



Residuo nanosílice: alternativa ambiental para producir morteros y concretos

R. PUENTE ORNELAS*, L. Y. GÓMEZ ZAMORANO*, A. M. GUZMÁN*, C. ALONSO **

Existen, hoy en día, diversas problemáticas ambientales de enorme relevancia, como las emisiones de CO_2 (emitidas en 7% por la industria cementera¹) y el incremento en la generación de residuos industriales, que han creado conciencia en el hombre y despertado su interés en solucionarlas. Por tal razón, la tendencia mundial en la industria e investigación de materiales de construcción se orienta a incorporar, al proceso constructivo, nuevos materiales y residuos industriales como sustitutos parciales o totales de cemento portland, no sólo por las ventajas en el ahorro de recursos naturales, energía y mitigación de emisiones de CO_2 , sino porque contribuyen al mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas y mecánicas, durabilidad, precio y calidad de los concretos.²

Dicho mejoramiento se atribuye a la propiedad puzolánica que poseen muchos materiales, la cual se aprovecha para generar reacciones de hidratación con el hidróxido de calcio (CH), subproducto de hidratación del cemento portland, y propiciar la precipitación de silicatos de calcio hidratados (gel CSH), de modo que se produce una densificación en la matriz cemen-

tante reflejada en una uniformidad microestructural, disminución de porosidad y permeabilidad, e incremento en la resistencia mecánica y la durabilidad.³

Es importante resaltar que muchos problemas de durabilidad, como expansión, agrietamiento y corrosión en varillas de refuerzo (tan sólo en EE.UU. produce pérdidas económicas anuales superiores a 276,000 millones de dólares), que suelen exhibir las construcciones actuales, son ampliamente reconocidos en el mundo, y los mecanismos mediante los cuales se suscitan son tema de gran controversia en el ámbito científico y tecnológico.⁴ Estos problemas se presentan bajo diferentes patologías como: ciclos de hielo/deshielo, ataque de sulfatos y aguas de mar, reacción álcali-agregado, carbonatación, sal de Friedel (SF), reacción álcali sílice (RAS) y formación tardía de etringita (FTE), y han sido contrarrestados de manera parcial con la utilización de materiales y residuos puzolánicos en muchas investigaciones, y hay para ello poca bibliografía reportada sobre

*Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales, FIME-UANL.

**Centro de Investigación en Seguridad y Durabilidad de Estructuras y Materiales (CISDEM), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

el uso de residuos generados por plantas geotérmicas.

Estos residuos causan una serie de problemas en las plantas geotérmicas, debido a su alta generación y acumulación. Se estima que más de 80% de este tipo de plantas presenta grandes dificultades a causa de estos residuos. A pesar de ello, a nivel mundial, la producción de energía eléctrica, a través de estas plantas, está en aumento por las ventajas económicas y ecológicas que representa, en comparación con otras fuentes de generación eléctrica.⁵ En el caso particular de la industria geotérmica mexicana, tan sólo en el campo geotérmico de la planta Cerro Prieto, ubicada en Baja California Norte, México, se generan residuos ricos en sílice, en esta investigación denominado *residuo nanosílice geotérmica* (NSG), en más de 70 mil toneladas anuales,⁵ por tanto, es de relevancia nacional e internacional implementar su aplicación.

Este residuo, un material constituido por partículas nanométricas (~20nm) de sílice amorfa en más de 90% en peso y cantidades considerables de cloruros de sodio y potasio, ha sido objeto de estudio como material secundario en la producción de vidrio, vitrocerámicos y refractarios, así como en la elaboración de pastas y geopolímeros. Sin embargo, no hay estudios relacionados con su aplicación en la fabricación de morteros y concretos.

De acuerdo a investigaciones previas realizadas por Gómez-Zamorano *et al.*,⁶ y posteriormente por el grupo de cementos UANL-FIME que está bajo su dirección, pastas parcialmente reemplazadas en cemento portland por NSG exhibieron un incremento en sus propiedades mecánicas conforme era incorporado. Además, se detectaron fenómenos de expansión y agrietamiento que otros autores han atribuido a la

presencia de RAS (ocasionada por las altas concentraciones de álcalis provenientes del cemento y adiciones, en conjunto con aglomerados de partículas de sílice amorfa) y FTE.⁷ Los análisis microestructurales realizados en dichas pastas corroboraron la presencia de las fases RAS, SF y FTE (detectada en algunas pastas curadas a altas temperaturas), atribuyéndoseles la obtención de baja resistencia mecánica exhibida en las pastas.

