

IMPACTO DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO EN LAS PROPIEDADES DE FILTRACIÓN EN HORMIGONES PERMEABLES

I. Serrano Paz, P¹. Salgado Mendoza², M. Villagrán Valenzuela³

RESUMEN

La siguiente investigación se enfoca en explorar la fabricación de hormigones permeables y los posibles impactos positivos como las limitaciones en sus propiedades hidráulicas y la capacidad de adsorción de contaminantes debido a la incorporación de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) sintetizadas a partir de residuos de depósitos de barro conox rico en hierro. Para esto, se confeccionaron tres tipos de probetas con tamaños de agregado grueso distintos (12.5 mm, 9.5 mm y 4.15 mm), para efecto de las probetas con la adición de nanopartículas se fijó el porcentaje de éstas (0.25%). Las probetas elaboradas para los ensayos, a excepción de las probetas para el ensayo de adsorción de contaminantes bañadas en Fe_3O_4 , se consideran permeables. Las probetas confeccionadas con tamaño de 4.75 mm con Fe_3O_4 agregadas en la mezcla durante la elaboración demostraron una eficiencia del 10% en adsorción de naranja de metilo (NM), mientras que las probetas con y sin Fe_3O_4 mostraron una eficiencia cercana al 60% del azul de metileno (AM). Por último, la probeta 2 bañada en Fe_3O_4 demostró adsorber un 10% más de AM que las probetas con adición de Fe_3O_4 en la mezcla.

Palabras claves: Hormigón permeable, nanopartículas de magnetita, remoción de contaminantes.

ABSTRACT

This research focuses on exploring the manufacturing of pervious concrete and the potential positive impacts such as limitations in their hydraulic properties and the adsorption capacity of contaminants due to the incorporation of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) synthesized from iron-rich conox mud deposits waste. For the purpose, three types of specimens were prepared with different sizes of coarse aggregate (12.5 mm, 9.5 mm and 4.15 mm). Regarding the specimens with the addition of nanoparticles, the percentage of these (0.25%) was fixed. The specimens prepared for the tests, except for those used in the contaminants adsorption test soaked in Fe_3O_4 , are considered permeable. The specimens made with a size of 4.75 mm with added Fe_3O_4 in the mix during preparation demonstrated 10% efficiency in methyl orange (NM) adsorption, while specimens with and without Fe_3O_4 showed close to 60% efficiency in methylene blue (AM) adsorption. Lastly, specimen two soaked in Fe_3O_4 demonstrated adsorbing 10% more AM than specimens with added Fe_3O_4 in the mix.

Keyword: Pervious concrete, magnetite nanoparticles, removal of contaminants.

¹ Estudiante de Ingeniería Civil, Universidad Católica de la Santísima Concepción, Chile, iserrano@ing.ucsc.cl

² Profesor guía, Universidad Católica de la Santísima Concepción, Chile, psalgado@ucsc.cl

³ Profesor Informante, Universidad Católica de la Santísima Concepción, Chile, mwillagran@ucsc.cl

1. INTRODUCCIÓN

Durante el año 2023, una vez más nuestro país se vio afectado por un intenso sistema frontal en la zona centro sur de Chile, en donde al igual que en otras ocasiones se registraron inundaciones, calles anegadas, desprendimientos de tierras, puentes y caminos sin acceso y viviendas bajo el agua. El proceso físico de la escorrentía superficial resalta como un factor clave en el desafío que enfrentamos en términos de cantidad como de calidad del agua producto a tasas de precipitación altas. A medida que ésta pasa más tiempo en la superficie, su volumen aumenta y se contamina aún más. El ciclo del agua se ve significativamente afectado por la ausencia de superficies naturales permeables, y las ciudades enfrentan el desafío de gestionar volúmenes crecientes de escurrimiento, inundaciones y degradación de la calidad del agua (Alimohammadi et al., 2021). Al caer el agua de lluvia en suelo impermeable, ésta tiende a causar escorrentía superficial, provocando encharcamientos, inundaciones, contaminación y problemas de erosión (Woods-Ballard et al., 2015). Los aspectos de calidad de agua descritos en varios estudios confirman la contaminación presente en la escorrentía superficial, destacando el origen distribuido de los contaminantes que causan contaminación difusa (Campbell et al., 2004). Esta contaminación proviene de sustancias depositadas en las superficies urbanas y posteriormente arrastradas por la escorrentía, por lo que está directamente relacionada con los usos del suelo (Novotny, 2003). De igual manera, la escorrentía superficial es considerada como una fuente de contaminación difusa debido a que su vertido es intermitente y ligado a la lluvia, la cual es un fenómeno aleatorio, variable en el tiempo y difícil de muestrear (Zafra, Temprano & Tejero, 2007). En consecuencia, es necesario desarrollar un método económico y práctico de aplicación de un material permeable que pueda abordar los desafíos tanto en el control de adsorción como de filtración de contaminantes. La opción práctica y existente, además de amigable con el medio ambiente es el hormigón permeable.

El hormigón permeable, consiste en un hormigón con ausencia o poca presencia de árido fino dentro de la mezcla, convirtiéndolo en un material con poros interconectados que permite que el agua pase a través de su estructura (American Concrete Institute [ACI], 2010). La granulometría de los agregados generalmente incluye agregados gruesos de tamaño único o una mezcla binaria con la cantidad óptima de cemento para recubrir y unir los agregados entre sí (Ćosić et al., 2015). Las propiedades índices de vacíos, entre las características principales atribuidas, pueden variar en un rango del 15 a un 35%, con resistencias a compresión típicas de 2.8 a 28 MPa. La velocidad de drenaje de agua en los hormigones permeables se encuentra determinada por el tamaño del agregado y la densidad de la mezcla, generalmente en el rango de 81 a 730 L/min/m² (American Concrete Institute [ACI], 2013). Es importante destacar las propiedades mecánicas, la permeabilidad y la durabilidad del hormigón permeable están fuertemente influenciadas por la elección del material agregado (Bahraq et al., 2022). En este sentido, los hormigones permeables se utilizan en aplicaciones de pavimentación para descargar y dirigir eficazmente la escorrentía superficial al permitir la filtración a través del suelo para recargar el agua subterránea (Sriravindrarajah et al., 2010).

El empleo del uso de nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) en hormigones permeables no es común, ya que pueden tener dificultades para dispersarse de manera homogénea en la mezcla del hormigón. Esto puede limitar su efectividad y el aprovechamiento de su potencial (García-Taengua y Brace, 2018). Las nanopartículas de Fe₃O₄ han ganado un gran interés debido a sus propiedades físicas, como sus propiedades magnéticas, su alta relación superficie/tamaño y la capacidad que poseen de unir moléculas de interés biológico a su superficie (Puca et al., 2013). La capacidad de adsorción de contaminantes es un punto interesante, ya que la Fe₃O₄ tiene la capacidad de absorber iones de ciertos metales pesados, lo que puede ayudar a reducir la concentración de estos contaminantes (Kanichi y Ahmed, 2018). Además, se han desarrollado investigaciones en donde las nanopartículas de Fe₃O₄ acompañada de otros compuestos, pueden adsorber colorantes azoicos que están presentes en el agua (Horst et al., 2015). La Fe₃O₄ ha demostrado tener la capacidad de remover arsénico (As) del agua, como evidencia la investigación de

Parajuli et al. (2020), así como que la remoción de Cromo (Cr), como lo describe el estudio de Pan et al. (2019). Debido a estas propiedades de adsorción, el empleo de nanopartículas de Fe_3O_4 se perfila como una propuesta interesante para su aplicación en hormigones permeables con capacidad de remover contaminantes por adsorción.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Estudiar el efecto de nanopartículas de Fe_3O_4 en las propiedades de filtración y la capacidad de adsorción de contaminantes en hormigones permeables.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de Fe_3O_4 usando depósitos de barro conox.
- Desarrollar y preparar muestras de hormigón permeable que contengan nanopartículas de Fe_3O_4 .
- Realizar pruebas de laboratorio para medir las propiedades filtración de las muestras de hormigón permeable con y sin nanopartículas de Fe_3O_4 .
- Realizar pruebas de adsorción de contaminantes en colorantes de azul de metileno (AM) y naranja de metilo (NM) en muestras de hormigón permeable con y sin nanopartículas de Fe_3O_4 .

3. METODOLOGÍA

3.1 Materiales

La confección de un hormigón poroso o permeable implica la combinación de cemento, agregado grueso, agua, aditivos, con la adición mínima o nula de arena, La composición de estos materiales busca promover la formación de un alto contenido de vacíos interconectados, facilitando así una buena permeabilidad (Chávez, 2013).

