



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

FACULTAD DE INGENIERIA

**EL USO DE NANOTUBOS DE CARBONO EN EL CONCRETO
PARA MEJORAR SU DESEMPEÑO Y DURABILIDAD**

T E S I S

QUE PARA OPTAR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

INGENIERIA CIVIL – GESTION ADMINISTRATIVA DE LA CONSTRUCCION

P R E S E N T A :

RAFAEL GUZMAN SUAREZ

TUTOR:

JUAN LUIS COTTIER CAVIEDES



2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

En la más oscura de las noches, cuando la luna se muestra indiferente, solo puedes confiar en las estrellas.

A Verena, Carmina y Diana, por el irrecuperable tiempo que estuve ausente, les estaré eternamente agradecido.

A mi familia, por su paciencia, consecuencia de mi idea de crecer.

Tabata, aún te veo entre las sombras....

Juan Luis Cottier, gracias por tu incondicional apoyo, tenacidad y asertiva orientación siempre en el camino correcto dentro de la investigación.

Marco Tulio Mendoza, quien desde un inicio creó en mí.

Jesus Hugo Mesa, quien siempre se preocupó por llevarnos más allá de las aulas.

A todos mis profesores y compañeros quien ahora son invaluable amistad y excelentes profesionistas.

INTRODUCCIÓN

1. NANOTECNOLOGÍA

- 1.1. Definición
- 1.2. Aplicaciones al concreto
- 1.3. Nanopartículas
 - 1.3.1. Concreto con nanopartículas
- 1.4. Nanomecánica

2. NANO TUBOS DE CARBONO

- 2.1. Antecedentes
- 2.2. Tipos de NTC
- 2.3. Estructura molecular
- 2.4. Propiedades mecánicas
 - 2.4.1. Formas de medición
- 2.5. Propiedades físicas
 - 2.5.1. Conductividad térmica
 - 2.5.2. Comportamiento eléctrico
- 2.6. Usos y Aplicaciones
- 2.7. Proceso de elaboración
 - 2.7.1. Arco eléctrico
 - 2.7.1.1. Vaporización
 - 2.7.1.2. Nitrógeno líquido
 - 2.7.2. Ablación laser
 - 2.7.3. Deposición química en fase vapor (CVD)
 - 2.7.3.1. Deposición química en fase vapor térmica (CVD)
 - 2.7.3.2. Plasma (CVD)
 - 2.7.3.3. Deposición química en fase vapor asistida por laser (LCVD)
 - 2.7.3.4. Desarrollo en fase vapor
 - 2.7.3.5. Deproporción de monóxido de carbono (HiPCo)
- 2.8. Patentes

3. APLICACIONES A LOS CONCRETOS

- 3.1. Antecedentes
- 3.2. Resistencia de la pasta de cemento
 - 3.2.1. Hidratación
 - 3.2.2. Microestructura de la pasta de cemento
- 3.3. Concretos de alta resistencia
- 3.4. Propiedades mecánicas del concreto
- 3.5. Nanotubos de carbono en el concreto

4. DISEÑO DE MEZCLA DE CONCRETO CON NTC

- 4.1. Antecedentes
- 4.2. Experimentación
 - 4.2.1. Elaboración de las muestras
 - 4.2.2. Enlace de los NTC
 - 4.2.3. Dispersión de los NTC
 - 4.2.4. Materiales
 - 4.2.4.1. Cemento
 - 4.2.4.2. Agua
 - 4.2.4.3. Agregado fino
 - 4.2.4.4. NTC
 - 4.2.4.5. Fibras de Carbono
 - 4.2.5. Carboxilación de los NTC
 - 4.2.6. Preparación de las muestras
 - 4.2.7. Metodología de ensaye
- 4.3. Programa de experimentación
 - 4.3.1. Equipo y materiales
 - 4.3.1.1. Maquinaria para compresión
 - 4.3.1.2. Mezclador mecánico
 - 4.3.1.3. Máquina agitadora para mallas
 - 4.3.1.4. Mallas
 - 4.3.1.5. Charolas
 - 4.3.1.6. Moldes
 - 4.3.1.7. Balanza
 - 4.3.1.8. Pisón
 - 4.3.1.9. Probetas
 - 4.3.1.10. Cuchara de albañil
 - 4.3.1.11. Arena
 - 4.3.1.12. Espátula de hule semiduro
 - 4.3.1.13. Guantes
 - 4.3.1.14. Agua
 - 4.3.1.15. Lubricante
 - 4.3.1.16. Parafina y brea
- 4.4. Resultados
 - 4.4.1. Propiedades mecánicas
 - 4.4.2. Espectrofotómetro de transformada de Fourier
 - 4.4.3. Porosidad, tamaño y distribución de los poros

INDICE

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

BIBLIOGRAFIA

ANEXOS

GLOSARIO DE TÉRMINOS

NTC	Nanotubos de carbono
NTCH	Nanotubo de carbono de una hoja
NTCMH	Nanotubo de carbono de múltiples hojas
a/c	Relación agua cemento
CVD	Deposición química en fase vapor
C-S-H	Silicato de calcio hidratado
CPO	Cemento portland ordinario
AFt	Etringita
AFm	Monosulfato
PCA	Asociación del Cemento Portland (portland Cement Association)

INTRODUCCIÓN

ANTECEDENTES

El concreto es el material más usado en el planeta, tanto como el agua. Aproximadamente 6.0 billones de toneladas son producidas anualmente y es el material actualmente más utilizado en la construcción de obras de infraestructura y edificaciones a nivel mundial.

A pesar de que la fabricación del concreto es eficiente hoy día, debido al gran volumen de producción, las emisiones y la energía relacionada con su proceso requiere la optimización de procesos para lograr de este material, uno sustentable.

Estudios demuestran que al concreto se le asocia un menor consumo de energía por metro cuadrado en oficinas que el aceroⁱ.

La PCA, reportó que en 2005, se fabricaron 2,310 millones de toneladas en el mundo,ⁱⁱ y como resultado se emitieron 208 millones de toneladas de CO₂. Una mejora sustancial en la durabilidad o en los procesos de fabricación mitigaría anualmente una cantidad importante de emisiones.

Debido a que la resistencia o capacidad de carga es uno de los parámetros más relevantes cuando se construye, no se ha profundizado agresivamente en comprender a fondo cómo funciona el concreto como un sistema para mejorar no solo su desempeño sino lograr mejores resultados.

En la actualidad, el diseño y destino de una mezcla se enfoca principalmente a la parte estructural, donde buscamos principalmente satisfacer las condiciones de servicio, vida útil del elemento y costos aceptables.

Dentro de los retos a los cuales los diseñadores y constructores se enfrentan hoy día, generalmente se ven limitados a una lista de objetivos que pretenden satisfacer o alcanzar con el diseño del proyecto, aunado a una serie de restricciones que deberán tomar en cuenta durante el proceso constructivo y la vida útil de la obra.

Debemos considerar que un diseño es un proceso cíclico que parte de una hipótesis general y a lo largo de su desarrollo recopila información básica que nos permite ensayar hasta lograr una propuesta que cumpla con los objetivos.

La combinación de los materiales principales que justifican a la estructura, responde principalmente a la relación costo beneficio y, a lo largo de la vida de la misma, con el solo hecho de pensar que es una estructura versátil que satisface cualquier condición, se le llegan a hacer adecuaciones mayores que afectan su durabilidad y desempeño.

Existe la creciente necesidad de construir cada día más viviendas, edificaciones e infraestructura para satisfacer la demanda por lo que optimizar los materiales será en un futuro una necesidad básica y, si el concreto ocupa la mayor parte de la construcción actual, debemos cambiar la forma de verlo como solo una materia prima, habrá que lograr su evolución a un material inteligente que permita optimizar cualquier tipo de estructura.

INTRODUCCIÓN

Sabemos que son cuatro los componentes básicos para la elaboración del concreto (cemento, agua, arena, grava) pero hoy día hasta nueve diferentes ingredientes como acelerantes, superfluidificantes, fibras, inclusores, etc., pueden ser agregados a una mezcla para mejorar su desempeño y, con esto se vuelve más complejo su uso, manejo y resultado deseado.

El concreto ha sido considerado al día de hoy como un material noble y común dentro de la construcción, sin tomar en cuenta que no solo es el diseño de la mezcla una parte primordial para su destino final, el proceso de elaboración, el vaciado y el curado se pasan por alto en la gran mayoría de las edificaciones.

El control de calidad lo justifican solo con cierto tipo de estructuras, cuando todo elemento debería de cumplir con los procesos para lograr las características para el que fue diseñado.

Justificación

Los requerimientos del concreto de hoy se enfocan en lograr un mejor desempeño, así como la capacidad para resistir el agrietamiento que se presenta en la vida del mismo y, otorgar una mayor durabilidad, más que una mayor capacidad de carga.

Si bien la tecnología nos permite elaborar concretos para diversas aplicaciones como serían concretos ecológicos, permeables, de alta resistencia entre otros; resultado de un mejor diseño de mezclas e innovadores aditivos; debemos considerar que tan solo la producción del cemento produce entre el 5 y 10% de las emisiones de dióxido de carbono a nivel mundial y, tan solo el 10% de reducción de las emisiones lograrían el 20% de la meta propuesta por el protocolo de Kyoto, lo que implica que desarrollamos tecnología, pero a un alto costo a largo plazo. Cabe mencionar que México, se encuentra en el décimo lugar y contamina a nivel global, el equivalente al 2.0%.

La clave para capacidad y durabilidad del concreto viene de la organización y estructura de las nanopartículas que lo conforman, aportaciones a esta estructura pueden mejorar radicalmente su desempeño logrando un material con mejores cualidades físicas y mecánicas.

La nanotecnología tiene el potencial de desarrollar las propiedades deseadas del concreto mientras ayuda a sobrellevar algunos de los retos a que se enfrenta la industria de la construcción.

Mejorar la mezcla con nanotubos de carbono permitirá obtener una mayor resistencia y durabilidad que implicaría reducir secciones y menor mantenimiento.

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

General

Estudiar el uso de nanotubos de carbono en el concreto para mejorar su desempeño y durabilidad como material fundamental en la construcción.

Específico

Estudiar a un nivel nano, el comportamiento de la adición de nanotubos de carbono en una mezcla de concreto.

Establecer las diferencias entre el diseño de la mezcla con adición de nanotubos de carbono y una mezcla normal.

Identificar los riesgos al adicionar nuevos elementos a la mezcla.

ALCANCES

Estudiar la estructura molecular de cemento y su interacción con los materiales dentro del diseño de una mezcla, analizar el proceso de hidratación a nivel molecular.

Establecer la teoría básica del uso de los nanotubos de carbono dentro del diseño de la mezcla y utilizarlos para el desarrollo de la misma estableciendo estrictos parámetros para su ensaye final.

Analizar a nivel molecular la mezcla y el desempeño de los nanotubos de carbono como refuerzo.

I. NANOTECNOLOGÍA

1.1. DEFINICIÓN

La nanotecnología es la ciencia de la microingeniería que maneja el uso de partículas menores de 100 nanómetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9}$).

“La Nano-ciencia se enfoca en los aspectos fundamentales de la fabricación a nanoescala”ⁱⁱⁱ

1.2. APLICACIONES AL CONCRETO

Durante los últimos 20 años se han intensificado los estudios y las aplicaciones en el concreto, con la finalidad de mejorar no solo su resistencia por medio de la nanotecnología.

Muchas de las aplicaciones pretenden mejorar sus propiedades, evitando así el agrietamiento o las microfisuras que se presentan a lo largo del proceso de curado.

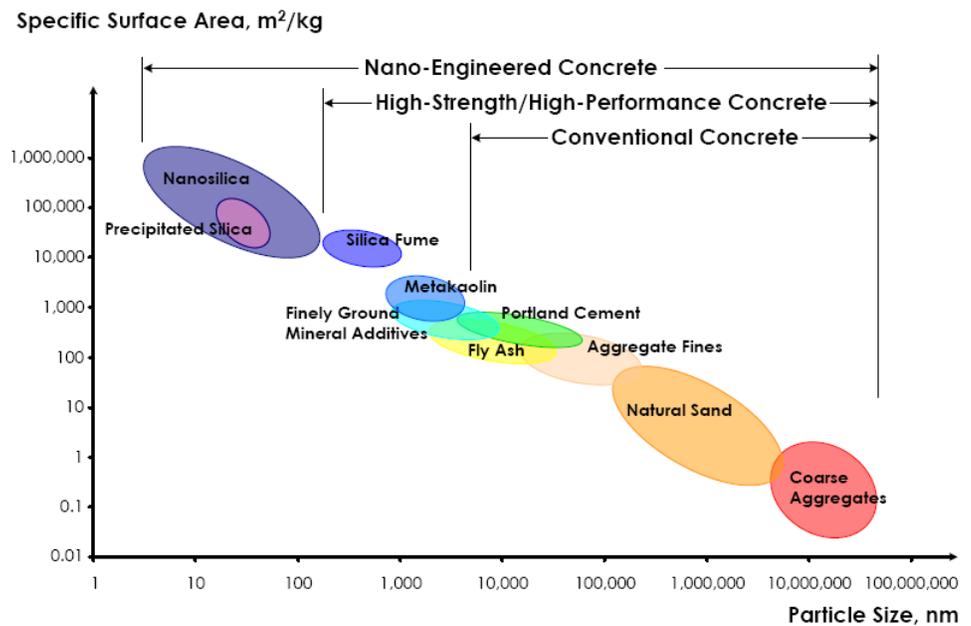


Ilustración 1 Escala del tamaño relativo de las partículas al concreto, Cortesía Foro Rusnanotech, 2010, Konstantin Sobolev

Existen también nano fibras que permiten que un elemento estructural esbelto de concreto sea dúctil.

El uso de las nano-partículas podría lograr que los materiales utilizados para la construcción cuenten con mejores características como es el caso de los concretos autocompactantes, en donde la adición de nano-sílica mejora notablemente su trabajabilidad y resistencia.

Muchos son los factores que se pueden mejorar con el uso de las nano-partículas en las mezclas^{iv}.

- Nano-partículas bien dispersas en la mezcla, pueden mejorar la trabajabilidad y resistencia a la segregación en el sistema.
- Llenan los espacios entre los granos de cemento.
- Logran acelerar el proceso de hidratación.
- Mejoran notablemente la zona de contacto de los agregados por lo que la adherencia con la pasta de cemento es mejor.