Por lo anterior, la presente investigación planteó como objetivo estudiar ampliamente los efectos que provoca la incorporación del NSG en las propiedades mecánicas, fisicoquímicas y la durabilidad de morteros y concretos curados en diversos ambientes de humedad y temperatura, con el fin de dilucidar y lograr un mejor entendimiento sobre los fenómenos de deterioro derivados del uso del NSG, así como los mecanismos de formación bajo los cuales se llevan a cabo; asimismo, incursionar en las nuevas tendencias en cuanto al desarrollo y mejoramiento de materiales alternos al cemento, se busca con ello la preservación del medio ambiente.

Materiales y métodos

El NSG se lavó en agua a 100°C hasta obtener en su composición concentraciones de cloruros (Cl) totales deseadas, determinadas vía titulación volumétrica con el método de MOHR. Su composición química, realizada por fluorescencia de rayos X (FRX) y propiedades físicas, al igual que para el cemento utilizado se muestran en la tabla I. Los morteros se elaboraron con moldes prismáticos de dimensiones 2x5.5x8 cm, y se reforzaron con varillas de acero estructural empleando: cemento portland compuesto tipo I (CPC 30R), arena normalizada, NSG en concentraciones de cloruros totales de 0, 0,4 y 1% en peso,

Tabla I. Composición química y propiedades físicas de los materiales cementantes.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P.I. a 950°C	R.I.	Total	Densidad (g/cm ³)	Área BET (m ² /g)
CPC	0.36	1.27	4.46	18.51	0.08	3.26	-	0.87	67.45	0.21	0.13	2.61	0.79	-	100	3.03	0.88
NS 0%Cl	0.32	-	0.09	98.36	-	0.03	0.06	0.23	0.45	-	0.05	0.04	0.31	0.05	100	2.04	8.57
NS 10%Cl	7.71	-	0.23	76.88	-	0.13	9.75	1.79	0.70	-	0.04	0.16	2.55	0.06	100	2.08	39.00

con respecto al peso del cemento y agua destilada. Las relaciones arena/cementantes y agua/cementantes que se utilizaron fueron 3:1 y 0.5, respectivamente, así como niveles de reemplazo de cemento portland por NSG en 0, 10, 20 y 30%.

Las varillas fueron decapadas con una disolución 1:1 de ácido clorhídrico, lavadas en acetona y agua, y secadas con aire caliente. Se delimitó en ellas un área de exposición de 5.67 cm². Los morteros reforzados se sometieron a condiciones de fraguado y curado de: 20°C (80% y 100% de humedad relativa (HR)) y 60°C (100% de HR), por 24 horas. Se monitorearon por 65 días mediante ensayos *in situ* con la técnica electroquímica de resistencia a la polarización (R_p), utilizando un potenciostato-galvanostato (ACM INSTRUMENTS GillAC 1199) y un electrodo de referencia estándar de calomelanos. Se tomaron medidas de potencial de corrosión (E_{corr}) entre la varilla y el electrodo de referencia, y los valores obtenidos se interpretaron de acuerdo a la norma ASTM C-876-91. Los valores de R_p obtenidos se transformaron a densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) con la ecuación de Stern y Geary, y se consideró la constante $B = 26$ mV. A partir de los valores de i_{corr} fue posible estimar la pérdida de peso asociada a estas medidas electroquímicas con la Ley de Faraday. La interpretación de los valores de i_{corr} se realizó de acuerdo a la clasificación propuesta por la Red Iberoamericana DURAR. De acuerdo a los resultados obtenidos de E_{corr} e i_{corr} , se seleccionaron los morteros en los cuales las varillas presentaban indicio de corrosión, y en ellas se evaluó: la media de E_{corr} e i_{corr} , la pérdida electroquímica (P.E.) a partir de los valores de i_{corr} y por diferencia en peso (decapando las varillas al término de los ensayos), la pérdida gravimétrica (P.G.). Se evaluaron en los morteros los porcentajes de agua evaporable (%P.A.E.), porosidad (%P) y el pH.