A lo que respecta a la elaboración de las probetas, se utilizó:

- Cemento BioBío Especial
- Agregado grueso
- Agua
- Nanopartículas de Fe_3O_4

3.1.1 Agregados

Para la preparación de las probetas, no se consideró la utilización de arena, pues el agregado fino tiende a estar limitado en los hormigones permeables ya que influye en la estructura interna de ésta, más concretamente en la interconectividad de los huecos. Sin embargo, la implementación del agregado fino puede aumentar la resistencia a la compresión y la densidad (ACI 522R, 2010), aun así, perjudica reduciendo el caudal que atraviesa. Investigadores llegaron a la conclusión que agregar entre un 5 a 10% de ésta, en una relación de masa de agregado fino con respecto a agregado grueso, es el rango óptimo para lograr una buena resistencia sin influir de manera significativa en la porosidad, como lo indica la National Concrete Pavement Technology Center (2006).

Para la elaboración de las probetas se utilizaron tres tamaños de agregado grueso de Arenas Costanera BioBío, del tipo gravilla triturada, tamaños que fueron separadas según los agregados retenidos en los tamices de abertura 12.5 mm, 9.5 mm y 4.75 mm. Se recomienda utilizar granulometrías de poca variación, de tamaños entre los 5 y 19 mm (Tennis et al., 2004). La normativa ACI 522R hace referencia que para la elaboración de hormigones permeables los tamaños de los agregados deben estar entre 9.5 mm a 19 mm. Sin embargo, investigadores elaboraron hormigones permeables con agregados de menor tamaño entre 2.36 mm y 9.5 mm (Nguyen et al., 2014).

3.1.2 Aditivos

Es posible agregar aditivos químicos en los hormigones permeables para mejorar las propiedades. Las adiciones de estos se deben agregar idealmente en pequeños porcentajes, los que según la norma UNE EN 934-2, con respecto a la masa del cemento no debe superar el 5%. Para esta investigación, se consideró 0.25% de adición de nanopartículas de magnetita, no obstante, las cantidades para efecto de la elaboración de hormigones permeables debe ser cuidadoso, de lo contrario los poros se pueden ver influenciados y el hormigón deje de cumplir con las características mínimas para que sea clasificado como hormigón permeable.

Para la obtención de nanopartículas de Fe_3O_4 se necesita hierro, y existen fuentes ricas en hierro disponibles en residuos de algunas industrias como el barro conox. El barro conox es un coproducto que se origina en el convertidor de Acería y Colada Continua, una de las fases del proceso siderúrgico de la producción de acero por parte de Siderúrgica Huachipato. La composición química de ésta se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Ficha Técnica de barro conox

Compuesto/Elemento	Rango (%)	Valor Típico (%)
<i>Fe(total)</i>	50.0 - 70.0	60.0
<i>SiO₂</i>	1.0 - 5.0	3.0
<i>Al₂O₃</i>	0.1 - 1.0	0.6
<i>CaO</i>	10.0 - 30.0	18.0
<i>MgO</i>	1.0 - 15.0	6.0
<i>SO₃</i>	0.05 - 0.30	0.10
<i>P₂O₅</i>	0.08 - 0.40	0.20
<i>TiO₂</i>	0.08 - 0.50	0.25
<i>V₂O₅</i>	0.3 - 1.0	0.6
<i>ZnO</i>	0.3 - 2.0	0.8
<i>C</i>	0.3 - 6.0	2.0

Nota. Fuente: Documento de trabajo

Inicialmente, se debe realizar un proceso de digestión ácida. Este proceso consiste en disolver o descomponer la materia orgánica o inorgánica, utilizando ácidos fuertes y altas temperaturas (Tamargo, 2022). La muestra debe estar en una razón 1:6, es decir, por cada gramo de barro conox serán 6 mL de ácido clorhídrico (HCl) 37% en una concentración de 8M. Una vez agregado el ácido en la solución se deja en el agitador magnético, modelo MS-H340-S4, a una temperatura de 90 °C durante 1 hora mediante agitación vigorosa. Una vez transcurrido el tiempo, se debe retirar la solución del agitador magnético y dejar reposando hasta que la temperatura disminuya. Tras completar la digestión ácida, se procede a filtrar con una bomba de vacío R-300, usando papel filtro Whatman grado 1 de tamaño de poro 11 μ m, con el fin de separar lo soluble de lo insoluble, eliminando así las impurezas (Tejeda, Montesinos & Guzmán, 2011).

Para medir la concentración de Fe^{3+} y Fe^{2+} obtenidos de la digestión del barro conox, se utiliza el método de fenantrolina. Primero, el hierro Fe^{3+} se disuelve y se reduce a su estado Fe^{2+} , para luego tratar la solución con 1,10-fenantrolina (fenantrolina) en un ambiente con un pH entre 3.2 y 3.3. Durante esta etapa, tres moléculas de fenantrolina se combinan con un átomo de hierro ferroso, formando un complejo de color naranja. La intensidad del color está directamente relacionada con la cantidad de hierro ferroso presente en la muestra. Finalmente, procedemos a medir las cantidades de hierro total ($\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$) en el espectrofotómetro Visible Iris – HI801. Sin embargo, las concentraciones de hierro son muy altas, por lo que, se debe efectuar dilución hasta obtener una concentración que permita ser leída por el espectrómetro. El punto relevante a lo que será la síntesis de magnetita, es cuando se logra que sus estados de oxidación estén en una proporción 2:1, es decir, el estado de oxidación Fe^{3+} debe ser el doble que el estado de oxidación de Fe^{2+} de lo contrario no se formara Fe_3O_4 . Si la concentración de Fe^{2+} es mayor que la de Fe^{3+} , se deben agregar gotitas controladas de peróxido (H_2O_2) y así, oxidar y aumentar la cantidad de Fe^{3+} . Ahora que el Fe^{3+} predomina luego de la adición de peróxido, se debe medir nuevamente la cantidad de hierro total para asegurarse que el Fe^{3+} se encuentra en mayor concentración que el Fe^{2+} hasta lograr la proporción 2:1. Para esto se agregó cloruro de hierro tetrahidratado(II). Finalmente, después de obtener la proporción óptima, se procedió a colocar la solución de hierro en el agitador magnético hasta que la solución llegue a una temperatura entre los 70-80 °C. Una vez que la solución logró la temperatura, se añaden gotas de hidróxido de sodio (NaOH) 5M a la solución hasta llegar a un pH 10-11. Al obtener el pH se debe observar la formación de un sólido de color negro. Una vez que logramos apreciar las precipitaciones de color negro, se deja la solución durante 1 hora a una temperatura de 80 °C para completar la síntesis de nanopartículas de magnetita. Transcurrida la hora, se retira la solución del agitador y se deja en reposo hasta que disminuya la temperatura. Como resultado final, una vez transcurrido un par de horas, las nanopartículas decantarán, como se logra apreciar en la Figura 1. Sin embargo, para efectos del proceso de mezclado en la dosificación de las probetas se necesitan en estado sólidas, por lo tanto, se deben filtrar, luego se dejan secando a temperatura ambiente o en estufa a una temperatura no superior a 40°C y para finalmente obtener cristales de Fe_3O_4 que se deben triturar ligeramente hasta obtener un polvillo como se observa en la Figura 2.



Figura 1. Solución Acuosa con nanopartículas de magnetita.
Fuente: Elaboración propia.



Figura 2. 22 g de nanopartículas de magnetita en estado sólido.
Fuente: Elaboración propia.

3.2 Relación agua/cemento (a/c)

En cuanto a la relación agua/cemento (a/c) de las dosificaciones en la elaboración de hormigones permeables suele ser común que tengan valores bajos en comparación a los hormigones convencionales. Si la relación a/c es alta, se debería esperar que la pasta cementicia esté muy líquida y fluya de tal manera que llene los poros. Si la relación a/c es baja, resultará en una baja cohesión entre las partículas. Debido a esto, es importante mantener un buen control en cuanto a la cantidad de agua que se utilizará en la mezcla. Las relaciones a/c que estén en un rango entre los 0.26 y 0.45 demuestran una buena trabajabilidad y cobertura de pasta en las partículas de los agregados grueso, tal como lo establecen Spalvier et al. (2021) en su investigación. Debido a que el hormigón permeable es muy sensible a los cambios en el contenido de agua, la cantidad precisa de agua es crítica y por lo tanto es necesario realizar cambios in situ (National Ready Mixed Concrete Association [NRMCA], 2004).