I. NANOTECNOLOGÍA

La posibilidad de poder analizar las estructuras que actualmente conforman los materiales a un nivel atómico, nos permiten, no solo medir los esfuerzos y dureza de los materiales sino estudiar la estructura de los materiales base cemento y sus formas de fractura.

Entender la estructura a este nivel ayuda a entender el proceso relacionado a la producción y el uso en los materiales destinados a la construcción con la finalidad de poder hacer de estos las modificaciones necesarias para lograr que se desempeñen como necesitamos o incluso hacerlos para aplicaciones específicas.

Una de las ramas que puede tener aplicaciones inmediatas a la mejora tecnológica del concreto, es la nano-química, tomemos como ejemplo, los polímeros de éter policarboxílico (PCE) desarrollados por BASF, que apoyados por la tecnología y aplicaciones a nano-escala, permiten el desarrollo de polímeros, que permiten modificar la absorción de las moléculas por la fase C_3A , que permite dar mayor evolución a las resistencias, tempranas, da mejor trabajabilidad y evita que se formen grumos en la mezcla.

1.3. NANOPARTÍCULAS

Los nanomateriales muestran propiedades físicas y químicas únicas que permiten el desarrollo de materiales mas eficientes que los actuales. Estas partículas tan finas ofrecen el desarrollo de tales características. Los NTC son excelentes conductores eléctricos.

La aplicación de los nanomateriales en la producción del cemento y concreto puede mejorar notablemente sus características debido a que la vida útil de concreto y su resistencia son determinadas por su microestructura^v.

Ginebara postuló que el tamaño de la partícula afecta directamente la cinética del cemento^{vi}. Demostró, que la reducción del tamaño de las partículas puede lograr un fraguado y endurecimiento más rápido debido al incremento de las fuerzas electrostáticas y el área de contacto.

1.3.1. Concreto con Nanopartículas

Estudios elaborados por H. Li, demuestran que es factible incrementar la capacidad a la compresión y flexión utilizando las nanopartículas con nano- Fe_2O_3 y nano- SiO_2 .

Incrementando las dosis de nano- SiO_2 mejora las capacidades de los morteros. Se ha probado utilizando microscópicos electrónicos que las nanopartículas de nano- Fe_2O_3 y nano- SiO_2 llenan los espacios y reducen en contenido de $Ca(OH)_2$ dentro del proceso de hidratación. Estos efectos son los responsables de la mejora de las propiedades mecánicas de los morteros.

G. Li^{vii}, basado en los estudios realizados en el proceso de hidratación confirma que la actividad puzolánica de las cenizas se pueden mejorar significativamente con la aplicación de nano- SiO_2 . El concreto que se desarrolló logró una capacidad 81% mayor a los tres días comparándola con un

I. NANOTECNOLOGÍA

concreto simple; a los dos años, el concreto estudiado desarrollo una capacidad a la compresión de 115.9 MPa; el concreto portland testigo desarrolló 103.7 MPa.

Muchos investigadores han demostrado que, mientras más finas sean las partículas de SiO_2 más alta es la fuerza a la tensión.

Las nanopartículas se dispersan uniformemente en la pasta de cemento acelerando el proceso de hidratación, debido a su actividad. Adicional a esto, las nanopartículas llenan los poros incrementando la resistencia y, con esto la microestructura del cemento y la interacción entre la pasta de cemento, los agregados y el concreto.

Lu and Young^{viii} logró 800 MPa en muestras sujetas a compresión y Richard y Cheyrezy^{ix} lograron concretos (PRCs)¹ con capacidades entre 200 - 800 MPa y hasta 40 kJ m^2 en energías de fractura.

1.4. NANOMECÁNICA

Una de las principales aplicaciones para el concreto, es la rama de la “*nanomecánica*” cuyos principios se encuentran establecidos en los métodos mecánicos y estructurales de la ingeniería. Donde son los distintos elementos geométricos casos de análisis y estudio.

Debido a que el estudio de estos nuevos cuerpos son a escala muy pequeños, apoyaremos nuestros estudios en la física, específicamente en las fuerzas intermoleculares, y química cuántica.

Recientemente, los NTCs debido a su forma hueca y elongada, precisa estructura molecular con enlaces covalentes fuertes y su casi ausencia de superficie, hacen de ellos objeto de estudio y desarrollo para nuevos materiales y complementos de los mismos.

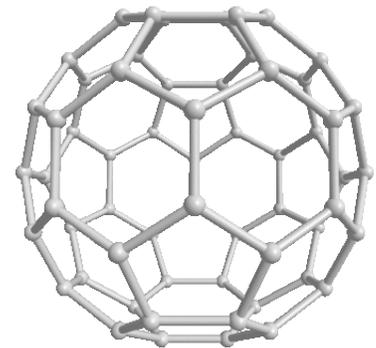


Ilustración 2. Fullerenos, cortesía Instituto Max-Planck

Debido a su elongada forma y su habilidad como *fullereno*² de mantener grandes distorsiones elásticas la resistencia se hace más significativa por lo que sus propiedades mecánicas son importantes para el desarrollo de aplicaciones estructurales.

Dentro del estudio de la nanomecánica, las formas de fractura o falla de los materiales es compleja, requiere de modelado micro, meso y macroscópico.

¹ Reactive Poweer Concretes (RPCs)

² Se conoce a los fullerenos como la tercera forma más estable del carbono, se presentan como esferas, cilindros o elipsoides.

II. NANOTUBOS DE CARBONO

2.1. ANTECEDENTES

Los NTCs fueron descubiertos por Iijima³ en 1991. Su elevado esfuerzo a la tensión, módulo de Young y otras propiedades mecánicas prometen el desarrollo de compuestos de alta resistencia para uso estructural.

En la actualidad, el potencial de los NTCs se puede desarrollar para diferentes aplicaciones, entre otras, el blindaje y reforzamiento de materiales.

El carbono permite debido al número atómico que lo caracteriza hacer enlaces fuertes entre dos átomos y formar estructuras bidimensionales muy estables.

El carbono cuenta exactamente con cuatro electrones libres y necesitar cuatro enlaces para hacer una estructura cerrada. Por lo que es estable como un elemento bidimensional unido por enlaces covalentes formando una estructura de grafeno⁴ de aproximadamente 0.3 nanómetros. Ésta habilidad de formar estructuras bidimensionales es lo que lo hace tan prometedor en futuro de la nanotecnología.

Desde que fueron inventados por Iijima su campo de aplicaciones crece y pueden ser utilizados en materiales electrónicos, bio-tecnología, química y en compuestos multifuncionales. Algunos de los estudios muestran que han soportado mas de 500 MPa de esfuerzo a través de la interface que se genera entre un polímero y un nanotubo de carbono, 10 veces mas que lo que se ha logrado entre un polímero y una fibra de carbono.

2.2. TIPOS DE NTC

La hibridación del orbital atómico del carbono en las formas sp , sp^2 y sp^3 , producen diferentes formas estructurales o alotropos. El carbón en forma de diamante muestra un enlace covalente tetrahédrico de tipo sp^3 . Cada átomo de carbono está enlazado a otras cuatro esquinas del tetraedro por medio de los enlaces covalentes. Ésta es la estructura de gran dureza y densidad que

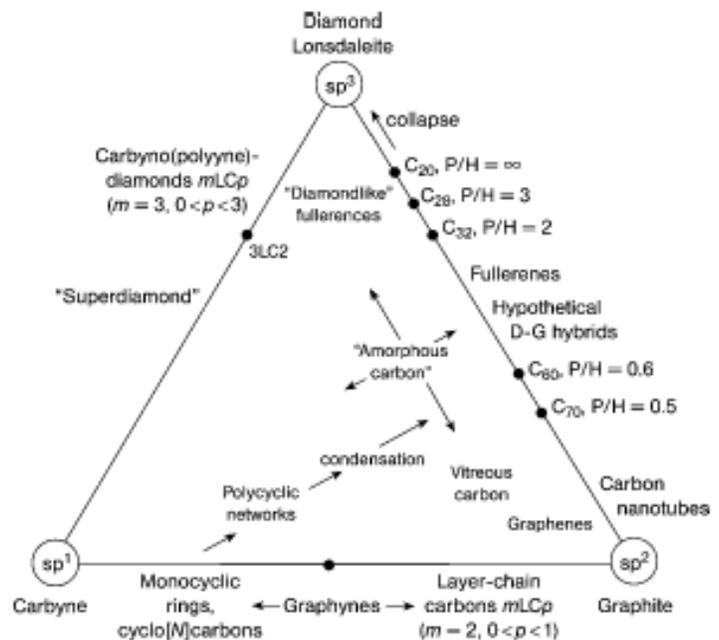


Ilustración 3. Diagrama basado en los enlaces del carbono. Copyright © (2001) Elsevier.

³ Sumio Iijima (1939-), físico japonés al cual se le atribuye el descubrimiento de los nanotubos de carbono en 1991, documento y descubrimiento que le hicieron ganador en conjunto con Luis Brus el premio de la Nanociencia "Kavli Prize" en 2008.

⁴ Estructura laminar plana, compuesta por átomos de carbono en forma de panal de abeja unida por enlaces covalentes a partir de la superposición de los híbridos sp^2 .

II. NANOTUBOS DE CARBONO

presenta el diamante. Los enlaces en el grafito son tipo sp^2 , en donde cada átomo se encuentra unido a tres regiones en un arreglo plano de forma triangular que forma hojas de anillos hexagonales. Estas hojas individuales se encuentran enlazadas entre ellas por las fuerzas de van der Waals. Todas las otras formas de carbono se encuentran calcificadas dentro de las formas intermedias o de transición, en donde el grado de hibridación de los átomos de carbono pueden ser expresados como sp^n ($1 < n < 3$, $n \neq 2$). Incluyendo a los fullerenos, las formas cilíndricas de carbono y a los NTC. Los fullerenos están formados hasta por 60 átomos de carbono con una arreglo esférico de 20 caras hexagonales y 12 caras pentagonales formando un icosaedro.

Las hojas de grafeno pueden ser enrolladas en diferentes estructuras, y pueden ser descritas por un

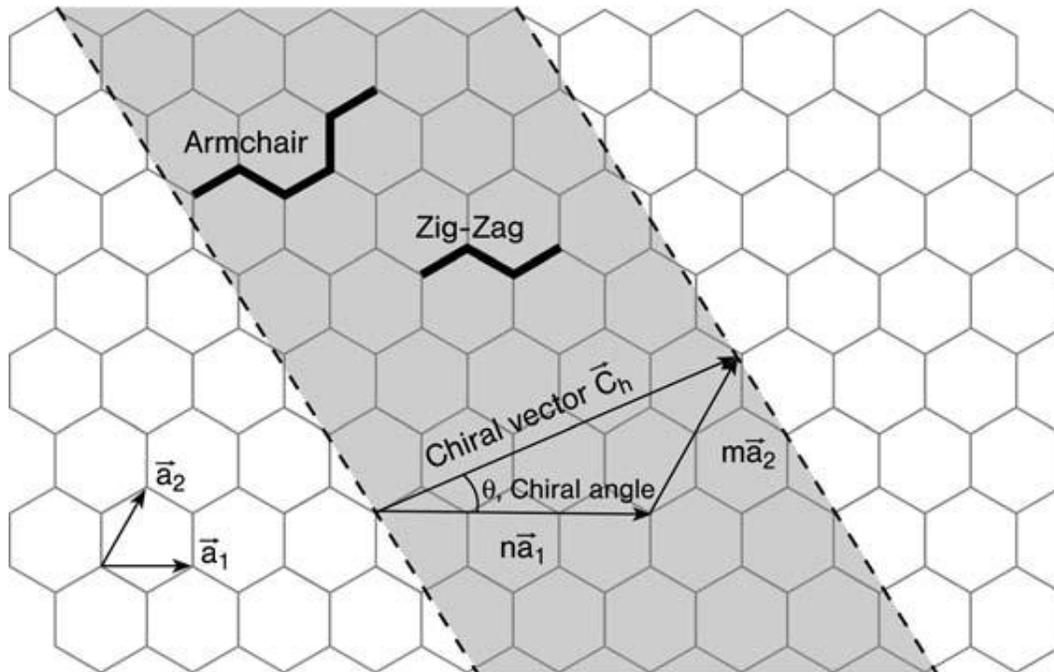


Ilustración 4: diagrama esquemático de un vector quiral y un ángulo quiral en una hoja de grafeno enrollada con una estructura hexagonal periódica. Copyright © (2001) Elsevier.

vector quiral (\vec{C}_h) descrito por la siguiente ecuación.

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad \text{Eq. (1)}$$

En donde \vec{a}_1 y \vec{a}_2 son vectores unitarios en una rejilla hexagonal de dos dimensiones mientras que n y m son enteros.

La estructura de cualquier nanotubo puede ser expresada por dos enteros, n , m y un ángulo quiral θ . Si $n = m$ y $\theta = 30^\circ$, se forma una estructura conocida como "sillón" (armchair) mientras que los nanotubos en forma de zig – zag se pueden formar cuando m o $n = 0$ y $\theta = 0^\circ$. Los nanotubos quirales se forman para cualquier otro valor de n y m con θ entre 0° y 30° .

II. NANOTUBOS DE CARBONO

Se puede expresar el diámetro de un nanotubo con la expresión:

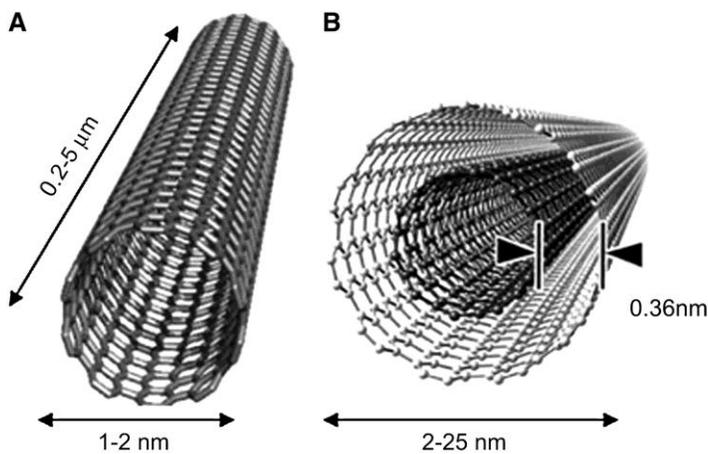
$$d = \frac{a\sqrt{m^2 + n^2 + nm}}{\pi} \quad \text{Eq. (2)}$$

Donde a es la constante del enrejado de una hoja de grafeno, descrita por la expresión $a = \sqrt{3}a_{c-c}$; y a_{c-c} es la distancia entre carbón y carbón (1.421 Å).