Los concretos ($f'c = 200$ Kg/cm³) se elaboraron con moldes cilíndricos de dimensiones de 5x10 cm utilizando cemento portland compuesto I (CPC 30R), grava de 3/4", arena # 4, NSG

en concentraciones de cloruros totales de 0 y 10% en peso, con respecto al peso del cemento, agua destilada y superplastificante comercial Glenium 3150, base policarboxilato, utilizando una relación agua/cementantes de 0.5, así como niveles de reemplazo de cemento portland por NSG de 0, 10, 20 y 30%. Fueron fraguados y curados en cámaras isotérmicas a 20 y 60°C.

La resistencia a la compresión (RC) fue evaluada a diferentes edades hasta llegar a 1 año. En paralelo, cuando los concretos se ensayaron se les extraía el núcleo, el cual se sumergía en acetona, para detener las reacciones de hidratación. Posteriormente era secado al vacío por un periodo de 24 horas a 55°C en un horno. Estos núcleos se analizaron mediante DRX y microscopía electrónica de barrido (MEB), con espectroscopia de dispersión de energía (EDX). Para el análisis vía DRX, los núcleos se trituraron, se separaron los agregados de la pasta, y ésta fue molida y tamizada a un tamaño de partícula <75µ. Para el análisis vía MEB, los núcleos se impregnaron en resina epóxica con un desecador al vacío, se desbastaron con lijas de carburo de silicio y se pulieron con pasta de diamante de hasta 1/4µm. Finalmente fueron recubiertos con grafito. Las imágenes de MEB se obtuvieron utilizando el modo de electrones retrodispersados (ERD) con un voltaje de aceleración de 20 kV.

Resultados y discusiones

En la figura 1A se presentan los resultados de E_{corr} e i_{corr} , se observa que a 60°C las varillas embebidas en morteros que contenían significativas concentraciones de cloruros exhibieron indicios de corrosión moderada y alta, desde las primeras horas de curado. Esto se atribuye a la alta solubilidad de los cloruros de sodio y potasio a esta temperatura, haciendo más factible su incorporación en la solución de los poros, de manera que la corrosión por picadura en las varillas de refuerzo se favoreció; efecto que también se refleja en la figura 1C. A 20°C los cloruros presentan

menos solubilidad que a 60°C, por lo cual pueden estar absorbidos en los productos de hidratación o formando sal de Friedel; sin embargo, se da una situación a la que se llega a un equilibrio ante el cual algunos cloruros son incorporados en la solución de los poros, y desencadenan así poco riesgo de corrosión.

Con respecto a la media de E_{corr} e i_{corr} (figura 1B), los morteros expuestos a 20°C presentaron valores relativamente mayores de velocidad de corrosión, con respecto a los de 60°C en todos los niveles de sustitución de NSG por CPC. Esto puede atribuirse a: que a 20°C las reacciones de hidratación del CPC ocurren de manera lenta, lo cual permite una mayor difusión de los iones y, por lo tanto, la reacción entre el CH y el NSG es favorecida de modo que la alcalinidad en la solución de los poros (pH inicial de ~13) disminuye, debido al consumo de CH para formar gel CSH, el cual a su vez incorpora en su estructura a los álcalis, repercutiendo en la disminución de la alcalinidad. Esta disminución de alcalinidad (de pH inferiores 12.5 e incluso por debajo de 9) tiende a incrementar la velocidad de corrosión que en algunos casos no llega a despasivar las varillas.

En contraparte, a 20°C con 80%HR, las varillas presentaron mayor velocidad de corrosión que las de 20°C con 100%HR, esto puede atribuirse a que en el ambiente de 80%HR hay una mayor concentración de O_2 (la cual fácilmente propicia el riesgo de corrosión), respecto al de 100%HR, donde hay una saturación de agua en la solución de los poros que evita el paso de O_2 , por tanto, el riesgo de corrosión disminuye. Lo anterior se com-

plementa con los resultados en %P.A.E. mostrados en la tabla II, en la que se aprecia que a mayor %HR, mayor es la saturación de agua en los poros, por lo tanto, mayor %P.A.E. Los resultados de P.E. y P.G. muestran una buena correlación entre ambas técnicas, lo cual significa que la técnica de Rp es confiable. La mala correlación que exhibieron algunos resultados se atribuye a la presencia de corrosión bajo cinta detectada en las varillas después de ser extraídas de los morteros, la cual provocó un aumento en los valores de pérdida de material de ésta, cuyos valores se detectaron, mas no se consideraron con la técnica electroquímica.