3.3 Dosificaciones

La dosificación de hormigones permeables es un proceso que busca obtener la mezcla con la proporción adecuada de cemento, áridos y agua, que permite lograr una resistencia y durabilidad óptimas, así como también una permeabilidad controlada que facilite el drenaje de agua. Para la correcta confección del hormigón permeable, no existe una receta que considere todos los aspectos que influyen en su calidad. Lo importante es lograr equilibrar los espacios vacíos, la resistencia, contenido de pasta y trabajabilidad. Las dosificaciones de las probetas se confeccionaron a prueba y error, sin embargo, se considera como guía y referencia el diseño del ACI 522R-2010. En la Tabla 2 se presentan las dosificaciones que se consideran según el tamaño del agregado grueso, además la cantidad nanopartículas de magnetita equivalen a un 0.25% de la masa del cemento.

Tabla 2. Dosificaciones según tamaño del agregado grueso

Muestras	Tamaño del agregado (mm)	Cemento (g)	Agua (mL)	Nanopartícula de magnetita (g)	Agregado grueso (g)	A/C
CAN1	12.5	195	68	-	1000	0.35
CAN2	9.5	195	68	-	1000	0.35
CAN3	4.75	205	81	-	1000	0.40
CAN4	12.5	195	68	0.4875	1000	0.35
CAN5	9.5	195	68	0.4875	1000	0.35
CAN6	4.75	205	81	0.5125	1000	0.40

Nota. Fuente: Elaboración propia

3.4 Preparación de probetas

De las dosificaciones indicadas en la Tabla 2, se confeccionan un total de 21 probetas de hormigón permeable. Las muestras elaboradas sin nanopartículas serán tres probetas por tamaño de agregado grueso, es decir, un total de 9 probetas, las cuales serán consideradas como muestras patrón, con el fin de observar las diferencias de las probetas con la adición de nanopartículas de magnetita. Para el caso de las muestras con la adición de nanopartículas serán un total de 12 muestras divididas en tres grupos de 4 probetas por tamaño de agregado grueso.

Los moldes para las probetas se confeccionaron según un diseño por elaboración propia en AutoCAD, las que fueron impresas en un Ender-3 S1 con extrusor directo. Estas probetas son del tipo cilíndricas con un diámetro de 75.7 mm y una altura de 155 mm.

El mezclado se realizó de forma manual utilizando un balde plástico de 20 litro. No se consideró el uso de tambor giratorio, ya que la cantidad de mezcla para cubrir los volúmenes de las probetas son bajas para el espacio de un tambor. Una vez que se tiene los materiales para elaborar las probetas, se procede primero a agregar todo el agregado grueso y un tercio del agua total, este paso se realiza con el objetivo de humedecer el agregado. Después, se agregó el cemento junto al agua restante. Finalmente, se debe mezclar durante tres minutos, se deja reposando entre tres y dos minutos, y se vuelve a mezclar por 2 minutos más. Para el caso de las probetas confeccionadas con nanopartículas de Fe_3O_4 , sigue el mismo procedimiento anterior, sin embargo, una vez humedecidos los agregados, las nanopartículas fueron agregadas. Antes de ser agregadas las nanopartículas estas pasaron por una dispersión por ultrasonido. El ultrasonido genera burbujas que se forman, crecen y colapsan, produciendo una gran energía que rompe las fuerzas de unión entre las partículas. Este proceso mejora las propiedades de los nanomateriales, como la superficie específica, la reactividad, la biocompatibilidad y la funcionalización (Colonia, Martínez, Solís & Gómez, 2013). En el momento en que se agrega el agua a la mezcla, las nanopartículas al pasar por ultrasonido ya se encuentran en suspensión, es decir, la cantidad de agua que contiene las nanopartículas se considera parte del volumen de agua de la dosificación, lo cual se agrega la diferencia del agua restante en la mezcla.

Visualmente la mezcla en estado fresco es la forma de evaluar a priori la calidad de ésta. Se debe tomar un puñado de la mezcla y se debe esperar que el material tenga un leve brillo y las piezas de los agregados gruesos se mantengan sin desarmarse. Tennis et al. (2004) indican que al generar con nuestras manos una bola de la mezcla y esta se desarma y no presenta brillo, la pasta se encuentra seca, es decir, falta agregar agua. Por el contrario, si en la pasta se aprecia un brillo excesivo y la bola se desarma, se tiene un exceso de agua en la mezcla. Debido a esto, es importante la dosificación de la mezcla, siendo relevante el contenido de agua en la elaboración de las muestras de hormigón permeable, en la Figura 3 se observa el resultado de una mezcla que se mantiene y presenta un leve brillo.



Figura 3. Aspecto físico de la mezcla con el contenido de agua óptimo.
Fuente: Elaboración propia.

3.5 Ensayo de contenido de vacío

El ensayo fue adaptado, no obstante, se siguen los aspectos principales de la International Organization for Standardization (2018). Primeramente, debemos sumergir la probeta en un estanque, idealmente prismático de dimensiones conocidas con agua a temperatura inferior a los 20°C. La altura del volumen de agua inicial que se considere debe estar marcado en el estanque, una vez señalizado, se procede a sumergir la probeta,

ésta se deja reposar por un periodo de 30 minutos dando leves golpes al recipiente con el objetivo de asegurar que el agua llene los vacíos de la probeta. El volumen de contenido de vacío se calcula mediante la ecuación (1)

$$V_{hucos} = V_{probeta} - V_{desplazado} \quad (1)$$

Donde:

V_{hucos} Volumen de huecos de la muestra

$V_{probeta}$ Volumen de la muestra

$V_{desplazado}$ Volumen de agua desplazado una vez sumergida la muestra

El volumen de agua desplazado se calculó con la diferencia de altura de la columna de agua que aumento producto de la inmersión de la probeta multiplicada por el área interior de la base del estanque, la Figura 4 representa un esquema del ensayo. Por último, el contenido de vacío es la relación entre el volumen de huecos con respecto al volumen total, expresado en porcentaje (ACI522R, 2010).

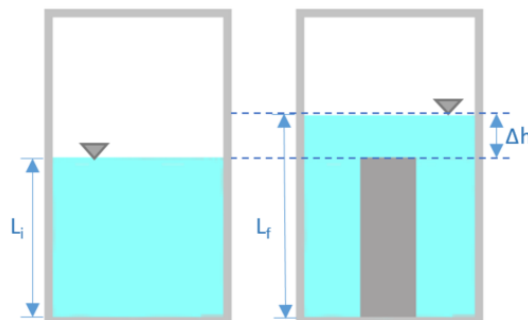


Figura 4. Esquema de ensayo de contenido de vacío.

Fuente: Elaboración propia.

3.6 Ensayo de permeabilidad

El estudio de la permeabilidad de esta investigación se realiza por el método del permeámetro de carga constante. Si bien la mayoría de los investigadores optan por el método de carga variable, respaldado por la normativa ACI 522R, se realiza de esta forma ya que la razón principal radica en la capacidad del permeámetro de carga constante para manejar cantidades mayores de agua. Esta característica ofrece una visión más realista del comportamiento del material bajo estudio al lidiar con volúmenes considerables de agua.

Para esta investigación no fue posible la utilización de un permeámetro sofisticado de laboratorio, no obstante, se elaboró y montó un permeámetro de carga constante de forma manual, considerando las características básicas de este, como lo representa el esquema de la Figura 5.

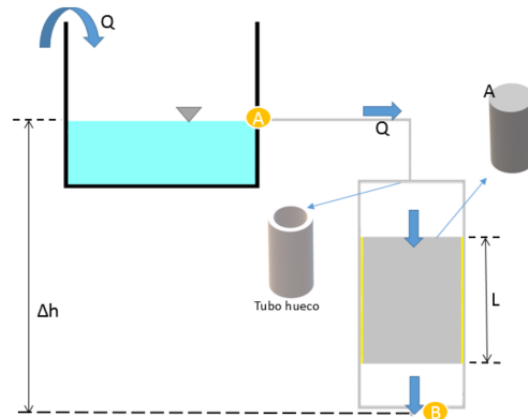


Figura 5. Esquema del permeámetro de carga constante
Fuente: Elaboración propia

Previamente al ensayo, se aplicó una capa de film plástico sobre las probetas con el fin de impermeabilizarlas, evitando así cualquier posible interferencia por el paso del agua entre la probeta y la pared del tubo hueco, lo cual podría afectar los resultados de la permeabilidad. Una vez fijada la probeta en el interior del tubo, se procedió a verter un volumen de agua de 700 cm^3 . El recorrido del agua se lleva a cabo desde el punto A hasta el punto B, marcando el inicio del cronómetro en el instante en que el agua pasa desde el punto A. Una vez completado el vaciado del volumen de agua, se registra el tiempo requerido para su desplazamiento hasta el punto B, según se ilustra en la Figura 5. La altura de la columna de agua tiene una carga hidráulica Δh de 65 cm.

