

IPICYT

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

**CONCRETO REFORZADO CON NANOTUBOS DE CARBONO
DOPADOS CON OXÍGENO Y DOPADOS CON NITRÓGENO.**

Mauricio Martínez Alanis

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias Aplicadas

En la opción de
Nanociencias y Nanotecnología

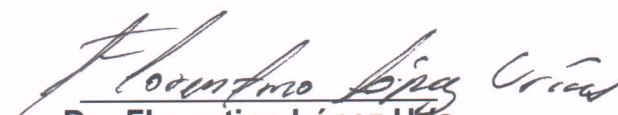
**Director de la Tesis:
Dr. Florentino López Urías**

San Luis Potosí, S.L.P., mayo de 2015.




Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Concreto reforzado con nanotubos de carbono dopados con oxígeno y dopados con nitrógeno**” presentada para obtener el Grado de Doctor en Ciencias Aplicadas en la opción de Nanociencias y Nanotecnología fue elaborada por **Mauricio Martínez Alanís** y aprobada el **doce de enero del dos mil dieciséis** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Biología Molecular del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.


Dr. Florentino López Uña
Directores de la tesis


Dr. Emilio Muñoz Sandoval
Miembro del Comité Tutoral


Dr. Juan Bosco Hernández Zaragoza
Miembro del Comité Tutoral

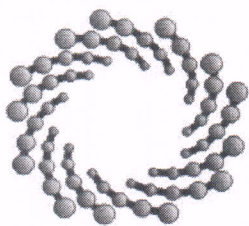

Dr. José Luis Sánchez Llamazares
Miembro del Comité Tutoral



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de nanomateriales de la División de Materiales Avanzados para la Tecnología Moderna del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Florentino López Urias.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología 267569 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 044 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Ciencias Aplicadas en la opción de Nanociencias y Nanotecnología está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 12 días del mes de febrero del año 2016, se reunió a las 12:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Florentino López Urías	Presidente	IPICYT
Dr. Emilio Muñoz Sandoval	Secretario	IPICYT
Dr. José Luis Sánchez Llamazares	Sinodal	IPICYT
Dr. Juan Bosco Hernández Zaragoza	Sinodal externo	UAQ

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCION DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

sustentó el C.

Mauricio Martinez Alanís

sobre la Tesis intitulada:

Concreto reforzado con nanotubos de carbono dopados con oxígeno y dopados con nitrógeno

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Florentino López Urías

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 13:50 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 12 días del mes de febrero de 2016.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento de Posgrado

Marcial Bonilla
Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



Agradecimientos

Infinita paciencia han tenido mi esposa y mi hija para que yo pudiera terminar éste cometido, por el tiempo que les robé de estar juntos, por las sonrisas que me perdí por estar lejos y por todo el cariño y amor que me han brindado gracias a las dos, las amo.

Gracias al Dr. Florentino por entender mi proyecto y tenerme la paciencia suficiente para que, aun con los vacíos de conocimiento que me acompañan, pudiera guiarme para alcanzar la meta sin perder de vista los objetivos que planteamos desde el principio, también gracias por convertirse en más que mi tutor, mi amigo.

A la empresa Vinte, principalmente al Arq. José Soto y al Ing. Tobías Contreras, encontrar compañeros de viaje en las aventuras más locas, no tiene precio, por ello mil gracias.

Gracias también a Conacyt, por creer en la ciencia mexicana y al IPICYT y su personal docente y técnico por abrirme sus puertas todo este tiempo.

Contenido

CONCRETO REFORZADO CON NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON OXÍGENO Y DOPADOS CON NITRÓGENO.

Constancia de aprobación de la tesis	VIII
Créditos institucionales	IX
Acta de examen.	X
Agradecimientos	XI
Resumen	1
Abstract	2
Notación de la química del cemento	3
Introducción	4
Capítulo 1: Antecedentes	7
Nano estructuras.	7
El concreto hidráulico.	12
Hidratación del cemento gris tipo portland.	21
Capítulo 2 : Metodología	27
Marco contextual	27
Objetivos	31
Metodología.	32
Capítulo 3: Morteros basados en cemento gris y nanotubos de carbono dopados con n (nitrógeno) y dopados con o (oxígeno).	35
Paquete de trabajo no 1:	
Síntesis y caracterización de nanoestructuras.	35
Paquete de trabajo no 2:	
Observación del cambio en la morfología del cemento gris	

tipo portland en hidratación con y sin la presencia de nanoestructuras.	50
Paquete de trabajo no 3:	
Fabricación de compositos basados en cemento gris tipo portland con nanoestructuras como refuerzo.	70
Capítulo 4: Conclusiones	80
Capítulo 5: Perspectivas del concreto nano estructurado.	84
Referencias	85

Resumen

Concreto reforzado con nanotubos de carbono dopados con oxígeno y dopados con nitrógeno.

Palabras clave: cemento, hidratación del cemento, nanotubos de carbono.

En éste trabajo se describen los efectos de la incorporación de nanotubos de carbono multipared en mezclas de morteros hidráulicos basados en cemento gris tipo Portland. Los nanotubos de carbono fabricados presentan modificaciones en su red hexagonal por la inclusión de átomos nitrógeno (N) u oxígeno (O) en. A este tipo de nanotubos de carbono se les denomina “nanotubos de carbono dopados”. Se eligieron este tipo de nanotubos de carbono dopados debido a que propiedades mecánicas excepcionales. Adicionalmente, se realizaron cálculos basados en la Teoría de la Funcional de la Densidad implementada en el código SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) para demostrar los beneficios de usar este tipo de nanotubos

Para la incorporación de los nanotubos de carbono a la mezcla cementicia se desarrolló un sistema de dispersión continua basado en energía ultrasónica transmitida por una punta metálica dentro de un tanque contenedor con recirculación forzada, los resultados de la dispersión se muestran en imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Mediante micrografías SEM se reporta también la observación de alteraciones en la morfología de las estructuras producto de la hidratación del cemento gris cuando se incorporan nanotubos de carbono, además se presenta el seguimiento de la hidratación en muestras sin nanotubos de carbono, muestras con nanotubos de carbono nitrogenados, muestras con nanotubos de carbono oxidados durante las primeras 12 hrs de hidratación y muestras con nanotubos de carbono nitrogenados, esto se hizo utilizando difracción de rayos X (XRD) en las primeras 4 horas de hidratación.

Los resultados relevantes producto de éste trabajo se pueden resumir como sigue:

1. El incremento de la resistencia a la compresión de las muestras llevadas a la falla de 30% respecto de las muestras de control cuando se incluyen nanotubos de carbono dopados con nitrógeno en agua con pH 7.
2. Un cambio en la morfología de las estructuras del cemento hidratado debido a la inclusión de NTC, en particular éste proceso es más evidente en el caso de la ettringita.
3. Hay evidencia de enlace entre los nanotubos de carbono oxidados con los iones calcio que se liberan al iniciar la hidratación del cemento.

Abstract

Reinforced concrete with Nitrogen-Doped and Oxygen-Functionalized Carbon Nanotubes

Cement pastes based on ordinary Portland cement (OPC) and commercial aggregates reinforced with nitrogen-doped or oxygen-functionalized multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) are investigated, nanostructure selection was supported by theoretical result from computational calculus based in Density Functional Theory (DFT) implemented in SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) code.

Large area carpets ($\sim\text{mm}^2$) containing aligned MWCNTs, synthesized by the chemical vapor deposition method, and a set up based in a chamber with recycling motion affected by a ultrasonic tip was designed for nanotubes dispersion, results are shown in SEM micrographs taken after dispersion time, nanotubes were dispersed during 1 and 2 hours in distilled water at pH 1 and 7.

The cement pastes (with a MWCNTs content of 0.1 wt% with respect to cement powder mass) are characterized by scanning electron microscopy at an early hydration age (first hours of setting time) and mechanically characterized during the solidification process for a period of 28 days.

Compressive strength results revealed that enriched concretes exhibit an increment of approximately 30% in mechanical resistance to compressive forces, which is a significant increment compared to the resistance of conventional concrete. We foresee that our composite materials based on OPC and modified MWCNTs are excellent candidates to improve the current mechanical properties of concretes. Finally, density functional theory calculations are performed in order to investigate the possible interaction between cement material and carbon nanotubes with hydration monitoring by XRD (during 4 hour) and SEM (during 12 hours) that shows a possible interaction because of the morphology changes when carbon nanotubes are present in the mix.

Keywords: cement hydration, doped carbon nanotubes, nano engineering.

Notación de la química del cemento

A lo largo de éste trabajo se hará referencia a la terminología de los compuestos químicos del cemento de acuerdo con la siguiente notación convencional para ello. En los puntos que se requiera describir la nomenclatura completa ésta es provista.

C = CaO
S = SiO₂

H=H₂O
M=MgO

S = SO₃
K=K₂O

F=Fe₂O₃
A=Al₂O₃

También se usarán abreviaciones que corresponden a los siguientes significados:

CSH o C-S-H : silicato de calcio hidratado, familia de compuestos sin distinción de estequiometría ni fase.

LD-CSH : gel de CSH de baja densidad

HD-CSH : gel de CSH de alta densidad

CPC = cemento portland compuesto

w/c = relación agua cemento

Si/Ca = relación de iones silicato e iones calcio.

DFT : Teoría de la Funcional de la Densidad

NCTs = nanotubos de carbono

MWCNTs= nanotubos de carbono de pared múltiple

Nota: no todas las notaciones son usadas, se describen dado que aparecen en los documentos a que se hace referencia en este documento.

Introducción

De acuerdo con las tendencias actuales sobre la evolución de los materiales compuestos o materiales híbridos, donde se buscan mejores eficiencias en sus propiedades físicas y químicas, la industria de la construcción es importante que participe en este desarrollo dado su impacto industrial, económico y ambiental a nivel mundial. Es conocida la enorme cantidad y variedad de materiales que participan en la industria de la construcción (cerámicos, poliméricos, metálicos, etc.) y también la gran cantidad de generación de residuos durante la fabricación y después de su empleo. Esta situación ha obligado a fabricantes y empresarios a buscar mecanismos para hacer frente a éstos nuevos retos.

Un ejemplo de ello es el cemento gris tipo Portland, éste es uno de los materiales de mayor uso en la construcción como parte constituyente del concreto hidráulico. Por ejemplo, Cementos de México (CEMEX) pronostica un consumo anual de 15 mil millones de m³ de concreto para el año 2050 [1]. No obstante los beneficios que se obtienen al usar este cemento, existe una parte negativa desde el punto ambiental ya que en el proceso de fabricación de este tipo de cemento se genera el 5% del dióxido de carbono (CO₂) total generado por el hombre [2].

Como material de estudio, representa un gran reto puesto que no sólo se trata de mejorar sus propiedades mecánicas, sino también la forma en la que se produce. En países europeos existen políticas de i+d+i (investigación y desarrollo e innovación) para abordar temas como éste de forma multidisciplinaria [3]. En este artículo se hace mención de cinco líneas principales donde los materiales pueden tener avances importantes y novedosos usando nanociencia y nanotecnología.

Esfuerzos orientados específicamente a la aplicación de la nanotecnología en la industria de la construcción en general, son descritos en el artículo de Bartos *et al.* [4] donde presentan el estado del arte de la tecnología aplicada a las necesidades de la industria de la construcción. Además, de instituciones como el RILEM [5] (*International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures*), el E-CORE [6] (Red Europea de la Investigación de la Construcción), NANOCOM [7] (*The Scottish Centre for Nanotechnology in Construction Materials*) y el RENAC [8] (Red para la aplicación de Nanotecnologías en materiales y productos para la Construcción y el Hábitat) se han distinguido como entidades que trabajan en desarrollos nanotecnológicos en la industria de la construcción. De manera más específica se encuentran entidades como NANOCEM [9] (*The industrial-academic research network on cement and concrete*) trabajando en la aplicación de la nanotecnología en la mejora del cemento y del concreto.

Una de las posibles acciones de producir un material con las propiedades deseadas es partiendo de una manipulación de este material a nivel atómico y mediante ciertos procesos llegar a un material que pueda ser utilizado para una

aplicación específica; Sin embargo, esto supone un largo camino ya que hay que partir desde la escala nano para llegar hasta la escala métrica, que es donde se ubican las dimensiones de los materiales para construcción. Otra forma de lograr un efecto similar es a través de materiales compuestos o híbridos, donde la mezcla de dos o más materiales de diferentes escalas puede dar como resultado un nuevo material con mejores o nuevas propiedades mecánicas. Por ejemplo, el concreto reforzado donde se incluyen barras de acero en las zonas en tensión, logrando un material compuesto con propiedades adecuadas para esfuerzos de flexión, tensión en un punto y compresión en otro punto del material. Es precisamente esta última opción la que elegimos para desarrollar nuestro trabajo doctoral.

Nuestro trabajo describe la selección e incorporación de nanoestructuras (nanotubos de carbono dopados) en mezclas basadas en cemento gris tipo Portland buscando mejorar la resistencia a la compresión simple del concreto.

De acuerdo a la definición de concreto hidráulico descrita por Ramírez et al [10], éste implica la mezcla de cemento gris tipo Portland, agua de mezclado y agregados pétreos (finos como arenas y gruesos como gravas, producto de la trituración de rocas como la andesita). Por tanto, es menester entender como está estructurado el cemento y como se lleva a cabo la evolución de su endurecimiento o solidificación una vez que ha sido iniciada la etapa de hidratación. En este trabajo presentamos los resultados de la caracterización de la morfología de las estructuras cementicias cuando se lleva a cabo su hidratación con y sin nanotubos de carbono nitrogenados u oxidados, valiéndonos de microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD).

Primero, presentamos una revisión documental de los nanotubos de carbono que incluye (características, síntesis y formas de incorporarlos en una matriz cerámica. Por otro lado, se presenta el estudio teórico del fenómeno de hidratación del cemento tipo Portland, describiendo primero las estructuras de las especies químicas que lo forman y la manera en la que éstas pueden interactuar con los nanotubos de carbono. Para tal tarea utilizamos códigos computacionales abiertos como el SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) con celdas unitarias de sistemas reportados por otros grupos de estudio [11,12,13,14 y 15] para cada uno de los sistemas moleculares que componen el cemento gris tipo Portland.

De forma similar se describe el trabajo de síntesis, caracterización y dispersión de los nanotubos de carbono dopados con N y dopados con O, Un punto importante aquí es el dispositivo que se diseñó para lograr una dispersión de los nanotubos en un proceso continuo para grandes cantidades de éstas nanoestructuras La revisión de la calidad en la dispersión lograda también se estudia mediante micrografías SEM

Para describir los efectos de la incorporación de los nanotubos en las mezclas cementicias (descartamos la incorporación de gravas y arenas para éste fin) se

diseñó un experimento donde se mezcla cemento gris y agua con y sin nanotubos de carbono. De esta mezcla se tomaron muestras cada hora y fueron caracterizadas en el microscopio electrónico de barrido. Las micrografías más representativas se presentan en un cuadro comparativo y se hace una descripción de la morfología de estas estructuras. De forma similar, pero únicamente usando nanotubos de carbono nitrogenados, después de la elaboración de la mezcla muestras de cemento gris se analizaron mediante difracción de rayos X durante las 4 primeras horas. Se presentan los difractogramas en forma comparativa para describir su la evolución del experimento.

Se diseñó un conjunto de pruebas para medir la resistencia a la compresión simple de cilindros de concreto. En este caso las mezclas se consideran morteros por no tener gravas en su estructura. Además, se decidió incluir únicamente arenas naturales para incrementar el volumen de la mezcla cemento-arena. Para estos experimentos se tomó en cuenta la normatividad ASTM (American Society for Testing and Materials) obteniendo un incremento en la resistencia a compresión simple en las mezclas con nanotubos de carbono respecto de la muestra de control.

Por último presentamos las conclusiones de cada etapa del trabajo y una perspectiva de los concretos nanoestructurados desde nuestro punto de vista.

Capítulo 1: Antecedentes

En México no existe una red de investigación sobre temas relacionados con el desarrollo de materiales para la construcción, mucho menos sobre la aplicación de la nanotecnología a éstos materiales. Existen instituciones como el IPICYT [16] (Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica), el CIMAV [17] (Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados) y el CIQA [18] (Centro de Investigaciones en Química Aplicada) y toda la red de centros CONACyT (Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología) que trabajan en el desarrollo de materiales avanzados (cerámicos, poliméricos, con propiedades magnéticas, nanoestructurados, etc.) pero no hay una institución como la RENAC española, por ejemplo. Es importante entonces iniciar estudios multidisciplinarios que integren esfuerzos sobre temas como el desarrollo de concretos nanoestructurados.

Para abordar el tema que nos ocupa, con un visión de integrar el punto de vista de la ingeniería que trata con la mecánica de materiales (ingeniería estructural) y el punto de vista de la nanociencia, que se ocupa de los materiales pero en escalas muy pequeñas. Presentamos primero información sobre los temas sobre nanoestructuras y su síntesis (en especial la síntesis de nanotubos de carbono) y sobre el concreto hidráulico, en particular, sobre el cemento gris tipo Portland y su hidratación.

Nano estructuras.

Las nano-estructuras son consideradas la parte medular de la nueva era tecnológica, algo similar a la Revolución Industrial del siglo XVIII, no sólo por lo que significa el tener dominio o pretender dominar los materiales a ese nivel, sino por el potencial que representa para el futuro de la ciencia de materiales.

Hablar de una escala nano ($1\text{nm} = 1 \times 10^{-9}\text{ m}$) implica hablar de la escala de los átomos (el radio de van de Waals del hidrógeno es de 0.12 nm). Es estudiar y manipular la materia desde su concepción atómica a estas escalas. El amplio intervalo de aplicaciones potenciales, ha llevado a muchos países como Estados Unidos a contar entre sus políticas con una Iniciativa Nacional de Nanotecnología (National Nanotechnology Initiative) [19] con la inversión de millones de dólares en investigaciones en nanotecnología.

La nanotecnología puede ser agrupada en cuatro niveles atendiendo al grado de desarrollo de los productos nanotecnológicos como se ilustra en la [figura 1](#).

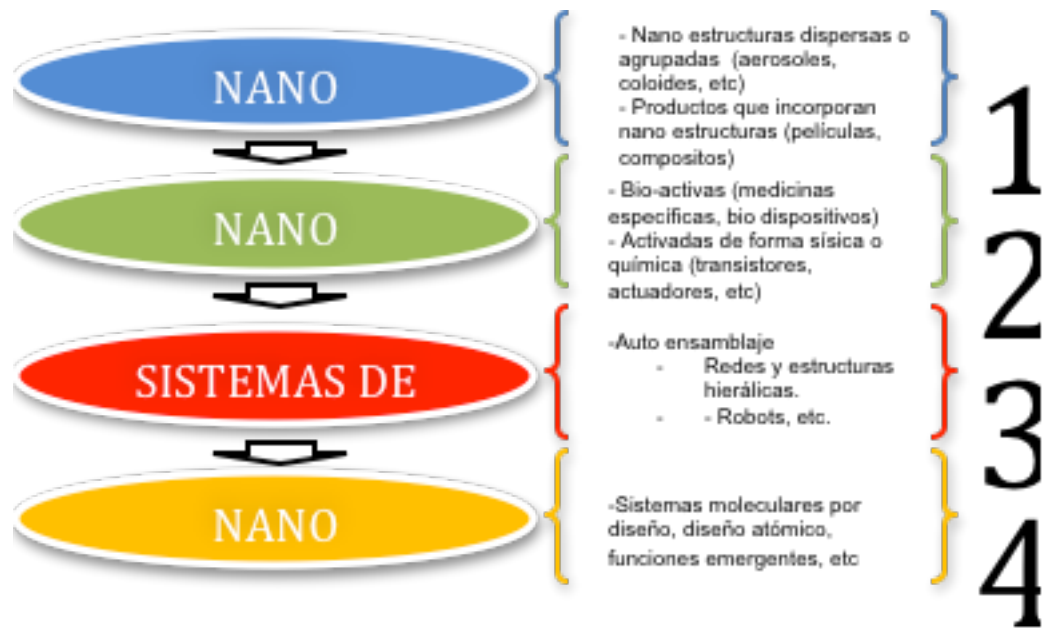


Figura 1 Niveles de desarrollo de la nanotecnología esperados, en función del desarrollo tecnológico y su evolución en sistemas cada vez más complejos

La etapa 1 del desarrollo de la nanotecnología comprende la fabricación de nanoestructuras y su estudio así como la incorporación directa en matrices, ya sea de forma agrupada o dispersa; en esta etapa es que ubicamos nuestro trabajo. La etapa 2 incluye nanoestructuras empleadas con un fin selectivo y con un activador que promueve o desencadena su efecto físico; como son las estructuras fotocatalíticas, por citar un ejemplo. La etapa 3 abarca nanoestructuras que se autoensamblan para construir sistemas nanoestructurados, por último, la etapa 4 incluye estructuras nanométricas con objetivos más complejos, como un sistema molecular por diseño.

Si bien cuando Richard Feynman [20] en la reunión de la American Physical Society en Caltech en 1959 dicta su discurso futurista sobre máquinas moleculares que se ensamblan con precisión atómica, no es sino hasta 1974 que Norio Taniguchi [21] hace uso de la definición del término nanotecnología y en 1977 Drexler [22] crea el concepto de nanotecnología molecular en el Instituto Tecnológico de Massachusetts, para 1989 la manipulación atómica es una realidad con la escritura del logotipo de IBM por Pires et al [23] con átomos mediante nano-litografía.

Hoy en día el tema de la salud y la regulación de las nanoestructuras desde su síntesis, manejo, distribución, uso y disposición final es un tema aún en desarrollo tanto por entidades gubernamentales y de salud en todo el mundo, como por grupos de investigadores también en todo el mundo [24], un ejemplo es la propuesta emitida por la Oficina de Evaluación de Riesgos para la Salud Ambiental (OEHA) de California para la regulación que especifica las

características del riesgo, criterios ambientales y toxicológicos de valoración y otros pertinentes en 2010 [25].

De la gran variedad de nano estructuras y nano partículas reportadas en las revistas científicas y algunas ya comercializadas por empresas privadas, nos interesa describir de forma general a los nanotubos de carbono. En 1991 Iijima et al [26] obtuvo los primeros nanotubos de carbono en laboratorio, desde entonces los nanotubos han llamado la atención fuertemente en grupos de estudio en todo el mundo; esto debido a sus propiedades mecánicas, como el elevado módulo de elasticidad longitudinal que es de 1250 GPa para tubos de pared sencilla [27] y de 1280 GPa para tubos de pared múltiple [28] Estos valores son 6 veces mayor que el módulo del acero comercial (200 GPa para el A36).

Los nanotubos de carbono son estructuras tubulares cuyos diámetros son del orden de nanómetros (nm), su estructura puede considerarse como una lámina de grafito enrollada sobre sí misma, dependiendo del grado de enrollamiento y la manera en cómo se conforma la lámina original el resultado puede llevar a nanotubos de diferentes diámetros y distintas geometrías internas.

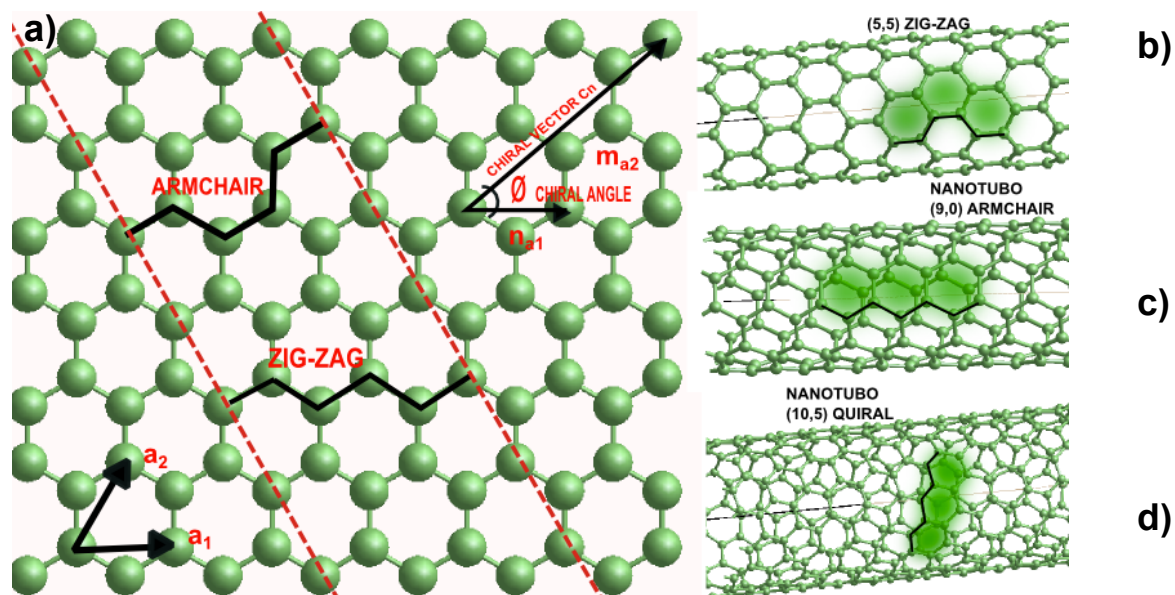


Figura 2 Ilustración de la estructura de un nanotubo de carbono y su nomenclatura dependiendo de la orientación en la que se enrolla partiendo de una hoja de grafito, en a) se muestra la hoja de grafito con las orientaciones posibles para la formación del nanotubo así como los vectores de la celda unitaria del grafito, en b), c) y d) se muestran los tres tipos de tubos, zig-zag, armchair y quiral, se muestra con sombreado la posición relativa de la estructura hexagonal en la pared del nanotubo.

Las propiedades eléctricas y mecánicas de cada tipo de nanotubo permiten su utilización como catalizadores, sensores moleculares y aún como interface en sistemas biológicos y su integración en sistemas poliméricos, cerámicos y metálicos han llevado a la mejora sustancial de propiedades mecánicas y

conductivas de estos materiales y sus compositos [29-30]. Por ejemplo, Fangming Du et al resalta que la distribución de nanotubos de carbono en polímeros con estructura de red, es el factor determinante en la conductividad del material [30].

Los nanotubos de carbono han sido objeto de estudio constante en sí mismos pero las formas en las que se incluyen en las matrices o también es un tema de investigación importante. Por ejemplo, un de las dificultades que se presentan para incorporarlos en matrices poliméricas u otras estructuras es que la estructura de la red gráfitica del carbono, favorece una hidrofobicidad en el nanotubo y una tendencia natural a permanecer en bloques o paquetes que se mantienen unidos por fuerzas pequeñas de van der Waals [31].

Otro punto a resolver es el tipo de nanotubo de carbono a utilizar como refuerzo en un material, si bien la estructura principal del nanotubo es la misma, la forma final no lo es y por ello no es de sorprender que la quiralidad del nanotubo incide directamente en sus propiedades mecánicas como lo señalan Daniel Sánchez-Portal et al [32] y J. C Charlier et al [33].

También los defectos en la red gráfitica juegan un papel importante, grupos como el de J. C Charlier et al [34] y como el de M. Terrones *et al.* [35] Afirman que crear defectos en la red gráfitica de los nanotubos de carbono, tales como vacancias, dopajes, pentágonos y heptágonos, son una forma de crear nuevos nano productos, es decir, los defectos afectan drásticamente las propiedades del nanotubo de carbono y por ende inducir éstos efectos puede dar paso a una nueva gama de productos, dando como resultado la integración de los nanotubos de carbono en las matrices de una mejor manera. Además, aprovechando la elevada área superficial de los nanotubos de carbono en conjunto con la activación de la superficie debido a los defectos inducidos, tenemos como resultado una posibilidad infinita de mezclas para nuevos compositos basados en nanotubos de carbono con defectos en su superficie.

Dentro de los nanotubos de carbono con defectos inducidos nos enfocamos en aquellos que se producen vía deposición química de vapores (CVD), que es una técnica utilizada para la producción de nanotubos de carbono de diferentes tipos puesto que es fácil hacer la inclusión en la mezcla de reacción de un elemento dopante y una fuente de carbono con un catalizador, el grupo del Dr. Mauricio Terrones ha publicado la técnica para lograr una producción de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (N) [36,37] o nitrogenados y dopados con oxígeno (O) [38,39,40] o también llamados oxidados dado que en su red se encuentran como dopantes tanto oxígeno como grupos carbonilo y carboxilo (OH, OOH) mediante la metodología utilizada en el proceso de CVD.

Dado que M. Terrones et al [41] y otros grupos señalan que los sitios con dopaje de N favorecen la transferencia de electrones ya que su arreglo piridínico favorece dominios locales alrededor del defecto por dopaje con N, lo que proporciona un sitio con un estado electrónico cercano al nivel de Fermi convirtiéndolo en un donador de electrones, esto incrementa las posibilidades de interacción con los

átomos de una matriz que lo contenga y como el oxígeno es un elemento que tiene alta afinidad por elementos como el silicio (el óxido de silicio es el principal constituyente del cemento gris) utilizamos ambos tipos de nanotubos sintetizados de acuerdo con la técnica reportada por M. Terrones [42,43,44,45].

La deposición química de vapores o CVD consiste en exponer un sustrato a uno o más precursores volátiles que reaccionan o se descomponen sobre su superficie para producir un depósito en particular, los precursores volátiles frecuentemente generan subproductos en su descomposición que son removidos por un flujo de gas inerte a través de la cámara de reacción hasta ser expulsados.

La figura 3 muestra un esquema del CVD, donde el precursor contiene una fuente de carbono, un catalizador para generar los puntos de crecimiento de los nanotubos, el sustrato es la pared interna de un tubo de cuarzo, elementos dopantes con contenidos de O y N, utilizamos gas argón (Ar) para arrastrar hacia la zona de reacción (mufla) los reactantes volátiles y retirar los subproductos.

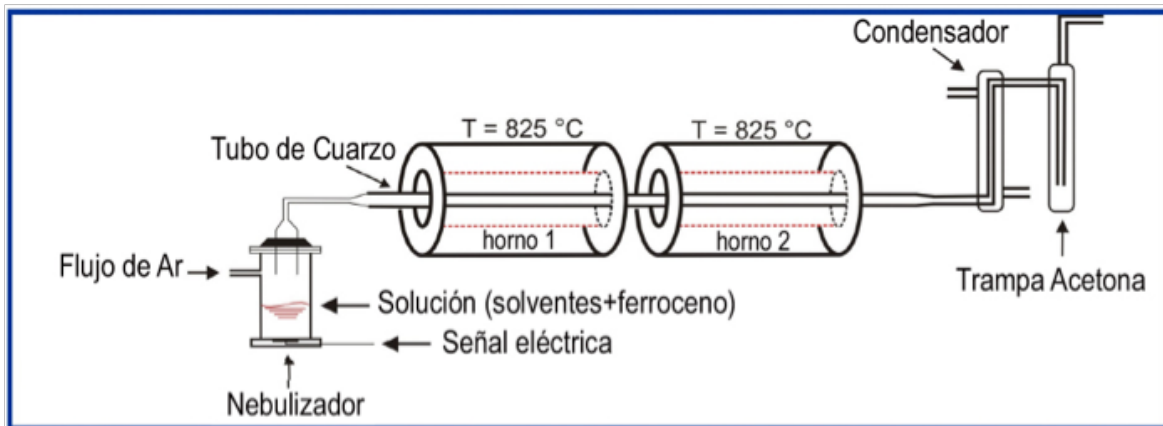


Figura 3 Arreglo experimental del sistema de CVD para la síntesis de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y dopados con oxígeno, la solución con las fuentes de carbono, catalizadores y agentes dopantes (previamente homogeneizada mediante el uso de un baño ultrasónico) se deposita en un frasco de vidrio que es sometido a una pulverización por un procesador ultrasónico para formar una nube que pueda ser arrastrada hacia la fuente de calor, un gas inerte como el Ar lleva la nube a través de un tubo de cuarzo a través de fuentes de calor o muflas (a 825 grados C) para que se lleve a cabo la descomposición de las partículas de la nube y esto origine la recombinación de los átomos de carbono en estructuras tubulares que se depositan en las paredes del tubo de cuarzo gracias al hierro que funge como precursor, el gas además arrastra impurezas de la reacción fuera de la zona de crecimiento.

El concreto hidráulico.

El concreto hidráulico es un material compuesto empleado en la industria de la construcción, que se forma por un aglomerante, partículas o fragmentos de un agregado, agua y aditivos, de manera aislada ninguno de los materiales ofrece una capacidad mecánica similar al compuesto formado por todos, y las características mecánicas del material compuesto varían de acuerdo a la dosificación de sus materiales componentes.

En el concreto hidráulico convencional el aglomerante es el cemento gris tipo Portland hidratado, los agregados se forman por la combinación de arenas naturales y gravas resultado de la trituración de rocas (generalmente andesitas). Los agregados se sub-clasifican por su diámetro en agregado fino y agregado grueso y deben cumplir con condiciones de morfología y dimensiones como lo enfatiza León et al [46]. Los aditivos suelen agregarse para acelerar o retardar la reacción de hidratación principalmente, aunque existe toda una industria sobre éstos materiales donde los principales fabricantes en México son SIKA, Basf mexicana y Fester.

Las características del cemento y del concreto los hacen materiales con clasificaciones propias que, de acuerdo con el Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto AC (IMCYC) [47] se agrupan dependiendo de su resistencia mecánica, de su comportamiento, de su finalidad o uso, de su peso volumétrico y de acuerdo con su estructura mineralógica.

Una identificación rápida del tipo de concreto se puede hacer identificando las características que aportan los agregados al producto final, por ejemplo: en el concreto celular el agregado es una elevada y distribuida cantidad de células formadas por espacios vacíos, sin importar como son incluidas en la mezcla; el concreto antibacteriano tiene un aditivo que le ayuda a evitar la formación de bacterias en sus poros; el concreto de alto desempeño tiene aditivos que le permiten alcanzar resistencias a la compresión muy por encima de las que alcanzan los concretos convencionales; el concreto reforzado con fibras incluye en su mezcla fibras poliméricas y/o metálicas.

En cuanto al cemento, estos se conocen por sus componentes básicos (ordinario, puzolánico y compuesto), por su resistencia mecánica alcanzada a los 3 o 28 días después de hidratados y aquellos que tienen características especiales como el color, resistencia a sulfatos etc. de hecho ésta es la base de la norma que regula su producción (en México por ejemplo, bajo la norma NMX-C-414-ONNCCE-1999 y la norma NMX-C-021-ONNCCE-1999).

El concreto hidráulico tiene las siguientes propiedades físicas descritas por El Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto:

- a) Trabajabilidad: descrita como la facilidad con la que se pueden mezclar sus componentes para que la mezcla pueda manejarse, transportarse y colocarse con poca pérdida de homogeneidad.
- b) Durabilidad: capacidad de resistir a la intemperie y a la acción de productos químicos y desgastes que se presentaran cuando esté en servicio.
- c) Cohesividad: capacidad de mantenerse unido en estado fresco.
- d) Resistencia: capacidad de no deformarse ante un esfuerzo aplicado, en el concreto la principal resistencia que se busca es la a la compresión simple y el cómo incrementarla siempre ha sido motivo de estudio.