El ángulo quiral está dado por la expresión:

$$\tan \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n + m} \quad \text{Eq. (3)}$$

2.3. ESTRUCTURA MOLECULAR



mitad o abiertos.

Ilustración 5: Nanotubo de carbono de una hoja (A), nanotubo de carbono de múltiples hojas, cortesía de "The Journal of Nuclear Medicine"

Se puede describir un NTCH como una capa de grafeno enrollada tomando una forma tubular hecha de aros hexagonales de átomos de carbono. La forma tubular que adopta la capa se debe a que en los extremos existen mitades de moléculas de fullerenos formando una curvatura natural. Los aros pentagonales permiten dar una curvatura positiva a la superficie, que ayuda a cerrar el tubo en sus dos extremos. Un NTCMH es entonces un grupo de hojas de NTCH con los extremos cubiertos por fullerenos por la

Se usa una nomenclatura de índices enteros de dos grafenos (n,m), que describen el vector en la retícula correspondiente al vector quiral del nanotubo. Estos vectores determinan las direcciones en que las hojas de grafeno se enrollarán adquiriendo una forma tubular.

Una NTCH puede ser metálica o semiconductor, dependiendo de su vector quiral (n,m), se obtiene un nanotubo metálico si la diferencia de $n - m$ es un múltiplo de tres, en caso contrario el nanotubo es semiconductor.

Tanto los NTCH como los NTCMH cuentan con excelentes propiedades elastomecánicas debido a su arreglo bidimensional de los átomos de carbono en las hojas de grafeno que permite grandes distorsiones fuera del plano, de igual forma los enlaces entre los carbonos mantienen la hoja íntegra ante cualquier distorsión o fractura.

II. NANOTUBOS DE CARBONO

Esta característica mecánica de excepcional fuerza, rigidez y flexibilidad a lo largo del eje de los tubos, para deformaciones axiales han alcanzado para los NTCMH un módulo de Young mas allá de 1 TPa, y su límite de falla cerca de 120 GPa.

Los tubos se muestran extremadamente rígidos bajo una carga axial de compresión y se mantienen dentro del límite elástico aún aplicando grandes deformaciones⁵.

2.4. PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas de los NTC están relacionados en la forma que se presentan las uniones entre átomos de carbono. El mecanismo de unión de los NTC es similar al grafito. El número atómico del carbón es 6, y su estructura atómica es $1s^2 2s^2 2p^2$. Durante el proceso de formación del grafeno, un orbital s y dos orbitales p se combinan en un proceso de hibridación formando un orbital sp^2 que forma un ángulo de 120° con respecto al plano. Esta unión se refiere como unión- σ (unión sigma), que es una unión covalente fuerte que une átomos en un plano que da como resultado un fuerte y rígido NTC. El orbital p restante, perpendicular al plano de las uniones- σ , contribuye a la interacción entre capas y se le conoce como unión- π (unión pi), éste último no tiene la misma fuerza que la unión- σ .⁶

Debido a que la longitud de los NTC es considerablemente mayor que su radio, se les considera para su estudio como una viga elástica continua. Dichos estudios basados en su comportamiento, se basan en modelos usando la teoría elástica. Que muestran al NTC como un elemento flexible, capaz de resistir grandes deformaciones incluso cuando se dobla, flexiona y comprime, a diferencia de las fibras de carbono que se rompen fácilmente cuando son sometidas a una deformación mecánica.

El comportamiento que presentan los NTC bajo tensión, se puede medir con el módulo de Young, que nos daría el esfuerzo de tensión y la elongación. El módulo de Young para los NTC se ha medido de forma experimental, y se encuentra alrededor de los 1000 GPa.

El esfuerzo de tensión para un NTCMH en forma experimental es de 150 GPa. La combinación de alta capacidad al esfuerzo, rigidez y flexibilidad, hacen que los NTC sean elementos ideales para el refuerzo en los materiales.

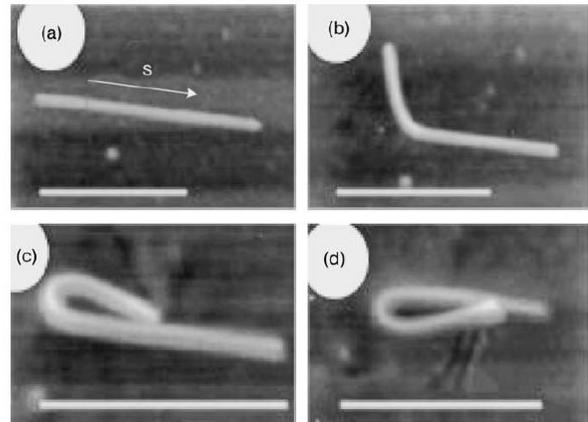


Ilustración 6. NTCMH de 10.5 nm de diámetro y 850 nm de largo. Doblado en pasos (a), (b), (c), (d). Copyright © (1997) Nature Publishing Company.

⁵ Estudios realizados usando simulaciones dinámicas moleculares clásicas con el potencial tersoff – Brenner.

⁶ Se han encontrado referencias que la fuerza cortante entre capas (la mas externa y la inmediata interna) es de 0.08 MPa y 0.3 Mpa de acuerdo a dos mediciones.

II. NANOTUBOS DE CARBONO

Los NTC sufren fracturas solamente cuando se les aplica esfuerzo axial.

2.4.1. Formas de Medición

Falvo^x utilizó un microscopio de fuerza atómica (AFM)⁷ para investigar las respuestas de flexión en largas cadenas de NTCHM. Se demostró que pueden ser flexionados alcanzando grandes ángulos repetidamente usando la punta de un microscópico sin sufrir una falla importante.

Uno de los parámetros importantes para medir las características de los NTC es el Modulo de Young, comparando estos con el acero, la flexibilidad que puede presentar es fundamental para el desempeño.

El módulo elástico de una viga restringida por ambos lados, producto de aplicar una fuerza vertical sufre una deflexión. Conociendo esta deflexión, el módulo elástico se puede determinar.

Con el apoyo del AFM, Wong^{xi} determinó el modulo elástico y resistencia a la flexión de un NTCHM restringido en sus extremos.

En la *Tabla 1* se pueden apreciar los módulos de Young experimentales así como la resistencia a la flexión de algunos modelos experimentales.

Tabla 1. Modulo de Young experimental para NTC

Investigador	Módulo de Young [TPa]	Tensión [GPa]	Tipo de NTC	Proceso de Síntesis	Metodo de Prueba
Treacy	1.8	-	NTCMH	Arco eléctrico	TEM
Krishnam	1.25	-	NTCH	Ablación laser	TEM
Wong	1.28	-	NTCMH	Arco eléctrico	AFM
Salvetat	0.81	-	NTCMH	Arco eléctrico	AFM
Salvetat	0.027	-	NTCMH	CVD	AFM
Yu	0.27 – 0.95	11 – 63	NTCMH	Arco eléctrico	SEM (tensión)
Yu	1	30	NTCH cuerda	Ablación laser	SEM (tensión)
Xie	0.45	3.6	NTCMH en paquetes	CVD	SEM (tensión)
Demczyk	0.9	150	NTCMH	Arco eléctrico	TEM

⁷ Instrumento mecánico – óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los piconewtons mediante una sonda o punta afilada en forma de pirámide acoplada a un listón muy flexible, de aproximadamente 200µm.

II. NANOTUBOS DE CARBONO

2.5. PROPIEDADES FÍSICAS

2.5.1. Conductividad Térmica

Los NTC tienen una inusual conductividad térmica alta⁸. La conductividad de un NTCH es $6600 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a temperatura ambiente, este valor es mucho más alto que el del grafito y el diamante.

2.5.2. Comportamiento Eléctrico

Debido a sus características anisotrópicas naturales del grafito, la conductividad de los cristales del grafito es muy alta resultado de la superposición de los orbitales pi consecuencia de los átomos de carbono adyacentes.

Las propiedades de los NTC varían de un semiconductor a un metal, dependiendo de la quiralidad y diámetro. El resultado de las medidas tanto teórica como experimental demuestran superiores propiedades eléctricas en los NTC^{xii}. Los NTCMH pueden transportar de 10^7 hasta 10^9 Acm^{-2} .

2.6. USOS Y APLICACIONES

La utilidad de los nanotubos de carbono en dispositivos o como compuesto en los materiales incrementa las posibilidades de desempeño debido a su precisa estructura y forma, así como la fuerza atribuida a sus enlaces covalentes lo que lo hacen objeto de estudio para usos y aplicaciones en el desarrollo de nuevos materiales y complementos para los mismos.

Uno de los retos más importante en la elaboración de nuevos compuestos, así como los complementos de los actuales, es lograr la homogénea dispersión de los nanotubos dentro de la matriz del nuevo compuesto. Ya que por sus características físicas, tienden a aglomerarse formando grupos compactos y, la aglomeración de los nanotubos puede dar como resultado un decremento en el esfuerzo mecánico así como propiedades físicas pobres. Lograr una distribución homogénea es esencial para lograr al máximo sus capacidades como elemento de refuerzo.

2.7. PROCESO DE ELABORACIÓN

Iijima fue uno de los pioneros en la elaboración, utilizando el proceso de arco, seguido por la técnica de ablación laser desarrollada por la Universidad Rice.

Durante los últimos años, la técnica CVD por sus siglas en inglés (chemical vapor deposition) se ha convertido en una técnica muy común para elaborar nanotubos. El proceso de elaboración depende de la aplicación y para el desarrollo de compuestos y otras aplicaciones estructurales, el reto es la elaboración de toneladas de los mismos.

⁸ Berber

II. NANOTUBOS DE CARBONO

A pesar de la aplicación y la elaboración, la habilidad de controlar el diámetro y la asimetría es crítica para el resultado.

2.7.1. Arco Eléctrico

2.7.1.1. Vaporización

Es la forma mas fácil y económica para elaborar NTC, usando una descarga eléctrica, laser o energía solar, se vaporiza el carbono del grafito sólido, de estado sólido a gaseoso.

En el proceso, se forma un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito puro, se usa como medio una atmósfera inerte de helio o argón en donde se aplica una corriente. La alta temperatura generada por el arco hace que los átomos de carbono se vaporicen del ánodo a plasma. Posteriormente el vapor se condensa y se deposita en el cátodo para formar un cilindro con una costra dura de un material fundido y un núcleo mas blando y fibroso que contiene nanotubos y otras nano partículas de carbono.

Como resultado del uso convencional del arco eléctrico convencional genera plasma inestable ya que no se genera una distribución homogénea en la distribución del arco eléctrico y una discontinuidad en el flujo. Lee^{xiii} introdujo un una técnica que permitía rotara el ánodo de grafito a una velocidad de $10^4 \text{ rev min}^{-1}$, la *ilustración 7* muestra un diagrama del aparato. Este proceso permite regular la producción de los NTC por medio de la velocidad de rotación. Ésta distribuye las micro descargas en una forma uniforme y estabiliza el plasma con altas temperaturas. Esto propicia la vaporización en el ánodo incrementando la densidad de los NTC. Como resultado, esta técnica puedes ser utilizada para producir NTC en gran escala.

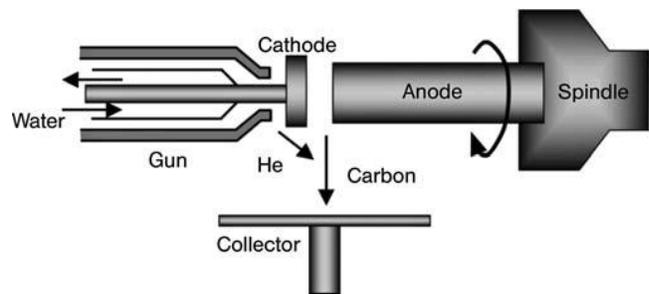


Ilustración 7. Diagrama del proceso de rotación de un electrodo en plasma.
Copyright © (2001) Elsevier.

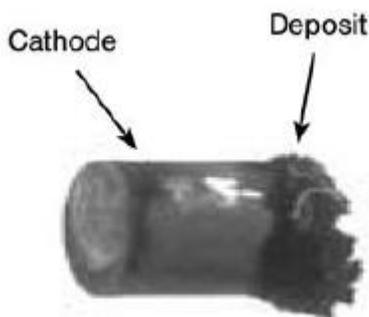


Ilustración 8. Imagen de un cátodo con un depósito de NTCMH en uno de los extremos.
Copyright © (2003) Springer Verlag.

La calidad y cantidad de nanotubos depende de las condiciones del proceso empleado, influye la eficiencia de enfriado del cátodo, el espacio entre los electrodos, la presión de la cámara, uniformidad del arco de plasma, la temperatura del plasma, etc.

2.7.1.2. Nitrógeno Líquido

Otro posible método de fabricación de NTCMH es utilizando descargas eléctricas en nitrógeno líquido, éste último previene que los

II. NANOTUBOS DE CARBONO

electrodos se contaminen durante la descarga de los arcos. En este proceso el nitrógeno no afecta o se incorpora durante el proceso, se puede utilizar una técnica para el análisis Auger (AES)⁹.

Esta técnica puede ser considerada muy económica para la síntesis de NTCMH altamente cristalinos ya que el nitrógeno líquido reemplaza costosos gases inertes que actúan como un sistema de enfriamiento para los cátodos.

En la *ilustración 8* podemos ver al final del proceso como se aprecia un depósito de NTC en uno de los extremos del cátodo.

2.7.2. Ablación Laser

Este es un procedimiento que se utiliza para extraer material de la superficie de un sólido mediante la irradiación con un rayo láser. Cuando el flujo de esta radiación es bajo la superficie se calienta al absorber la energía de los fotones del rayo, como consecuencia se genera vapor de carbono seguido de la condensación.

Este procedimiento tiene varias ventajas, como lo es la facilidad en la operación y producción de productos de alta calidad ya que permite un mejor control sobre los parámetros del proceso. su principal desventaja es el alto costo del laser y la baja producción.