Con los datos obtenidos del ensayo, se calcula el coeficiente de permeabilidad k mediante la Ley de Darcy con la ecuación (2)

$$k = \frac{Q \cdot L}{A \cdot \Delta h} \quad (2)$$

Donde:

- K coeficiente de permeabilidad
- Q Flujo de agua a través de la muestra
- L Longitud de la muestra
- Δh Carga hidráulica
- A Área de la probeta

Por último, el valor obtenido del coeficiente de permeabilidad se debe dividir por el tiempo que tarda el flujo del agua en salir desde el punto A al B.

3.7 Ensayo de Remoción de Colorantes

Si bien no existen estándares normalizados para este proceso, proponemos un nuevo método de ensayo que busca proporcionar una evaluación más precisa y completa, concretamente su capacidad de absorción en los colorantes, azul de metileno (AM) y naranja de metilo (NM). La elección de AM Y NM se debe a observar la capacidad que puede tener la Fe_3O_4 en su capacidad de adsorber compuestos de estructuras químicas diferentes. Los colorantes se clasifican de acuerdo a la estructura, grupo funcional y color como así también por la carga iónica en solución acuosa. La carga iónica influye fuertemente en la eficiencia de la adsorción del colorante (Cangiano et al., 2018).

El método propuesto es preparar una solución de ambos colorantes con una concentración específica y conocida. La concentración es de 10 mg/L para AM Y NM en un volumen de 2 litros, en donde las probetas de hormigón permeable se sumergen en la solución, permitiendo que la adsorción tenga lugar bajo condiciones controladas de tiempo y temperatura. La Figura 6 representa un esquema del ensayo de adsorción.

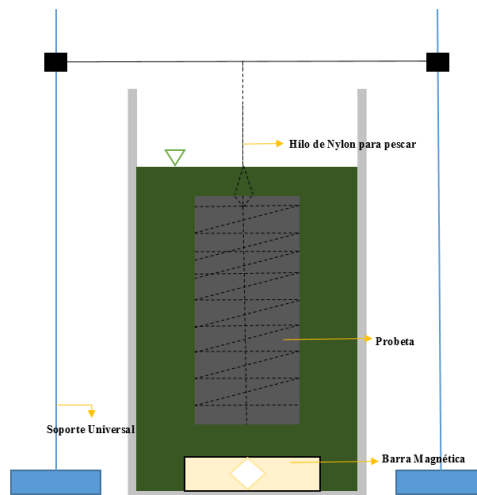


Figura 6. Esquema del ensayo de adsorción
 Fuente: Elaboración propia.

Se lleva un análisis exhaustivo de la adsorción del colorante, utilizando la técnica de medición determinada por espectrofotometría UV-visible. Se consideró un rango de 1 hora en donde se toman alícuotas de 2 mL cada 10 minutos. La lectura para el ensayo de adsorción del AM se realizó en la longitud de onda de 670 nm, la que corresponde a la longitud máxima de adsorción de ésta, mientras que para el NM se realizó en la longitud de onda de 463 nm. Además, se realiza un análisis visual para evaluar la uniformidad y penetración del colorante en la estructura del hormigón.

Posterior al ensayo de adsorción para cada una de las probetas, se realizó el mismo procedimiento de adsorción en tres probetas que fueron elaboradas durante el proceso de prueba y error en las mezclas. Estas probetas fueron bañadas en agua desionizada que contenían 3 gramos de nanopartículas de Fe_3O_4 cada una, las que estuvieron inmersas en ultrasonido. El propósito es observar si existe un efecto en la velocidad y rendimiento de adsorción de los colorantes por las probetas al ser bañadas con Fe_3O_4 y estar adheridas en las probetas externamente, a diferencia de ser agregadas durante la mezcla. La Figura 7 muestra un esquema del ensayo con las probetas bañadas en Fe_3O_4 .

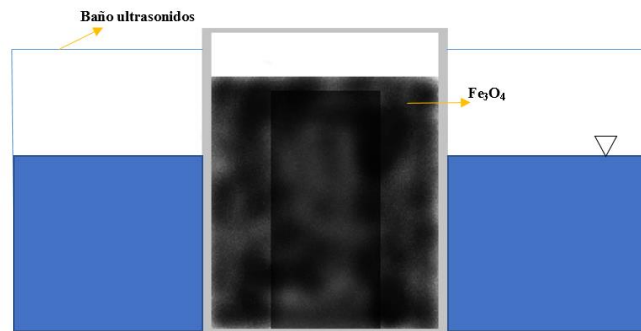


Figura 7. Esquema del ensayo de adsorción
 Fuente: Elaboración propia.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Aspectos físicos de la mezcla de hormigón permeable

De las dosificaciones que se presentan en la Tabla 2, en las siguientes imágenes (Figura 8) se presentan las probetas distribuidas por tamaño de agregado, además de presentar la diferencia visual como resultado después de ser desmoldados entre las probetas de hormigón permeable sin nanopartículas y con nanopartículas de Fe_3O_4 .

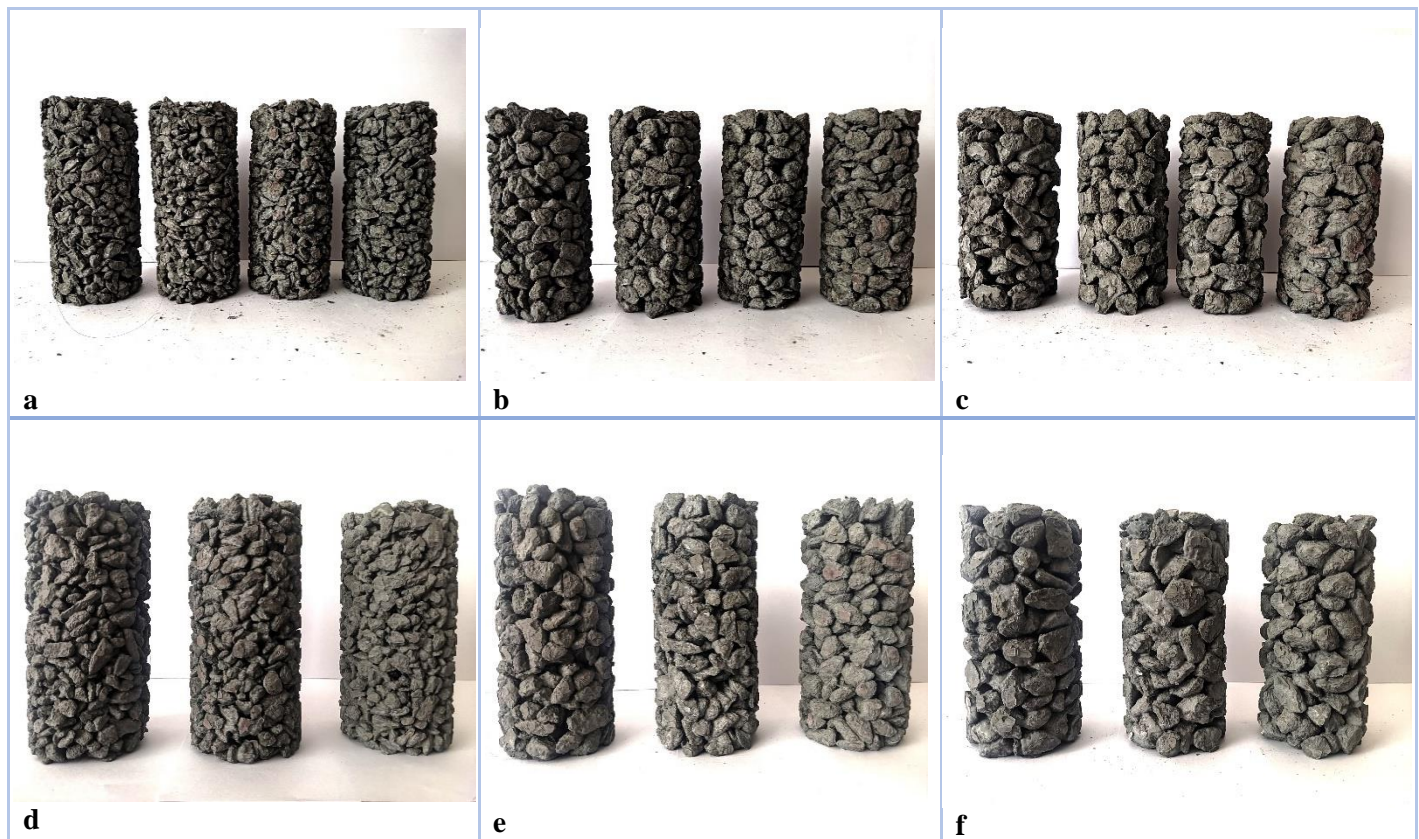


Figura 8. Apreciación visual de las 21 probetas. LAS probetas en grupos de 4 contienen Fe_3O_4 .
 Fuente: Elaboración propia.