Los resultados de %P muestran que ésta aumentó conforme se incrementó la cantidad de NSG añadido, % cloruros totales y temperatura de curado. Lo anterior se atribuye a que el NSG, por el alta área superficial que posee, demanda gran cantidad de agua para reaccionar, lo cual afecta la trabajabilidad de las mezclas y favorece la formación de aglomerados de NSG y una falta de homogeneidad en la mezcla; de igual manera sucede con los cloruros cuando se hidratan, ambos casos favorecen el incremento de porosidad. En el caso del incremento de temperatura, se atribuye a la aceleración temprana de las reacciones de hidratación que propician la formación de una capa densa de productos de hidratación que inhiben o limitan la velocidad de las reacciones posteriores para producir gel CSH, el responsable de la densificación en la matriz cementante. En lo que respecta al pH, éste disminuye conforme se incrementa la adición de NSG, debido al

Tabla II. Resultados electroquímicos y físicos de morteros que presentaron indicio de corrosión.

Mezcla	Ambiente	P.G.	P. E.	%P.A.E	%P	pH	\bar{E}_{corr}	\bar{i}_{corr}
10%R 0%Cl ⁻	20°C 80%HR	0.00088	0.00037	7.22	16.62	12.74	-153.22	0.022
30%R 0%Cl ⁻	20°C 80%HR	0.00142	0.00057	7.81	18.20	12.61	-342.76	0.042
10%R 0.4%Cl ⁻	20°C 80%HR	0.00158	0.00061	7.07	18.00	12.73	-394.60	0.047
10%R 1%Cl ⁻	20°C 80%HR	0.00119	0.00154	7.40	18.27	12.63	-541.64	0.14
10%R 0%Cl ⁻	60°C 100%HR	0.00232	0.00034	8.44	23.63	12.68	-171.63	0.014
10%R 0.4%Cl ⁻	60°C 100%HR	0.00584	0.00879	8.05	24.17	12.67	-311.79	0.913
10%R 1%Cl ⁻	60°C 100%HR	0.00809	0.01695	8.49	24.29	12.59	-454.59	1.56