Las propiedades físicas como la densidad y conductividad térmica son definidas por el tipo de agregado utilizado, de tal suerte que es fácil ver que un concreto regular (agregado = material pétreo) tiene una mayor densidad que un concreto celular (agregado = aire encapsulado), lo que nos indica que podemos escoger las propiedades que necesitamos del concreto como lo resumen la [figura 4](#).

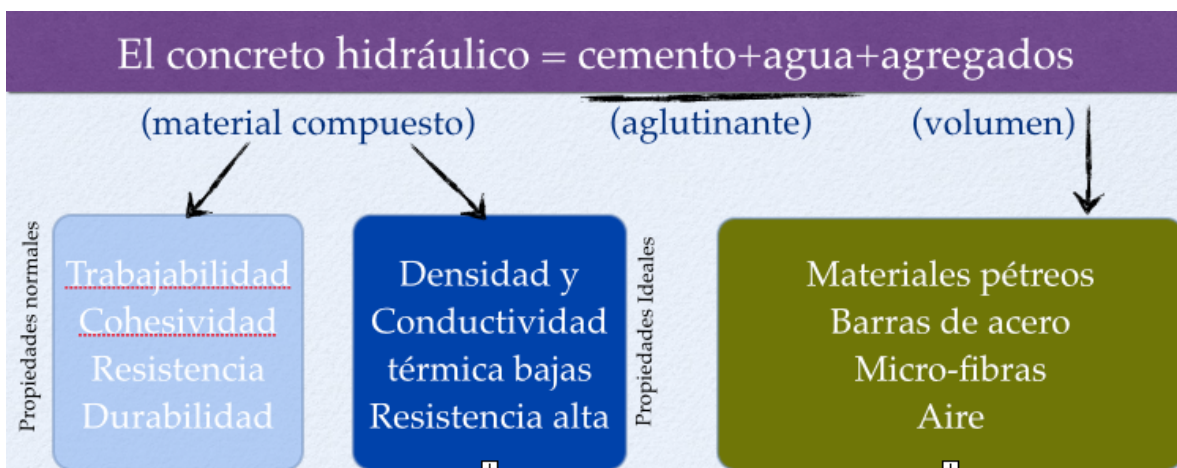


Figura 4 Esquema ilustrativo de las propiedades del concreto convencional y las propiedades ideales para su mejor uso en la estructuración de inmuebles, como el material de los agregados para dar volumen es muy denso en el caso del concreto regular es de esperarse que esa densidad es trasladada al compuesto final, además es importante señalar que el agregar fibras a la mezcla en principio no deteriora la estructura del concreto ni su resistencia a la compresión, al contrario, aporta un refuerzo mecánico integrado en todas direcciones para soportar esfuerzos de tensión.

Las propiedades del concreto evolucionan desde que inicia la hidratación del cemento hasta que se consigue un material sólido, en una primera instancia podemos hablar de un periodo llamado **estado fresco del concreto (o plástico)** donde el concreto parece una masa, es blando y puede ser trabajado y moldeado en diferentes formas, es importante que la duración de ésta fase sea la adecuada para lograr posicionarlo en los moldes que definirán su geometría final; cuando el concreto empieza a ponerse rígido se conoce como **estado fraguado del concreto** que significa que no se puede moldear más y termina cuando éste ha endurecido, la densidad casi es la final y soporta pequeños esfuerzos a diferencia

de su etapa previa; en la etapa final se observa como un elemento homogéneo y de gran rigidez dado su **estado endurecido** donde adquiere las propiedades de resistencia y durabilidad finales.

Las propiedades del concreto endurecido recaen principalmente en qué tan homogénea quedó la mezcla (concreto) eso como una consecuencia natural de dos fenómenos independientes, el primero de ellos es una dispersión bien lograda de los agregados en la pasta formada por el cemento y el agua, y el segundo es precisamente la interacción del cemento y el agua para lograr una pasta uniforme y con propiedades adecuadas, en otras palabras, de la eficiencia en la hidratación del cemento.

La dispersión o acomodo regular de los agregados es un tema en el que intervienen la geometría de los mismos, la compatibilidad de éstos con los materiales constituyentes del cemento y con los productos y subproductos de la hidratación del cemento gris y es un tema que no abordaremos a profundidad; por otro lado la hidratación del cemento gris se ha abordado desde muchos puntos de vista y a escalas diferentes, debido a la compleja constitución mineralógica del cemento es también en sí mismo un tema propio de estudio y del que haremos un recuento en los párrafos siguientes.

- Breve historia del cemento gris tipo Portland.

El uso de materiales cementantes es muy antiguo, desde tiempos remotos los egipcios utilizaban yeso calcinado para aglutinar rocas, los griegos utilizaban cal con arenas finas, la técnica griega al ser adoptada por los romanos los llevó a descubrir que cierto tipo de suelos de origen volcánico cuando son molidos y mezclados con la cal, eran capaces de producir pastas con mejores propiedades cementantes y además se volvían resistentes a aguas dulces.

Cuando los romanos conquistaron Grecia los griegos les transmitieron su conocimiento sobre las mezclas cementantes basadas en cal y arenas, los romanos descubrieron una arena volcánica en un lugar llamado Puzzoli cerca del volcán Vesubio a la que llamaron puzolana, la puzolana contiene compuestos de silicio-aluminio que se combinan con la cal para formar un cementante que endurece bajo el agua.

Ya en el siglo XIX las investigaciones del francés J. L Vicat y el inglés J. Aspdin (primer personaje en registrar la propiedad del material cementante como Cemento tipo Portland) condujeron al descubrimiento de un cementante mejorado que se conoció como Cemento Portland (por el color gris que tenía y que era similar a al color de una piedra de la zona de la isla de Portland en Inglaterra), el material era obtenido horneando arcillas trituradas con calizas para eliminar el bióxido de carbono.

En 1845 se obtiene el prototipo del cemento moderno gracias a los trabajos de Isaac Johnson, quien llevó al horno una mezcla de arcilla y caliza hasta lograr una

formación de un sinterizado conocido como Clinker, éste material mostraba propiedades de compuesto cementoso muy fuertes en comparación con sus predecesores. No obstante las propiedades que mostraba el cemento como material para la construcción y que su uso era cada vez mayor, no existían estudios profundos sobre su composición química, fue hasta 1849 cuando Pettenkofer y Fuchs llevaron a cabo el primer análisis de éste tipo, sin embargo es más aceptado el análisis que reporta Taylor [48] en su libro sobre la química del cemento y que se resume en la [tabla 1](#).

MINERAL	FORMULA QUÍMICA	COMPOSICIÓN	ABREVIACIÓN	% EN LA MEZCLA
Silicato tricálcico (alita)	Ca_3SiO_5	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C3S	50-70
Silicato tricálcico (belita)	Ca_2SiO_4	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C2S	15-30
Aluminato tricálcico	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_4$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C3A	5-10
Ferro aluminato tetra cálcico	$\text{Ca}_4\text{Al}_n\text{Fe}_{2-n}\text{O}_7$	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_n\text{Fe}_{2-n}\text{O}_3$	C4AF	5-15

Tabla 1 Composición química del cemento gris, en la notación de la química del cemento se utilizan abreviaturas para cada compuesto de tal manera que C=Ca, S= SiO_2 , A= Al_2O_3 y F= Fe_2O_3 , esto con la finalidad de referirnos en una forma más simple a cada componente, en la tabla se expresa una cuantificación porcentual de cada uno de ellos, cabe recordar que por ser producto de calcinación de arcillas las impurezas que éstas arrastran suman del 3 al 8%. La cuantificación de los porcentajes en la mezcla evidencian la importancia de los silicatos cálcicos ya que entre los dos suman más del 65% del total y entre ellos el silicato tricálcico el de mayor presencia en el cemento.

La [figura 5](#) es la representación gráfica de un grano de cemento con todas las subestructuras descritas por Taylor [48].

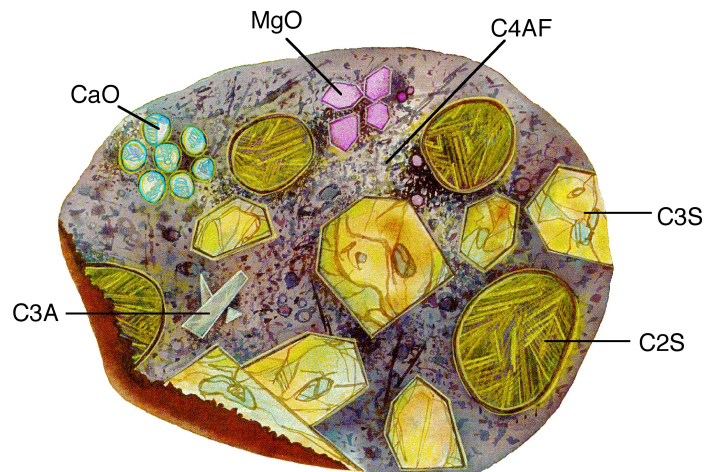


Figura 5 Ilustración según Taylor et al [48] de un grano de cemento típico, cada uno de los compuestos que lo forman se muestran como pequeños grupos separados por especie, la notación en la imagen corresponde a la notación descrita en la [tabla 1](#). Como podemos ver un grano de cemento no es homogéneo, sino un material híbrido compuesto por al menos 6 tipos diferentes de sub estructuras.

La importancia del cemento se potencializa cuando vemos que tan sólo en Iberoamérica y el Caribe se produce en 29 países con 328 centros de producción, con un volumen total de 200 millones de toneladas producidas anualmente, y que esto sólo representa el 5.6% de la producción mundial, como ejemplo vemos en los datos de la Federación Interamericana del Cemento (FICEM) [49] que en 2013 el consumo de cemento per cápita en México fue de 300 kg de cemento en el año, y que se produjeron 37 millones de toneladas en el mismo año, siendo Arabia Saudita el país que registró la mayor cantidad de consumo con 1683 kg/persona, teniendo a China como máximo productor en el año con un volumen de 2220 millones de toneladas.

- Ingeniería en materiales.

Todos los materiales que se obtienen mediante procesos de manufactura, unos más elaborados y costosos que otros con menos detalle, pero en esencia todos ellos han sido elegidos para un propósito específico que pueden cumplir de forma satisfactoria gracias a alguna de sus propiedades en particular. Existe una ciencia cuyo objetivo primordial es explotar esas propiedades y encausarlas adecuadamente como satisfactores dentro de un producto comercial, la ingeniería en materiales, esta rama de la ingeniería abarca desde la producción de los materiales que se consideran primarios para una industria, la modificación y formado de los productos en los que se transforman de una manera sistemática y confiable, el reciclaje de aquellos que ya han sido usados y el diseño y desarrollo de nuevos materiales, por ello si pudiéramos crear un material ideal para la industria de la construcción, estaríamos hablando de aplicar ingeniería de materiales para definir la combinación de las características físicas y mecánicas que debería tener nuestro material en desarrollo, así como la selección de los materiales primarios, su procesamiento y la definición de las técnicas que comprobarán el desempeño del producto final.

Como ejemplo aplicado a nuestro trabajo podemos describir las propiedades ideales que buscamos en un material para construcción, por un lado buscamos que tenga una resistencia elevada a la compresión simple, por otro lado, buscamos que tenga una densidad muy baja, debemos entonces iniciar con la selección de los materiales primarios (cemento gris tipo portland y nanotubos de carbono dopados).

Indudablemente la resistencia y durabilidad del concreto son atractivas para su inclusión en ésta definición de material ideal, sin embargo no tiene una densidad baja sino al contrario, y no es precisamente el materia que un diseñador busca cuando requiere buena respuesta a la tensión, pero algo que si se puede decir del concreto es su capacidad de presentar diferentes propiedades cuando se modifican sus materiales constituyentes, por ejemplo:

- Cuando se sustituye el agregado grueso por un inductor de aire su densidad baja considerablemente.

- Cuando se agrega de manera discrecional un material fibroso de acero o polímero el material incrementa su módulo de elasticidad.
- Cuando se reduce la cantidad de agua o se adiciona algún material de tamaño micrométrico su resistencia a la compresión se incrementa.
- A manera de consecuencia cuando su densidad baja por la inclusión de burbujas de aire, la conductividad térmica también disminuye, pero la resistencia mecánica sufre el mismo efecto negativo salvo que la técnica de inclusión se diseñe para evitar lo contrario como lo muestra Valera et al [50] en su artículo sobre resistencia de concretos celulares pero autoclaveados.

Lo anterior nos lleva a pensar que podemos afectar las propiedades físicas del concreto sin detrimento en sus propiedades mecánicas siempre y cuando se diseñe un procedimiento adecuado, y para diseñar cualquier procedimiento con éstos fines primero debemos conocer los fenómenos físicos y químicos que dan lugar a su formación, debemos conocer los fenómenos que ocurren en el concreto y debemos conocerlos en todas las escalas de estudio como lo resume K. Maekawa et al [51] en la figura 6.

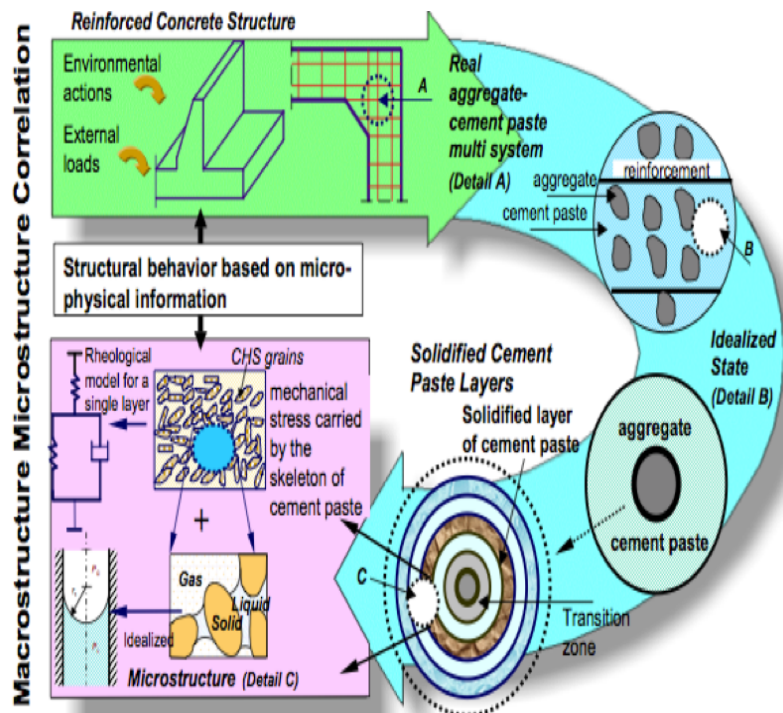


Figura 6 Escalas de estudio del desempeño del concreto propuesta por K. Maekawa [52] donde se muestra que el comportamiento del concreto en bulto es gobernado por los comportamientos micro físicos que ocurren en su estructura, o bien, que para entender y describir correctamente los efectos en bulto del concreto, es necesario conocer los fenómenos en escalas cada vez mucho más pequeñas.

En síntesis, si bien es cierto que el concreto es un material de uso universal, también es cierto que aún hoy en día se desconocen los mecanismos con los que los fenómenos de hidratación, endurecimiento y envejecimiento se llevan a cabo, y la necesidad de diseño de materiales nuevos basados en el concreto hidráulico dependen del conocimiento que se tenga de tales fenómenos, que como ocurren a escalas diversas requieren de técnicas novedosas para su estudio donde se contemplen las escalas macro estructurales, micro estructurales y más aún nano estructurales.

En la parte macro estructural institutos como el American Concrete Institute (ACI) han desarrollado técnicas de predicción del comportamiento del concreto, que terminan en códigos y normas para construcción con éste material atendiendo los diferentes modos de falla que puede tener, como la flexión, compresión, corte o aplastamiento, considerando en sus teorías que el concreto es un material homogéneo y con propiedades mecánicas definidas (módulo de elasticidad, de poisson y de corte) dentro de la teoría elástica de mecánica del medio continuo.

En la parte micro estructural el National Institute of Standards and Technology (NIST) desarrolló un modelo numérico de predicción de la hidratación y degradación del cemento, éste modelo se conoce como Virtual Cement and Concrete Testing Laboratory (VCCTL) [52], se parte de un modelo donde se considera al grano de cemento como una parte mínima, como celda unidad (grano) pero formada por subestructuras que se hidratan de forma individual similar a los modelos de Jennings et al [53] y que sigue las fases del mecanismo de hidratación descritas por Bullard et al [54].

En la escala nano los esfuerzos han sido orientados en varias direcciones, por ejemplo, están los grupos de investigación que se enfocan en la descripción de modelos atómicos para las estructuras del cemento gris tipo Portland como V. Peterson et al [55], De la Torre et al [56], Taylor et al [57], Nishi et al [58,59], Prewitt et al [60] que se valen de técnicas cristalográficas como el Refinamiento Rietvel [61] y equipos de cristalografía para difracción de rayos X y para dispersión de neutrones, cada trabajo termina en la propuesta de una estructura atómica de la celda unitaria de las subestructuras del cemento gris tipo portland; por otro lado están los grupos que se enfocan en la descripción del comportamiento de las estructuras del cemento gris cuando ocurre la hidratación, en especial el comportamiento de los productos hidratados puesto que la solidificación del concreto se da en ésta fase, trabajos de investigadores como Powers y Brownyard [62] que fueron los pioneros en ésta materia, Feldman et al [63] Thomas et al [64] y Jennings et al [65] describen en modelos matemáticos el fenómeno, y por otro lado están los grupos que primero hacen una revisión del comportamiento del concreto cuando se afecta alguno de sus constituyentes o se adiciona algún material en escalas nanométricas [66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83] para, posteriormente, describir un patrón de comportamiento provocado por la adición de la nanoestructura.

La aproximación puede hacerse en forma teórica o experimental, así bien trabajos de grupos de investigadores en todo el mundo nos dan una idea clara de sobre las funciones del agua en la hidratación, la formación y subtipos de los productos hidratados y de como se puede acelerar o retardar esa formación, pero sobre todo nos muestra de forma inobjetable la necesidad de llevar una metodología multi-escala para el estudio completo del concreto como lo sugieren Mukhopadhyay et al [84], Wu et al [85], posteriormente se requiere de un análisis con las nano estructuras que se adicionen como lo hace Miravete et al [86] con los nanotubos de carbono en una matriz cementicia, hasta trabajos como los de Manzano et al [87] donde se vale de modelos numéricos para proponer un nanotubo ideal para los materiales cementicios, o Sobolev et al [88, 89] que propone activar la superficie del cemento gris mediante choques de alta energía o bien llenar intersticios de la molécula de silicato tricálcico hidratado con otras nano partículas como el nano dióxido de silicio ($nSiO_2$).

La tabla 2 resume el trabajo de varios grupos sobre compuestos de cemento gris tipo Portland y nano partículas, además de los resultados que obtienen se mencionan algunas características de materiales adicionales en la misma mezcla.

AUTOR	AÑO	% CNT /PESO CEMENTO	% INCREMENTO	TIPO DE ESFUERZO	TIPO DE NANOTUBOS USADOS	DISPERSION
Metaxa et al. ⁹⁰	2012	0.8		compression	MW	US + SF
Abul et al. ⁹¹	2012	0.1	269%	flexion	MW	US + SP
Collins et al. ⁹²	2012	0.1	25%	compression	MW	US + SP+ CBX
Younesi et al. ⁹³	2011	0.5	0	compression	MW + NANO FIBERS	US + SF
Ludvig et al. ⁹⁴	2011	0.3	8%	compression	MW	IN SITU + SP
Tyson et al. ⁹⁵	2011	0.2	150%	flexion	MW + NANO FIBERS	US + SF
Morsy et al. ⁹⁶	2010	0.02	29%	compression	MW + METAKAOLIN	US + SP
Li et al. ⁹⁷	2005	0.5	19%	compression	MW FUNC	US + SP
Musso et al. ⁹⁸	2009	0.5	17%	compression	MW	US + SP
Musso et al.	2009	0.5	-80%	compression	MW FUNC	US + SP
Nochiya et al. ⁹⁹	2011	1	17%	compression	MW	US + SP
Torkittiku et al. ¹⁰⁰	2010	1	10%	compression	MW	US + SP
Chaipanich et al. ¹⁰¹	2010	1	10%	compression	MW	US + SP
Hunashya et al. ¹⁰²	2010	0.5	50%	tension	MW + FIBERS	US + SP
Larisa et al. ¹⁰³	2010	unknown	100%	compression	MW + NANO FIBERS	US + SP
Wille et al. ¹⁰⁴	2010	0.02	na	compression	MW + STEEL FIBERS	US + SP
Habermehl et al. ¹⁰⁵	2008	0.15	50%	compression	MW FUNC	US + SP
Yakovlev et al. ¹⁰⁶	2006	0.05	70%	compression	MW	IN SITU + SP

Tabla 2 Grupos que reportan resultados de compuestos de morteros de cemento gris tipo Portland con adición de nanopartículas, MW=multi pared, FUNC= funcionalizados, US= proceso ultrasónico,

SF= surfactante, SP= superplastificante, IN SITU= crecimiento en el grano de cemento, cada grupo reporta el uso de algún aditivo para mezclar los nanotubos, no muestran datos que indiquen que la mejora se debe únicamente a los tubos, en la industria cementera es bien sabido que un superfluidificante al reducir la cuantía de agua se afecta la relación agua cemento y por consiguiente se logra una mejora en el desempeño de la muestra final, de tal suerte que ningún autor describe éste efecto, por lo tanto el resultado de mejora obtenido es cuestionable que sea causado por los nanotubo o nanopartículas usadas.

Hidratación del cemento gris tipo Portland.

Hemos visto que desde cualquier escala que se aborde el estudio del comportamiento del concreto regresamos a un tema recurrente, la hidratación del cemento, y siendo congruentes con la gráfica que reporta Sánchez et al [107] (ver figura 7), si estamos buscando un concreto con un desempeño superior a los concretos actuales, debemos trabajar en la zona donde se proyecta que se puede alcanzar tal desempeño, debemos enfocarnos en la escala nanométrica de las estructuras del cemento, ya sea modificando las existentes o incorporando estructuras de ese tamaño para provocar el comportamiento deseado, ya que está comprobado que a medida que menor es el tamaño de la escala donde se hace un “arreglo” en el concreto, mejor es el desempeño del material en bulto.

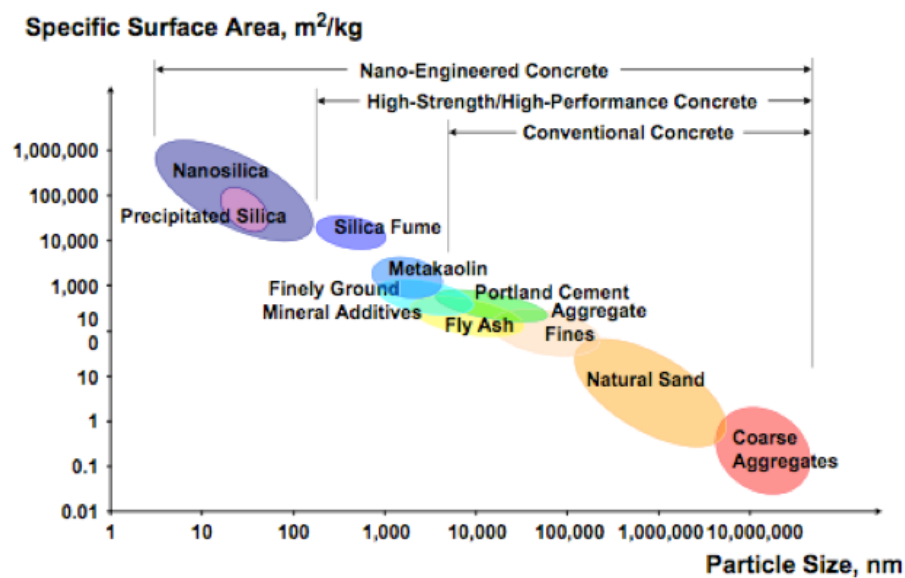


Figura 7 Gráfica que muestra Sánchez et al [108] donde se observa la variación en el comportamiento del concreto hidráulico en relación a el tamaño de partícula que se incluye en la mezcla, podemos ver que un concreto convencional no tiene partículas menores a 10,000 nm, mientras que un concreto de alto desempeño incluye partículas de poco más de 100 nm, y abre las puertas a la nano ingeniería para la incorporación o modificación de partículas de menos de 100 nm buscando un desempeño mejor que los concretos de alto desempeño actuales.

Como cualquier fenómeno físico-químico la hidratación se ha tratado de describir primero de forma cualitativa, mediante observaciones directas como la que hace Giraldo et al [108] utilizando difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM), o la que Bishop et al [109] ilustra (ver figura 8) repitiendo el principio de Powers et al [63] donde la hidratación total es la suma de hidrataciones de cada subestructura. Un resumen de la hidratación en cada estructura se presenta en los siguientes párrafos.

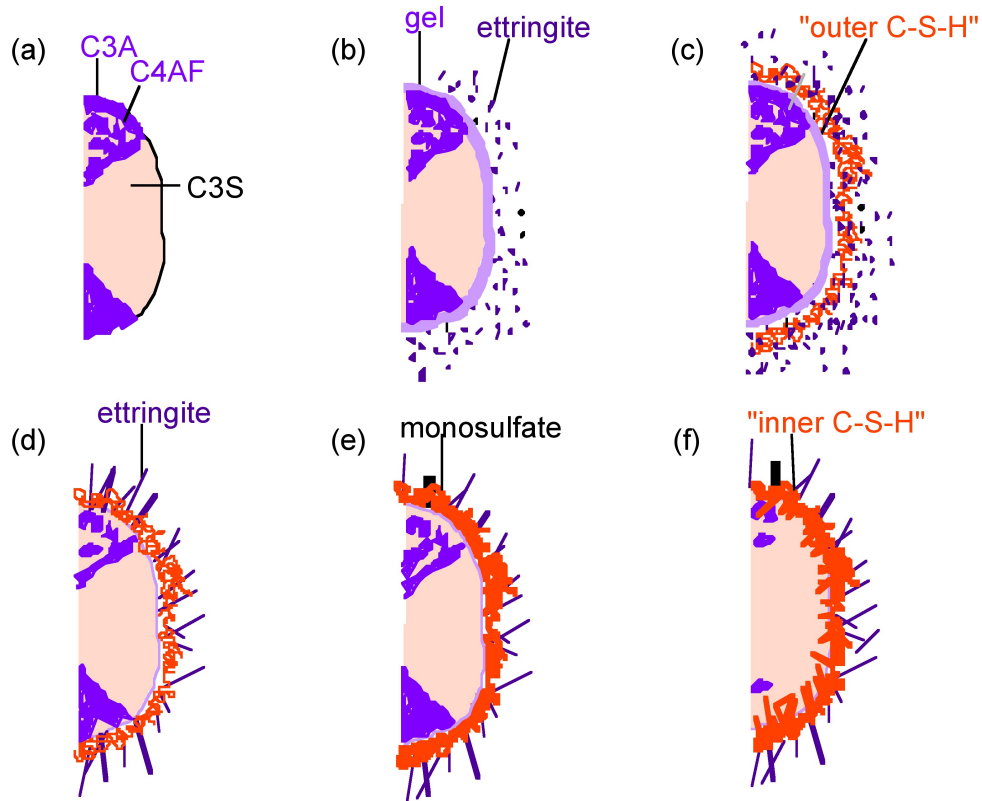


Figura 8 Esquema de la evolución de la hidratación de un grano de cemento gris de acuerdo con Bishop et al [109], los diagramas describen la interacción temprana de los aluminatos cálcicos y el yeso con el agua con la formación en etapas tempranas de la ettringita, describen cómo avanza la hidratación hacia el centro del grano donde se encuentra el silicato tricálcico y cómo va formando un silicato hidratado interno rodeado de subproductos de la hidratación.

Los silicatos cálcicos (alita y belita) tienen procesos de hidratación similares y los productos de la reacción son los mismos como se puede ver en la [figura 9](#).

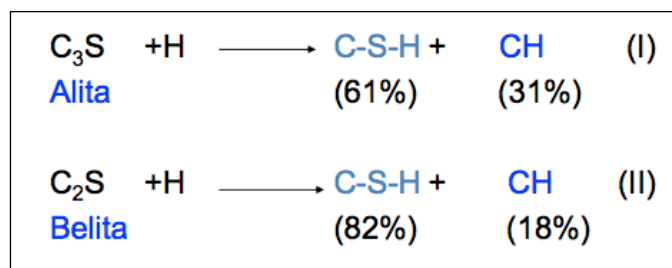


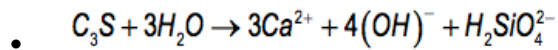
Figura 9 Los silicatos cálcicos forman los mismos subproductos cuando se hidratan, la diferencia entre uno y otro es la velocidad de hidratación y la cantidad de producto que forma tanto de silicato hidratado o C-S-H y de hidróxido de calcio o CH, mientras la belita forma una cantidad mayor de CSH respecto del CH, en la alita sólo es de 2-1 aunque con una velocidad considerablemente mayor, la belita tiene una eficiencia de hidratación mayor a la alita en un 20%.

Las etapas de hidratación de los silicatos cálcicos se pueden dividir en:

- periodo inicial o de pre-inducción.
- periodo de inducción o durmiente.
- periodo de solidificación o fraguado inicial.
- periodo de aceleración.
- periodo de difusión o estacionario.

Con ilustraciones tomadas de las lecciones del profesor F. Blanco [110] del laboratorio de cementos de la Escuela de Minas de la Universidad de Oviedo España publicadas en su sitio web describiremos cada etapa.

- Periodo inicial: el amasado comienza, y por la cantidad de área superficial tan grande del cemento, existe una rápida evolución del calor que dura solo unos minutos, el silicato tricálcico se disuelve superficialmente suministrando iones silicato ($H_2SiO_4^{2-}$), iones hidróxido (OH^-) e iones calcio (Ca^{2+}) que pasan a la solución.



Ecuación 1 Estequiometría de la hidratación del silicato tricálcico, cada molécula de C3S requiere de 3 moléculas de H2O para iniciar la hidrólisis donde libera iones silicato (1) e iones hidróxido (4).

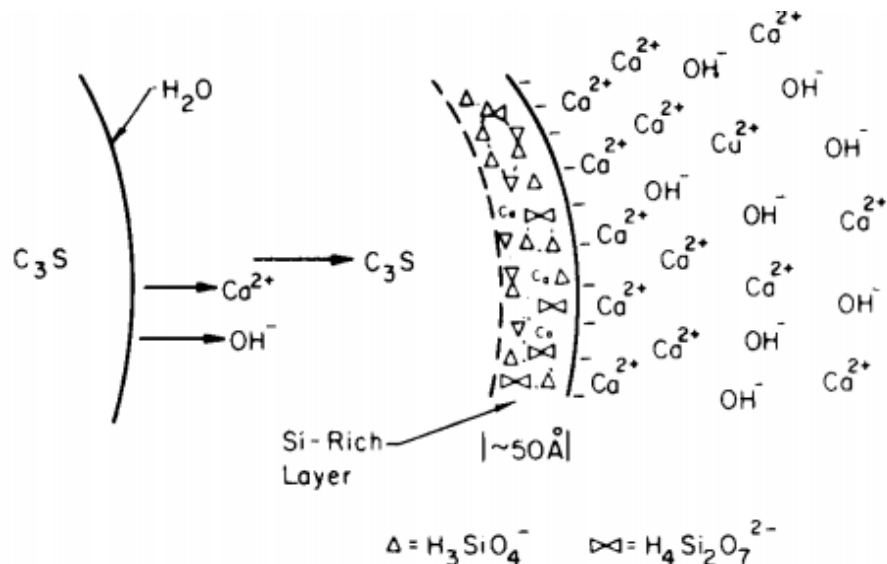
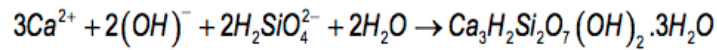


Figura 10 Ilustración de como el agua llega a la superficie del grano de C3S y provoca mediante una hidrólisis el rompimiento de las moléculas de silicato liberando iones silicatos, iones hidroxilos e iones calcio, la concentración de iones calcio favorecen el aumento en el pH de la mezcla propiciando su coalescencia con los iones calcio para formar hidróxido de calcio que por peso propio precipita, los iones silicato reequilibran su deficiencia de carga después de la adopción de un hidrógeno de la molécula de agua y se recombina con otros iones silicatos usando como puentes de unión los calcios remanentes en la estructura y así se van formando las cadenas de silicatos hidratados.

Al cabo de unos segundos se satura la solución con respecto al silicato de calcio hidratado, mismo que se precipita rápidamente según la reacción:

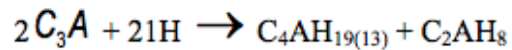


Ecuación 2 Recombinación de los iones Ca (3) con los iones OH (2) en presencia de iones silicato (2) y H₂O (2), resultando en un ión de silicato de calcio hidratado.

La velocidad de disolución decrece a medida que el pH de la solución crece (aprox. 12.8) producido por la liberación de iones OH⁻, cuando las concentraciones de iones calcio y iones hidróxido alcanzan valores críticos entonces se forma el Ca(OH)₂·CH (hidróxido de calcio) que empieza a cristalizar y precipitar permitiendo nuevamente el ciclo de hidratación del silicato tricálcico.

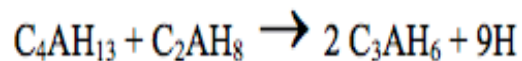
- Periodo de inducción o durmiente: se conoce como control de nucleación y aparentemente es una pausa para que los iones que se producen con la incorporación del agua en los silicatos cálcicos llegue a una cantidad suficiente para iniciar la cristalización y precipitación, esto provoca que no se requiera una cantidad de agua en ésta etapa (por ello la buena trabajabilidad del concreto recién mezclado).
 -
- Periodo de solidificación o fraguado inicial: Después de 1-3 hrs. inicia el fraguado inicial donde el silicato tricálcico empieza a hidratarse nuevamente de forma rápida, entre 2 y 8 horas la hidratación alcanza un máximo en su velocidad y el endurecimiento final a iniciado.
 -
- Periodo de aceleración: por la hidratación del silicato tricálcico la capa de C-S-H crece, por consiguiente llega un momento en el que la velocidad de reacción es igual a la velocidad de difusión, a partir de éste momento mientras el espesor de la capa sigue creciendo, el movimiento a través de la capa C-S-H determina la velocidad de reacción y la hidratación queda controlada por la velocidad de difusión dentro de la capa, luego la velocidad de reacción empieza a disminuir hasta que llegue a un estado estable o periodo de difusión estacionario (12-24 hrs).
- Periodo de difusión estacionario: teóricamente durante esta etapa la difusión es tan lenta que la velocidad de hidratación está controlada únicamente por la velocidad de difusión, como el espesor de la capa sigue creciendo, la velocidad de difusión sigue disminuyendo, esto ocurre hasta que no haya más silicato tricálcico que hidratar.

Entre los minerales presentes en el cemento Portland el **aluminato tricálcico** es el más reactivo con el agua y su influencia es significativa sobre la hidratación temprana del cemento, cuando el aluminato tricálcico se pone en contacto con el agua la reacción inicial puede dar como resultado un fraguado rápido debido a la formación acelerada de hidratos de aluminio cálcico.



Ecuación 3 Hidratación del aluminato tricálcico, el resultado tiene formas hexagonales inestables.