La diferencia visual entre tamaños de agregados es notoria entre las probetas de hormigón permeable, sin embargo, no se logra apreciar si las nanopartículas de Fe_3O_4 están adheridas a las probetas después de que fueron incorporadas durante el proceso de mezclado. En la Figura 9 se puede apreciar la diferencia visual entre una probeta patrón con una que contiene Fe_3O_4 .



Figura 9: Probetas de tamaño 4.75 mm. La probeta de la izquierda contiene Fe_3O_4 .
 Fuente: Elaboración propia.

4.2 Contenido de vacío

Los valores promedio del contenido de vacíos para las tres graduaciones de agregado grueso se representan en la Figura 10. Según lo observado, los porcentajes de vacíos superan el mínimo recomendado. Es importante recordar que según el ACI 522R-10, sugiere un contenido de vacíos mayor o igual al 15% para hormigones permeables. Es decir, valores por debajo del 15% no resultarán en una tasa significativa de filtración. En general, basándonos en este principio, se puede afirmar que los hormigones elaborados en este estudio pueden considerarse permeables.

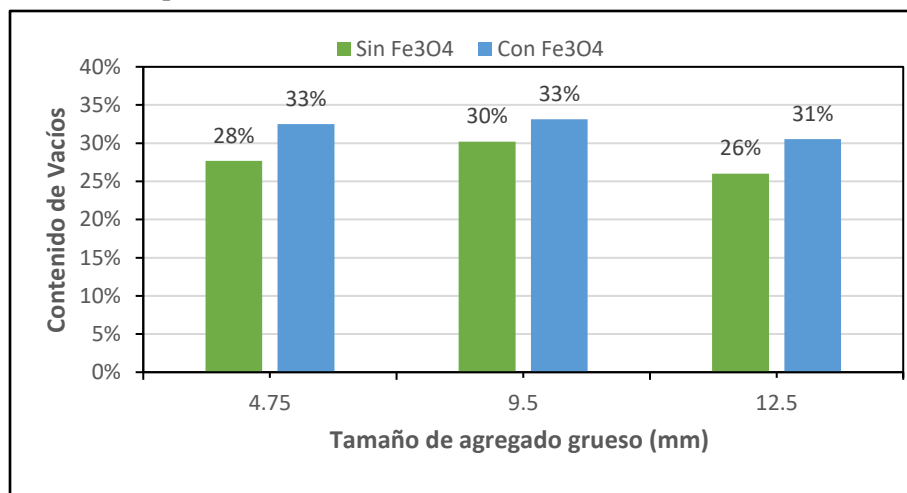


Figura 10: Comparación de contenido de vacíos promedio en hormigones permeables.
 Fuente: Elaboración propia.

El contenido de vacíos promedio en las probetas con la incorporación de Fe_3O_4 no tuvieron un efecto negativo en los vacíos, sin embargo, resultan tener un mayor porcentaje que las probetas patrón. En la Tabla 3 se pueden observar valores obtenidos en varias investigaciones por diferentes autores. La Tabla brinda información de investigaciones en donde se consideran materiales extras como aditivos, incorporación del árido fino (arena) o sin considerar estos. Los rangos de contenido de vacío en investigaciones en que consideran la adición de aditivos o árido fino, obtuvieron rangos similares a aquellos en donde no se añade nada extra a las mezclas. Por lo tanto, lo que predomina en el contenido de vacíos de debe a un buen control en la dosificación y la energía de compactación. Entonces, para el caso de las probetas con Fe_3O_4 , los contenidos de vacíos están ligeramente por encima a las probetas patrón debido a que la energía de compactación fue más ligera durante el proceso de elaboración.

Tabla 3. Rangos de contenido de vacío según investigadores

REFERENCIA	CONTENIDO DE VACÍOS (%)	EXTRAS
ACI522	15-35	-
Agar-Ozbek et al.	18-27	(2)(3)
Ahmed et al.	30-42	-
Aoki et al.	31-37	(1)(2)
Barnhouse et al.	33-40	(1)(3)
Bhutta et al.	18-28	(3)
Chen et al.	15-25	(2)(3)(4)
Cosic et al.	14-22	-
Hesami et al.	9-29	(2)(5)
Huang et al.	21-30	(1)(5)(6)
Kim et al.	19.5-38	(3)
Lian et al.	7.5-16	(1)(2)(3)
Shu et al.	19-26	(1)(3)(6)
Tho-in et al.	29-32	(2)(3)
Vásquez-Rivera et al.	5.5-17.5	(2)
Zhong et al.	17-33	(2)(3)

Nota. EXTRAS: (1) árido fino; (2) adiciones; (3) aditivos; (4) polímeros; (5) fibras; (6) látex. Fuente: R. Ximenes (2016), modificado.

4.3 Permeabilidad

Los coeficientes de permeabilidad dieron valores promedio entre los 0.027 y 0.036 cm/s. Si bien el ACI 522R recomienda que el coeficiente de permeabilidad se encuentre entre los 0.14 a 1.22 cm/s, esta misma norma también indica que un hormigón es considerado permeable cuando el rango del coeficiente de permeabilidad este entre los 0.001 a 10 cm/s. Por lo tanto, las probetas son consideradas permeable. Los valores pueden variar significativamente, ya que varían según la columna de agua inicial y final que se utilice. La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos en el ensayo de permeabilidad para una columna de agua de 700 cm³.

Tabla 4. Resultados del ensayo permeámetro de carga constante.

Probeta	Tamaño del agregado (mm)	Tiempo (s)	Permeabilidad (cm/s)
1	4.75	32	0.029
2	4.75	32	0.029
3	4.75	31	0.030
4	9.5	32	0.029

5	9.5	32	0.029
6	9.5	29	0.032
7	12.5	28	0.033
8	12.5	28	0.033
9	12.5	30	0.031
N1	9.5	33	0.028
N2	9.5	26	0.036
N3	9.5	29	0.032
N4	9.5	32	0.029
N5	12.5	28	0.033
N6	12.5	28	0.033
N7	12.5	30	0.031
N8	12.5	28	0.033
N9	4.75	29	0.032
N10	4.75	31	0.030
N11	4.75	29	0.032
N12	4.75	34	0.027

4.4 Densidad

Debido al porcentaje de vacíos en el hormigón permeable, éste es considerado un hormigón liviano, esto se debe a que su densidad en estado endurecido es menor al de un hormigón convencional. Esta propiedad depende de las proporciones de los materiales, además, la metodología de compactación utilizada también influye de manera directa en la densidad. Por lo general los valores de densidad varían entre 1600 y 2000 kg/m^3 (Tennis et al., 2004), sin embargo, investigadores han obtenido valores que varían entre los 1190 y 2425 kg/m^3 . El amplio rango de densidades se debe a varios factores, debido a lo complejo que es lograr el equilibrio entre éstos, aun así, se debe principalmente al amplio rango de contenido de vacíos. En la Tabla 5 se aprecian los valores de densidad por diferentes autores.

Tabla 5. Rangos de valores de densidad comparados con la porosidad

REFERENCIA	CONTENIDO DE VACÍO (%)	DENSIDAD (kg/m^3)
Ahmed et al.	30-42	1650-1875
Aoki et al.	31-37	1750-1830
Cosic et al.	14-22	2075-2435
Kim et al.	19.5-38	1190-1830
Lian et al.	7.5-16	2010-2265
Tho-in et al.	29-32	1740-1820
Vázquez-Rivera et al.	5.5-17.5	2120-2360

Nota. Fuente: R. Ximenes (2016), modificado.

La densidad de las probetas se relaciona con su contenido de vacíos. Para medir la densidad, se divide la masa de cada probeta por su volumen constante de 700 cm^3 . La Figura 11 presenta los valores promedio de las densidades obtenidas.