2.7.3. Deposición Química en Fase De Vapor (CVD)

Este proceso involucra una reacción química con un precursor volátil en estado de gas en una superficie calentada, que reacciona en un sustrato y produce un depósito deseado. El proceso CVD tiene la habilidad de producir películas semiconductoras cerámicas y metálicas de alta pureza.

Para el caso de los NTC es un proceso versátil, ya que permite el uso de hidrocarburos en estado sólido, líquido o gaseoso como materia prima y, una variedad de sustratos que permite elaborar nanotubos en forma de polvo, finas o gruesas capas orientada o alineadas aleatoriamente.

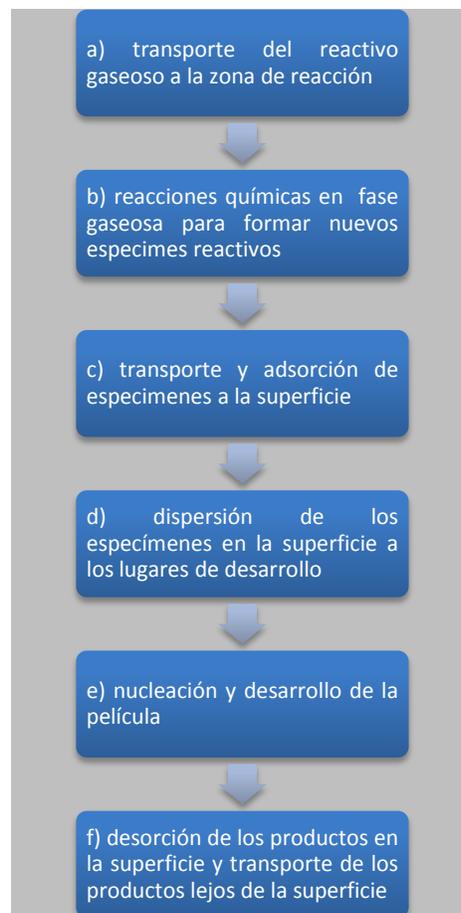


Ilustración 9. Proceso de formación de la película.

A temperaturas menores que las requeridas para el proceso de arco eléctrico o ablación laser, se descomponen en gas hidrocarburo¹⁰ apoyados por la catálisis¹¹ de metales¹² se pueden formar NTC, donde el tipo de producto resultante depende de la síntesis de las temperaturas empleadas.

⁹ Técnica analítica utilizada para el estudio de las superficies, muy utilizada en el estudio de los materiales

II. NANOTUBOS DE CARBONO

Los NTCHM son generalmente sintetizados a bajas temperaturas (600-900°C) mientras que los NTCH se producen a altas temperaturas (900.1200°C).

Se deberá tomar en consideración que los NTCHM elaborados por éste tipo de técnica o procedimiento contiene una mayor cantidad de defectos estructurales que los fabricado por medio del proceso de *arco eléctrico*.

Durante el proceso CVD la formación de las películas incluye varios pasos como lo muestra la *ilustración 8^{xiv}*, lo que implica que la estructura o enrejado hexagonal enrollado está muy lejos de lo ideal.

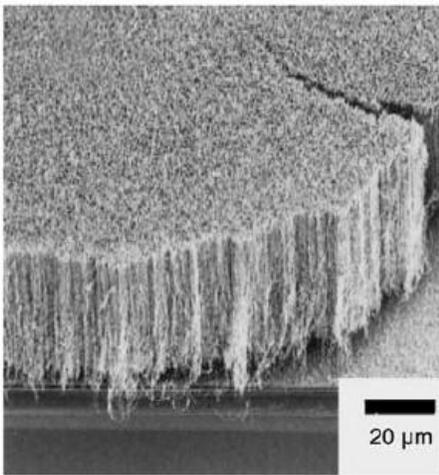


Ilustración 10. NTC sintetizados en una mezcla gaseosa de C_2H_2 en una película de Ni con un grosor de 20 nm
Copyright © (2001) Elsevier.

Dependiendo las fuentes de calor usadas para las reacciones químicas, el proceso CVD, puede ser clasificado como térmico, plasma mejorado o asistido por laser. Las fuentes de calor descomponen las moléculas de los gases reactivos¹³ en carbón atómico reactivo. El carbono se difunde hacia el sustrato caliente que está recubierto con partículas catódicas nanométricas. Esto es seguido ya sea por un tratamiento térmico “recalentamiento”¹⁴ o por medio de un degradado químico que provoca la nucleación¹⁵ de una alta densidad de partículas catódicas en un sustrato.

El diámetro y longitud de los NTC puede ser controlado si se monitorea el tamaño de las nanopartículas de metal y las condicione de sedimentación.

La producción de NTC depende en su mayor parte de las propiedades de los materiales del sustrato. La Zeolita es reconocida como un buen catalizador ya que favorece la formación de NTC con un diámetro reducido. La alúmina como catalizador ofrece un fuerte interacción como soporte para el metal, lo que previene la aglomeración de partículas metálicas y ofrece una alta densidad de espacios catalíticos.

¹⁰ Son los químicos orgánicos mas simples que contienen solo carbono y atomos de hidrógeno; el más simple es el metano, que contiene solo un átomo de carbono y cuatro átomos de hidrógeno.

¹¹ Proceso por el cual se aumenta o disminuye la velocidad de una reacción química. Ciertas formas de carbono suelen ser catalíticamente activos.

¹² Muchos de los procesos catalíticos, especialmente los que involucran el hidrógeno, requieren metales del grupo del platino.

¹³ Como el metano, etileno o acetileno.

¹⁴ “Annealing” Tratamiento térmico donde el material es alterado, causando cambios en sus propiedades de resistencia y dureza, el proceso de recalentamiento se lleva a temperaturas arriba de la cristalización (260 – 760° C dependiendo de la aleación) posteriormente se enfría.

¹⁵ Comienzo de un cambio de estado en una región pequeña pero estable.

II. NANOTUBOS DE CARBONO

2.7.3.1. Deposición Química en Fase De Vapor Térmica (CVD)

En este proceso, la energía térmica resultante de calentamiento por resistencia, por radiofrecuencia o radiación infrarroja, es la que activa la descomposición de los gases reactivos.

2.7.3.2. Plasma (CVD)

la deposición química en fase vapor mejorada con plasma o PECVD, ofrece ciertas ventajas debido a que los NTC pueden ser producidos a bajas temperaturas (120°C), incluso a temperatura ambiente. Esto evita que se dañen los sustratos al exponerse a altas temperaturas y permite el uso de plásticos con bajos puntos de fusión como sustrato.

2.7.3.3. Deposición Química en Fase de Vapor Asistida Por Laser (LCVD)

Este es un proceso versátil y capaz de depositar varios tipos de materiales. En el proceso el laser (CO₂) es utilizado para calentar un área localizada en la superficie del sustrato hasta la temperatura requerida para que la sedimentación suceda.

Ésta ventaja de poder localizar el laser en un área específica, permite el desarrollo de películas de NTC en áreas específicas.

2.7.3.4. Desarrollo en Fase Vapor

Es un proceso sintético en el cual gas de hidrocarburo y partículas de metal como catálisis son alimentadas a una cámara sin usar sustrato.

2.7.3.5. Desproporción de Monóxido de Carbono (HiPCo)

El proceso HiPCo¹⁶ desarrollado por Smalley^{xv} se puede utilizar en la industria para la síntesis de NTCH. Éstos son sintetizados en el medio gaseoso en el flujo de un reactor a altas presiones (1-10 atm) y temperaturas (800-1200°C) usando monóxido de carbono como materia prima y pentacarbonilo de hierro como catalizador precursor.

Carbón sólido es producido con la desproporción del CO que ocurre al catalizarse las partículas metálicas en la superficie por medio de la siguiente reacción:



¹⁶ Desarrollado en 1999, por Smalley's en la Universidad de Rice.

II. NANOTUBOS DE CARBONO

Smalley demostró que se forman grupos de metal al agregar átomos metálicos por la descomposición del pentacarbonilo de hierro. Estos grupos se forman por al chocar con átomos de metal en otros grupos formando NTCH con un diámetro tan pequeño como 0.7 nm.

2.8. Patentes

El creciente interés en la utilización de los NTC, permite el desarrollo de nuevas teorías basadas e la experimentación o en estudios previos.

La *Tabla 2* a continuación, muestra una lista de patentes que se han desarrollado.

Tabla 2. Patentes existentes para la producción de NTC

Número de patente y año	Tipo de NTC	Proceso de Fabricación	Investigador	Apoderado
US 7329398 (2008)	NTCHM	Desarrollo en fase vapor	Kim, Y.N.	KH Chemicals Co. (Korea)
US 7008605 (2006)	NTCHM	Arco eléctrico	Benavides, J.M.	NASA (USA)
US 7094385 (2006)	NTCHM	CVD	Beguin; R., Delpeux; S., Szostak; K.	CNRS (Paris, Francia)
US 7087207 (2006)	NTCH orientados	Ablación laser	Smalley, R.E., Colbert, D.T, Dai, H., Liu, J., Rinzler, A.G. Hafner, J.H., Smith, K., Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A.	Universidad de Rice (USA)
US 6962892 (2005)	NTCH	Desproporción CO	Kitiyanan, B., Harwell, J.H., Alvarez, W.E.	Universidad de Oklahoma (USA)
US 6994907 (2006)	NTCH	Desproporción CO	Resasco, D.E., Kitiyanan, B., Harwell, J.H., Alvarez, W.E.	Universidad de Oklahoma (USA)

III. APLICACIONES A LOS CONCRETOS CON NTC

3.1. ANTECEDENTES

Una de las propiedades mecánicas más importantes en la pasta de cemento es el esfuerzo a la tensión que influye directamente en el agrietamiento por contracción. Si la pasta de cemento tiene baja resistencia a la tensión el agrietamiento puede ser mayor y afectar en la durabilidad.

La fuerza y cohesión en la pasta de cemento está controlada al momento que se forma el gel C-S-H y para entender el comportamiento y la estructura, hay que estudiarlo a un nivel atómico.

El cemento es un material común dentro de la construcción que debido a su bajo costo y su alta capacidad de carga ha sido objeto de estudio para mejorar sus propiedades. Y es por eso que el concreto convencional sufre de muchas deficiencias, entre como la baja resistencia a la tensión.

Una forma de mejorar esta capacidad es perfeccionando las propiedades mecánicas del aglutinante de la pasta de cemento. Se puede reducir la relación a/c o utilizar agentes químicos que reduzcan la porosidad. El reciente uso de filamentos de carbono y fibras convencionales de carbono como relleno dentro de la matriz del cemento han mejorado tanto sus propiedades eléctricas como las electromecánicas y electromagnéticas.

Se ha mejorado el esfuerzo a la tensión, pero también han incrementado los costos de producción. Y el deterioro del acero de refuerzo al reaccionar con los iones presentes en el ambiente causan deterioro notable en las estructuras.

Tomando en cuenta que los mejores resultados se obtienen con los materiales compuestos de carbono, es de esperar que el uso de los NTC mejoren el desempeño de los compuestos y de cemento. Y entender la estructura interna del concreto es fundamental para el desarrollo del material.

3.2. RESISTENCIA DE LA PASTA DE CEMENTO

La base de la resistencia que adquiere el concreto, se adquiere al endurecer la pasta de cemento en el proceso de hidratación. La mayor parte de los compuestos o productos que conforman este proceso son parte de un gel rígido llamado C-S-H. A éste se le atribuye la fuerza y cohesión de las estructuras de concreto.

Una de las teorías propuestas por Pallenq^{xvi} sugiere que las fuerzas de atracción electrostática son las principales responsables de la cohesión en el gel C-S-H. Mientras otras le atribuyen esta fuerza de cohesión a la interacción de las nanopartículas y C-S-H.

III. APLICACIONES A LOS CONCRETOS CON NTC

Si se puede modificar el proceso de elaboración del gel C-S-H y hacerlo más funcional, entonces se podrán mejorar notablemente las propiedades mecánicas¹⁷.

3.2.1. Hidratación del Cemento

Uno de los procesos más complejos dentro de la elaboración de una pasta de cemento, es el proceso de hidratación. Existen dos formas en las cuales los compuestos del cemento pueden reaccionar con el agua. En la primera, la adición directa de agua de moléculas de agua dan lugar a una reacción de hidratación, y la segunda reacción con el agua es la hidrólisis.

El resultado de adicionar el agua al cemento es una reacción isotérmica donde la liberación de calor puede ser un factor fundamental que puede afectar las características del producto, la complejidad de este proceso se puede observar en la Ilustración 5, en donde se observan tres picos donde el calor de hidratación es característico.

Los cambios físicos en la pasta durante los tiempos aquí mostrados, pueden ser como resultado la pérdida de manejabilidad e incremento de rigidez en la mezcla.

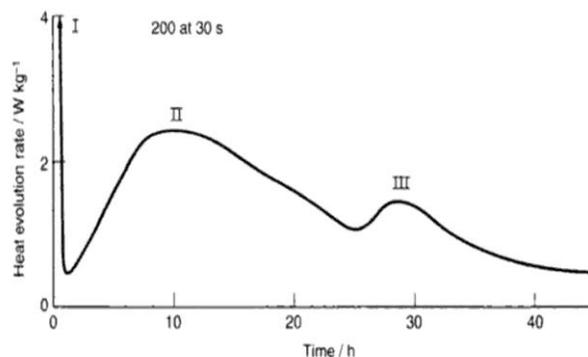


Ilustración 11 Evolución del calor de hidratación a 20°C en un cemento portland ordinario (42.5 N) con un contenido e 13% de C3A y una relación a/c = 0.4

Entender y controlar las reacciones que ocurren en el proceso de hidratación del cemento, así como la reacción de los diferentes compuestos que contribuyen a la liberación del calor y las consecuencias que esto genera en el desempeño de la mezcla, no se deben tratar a nivel macroscópico para entender y controlar éstas condiciones así como la naturaleza de los enlaces que se generan.

Son dos los mecanismos de hidratación que se consideran relevantes como base para el estudio y comprensión del mismo, Le Chatelier (1882)¹⁸ y Michaelis (1893)¹⁹.