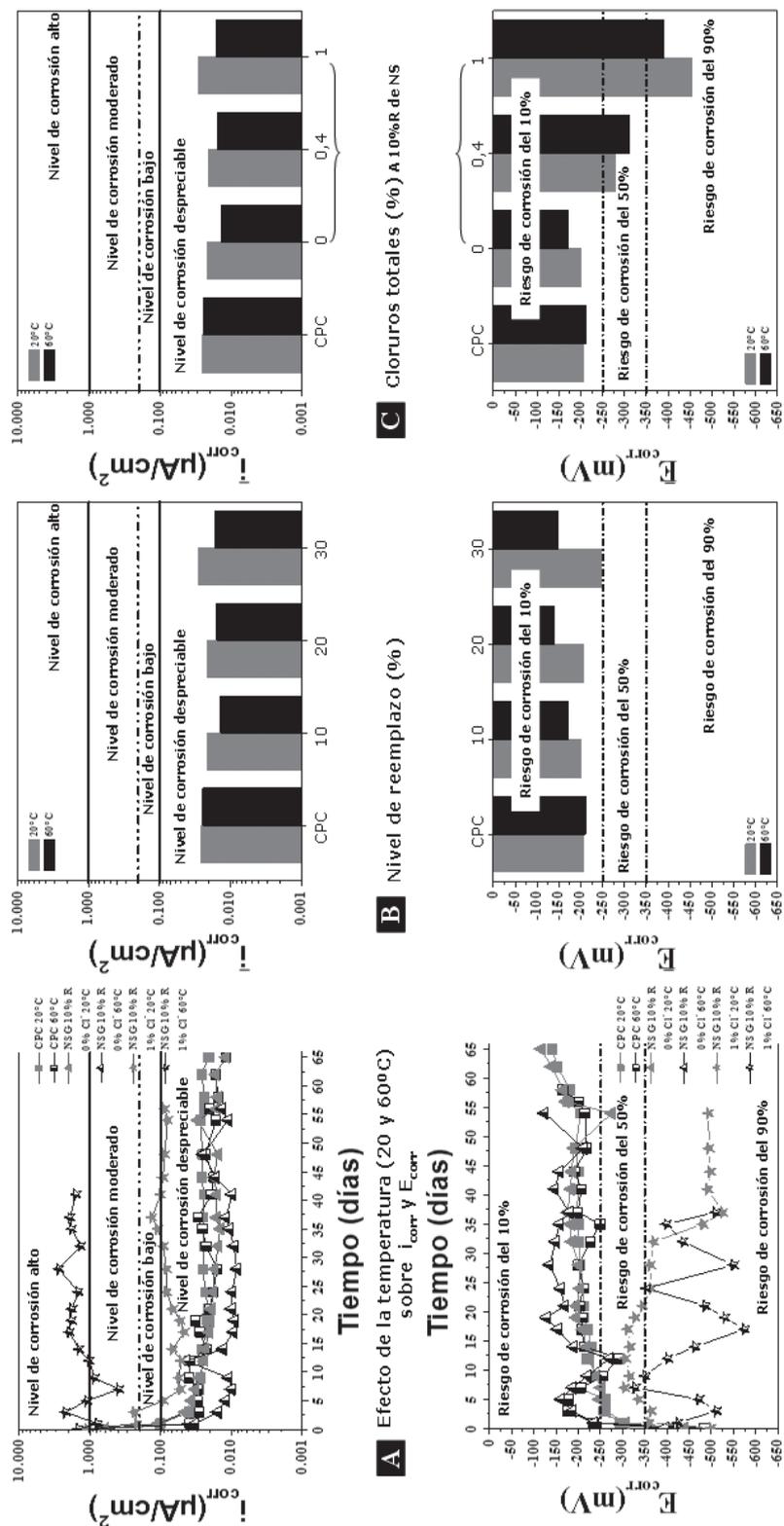


Fig.1. Resultados de las pruebas electroquímicas efectuadas en varillas embebidas en morteros.

consumo de CH al reaccionar con el NSG discutido anteriormente; fenómeno también observado con la incorporación de cloruros, ya que éstos forman SF, la cual causa una disminución en el pH.⁸

En la figura 2A se observa que los concretos exhibieron una mayor ganancia en RC, conforme el NSG fue incorporado, de manera que a 30% de reemplazo se alcanzaron valores de RC