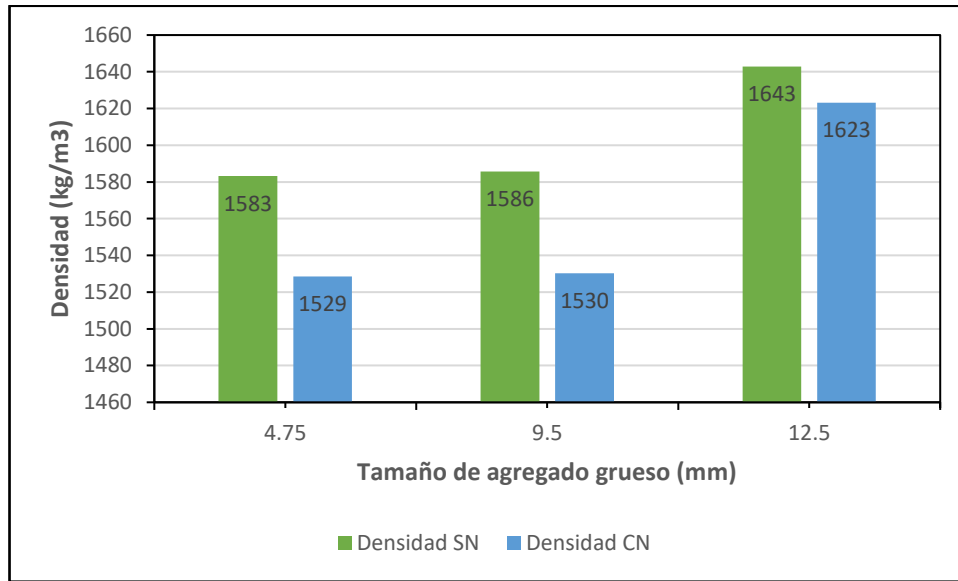


Figura 11: Densidad por tamaño de agregado grueso. Nota: Sin Fe_3O_4 (SN); Con Fe_3O_4 (CN).
Fuente: Elaboración propia.

Como se comentaba antes, el contenido de vacíos tiene directa relación con la densidad. Para confirmar este análisis, en la Figura 12 se puede apreciar la tendencia de las probetas de hormigón permeable y corroborar que a medida que el contenido de vacío es menor la densidad es mayor.

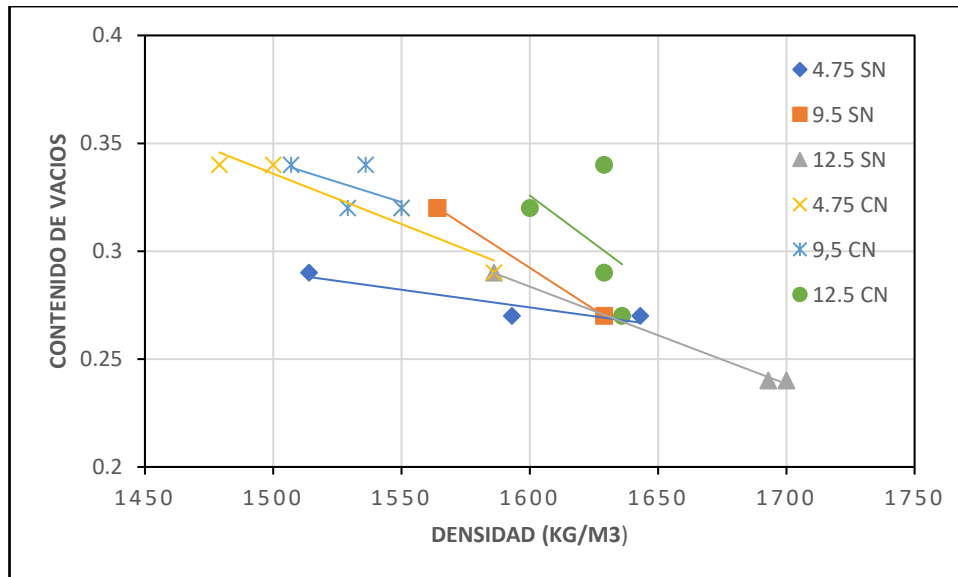


Figura 12: Relación de contenido de vacíos y densidad. Nota: Sin Fe_3O_4 (SN); Con Fe_3O_4 (CN).
Fuente: Elaboración propia

4.5 Adsorción de contaminantes

A partir de las lecturas de adsorbancias de los colorantes usando las 21 probetas fabricadas, para una concentración de 10 mg/L de azul de metileno y naranja de metilo, se obtuvieron los porcentajes de remoción promedio de los triplicados y cuadruplicados. El compilado se reflejó de forma gráfica en la Figura 13, para la remoción del naranja de metilo, mientras que en la Figura 14 para el azul de metileno. Estas representan la remoción de los colorantes en las probetas patrón y las probetas con nanopartículas de Fe_3O_4 .

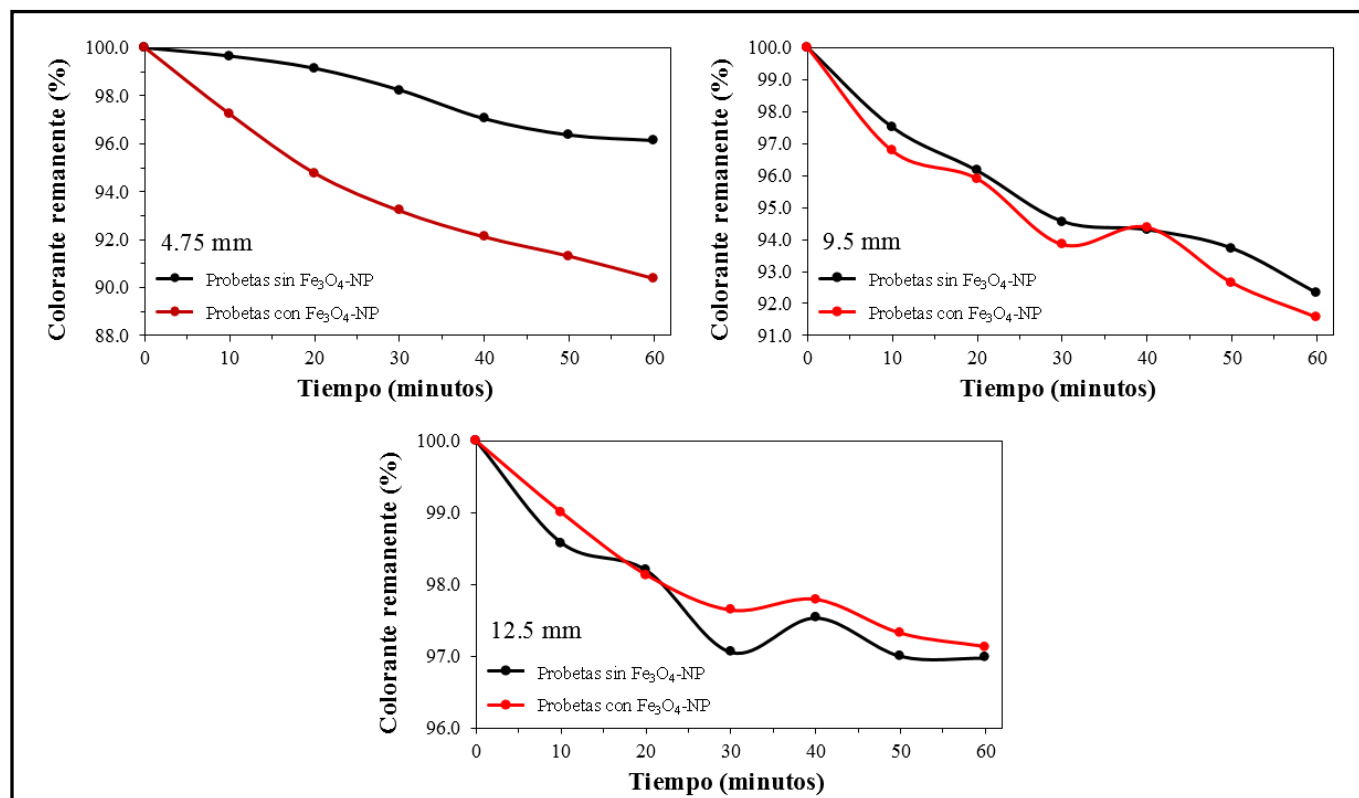


Figura 13: Remoción de naranja de metilo con respecto a una hora de exposición de las probetas.
 Fuente: Elaboración Propia.

Como se muestra en la Figura 13, se observó una remoción máxima del 10% en las probetas de tamaño de agregado de 4.75 mm en un tiempo de exposición de 60 minutos. Posteriormente, la remoción del colorante fue muy lenta, prácticamente no hubo un aumento considerable después de 12 horas. Las probetas con Fe_3O_4 diseñadas con agregados de 4.75 mm y 9.5 mm presentaron una remoción acelerada a diferencia de las probetas patrón. Las probetas con agregado de 12.5 mm no mostraron aceleración por las nanopartículas en la remoción. A pesar de ello, todas las probetas de hormigón permeable, independientemente del tamaño de agregado, eliminan el naranja de metilo.