Estos aluminatos no son estables y se convierten rápidamente en otros con forma icosatetraédrica.



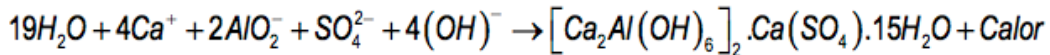
Ecuación 4 Reconfiguración de los aluminatos tricálcicos pasando de una forma hexagonal inestable a una forma cúbica más estable, ésta reconfiguración de su estructura en presencia únicamente de hidratos de aluminio cálcicos libera energía y permiten que la hidratación de los silicatos tricálcicos continúe.

La conversión de los hidratos hexagonales a cúbicos rompe la barrera protectora y la hidratación prosigue de nuevo de forma rápida y acompañada por un desprendimiento de calor, los elementos que estabilicen a los hidratos hexagonales con respecto de los cúbicos retardan la hidratación del aluminato tricálcico y por arriba de 80 grados Celsius se pueden formar directamente dando como resultado una matriz más resistente, sin embargo el proceso normal puede terminar en un incremento de la porosidad y una rotura de la micro estructura haciendo la mezcla más débil.

Cuando hay presencia de yeso los iones sulfato provocan reacciones de hidratación más lentas y la cantidad de calor producido es mayor, esto debido a la formación de la ettringita en los primeros minutos de hidratación, la ettringita es un compuesto que se observa fácilmente al microscopio óptico apareciendo en forma de agujas muy finas o de "erizos" característicos, inicialmente las estructuras son muy pequeñas y no pueden actuar de puentes entre partículas de cemento pero que cubren y protegen la superficie de las partículas de aluminatos cálcicos impidiendo la difusión de los iones silicato, hidróxido y de calcio. La ettringita sólo es estable mientras haya un exceso de iones silicato y si ésta disminuye la ettringita se vuelve inestable y se convierte en un mono sulfato.

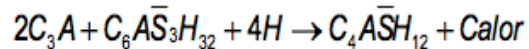
Después de 10-24 hrs (cuando ha fraguado el cemento) el yeso ya se ha consumido totalmente, por lo tanto decrecen las concentraciones de iones sulfato y calcio (recordemos que la fase líquida es deficiente en iones silicato y iones calcio) y la solución se vuelve sub saturada respecto a la ettringita que por ésta razón se va a disolver creando una nueva fuente de iones sulfato que combinados

con el aluminato que aún queda forman un nuevo compuesto, el mono sulfato aluminato de calcio hidratado (MSA) según la reacción:



Ecuación 5 Reacción de los mono sulfatos de aluminato cálcico hidratado, formado en la parte final de la fase líquida del compuesto en hidratación como resultado de la deficiencia en iones sulfato e iones calcio (también se puede ver como la transformación de la ettinguita en mono sulfatos)..

O bien:



Por último la secuencia en la que el **ferro aluminato tetra cálcico** (C₄AF) se hidrata en presencia de yeso, es igual a la del aluminato tricálcico pero con reacciones más lentas y con una evolución de calor menor, cuando el contenido de Fe (F) aumenta la velocidad de hidratación disminuye, aparentemente los óxidos de hierro pueden sustituir a los de aluminio en la hidratación. Es importante notar que los mecanismos de hidratación del cemento gris tipo Portland son complejos y que en ellos participan muchas estructuras que se hidratan en el mismo espacio y con los mismos recursos hídricos, el estudio de éste fenómeno es claro que no ha culminado y que debe ser conocido en su totalidad para poder diseñar los concretos con nuevas prestaciones o capacidades mecánicas.

Un resumen de los trabajos de varios grupos de investigadores se presenta en la [tabla 2](#) como un reflejo de esfuerzos en la búsqueda de esos concretos con nuevas prestaciones, donde los grupos de investigadores seleccionan las nano estructuras que tengan las propiedades deseables para enriquecer las propias de un composito basado en cemento gris tipo portland y agregados pétreos, llevan a cabo su incorporación y posteriormente una prueba mecánica para medir los efectos provocados, han tenido resultados muy variados pero la mayoría en una dirección positiva; lo que nos lleva discutir la metodología seguida en las diferentes investigaciones para enriquecer los puntos que de manera recurrente son discutibles, por un lado la selección de la nanoestructura, por otro lado la forma en la que se incorpora a la mezcla y el momento donde se lleva a cabo la incorporación, además de las relaciones entre las cantidades de cada componente y las variables que se medirán para comparar los resultados finales.

En éste trabajo planteamos una metodología que involucra una parte experimental donde se da seguimiento a la hidratación del cemento gris en presencia de nano estructuras de carbono (nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y con oxígeno), una parte experimental donde se sintetizan nanoestructuras de carbono dopadas con nitrógeno y dopadas con oxígeno, una parte experimental donde se elaboran especímenes de morteros basados en cemento gris con nanotubos de carbono y se llevan a la falla siguiendo metodologías propias de las pruebas mecánicas para morteros hechos en laboratorio, y por último un análisis numérico de la afinidad que existe entre los nanotubos de carbono dopados y los materiales cementicios.

Capítulo 2 : Metodología

Marco contextual y objetivos

Si partimos de la descripción de Vic Perry et al [111] del progreso en el desempeño del concreto en relación a al tamaño de la partícula que se manipula (ver figura 11), nos encontramos en la etapa donde el desarrollo tecnológico del concreto hidráulico busca en la escala nanométrica del compuesto las condiciones requeridas para obtener concretos de ultra alto desempeño (Ultra High Performance Concrete UHPC); en el capítulo anterior se hizo un resumen de diversos trabajos de grupos de investigadores en todo el mundo en los años recientes, sobre la incorporación de nanopartículas en mezclas de morteros basados en cemento gris tipo portland, la tabla 2 agrupa los resultados y describe las condiciones generales de cada experimento así como los resultados obtenidos y la dirección en la que fue enfocado cada uno de ellos.

Recordemos que la incorporación incluye la selección de la nano partícula y la selección del medio donde la nano partícula será incluida al compuesto, al respecto de los trabajos ya citados, encontramos que se han utilizado diferentes tipos de nanopartículas, como nanotubos de carbono de pared múltiple con y sin funcionalizar, metakaolín y nanofibras, donde han utilizado nanotubos de carbono funcionalizados la funcionalización se ha llevado a cabo utilizando tratamientos ácidos; dentro de las técnicas para incorporar las nanopartículas el común denominador ha sido una combinación de equipos ultrasónicos utilizando algún agente surfactante para favorecer la dispersión.

El tema de los agentes surfactantes, así como de los tratamientos ácidos, se entienden como una propuesta para mantener a las nano partículas dispersas en el agua de mezclado, evitando que se clasifiquen durante el inicio de la elaboración del composito, sin embargo no podemos descartar el efecto remanente del ácido o del surfactante en la superficie de los tubos sobre el comportamiento final del compuesto, éste es un efecto que no ha sido abordado por los equipos de investigadores que lo llevan a cabo; dentro de las sustancias usadas como surfactantes se han utilizado súper plastificantes como medio de inclusión en el composito (a través del agua de mezclado) y en la industria concretera el súper plastificante es usado por su efecto positivo en el desempeño del concreto, dado que reduce el agua de mezclado, se afecta la relación agua-cemento que es el principal referente de diseño, incluso algunos trabajos versan en el crecimiento de nanotubos de carbono multipared sobre el grano del cemento, pero no se ha comprobado alguna interacción en el crecimiento, más bien se logra una dispersión inicial que se pierde al incluirse el agua de mezclado; esfuerzos por adicionar otras nano partículas que funcionen como rellenos en los poros de la estructura del silicato de calcio hidratado o CSH han tenido mejores resultados, debido a una densificación de la matriz formada por la CSH, o bien aquellos trabajos que incorporan nano partículas con efectos catalíticos (como el óxido de

titanio o TiO en fase rutilo) para concretos auto limpiantes también han sido mencionados.

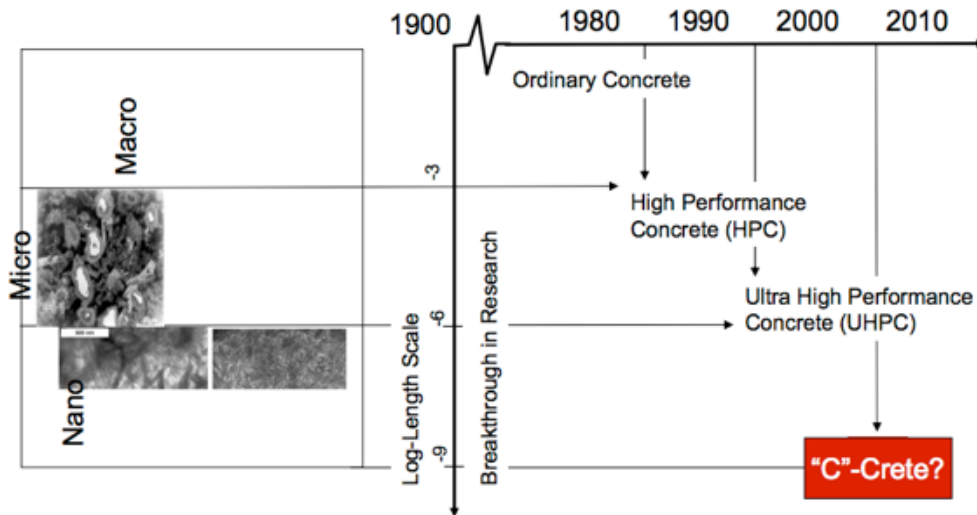


Figura 11 Escala de tiempo y resultados en el desempeño del concreto propuesta por Perry et al [111], donde se considera que hasta mediados de los años 80 del siglo pasado el manipular materiales de tamaños macroscópicos daba como resultado un concreto convencional, a medida que se manipula materiales de menores escalas como la micro a partir de los años 90 se obtienen concretos de alto desempeño y se espera que manipulando materiales a escala nano para la década de los años 10 de éste siglo (hoy en día) se debe tener concretos con desempeños considerados de ultra alto desempeño.

En general la [tabla 2](#) es un ejemplo de cómo se ha trabajado con una premisa inicial sobre el incluir nano partículas en una matriz (en éste caso cementicia) para buscar un efecto positivo en el comportamiento en bulto del material, tratando de que la nano partícula transfiera, en alguna medida, sus propiedades físicas y mecánicas a la matriz receptora y se tenga como resultado una matriz con mejores características.

Los resultados reportados son indicadores de que la búsqueda de los concretos de ultra alto desempeño requiere de un trabajo multidisciplinario, dirigido en dos líneas paralelas y estrechas; por un lado una línea que se enfoque en la parte **teórica** para poder definir las características de la nano partícula ideal que permita un efecto específico en el concreto, que genere un modelo numérico capaz de predecir de manera confiable las propiedades del concreto en bulto, valiéndose de herramientas computacionales que permitan una aproximación bottom-up y una secuencia de uso de resultados para análisis en escalas métricas mayores de forma sucesiva, como lo ilustra Thomas et al [112] en la [figura 12](#).

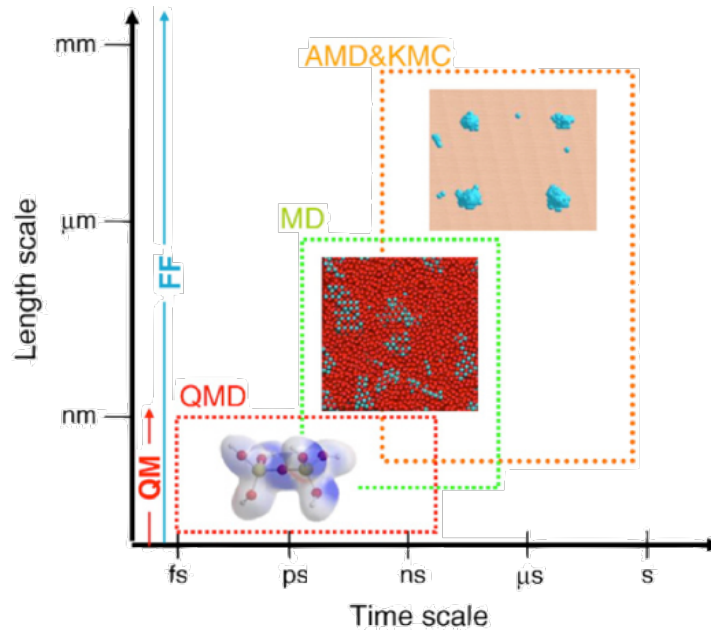


Figura 12 Relación entre la escala adecuada para simulaciones numéricas de modelos atomísticos, recomendación de los métodos adecuados para la simulación de acuerdo a la cantidad de átomos que intervienen en el modelo y teorías que permiten el trabajo a esas escalas, vemos que con una idea bottom-up es posible emplear química cuántica para modelos de pocos átomos, obtener las propiedades mecánicas teóricas y avanzar hacia un modelo de dimensiones mayores con las propiedades obtenidas en el paso inicial y aplicar dinámica molecular para obtener las propiedades del mismo material en otra escala, así hasta llegar a un método de elementos finitos que pueda procesar las dimensiones macroscópicas con las propiedades mecánicas que se van obteniendo en cada paso anterior.

Esto nos ayudará a entender los fenómenos físico-químicos que ocurren en la solidificación del concreto y permitirá elegir, en función de ese comportamiento, una nano partícula adecuada.

Por otro lado una línea **experimental** que pueda probar de forma práctica técnicas de inclusión de nano estructuras en el concreto, medición de efectos de la nano partícula y retroalimentación para afinar un modelo teórico que pueda ahorrar dinero y tiempo en trabajo experimental, además de los riesgos que presupone el trabajar con sustancias químicas grado reactivo.

La [figura 13](#) muestra de manera esquemática las líneas experimental y teórica descritas.

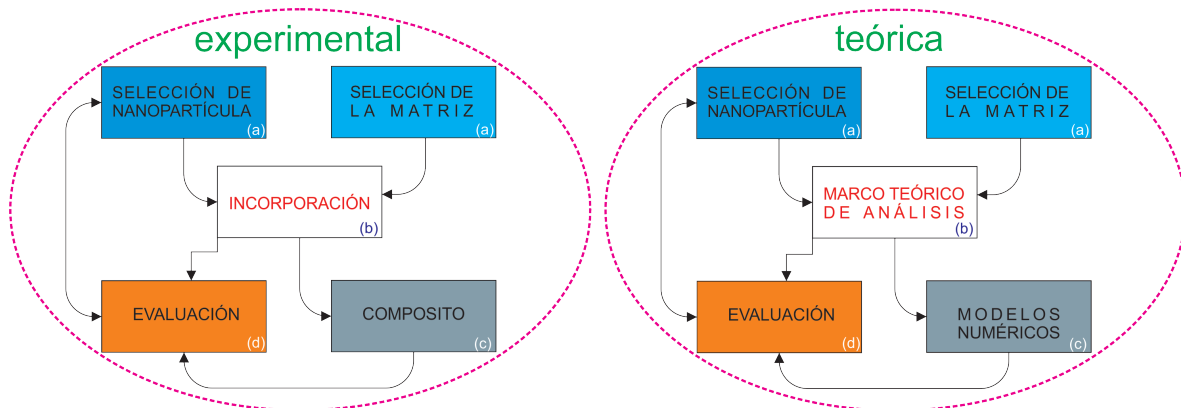


Figura 13 Las líneas experimental y práctica se presentan con un patrón similar, por un lado los recuadros a) indican la selección de una nano estructura y una matriz, debe ser una nano estructura que sea compatible con la matriz o que tenga las propiedades que se quieren integrar a la matriz, los incisos b) indican la necesidad de una selección de la técnica adecuada para incorporar la nano estructura a la matriz -experimental- o que permita hacer el modelo numérico con la confiabilidad deseada -teórica-, los incisos c) representan la "fabricación" del objeto que será sometido a las pruebas que calificarán el resultado, la parte experimental tiene como objeto el composito, la parte teórica el modelo numérico, los incisos d) representan el someter a prueba el objeto, ya sea mediante una prueba que mida una variable física con la ayuda de equipo mecánico o bien el conjunto de algoritmos que serán aplicados al modelo numérico en un equipo de cómputo, las flechas indican la trayectoria o ruta a seguir y las flechas el orden de flujo de información.

Nuestro trabajo aplica ambas líneas de acción buscando dar respuesta a los siguientes cuestionamientos: ¿ Los nanotubos de carbono pueden incrementar las propiedades mecánicas de los compositos basados en cemento gris tipo Portland?, ¿Cómo lograr una incorporación de nanotubos de carbono en la mezcla de compositos basados en cemento gris tipo Portland? y ¿Cómo podemos verificar que el efecto encontrado (positivo o negativo) se debe a la incorporación de los nanotubos de carbono?.

Dado que los nanotubos de carbono tienen un módulo de elasticidad elevado de acuerdo con Wong et al [113] y que los nanotubos pueden ser dispersados en matrices de diversas maneras según reporta en su revisión del estado del arte Xiao et al [114], incluso por técnicas de polimerización in situ como lo reporta Cheol et al [115] asistiéndose con equipo ultrasónico, y que trabajos para la incorporación en matrices cementicias como el que reporta Cwirzen et al [116] sugieren la incorporación de polímeros ácidos como surfactantes (ácido poliacrílico) para lograr una estabilidad de la dispersión en el agua de mezclado, se plantea la siguiente hipótesis:

“La incorporación de nanotubos de carbono multipared dopados en mezclas basadas en cemento gris tipo Portland, afectan las propiedades mecánicas del compuesto en forma positiva”.

Objetivos

General: Fabricar un compuesto basado en cemento gris tipo portland con nanotubos de carbono dopados incorporados en la matriz, cuya resistencia mecánica a la compresión simple sea incrementada respecto del compuesto sin nanotubos de carbono en la mezcla.

Para lograr el objetivo general debemos llevar a cabo varias actividades que resumiremos en forma de **objetivos** parciales o **específicos**:

1. Sintetizar las nano estructuras a utilizar en la mezcla (nanotubos de carbono dopados con N y dopados con O).
2. Dispersar los nanotubos en un medio adecuado para su incorporación a la mezcla.
3. Fabricación del composito, geometría adecuada para mediciones de resistencia mecánica.
4. Medición de la resistencia mecánica a compresión simple para evaluación de resultados.

Cada una de las actividades a realizar deberá buscar aportar información que valide los resultados obtenidos, para ello se plantea una metodología a seguir que aborda desde un punto de vista teórico y experimental la tarea de comprobar nuestra hipótesis.

Metodología.

El trabajo será dividido en paquetes de trabajo que describirán lo siguiente:

- Objetivo específico a alcanzar.
- Método, equipo y materiales utilizar.
- Entregables.
- Resultados.

#	PAQUETE	OBJETIVOS	METODOLOGÍA	ENTREGABLES
1	Síntesis y caracterización de nanoestructuras.	Sintetizar nanoestructuras para su empleo como material de refuerzo de mezclas de cemento gris tipo Portland.	1.- Selección de nanoestructuras a emplear (mediante simulaciones numéricas basadas en la Teoría de la Funcional de la Densidad, corroborar la afinidad de la nanoestructura con los materiales cementicios). 2.- Selección del método de síntesis. 3.- Caracterización de las nanoestructuras sintetizadas (Microscopía Electrónica de Barrido, Difracción de Rayos X, análisis elemental EDS).	1.- Nanoestructuras de carbono. 2.- Caracterización de las nanoestructuras.
2	Observación del cambio en la morfología del cemento gris tipo Portland en hidratación con y sin la presencia de nanoestructuras.	1.- Identificación de la estructuras del cemento gris tipo Portland antes y después de la hidratación. 2.- Observación del cambio en la morfología de las estructuras del cemento gris tipo Portland en hidratación. 3.- Observación del cambio en la morfología de las estructuras del cemento gris tipo Portland en hidratación con la presencia de nanoestructuras sintetizadas. 4.- Correlación de las observaciones.	1.- Recopilación de las estructuras atómicas de los constituyentes del cemento gris tipo Portland. 2.- Preparación de muestras para observación en Microscopía Electrónica de Barrido de la hidratación del cemento gris tipo Portland. 3.- Preparación de muestras para observación en Microscopía Electrónica de Barrido de la hidratación del cemento gris tipo Portland con presencia de nanoestructuras sintetizadas. 4.- Observación de muestras en Microscopio Electrónico de Barrido. 5.- Preparación de muestras para obtención de Difractogramas de RX durante la hidratación del Cemento gris tipo Portland con la presencia de nanoestructuras sintetizadas. 6.- Simulaciones numéricas de la hidratación del cemento gris tipo Portland.	1.- Reporte de Micrografías SEM obtenidas de las diferentes condiciones experimentales. 2.- Reporte de Difractogramas de RX de las diferentes condiciones experimentales. 3.- Conclusiones basadas en la correlación de resultados.
3	Fabricación de compositos basados en cemento gris tipo Portland con nanoestructuras como refuerzo.	1.- Dispersar las nanoestructuras sintetizadas en un medio afín a la mezcla agua-cemento en forma eficiente y estable. 2.- Fabricar un compuesto basado en cemento gris tipo Portland reforzado con las nanoestructuras sintetizadas. 3.- Medir los efectos en la resistencia mecánica del compuesto elaborado.	1.- Diseñar la técnica de dispersión a utilizar buscando que se logre una dispersión sin el uso de surfactantes que puedan afectar el comportamiento de las nanoestructuras en la matriz cementicia. 2.- Dispersar las nanoestructuras sintetizadas y revisar mediante microscopía electrónica la dispersión lograda. 3.- Fabricar el compuesto con las geometrías establecidas en la normatividad ASTM (American Testing for Materials) para mezclas elaboradas en condiciones controladas. 4.- Someter a prueba de compresión simple las probetas de acuerdo con la normatividad ASTM.	1.- Diseño de dispositivo para dispersar nanoestructuras. 2.- Reporte de la dispersión obtenida. 3.- Probetas para prueba de compresión simple. 4.- Resultados de las pruebas de compresión simple.

Tabla 3 Paquetes de trabajo, cada paquete describe los puntos a cubrir que aportan a los objetivos específicos, además indican objetivos parciales por cada paquete que deberán ser cubiertos, indica también los puntos principales de la metodología a utilizar en cada paquete y los entregables que se obtendrán al finalizar el trabajo.

La **figura 14** muestra de forma gráfica la metodología a seguir, donde las flechas indican el orden de las actividades, se excluye de la metodología la revisión bibliográfica del estado del arte, dado que es una condición obligada a seguir durante el desarrollo del trabajo de investigación.

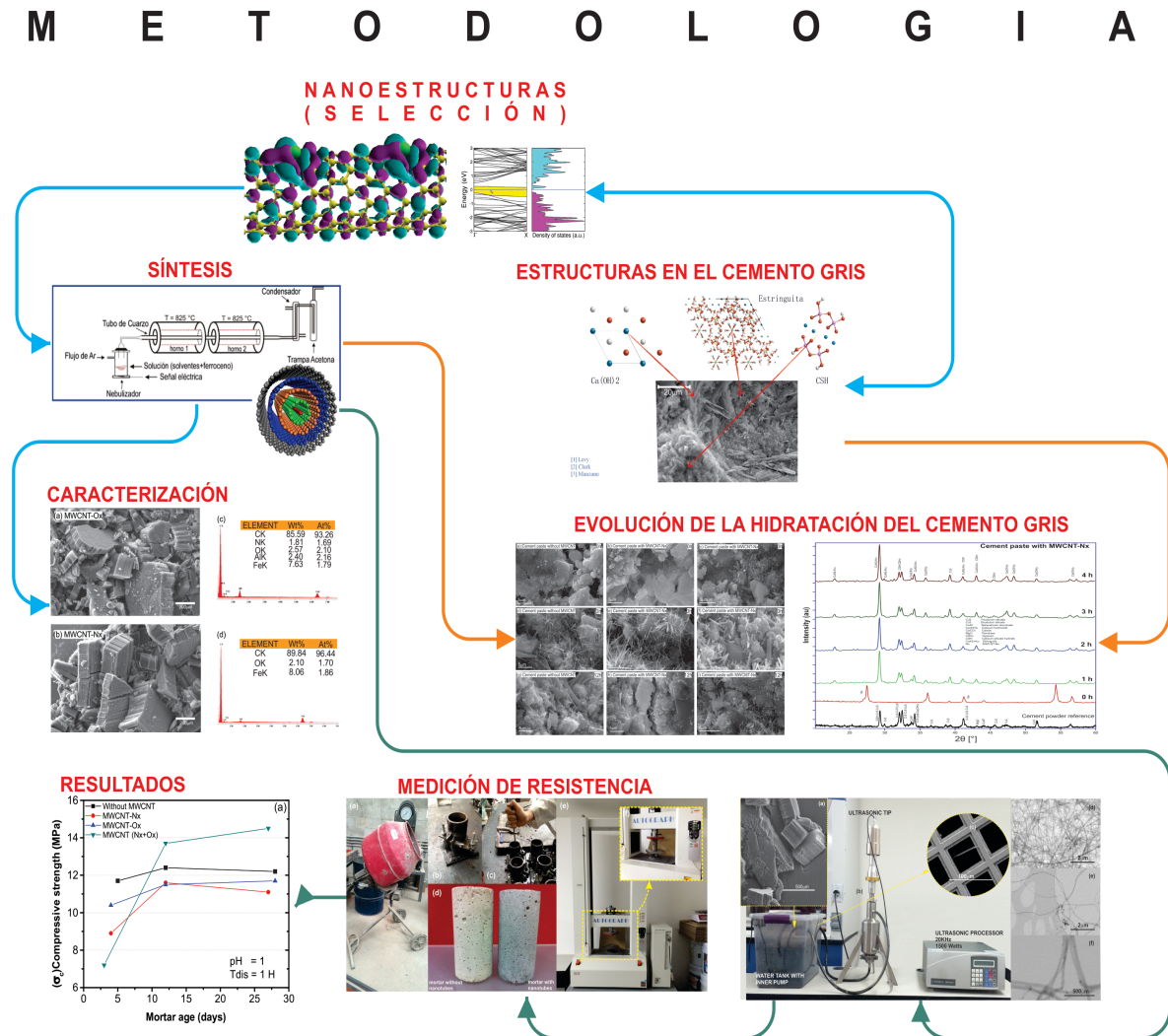


Figura 14 Descripción gráfica de la metodología propuesta, las líneas indican el flujo de los eventos de acuerdo con los paquetes de trabajo descritos en la **tabla 3** y las imágenes ilustran los tipos de resultados esperados.

Bajo la hipótesis señalada arriba y buscando trabajar en los dos objetivos específicos, el trabajo se ha dividido en dos partes, la primera parte de tipo teórica para describir de forma cualitativa el fenómeno de hidratación de los silicatos cálcicos y la forma en la que se comporta cuando existen nano estructuras durante la hidratación, en éste caso estaremos hablando de nanotubos de carbono dopados con elementos afines a los silicatos cálcicos como el oxígeno, el calcio y el magnesio, la segunda parte se trata de experimentar fabricando compuesto de concreto hidráulico y nanotubos de carbono dopados.

Con ello buscamos la mejor forma de incorporar las nanoestructuras en el concreto hidráulico de forma que cumplan con un objetivo específico y evaluar posteriormente los resultados en bulto de forma experimental.

Capítulo 3: Morteros basados en cemento gris y nanotubos de carbono dopados con N (nitrógeno) y dopados con O (oxígeno).

Paquete de trabajo No 1: Síntesis y caracterización de nanoestructuras.

Descripción: Se seleccionaron las nanoestructuras para usarlas en las mezclas de morteros, se caracterizaron utilizando SEM , TEM y RX.

Objetivos: Sintetizar nanoestructuras para su empleo como material de refuerzo de mezclas de cemento gris tipo Portland.

Entregables: Nanotubos de carbono dopados con N y dopados con O, reporte de la caracterización de las nanoestructuras.

Metodología:

- Selección de nanoestructuras a emplear (mediante simulaciones numéricas basadas en la Teoría de la Funcional de la Densidad, corroborar la afinidad de la nanoestructura con los materiales cementicios).
- Selección del método de síntesis y síntesis de las nanoestructuras seleccionadas.
- Caracterización de las nanoestructuras sintetizadas (Microscopía Electrónica de Barrido, Difracción de Rayos X, análisis elemental EDS).

1) Selección de las nanoestructuras:

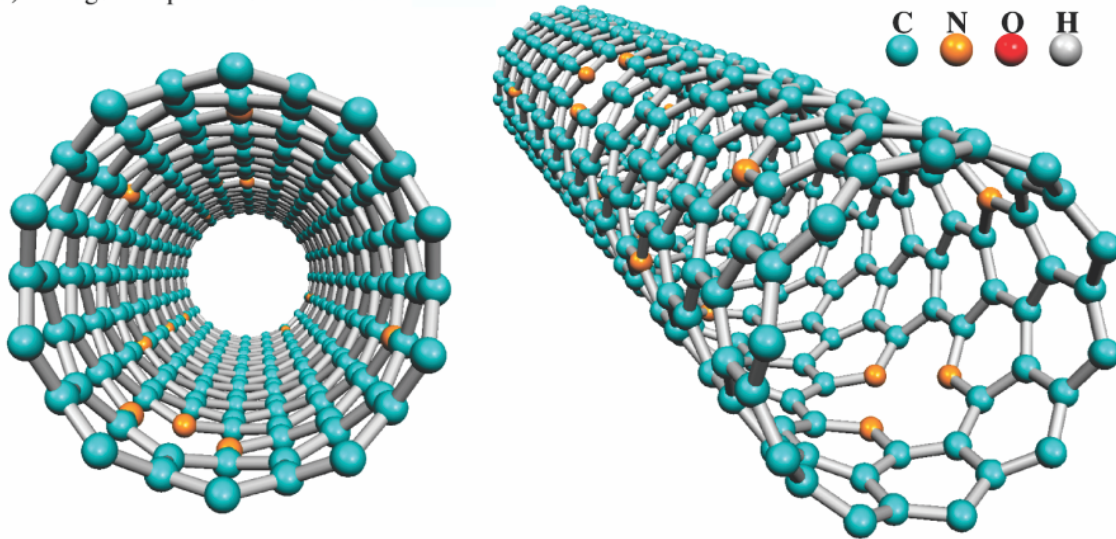
Teniendo en mente la forma en la que se combinan barras de acero para reforzar el concreto buscamos una nanoestructura que pueda hacer un trabajo similar en principio (refuerzo mecánico), basados en la funcionalidad de las micro fibras de acero que refuerzan al concreto en forma similar a como lo hacen las barras de acero, con la salvedad de que su acción se distribuye en una multiplicidad de puntos dentro del concreto, y siguiendo la propuesta de autores como Ghasemzadeh et al [117] que revisan un comportamiento esperado de un compuesto de concreto reforzado mecánicamente con nanotubos de carbono, suponiendo que los nanotubos interactúan en alguna medida con la matriz, y como el módulo de elasticidad de los nanotubos de carbono es mayor que el del acero, seleccionamos nanotubos de carbono para nuestro trabajo, recordando que los reportes de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno presentan una posible interacción en los sitios de dopaje dado que el aspecto piridínico del dopaje lo favorece, y que los nanotubos oxidados presentan sitios de dopaje donde las estructuras dopantes son, entre ellos, grupos cetónicos y grupos -OH y éstos son grupos presentes durante la hidratación del cemento gris, se decido seleccionar

nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, nanotubos de carbono dopados con oxígeno y una mezcla de ambos en proporción 1:1.

Para verificar si existe la posibilidad de una interacción entre los nanotubos de carbono y las estructuras cementicias se hicieron cálculos basados en la teoría de la Funcional de la Densidad [118,119] implementada en el código SIESTA [120] (Spanish Initiative or Electronic Simulations with Thousands of Atoms) codificado en lenguaje fortran, se escogió la aproximación generalizada del gradiente conjugado (GGA) con la parametrización PBE para la función de correlación. Las funciones de onda para la valencia de los electrones fueron representadas por una combinación lineal de pseudo orbitales atómicos usando una base simple-z (S ζ) [121] donde el núcleo del electrón ha sido representado por un pseudopotencial no conservativo Troullier-Martins en la forma no local de Kleinman-Bylander [122,123], el mallado del espacio real usado para la integración de la carga y el potencial es equivalente a una onda plana con una energía de corte de 150 Ry, los pseudopotenciales (pp's) son fueron contruidos de acuerdo a la valencia correspondiente a cada electron de cada elemento, (H: 1s1, C: 2s22p2, N: 2s22p3, O: 2s22p4,Si: 3s23p2, and Ca: 3s23p4), se utilizaron condiciones de frontera para estructuras periódicas y en el espacio interno los nanotubos se ubicaron a una distancia mínima de ~40 Å para evitar interacciones laterales. Todos los sistemas fueron relajados mediante la minimización del gradiente conjugado hasta una fuerza máxima menor a 0.04 eV/ Å.

Los modelos atómicos fueron contruidos con el software GDIS (Graphical Display Interface for Structures) de Sean Fleming [124], con modelos atómicos (ver figura 15) de un nanotubo de carbono 6-6 y de un nanotubo 10-0 a los que después de ser relajados usando Teoría de la Funcional de la Densidad, fueron decorados con un átomo diferente a los de la red o una estructura de átomos (se usaron Ca, N, O, Si, SiO₄) que fue colocada a una distancia proximal a la pared del nanotubo de carbono suficientemente cerca para una posible interacción pero no para iniciar con un enlace entre ellas, buscamos indicios de una posible afinidad entre los elementos que se encuentran en los silicatos cálcicos y los nanotubos de carbono dopados con N y O.