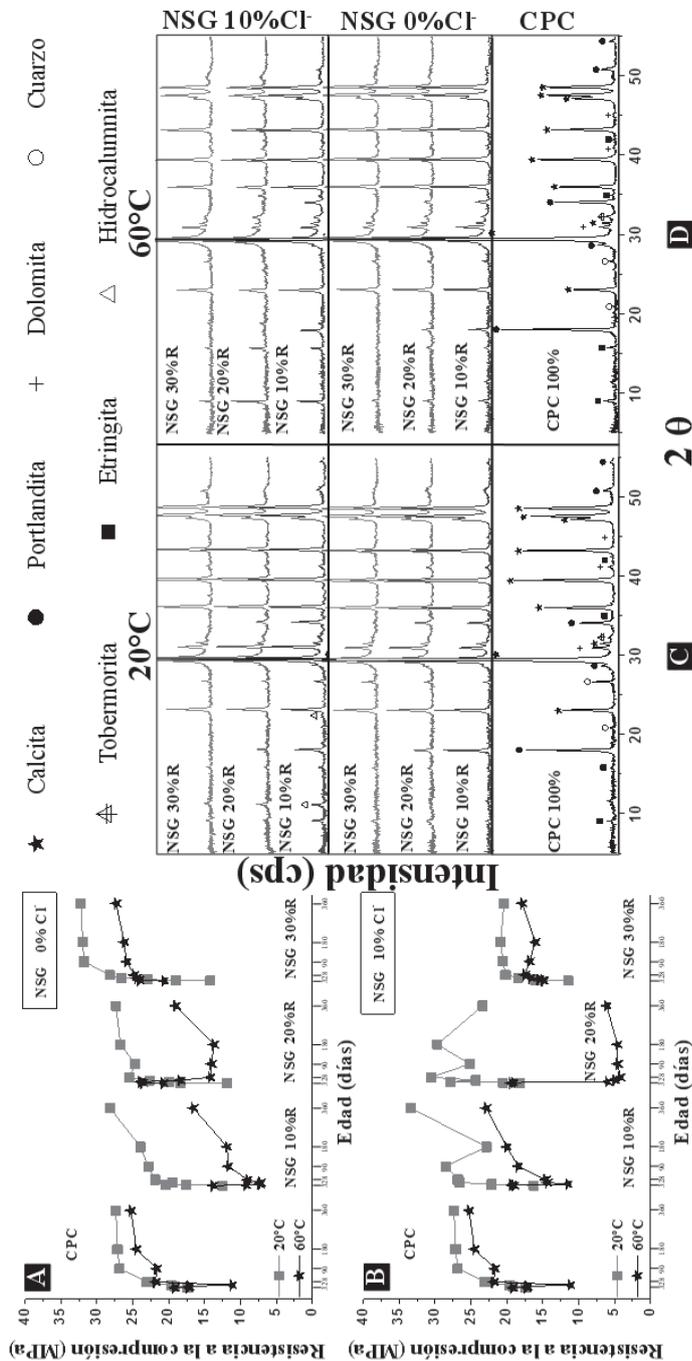


Fig. 2. Resultados de las pruebas mecánicas y análisis DRX efectuados en concretos.

en un 20%(20°C) y 10%(60°C) mayores a los obtenidos con respecto a concretos elaborados con 100% de CPC. Se observó que durante los primeros días de curado, la ganancia en RC fue lenta conforme el NS se incorporó, pero con el transcurso del tiempo se favoreció de manera que desplazó los valores obtenidos en concretos elaborados a 100% de CPC. En la figura 2B se aprecia que a 10%R los cloruros beneficiaron el aporte en RC desde el inicio hasta la finalización del periodo de curado, ya que se superó en 20% a los concretos elaborados con 100% de CPC a 20°C, a excepción de 60°C, que mostró una pérdida de 10%.

A 20%R se observó una ganancia muy marcada hasta los 28 días a 20°C, la cual tendió a disminuir paulatinamente hasta llegar a niveles de 15% en RC, menores con respecto a los concretos elaborados con 100% de CPC. En contraste, las muestras curadas a 60°C obtuvieron una RC máxima transcurrido el primer día de curado y a partir de éste disminuyó drásticamente hasta tener una pérdida de 76% con referencia a los concretos hechos con 100% de CPC. Esto se relaciona con que a mayor reemplazo aumenta la concentración de cloruros y álcalis, los cuales desencadenan formación de SF, RAS y FTE, a la que favorece la temperatura, y provoca la caída en los valores de RC.

Asimismo, al reemplazar NS de 10% cloruros en 30% de reemplazo, se obtienen resistencias menores a las obtenidas en un concreto elaborado al 100% de CPC, que van desde 25% menos a 20°C hasta 29% menos a 60°C. Los espectros DRX de la figura 2, obtenidos para muestras curadas hasta por un año, corresponden a la misma escala de intensidad con fines comparativos. En dicha figura se observaron las siguientes fases como productos de la hidratación: portlandita (o CH), gel tobermorita, etringita (o FTE) e hidrocalumnita (o SF).

De igual forma, se detectó calcita, dolomita y cuarzo, los cuales forman parte integral de los agregados, por tal motivo no se incluyen en el

análisis. Los valores de ganancia o pérdida en RC obtenida pueden correlacionarse con los resultados de DRX. La figura 2C corresponde a DRX de concretos curados a 20°C, en ellos se observa una disminución en las intensidades del CH conforme fue incrementado el nivel de reemplazo de NSG, lo cual indica la actividad puzolánica del NSG, de manera que se sustenta con los valores en RC previamente descritos. También se evidencia la formación de SF, tras el uso de NSG de 10% de cloruros y su incremento con respecto al incremento en nivel de reemplazo, que se refleja en la disminución en RC de los concretos elaborados; además, da lugar a la posterior formación de FTE (observada en todos los XRD correspondientes a concretos curados a 20°C) y RAS.