Incluso después de los 28 días de estar el cemento en contacto con el agua, el proceso de hidratación puede no haber concluido, se han encontrado granos de cemento que solo se han hidratado hasta una profundidad de tan solo 4 μm ²⁰, y 8 μm después de un año.

¹⁷ Capacidad de carga y rigidez

¹⁸ Considera que en la hidratación del cemento ocurre como una disolución de las fases anhidras seguida por la cristalización en una masa interconectada

¹⁹ Considera que la solidificación de la pasta ocurre cuando se forma un material coloidal que endurece conforme pierde agua para hidratar material anhidro.

²⁰ S. Giertz-Hedstorm, The physical structure of hydrated cements, Proc. 2nd Int. Symp on the Chemistry of Cements, Stockholm, 1938.

III. APLICACIONES A LOS CONCRETOS CON NTC

La completa hidratación del cemento bajo condiciones normales es posible solo para partículas menores a 50 μm , pero la hidratación completa se ha logrado solamente después de moler el cemento en agua continuamente durante cinco días²¹.

No hay evidencia de canalización del agua dentro de los granos de cemento para hidratar selectivamente algunos compuestos que pudieran encontrarse en el centro de la partícula. Es probable que granos pequeños de C_2S se hidraten antes que granos de C_3S lo hagan.

El proceso de hidratación se puede determinar de diferentes formas, en la medida de: La cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la pasta, el calor de hidratación desarrollado, la cantidad de agua químicamente combinada; la cantidad de cemento que no se ha hidratado. Éstos factores serán de primordial importancia cuando se busque dentro del proceso de fabricación el enlace químico con elementos o materiales que puedan mejorar el proceso o el resultado de la pasta de cemento.

El cemento es una compleja mezcla de varios componentes, cda uno de ellos forma parte importante de la matriz, y por separado en las etapas del proceso de hidratación lo complementan.

Los principales compuestos que lo forman cemento son: Silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A), aluminoferrato tetracálcico (C_3AF) y yeso.

La ecuación (.) muestra en el proceso de hidratación, la producción de gel C-S-H e hidróxido de calcio, en una etapa temprana por el silicato tricálcico y en una tardía por el silicato dicálcico.

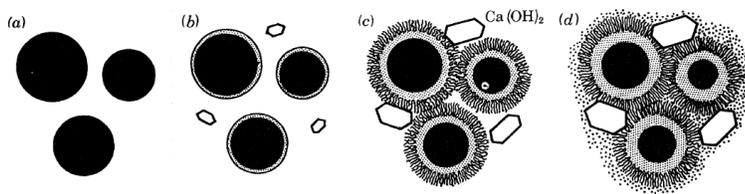


Ilustración 12. Secuencia de la hidratación del cemento. a) partículas de cemento en agua, b) formación de C-S-H, c) desarrollo de C-S-H alrededor de los granos de cemento d) completo desarrollo del hidróxido de calcio y C-S-H

En la *ilustración 12*, se puede apreciar la secuencia de hidratación del cemento en donde reaccionan compuestos anhidros con agua aunque no sea al mismo tiempo. Los aluminatos se hidratan a un ritmo más rápido por lo que la rigidez y el fraguado se le atribuye a estos minerales. El endurecimiento se le atribuye a los silicatos.

Consecuencia de la hidratación del aluminato tricálcico (C_3A) y el aluminoferrato tetracálcico (C_3AF), es la formación de la Etringita (AFt) y Monosulfato (AFm).

Los productos basados en etringita²² presentan características especiales que les adecuan para un rango de aplicaciones concretas: formulaciones con contenidos de agua próximos al mínimo

²¹ T.C. Powers, The non-evaporable water content of hardened Portland cement paste.

²² También conocida como "Sal de Candlot"; en exceso es dañina

III. APLICACIONES A LOS CONCRETOS CON NTC

requerido para asegurar plasticidad son utilizados de manera frecuente en materiales de reparación y recubrimiento de grietas. Al igual que el Cemento de Aluminato de Calcio (CAC), los productos ricos en etringita proporcionan una gran reducción del tiempo fraguado y endurecimiento del CPO. Las resistencias a compresión dependen de las formulaciones pero son comparables a aquellas mostradas por las composiciones de CAC libres de sulfato^{xvii}.

La etringita tiene un volumen 2.5 veces mayor al aluminato, o que puede provocar expansión y como consecuencia una desagregación²³ del concreto. Se inicia en la superficie del concreto progresando paulatinamente hasta llegar al armado exponiéndolo al ataque de cloruros, agua, oxígeno y CO₂, entre otros.

3.2.2. Microestructura De La Pasta De Cemento

El compuesto de la microestructura de la pasta de cemento es muy heterogénea, el gel de C-S-H es uno de los principales productos del proceso de hidratación y ocupa el volumen principal del producto. El gel de C-S-H tiene una estructura baja en cristales y, hay dos formas de C-S-H, uno en baja densidad que se encuentra superficial y uno en alta densidad que está en el interior. El hidróxido de calcio (CaOH₂) es también uno de los productos principales de la hidratación con estructura cristalina.

También podemos encontrar AFt y AFm que pueden variar dependiendo de la morfología y tamaño y adicionalmente partículas que no se hidrataron dependiendo la relación a/c con la cual se haya diseñado.

Dentro de la microestructura de la pasta de cemento podemos encontrar dos tipos de poros, unos son poros de gel, que se consideran parte del gel de C-S-H con diámetros <10nm, y los otros son poros de capilares de 10 nm a 10 μm. el agua que no se consuma en el proceso de hidratación quedará generalmente almacenada en estos poros, que harán al concreto mas débil ya que no se presentarán enlaces con el silicato de calcio hidratado.

Adicional a esto se pueden presentar inclusiones de aire y espacios vacíos donde la pasta no se consolidó apropiadamente. El volumen total representado por los poros depende de la relación a/c, hidratación, condiciones de curado y otros elementos.

²³ Separación por descomposición de dos elementos en un mineral o roca.

III. APLICACIONES A LOS CONCRETOS CON NTC

Tabla 3. Composición de la pasta de cemento endurecida^{24xviii}

Compuesto	Volumen (%)	Comentarios
Silicato de calcio hidratado C-S-H	50.0	Estructuras amorfas que incluyen poros por el gel
Hidróxido de calcio (CH)	12.0	Estructuras cristalinas
AFm y AFt	13.0	Estructuras cristalinas
Partículas de cemento si reaccionar	5.0	Varía con la hidratación
Poros capilares	20.0	Depende de la relación a/c

3.3. CONCRETOS DE ALTA RESISTENCIA

Los parámetros para definir un concreto de alto desempeño (HPC)²⁵ o concreto de alta resistencia (HSC)²⁶, han cambiado a lo largo del tiempo. A finales de 1960 los concretos que lograban capacidades de entre 35 y 42 MPa eran considerados HSC mientras que a mediados de 1980 lo eran si alcanzaban capacidades de 55 MPa.

Posiblemente para finales de este siglo consideramos concretos HSC los que llegan a 150 MPa, y la producción tanto de los HSC como de los HPC dependen de muchos factores.

Recientemente, en los últimos 15 años, se han desarrollado tecnologías que nos permiten comprender más acerca de las estructuras moleculares que conforman los materiales que pensamos llevaríamos al límite, sin embargo, los estudios, y la posibilidad de estudiar las formas de falla y desempeño de los materiales, nos hacen pensar en concretos con un desempeño más alto de lo que teníamos documentado, denominados concretos de ultra alto desempeño por sus siglas en inglés UHPC²⁷, éstos han sido la vanguardia en la industria de la construcción para aplicaciones estructurales gracias a sus excepcionales propiedades, como lo son, capacidad a la tensión de 150 – 200 MPa y energía de fractura con un rango de 20 – 30 kJ/m².

3.4. PROPIEDADES MECÁNICAS DEL CONCRETO

El concreto es un material frágil, elaborado por una pasta de cemento, de estructura porosa. Dependiendo de sus compuestos dentro de su proceso de elaboración, puede desarrollar una alta capacidad a la compresión, es generalmente débil tanto a la flexión, como a la tensión. Estas diferencias en capacidades, son más bien por su estructura interna porosa, más que por los materiales con que fue elaborado.

²⁴ Para estos valores se consideró una relación a/c = 0.5

²⁵ High performance concrete (HPC)

²⁶ High strength concrete

²⁷ Ultra high performance concrete

III. APLICACIONES A LOS CONCRETOS CON NTC

Como se ha comentado, sus compuestos suelen ser mezclas de rocas granuladas, conocidas como grava, arena y CPO. Adicional a esto, dentro del proceso de hidratación entre los materiales cementicos y el agua no es homogéneo, dentro del proceso y debido a que es menos densa la pasta al contacto con los agregados, fácilmente se producen planos de falla que dan como resultado fisuras.

En el concreto ordinario, estas fuerzas de tensión y flexión que lo hacen frágil, son compensadas con acero de refuerzo con la finalidad de proveer al concreto estructural con las características necesarias para soportar las cargas y las condiciones de diseño.

Una de las premisas básicas para el desarrollo del concreto, es estudiar su comportamiento sometido a varias condiciones. Pensado ir incluso más allá de las características que consideramos hoy para su diseño, esta es la primer limitante y por lo que nos hace usar este material solo para la construcción de elementos sujetos a compresión.

Como elemento sólido en su estado final, es un cuerpo deformable, del cual se pueden obtener esfuerzos, deformaciones unitarias y desplazamientos. El estudio y entendimiento del comportamiento mecánico es fundamental para lograr un diseño seguro en cualquier tipo de estructura.

Se deberá entender conceptualmente el material y su desempeño teórico para aplicarlo a situaciones prácticas.

Dentro de un diseño estructural, se debería de plantear un estudio integral de la estructura en donde se deberá analizar no solo el uso final sino también las adecuaciones, condiciones y desarrollo

3.5. NANOTUBOS DE CARBONO EN EL CONCRETO

El uso de los nanotubos de carbono en el concreto como un material de refuerzo tienen como principal objetivo, llevar el comportamiento del refuerzo estructural de un nivel macro a un nivel nano. Adicional a esto la alta resistencia con la cual cuentan estos tubos así como su módulo de Young, comportamiento elástico, ventajas en su capacidad de conducción eléctrica y propiedades térmicas hacen de este material un complemento adecuado. El nano refuerzo también tiene la cualidad de que puede ocupar los espacios vacíos que se forman durante el proceso, evitando así micro fisuras a edades tempranas.

IV. DISEÑOS DE MEZCLA CON NTC

4.1. ANTECEDENTES

La clave para lograr un concreto durable y fuerte, es el proporcionamiento, toda mezcla, que no contenga la suficiente pasta de cemento para ocupar el espacio que dejan libres los agregados dejará como resultado un concreto poroso y deficiente.

Hoy día las mezclas no son necesariamente elaboradas en planta, para cubrir la necesidad y abatir los costos, en la gran mayoría de las obras se prepara concreto que aunque es considerado como estructural, no cumple con las funciones del mismo, ya que no se lleva un control de calidad adecuado ni cuenta con una supervisión para el diseño de la mezcla.

Existe un exceso de confianza con un material tan noble como lo es el concreto y debido a su fácil preparación en sitio, la mejor forma de elaborarlo, manejarlo y curarlo no siempre es la correcta. Las consecuencias de esto pueden llegar a ser fatales.

A pesar de los esfuerzos por crear concretos de resistencias superiores a las normales y con características que permiten manipularlos en condiciones y situaciones extremas, solo unos pocos son conscientes de que el proceso de elaboración, solo es el primer paso.

4.2. EXPERIMENTACIÓN

4.2.1. Elaboración de las Muestras

Para efectos de lograr un concreto de calidad, el agregado así como los espacios entre ellos deberán estar cubiertos de la pasta, por lo que el proceso de elaboración deberá contar con las condiciones y controles de calidad adecuados.

La relación agua / cemento es un factor fundamental para incrementar o decrementar la resistencia a la compresión y flexión, permeabilidad, resistencia al intemperismo, uniones entre capas sucesivas y agrietamientos por contracción, condición que se pretende reducir con el uso de los NTC.

Existe un proceso establecido para prepara el concreto, dentro del cual se deben tomar ciertas consideraciones para lograr que el producto resultante cuente con las mejores condiciones y que uno de los principales procesos, el de hidratación se efectúe con una mezcla homogénea de materiales. Cuando esto no sucede, se hacen grumos que impiden al agua hidratar la pasta en su totalidad, lo que puede generar un concreto deficiente.

4.2.2. Enlace de los NTC

Para el desarrollo de la mezcla, no es suficiente en adicionar los NTC como lo hacemos con cualquier otro material, el enlace que se espera entre los NTC y la matriz del cemento son fundamentales para el desarrollo de la resistencia.

IV. DISEÑOS DE MEZCLA CON NTC

Chung^{xix} aplicó gas de ozono a la superficie del carbono con un 0.3% de volumen en el aire, a 160 °C por un periodo de 10 minutos con la finalidad de incrementar el esfuerzo de tensión y compresión.

4.2.3. Dispersión de los NTC

La forma de dispersión de los nanotubos de carbono es fundamental para el resultado óptimo de la mezcla. Cuando se efectúan mediciones en volúmenes considerables, no se obtienen resultados consistentes.

Para los compuestos poliméricos, las fibras pueden ser añadidas o dispersadas en un solvente adecuado para la producción del compuesto. Para los compuestos cerámicos y metálicos se utilizan métodos como adicionarlos durante el proceso de molido. Ninguno de estos procesos funcionan para un CPO ya que los solventes que usualmente se utilizan con los polímeros pueden tener efectos adversos en el proceso de hidratación y, el yeso por su característica de ser tan blando, en el proceso de molienda difícilmente se podría dispersar adecuadamente.

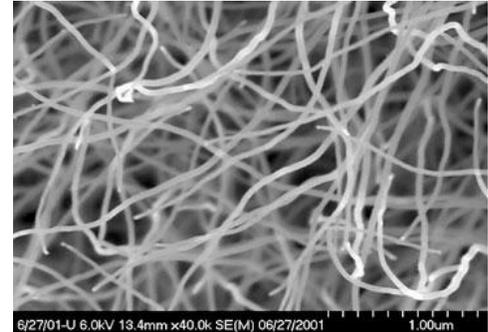


Ilustración 6 Tubos de Carbono de múltiples hojas

Debemos enfocarnos a procesos o métodos que permitan compatibilidad con los elementos químicos que conforman al CPO.

