloride permeability test. . *Cement and Concrete Composites*,, 21(1), 59-72.
- Wilson, M. K. (2002). Nanotechnology: basic science and emerging technologies. *Chapman & Hall/CRC*.

Young, J. F. (1997). *The Science and Technology of Civil Engineering Materials*
1a. Edición. Englewood. Cliffs. New Jersey.