A 60°C (figura 2D), también se presenta un fuerte consumo en el CH, con respecto al incremento en el nivel de reemplazo. Se aprecia una ligera disminución en la intensidad de FTE del

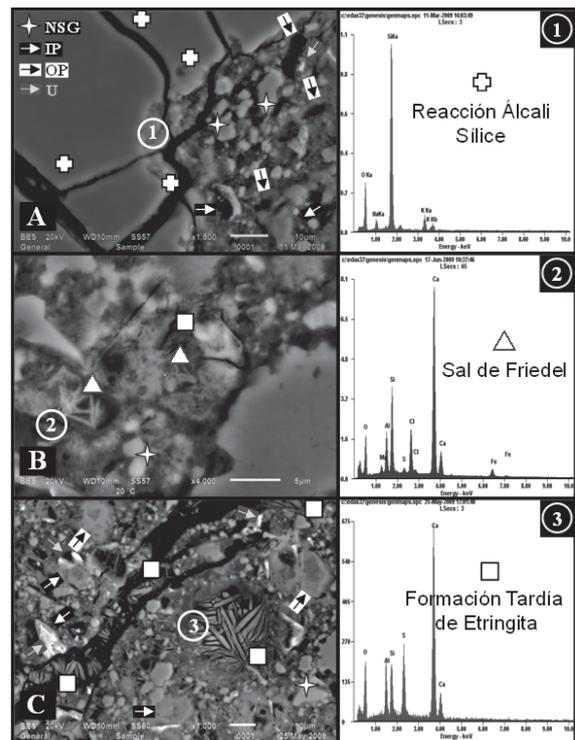


Fig. 3. Caracterización microestructural de concretos: A) formación de la fase reacción álcali-silice (RAS); B) sal de Friedel (SF) y C) formación tardía de etringita (FTE).

concreto reemplazado con NSG en 30%, comparada con el de 100% de CPC. No se detectó SF, pero sí un drástico incremento en la intensidad correspondiente a FTE, la cual incrementa conforme aumenta el nivel de reemplazo, que está directamente relacionado con la disminución de la RC. Este consumo y lixiviación de SF y posterior FTE se ha reportado previamente.⁹

El análisis microestructural de los concretos evidenció la formación de fases nocivas. La figura 3A corresponde a un concreto curado a 60°C con 20% de NSG de 0% de cloruros, en ella se aprecia la reacción característica de RAS en los aglomerados de NSG, propiciada por la alta concentración de álcalis en la solución de los poros, los cuales, en su mayoría, fueron proporcionados por el CPC. El EDS se obtuvo de un análisis puntual que refleja las intensidades de Si, Na y K confirmando formación de esta fase. Asimismo, se detectaron en la matriz productos de hidratación del cemento tanto internos (IP) como externos (OP), además de granos de cemento parcialmente reaccionados (U).

La figura 3B muestra la formación de SF en un concreto curado a 20°C, y reemplazado con 10% NS y 10% de cloruros. En esta imagen se observa la morfología característica de esta fase, en forma de agujas; se presenta, además, el espectro obtenido que refleja las intensidades de calcio, aluminio y cloro típicas de esta fase. Asimismo, en esta imagen se detecta la FTE en mínima cantidad, así como la presencia de partículas de NS reaccionadas. A 60°C se detectó la presencia de FTE sin SF (mencionado anteriormente), sobre todo en los concretos reemplazados con NSG de 10% de cloruros. Se observa, en la figura 3C, la formación de FTE, con su morfología característica, y se presenta el espectro obtenido tras el análisis puntual realizado en una de ellas, el cual refleja las intensidades de calcio, silicio y aluminio. Fue detectada en un concreto reemplazado con 10% NSG y 0% de cloruros, en la matriz, grietas, poros y alrededor de los agregados; además, se aprecian en esta imagen algunos aglome-

rados NSG en proceso de reacción, así como U, IP y OP.