4.2.4. Materiales

4.2.4.1. Cemento

El cemento utilizado en la prueba, es CPO cuya composición física y química está descrita en la *Tabla 4*.

Table 4. Propiedades físicas y químicas de CPO

SiO ₂	20.6
Al ₂ O ₃	4.0
Fe ₂ O ₃	3.1
CaO	62.8
MgO	2.6
SO ₃	3.1
LOI	1.8
Módulo de Blain [m ² kg ⁻¹]	392
Capacidad a la compresión 28 días [MPa]	56.7

IV. DISEÑOS DE MEZCLA CON NTC

4.2.4.2. Agua

Para la fase experimental, se podrá utilizar cualquier agua natural potable que no presente olor o sabor, en general cualquier agua que contenga menos de 2,000 ppm de sólidos disueltos. Libre de cloruros, sulfatos, carbonatos y bicarbonatos alcalinos; con la finalidad de evitar efectos adversos.

4.2.4.3. Agregado Fino

Se deberán utilizar partículas durables, limpias, duras, resistentes y libre de productos químicos absorbidos, recubrimientos de arcilla y de otros materiales finos que pudieran afectar la hidratación y la adherencia de la pasta de cemento. Ver *Tabla 11*.

4.2.4.4. NTC

Para el caso de los NTCMH, deberán de cumplir con las características descritas en la *Tabla 5*, mientras que su morfología y microestructura se puede ver en la *Ilustración 6*. Fueron suministrados por Shenzhen NANO-Technology Company (Limited) en China.

Tabla 5. Propiedades de los NTC

Diámetro externo	10-30 nm
Longitud	0.5-500 μm
Ceniza	0.2%
Pureza	95
Área superficial	40-300 m^2/g
Carbón amorfo	3.0%
Conductividad eléctrica	$10^2\text{-}10^{-4}$ s/cm

Para el estudio, tratar los NTC con una mezcla de H_2SO_4 y HNO_3 , permite la formación de ácido carboxílico en la superficie lo que logrará que las reacciones químicas que se formen hagan el refuerzo más eficiente.

4.2.4.5. Fibras de Carbono

Se utilizaron fibras de carbono sin calibrar, elaboradas de forma isotrópica²⁸, con una longitud nominal de 6 mm y un diámetro de 10-14 μm , se obtuvieron de la compañía Shengyang, en China.

Las propiedades de las fibras de carbono se pueden ver en la *Tabla 6*.

²⁸ Esta metodología, permite ajustar, el peso molecular, viscosidad y la orientación de los cristales.

IV. DISEÑOS DE MEZCLA CON NTC

Tabla 6. Propiedades de las fibras de carbono

Diámetro del filamento	10-14 μm
Longitud nominal	6.0 mm
Esfuerzo a la tensión	$\geq 241\text{MPa}$
Módulo de tensión	27.5-41.6 GPa
Resistividad eléctrica	$15-30 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$
Contenido de carbono	$\geq 90\%$ peso

4.2.5. Carboxilación de los NTC

La carboxilación, pretende sustituir un grupo carboxilo (-COOH) por un átomo de hidrógeno, por lo que se deberá tratar la superficie de los NTC para adjuntar el ácido carboxílico.

Se deberá preparar una solución de ácido sulfúrico y ácido nítrico en proporción 3:1 respectivamente. Se le deberá aplicar sonicación por un periodo de 3 horas a temperatura ambiente.

Posteriormente la mezcla se deberá diluir en agua destilada en un radio de 1:5 por volumen, después de 24 horas, se deberá retirar la parte superior y el resto de la solución deberá ser nuevamente diluida. Se deberá filtrar la mezcla con un filtro y lavar con agua por lo menos cuatro veces, hasta que no queden secuelas del ácido.

4.2.6. Preparación de las Muestras

Se elaboraron 3 muestras control utilizando CPO (M-PCC) o muestra testigo, con una relación agua/cemento/arena de 0.45:1:1.5. 3 muestras utilizando fibras de carbono (M-PCCF), con una relación agua/cemento/arena de 0.45:1:1.5, las fibras de carbono que se añadirán, deberán ser al menos 0.5% del peso del cemento, meti-celulosa en un 0.4% del peso del cemento y un antiespumante en 0.13% 3n volúmen. 3 muestras de mortero de cemento que contenga los NTC (M-PCNT) con una relación agua/cemento/arena de 0.45:1:1.5 y se deberá añadir una cantidad de 0.5% por peso del cemento en NTC previamente tratados.

Para el mezclado se utilizó una mezcladora rotatoria con una paleta plana. Para el caso de las M-PCC, se deberán mezclar el cemento, arena, agua y reductor de agua alrededor de 5 minutos. Para las muestras M-PCNT el cemento, los NTC tratados y la arena se deberán mezclar por 3 minutos, posteriormente se agrega el agua y le reductor de agua, mezclándolos por 5 minutos más

La finalidad del reductor de agua, es que para muestras con baja relación agua cemento se deberá lograr cierta trabajabilidad para no afectar la calidad del concreto.

Se utilizaron moldes previamente tratados, de 40 mm x 40 mm x 160 mm, así como un vibrador eléctrico para asegurar una buena compactación de la mezcla. Al finalizar el vaciado, se deberá alisar

IV. DISEÑOS DE MEZCLA CON NTC

la superficie y proteger las muestras con lienzos húmedos. Todas las muestras deberán ser retiradas del molde un día después y deberán ser curadas en agua a temperatura constante de 30°C.

4.2.7. Metodología de Ensaye

Las muestras se ensayaron a la edad de 28 días tanto a compresión como a flexión. Se recolectaron de los ensayos, de forma aleatoria muestras para medir la porosidad, tamaño y distribución de los poros; el equipo utilizado es capaz de determinar la distribución de los poros de 2 hasta 5000 nm.

Para el estudio y análisis de la morfología y micro estructura se utilizó un microscopio electrónico.

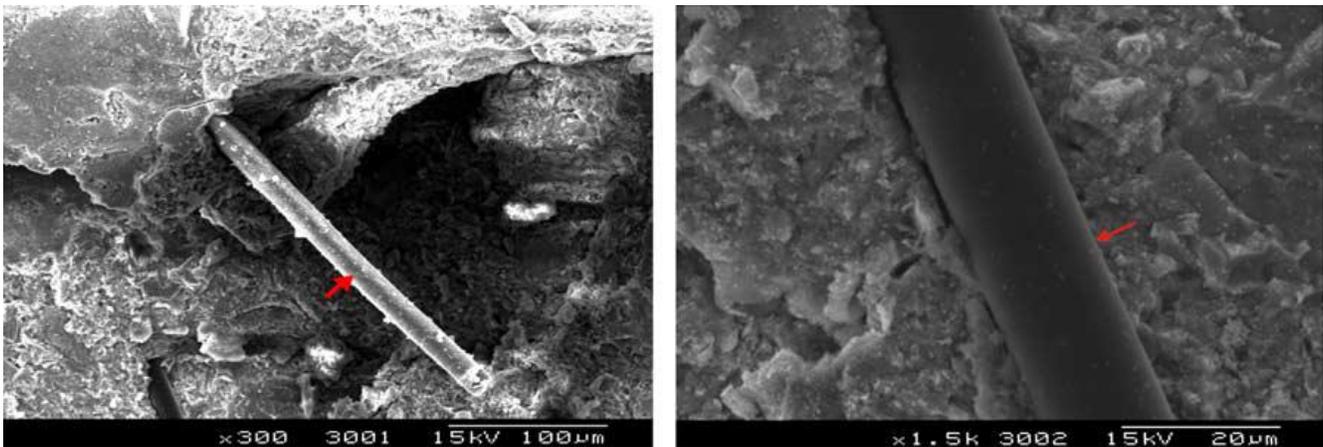


Ilustración 13. Imagen tomada por el microscopio electrónico, en donde las flechas muestran las fibras de carbono dentro de la matriz del cemento.

4.3. PROGRAMA DE EXPERIMENTACIÓN

4.3.1. Equipo y Materiales

El equipo dispuesto para las pruebas y experimentación se encontró en óptimas condiciones, calibrado, limpio y completo.

A continuación se menciona el equipo y maquinaria necesaria así como sus características para el desarrollo de la parte experimental:

4.3.2. Máquina para Compresión

Con capacidad de 150 [kN] y aproximación de 1 [kN], equipada con un sistema mecánico, hidráulico, o combinación de ambos, con control de velocidad de aplicación de carga, que cuente con una placa superior de carga elaborada de un bloque de metal endurecido, con asiento esférico; una placa metálica circular marcada con dos líneas diametrales perpendiculares entre si sobre su superficie, con una dureza Rockwell mayor de C-55.

IV. DISEÑOS DE MEZCLA CON NTC

Las superficies de las placas de apoyo serán perfectamente planas, con una tolerancia de ± 0.025 mm.

La máquina junto con sus aditamentos, deberá contar con certificados de calibración vigentes y emitidos por un laboratorio acreditado.

4.3.3. Mezclador Mecánico

Equipo eléctrico con potencia no menor a $1/6$ [Hp], que imparta un movimiento de traslación y rotación a la paleta vertical, de dos velocidades, en baja 140 ± 5 rpm con un desplazamiento de 62 vueltas por minuto, en alta 285 ± 10 rpm, con un desplazamiento de 125 vueltas por minuto.

La paleta deberá ser de acero inoxidable y las dimensiones deberán permitir dentro del recipiente holgura entre las paredes de 0.8 mm a 4 mm y de arista inferior al fondo del recipiente 0.8 mm a 2.5 mm.

El recipiente deberá ser de acero inoxidable con capacidad de 4.73 L, como se muestra en la *Ilustración 14*.

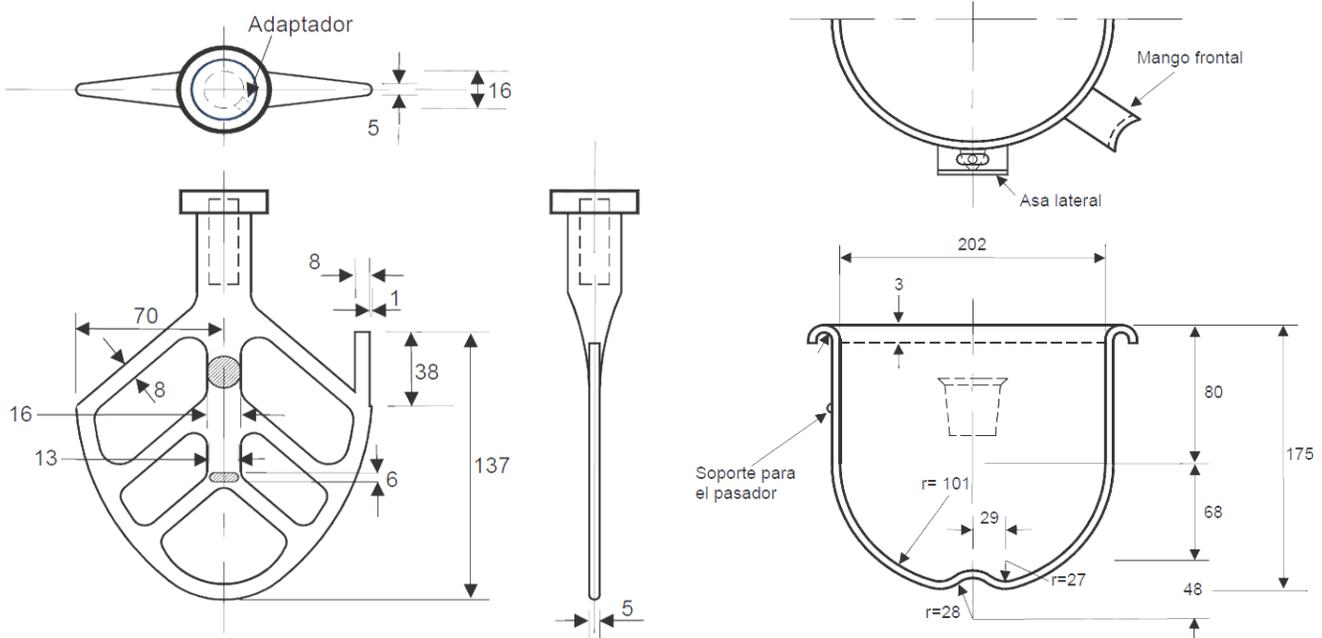


Ilustración 14. Recipiente y paleta de mezclado

4.3.4. Máquina Agitadora para Mallas

Deberá ser de acción mecánica por medio de un motor o manivela que permita una velocidad constante controlada.

IV. DISEÑOS DE MEZCLA CON NTC

4.3.5. Mallas

Fabricadas de metal con alambre de acero inoxidable, el tejido deberá ser en forma de cuadrícula, montadas en un aro de 203.2 mm de diámetro con tapa y fondo. Las aberturas deberán ser conforme a la *Tabla 7*.

Tabla 7. Apertura de mallas

Malla		Granulometría
Designación	Abertura	Retenido %
40 M	0.149	98 ± 2
20 M	0.297	75 ± 5
14 M	0.420	30 ± 5
10 M	0.595	2 ± 2
5 M	0.190	0

4.3.6. Charolas

Rectangulares de 30 x 50 cm con borde tubular y asas.

4.3.7. Moldes

Para la elaboración de las muestras se utilizarán moldes metálicos de acero inoxidable con una dureza no menor a B-55²⁹, deberá contar con paredes lisas y rígidas, la base deberá ser una placa plana, de material no absorbente y la unión entre todos los elementos deberá evitar filtraciones.

Las caras interiores deberán ser planas de 50 mm por lado y cada molde no deberá contar con más de tres cavidades. La variación máxima en su perfil será de 0.05 mm con una distancia entre las caras opuestas de 50 ± 0.25 mm y altura de 50 mm con variación máxima de + 0.25 mm y – 0.38 mm. El ángulo entre las caras adyacentes interiores, fondo y bordes superiores de 90° ± 0.25°.

4.3.8. Balanza

Con capacidad de 2,000 g y aproximación de 1 g.