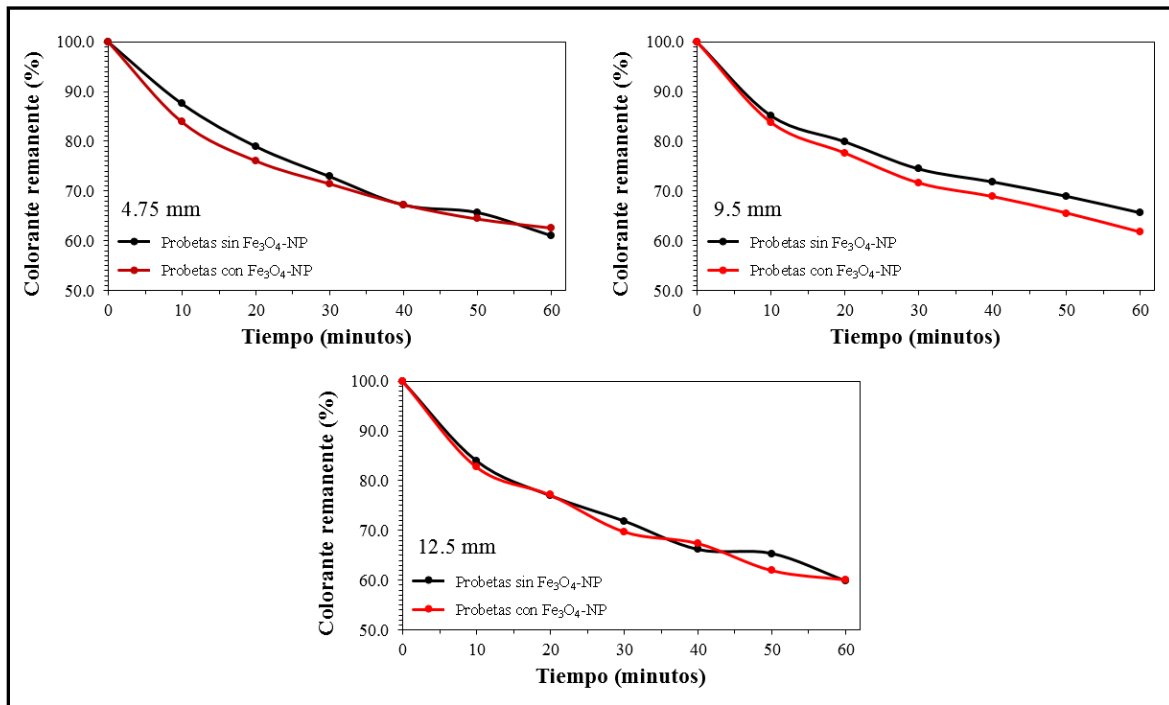


Figura 14: Remoción de azul de metileno con respecto a una hora de exposición de las probetas.
 Fuente: Elaboración propia.

Se puede observar de la Figura 14 que la remoción del colorante azul de metileno tiene un efecto mucho más eficiente, removiendo hasta un 40% durante los 60 minutos del ensayo. No obstante, después de 12 horas las probetas siguen removiendo eficientemente el colorante. No hay una gran diferencia entre las probetas diseñadas con distintos tamaños de agregado grueso, sin embargo, se puede apreciar que las nanopartículas de Fe₃O₄ generan el efecto de acelerar ligeramente la remoción con respecto al tiempo. Esto se debe a su gran superficie específica, sus propiedades magnéticas y su eficiencia de síntesis. Sin embargo, es importante tener en cuenta que el rendimiento de la adsorción puede ser influenciado por varios factores, como el pH, la temperatura, el tiempo de reacción, la cantidad de precursores metálicos y la concentración de metabolitos secundarios (Valenzuela-Amaro et al., 2023).

En la Figura 15 se aprecia el cambio visual del experimento de adsorción. Se logra observar que la imagen del apartado a) representa la solución de 10 mg/L del ensayo, es la mezcla entre los dos colorantes. Luego del transcurso de una hora se aprecia el cambio visual de una tonalidad verde más suave, como la representa la figura 15.b). Por último, el apartado 15.c) es el resultado de absorción después de más de 12 horas.



Figura 15: Cambio visual durante el transcurso del tiempo del ensayo de adsorción.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 16 se aprecia la diferencia de las 21 probetas antes y después de realizar el ensayo de adsorción de contaminantes.



Figura 16: Probetas de hormigón permeable antes y después del ensayo de remoción de contaminantes.

Fuente: Elaboración propia.

Para el ensayo de remoción de contaminantes con las probetas bañadas en nanopartículas de Fe_3O_4 en la Figura 17 se presenta el procedimiento. El apartado 17.c) es el resultado del esquema de la Figura 7, mientras que el apartado 17.d) es resultado final de las probetas bañadas y secas en el horno a $40\text{ }^\circ\text{C}$ después de 24 horas.



Figura 17: Procedimiento del bañado de Fe_3O_4 en las probetas.

Fuente: Elaboración propia.

Las tres probetas están confeccionadas con distintos tamaños de agregado grueso. La cantidad de agua y cemento en la elaboración de estas fueron durante el proceso de prueba y error. Por lo tanto, las cantidades de cemento y agua no se registraron. Sin embargo, la probeta 1 predomina agregados gruesos de 12.5 mm y 9.5 mm, la probeta 2 está elaborada con agregados de tamaño 4.75 mm y la probeta 3 predomina el tamaño de 12.5 mm. La Figura 18 representa las probetas.



Figura 18: Procedimiento del bañado de Fe_3O_4 en las probetas.

Fuente: Elaboración propia.

Por último, con respecto al ensayo de adsorción de las tres probetas bañadas en nanopartículas de Fe_3O_4 . Se registró la lectura de la absorbancia al inicio y al final, después del transcurso de 2 horas. En la Figura 18 se aprecia gráficamente la adsorción de las tres probetas.

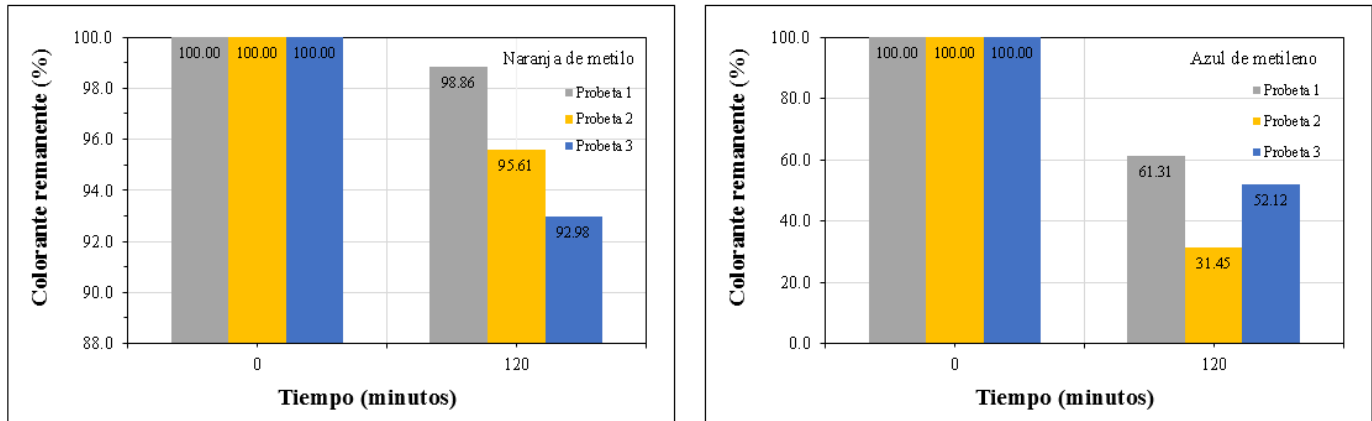


Figura 18: Remoción de colorante NM y AM después de 2 horas de ensayo.

Fuente: Elaboración propia.

Se puede apreciar que las probetas bañadas en nanopartículas tuvieron un efecto de remoción eficiente durante el tiempo del ensayo. La remoción del azul de metileno fue mucho más eficiente en la probeta 2, alcanzando una adsorción cercana al 70%. La remoción del naranja de metilo tuvo mejores resultados en la probeta 3 con una adsorción del 7%, no obstante, no es un resultado de remoción alto. En la Figura 19 se puede apreciar la adsorción de las probetas bañadas en nanopartículas de Fe_3O_4 .



Figura 19: Cambio visual durante el ensayo de adsorción en probetas bañadas en Fe_3O_4 .