(a) Nitrogen-doped carbon nanotubes



(b) Oxygen-functionalized carbon nanotubes

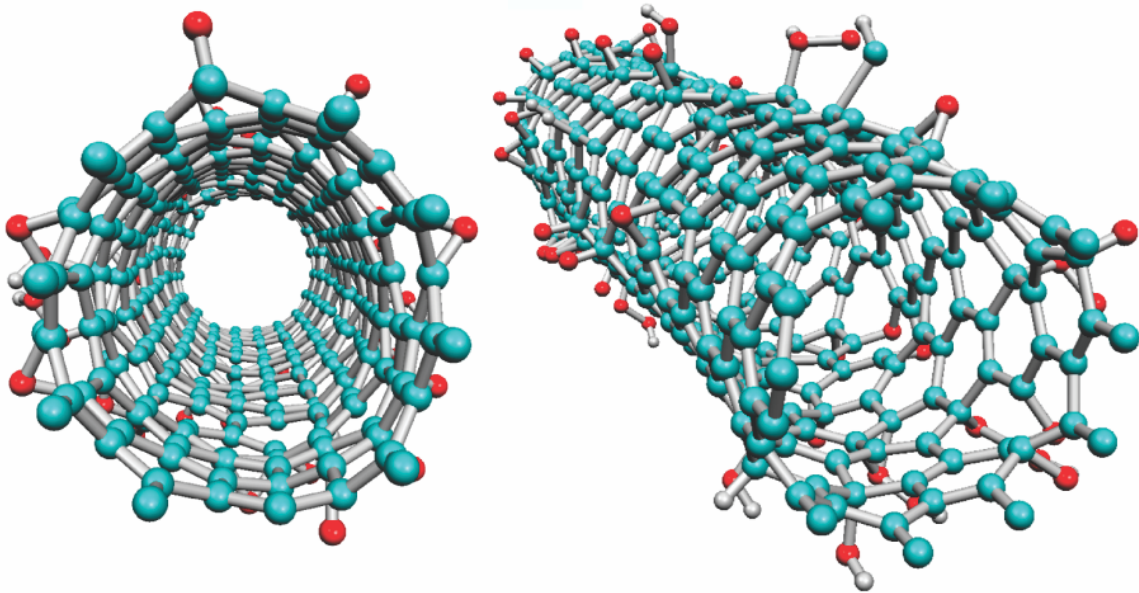
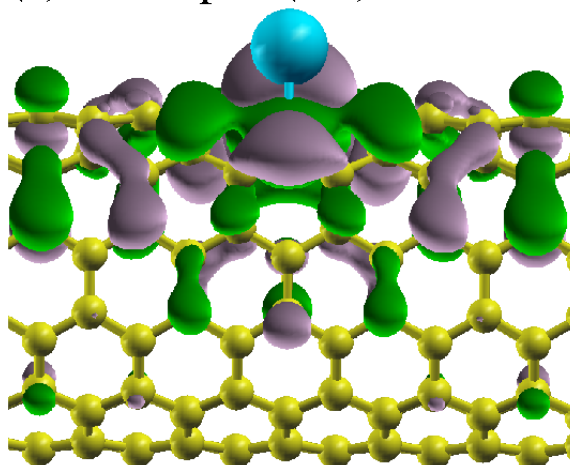


Figura 15 Modelos de esferas y enlaces mostrando a) nanotubo de carbono dopado con Nitrógeno (MWCNT-Nx) se pueden observar sitios con N- sustitucional y N-piridínico. b) Nanotubos de carbono dopados con oxígeno (MWCNT-Ox) exhibiendo O-epoxy, grupos carbonilo e hidroxilo pegados en la superficie, las esferas color cian representan átomos de carbono, las esferas color naranja representan átomos de nitrógeno, las esferas color rojo representan átomos de oxígeno y las esferas de color blanco átomos de hidrógeno.

Se relajaron estructuras atómicas correspondientes a nanotubos de carbono de pared sencilla de tipo 6-6 y 10-10, con átomos de Ca (calcio) y Mg (magnesio) como dopantes con los siguientes resultados, se utilizó el código SIESTA para los cálculos basados en la teoría de la Funcional de la Densidad (DFT), éste código implementa el método autoconsistente de la funcional de densidad propuesta por Khon-Sham en la aproximación GGA (gradiente conjugado).

Las figuras 16 y 17 Representan los resultados después de la relajación de las estructuras, se grafica la funcion de densidad de los orbitales moleculares último ocupado y más bajo sin ocupar (LUMO Lower Unoccupied Molecular Orbital y HOMO Highest Occupied Molecular Orbital).

(a) Ca-doped (6,6) SWNT



(b) Mg-doped (6,6) SWNT

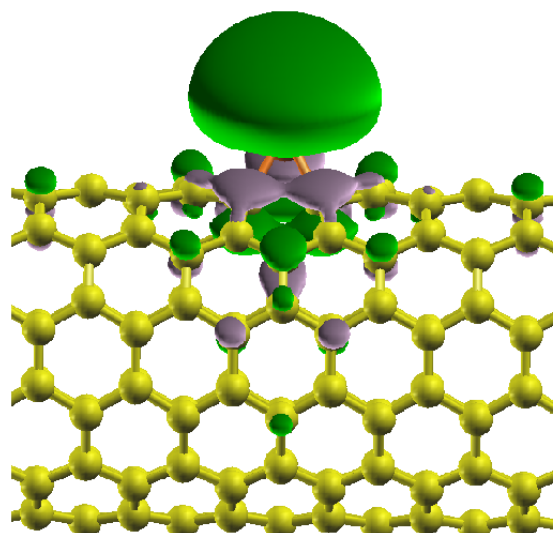
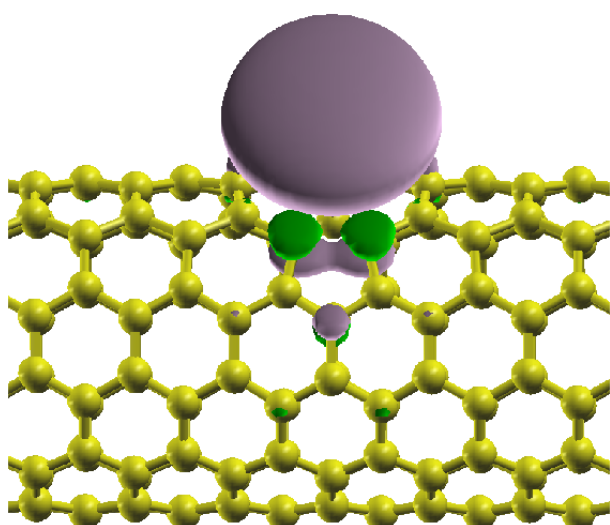
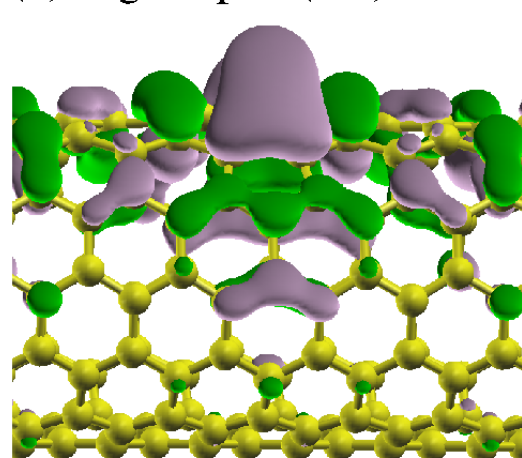
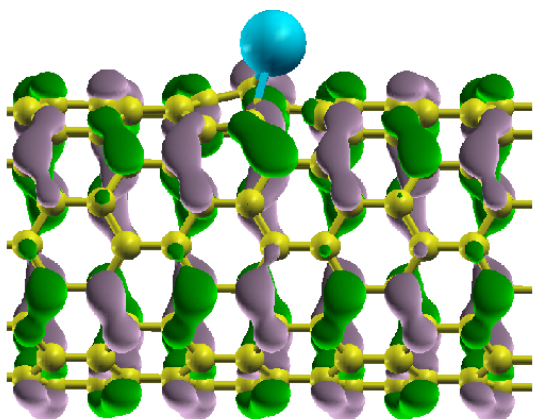
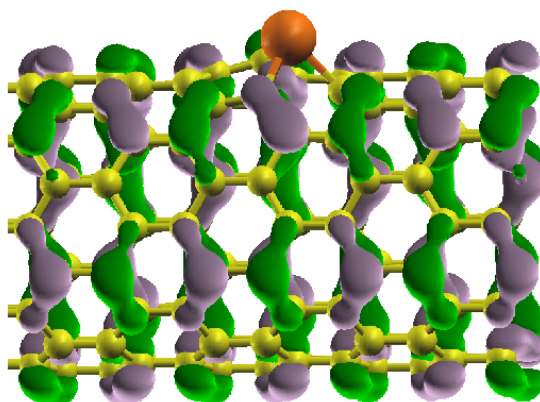


Figura 16 Modelos de esferas y enlaces mostrando a) el orbital molecular HOMO para un nanotubo de carbono de pared sencilla de tipo 6,6 (quiralidad) dopado con Ca, b) el orbital molecular HOMO para un nanotubo de carbono de pared sencilla de tipo 6,6 dopado con Mg, las imágenes inferiores muestran para los mismos tubos dopados el orbital molecular LUMO.

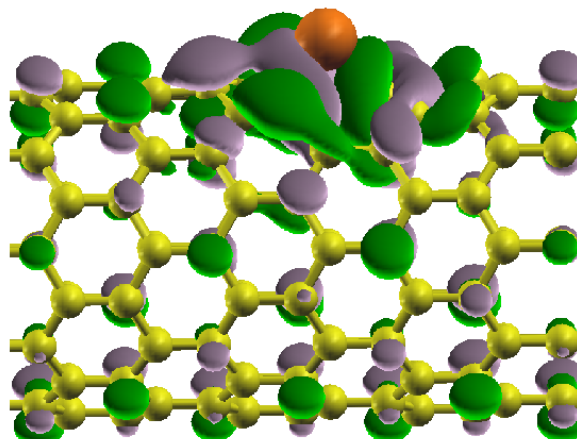
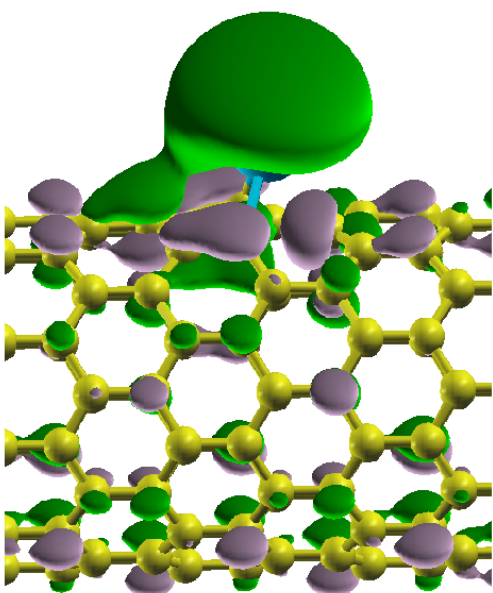
(a) Ca-doped (10,0) SWNT



(b) Mg-doped (10,0) SWNT



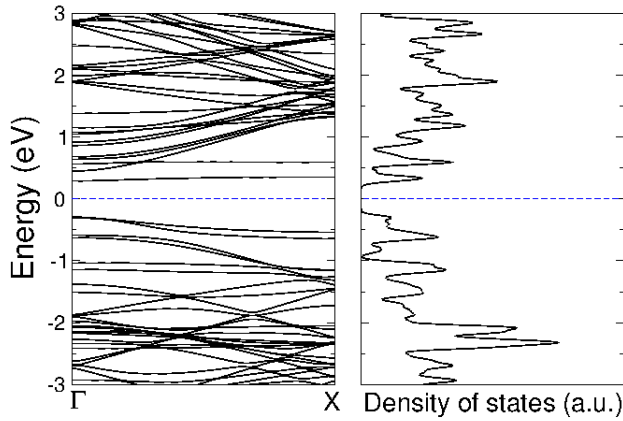
HOMO



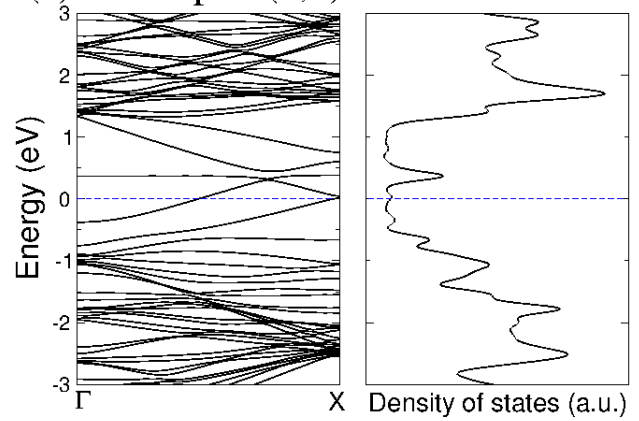
LUMO

Figura 17 Modelos de esferas y enlaces mostrando a) el orbital molecular HOMO para un nanotubo de carbono de pared sencilla con quiralidad 10,0 dopado con Ca, en b) el orbital molecular HOMO para un nanotubo de carbono de pared sencilla con quiralidad 10,0 dopado con Mg y en las sub imágenes inferiores los orbitales moleculares LUMO para un nanotubo de carbono con quiralidad 10,0 dopado con Ca (izquierda) y Mg (derecha).

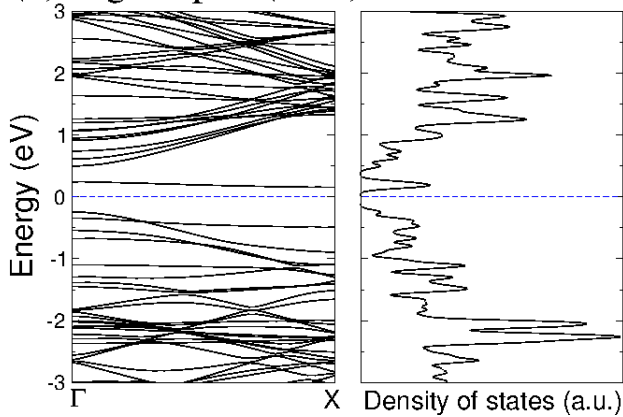
(a) Ca-doped (10,0) SWNT



(c) Ca-doped (6,6) SWNT



(b) Mg-doped (10,0) SWNT



(d) Mg-doped (6,6) SWNT

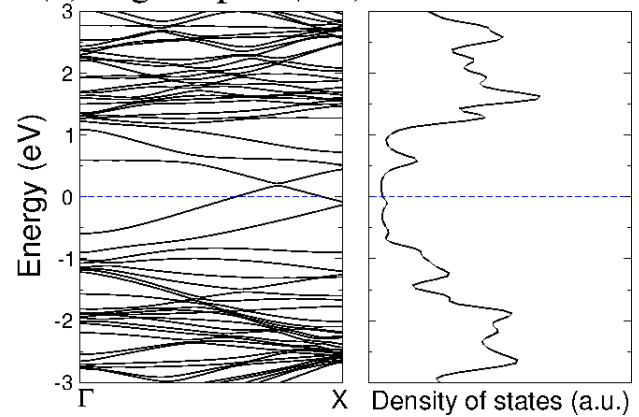
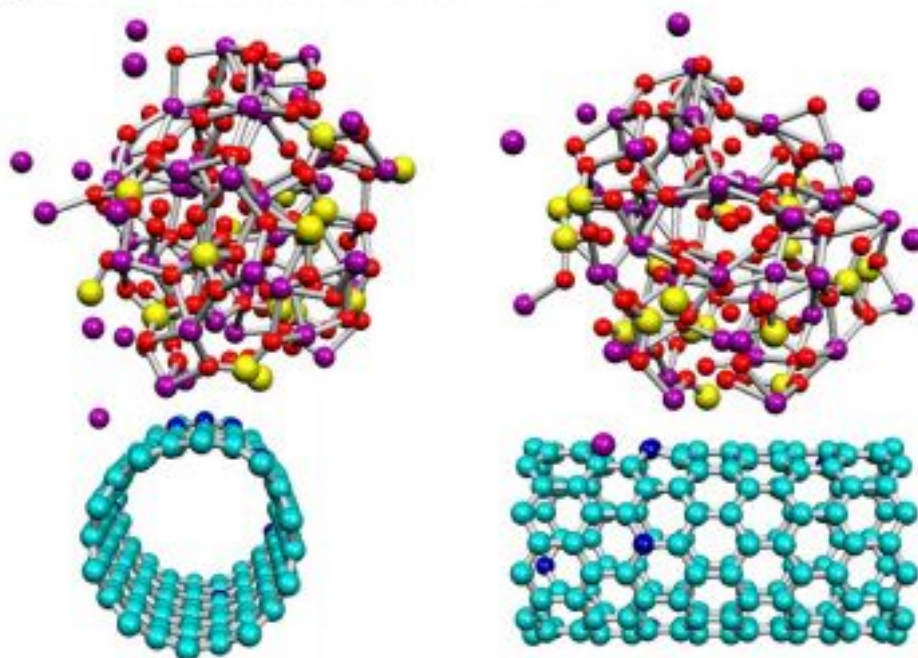


Figura 18 Gráficas de densidades de estados (DOS) para nanotubos de pared sencilla con quiralidades 10,0 y 6,6 dopados con Ca en a) y c), y dopados con Mg en b) y d), se observa un gap en los nanotubos con quiralidad 10,0 y un cruce en los estados más próximos al nivel de Fermi en los nanotubos con quiralidad 6,6.

(a) Calcium silicate cluster on SWCNT-Nx



(b) Calcium silicate cluster on SWCNT-Ox

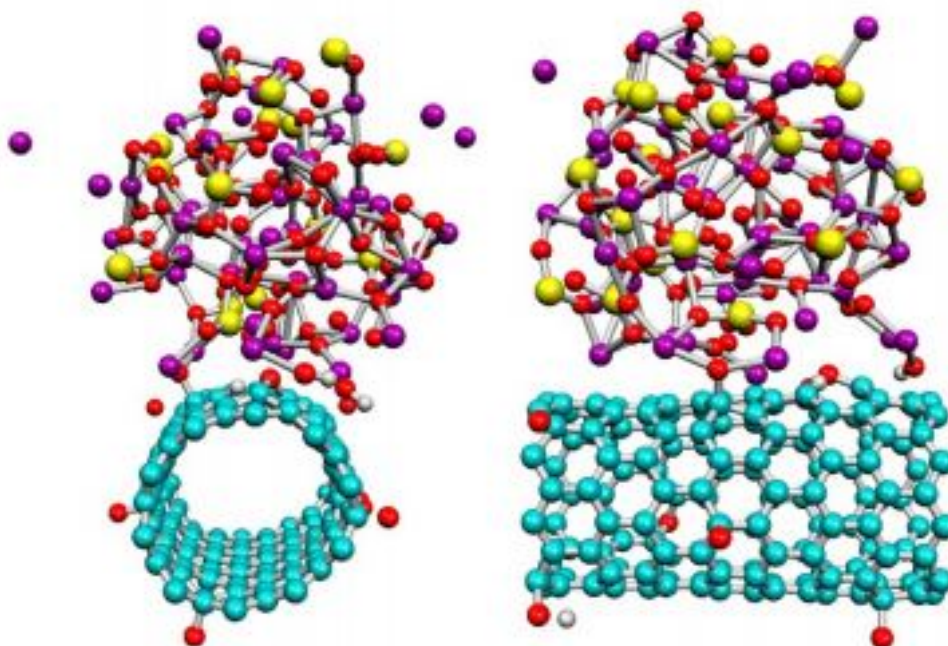


Figura 19 Estructuras relajadas de un cluster de silicato de calcio en la superficie de nanotubos de carbono dopados, a) nanotubos de carbono de pared simple dopados con nitrógeno y b) nanotubos de carbono de pared simple dopados con oxígeno, se observa que los átomos de calcio juegan un papel importante en la estructura que toma el nanotubo, se observa que cuando el nanotubo tiene oxígeno como dopante el nanotubo presenta una forma ovalada

2) Selección del método de síntesis y síntesis de las nanoestructuras seleccionadas.

Utilizamos la técnica de deposición química de vapores descrita en las referencias [36, 37, 38, 40, 42, 43 y 44] dado que las estructuras obtenidas con éste método se reportan como estructuras alineadas agrupadas en pequeños cúmulos o "bundles", los bundles se forman con una serie de nanotubos de carbono que tienen en su vecindad a lo largo de su dirección longitudinal otro nanotubo de carbono, ésta forma de síntesis favorece el trabajo de dispersión, caso contrario muestran los nanotubos que se obtienen con una técnica como la de arco eléctrico puesto que se reportan como un "manojó" de tubos desalineados [125].

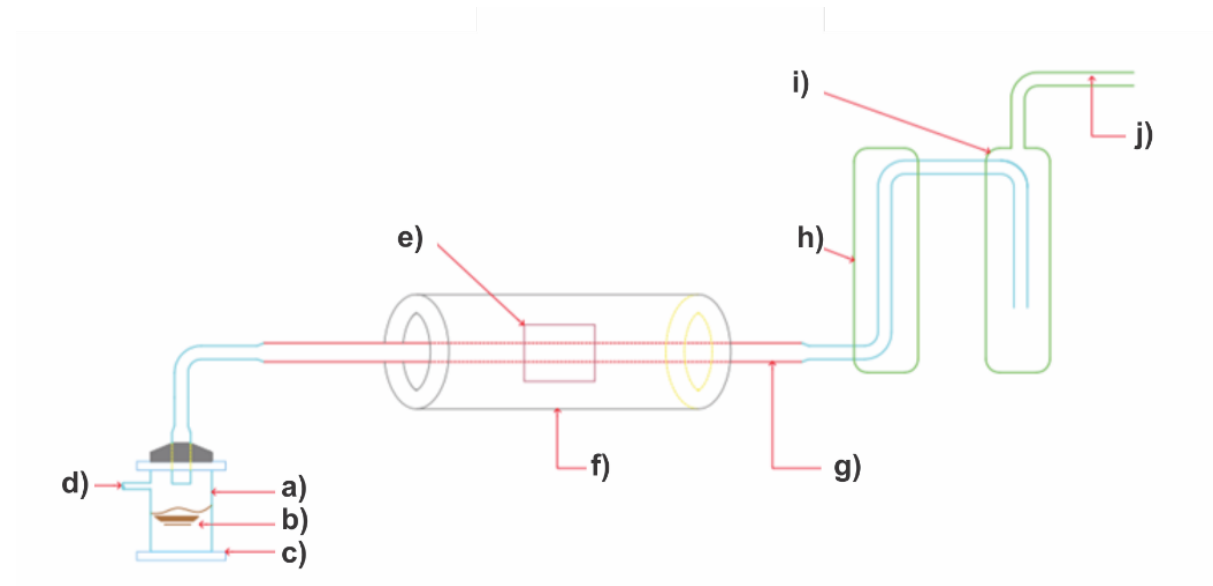


Figura 20 Esquema de arreglo para deposición química de vapores, a) vaso contenedor de la solución que será vaporizada, b) solución que incluye una fuente de carbono y una fuente catalizadora mezclados de manera homogénea, c) procesador ultrasónico o pulverizador ultrasónico que transforma la solución en una nube de partículas micrométricas, d) fuente de gas inerte para arrastrar la nube dentro de la zona de catálisis, además limpia impurezas en la zona de reacción, e) sustrato donde se lleva a cabo el crecimiento de los nanotubos de carbono, f) fuente de calor, se requieren temperaturas superiores a los 800 grados Celsius, g) tubo de cuarzo, evita el ingreso de oxígeno a la zona de reacción y hace las veces de sustrato, dado que resiste temperaturas elevadas es apropiado para estar en la zona de mayor calentamiento de la mufla, h) trampa de presión, tiene doble función, una como una trampa de partículas que se arrastran con el gas, y la otra como un elemento que mantiene la presión dentro de la zona de reacción, ayudando a la eficiencia de la síntesis, i) segunda trampa de presión, j) salida a filtros.

Nuestro dispositivo luce como en las [figuras 21 y 22](#) y en la síntesis utilizamos los siguientes dispositivos enlistados de acuerdo a la nomenclatura de la [figura 20](#).

- a) Vaso de vidrio tipo pyrex.
- b) Solución homogénea de tolueno y etanol o bencilamina y ferroceno.
- c) Pulverizado ultrasónico s/marca, generador de frecuencias de 60 Hz a 110 volts.
- d) Gas argón (Ar).
- e) Sin sustrato adicional.
- f) Mufla tubular de 1000 grados centígrados.
- g) Tubos de cuarzo de 1" de diámetro como sustratos.
- h) Trampa de acetona.
- i) Trampa de acetona.
- j) Salida a filtros de carbón activado.

Se inicia con un flujo de gas argón (Ar) de 0.5 lts/min hasta que el pulverizador forma una nube en el vaso, las mufla se calientan a una temperatura de 850°C, en el momento de que las muflas alcanzan la temperatura definida se incrementa el flujo de gas a 2.5 lts/seg y se deja la síntesis por un lapso de 30 minutos, pasados los 30 minutos se baja la temperatura de las muflas y se reduce el flujo nuevamente a 0.5 lts/seg hasta que se puede retirar el tubo de cuarzo del dispositivo, para recuperar los nanotubos de carbono se raspa el interior del tubo de cuarzo y se almacenan en viales de vidrio hasta el siguiente proceso



Figura 21 Arreglo de sistema CVD para la síntesis de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y dopados con oxígeno.

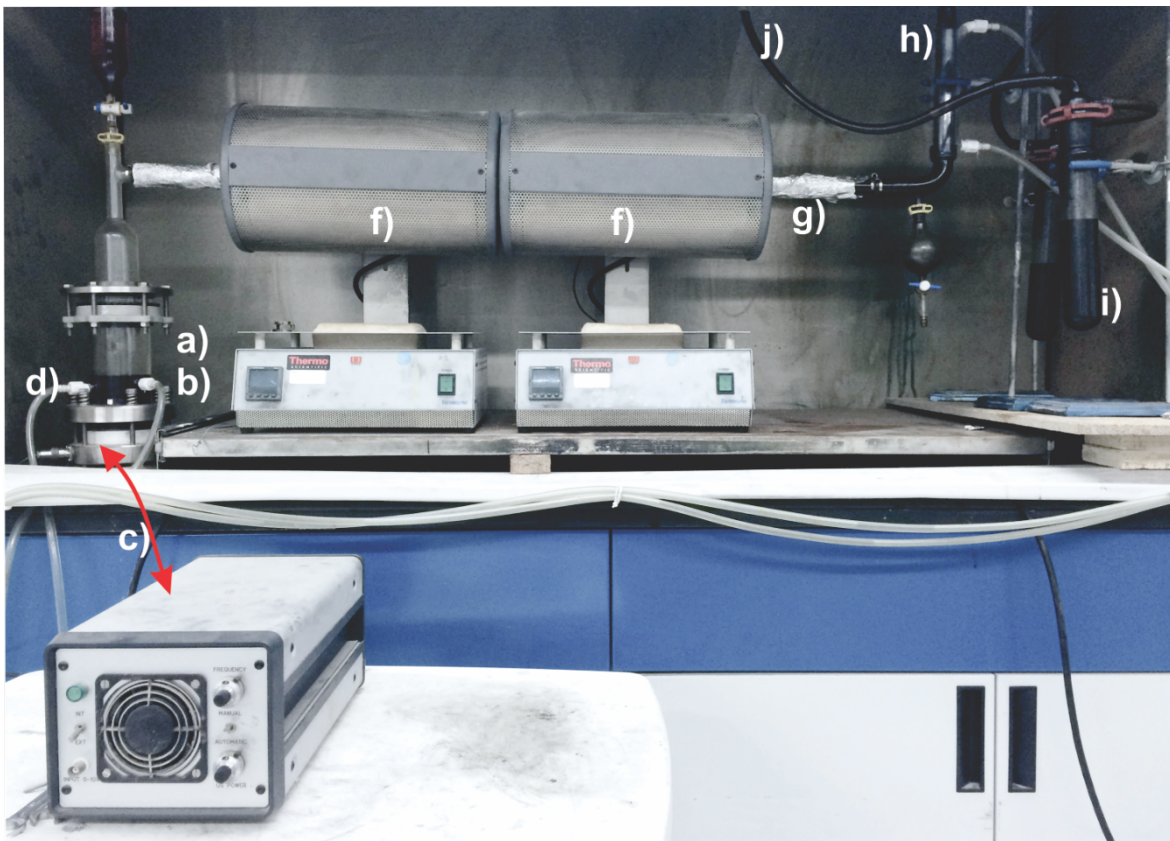


Figura 22 Identificación de las partes del arreglo utilizado para la síntesis de nanotubos de carbono dopados vía CVD.

Para la síntesis de nanotubos de carbono dopado se utilizaron los siguientes materiales (todos los reactivos fueron adquiridos en Sigma Aldrich de México):

- Tolueno (C_7H_8).
- Bencilamina (C_7H_9N).
- Etanol (C_2H_6O).
- Ferroceno ($C_{10}H_{10}Fe$).

Se considera que se provee una fuente de carbono con el tolueno y el ferroceno, además de que el ferroceno contiene Fe que hace las veces de punto de nucleación para la formación de los nanotubos, (alrededor de las partículas catalíticas se van depositando los átomos de carbono para formar el nanotubo [126]) la bencilamina y el etanol proveen de átomos dopantes (N en el caso de la bencilamina y O en el caso del etanol).

La solución usada para sintetizar nanotubos de carbono multipared dopados con nitrógeno (MWCN-Nx) se preparó con las cantidades siguientes de reactivos:

TIPO DE NANOTUBO =		MWCN-Nx
REACTIVO	CANTIDAD (gr)	%
BENCILAMINA	460	(94%)
FERROCENO	29.4	(6%)

VOL SOLUCIÓN = 500 ml

Tabla 4 Cantidades de materiales utilizados por cada 500 ml de solución preparada para la síntesis de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (MWCNT-Nx).

Y la solución empleada para sintetizar nanotubos de carbono multipared dopados con oxígeno (MWCN-Ox) se preparó con las cantidades siguientes de reactivos:

TIPO DE NANOTUBO=		MWCN-Ox
REACTIVO	CANTIDAD (gr)	%
TOLUENO	391.5	(92.5%)
FERROCENO	27.75	(5%)
ETANOL	9.86	(2.5%)

VOL SOLUCIÓN = 500 ml

Tabla 5 Cantidades de materiales utilizados por cada 500 ml de solución preparada para la síntesis de nanotubos de carbono multipared dopados con oxígeno (MWCNT-Ox).

Todos los reactivos fueron adquiridos en Sigma-Aldrich de México.

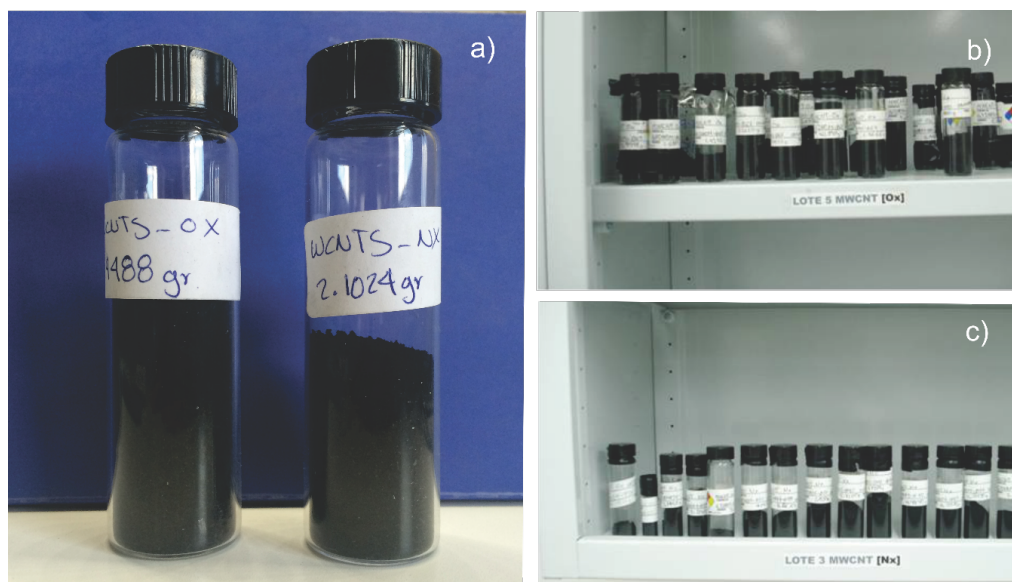


Figura 23 a) Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y dopados con oxígeno después de su recuperación de los tubos de cuarzo, almacenados en viales de vidrio, b) lote de nanotubos de carbono multipared dopados con oxígeno, c) lote de nanotubos de carbono multipared dopados con nitrógeno.

3) Caracterización de las nanoestructuras sintetizadas.

- Caracterización morfológica y análisis elemental.

Utilizamos un microscopio electrónico de barrido para determinar la morfología de los nanotubos de carbono sintetizados además de realizar análisis de EDX para identificar si aparece o no el dopaje en el difractograma.

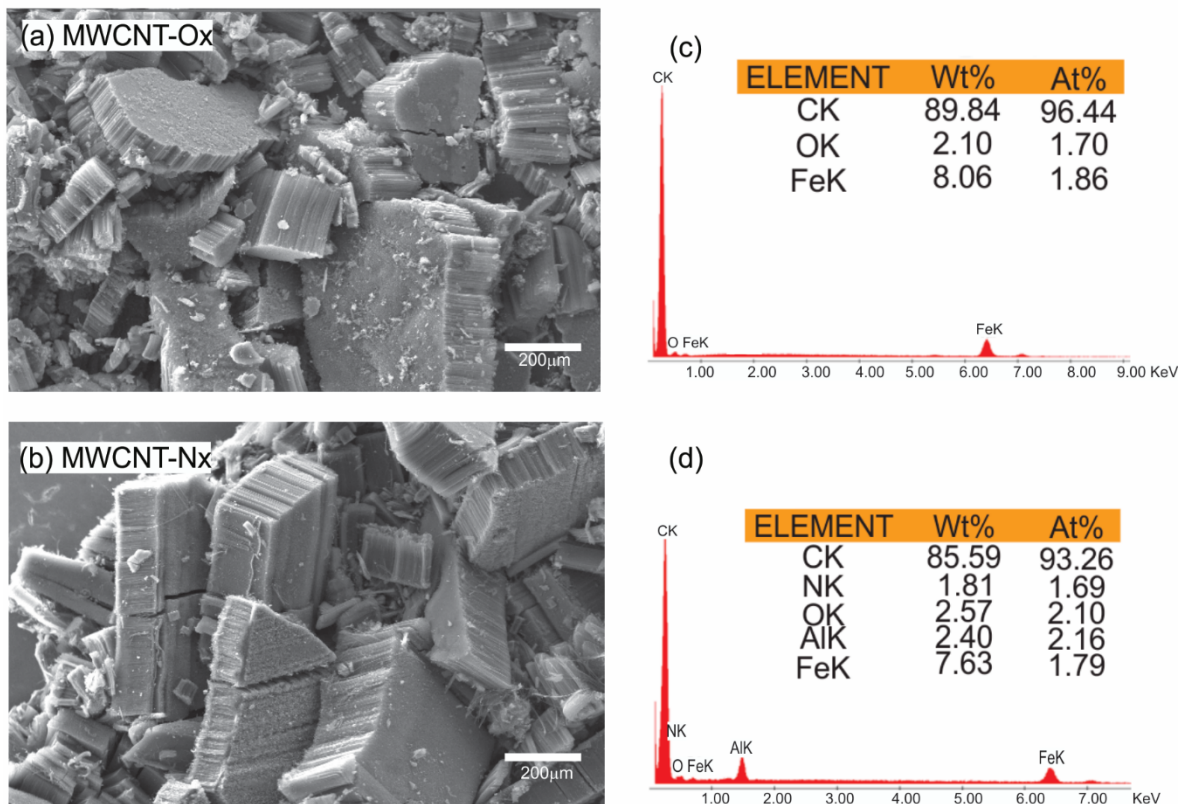


Figura 24 a) Micrografía SEM de nanotubos de carbono dopados con oxígeno, el tamaño promedio es cercano a los 200 nm de longitud y el diámetro oscila entre 50 y 70 nm, b) Micrografía SEM de nanotubos dopados con nitrógeno, la longitud promedio es cercana a los 200 nm con un diámetro que oscila entre 50 y 70 nm, en c) y d) se muestran los análisis elementales para cada tipo de nanotubo sintetizado, en c) podemos ver que para los nanotubos dopados con oxígeno, el dopante aparece con un 1.70% de peso atómico en la muestra, en d) podemos ver que el porcentaje en peso atómico para el dopante es de 1.69%. En ambos casos se observa un cúmulo de “bundles” de nanotubos como estructuras ordenadas y alineadas de forma regular lo que es beneficioso para la dispersión.