4.3.9. Pisón

Se deberá utilizar una herramienta de sección transversal de 13 x 25 mm y con un largo de 15 cm. La cara utilizada para apisonar, deberá ser palan y en ángulo recto, deberá ser fabricada con un material

²⁹ Medida en la escala Rockwell

IV. DISEÑOS DE MEZCLA CON NTC

no absorbente, resistente al óxido, resistente a la abrasión y/o ruptura. En caso de ser fabricada con hule sintético deberá contar con una dureza Shore "A" de 80 ± 10 . Si se opta por utilizar uno de madera, deberá ser de encino desfleada e impermeabilizada por medio de inmersión en pentaclorofenol por un periodo no menor a 20 min.

4.3.10. Probetas

Deberán ser de vidrio, con capacidad entre 200 y 500 ml, graduación a cada 5 ml.

4.3.11. Cuchara de albañil

De acero, 100 a 150 mm de largo con los extremos rectos.

4.3.12. Arena

De grano redondeado y no pulido, que cumpla con las características de la *Tabla 8*.

Tabla 8. Granulometría de la arena.

Designación ³⁰	Malla Abertura [mm]	Granulometría Retenido [%]
40	0.149	98±2
20	0.297	75±5
14	0.420	30±5
10	0.595	2±2
5	1.190	0

4.3.13. Espátula de Hule Semiduro

Deberá ser en forma de cuchillo, de 75 x 50 mm, adelgazándose longitudinalmente hasta terminar en 2 mm de arista, en el extremo contrario, un mango de 150 mm de largo.

4.3.14. Guantes

De hule de látex.

4.3.15. Agua

Potable, de acuerdo a la norma que cumpla las cualidades para la elaboración de concreto hidráulico.

³⁰ La designación y especificaciones de las cribas que se emplean en la prueba, corresponden a la NOM NMX-B-231 "Requisitos de las Cribas para Clasificación de Materiales".

IV. DISEÑOS DE MEZCLA CON NTC

4.3.16. Lubricante

Aceite mineral grueso.

4.3.17. Parafina y brea

Para sellar los moldes.

4.4. RESULTADOS

4.4.1. Propiedades Mecánicas

El uso de NTC mejora tanto la capacidad a la flexión como a compresión. La primera puede incrementarse hasta un 25%, mientras que la segunda hasta un 19%. En el caso de la M-PCCF, aunque el esfuerzo a la flexión se incrementó en un 22%, la resistencia a la compresión se vio debilitada.

Tabla 9. Resistencia a los 28 días.

Muestra	Resistencia a la compresión [MPa]	Resistencia a la Flexión [MPa]
Testigo PCC	52.27±1.4%	6.69±1.5%
PCCF	47.51±3.1%	8.14±2.6%
PCNT	62.13±2.3%	8.37±2.1%

Como se puede observar en la *Tabla 9*, el uso de los NTC puede mejorar la resistencia a la deformación del cemento, lo que le ayuda a incrementar su módulo de falla. A pesar de que el uso de fibras de carbono sin tratar causan un decremento en la capacidad a la compresión, la falla al esfuerzo se incrementa significativamente.

4.4.2. Micrografía

En la *Ilustración 15*, se puede observar la fotografía microscópica o micrografía de los NTCMH utilizados. El diámetro que muestran es entre 20 y 40 nm. El análisis efectuado con el microscopio electrónico de barrido conocido por sus siglas en inglés SEM (Scanning Electron Microscope), demuestra que los NTC actúan como puentes a lo largo de los poros y las grietas o microfisuras, como se muestra en la *Ilustración 16*. Los NTC están fuertemente envueltos en C-S-H. esto demuestra el fuerte enlace que se logró entre los NTC y la pasta de cemento. En el caso de las fibras de carbono, la fuerzas de unión con la pasta de cemento puede ser menor ya que éstas no se trataron superficialmente como los NTC.

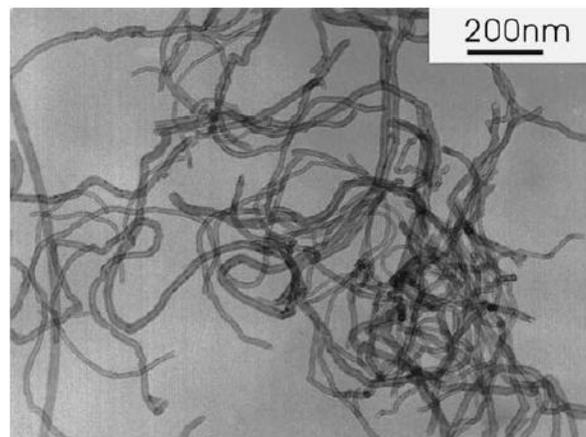


Ilustración 15. Imagen de NTCMH

IV. DISEÑOS DE MEZCLA CON NTC

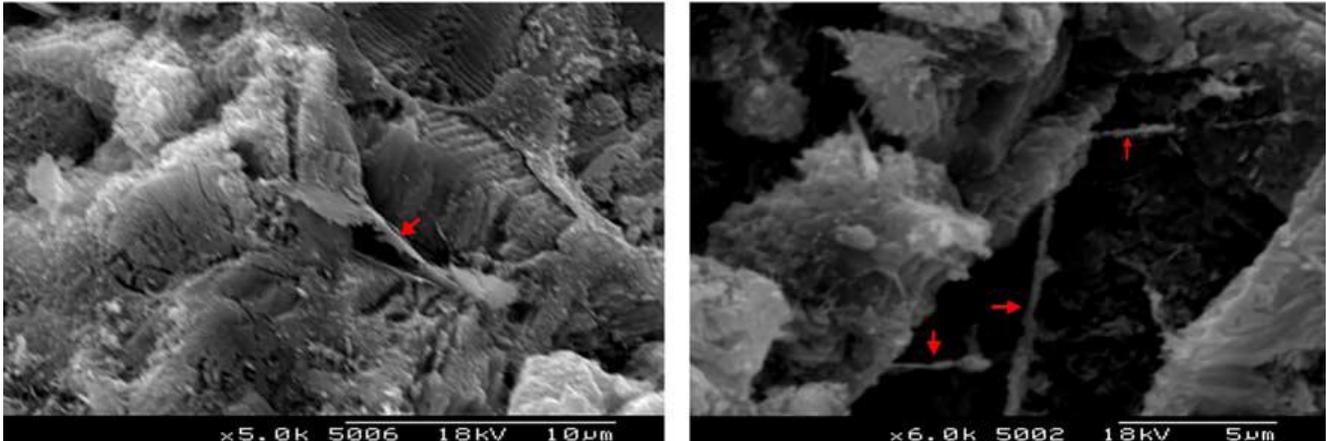


Ilustración 16. En esta imagen tomada por el microscopio electrónico, se pueden apreciar denotados por las flechas, los NTC en la matriz de cemento.

4.4.3. Espectrofotómetro de transformada de Fourier (FT-IR)

El propósito básico de la espectroscopía, es la de caracterizar el origen de un espectro de luz. Esto es cuanta luz se emite a diferentes longitudes de onda. La forma más directa, es medir el espectro de luz que pasa a través de un monocromador³¹, la intensidad permanece y la luz se puede medir.

El FT-IR, es una forma menos intuitiva de obtener la misma información. A diferencia de permitir que solo una longitud de onda pase a través de un detector, ésta técnica permite que un rayo que contiene diferentes longitudes de onda pase en su totalidad y, mide la intensidad total del rayo. Seguido de esto el rayo se modifica para obtener las diferentes combinaciones de longitudes de onda. El proceso se repite en varias ocasiones hasta que la computadora obtiene la información de cuanta luz hay en cada longitud de onda.

El FT-IR para los NTC tratados, se presenta en la curva "a" de la *Ilustración 17*. Debido a que los NTC fueron oxidados con ácido nítrico, el pico que se presenta en la curva a 1733 cm^{-1} está asociado con el enlace C=O de los ácidos carboxílicos que ocurren solo para NTC con fuerte capacidad de absorción.^{xx} El pico a 1118 cm^{-1} , corresponde a los enlaces C-OH en donde se observa de forma intensa e indica que el tratamiento con el ácido fomenta la unión de la superficie de los NTC a los grupos que contienen oxígeno como el carboxílico.

El espectro "d" de la pasta de cemento para el testigo M-PCC, nos muestra que aparecen las bandas $3642, 3436, 1632, 1428, 980, 779, 678$ y 457 cm^{-1} . El espectro de los productos hidratados en la fase de la pasta de cemento, en los rangos de 700 a 1200 cm^{-1} se pierden cuando el C_3S se hidrata^{xxii}. La Banda 980 cm^{-1} es debido a el cambio de la fase anhidro (Si-O) y/o la absorción de las bandas de C_2SH_s , de igual forma en la fase C-S-H de cemento.

³¹ Es un dispositivo óptico que permite, seleccionar y transmitir por medio de algún mecanismo, una estrecha banda de longitudes de onda electromagnéticas o no a partir de una fuente emisora que produzca una amplia gama de longitudes de onda.

IV. DISEÑOS DE MEZCLA CON NTC

La absorción de la banda debido al IH o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aparece a 3643 cm^{-1} . Mientras que las bandas 1632 y 3436 cm^{-1} son debido a la presencia de sulfato de calcio en la forma de etringita en el cemento. Las bandas 779 cm^{-1} y 678 cm^{-1} son consistentes con las fases $\beta\text{-C}_2\text{S}$ y $\alpha\text{-C}_2\text{S}$. La banda 1428 cm^{-1} muestra la presencia de dióxido de carbono.

El espectro "b" de la muestra M-PCNT nos muestra que aparecen las bandas 3434 , 1756 , 1630 , 1426 , 976 , 875 , 713 y 454 cm^{-1} . El pico 1756 cm^{-1} muestra la posible existencia de carboxilato, mientras que la desaparición de la banda 3643 cm^{-1} indica que ocurre la interacción entre los grupos COOH o C-OH adheridos a los NTC y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La forma de la curva "b" es notoriamente diferente a la curva "d" de 1200 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , indicando que la fase C-S-H en M-PCNT es diferente a la testigo M-PCC debido a la interacción entre los grupos COOH o C-OH adheridos a los NTC y el C-S-H en la matriz del cemento.

El espectro "c" de la muestra M-PCCF nos muestra que aparecen las bandas 3434 , 3430 , 1633 , 1424 , 977 , 773 , 678 y 457 cm^{-1} . Que son similares a la muestra testigo M-PCC, lo que indica que no hay nuevas fases en la muestra M-PCCF.

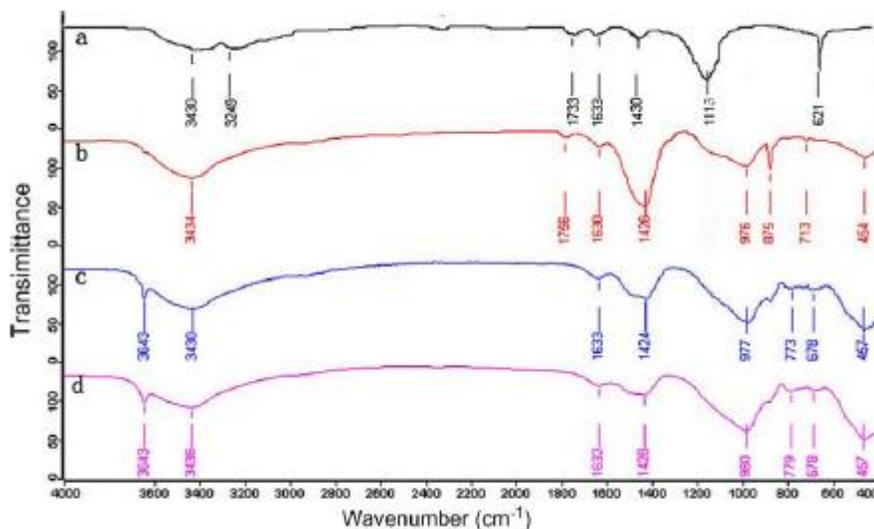


Ilustración 17. Espectro FT-IR típico de los compuestos de una matriz de cemento de 90 días en donde se observan: (a) NTC tratados con ácido carboxílico, (b) pasta de cemento con NTC, (c) pasta de cemento con fibras de carbono, (d) pasta de cemento.

4.4.4. Porosidad, Tamaño Y Distribución De Los Poros

El uso de los NTC disminuye la porosidad del cemento y el total volumen de los poros. Utilizando el 0.5% de NTC la muestra PCNT cuenta con un 10.8% de porosidad, aproximadamente 64% más baja que la muestra PCC. Y los poros con un tamaño $d \geq 50 \text{ nm}$ en la muestra PCNT el 1.47%, 82% más bajos que en la muestra PCC. Podemos entonces concluir, que los NTC pueden funcionar como relleno para los espacios vacíos en la matriz, reduciendo así la cantidad de poros en la muestra.

IV. DISEÑOS DE MEZCLA CON NTC

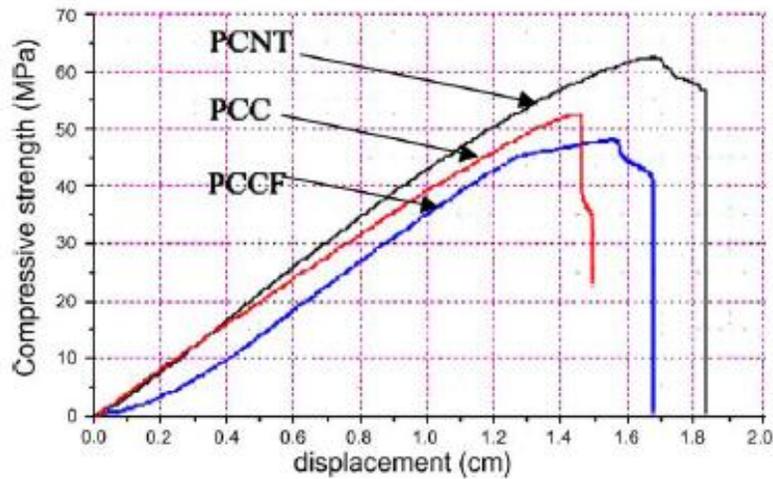


Ilustración 18. Curvas representativas de las muestras.

En el caso de la muestra PCCF, que contiene 0.5% de fibras de carbono, tiene una porosidad de 23.4%, 31% arriba de la muestra PCC. Los poros con un tamaño $d \geq 50$ nm en PCCF son 9.89%, 2.7 veces más grandes que la muestra PCC.

Tabla 10. Porosidad y radio promedio de diferentes mezclas.