Fuente: Elaboración propia.

5. Conclusiones

- Las probetas elaboradas con sus respectivas dosificaciones son consideradas permeables.
- Agregar las NPs-Fe₃O₄ durante la mezcla produce un efecto visual diferente.
- Se desconoce los detalles de la morfología y composición de la superficie de las NPs-Fe₃O₄, no obstante, la presencia del magnetismo nos aseguró su formación.
- La incorporación de NPs-Fe₃O₄ no afectó el contenido de vacío, sin embargo, la energía de compactación durante la elaboración es un factor determinante.
- Las NPs-Fe₃O₄ en las probetas son eficientes en la adsorción de NM y AM. No obstante, la remoción del AM fue superior.
- Las probetas bañadas en NPs-Fe₃O₄ obtuvieron resultados similares que las probetas permeables, sin embargo, mejoraron levemente la remoción de colorantes del AM.
- Las probetas elaboradas con tamaño de agregado 4.75 mm demostró ser el tamaño de agregado con mejor capacidad de adsorción.

6. Agradecimientos

Esta investigación se llevó a cabo gracias al financiamiento del proyecto ANID FONDECYT de Iniciación N°11230671.

Referencias

1. Alimohammadi V, Maghfouri M, Nourmohammadi D, Azarsa P, Gupta R, Saberian M (2021) Stormwater runoff treatment using pervious concrete modified with various nanomaterials: a comprehensive review. *Sustainability* 13(15):8552. <https://doi.org/10.3390/su13158552>
2. Woods-Ballard, B et al. 2015. Ciria (C697) The SUDS Manual. London and Dundee, UK.
3. Campbell, N.A.; D'Arcy, B.; Frost, A.; Novotny, V.; Sansom, A. *Diffuse Pollution: An Introduction to the Problems and Solutions*; IWA Publishing: London, UK, 2004. }
4. Novotny, V. *Water Quality: Diffuse Pollution and Watershed Management*, 2nd ed; Wiley: New York, NY, USA, 2003.
5. American Concrete Institute [ACI]. (2010). 522R-10. Report on Pervious Concrete. Technical Documents; American Concrete Institute: Farmington Hills, MI, USA, 2010.
6. Sriravindrarajah, R., Nguyen, L. D., Do, H. M., & Aoki, Y. (2010, December). Effect of clogging on the water permeability of pervious concrete. In *Proceedings of the 21st Australasian conference on the mechanics of structures and materials* (pp. 873-876).
7. Bahraq, A. A., Jose, J., Shameem, M., & Maslehuddin, M. (2022). A review on treatment techniques to improve the durability of recycled aggregate concrete: Enhancement mechanisms, performance and cost analysis. *Journal of Building Engineering*, 55, 104713.
8. Ćosić, K., Korat, L., Ducman, V., & Netinger, I. (2015). Influence of aggregate type and size on properties of pervious concrete. *Construction and Building Materials*, 78, 69-76.
9. Shahrashoub, M., Bakhtiari, S., Afroosheh, F., & Googheri, M. S. (2021). Recovery of iron from direct reduction iron sludge and biosynthesis of magnetite nanoparticles using green tea extract. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 622, 126675.
10. Tennis, P.D., Leming Ph.D., F.M., & Akers, D.J. (2004). Pervious Concrete Pavements.
11. ACI, "Hormigón permeable Reportado por el Comité ACI 522", 2006.
12. Tejada M., A., Montesinos C., R. M., & Guzmán Z., R. (2011). *Bioseparaciones* (2a ed.). Hermosillo Sonora : Naucalpan, Estado de México: Universidad de Sonora ; Pearson Educación de México.
13. UNE. (2019). Aditivos para hormigón, mortero y pastas. Definiciones, requisitos, conformidad, marcado e información al usuario (UNE-EN 934-2:2019). UNE.
14. Chávez Chaparro, G. (2013). Estudio y análisis de dosificaciones para la elaboración de hormigón poroso con materiales locales. *Revista Sobre Estudios E Investigaciones Del Saber académico*, (7), 18–22. Recuperado a partir de <https://revistas.uni.edu.py/index.php/rseisa/article/view/94>

15. Pérez, J. G. (2004). *Diseño de hormigones dirigido a la aplicación* (Doctoral dissertation)
16. C.A. Zafra, J. Temprano y I. Tejero, "Contaminación por escorrentía superficial urbana: metales pesados acumulados sobre la superficie de una vía", *Ingeniería e Investigación*, vol. 27, no. 1, pp. 4-10, abril 2007.
17. Spalvier, A., Díaz, A., Marrero, I., Baliosian, T., Piellarisi, R., & Segura, L. (2021). Recomendaciones sobre Pavimentos de Hormigón Permeable.
18. National Ready Mixed Concrete Association (NRMCA). (2004). Pervious in Practice (PIP).
19. Nguyen, D. H., Sebaibi, N., Boutouil, M., Leleyter, L., y Baraud, F. (2014). A modified method for the design of pervious concrete mix. *Constr. Build. Mater.*, 73, 271–282.
20. National Concrete Pavement Technology Center. (2006). Mix design development for pervious concrete in cold weather climates (2006-01), Center for Transportation Research and Education, Iowa State University.
21. González, J. F. (2012). Ante los retos del concreto permeable. *Construcción y tecnología en concreto*, 62 - 65.
22. Garcia-Taengua, E., & Brace, H. (2018). Efectividad de la dosificación de superplastificante sobre la dispersión de nanopartículas en el hormigón. *Libro de Comunicaciones / Livro Das Comunicações*
23. Puca Pacheco, M., Guerrero Aquino, M., Tacuri Calanchi, E., & López Campos, R. G. (2013). Síntesis y caracterización de nanopartículas superparamagnéticas obtenidas por precipitación en microemulsión inversa para aplicaciones biomédicas. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 79(2), 99–106. Recuperado de http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2013000200002
24. Kanichi. y Ahmed. (2018). *Green metal nanoparticles, characterization and applications of nanoparticles. green synthesis, characterization and applications of nanoparticles*. <https://doi.org/10.1016/c2017-0-02526-0>.
25. M Horst, V. Lassalle ans M. Ferreira. "Nanosized magnetite in low cost materials for remediation of water polluted with toxic metals, azo- and antraquinonic dyes". *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. Vol. 9 N° 5, pp. 746-769. 2015
26. Pan, Zibin, Yuman Lin, Binoy Sarkar, Gary Owens y Zuliang Chen. (2019). Green synthesis of iron nanoparticles using red peanut skin extract: synthesis mechanism, characterization and effect of conditions on chromium removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 558 (noviembre): 106-14. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.106>.
27. Parajuli, Kshama, Aravind Kumar Sah y Hari Paudyal. (2020). Green synthesis of magnetite nanoparticles using aqueous leaves extracts of *Azadirachta indica* and its application for the removal of As(V) from water. *Green and Sustainable Chemistry*, 16.

28. Obla, K. H. (2010). Pervious concrete—An overview. *Indian Concrete Journal*, 84(8), 9.
29. Shahrashoub, M., Bakhtiari, S., Afroosheh, F., & Googheri, M. S. (2021). Recovery of iron from direct reduction iron sludge and biosynthesis of magnetite nanoparticles using green tea extract. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 622, 126675.
30. Assis, J. M. C. D., Pastre, I. A., & Silva, M. A. D. (2018). Recuperación de resinas polifuncionales para purificación de agua: estudios adsorptivos con azul de metileno y naranja de metila. *INNOTEC*, (17 ene-jun), 47–56. <https://doi.org/10.26461/17.05>
31. International Organization for Standardization (2018). Testing methods for pervious concrete – Part 2: Density and void content. (ISO 17785-2:2018(E)).
32. Perez, J. J. (2017). Influencia de la granulometría del agregado grueso en las propiedades mecánicas e hidráulicas de un concreto permeable, Trujillo 2017 (Tesis de licenciatura). Repositorio de la Universidad Privada del Norte. Recuperado de <http://hdl.handle.net/11537/12351>
33. Cangiano, M. C., Quiroga, M. B., Comelli, N. A., Avila, M. C., & Ruiz, M. L. (2018). Hidroxidos dobles laminares como adsorbentes para remover naranja de metilo de soluciones acuosas.
34. Valenzuela-Amaro, Hiram Martín, Vázquez-Ortega, Perla Guadalupe, Zazueta-Alvarez, David Enrique, López-Miranda, Javier, & Rojas-Contreras, Juan Antonio. (2023). Síntesis verde de nanopartículas de magnetita (NPs-Fe₃O₄): factores y limitaciones. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 16(30), e00068. Epub 14 de agosto de 2023. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2023.30.69744>