Conclusiones

El amplio estudio de propiedades mecánicas, fisicoquímicas y microestructurales, muestra que es viable sustituir el cemento portland por residuo geotérmico nanosílice, hasta en un 30%, debido a las características que posee para densificar la matriz cementante, de manera que se mejoran las propiedades mecánicas y de durabilidad en comparación con las obtenidas con concretos a 100% de CPC. Los resultados electroquímicos revelaron que es posible reemplazar el residuo geotérmico nanosílice con 0% de cloruros, hasta un 30%, sin que las varillas de refuerzo sean afectadas por corrosión. La temperatura de curado, aunada a la presencia de cloruros, repercute significativamente en los procesos de hidratación, de manera que a temperaturas altas se desencadenan fenómenos agresivos que disminuyen la durabilidad de las estructuras, reflejado en la corrosión de varillas de refuerzo y formación de fases dañinas.

Resumen

Se estudiaron los efectos sobre propiedades mecánicas, fisicoquímicas y durabilidad que propician la incorporación de residuo geotérmico nanosílice en morteros y concretos expuestos en diversos ambientes de humedad y temperatura. Se evaluaron en morteros reforzados con varilla: el potencial y velocidad de corrosión, pérdidas electroquímicas y gravimétricas, porosidad, pH, pérdida de agua evaporable; y en concretos: la resistencia a la compresión, microestructura, productos de hidratación. La incorporación del residuo bajo ciertas condiciones mejora la durabilidad de morteros y concretos. Sin embargo, la presencia de cloruros acelera la corrosión en varillas y formación de fases nocivas.

Palabras clave: Durabilidad, Fases nocivas, Residuo geotérmico nanosílice, Velocidad de corrosión, Propiedades mecánicas.

Abstract

The effect of the incorporation of nanosilica geothermal waste on the mechanical and physicochemical properties and the durability were studied using mortars and concretes exposed at different curing conditions (temperature and humidity). In reinforced mortars, the rate and potential of corrosion, gravimetric and electrochemical losses, porosity, pH, and evaporable water loss were evaluated. The concretes were used to analyze the compressive strength, microstructure, and hydration products. The addition of the geothermal waste enhances the durability and compressive strength of mortars and concretes under certain curing conditions. Nevertheless, the presence of chlorides accelerates the corrosion and formation of harmful phases.

Keywords: Durability, Harmful phases, Nanosilica geothermal waste, Corrosion rate, Mechanical properties.

Referencias

1. Worrell E., Bernstein L., Roy J., Price L., Harnisch J.: "Industrial energy efficiency and climate change mitigation", *Energy Efficiency*, 2, (2009) 109.
2. Nehdi, M., Duquette, J., El Damatty, A.: "Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete", *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 1203-1210.
3. Cwirzen, A., Penttala, V., Vornanen, C.: "Reactive powder based concretes: Mechanical properties, durability and hybrid use with OPC", *Cem. Concr. Res.*, 38 (2008) 1217-1226.
4. Jiahui, P., Jianxin, Z., Jindong, Q.: "The Mechanism of the Formation and Transformation of Ettringite", *Journal of Wuhan University of Technology - Mater*, 21 (2006) 158-161.
5. Camenzuli, A., Mudd, G.M.: "Towards Comparative Environmental Sustainability Metrics for Geothermal Energy", 3rd International Conference on Sustainability Engineering & Science: Blueprints for Sustainable Infrastructure Auckland, New Zealand, 9-12 Dic., (2008).
6. Comisión Federal de Electricidad, <http://www.cfe.gob.mx>
7. Gómez, L.Y., Escalante, J. I., Mendoza, G.: "Geothermal silica as an alternative replacement material of Portland cement". *Journal of Materials Science Letters*, 39 (2004) 4021-4025.
8. Ichikawa, T.: "Alkali-silica reaction, pessimum effects and pozzolanic effect", *Cem. Concr. Res.*, 39 (2009) 716-726.
9. Gómez-Zamorano, L.Y., Escalante, J.I.: "Hidratación y microestructura de cemento portland sustituido parcialmente con sílice ultrafina", *Materiales de construcción*, 59 (2009), 5-16.

Recibido: 27 de agosto de 2010

Aceptado: 23 de febrero de 2011