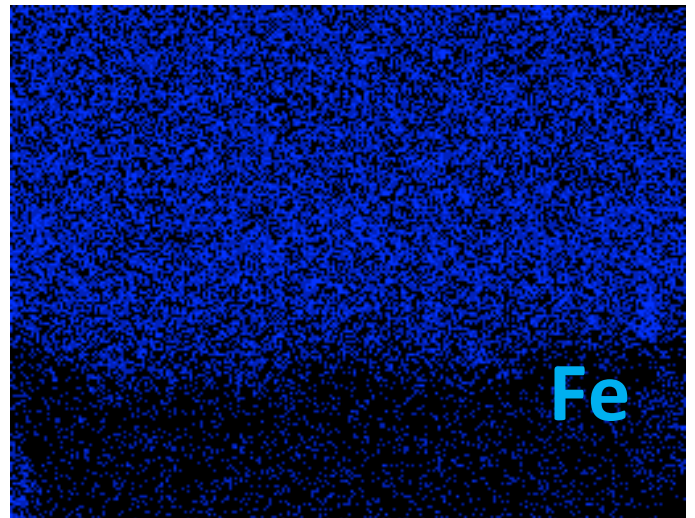
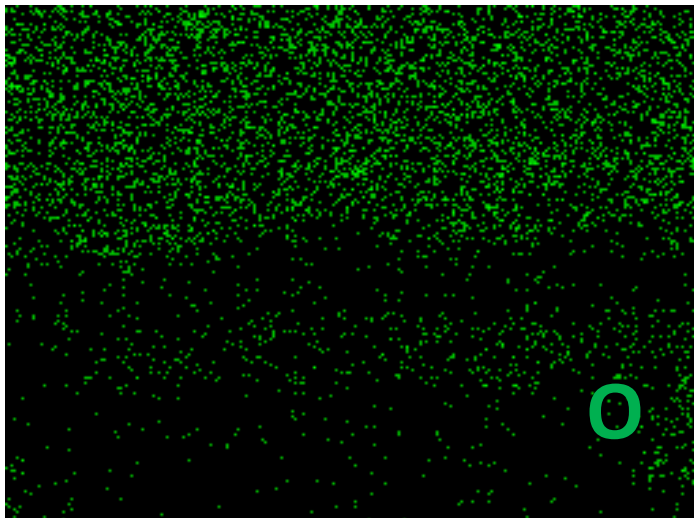
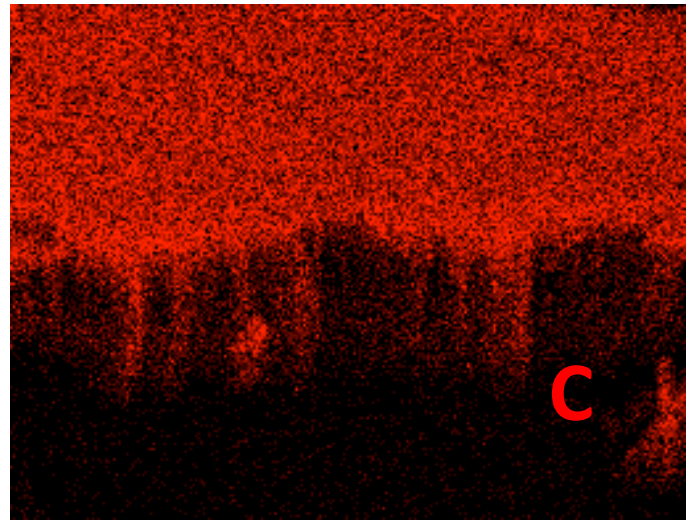
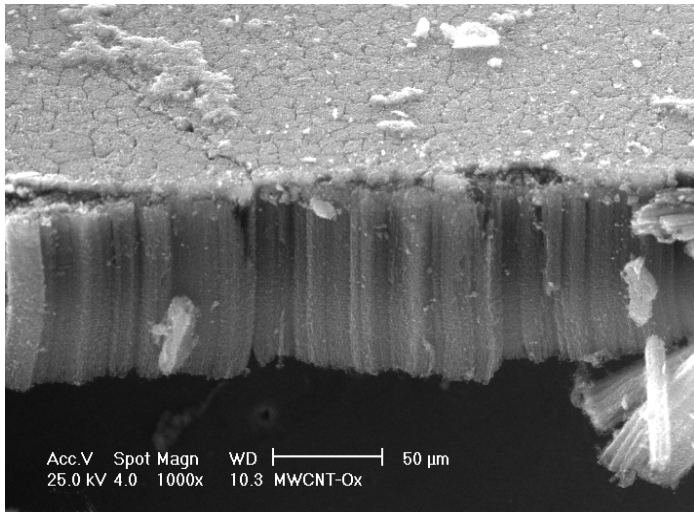


Figura 25 Mapeo de la dispersión de elementos (C, O y Fe) en el área de la muestra de nanotubos de carbono dopados con oxígeno, tanto el carbono como el hierro y el oxígeno muestran una dispersión uniforme en toda la muestra, indicando que es una composición uniforme en la estructura del material.

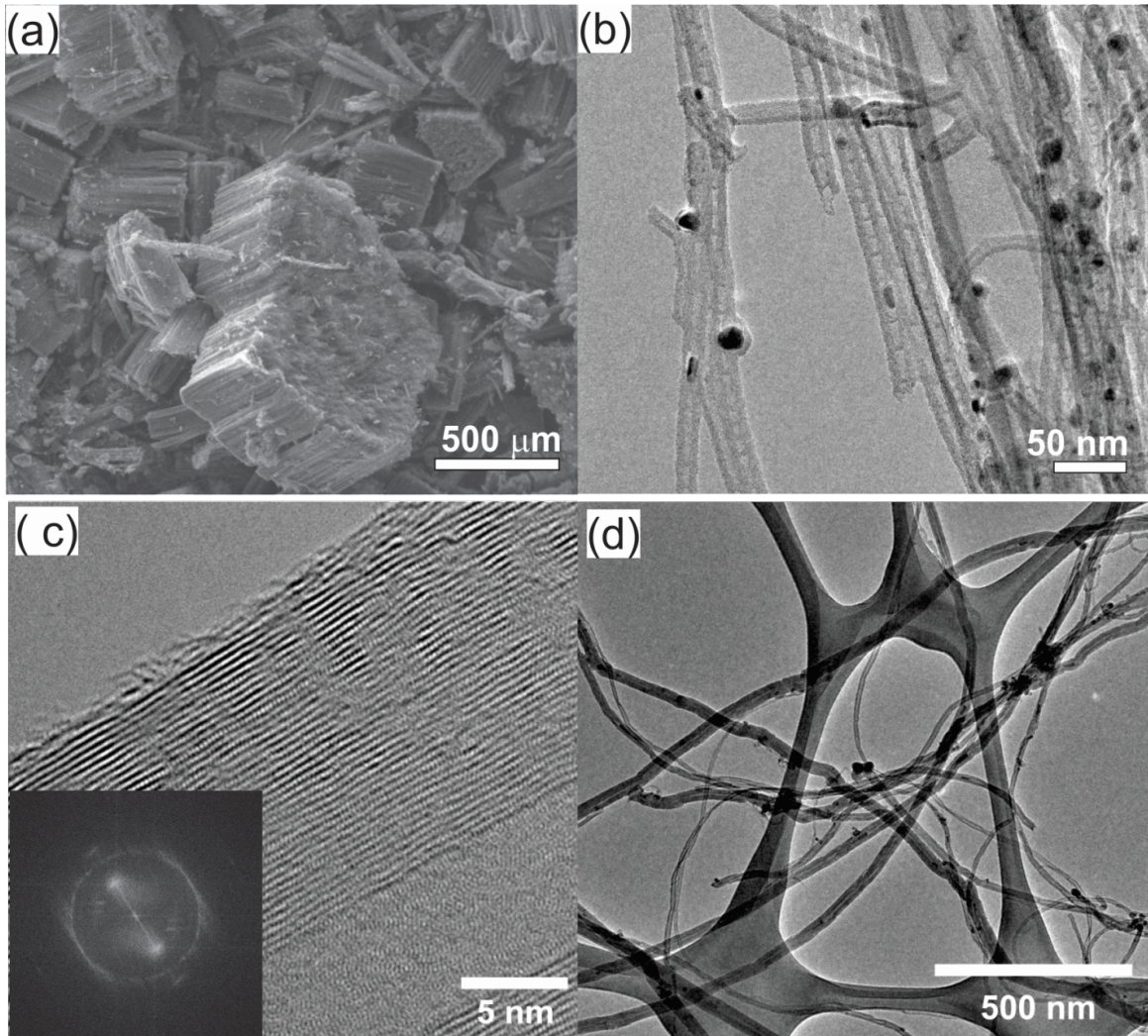


Figura 26 a) Micrografía SEM de MWCNT-Nx. b) Micrografía TEM de MWCNT-Nx, los puntos negros corresponden a nanopartículas de Fe del catalizador, la micrografía TEM muestra la estructura tipo bambú reportada para los nanotubos de carbono multipared dopados con nitrógeno; la imagen en c) ilustra las hojas gráficas bien formadas como paredes de los nanotubos y en d) se muestra una micrografía TEM de MWCNT-Ox exhibiendo también Fe en su estructura.

En general podemos concluir que las nano estructuras sintetizadas son nanotubos de carbono y tienen dopajes con oxígeno o con nitrógeno, que son estructuras que muestran un empaquetamiento que a la postre es un problema para lograr una dispersión ideal pero que resulta más conveniente que un arreglo de estructuras con crecimientos en múltiples direcciones (enmarañados) y que éste arreglo significa una producción homogénea de nanotubos de carbono.

Se prepararon muestras de cada producto para su análisis con difracción de rayo X obteniendo el difractograma de la [figura 27](#).

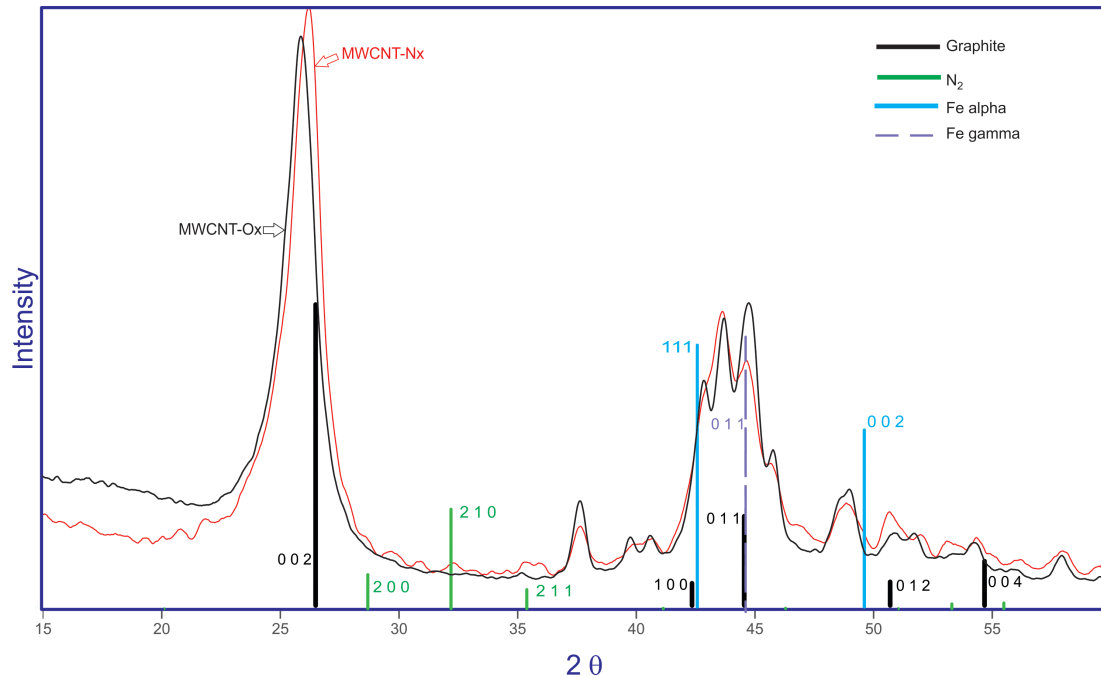


Figura 27 Difractograma de muestras de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (en rojo) y nanotubos de carbono dopados con oxígeno (en negro), se observa el pico característico de una estructura gráfica cercano a los 26 grados en el eje 2θ , la presencia de N y de Fe es presumible dado que se tienen intensidades representativas en los ángulos donde difracta el Fe alpha y Fe gamma, además de donde difracta de manera teórica un dímero de N, los corrimientos de los picos respecto de las posiciones de los planos 002 principalmente en las señales de los nanotubos de carbono se deben a las imperfecciones de la red gráfica que obliga a los átomos de carbono a moverse respecto de la posición que deberían tener en la celda unitaria, ese movimiento genera que la intensidad de la difracción se de en un ángulo un poco diferente.

Paquete de trabajo No 2: Observación del cambio en la morfología del cemento gris tipo Portland en hidratación con y sin la presencia de nanoestructuras.

Descripción: Se identifican las estructuras del cemento gris tipo Portland antes y después de la hidratación, se observa la evolución de dichas estructuras en muestras llevadas a microscopía electrónica de barrido, también una muestra es llevada a su análisis en difracción de rayos X mientras se hidrata.

Objetivos: Identificar las estructuras del cemento gris, antes y después de su hidratación en las muestras llevadas a microscopía electrónica de barrido, identificar los picos característicos en los difractogramas de cemento gris para asociar cambios estructurales entre los difractogramas y las micrografías de las muestras en las primeras horas de hidratación del cemento gris con y sin la presencia de nanotubos de carbono en su vecindad..

Entregables: Micrografías SEM de la observación de la hidratación del cemento gris con y sin nanotubos de carbono, difractograma de la evolución del cemento gris en hidratación con y sin nanotubos de carbono.

Metodología:

- Recopilación de las estructuras atómicas de los constituyentes del cemento gris tipo Portland ya reportadas.
 - Preparación de muestras para observación en Microscopía Electrónica de Barrido de la hidratación del cemento gris tipo Portland.
 - Preparación de muestras para observación en Microscopía Electrónica de Barrido de la hidratación del cemento gris tipo Portland con presencia de nanoestructuras sintetizadas.
 - Observación de muestras en Microscopio Electrónico de Barrido.
 - Preparación de muestras para obtención de Difractogramas de RX durante la hidratación del Cemento gris tipo Portland con la presencia de nanoestructuras sintetizadas.
 - Simulaciones numéricas de la hidratación del cemento gris tipo Portland.
- 1) Recopilación de las estructuras atómicas de los constituyentes del cemento gris tipo Portland ya reportadas.

De acuerdo con la [tabla 1](#) las estructuras en el cemento gris tipo portland son: alita, velita, aluminato cálcico, ferro aluminato cálcico y yeso.

Peterson et al [\[127\]](#) hace una comparativa de diferentes fuentes usando análisis Rietvel y presenta los siguientes datos para las estructuras principales del Clinker (cemento gris tipo Portland antes de la molienda final con yeso).

Estructura: C3S.
Autor: Golovastikov et al [128]

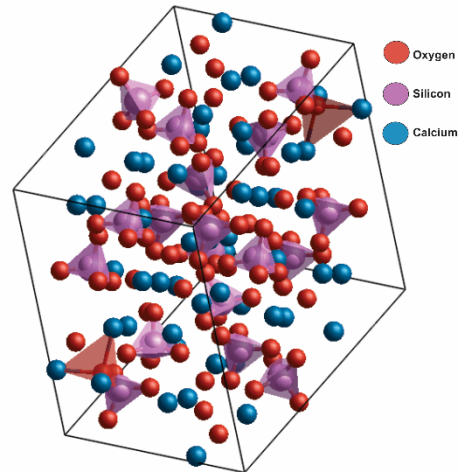


Figura 28 Representación en modelo de esferas de la celda unitaria del C3S, los valores de cada parámetro de la celda son: $a=11.67$, $b=14.24$, $c=13.72$, $\alpha=105.50$, $\beta=94.30$, $\gamma=90.0$, volumen = 2190.42, sistema triclinico, grupo espacial P-1.

Estructura: C3S.
Autor: Jeffrey et al [129]

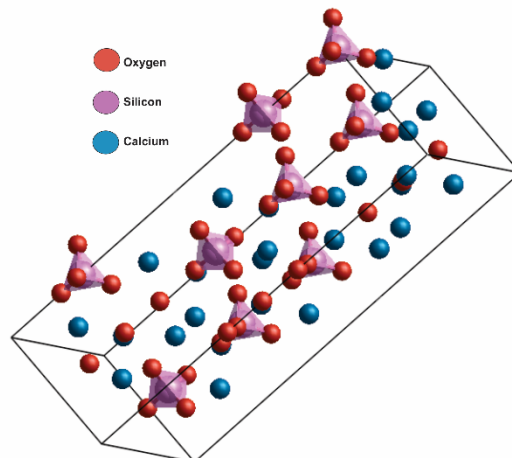


Figura 29 Representación en modelo de esferas de la celda unitaria del C3S, los valores de cada parámetro de la celda son: $a=7.0$, $b=7.0$, $c=25.0$, $\alpha=90.0$, $\beta=90.0$, $\gamma=120.0$, volumen = 1060.88, sistema trigonal, grupo espacial R 3 m.

Estructura: C3S.
Autor: Mumme et al [130]

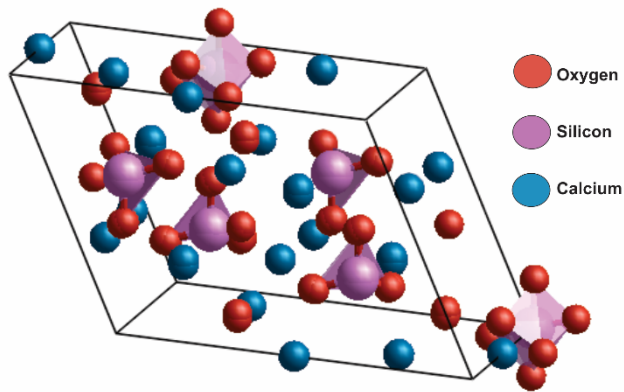


Figura 30 Representación en modelo de esferas de la celda unitaria del C3S, los valores de cada parámetro de la celda son: $a=12.235$, $b=7.073$, $c=9.2980$, $\alpha=90.0$, $\beta=116$, $\gamma=90.0$, volumen = 721.34, sistema Monoclínico, grupo espacial C1 2 1.

Estructura: C2S
Nishi et al [131]

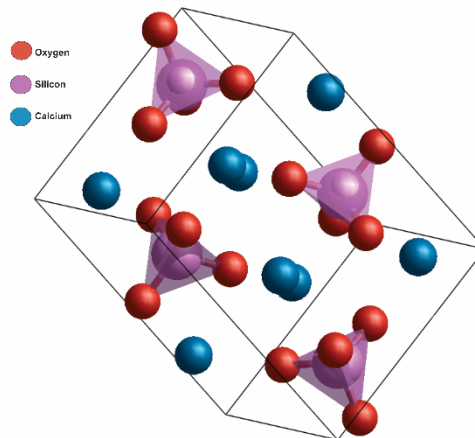


Figura 31 Representación en modelo de esferas de la celda unitaria del C2S, los valores de cada parámetro de la celda son: $a=5.5280$, $b=6.7760$, $c=9.3090$, $\alpha=90.0$, $\beta=94.10$, $\gamma=90.0$, volumen = 347.80, sistema Monoclínico, grupo espacial P21/n.

Estructura: C3A
Nishi et al [132]

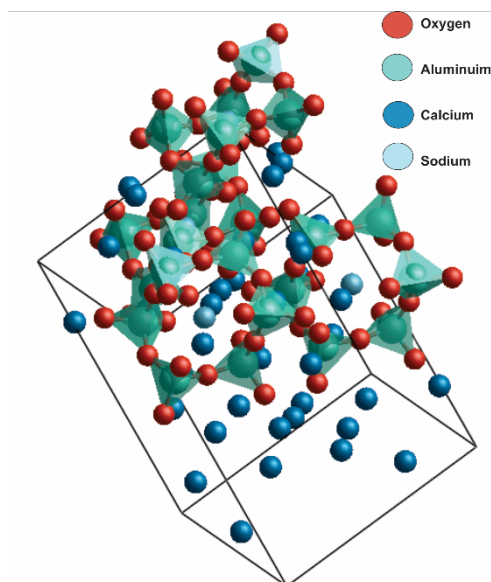


Figura 32 Representación en modelo de esferas de la celda unitaria del C3A, los valores de cada parámetro de la celda son: $a=10.8590$, $b=10.8750$, $c=15.1050$, $\alpha=90.0$, $\beta=90.0$, $\gamma=90.0$, volumen = 1783.77, sistema Ortorrómico, grupo espacial Pbc_2 .

Estructura: C3F
Colville et al [133]

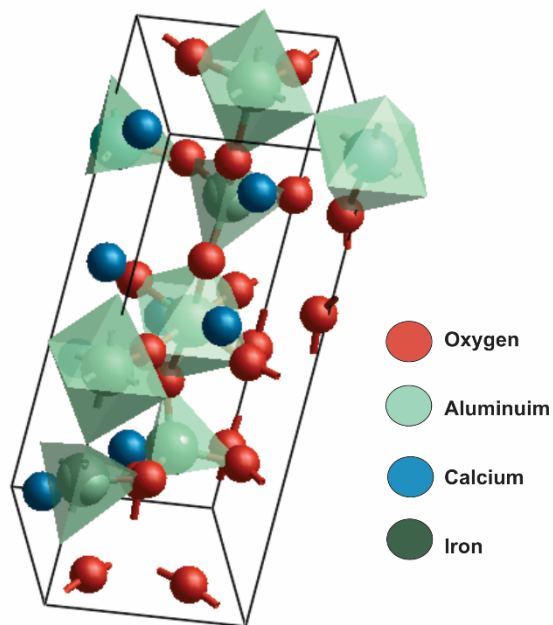


Figura 33 Representación en modelo de esferas de la celda unitaria del C3F, los valores de cada parámetro de la celda son: $a=5.584$, $b=14.60$, $c=5.374$, $\alpha=90.0$, $\beta=90.0$, $\gamma=90.0$, volumen = 1783.77, sistema Ortorrómico, grupo espacial Ib_2 .

Estructura: yeso
Wooster et al [134]

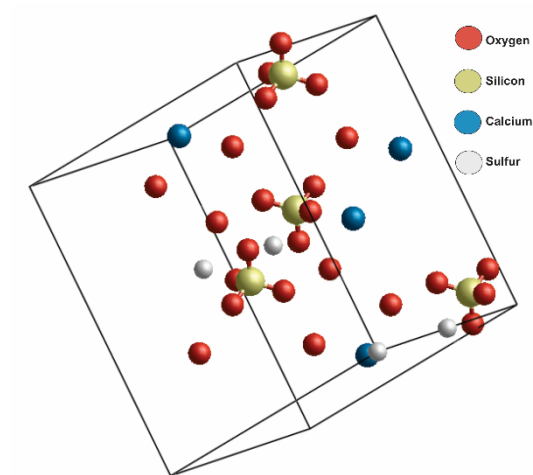


Figura 34 Representación en modelo de esferas de la celda unitaria del yeso, los valores de cada parámetro de la celda son: $a=10.47$, $b=15.50$, $c=6.51$, $\alpha=90.0$, $\beta=151.55$, $\gamma=90.0$, volumen = 491.93, sistema Monoclínico, grupo espacial $C 1 2/c 1$.

Estructura: Portlandita (hidróxido de calcio)
Busing et al [135]

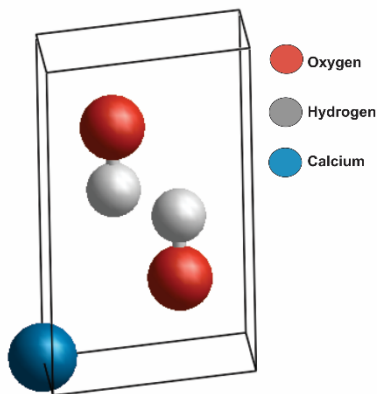


Figura 35 Representación en modelo de esferas de la celda unitaria del hidróxido de calcio, los valores de cada parámetro de la celda son: $a=3.5862$, $b=3.5862$, $c=4.8801$, $\alpha=90.0$, $\beta=90.0$, $\gamma=120.0$, volumen = 54.35, sistema trigonal, grupo espacial $P -3 m 1$.

Estructura: Ettringite
Hartman et al [136]

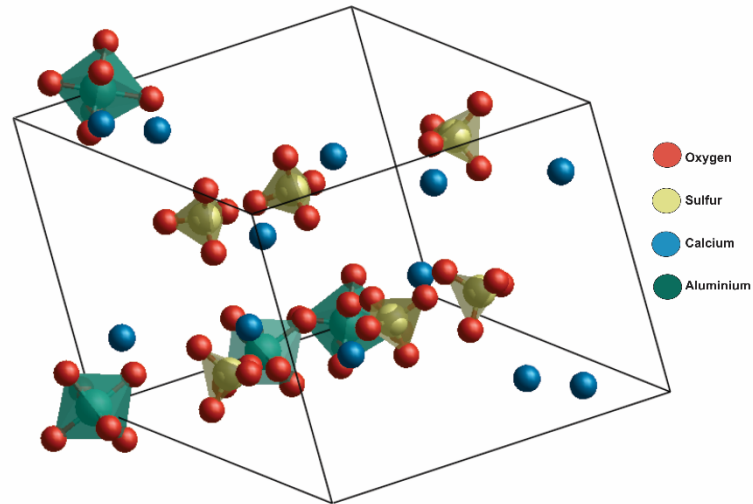


Figura 36 Representación en modelo de esferas de la celda unitaria de la ettringita, los valores de cada parámetro de la celda son: $a=11.26$, $b=11.26$, $c=4.21.48$, $\alpha=90.0$, $\beta=90.0$, $\gamma=120.0$, volumen =2358.53, sistema trigonal, grupo espacial $P 3 1 c$.

Por último, la siguiente estructura (figura 37) es una propuesta de Manzano et al [137] para el block básico de la estructura de la molécula CSH, donde se observa tanto la integración de dos dímero de silicatos unidos por una capa de átomos de calcio, además de extremos coronados por hidrógenos, la propuesta es muy sencilla y muy eficiente puesto que se puede construir con ella una cadena en dos direcciones (capa), y entre cada cadena (capa) átomos de calcio, hidrógeno, moléculas de agua y de otros materiales pueden estar haciendo las veces de puentes, la dimensión del poro entre capas tiene la oportunidad de tomar diferentes dimensiones en diferentes puntos.

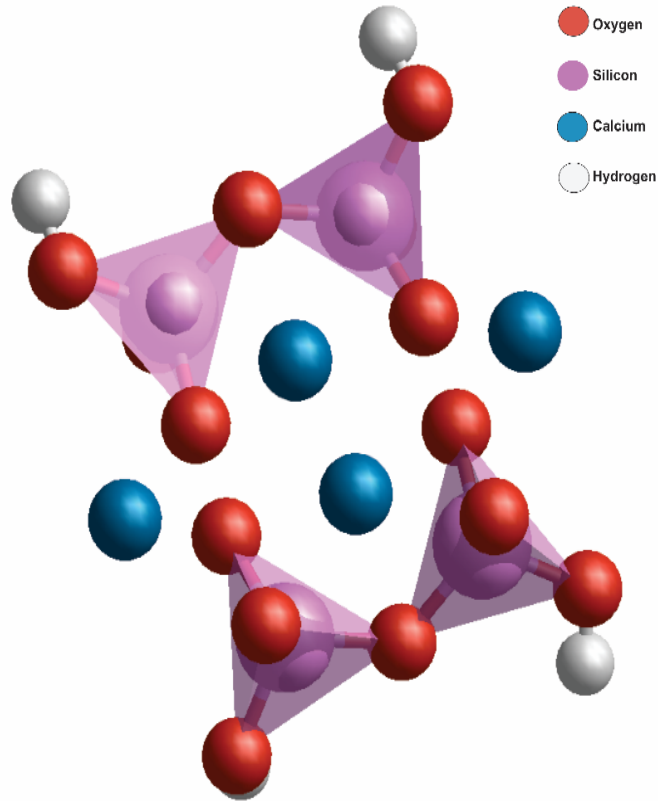


Figura 37 Representación en modelo de esferas de la estructura bloque precursora de la molécula CSH, las cadenas de dímeros se pueden formar por la unión con otro tetraedro de silicato extendiéndose en ambas direcciones, entre las hojas que se forman por ésta extensión átomos de calcio y moléculas de otro materiales incluyendo el agua, pueden tener cabida para hacer un puente entre las estructuras formadas, el tamaño de poro puede tomar dimensiones diferentes en diferentes puntos lo que le da una mayor asertividad con lo reportado para mediciones de tamaño de poro en el concreto fresco.

2) Preparación de muestras para observación en Microscopía Electrónica de Barrido de la hidratación del cemento gris tipo Portland.

No se sintetizó ninguna muestra de cemento gris, se utilizó cemento gris tipo Portland de una casa de materiales local, se escogió el tipo CPC 30 por ser el de mayor facilidad para su adquisición y en general las propiedades las referimos al productor (Cemex), una muestra de cemento gris se llevó a microscopía electrónica de barrido para un análisis rápido de su contenido y forma.

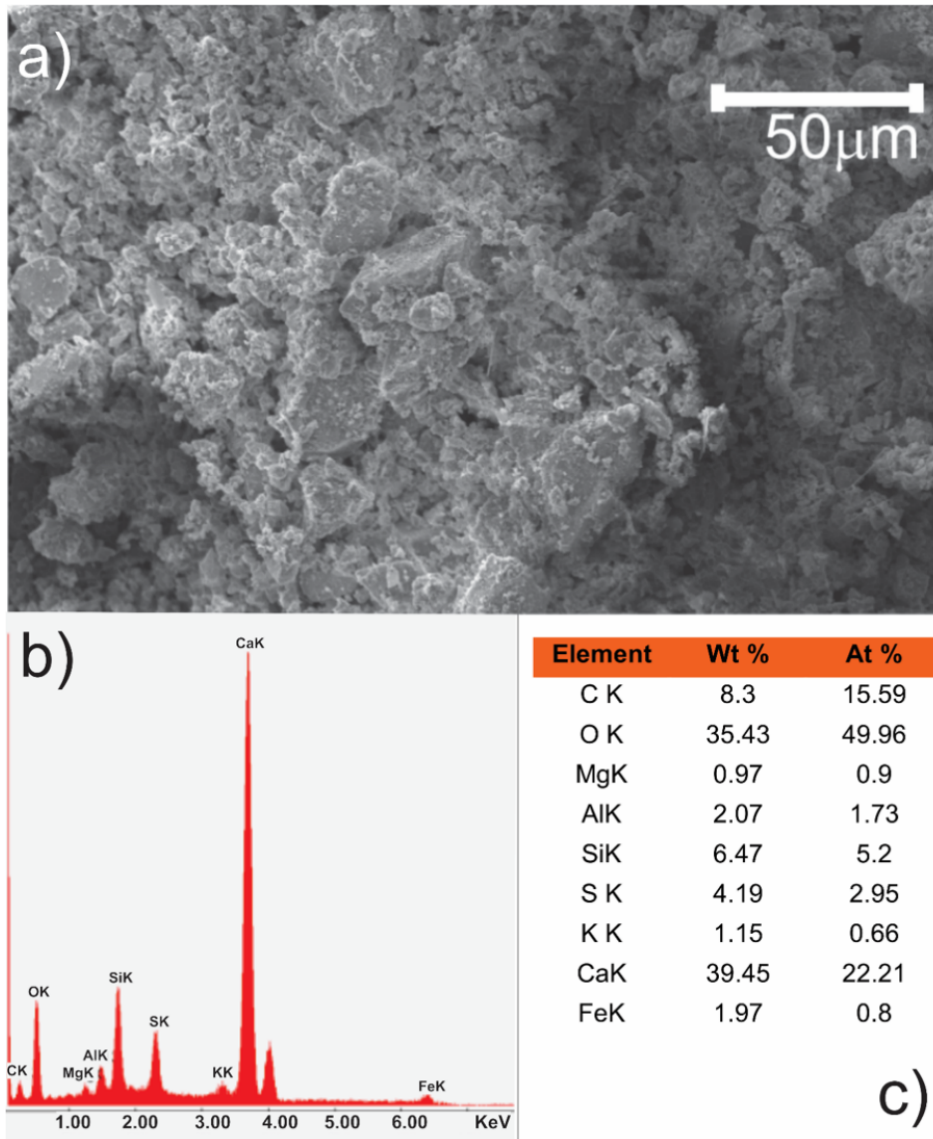


Figura 38 a) micrografía SEM de una muestra de cemento gris tipo Portland mostrando la variedad en la distribución del tamaño del grano, la homogeneidad en los contrastes indica una dispersión uniforme de los componentes, b) Difractograma de la composición elemental obtenido con la técnica EDAX del microscopio electrónico de barrido y c) cuantificación elemental química de la muestra de cemento gris.

De una extensa medición del tamaño de las partículas donde se ordenaron por clases que comprendieran rangos de tamaños, tomando como referencia círculos de diámetros conocidos para hacer la cuantificación visual de los granos del cemento, se encontró la siguiente distribución (ver [figura 39](#)):

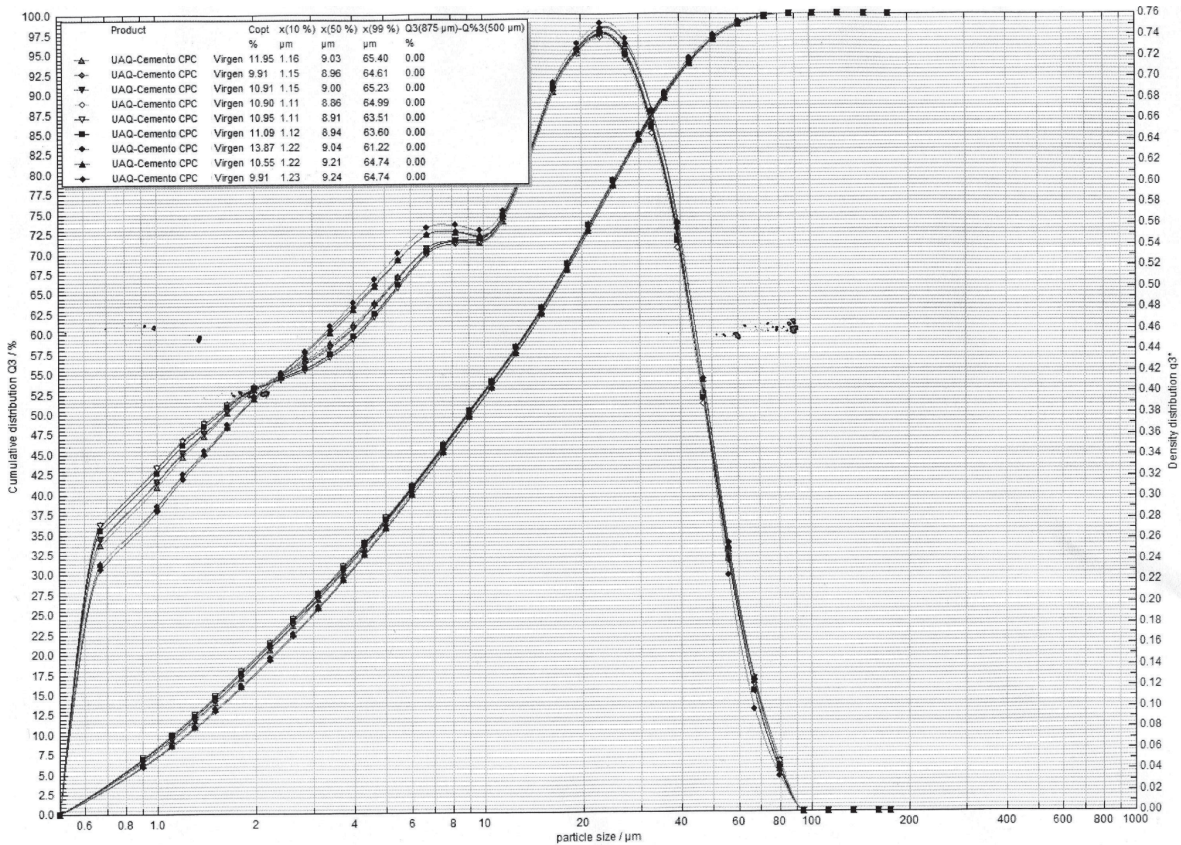


Figura 39 a) Gráfica del tamaño de la distribución del tamaño de grano del cemento gris tipo Portland CPC30 tomada con equipo Master sizer en la Universidad Autónoma de Querétaro, podemos ver que el tamaño donde se encuentra el mayor número de granos es menor a 30 μm , sin embargo el 43% de la muestra es menor a 1 μm , es decir casi la mitad de la muestra es de tamaño del orden de 1000 nanómetros y de esos 43% la mayor parte (35% del total) son menores a 600 nanómetros, la precisión del equipo no alcanza a decirnos cuanto están por debajo de los 100 nanómetros.

En la gráfica de la [figura 39](#) podemos ver que el tamaño dominante de los granos del cemento oscila entre 600 nanómetros y 30 μm .

Llevamos a cabo un monitoreo de la hidratación del cemento gris utilizando dos técnicas de caracterización, por un lado, buscando encontrar una modificación en la morfología del cemento utilizamos microscopía electrónica de barrido (SEM), para encontrar algún cambio estructural de los minerales del cemento durante la hidratación utilizamos dispersión de rayos X (Xray) como lo hiciera Giraldo et al [138] para tener un punto de comparación y verificar los mismos factores una vez que han sido adicionados los nanotubos de carbono a la muestra.

Para éste efecto preparamos una muestra de cemento y agua que denominamos pristine y otra con cemento + agua con MWCNT-Nx, y revisamos su evolución en el tiempo tomando muestras que se llevaron a un contenedor con nitrógeno líquido

para un efecto de interrupción de la hidratación, posteriormente se recubrió la muestra con una capa delgada de oro y se llevó a microscopía electrónica de barrido.



Figura 40 Materiales un tazón de mezclado, una espátula metálica, cemento gris tipo Portland CPC30 nanotubos de carbono y agua.

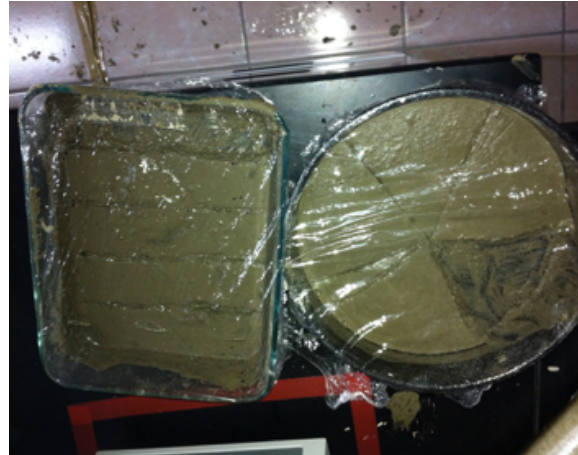


Figura 41 Mezclas, pristine (izquierda) y con MWCNT- Nx (derecha).



Figura 42 Interrupción de la hidratación utilizando un baño de nitrógeno líquido previo a la cubierta de oro para llevarlo al microscopio electrónico, el proceso se repitió para muestras a 0 hrs, 1 hr, 2hr, 3hr, 4 hr, 5hr, 6hr, 7hr, 8hr, 9hr, 10hr, 11hr, 12hr para cada tipo de muestra, las muestras se componen únicamente de cemento gris, agua y cemento gris, agua y nanotubos de carbono, una muestra para nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y nanotubos de carbono dopados con oxígeno.

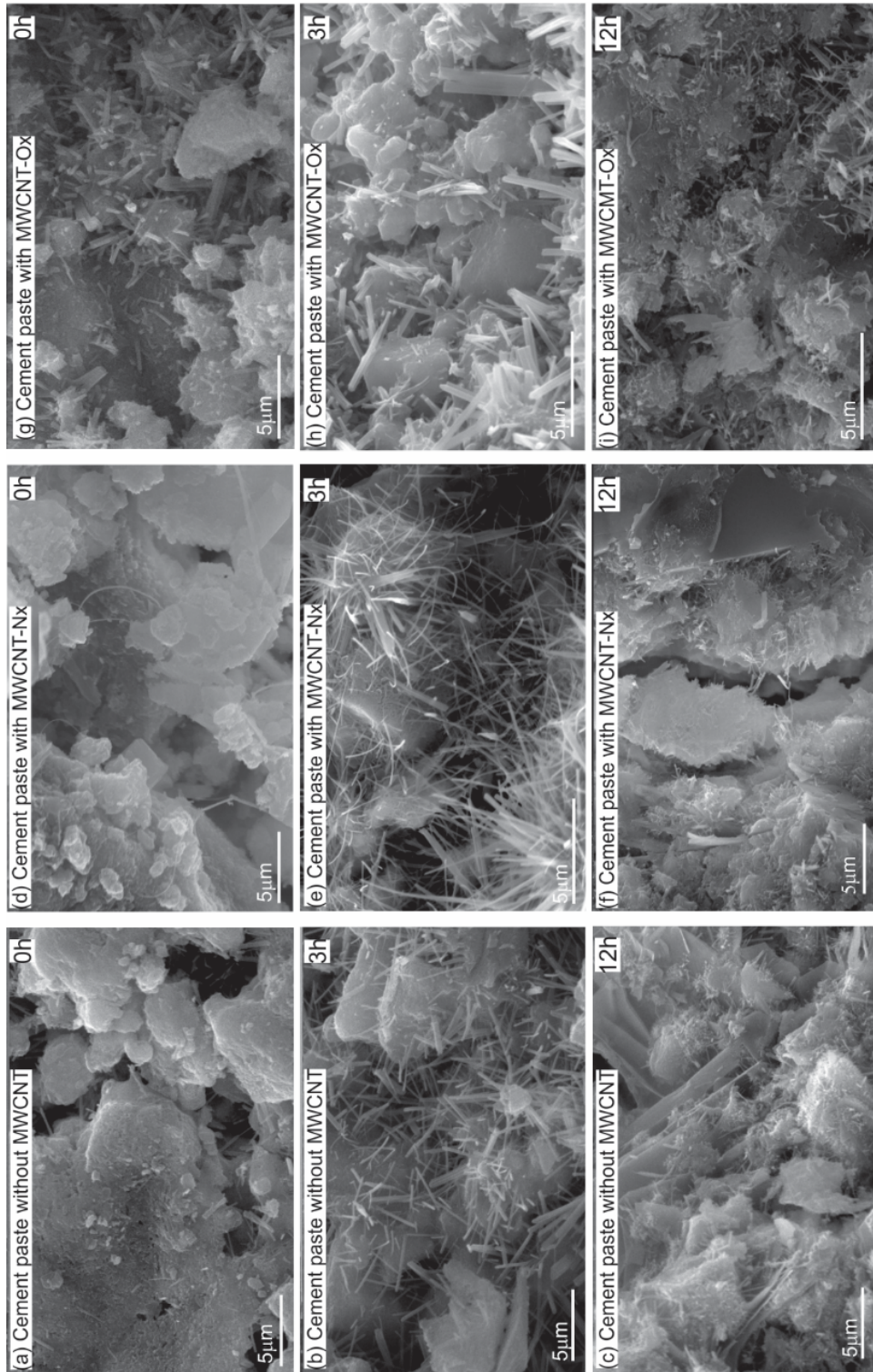


Figura 43 Imágenes SEM de mezclas de cemento en las primeras horas de hidratación, las imágenes (a), (b) y (c) representan a una mezcla basada en cemento gris tipo portland sin nanotubos de carbono (pristine); las imágenes (d), (e) y (f) pertenecen a una mezcla de cemento gris tipo Portland con adición de MWCNT-Nx; las imágenes (g), (h) e (i) pertenecen a una mezcla de cemento gris tipo Portland con adición de MWCNT-Ox. Se puede observar que la morfología depende del tiempo transcurrido a partir del inicio de la hidratación, las concentraciones de nanotubos corresponden al 0.1% respecto de la masa del cemento.

Para hacer una discusión sobre la [figura 43](#) presentamos una figura adicional que nos ayuda a relacionar las distintas topografías resaltadas en las micrografías SEM.

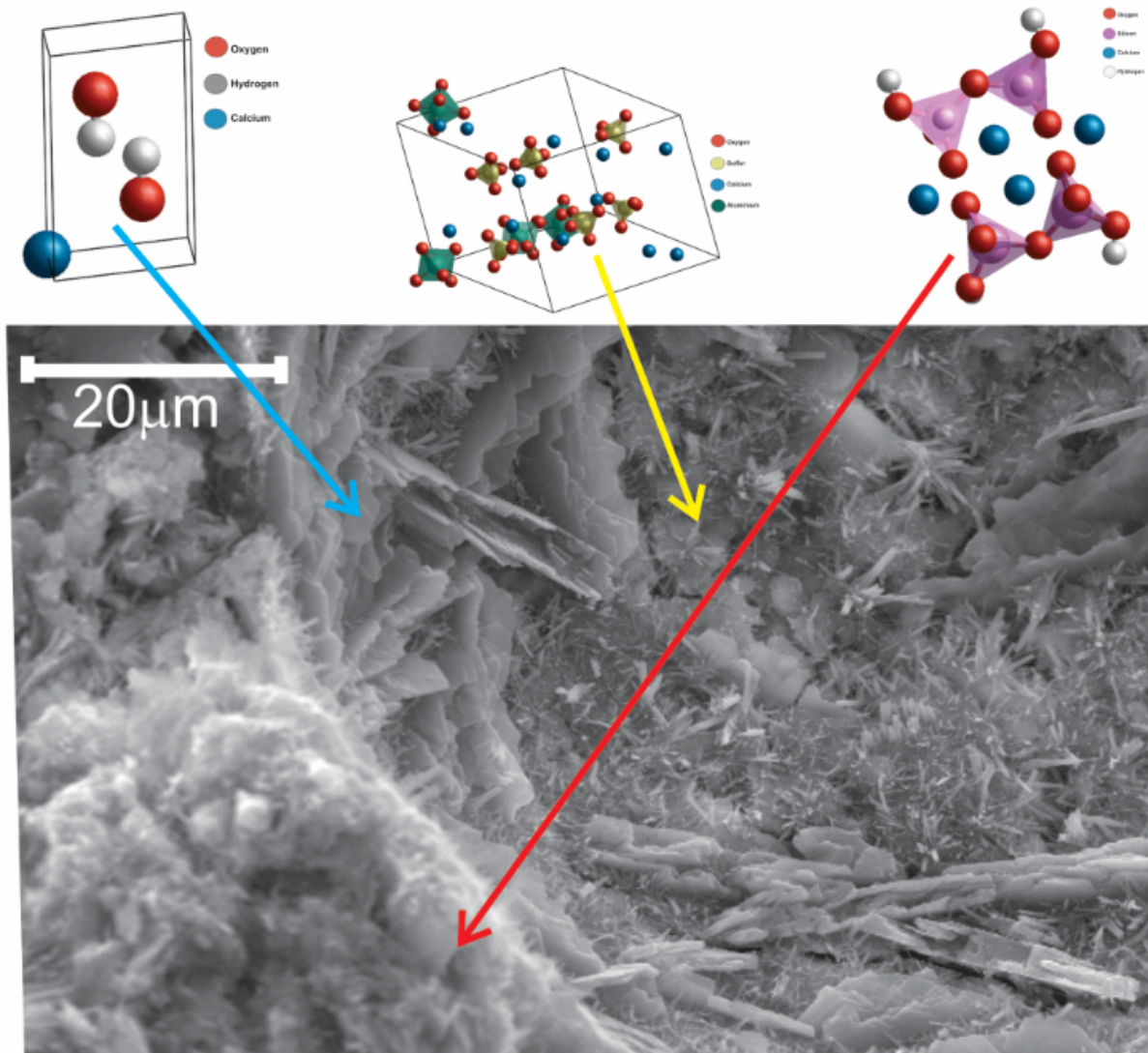


Figura 44 Identificación de las estructuras descritas para el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la ettringita y la molécula de silicato de calcio hidratado (CSH) en un imagen SEM del cemento gris tipo Portland en edad temprana de hidratación, la ettringita se muestra como una estructura en forma de barra con relación de aspecto elevada, la moléculas CSH se muestra como un gel amorfo que cubre el resto de las estructuras en su vecindad y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como una estructura hexagonal apilada con más estructuras del mismo tipo.

Existen variaciones significantes en cuanto a la forma de las estructuras tipo aguja (ettringita) y las cantidad de ellas, se observa un crecimiento acelerado de las estructuras cementicias en las muestras que contienen nanotubos en concordancia con lo que menciona Makar et al [139] en su trabajo. Sin embargo la forma alargada de la ettringita no se ha encontrado en reporte alguno y únicamente se aprecia en estructuras con nanotubos de carbono dopados con N.

La forma de las estructuras tipo barra en las micrografías d), e) y f) en la [figura 43](#) tiene cambios significativos, las tres micrografías fueron tomadas en el mismo tiempo de hidratación y mientras que en la sub imagen d) las estructuras barra se observan con una relación de aspecto alta, su cantidad y longitud es mucho menor que la sub imagen e) que corresponden a la muestra con nanotubos de carbono dopados con N, además la morfología es diferente en la relación de aspecto respecto de la sub imagen f). La cuantía de barras y estructuras tipo placas asociadas a los hidróxidos de calcio, es mayor en las sub imágenes b), e) y h) respecto de las columna formada por las sub imágenes a), d) y g) y la correspondiente a la formada por las imágenes c), f) e i). La diferencia es homóloga a un desfase en la edad de la hidratación del cemento gris.

Se hizo un trabajo de búsqueda de la posición de los nanotubos de carbono dentro de las muestras hidratadas, buscando sitios no sólo donde estuvieran presentes, sino donde se encontraran en posiciones que muestren algún tipo de interacción entre los nanotubos de carbono y los granos de cemento hidratado.

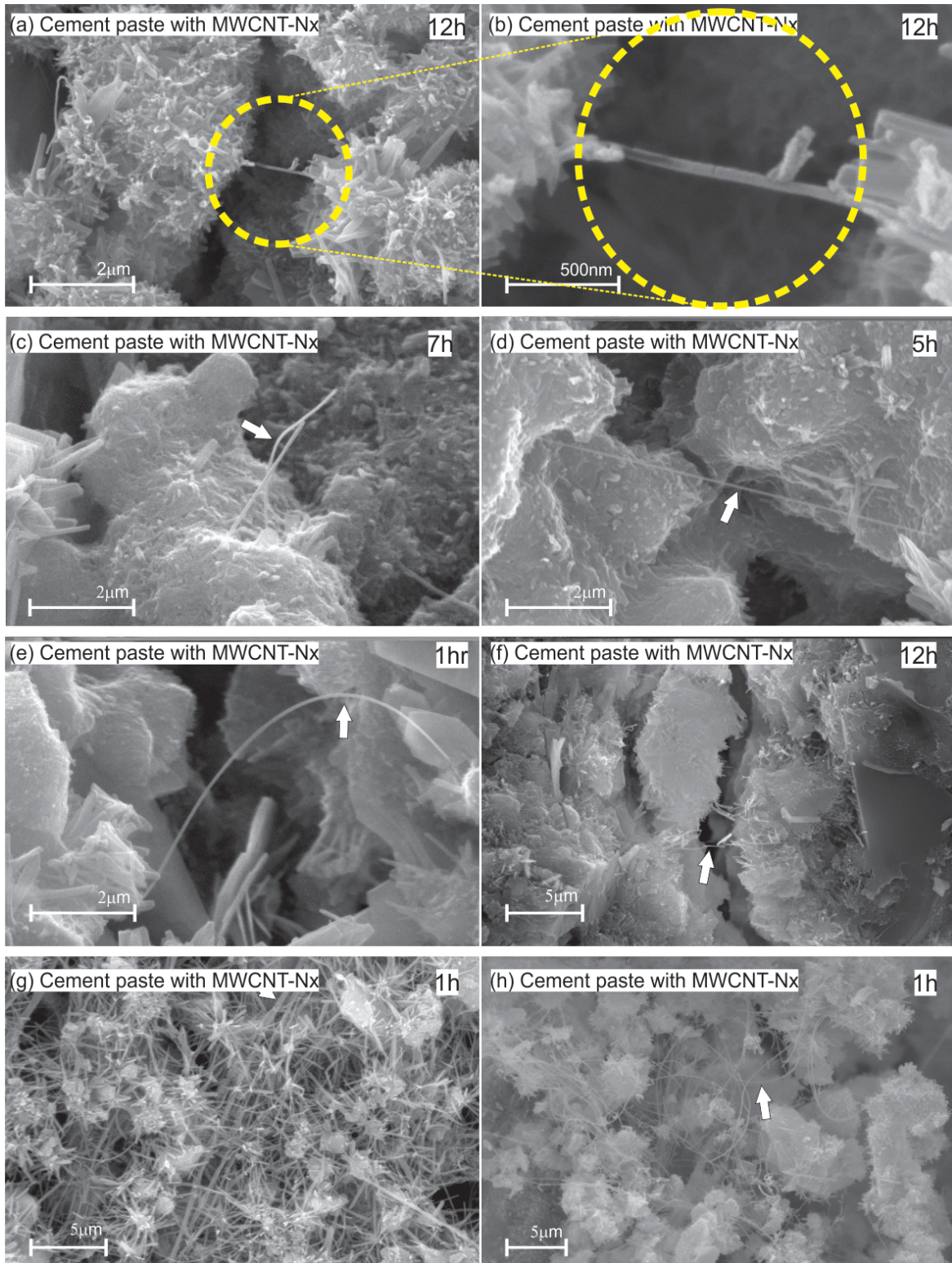
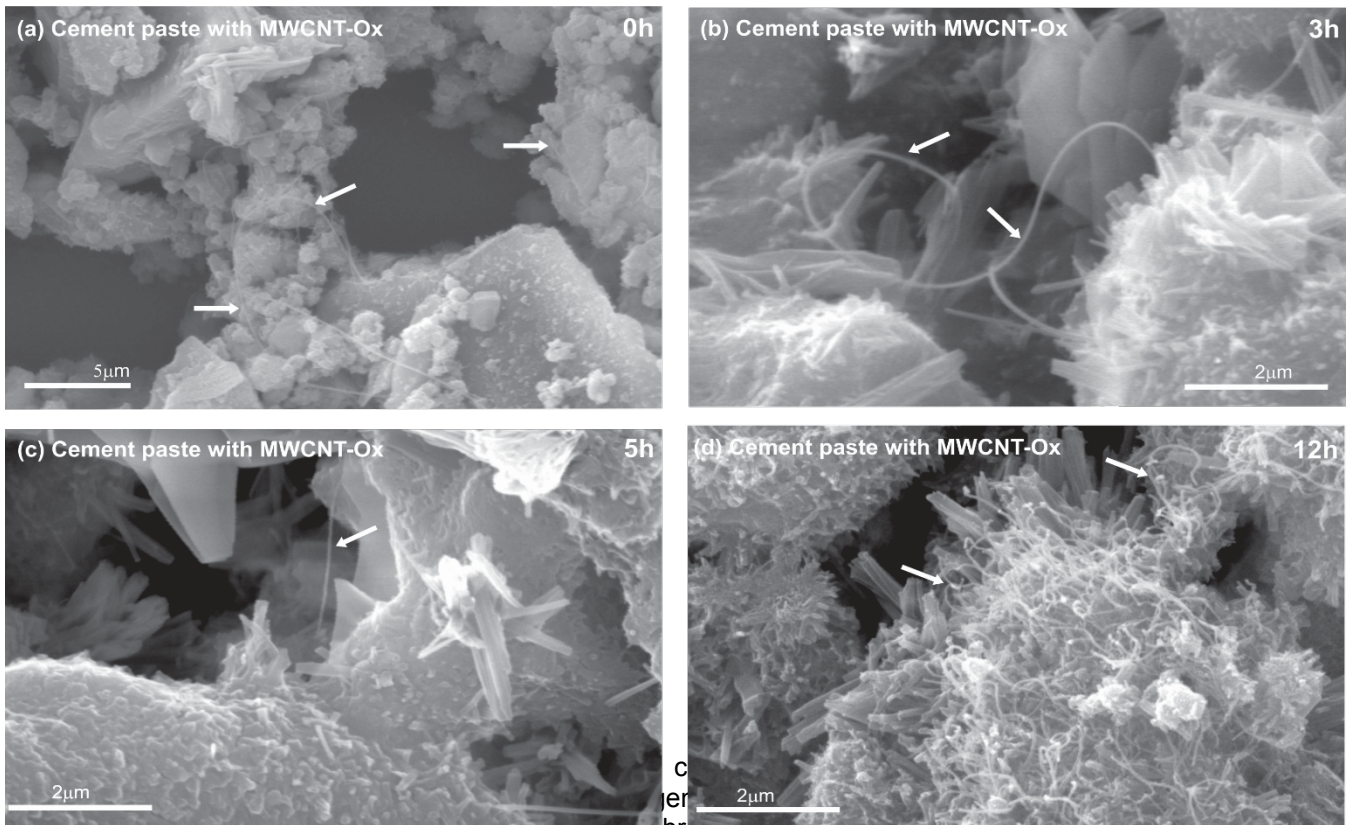


Figura 45 Imágenes SEM de mezclas de cemento en las primeras horas de hidratación, la imagen (b) corresponde a un acercamiento en la imagen (a) mostrando un nanotubo uniendo dos granos de cemento hidratados (ver la zona en círculo con línea punteada), la imagen (c) muestra un nanotubo embebido en un grano de cemento, (d) muestra un nanotubo “tensado” por una unión en sus extremos a granos de cemento hidratados, (g) granos de cemento a edad temprana de hidratación creciendo sobre un ramo de nanotubos de carbono, (h) granos de cemento con

estructuras en forma de barra (ettringita) creciendo en su superficie, las flechas indican diferentes nanotubos de carbono en el cemento.



cemento, los nanotubos se ven como hilos tendidos sobre los granos, en la imagen (b) se señalan con flechas los nanotubos de carbono con una posición ondulada, en la imagen (c) el nanotubo señalado con la flecha pende de un grano en la parte superior y en la imagen (d) se observa un grano de cemento en hidratación en la vecindad de un manojito de nanotubos de carbono.

3) Preparación de muestras para observación en Microscopía Electrónica de Barrido de la hidratación del cemento gris tipo Portland con presencia de nanoestructuras (MWCNTs)

Se tomaron muestras de cemento gris tipo Portland CPC30 y se llevaron a un análisis con un Difractómetro, la técnica fue como se describe a continuación:

- 1.- Vertido de polvo (cemento gris tipo Portland) en el porta muestras del Difractómetro.
- 2.- Análisis con difracción de 1 hora, de 10 a 60 grados de recorrido con 35 KV y 25 MA (polvo de cemento gris tipo Portland).
- 3.- Retiro de la muestra e hidratación de la muestra en un recipiente, se toma una muestra suficiente y se coloca en el porta muestra del Difractómetro.

4.- Análisis con difracción de 1 hora, de 10 a 60 grados de recorrido con 35 KV y 25 MA (hidratación hora 0). Y reposo de 1 hora.

5.- Análisis con difracción de 1 hora, de 10 a 60 grados de recorrido con 35 KV y 25 MA (hidratación hora 3).

6.- Análisis con difracción de 1 hora, de 10 a 60 grados de recorrido con 35 KV y 25 MA (hidratación hora 4).

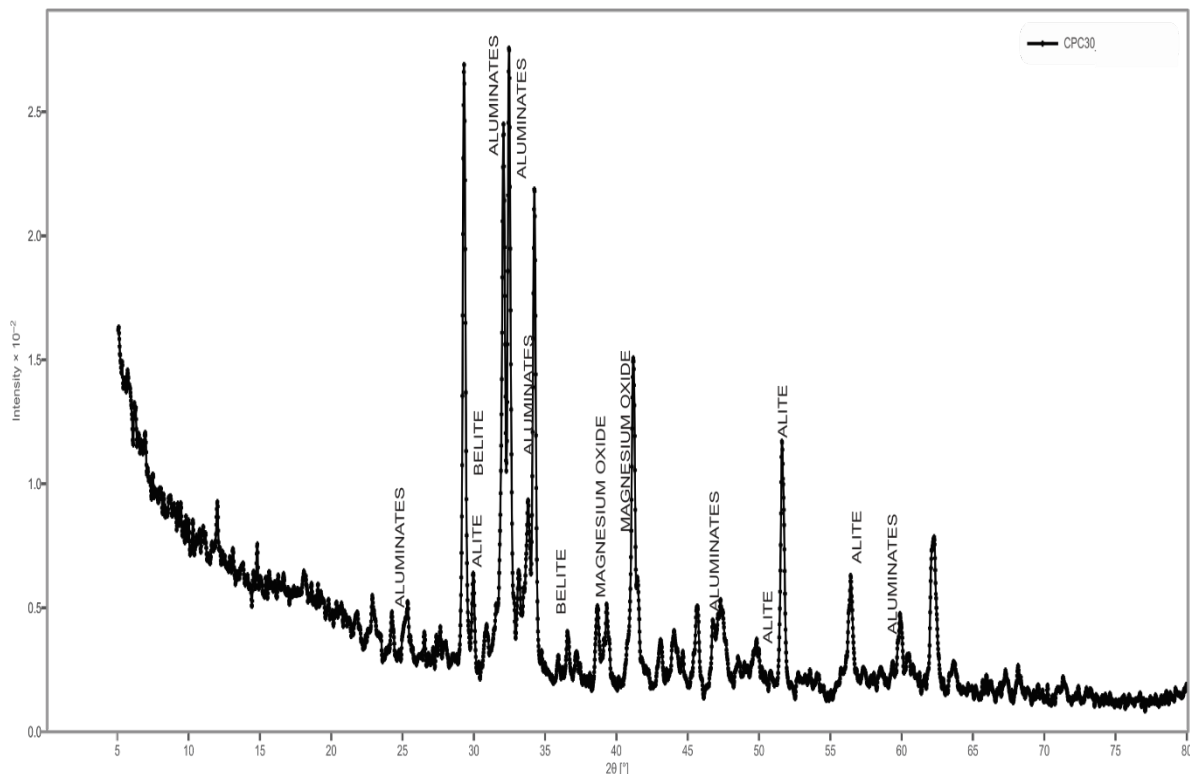


Figura 47 Difractograma del cemento gris tipo Portland de acuerdo con E Stutzman et al [140], ilustra los picos representativos de cada grupo de estructuras coexistentes en el cemento gris tipo Portland, podemos ver que aunque los óxidos de magnesio no son representativamente una gran cantidad dentro de los componentes de las estructuras del cemento gris sus picos si tienen una intensidad representativa.

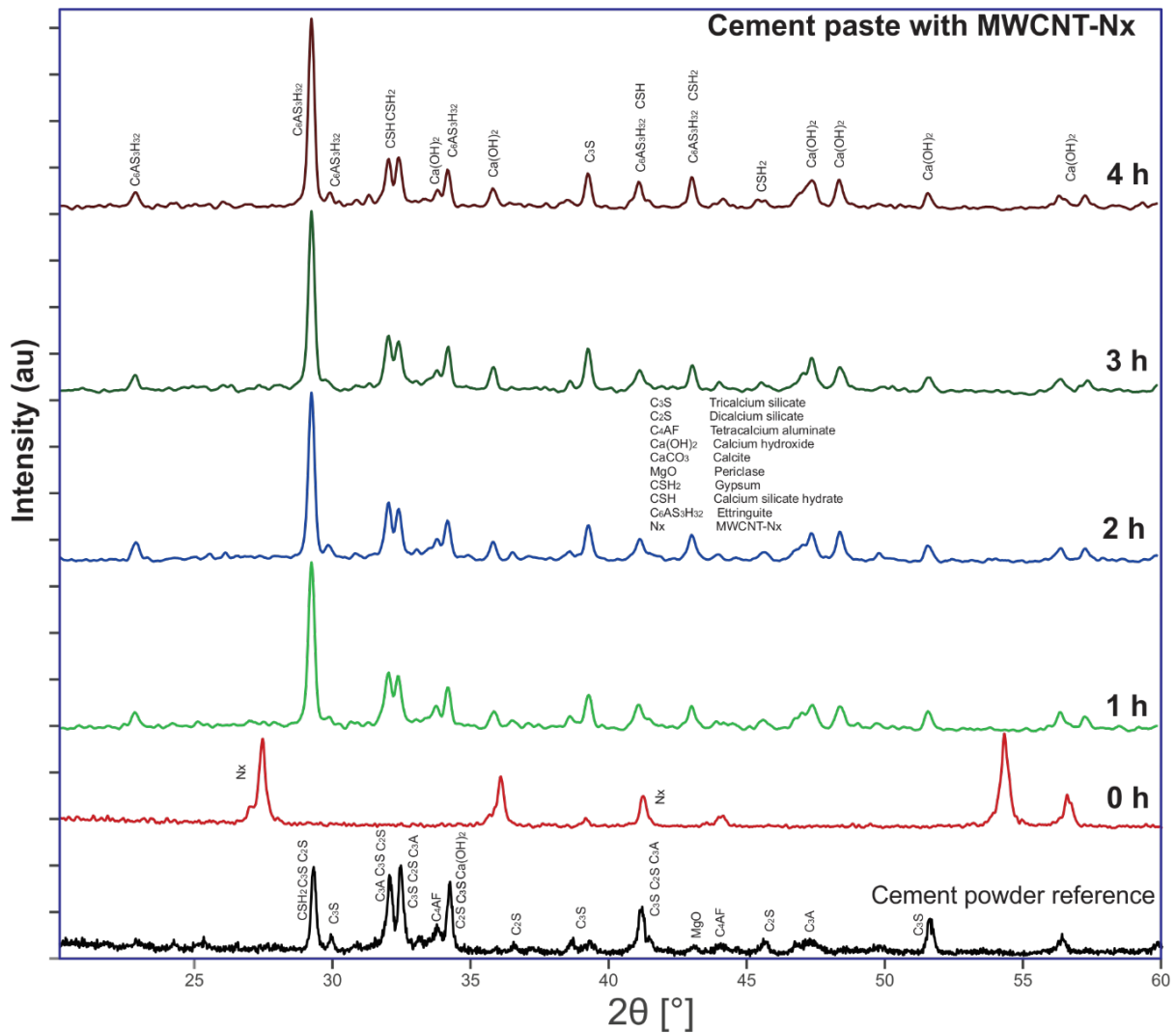


Figura 48 Difractograma del cemento gris tipo Portland en hidratación, tenemos en la parte inferior una referencia de polvo de cemento gris con las estructuras principales indexadas, se sigue el Difractograma de la mezcla en la hora cero (cemento+ nanotubos+ agua) donde la señal mostrada corresponde a picos de intensidades correspondientes a nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, lo siguientes difractogramas se tomaron en las horas 1, 2 y 3 donde se muestra cómo evolucionan los picos correspondientes a la ettringita y a los óxidos de magnesio, así como una disminución en las intensidades de los silicatos de calcio, el Difractograma superior corresponde a la hora 4 de edad en la hidratación, se indexan los picos representativos de las estructuras del cemento gris como referencia de los picos que muestran evolución.

En la figura 48 pareciera ser que en los primeros minutos de hidratación de la mezcla predominan en las intensidades la cristalinidad de los nanotubos sobre la intensidad de las estructuras amorfas del cemento (el difractograma del cemento indica por sus picos anchos y mucho ruido una estructura con alto contenido de material amorfo), de tal suerte que es mucho más notoria la presencia de los nanotubos de carbono en suspensión en la mezcla, una vez que los nanotubos han sido absorbidos dentro de la mezcla la intensidad disminuye considerablemente debido a que en la superficie de la muestra (que es donde el rayo incide) existe una cantidad mucho mayor de estructuras cementicias, opacando por completo la intensidad de las estructuras de carbono, es imposible

que el rayo llegue a una profundidad grande en la muestra cuando ésta va solidificando y más si los nanotubos están siendo recubiertos por granos de cemento hidratado.

4) Simulaciones numéricas de la hidratación del cemento gris tipo Portland.

Utilizando el código SIESTA (mismas consideraciones que en paquete de trabajo 1) se llevó a la relajación in sistema tomado de la estructura molecular propuesta por Golovastikov, para rodearlo de moléculas de agua y observando la dinámica de los átomos de oxígeno y de hidrógeno describir el inicio del fenómeno de hidratación, de ésta manera podemos verificar si la hidrólisis ocurre como tal, si se forman los iones silicatos e iones calcio, preferentemente los iones calcio que son los que mostraron afinidad en los cálculos de dopaje de nanotubos de carbono mostrados en el paquete de trabajo 1.

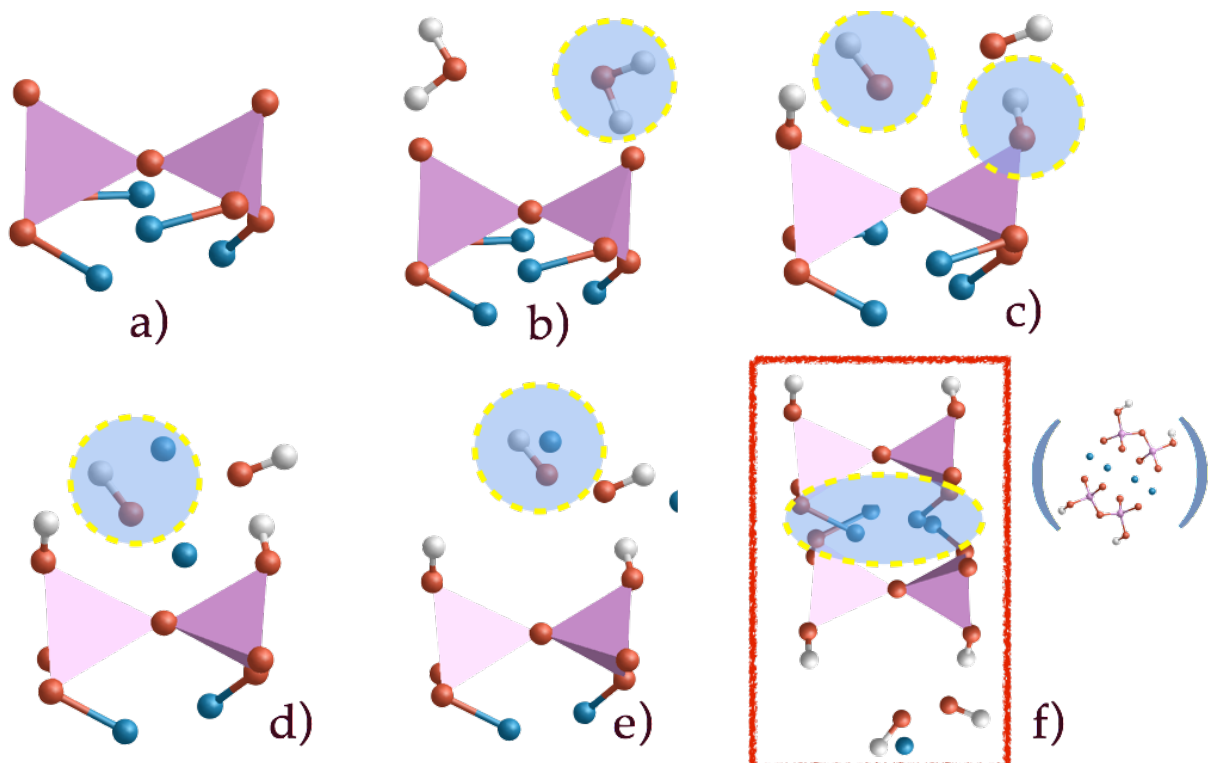


Figura 49 Simulación de la hidratación del silicato tricalcico, en a) el cluster tomado de la estructura molecular propuesta por Golovastikov, en b) el solvente es agregado al sistema (agua) dispuesto en diferentes posiciones relativas a los tetrahedros de silicato, se observa que la molécula de agua cuya posición es con los átomos de hidrógeno proximales a los átomos de oxígeno de los silicatos cálcicos tiene una preferencia en la disociación de sus elementos provocando una lisis en la molécula de agua y una unión del ión hidrógeno al sistema silicato cálcico como se ve en c), ocurre un reequilibrio en la carga del silicato que obliga a la molécula a romper el enlace con un átomo de calcio y como se ve en d) quedan libres los iones hidróxido y calcio alrededor de la molécula junto con los iones de silicato cálcico, la proximidad de los iones calcio con los iones hidróxido y su cantidad presente favorecen un pH donde los iones pueden coalescer y formar el compuesto hidróxido de calcio como se ve en e), por último como se ve en f)

los iones silicato cálcico se recombinan con iones similares utilizando iones calcio de sus extremos para construir láminas de silicato cálcico hidratado.

La relevancia de los resultados de las simulaciones es que, por un lado se aprecian afinidades entre los átomos de Ca y los átomos de la red grafitica del nanotubo de carbono, nuestros nanotubos tienen defectos en la red grafitica lo que favorece que durante la hidrólisis en la etapa inicial de la hidratación (como se ve en la representación gráfica de la simulación de la hidratación de un silicato tricálcico [figura 49](#)) una interacción entre los iones calcio y los nanotubos de carbono, por otro lado, el pH de la mezcla se eleva a un valor de 13 debido a la concentración de hidróxido de calcio, incluso el pH se eleva para que se favorezca su formación.

Se midió el pH de la muestra utilizando un potenciómetro de inmersión manual para determinar los valores del pH durante la hidratación, encontrando que cuando existen nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y dopados con oxígeno, el pH durante la etapa inicial (primeras 3 horas) no alcanza un valor superior a 10, lo que inferimos de ésta situación es que los nanotubos de carbono son los responsables de que el pH de la mezcla baje y de acuerdo con Pelisserl et al [\[141\]](#) al disminuir el pH de la muestra se altera la relación Si/Ca en el compuesto favoreciendo un incremento en el módulo de elasticidad del concreto, un efecto así favorece un incremento en la resistencia a compresión simple del concreto, si los nanotubos de carbono reducen el valor del pH de la muestra éste es parte del mecanismo que favorece el incremento de la resistencia del concreto reportado, por ello debe existir una concentración crítica de nanotubos de carbono que lleve los valores del pH cercanos al límite encontrado por Pelisser et al [\[136\]](#).

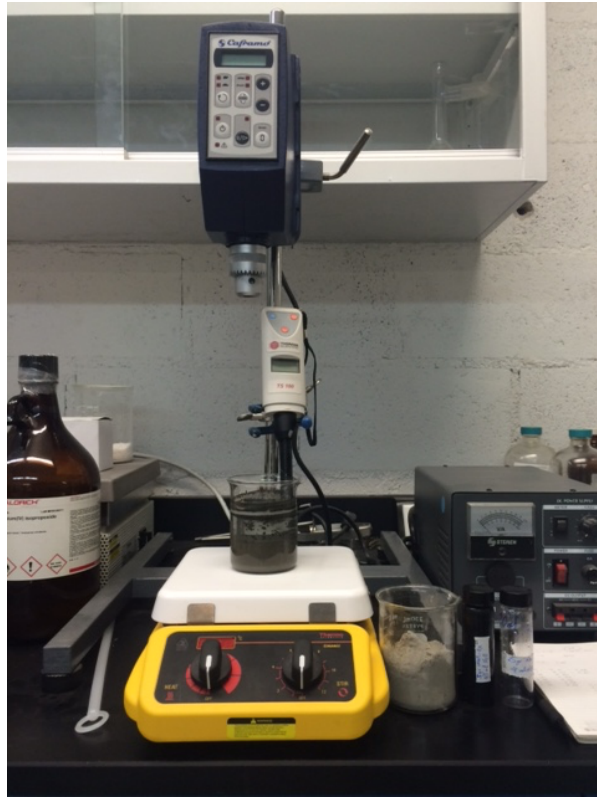


Figura 50 Potenciómetro montado para medir el pH de muestras de cemento gris en hidratación con y sin la presencia de nanotubos de carbono dopados con oxígeno y dopados con nitrógeno, se muestra la plancha con agitador y el potenciómetro en un soporte universal, las lecturas se tomaron del tiempo cero hasta la hora 3 de hidratación, los valores máximos para cada muestra fueron pH= 12.5 para la muestra pristine, pH= 10 para la muestra con nanotubos de carbono oxidados y pH= 9 para los nanotubos de carbono nitrogenados.

Paquete de trabajo No 3: Fabricación de compositos basados en cemento gris tipo Portland con nanoestructuras como refuerzo.

Descripción: Se diseñó una serie de experimentos para la fabricación de probetas de dimensiones acordes con la normatividad ASTM para muestras de concreto en laboratorio, desde la técnica de la dispersión de los nanotubos hasta la recopilación de los datos de esfuerzos a compresión, una vez que se llevaron a la falla cada lote de probetas de las mezclas de compositos basados en cemento gris y nanotubos de carbono nitrogenados y oxidados se correlacionaron los datos obtenidos.

Objetivos:

- Dispersar los nanotubos de carbono sin la utilización de surfactantes, únicamente en un medio líquido de forma que puedan ser procesadas cantidades grandes de nanoestructuras de forma automática.
- Fabricar un compuesto basado en cemento gris tipo Portland reforzado con las nanoestructuras de carbono sintetizadas.
- Medir los efectos en la resistencia a la compresión simple del compuesto elaborado.

Entregables: Diseño del dispositivo para dispersar las nanoestructuras de carbono., así como el reporte de la dispersión de las nanoestructuras en agua, también es un entregable el lote de las probetas fabricadas y los resultados de las pruebas a compresión simple de cada lote correspondiente a cada tipo de mezcla elaborado.

Metodología:

- 1.- Diseñar la técnica de dispersión a utilizar buscando que se logre una dispersión sin el uso de surfactantes que puedan afectar el comportamiento de las nanoestructuras en la matriz cementicia.
- 2.- Dispersar las nanoestructura sintetizadas y revisar mediante microscopía electrónica la dispersión lograda.
- 3.- Fabricar el composito con las geometrías establecidas en la normatividad ASTM (American Testing for Materials) para mezclas elaboradas en condiciones controladas.
- 4.- Someter a prueba de compresión simple las probetas de acuerdo con la normatividad ASTM.

Para la fase de pruebas debemos de definir ciertas condiciones como el momento de la adición de los nanotubos de carbono a la mezcla, la forma en la que serán adicionados y el medio, además del número de probetas y la prueba a seguir para tener resultados concluyentes con el estadístico resultante.

Por un lado, el medio donde incluir los nanotubos de carbono es un punto a resolver, como su estructura es empaquetada necesitamos separarlos y que se queden estables o meta estables en la solución, lo ideal es hacerlo en un medio líquido que pueda ser compatible con el agua de mezclado puesto que en el compuesto final en su producción el único material líquido participante es el agua, cualesquiera otra forma para incluirlos tendría que basarse en la dispersión en algún líquido que no hidrate al cemento, su mezclado y posterior secado para recuperar el polvo final a utilizar; por ello la dispersión es un tema que se debe revisar de manera especial.

1.- Diseñar la técnica de dispersión a utilizar buscando que se logre una dispersión sin el uso de surfactantes que puedan afectar el comportamiento de las nanoestructuras en la matriz cementicia.

Primero se probaron distintos solventes como acetona, etanol y agua para revisar que medio funciona mejor, se hicieron varios lotes de nanotubos de carbono en dispersión en diferentes medios, etanol, acetona, metanol, peróxido de hidrógeno y agua destilada (ver [figura 51](#)).

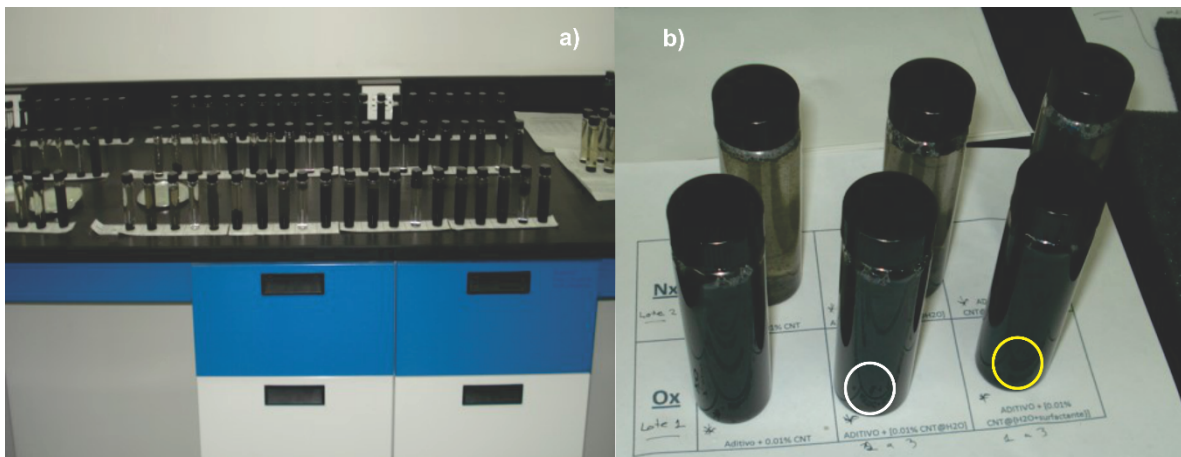


Figura 51 Viales con nanotubos de carbono (-Ox y Nx) en suspensión durante 5 días posteriores a su mezclado, a) lotes de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y oxígeno en solventes durante 5 días de prueba, los solventes usados fueron acetona, etanol y agua a razón de 0.2 mg en 40 ml de solvente, las sustancias se mantuvieron meta-estables en acetona y agua, como el agua es nuestro material de uso en las mezclas se decidió utilizar únicamente agua para la dispersión, en b) los viales con nanotubos de carbono en solventes después de los 5 días de pruebas, se observa una solución meta-estable cuando se trata de agua como solvente y acetona como solvente (círculos blanco y amarillo respectivamente).

La dispersión en los viales se llevó a cabo utilizando de manera combinada una punta ultrasónica y un baño ultrasónico, cada evento duró 30 minutos.

Se eligió utilizar el agua como medio de dispersión, como una muestra concentrada para incorporar en el agua de mezclado del composito los nanotubos de carbono y estén presentes en la etapa de hidratación inicial.

Los nanotubos de carbono al estar dispersos en el mismo medio, pueden ser mono-agregados o multi-agregados, es decir, una mezcla de un solo tipo de nanotubos de carbono o una mezcla de los dos tipos de nanotubos de carbono, así que ésta razón nos lleva a considerar tres tipos de mezclas sólo atendiendo al tipo de nanoestructuras empleadas.

Para el trabajo de dispersión se montó el siguiente arreglo con una punta ultrasónica y un re-circulador de agua que nos proporciona un método continuo de dispersión, donde podemos controlar la razón entre líquido y la nanoestructura, el tiempo de procesamiento, la potencia de sonicación y la frecuencia de sonicado, el arreglo se ilustra en la [figura 51 y 52](#).

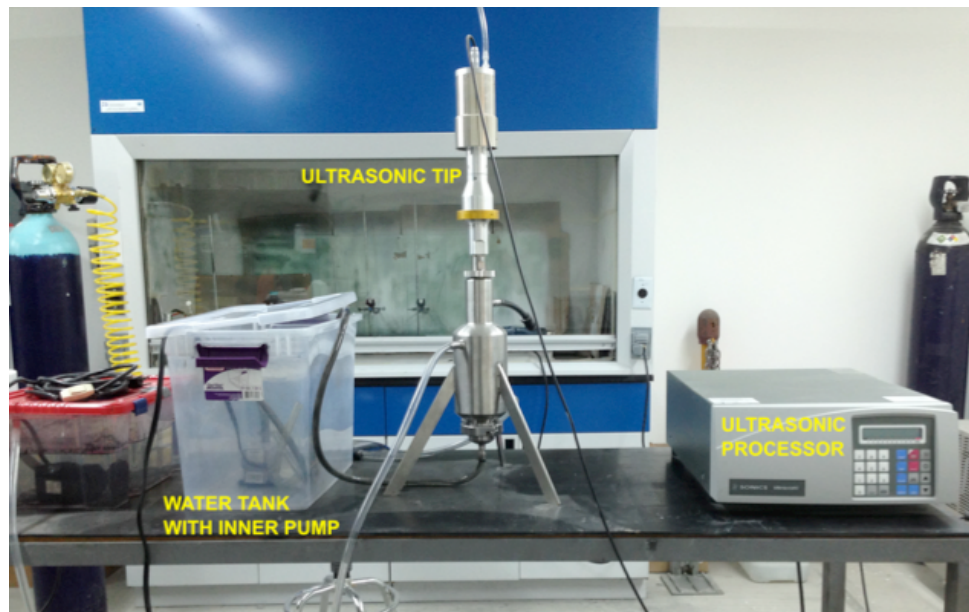


Figura 52 Sistema de dispersión de nanotubos de carbono en medio líquido, en el tanque se depositan los nanotubos y el líquido que mediante una bomba sumergible se hacen pasar al tanque de la punta ultrasónica controlada por el procesador de 1500 Watts, salen del tanque de la punta una vez que han sido impactados por la energía de la punta en un medio confinado y regresan al tanque inicial, así se mantiene el flujo durante el tiempo definido, el sistema se complementa con la definición de los ciclos de sonicación y de reposo para obtener una mezcla de nanoestructuras dispersas en el solvente..

2.- Dispersar las nanoestructura sintetizadas y revisar mediante microscopía electrónica la dispersión lograda.

Los siguientes valores fueron usados para nuestro desarrollo, como solvente usamos agua, las nanotubos de carbono se agregaron a razón de 10 gr de nanotubos de carbono por 10 lts de agua, el procesador ultrasónico se ajustó para que proporcionara ciclos de sonicación de 5 segundos por ciclos de reposo de 3 segundos a una potencia de 1500 watts con una frecuencia de 20 KHz.

Los resultados se presentan en la [figura 53](#) con imágenes SEM y TEM mostrando además de la ruta de la dispersión los resultados obtenidos en ella.

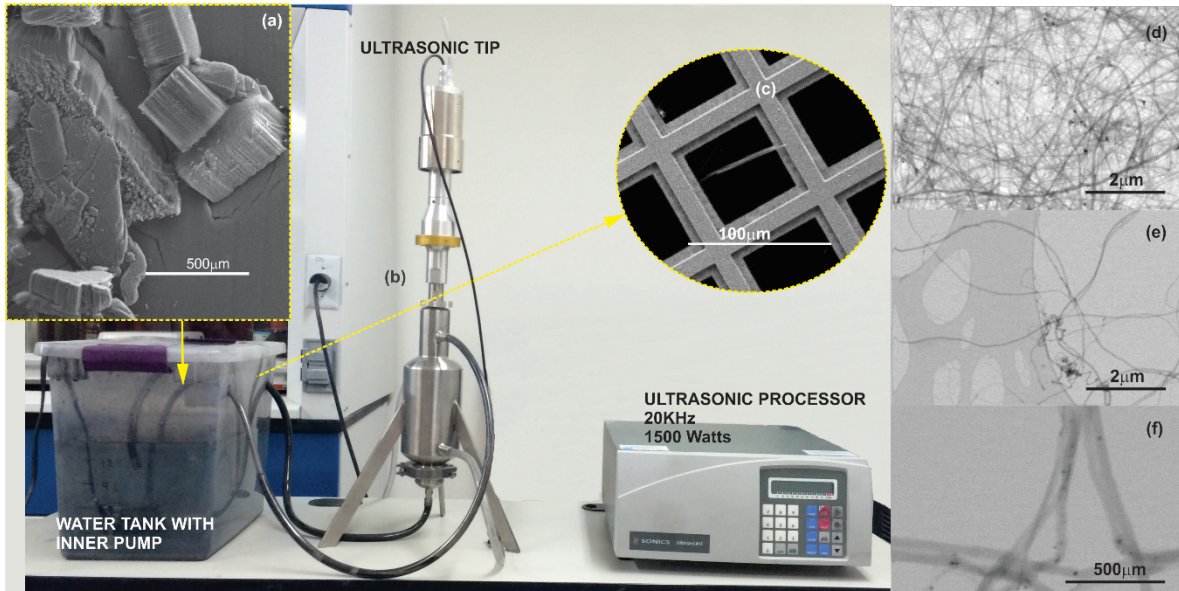


Figura 53 Sistema de dispersión de nanotubos de carbono en medio líquido, en el tanque se depositan los nanotubos y el líquido (agua en éste caso) que mediante una bomba sumergible se hacen pasar al tanque de la punta ultrasónica controlada por el procesador de 1500 Watts, salen del tanque de la punta una vez que han sido impactados por la energía ultrasónica en un medio confinado y regresan al tanque inicial, así se mantiene el flujo durante el tiempo definido (1 y 2 horas en éste caso), en a) se muestra una imagen SEM del empaquetado de los nanotubos de carbono como ingresan al sistema, en b) se muestra la punta ultrasónica con el procesador de 1500 Watts y 20 KHz así como el tanque donde se hace la mezcla inicial, en c) se muestra una imagen TEM de una muestra tomada del tanque después de los tiempos definidos de procesamiento (1 y 2 horas), y en d), e) y f) se muestran imágenes SEM de la dispersión donde la diferencia entre a) y d), a) y e) y entre a) y f) es entre un paquete de nanotubos y tubos dispersos.

Por otro lado, la dispersión de los nanotubos de carbono en el agua, si bien es un tema que debe ser estudiado por separado, para llegar a una combinación adecuada de potencia de sonicación y tiempo de sonicación en el arreglo, debemos reducirlo a dos posibilidades únicamente, de lo contrario la mezcla es infinita y como con las muestras obtenidas a 1 y 2 horas de sonicación tenemos una dispersión aceptable se decidió que fueran éstos parámetros los adecuados.

Nuestro lote de pruebas entonces contempla dos opciones más referidas al tiempo de sonicación, por un lado las mezclas que incluyen nanotubos dispersos en agua con un tiempo de dispersión de 1 hora, y por otro, mezclas que incluyan nanotubos de carbono dispersados en agua con un tiempo de dispersión de 2 horas.

Durante los procesos de hidratación el pH de la mezcla se eleva, de hecho el pH elevado es una manera de auto-regulación de la hidratación (como se vio en el capítulo anterior), lo que nos plantea utilizar un medio ácido para acelerar el fenómeno y obtener una razón de iones silicato respecto de iones calcio elevada, que de acuerdo con Pelisserl et al [\[142\]](#) repercute en un incremento en el módulo

de elasticidad de la mezcla final por lo que se decide utilizar dos tipos de agua para la elaboración de la mezcla, por un lado agua cuyo pH sea igual a 7 (o neutro) y agua cuyo pH sea igual a 1 (adicionando ácido clorhídrico HCl, se escoge éste por tener una molécula pequeña para así evitar estructuras más grandes adicionales al grupo de la mezcla).

Quedando definidas las variables como:

- Tipo de nanotubo de carbono (MWCNT-Nx, MWCNT-Ox, y ambos).
- pH del agua de mezclado (pH=1 y pH=7).
- Tiempo de dispersión (1hr y 2hr).

3.- Fabricar el composito con las geometrías establecidas en la normatividad ASTM (American Testing for Materials) para mezclas elaboradas en condiciones controladas.

De acuerdo con las normas de la American Society for Testing and Materials (ASTM) para la elaboración de cilindros de prueba en laboratorio [143] para concretos con agregados menores a 3/4" de diámetro, y para la prueba a esfuerzo a la compresión simple de cilindros de concreto [144], se elaboraron las probetas con forma cilíndrica de diámetro igual a 5cm y de altura igual a 10 cm.

En nuestro caso prescindiremos de los agregados gruesos, nuestra intención es revisar la interacción entre el cemento y los nanotubos de carbono y su efecto en la capacidad de resistencia a la compresión por lo que el incluir otra variable al sistema resulta en la necesidad incluso, de una maquina universal de mayor capacidad a la que se tiene acceso (zhimadsu con celda de presión de 5 ton de capacidad máxima), de tal suerte que nuestro composito puede ser considerado como un mortero.

La dosificación de la mezcla se hizo de acuerdo con los lineamientos del método del American Concrete Institute (ACI) para un mortero de 13 MPa de resistencia a la compresión simple (f'_c)=13 MPa.

Dosage 1 m3 of mortar cement-sand 1:4 (for 13 Mpa)			
material	density kg/m3	weight/m3 kg	vol/m3 m3
cement (1)	3150.00	380.00	0.12
sand (4)	2620.00	1264.25	0.48
water	1000.00	304.00	0.30
			0.91
w/c relation	0.8		0.09 air

Tabla 6 Dosificación de materiales para un metro cúbico de mortero cemento-arena para una resistencia a la compresión de f'_c =13 MPa, de acuerdo al método de dosificación de mezclas del American Concrete Institute (ACI).

Las dimensiones de los cilindros para hacer las pruebas y graficar la resistencia a la compresión simple respecto al tiempo también se ajustaron a los valores indicados en la norma ASTM correspondiente.

Se elaboraron cinco cilindros para cada punto en la gráfica, y los puntos de la gráfica se eligieron para cubrir 28 días de hidratación, a tres días, a catorce días y a veintiocho días (7, 14 y 28), por lo que para cada combinación de variables resultante se elaboró una mezcla de 15 probetas para completar el lote de pruebas de tres puntos con 5 ensayos por punto (ver [tabla 7](#)).

	pH 1 / T dis 1h			pH 1 / T dis 2h			pH 7 / T dis 1h			pH 7 / T dis 2h			pH 7 / T dis 0h		
	3	14	28	3	14	28	3	14	28	3	14	28	3	14	28
<i>set (days)</i>	3	14	28	3	14	28	3	14	28	3	14	28	3	14	28
without	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	5	5
CNx	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0	0	0
Cox	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0	0	0
CNx + Cox	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0	0	0
total specimens	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	5	5	5

Tabla 7 Combinaciones de mezclas y lotes de ensayos por tiempos para determinar la cantidad de probetas a fabricar de cada mezcla, en el primer renglón se combinan el tipo de agua y el tiempo de dispersión, en la primera columna se enlistan los tipos de nanotubos de carbono.

Se usaron los siguientes materiales en los lotes de pruebas en conjunto con las siguientes cantidades:

- Cemento gris tipo Portland = 14.5 kg.
- Agua de mezclado = 8.42 lts con pH= 7, 5
- Agua de mezclado = 37 lts con pH=1,
- Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno = 6.72 gr.
- Nanotubos de carbono dopados con oxígeno =6.72 gr.
- Número de probetas totales =180.
- Número de probetas de referencia (pristine)= 15.

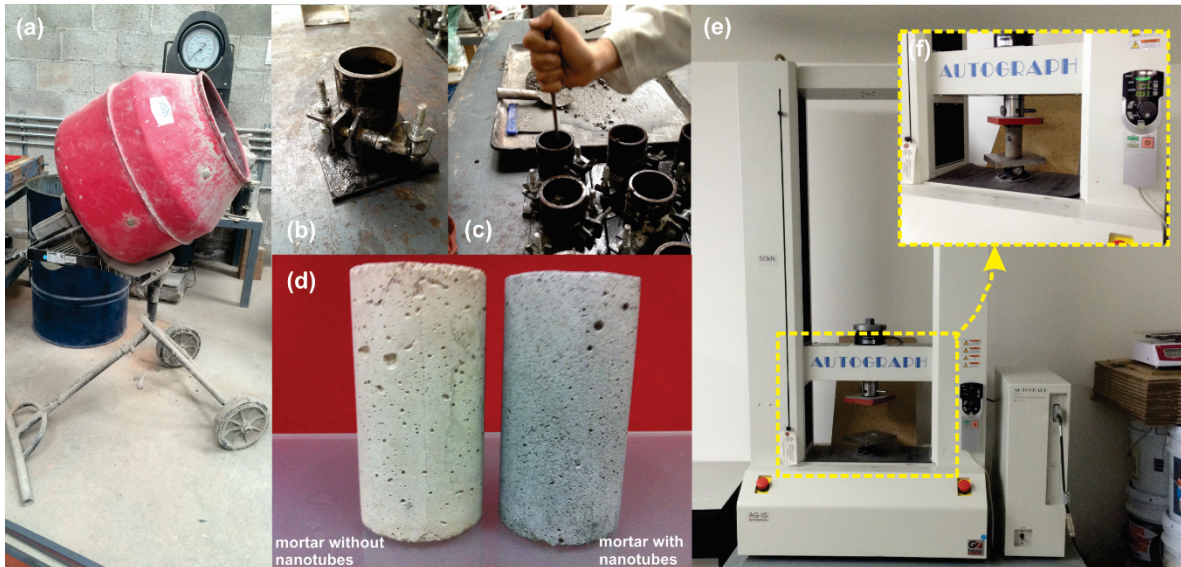


Figura 54 ciclo de preparación de probetas de mezclas de morteros basados en cemento gris tipo Portland y nanotubos de carbono dopados, en a) se muestra la fotografía de la mezcladora rotatoria que se utiliza de manera genérica para la elaboración de mezclas homogéneas, en b) aparece el molde metálico para obtener la forma de la probeta (se utilizaron 15 moldes por mezcla), en c) el llenado de los moldes en dos tiempos de acuerdo con la norma ASTM aplicando 25 golpes con una varilla punta de bala de 3/8" de diámetro en cada capa, se aplica una capa a cada cilindro y la segunda inicia de manera similar para garantizar la homogeneidad en cada lote, en d) se observan los cilindros obtenidos después del tiempo de curado, en el lado izquierdo de d) el cilindro corresponde a un lote donde no se adicionaron nanotubos de carbono –pristine-, en el lado derecho de la sub figura d) se observa una probeta resultado de una mezcla con nanotubos de carbono dopados incluidos en la mezcla, en f) se observa la maquina universal de 5 ton de capacidad utilizada para llevar a la falla los cilindros, en f) se observa un espécimen durante la prueba.



Figura 55 imágenes tipo de cilindros obtenidos para las pruebas a compresión simple, de lado izquierdo se muestra como una referencia de medida de altura (10 cm), en la imagen derecha se muestra una referencia de medida del diámetro (5cm).

Los cilindros de cada lote fueron llevados a la falla por compresión simple y los resultados se presentan en la [figura 56](#).

4.- Someter a prueba de compresión simple las probetas de acuerdo con la normatividad ASTM.

La prueba de compresión simple consiste en dos condiciones, primero las probetas deben cumplir con la características de planicidad en sus áreas transversales externas, esto se logra colocando unas almohadillas de neopreno o una capa de azufre líquido, nosotros usamos azufre sólo en la cara superior puesto que en la inferior no se requiere por las condiciones del molde, la probeta se coloca en la parte central de la máquina universal para que la fuerza compresiva aplicada por los servomotores de la prensa tenga un sentido vertical, la celda de presión se ubica en la parte superior de los platos y registra lecturas de fuerza aplicada y deformación medida cada mili segundo o miligramo según sea especificado.

La falla de los cilindros se aplicó con la fuerza necesaria para lograr una deformación a razón de 1mm/seg, la prensa mide la deformación y mide la fuerza aplicada, entonces reduce o aumenta la fuerza aplicada para cumplir con la velocidad de deformación requerida.

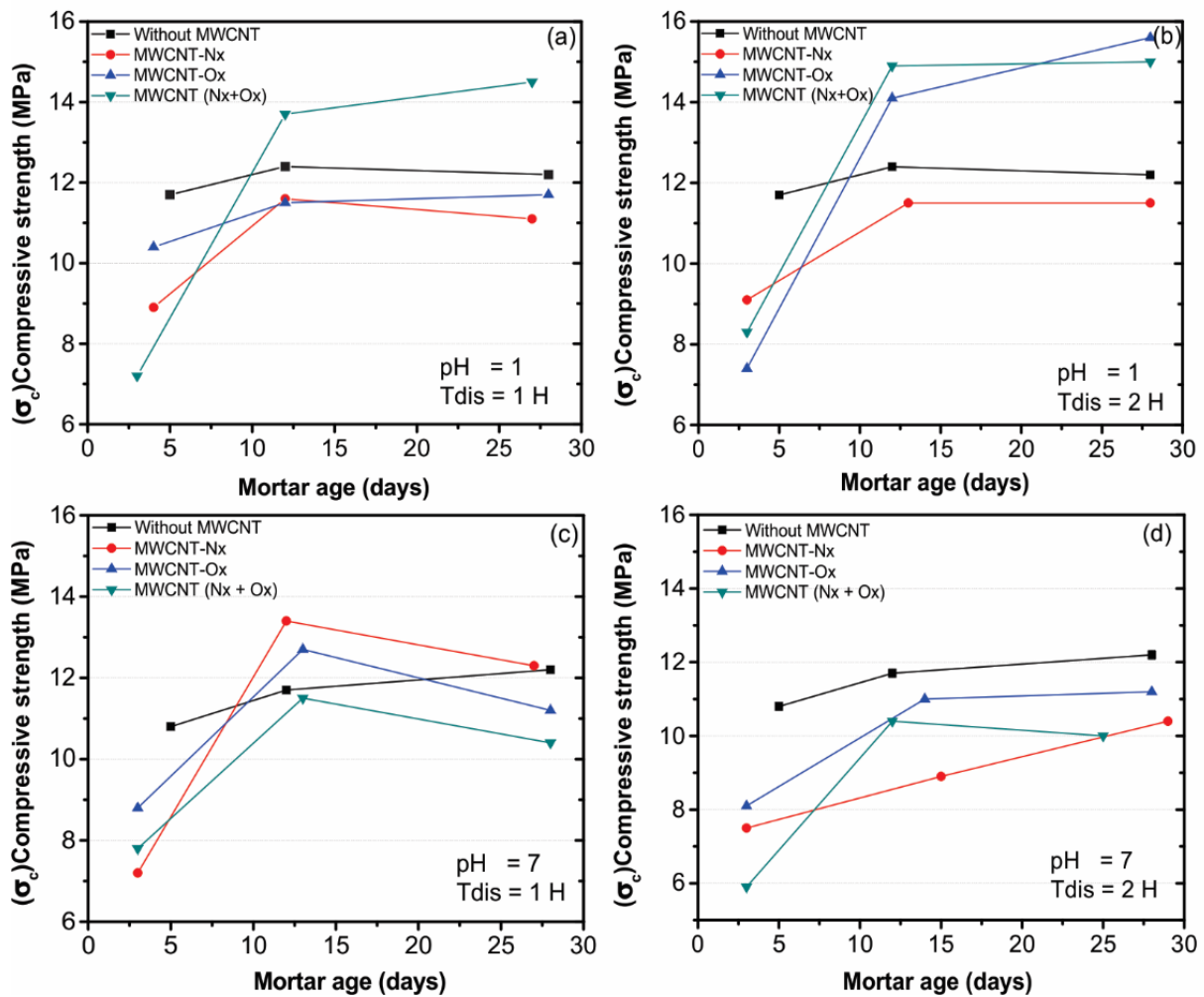


Figura 56 Gráficas de resultados para la prueba de compresión simple, cada recuadro es un lote de pruebas bajo condiciones similares, principalmente se dividen por el tiempo de dispersión de los nanotubos y por el pH del agua de mezclado, vemos que en el recuadro d) todas las mezclas están con resultados por debajo de la muestra de control, sin embargo en los recuadros a) y c) se observa un notable incremento en el comportamiento de las muestras que tienen una mezcla de ambos tipos de nanotubos dopados para el recuadro a) y de aquellos con nanotubos dopados con oxígeno para el recuadro c), en el recuadro b) se muestra un efecto de aceleración de la resistencia de las mezclas con nanotubos dopados con nitrógeno pero que decae hasta quedar en valores similares a la de control.

En la figura 56 se resumen los resultados de los ensayos a la compresión simple, en la figura a) la gráfica corresponde a la combinación de pH=1 y tiempo de dispersión de 1 hora, se observa que la combinación de nanotubos de carbono tiene una velocidad inicial de hidratación mayor y de igual manera un valor final superior a la muestra de referencia en un 20%; en la gráfica b) que corresponde a agua con pH=7 y tiempo de dispersión de 1 hora, la mezcla con -Nx tiene una velocidad de hidratación inicial mayor al resto de las combinaciones, pero el valor a los 28 días es similar en todas las mezclas; en la gráfica c) donde el pH=1 y el tiempo de dispersión es de 2 horas las mezclas con -Ox y una combinación de

nanotubos exhibe mejores resultados en todo momento, y a los 28 días es la mezcla con -Ox la que resulta con un valor superior a la de referencia en un 30%; por último en la gráfica (d) con un pH= 7 y un tiempo de dispersión de 2 horas ninguna mezcla estuvo por encima de la mezcla de referencia.

Capítulo 4: Conclusiones

Dentro de las posibles vías para lograr un concreto de alto desempeño la nanotecnología se perfila como la más prometedora, no sólo en una etapa primaria donde se mezclan en la matriz cementicia nano partículas buscando un efecto positivo, sino en una donde la ingeniería de materiales a nivel nanométrico pueda lograr que se modifiquen las estructuras del cemento gris antes de hidratarlo o que se generen nuevos cementos con características específicas para fines predefinidos.

Existe la necesidad de conocer a fondo el fenómeno de solidificación de los silicatos en presencia de agua, además de conocer la forma en la que se generan los mismo silicatos, puesto que el calcinar arcillas es un proceso altamente contaminante (1kg de cemento gris genera 1 kg de CO₂), es importante estudiar las posibilidades de incluir en el sinterizado de silicatos elementos externos que ayuden en los procesos químicos subsecuentes al contacto con el agua de hidratación. También es importante crear un modelo numérico que permita el análisis de los cementos actuales y nuevos a escala nanométrica para evitar que los desarrollos experimentales resulten costosos en tiempo y en dinero.

Del presente trabajo podemos formular las siguientes ideas que aportan al conocimiento del concreto y del cemento:

- a) En cuanto a la síntesis y caracterización de nanotubos de carbono dopados con nitrógenos y dopados con oxígeno se observó que:
 - a. Los nanotubos de carbono exhiben una afinidad principalmente por los iones calcio, pero en general por las estructuras cementicias, lo que se observa en las gráficas de función de densidad en los estados ultimo ocupado y ultimo desocupado en los resultados numéricos.
 - b. La longitud de los nanotubos de carbono no es determinante para un efecto positivo dentro de las estructuras cementicias, dado que la función principal es causar un efecto por la especie química que lleve en sus sitios dopados. Sin embargo la longitud si es favorable cuando los sitios activos son anclados en la estructura de la molécula CSH.
 - c. La dispersión de los nanotubos de carbono se da en todas direcciones por lo que es conveniente verificar el efecto en el módulo de poisson del concreto (no se midió en éste desarrollo).
 - d. La síntesis de los nanotubos debe ser tal que permita la obtención de lotes uniformes de estructura preferentemente alineada.
 - e. Las nanoestructuras dentro del cemento pueden actuar como rellenos de los poros de la molécula CSH ayudando a densificar aquella con baja densidad y aumentar la razón de la molécula CSH de alta densidad, obteniendo un alto desempeño del concreto final.

- f. Por otro lado, las nano estructuras pueden ser un medio para introducir elementos afines a los silicatos, es decir, proporcionar puntos de nucleación en toda la superficie de la nano estructura (aprovechando su elevada área superficial) que inhiba o promueva la actividad de crecimiento de hidróxidos de calcio, o de CHS de baja densidad, afectando la relación Ca/Si logrando con ello un mejor desempeño del concreto (en nuestro caso la alteración del pH).
- b) Sobre la observación del cambio en la morfología del cemento gris tipo Portland en hidratación con y sin la presencia de nanoestructuras se concluye que:
- a. Las micrográficas tomadas en los periodos iniciales de hidratación muestran que existe un cambio en la morfología de la ettringita, obteniendo una estructura más alargada y con elevada relación de aspecto.
 - b. En las muestras con nanotubos de carbono nitrogenados los hidróxidos de calcio y la materia gelosa asociada a la molécula CSH aparecen en edades más tempranas que en la muestra de referencia, asociando esto a los resultados de compresión simple donde se aprecia en las curvas un efecto de aceleración de la hidratación, se presume que los nanotubos de carbono nitrogenados aceleran el fenómeno de hidratación.
 - c. Las gráficas de dispersión de XRD muestran un efecto de pantalla en la señal de los nanotubos de carbono después de la hora cero de hidratación, lo que asociamos con las imágenes SEM donde ubicamos a los nanotubos de carbono en la periferia del grano de cemento en las horas 0 y 1, se presume que el nanotubo es cubierto por las estructuras de cemento cuando éste se hidrata, esto es un efecto positivo porque permite al nanotubo permanecer disperso en el tiempo de evolución de la hidratación y le permite estar en la zona donde los iones silicio e iones calcio se encuentran inmediatamente después de la hidrólisis, permitiendo una interacción con los iones calcio que de una manera inhibe la producción de hidróxido de calcio, bajando el pH de la mezcla a 8 con lo que se modifica la relación Si/Ca afectando el módulo de elasticidad del concreto. Se verifica que la trabajabilidad de la mezcla decrece con la presencia de nanotubos nitrogenados.
- c) En la fabricación de compositos basados en cemento gris tipo Portland con nanoestructuras como refuerzo se tiene que:
- a. La dispersión de los nanotubos de carbono se puede lograr en agua, siempre y cuando se utilice un dispositivo que suministre energía de sonicación de manera continua, se puede aplicar a grandes cantidades de éste tipo de nanoestructuras por su sencillo proceso de escalamiento.
 - b. Se comprobó que una cantidad pequeña de nanotubos de carbono es suficiente para lograr un incremento de 30% en la capacidad de

resistencia a la compresión simple, el no utilizar surfactantes ni métodos ácidos para la dispersión nos permite afirmar que el incremento es provocado por la inclusión de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y dopados con oxígeno, incluso con la mezcla de ambos en un medio ácido.

- c. El desempeño de los nanotubos de carbono nitrogenados en agua con $\text{pH} = 7$ es positivo, se infiere que el efecto es provocado por una afectación en la formación de silicato de calcio hidratado, permitiendo que la molécula resultante se densifique por la presencia de los nanotubos, evitando la formación de una ettringita robusta que opere una mayor resistencia al paso de agua para la hidratación del grano de cemento, favoreciendo una velocidad inicial en la hidratación superior a las mezclas normales, se presume una eficiencia en la hidratación puesto que mayor cantidad de cemento se hidrata con la misma cantidad de agua.

La incorporación de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno tienen un efecto positivo en el desempeño a la compresión simple, medido en probetas de concreto con cemento gris tipo Portland CPC30, se emplearon bajas dosificaciones de nanotubos en la mezcla, encontrando que un punto de conflicto a resolver es lograr una buena dispersión de las nano partículas, los puntos de dopaje en los nanotubos de carbono facilitan su dispersión en agua con pH neutros (7), y los resultados numéricos muestran una alta probabilidad de interacción en dichos puntos en la pared del nanotubo de carbono, lo que nos lleva a pensar que la interacción entre los nanotubos de carbono dopados y las estructuras del cemento gris es de tipo enlace químico y no interacción mecánica, la idea se refuerza con el cambio de morfología de la ettringita en edades tempranas y con el efecto pantalla de los nanotubos sobre las estructuras de cemento observado sólo en los primeros minutos de hidratación, efecto observado sólo en nanotubos de carbono dopados con nitrógeno incluidos en la mezcla de cemento gris y agua.

Dado que los mejores resultados se obtienen con agua con $\text{pH} = 1$ y en el caso de nanotubos de carbono nitrogenados también en agua con $\text{pH} = 7$, y como el pH medido en cemento con nanotubos de carbono nitrogenados tiene un $\text{pH} = 9$ no llegando a los 13 que son normales en las mezclas en las primeras horas de hidratación, se refuerza la idea de que el mecanismo de refuerzo del concreto utilizando nanotubos de carbono es por una alteración en el pH de la mezcla, que favorece un incremento en la relación Si/Ca incrementando el valor del módulo de elasticidad del concreto, por la afinidad del Ca con el nanotubo de carbono es probable que exista una aportación por la integración del nanotubo de carbono en la molécula CSH densificando su estructura y un refuerzo espacial por la red que puede formarse entre estructuras unidad con los nanotubos de carbono.

La posibilidad de hetero-dopar o funcionalizar nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, utilizando estructuras más robustas como tetrahedrones de silicatos como grupos heterodopantes es una continuación de nuestro trabajo, esto

aumentaría la eficiencia en la dispersión y buscaría sumar el efecto reportado de nano partículas de óxido de silicio a mezclas cementicias con el efecto que reportamos en éste documento, de igual manera, diferentes heterodopajes pueden funcionar para lograr efectos en otras direcciones.

Capítulo 5: Perspectivas del concreto nano estructurado.

Dentro de los objetivos específicos planteados en un inicio, hemos encontrado una técnica de incorporación de los nanotubos de carbono y determinado la viabilidad de qué tipo de nanotubo puede ser utilizado para lograr una mejora incremental en la resistencia a la compresión, la no utilizamos super fluidificantes para la mezcla como la mayoría de los trabajos citados refuerza la premisa.

En aras de una búsqueda en la disminución de la densidad específica, se deja para trabajo posterior la incorporación de nano partículas de elementos como el Al y el Ca para nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y mezcla de peróxidos en el agua de hidratación, buscando una liberación de gases que permitan una distribución uniforme del tamaño de poro inducido a escala nano para evitar una línea macroscópica de falla en el composito. Así como la incorporación de dióxido de silicio en tamaño micrométrico hidratado con aditivos super fluidificantes, buscando una liberación gradual del agua de hidratación más controlada durante los primeros momentos de hidratación, extensible a las primeras horas de fraguado logrando un concreto auto hidratante. También la afectación de la relación Si/Ca utilizando nanoestructuras sin acidificar el agua de mezclado se prevee como tema de investigación.

Por último, no dejamos de mencionar la búsqueda de la mejor forma para el composito, hablando de su posición final en un elemento de tipo estructural, y es que buscando mejoras sustanciales en el material no podemos dejar a un lado la búsqueda de la mejor forma geométrica en la que el producto puede expresar sus capacidades mecánicas en forma completa, la exploración de un diseño basado en superficies mínimas es tema de trabajo subsecuente.

Referencias

-
- ¹ Postura de CEMEX con respecto al cambio climático, sala de prensa CEMEX, julio 2013.
- ² WBCSD / IEA: Mapa de la Tecnología Cementera 2009 – Reducciones de las emisiones de carbono al 2050, Ginebra/París 2009: www.iea.org/papers/2009/Cement_Roadmap.pdf
- ³ Arenas-Cabello F. J. Nanotecnología para la construcción sostenible, Internet Electronic Journal (noviembre 2007) Vol 5, N 2 pp. 1101-1111.
- ⁴ Bartos P. J. M, Nanotechnology in Construction: A Roadmap for Development, Nanotechnology in Construction 3, Springer 2009 pp 15-26.
- ⁵ www.rilem.org
- ⁶ www.e-core.org
- ⁷ www.nanocom.org
- ⁸ www.nano-renac.com
- ⁹ www.nanocem.org
- ¹⁰ Ramirez Ortiz J. L. La múltiple identidad del concreto, Informes de la Construcción, vol 49, num 454, nov 1999.
- ¹¹ V. K. Peterson, B. Hunter, A. Ray, and L.P. Aldridge. Quantitative phase analysis of cement clinker using Rietveld analysis: comparison of results from various sources, Journal of the American Ceramics Society,
- ¹² Taylor, H. F. W. Nanostructure of C_3S / S_3H : Current status. Advanced cement based materials, 1993 1(1), 38-46.
- ¹³ Hamlin M. Jennings, A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. (2000). Cement and Concrete Research 30 (2000) 101-116.
- ¹⁴ Nishi, F., & Takeuchi, Y. (1985). Tricalcium silicate $Ca_3O [SiO_4]$: the monoclinic superstructure. Zeitschrift Für Kristallographie, 172(3-4), 297–314.
- ¹⁵ Nishi, F., & Takeuchi, Y. (1984). The rhombohedral structure of tricalcium silicate at 1200 C. Zeitschrift Für Kristallographie, 168(1-4), 197–212.
- ¹⁶ www.ipicyt.edu.mx
- ¹⁷ www.cimav.edu.mx
- ¹⁸ www.ciqa.mx
- ¹⁹ www.nano.gov
- ²⁰ Feynman, R. P. (1960). There's plenty of room at the bottom. Engineering and science, 23(5), 22-36.

²¹ Taniguchi, N. (1974, February). On the basic concept of nanotechnology. In Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering (pp. 18-23).

²² Drexler, K. E. (1992). *Nanosystems: molecular machinery, manufacturing, and computation*. John Wiley & Sons, Inc.

²³ Nanoscale Three-Dimensional Patterning of Molecular Resists by Scanning Probes David Pires, James L. Hedrick, Anuja De Silva, Jane Frommer, Bernd Gotsmann, Heiko Wolf, Michel Despont, Urs Duerig, and Armin W. Knoll Science 7 May 2010: 328 (5979), 732-735.

²⁴ Ramachandran, G. *Assesing Nanoparticle Risk to Human Helt*, Elsevier Micro & Nano Technologies Series 2011.

²⁵ www.oehha.ca.gov/multimedia/green/pdf/sept10/CANIN_OEHHA.pdf

²⁶ Iijima S. (1991), Helical microtubules of graphitic carbon Nature 354, N.56, pp. 56-58.

²⁷ Treacy M.M.J., Ebbesen T. W., Gibson J.M., (1998), Exceptionally high Young's Modulus observed for individual carbon nanotubes. Nature, 381, n.20, pp. 678-680.

²⁸ Wong E. W, Sheehan P.E., Lieber C.M. (1997), Nonobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and toughness of Nanorods and Nanotubes. Science 277, 1971-1975.

²⁹ Coleman, J. N., Khan, U., Blau, W. J., & Gun'ko, Y. K. (n.d.). Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. Carbon, 44(9), 1624-1652.

³⁰ Treacy M.M.J., Ebbesen T. W., Gibson J.M., (1998), Exceptionally high Young's Modulus observed for individual carbon nanotubes. Nature, 381, n.20, pp. 678-680.

³¹ He, X. Q., Kitipornchai, S., & Liew, K. M. (2005). Buckling analysis of multi-walled carbon nanotubes: a continuum model accounting for van der Waals interaction. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 53(2), 303-326.

³² Sanchez-Portal, D., Artacho, E., Soler, J. M., Rubio, A., & Ordejon, P. (1998). Ab-initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes. Audio, Transactions of the IRE Professional Group on, PhysRev B.59.12678.

³³ Charlier, J. C. (2002). Defects in Carbon Nanotubes. Accounts of Chemical Research, 35(12), 1063-1069.

³⁴ Charlier, J. C. (2002). Defects in Carbon Nanotubes. Accounts of Chemical Research, 35(12), 1063-1069.

³⁵ Czerw, R., Terrones, M., Charlier, J. C., Blase, X., Foley, B., Kamalakaran, R., et al. (2001). Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes. Nano Letters, 1, 457-460.

³⁶ M. Terrones, P.M. Ajayan, F. Banhart, X. Blase, D.L. Carroll, J.C. Charlier, R. Czerw, B. Foley, N. Grobert, R. Kamalakaran, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, T. Seeger, H. Terrones. N-doping and coalescence of carbon nanotubes: synthesis and electronic properties. Applied Physics A, March 2002, 74, issue 3, pp 355-361.

³⁷ Campos-Delgado, J., Maciel, I. O., Cullen, D. A., Smith, D. J., Jorio, A., Pimenta, M. A., et al. (2010). Chemical Vapor Deposition Synthesis of N-, P-, and Si-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes. ACS Nano, 4(3), 1696-1702.

-
- ³⁸ Botello-Méndez, A., Campos-Delgado, J., Morelos-Gómez, A., Romo-Herrera, J. M., Rodríguez, Á. G., Navarro, H., et al. (n.d.). Controlling the dimensions, reactivity and crystallinity of multiwalled carbon nanotubes using low ethanol concentrations. *Chemical Physics Letters*, 453(1–3), 55–61.
- ³⁹ Segura-Cardenas, E., Reyes-Reyes, M., & López-Sandoval, R. (2012). Effects of Varying the Content of Alcohol in the Reaction Mixture on the Graphitization of MWCNTs and Their Surface Functionalization. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(17), 9783–9792.
- ⁴⁰ Morelos-Gómez, A., López-Urías, F., Muñoz-Sandoval, E., Dennis, C. L., Shull, R. D., Terrones, H., & Terrones, M. (2010). Controlling high coercivities of ferromagnetic nanowires encapsulated in carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 5906–5914.
- ⁴¹ Czerw, R., Terrones, M., Charlier, J. C., Blase, X., Foley, B., Kamalakaran, R., et al. (2001). Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes. *Nano Letters*, 1, 457–460.
- ⁴² Terrones, M., Grobert, N., Olivares, J., Zhang, J. P., Terrones, H., Kordatos, K., et al. (n.d.). Controlled production of aligned-nanotube bundles. *Nature*, 388(6637), 52–55.
- ⁴³ Terrones, M. (2003). SCIENCE AND TECHNOLOGY OF THE TWENTY-FIRST CENTURY: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. *Annual Review of Materials Research*, 33(1), 419–501.
- ⁴⁴ Terrones, M. (2004). Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. *International Materials Reviews*, 49(6), 325–377.
- ⁴⁵ Mayne, M., Grobert, N., Terrones, M., Kamalakaran, R., Rühle, M., Kroto, H. W., & Walton, D. R. M. (2001). Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols. *Chemical Physics Letters*, 338(2–3), 101–107.
- ⁴⁶ LEON, Maria Patricia y RAMIREZ, Fernando. Caracterización morfológica de agregados para concreto mediante el análisis de imágenes. *Rev. ing. constr.* [online]. 2010, vol.25, n.2 [citado 2015-03-11], pp. 215-240
- ⁴⁷ www.imcyc.com
- ⁴⁸ H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, 2nd Ed., Academic Press, London (1997).
- ⁴⁹ Armostrong Thomas, *International Cement Review*, XXX Technical Congress FICEM-APCAP, septiembre 2013, Lima, Perú.
- ⁵⁰ Varela Rivera, J. L., Chan Esquivel, S. A. y Fernández Baqueiro, L. E. (2008). Sobrerresistencia en estructuras de concreto celular de autoclave. *Ingeniería, Revista Académica de la FI-UADY*, 12-2, pp. 45- 55.
- ⁵¹ Maekawa, K., Ishida, T., & Kishi, T. (2003). Multi-scale Modeling of Concrete Performance. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 1(2), 91–126.
- ⁵² http://www.nist.gov/el/building_materials/evcctl.cfm
- ⁵³ Jennings, H. M. (2000). A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*, 30(1), 101–116.
- ⁵⁴ Bullard, J. W., Jennings, H. M., Livingston, R. A., Nonat, A., Scherer, G. W., Schweitzer, J. S., et al. (2011). Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1208–1223.

-
- ⁵⁵ Peterson, V. K., Ray, A. S., & Hunter, B. A. (2006). A comparative study of Rietveld phase analysis of cement clinker using neutron, laboratory X-ray, and synchrotron data. *Powder Diffraction*, 21, 12–18.
- ⁵⁶ De la Torre, de, Á. G., Cabeza, A., Calvente, A., Bruque, S., & Aranda, M. A. G. (2001). Full Phase Analysis of Portland Clinker by Penetrating Synchrotron Powder Diffraction. *Analytical Chemistry*, 73(2), 151–156.
- ⁵⁷ Taylor, H. F. W. Nanostructure of C-S-H: Current status. *Advanced cement based materials*, 1993 1(1), 38-46.
- ⁵⁸ Nishi, F., & Takeuchi, Y. (1985). Tricalcium silicate Ca₃O [SiO₄]: the monoclinic superstructure. *Zeitschrift Für Kristallographie*, 172(3-4), 297–314.
- ⁵⁹ Nishi, F., & Takeuchi, Y. (1984). The rhombohedral structure of tricalcium silicate at 1200 C. *Zeitschrift Für Kristallographie*, 168(1-4), 197–212.
- ⁶⁰ Prewitt, C. T., Sueno, S., & Papike, J. J. (n.d.). The Crystal structures of high albite and monalbite at high temperatures. *American Mineralogist*, 61, 1213–1225.
- ⁶¹ Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2), 65–71.
- ⁶² T.C. Powers, T.L. Brownyard, Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste, Bull. 22, Res. Lab. of Portland Cement Association, Skokie, IL, U.S.A., reprinted from J. Am. Concr. Inst. (Proc.), 43 (1947). pp. 101–132, 249–336, 469–505, 549–602, 669–712, 845–880, 933–992.
- ⁶³ R. F. Feldman, P. J. Sereda, A new model for Hydrated Portland Cement and its practical implicatios. *Engineering Journal*, 53, No 8/9, August/September 1970, p 53-59.
- ⁶⁴ Thomas, J. J., Biernacki, J. J., Bullard, J. W., Bishnoi, S., Dolado, J. S., Scherer, G. W., & Luttge, A. (2011). Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development. *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1257–1278.
- ⁶⁵ Jennings, H. M. (2000). A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*, 30(1), 101–116.
- ⁶⁶ Rafiee, M. A., Narayanan, T. N., Hashim, D. P., Sakhavand, N., Shahsavari, R., Vajtai, R., & Ajayan, P. M. (2013). Hexagonal Boron Nitride and Graphite Oxide Reinforced Multifunctional Porous Cement Composites. *Advanced Functional Materials*.
- ⁶⁷ Zhang, M., Ye, G., & van Breugel, K. (2012). Modeling of ionic diffusivity in non-saturated cement-based materials using lattice Boltzmann method. *Cement and Concrete Research*, 42(11), 1524–1533.
- ⁶⁸ Liu, L., Jaramillo-Botero, A., Goddard, W. A., III, & Sun, H. (2012). Development of a ReaxFF Reactive Force Field for Ettringite and Study of its Mechanical Failure Modes from Reactive Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(15), 3918–3925.
- ⁶⁹ Ulm, F.-J. (2012). Nano-Engineering of Concrete. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 37(2), 481–488.

-
- ⁷⁰ Youssef, M., Pellenq, R. J. M., & Yildiz, B. (2011). Glassy Nature of Water in an Ultraconfining Disordered Material: The Case of Calcium–Silicate–Hydrate. *Journal of the American Chemical Society*, 133(8), 2499–2510.
- ⁷¹ Makar, J., & Gopalarishnan, K. (2011). The effect of SWCNT and other nanomaterials on cement hydration and reinforcement. *Nanotechnology in Civil Infrastructure: a Paradigm Shift*. Springer, Berlin, 103–130.
- ⁷² Selvam, R. P., Selvam, R. P., Hall, K. D., Hall, K. D., Subramani, V. J., Subramani, V. J., et al. (2011). Nano-optimized Construction Materials by Nano-seeding and Crystallization Control. *Nanotechnology in Civil Infrastructure: a Paradigm Shift*, 207.
- ⁷³ Sanchez, F., & Sobolev, K. (2010). Nanotechnology in concrete – A review. *Construction and Building Materials*, 24(11), 2060–2071.
- ⁷⁴ Lee, J., Mahendra, S., & Alvarez, P. J. J. (2010). Nanomaterials in the Construction Industry: A Review of Their Applications and Environmental Health and Safety Considerations. *ACS Nano*, 4(7), 3580–35.
- ⁷⁵ Garboczi, E. J. (2009). Concrete nanoscience and nanotechnology: Definitions and applications. *Nanotechnology in Construction* 3.
- ⁷⁶ Zaki, S. I., & Ragab, K. S. (2009). How nanotechnology can change concrete industry. In 1st International Conference " Sustainable Built Environment Infrastructures in Developing Countries", ISSN (pp. 2170-0095).
- ⁷⁷ Pellenq, R. J. M., Kushima, A., Shahsavari, R., Van Vliet, K. J., Buehler, M. J., Yip, S., & Ulm, F. J. (2009). A realistic molecular model of cement hydrates. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(38), 16102–16107.
- ⁷⁸ Churakov, S. V. (2008). Hydrogen bond connectivity in jennite from ab initio simulations. *Cement and Concrete Research*, 38(12), 1359–1364.
- ⁷⁹ Zhang, J., Qin, L., & Li, Z. (2008). Hydration monitoring of cement-based materials with resistivity and ultrasonic methods. *Materials and Structures*, 42(1), 15–24.
- ⁸⁰ R. Sakurada, A.K. Singh, T. M. Briere, M. Uzawa, Y. Kawazoe, Crystal structure analysis of dicalcium silicates by ab-initio calculation. (2007). Crystal structure analysis of dicalcium silicates by ab-initio calculation, 32nd Conference on Our World in Concrete & Structures, Singapore 2007.
- ⁸¹ Allen, A. J., & Thomas, J. J. (2007). Analysis of C–S–H gel and cement paste by small-angle neutron scattering. *Cement and Concrete Research*, 37(3), 319–324.
- ⁸² Manzano, H., Ayuela, A., & Dolado, J. S. (2007). On the formation of cementitious C–S–H nanoparticles. *Journal of Computer-Aided Materials Design*, 14(1), 45–51.
- ⁸³ Dolado, J. S., Griebel, M., & Hamaekers, J. (2007). A molecular dynamic study of cementitious calcium silicate hydrate (C–S–H) gels. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(12), 3938–3942.
- ⁸⁴ Mukhopadhyay, A. K. (2011). Next-Generation Nano-based Concrete Construction Products: A Review. *Nanotechnology in Civil Infrastructure: a Paradigm Shift*, 207.

-
- ⁸⁵ Wu, W., Wu, W., Al-Ostaz, A., Al-Ostaz, A., Cheng, A., Cheng, A., et al. (2010). Concrete as a hierarchical structural composite material. *International Journal of Materials in Civil Engineering* 2008.
- ⁸⁶ Miravete, A., & Chiminelli, A. (n.d.). Modelización del comportamiento mecánico de materiales compuestos con nanotubos de carbono continuos., VIII congreso de propiedades mecánicas de sólidos, Gandía 2002.
- ⁸⁷ Manzano, H., Enyashin, A. N., Dolado, J. S., Ayuela, A., Frenzel, J., & Seifert, G. (2012). Do Cement Nanotubes exist? *Advanced Materials*.
- ⁸⁸ Sobolev, K. (2012). Tribo-Chemical Activation of Green Eco-Cements. In *Green Energy and Technology* (pp. 413–428). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- ⁸⁹ Sobolev, K., Flores, I., Hermosillo, R., & al, E. (2006). Nanomaterials and nanotechnology for high-performance cement composites. *Proceedings of ACI Sessions on “Nanotechnology of concrete: recent developments and future perspectives”*, November 7, 2006, USA.
- ⁹⁰ Metaxa, Z. S., Seo, J.-W. T., Konsta-Gdoutos, M. S., Hersam, M. C., & Shah, S. P. (2012). Highly concentrated carbon nanotube admixture for nano-fiber reinforced cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, 34(5), 612–617.
- ⁹¹ Abu Al-Rub, R. K., Ashour, A. I., & Tyson, B. M. (2012). On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites. *Construction and Building Materials*, 35, 647–655.
- ⁹² Collins, F., Lambert, J., & Duan, W. H. (2012). Cement & Concrete Composites. *Cement and Concrete Composites*, 34(2), 201–207.
- ⁹³ Kordkheili, H. Y., Hiziroglu, S., & Farsi, M. (2012). Some of the physical and mechanical properties of cement composites manufactured from carbon nanotubes and bagasse fiber. *Materials & Design*, 33, 395–398.
- ⁹⁴ Ludvig, P., Calixto, J. M., Ladeira, L. O., & Gaspar, I. C. P. (2011). Using Converter Dust to Produce Low Cost Cementitious Composites by in situ Carbon Nanotube and Nanofiber Synthesis. *Materials*, 4(12), 575–584.
- ⁹⁵ Tyson, B. M., Abu Al-Rub, R. K., Yazdanbakhsh, A., & Grasley, Z. (2011). Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers for Enhancing the Mechanical Properties of Nanocomposite Cementitious Materials. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23(7), 1028–1035.
- ⁹⁶ Morsy, M. S., Alsayed, S. H., & Aqel, M. (2011). Hybrid effect of carbon nanotube and nano-clay on physico-mechanical properties of cement mortar. *Construction and Building Materials*, 25(1), 145–149.
- ⁹⁷ G.Y. Li, P.M. Wang, X. Zhao, Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes, *Carbon* 43 (2005) 1239–1245.
- ⁹⁸ S. Musso, J.M. Tulliani, G. Ferro, A. Tagliaferro, Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites, *Compos. Sci. Tech.* 69 (2009) 1985–1990.
- ⁹⁹ Nochaiya, T., & Chaipanich, A. (2011). Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials. *Applied Surface Science*, 257(6), 1941–1945.

-
- ¹⁰⁰ P. Torkittikul, A. Chaipanich, Bioactivity properties of white Portland cement paste with carbon nanotubes, in: Proceedings of INEC 2010 3rd International Nanoelectronics Conference, Hong Kong, 2010, pp. 838–839.
- ¹⁰¹ A. Chaipanich, T. Nochaiya, W. Wongkeo, P. Torkittikul, Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes–fly ash cement composites, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 1063–1067.
- ¹⁰² Sagar, T., V, SS, Q., & NR, B. (2011). Experimental Investigation on Effect of Carbon Nanotubes and Carbon Fibres on the Behavior of Plain Cement Mortar Composite Round Bars under Direct Tension. *ISRN Nanotechnology*, 2011, 1–18.
- ¹⁰³ Nasibulina, L. I., Anoshkin, I. V., Shandakov, S. D., Nasibulin, A. G., Cwirzen, A., Mudimela, P. R., et al. (2010). Direct Synthesis of Carbon Nanofibers on Cement Particles. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2142(-1), 96–101.
- ¹⁰⁴ Wille, K., & Loh, K. J. (2010). Nanoengineering Ultra-High-Performance Concrete with Multiwalled Carbon Nanotubes. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2142(-1), 119–126.
- ¹⁰⁵ Habermehl-Cwirzen, K., Penttala, V., & Cwirzen, A. (2008). Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites. *Advances in Cement Research*, 20(2), 65–73.
- ¹⁰⁶ Yakovlev, G., Keriené, J., Gailius, A., & Girnienė, I. (2006). Cement based foam concrete reinforced by carbon nanotubes. *Materials Science [Medžiagotyra]*, 12(2), 147–151.
- ¹⁰⁷ Sanchez, F., & Sobolev, K. (2010). Nanotechnology in concrete – A review. *Construction and Building Materials*, 24(11), 2060–2071.
- ¹⁰⁸ Giraldo, M. A., & Tobón, J. I. (2006). Evolución mineralógica del cemento portland durante el proceso de hidratación. *Dyna*, (148), 69–81.
- ¹⁰⁹ M. Bishop, PhD Thesis, Rice University, 2001.
- ¹¹⁰ <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/>
- ¹¹¹ Vic Perry et al, Workshop on Nanotechnology for Cement & Concrete, sep 2007.
- ¹¹² Thomas, J. J., Biernacki, J. J., Bullard, J. W., Bishnoi, S., Dolado, J. S., Scherer, G. W., & Luttge, A. (2011). Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development. *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1257-1278.
- ¹¹³ Wong E. W, Sheehan P.E., Lieber C.M. (1997), Nonobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and toughness of Nanorods and Nanotubes. *Science* 277, 1971-1975.
- ¹¹⁴ Xiao-Lin Xie, Yiu-Wing Mai, Xing-Ping Zhou, Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Volume 49, Issue 4, 19 May 2005, Pages 89-112
- ¹¹⁵ Cheol Park, Zoubeida Ounaies, Kent A Watson, Roy E Crooks, Joseph Smith Jr., Sharon E Lowther, John W Connell, Emilie J Siochi, Joycelyn S Harrison, Terry L. St Clair, Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication, *Chemical Physics Letters*, Volume 364, Issues 3–4, 4 October 2002, Pages 303-308.

-
- ¹¹⁶ Cwirzen, A., Habermehl-Cwirzen, K., & Penttala, V. (2008). Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites. *Advances in cement research*, 20(2), 65-73.
- ¹¹⁷ Ghasemzadeh, H., & Jalalabad, E. A. (2011). Computing the compressive strength of carbon nanotube/cement composites. *International Journal of Civil Engineering*, 9, 1–7.
- ¹¹⁸ P. Hohenberg, W. Kohn, W, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- ¹¹⁹ W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133
- ¹²⁰ José M. Soler, Emilio Artacho, Julian D. Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón and Daniel Sánchez-, The Siesta method for ab initio order-N materials simulation, *Portal J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745-2779 (2002).
- ¹²¹ J. Junquera, O. Paz, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 235111.
- ¹²² N. Troullier, J. L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1993
- ¹²³ L. Kleinman, D. M. Bylander, Efficacious Form for Model Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 48 (1982) 1425
- ¹²⁴ <http://gdis.sourceforge.net/index.html>.
- ¹²⁵ Journet, C., Maser, W. K., Bernier, P., Loiseau, A., de La Chapelle, M. L., Lefrant, D. L. S., ... & Fischer, J. E. (1997). Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *nature*, 388(6644), 756-758.
- ¹²⁶ Huang, S., Woodson, M., Smalley, R., & Liu, J. (2004). Growth mechanism of oriented long single walled carbon nanotubes using “fast-heating” chemical vapor deposition process. *Nano Letters*, 4(6), 1025-1028.
- ¹²⁷ V. K. Peterson, B. Hunter, A. Ray, and L.P. Aldridge. Quantitative phase analysis of cement clinker using Rietveld analysis: comparison of results from various sources, *Journal of the American Ceramics Society*.
- ¹²⁸ Golovastikov, N. I. (1975). Crystal Structure of Tricalcium Silicate, $3\text{CaOSiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 20, 441-445.
- ¹²⁹ Jeffery, J. W. (1952). The tricalcium silicate phase. In *Proceedings of the Third International Symposium on the Chemistry of Cement, London* (pp. 30-48).
- ¹³⁰ MUMME W G. Crystal structure of tricalcium silicate from a Portland cement clinker and its application to quantitative XRD analysis[J]. *Neues Jahrb Miner*, 1995,4 :145-160.
- ¹³¹ W.G. Mumme, R.J. Hill, G. Bushnell-Wye, E.R. Segnit, Rietveld structure refinement, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases, *N Jb Miner Abh* 169 (1) (1995) 35-68
- ¹³² Nishi, F. & Takeuchi, Y. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1169-1173.

-
- ¹³³ Colville, A. A. & Geller, S. (1971). *Acta Cryst.* B27, 2311-2315.
- ¹³⁴ Zeitschrift fur Kristallographie 94 (1936) 375-396, On the crystal structure of gypsum Ca S O4 (H2 O)2_cod_database_code 1010981_database_code_amcsd 0017897
- ¹³⁵ Busing W. Levy H. Neutron Diffraction Estudy of Calcium Hydroxide, *Journal of Chemical Physics* 26 (1957) 563-568
- ¹³⁶ Hartman M. R., Berliner R. Investigation of the structure of ettringite by time-of-light neutron powder diffraction technique, *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 364-370.
- ¹³⁷ Manzano, H., Ayuela, A., & Dolado, J. S. (2007). On the formation of cementitious C–S–H nanoparticles. *Journal of computer-aided materials design*, 14(1), 45-51.
- ¹³⁸ Giraldo, M. A., & Tobón, J. I. (2006). Evolución mineralógica del cemento portland durante el proceso de hidratación. *Dyna*, (148), 69–81.
- ¹³⁹ Makar, J. M., & Chan, G. W. (2009). Growth of Cement Hydration Products on Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(6), 1303–1310.
- ¹⁴⁰ Stutzman, P. E. (1996). *Guide for X-ray powder diffraction analysis of Portland cement and clinker*. US Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, Office of Applied Economics, Building and Fire Research Laboratory.
- ¹⁴¹ Pelisser, F., Gleize, P. J. P., & Mikowski, A. (2012). Effect of the Ca/Si Molar Ratio on the Micro/nanomechanical Properties of Synthetic CSH Measured by Nanoindentation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(32), 17219-17227.
- ¹⁴² Pelisser, F., Gleize, P. J. P., & Mikowski, A. (2012). Effect of the Ca/Si Molar Ratio on the Micro/nanomechanical Properties of Synthetic CSH Measured by Nanoindentation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(32), 17219-17227.
- ¹⁴³ ASTM C 192/C 192M-00
- ¹⁴⁴ ASTM C 39/C 39M-01

Anexos

1.- Artículo enviado a la revista "*Cement and concrete Composites Journal*" para su revisión solicitando la publicación del mismo lleva por título:

"Efficient Reinforcement of Concrete Enriched with Nitrogen-Doped and Oxygen-Functionalized Carbon Nanotubes.."