Muestra	Volúmen incluido [ml/g]	Radio promedio [nm]	Densidad aparente ³² [g/cm ³]	Porosidad [2 nm < d < 5 μm] (%)	Porosidad [d < 50 nm] (%)	Porosidad [d ≥ 50 nm] (%)
PCC	0.0737±8.4%	15.23±8.6%	2.41±0.83%	17.76±9.2%	15.09±9.1%	2.67±8.7%
PCCF	0.1097±6.5%	20.72±8.2%	2.13±0.5%	23.37±6.8%	13.48±5.6%	9.89±6.6%
PCNT	0.0445±7.6%	8.65±5.7%	2.43±2.0%	10.8±4.7%	10.13±9.3%	1.47±9.1%

³² Medición utilizada por medio del método de Arquímedes.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El resultado de las novedosas técnicas para la elaboración de los NTC es resultado de los esfuerzos desarrollados en el sector académico e industrial.

Al día de hoy se han elaborado NTC con excelentes características mecánicas, térmicas y eléctricas; así como peso reducido, que pareciera en nanoestructuras no ser relevante, pero la acumulación del mismo puede lograr elementos poco deseables.

EVALUACIÓN

Propiedades Mecánicas

Se busca mejorar tanto la capacidad de compresión como de flexión en por lo menos un 15% así como mejorar su deformabilidad.

Se espera que los NTC actúen como relleno en las grietas y las porosidades que se presentan en la mezcla y se enlacen con la matriz.

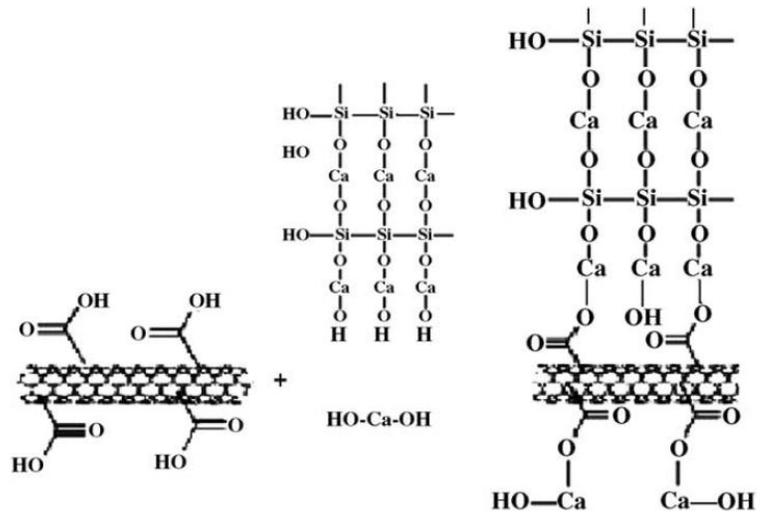


Ilustración 7 Reacción teórica entre NTC tratados con ácido carboxílico y el proceso de hidratación del cemento [$\text{Ca}(\text{OH})_2$ Y C-S-H]

Al haberse tratado la superficie de los NTC con el ácido carboxílico se busca que la reacción química que toma lugar con el hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, forme el enlace entre los NTC y el cemento como se muestra en la *Ilustración 7*. Esta interacción logra un enlace covalente fuerte entre la matriz de cemento y los compuestos, por lo que las transferencias de carga entre la matriz de cemento y los NTC es más eficiente.

Sabemos que los compuestos del cemento son porosos, y al hacer la mezcla, mientras más poroso sea y mayor cantidad de espacios tenga, menores son la capacidades de carga, debido a la adición de NTC, estos poros se reducen por lo que el compuesto se muestra más compactado lo que incrementa las capacidades de carga y la unión que generan los NTC entre las fisuras y los espacios garantizan la transferencia de cargas como lo sería para la tensión y como consecuencia la capacidad a la flexión aumenta. Además el efecto de unión de los NTC, garantizan la transferencia de cargas de un lado a otro de los vacíos y fisuras en el caso de aplicarle tensión.

EL FUTURO EN EL CONCRETO

El concreto es sin duda uno de los materiales más utilizados en la construcción, con cerca de 2,600 millones de toneladas se fabrican de CPO anualmente, y correspondería a una fabricación de 17,000 millones de toneladas del concreto.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Es un material utilizado desde cimentaciones en los edificios, hasta esculturas. Lo que hace que esta industria, sea una de las mas importantes, y el desarrollo de nuevas tecnologías para mejorar el producto es fundamental.

Los NTC son una de las soluciones factibles para incrementar las capacidades de carga, resistencia a la flexión y tensión en elementos de concreto, permitirán incluso la elaboración de elementos mas esbeltos que pueden reducir notablemente los costos de la construcción y permitir mejores diseños.

Las aplicaciones del concreto no se deberían enfocar solamente a la construcción, el desarrollo de materiales cementicos que se puedan utilizar dentro de diferentes industrias es una posibilidad no muy lejana, ya que los avances tecnológicos que se presentan año con año, permitirán utilizar todo tipo de materiales dependiendo de las condiciones de operación.

La propuesta de tratar los NTC con ácido en su superficie, nos permite ver la factibilidad de elaborar diferentes procesos para asegurar los enlaces libres que se pueden generar al reaccionar la matriz de cemento con los diferentes materiales que la componen. A nivel nano, este tipo de enlaces se logran con grandes fuerzas que permitirán hacer la matriz no solo más resistente, también podrá adquirir propiedades que hoy día se tienen que cuidar de sobremanera en el proceso de curado, como sería la micro-fisuración que se presenta y que a lo largo del tiempo puede afectar la integridad del material.

Como podemos ver, una vez que se analizan las muestras con fibras o NTC en muestras aleatorias, se puede ver como se integran a la mezcla incluso como relleno de espacios que se generan dentro del proceso de hidratación lo que logra superficies cerradas que impiden el paso de agentes externos que afectan al concreto a lo largo del tiempo.

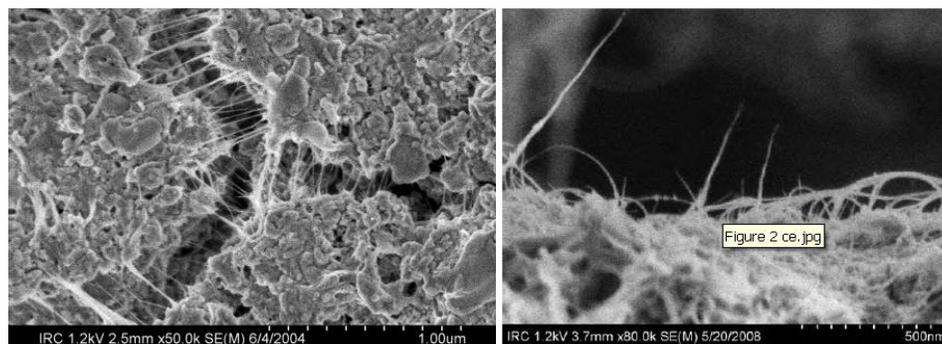


Ilustración 8 y 9, Comportamiento de NTCMH en el proceso de hidratación (izq), NTCMH en la superficie de CPO después de una prueba "pull out"

EL IMPACTO ECONÓMICO EN LA INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN

Una de las necesidades básicas para la industria de la construcción del concreto, es incrementar su confiabilidad. Se estima que cerca del 10% del concreto utilizado falla de forma prematura o sus estándares están por debajo de los requeridos desde un inicio.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Hay que tomar en cuenta que la industria del concreto, es una industria con un valor de 700 000 millones de dólares, por lo que aunque sea mínimo la reducción de los problemas impacta fuertemente.

Para el caso de los NTC, el impacto que se puede generar en la industria, depende del alto costo de fabricación que actualmente tiene. Éste tipo de aplicaciones se podrá aplicar solo en ciertos nichos del mercado que puedan costear la producción y que el resultado se tecnológicamente eficiente para diseños que requieran muy altas capacidades de carga y dureza.

El hecho de que las nanopartículas aceleren el proceso de hidratación del CPO, nos abre la posibilidad de bajar significativamente el contenido de cemento; abrir las posibilidades de una menor demanda de cemento puede lograr beneficios ambientales como el ahorro de agua y reducción de los gases que hacen el efecto invernadero.

Las potenciales aplicaciones de las nanopartículas y los impactos económicos que generan, no solo abren la posibilidad de fabricar una nueva generación de concretos sino la realidad de para un diseño en especial desarrollar la ingeniería de un producto que se apegue a los requerimientos y no solo satisfaga una necesidad.

EL CONCRETO COMO MATERIAL SUSTENTABLE

Como uno de los principales productores de CO₂ en el medio ambiente, la industria del cemento deberá adquirir el compromiso de reducir la cantidad de CO₂ que liberan cada año a la atmósfera.

Este se puede lograr complementado el clinker con otros materiales, buscando procesos que utilicen o se beneficien de la producción del CO₂ durante el proceso de fabricación e incrementando la eficiencia del cemento y mejorando la calidad y durabilidad del concreto enfocando al mercado a disminuir su consumo.

CEMENTO PORTLAND ORDINARIO (CPO)

Composición Química del Cemento Portland

Son cuatro compuestos los principales descritos en la siguiente *Tabla 11*:

Tabla 11. Principales componentes del Cemento Portland

Nombre del compuesto	Composición	Abreviación
Silicato tricálcico	$3\text{Ca}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S
Silicato dicálcico	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Alumino ferrato tetracálcico	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Los silicatos no son compuestos puros, pero tienen un contenido mínimo de óxidos que, tienen efectos significativos en los arreglos atómicos, su forma cristalina y las propiedades hidráulicas de los silicatos.

La composición del cemento se puede representar por medio de la “Composición de Bogue³³”

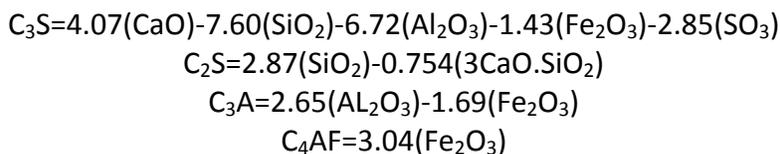


Tabla 12. Porcentaje de contenido aproximado en el Cemento Portland ^{xxiii}

Óxido	Contenido (%)
CaO	60-67
SiO ₂	17-25
Al ₂ O ₃	3-8
Fe ₂ O ₃	0.5-6
MgO	0.1-4
Alcalis	0.2-1.3
SO ₃	1-3

Aparte de estos compuestos y siendo no más de un porcentaje pequeño en el peso del cemento, existe la presencia de algunos otros compuestos, como: MgO, TiO₂, Mn₂O₃, K₂O y Na₂O. el óxido de sodio y el óxido de potasio con conocidos como “álcalis”.

³³ “El cálculo de el potencial de composición del cemento portland está basado en los estudios de R. H. Bogue, “Properties of Concret” A. M. Neville

PRUEBAS RELACIONADAS A LOS MATERIALES

Agregados

Análisis Granulométrico

La norma ASTM 33 nos muestra los límites del agregado fino como se puede apreciar en la *Tabla 13*.

Tabla 13. Tabla con los límites para el agregado fino.

Tamaño de la malla	Porcentaje que pasa en peso
9.52 mm (3/8")	100
4.75 mm (No.4)	95 a 100
2.36 mm (No.8)	80 a 100
1.18 mm (No.16)	50 a 85
0.60 mm (No.30)	25 a 60
0.30 mm (No.50)	10 a 30
0.15 mm (No.100)	2 a 10

Son requisitos de la norma ASTM 33:

- Que el agregado fino no tenga más del 45% retenido entre dos mallas consecutivas.
- Que el módulo de finura no sea inferior a 2.3 ni superior a 3.1, ni que varíe en más de 0.2 del valor típico de la fuente del abastecimiento del agregado³⁴.
- Considerar de acuerdo al uso final de concreto, los porcentajes adecuados que deberán pasar la malla No. 50 y No. 100, con la finalidad de no afectar la trabajabilidad, sangrado y textura superficial.

Módulo de Finura

Éste índice estima las proporciones de agregados finos y gruesos en las mezclas de concreto, mientras el módulo de finura se mayor el agregado es más grueso.

Conforme a la norma ASTM C 125, se obtiene sumando los porcentajes acumulados en peso de los agregados retenidos en una serie especificada de mallas³⁵ y dividiendo la suma entre 100.

³⁴ Se podrá aceptar el agregado si se proporciona el agregado grueso y fino, de lo contrario se deberá rechazar el material.

³⁵ Las mallas que se emplean para determinar el módulo de finura son la de 0.15 mm (No.100), 0.30 mm (No.50), 0.60 mm (No.30), 1.18 mm (No.16), 2.36 mm (No.8), 4.75 mm (No.4), 9.52 mm (3/8"), 19.05 mm (3/4"), 38.10 mm (1½"), 76.20 mm (3"), y 152.40 mm (6").

ANEXOS

Densidad Relativa

$$D_r = \frac{W_s}{W_s + W_{mw} + W_{mws}} \quad \text{Eq. (6)}$$

D_r = densidad relativa

W_s = peso seco de arena

W_{mw} = peso del matraz + agua

W_{mws} = peso del matraz + agua + arena

Porcentaje de Absorción

$$A = \frac{W_{sss} - W_s}{W_s} \times 100 \quad \text{Eq. (7)}$$

A = absorción

W_{sss} = arena

Contenido de Humedad en la Arena

$$\omega = \frac{W_w}{W_s} \times 100 \quad \text{Eq. (8)}$$

Peso Volumétrico Seco y Suelto

$$P.V.S.S. = \frac{W_m}{V_r} \quad \text{Eq. (9)}$$

W_m = peso del material en kg

V_r = volumen del recipiente en m^3

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Vondarev, I.V., Vlahovic, B., "Atomic Entanglement in Carbon Nanotubes", Science Direct, Materials Science and Engineering C 27, 2007, 1117-1120.
- 2 Bye, G.C., "Portland Cement", London, Thomas Telford Limited, 1999, pg 209
- 3 Chung, DDL. "Comparison Of Submicron-Diameter-Carbon-Filament Cement –Matrix Composites". Carbon 1998; 36(4) pg 459-462.
- 4 Di Ventra, Massimiliano, Evoy Stephane, Helfin R. Jr. "Introduction To Nanoscale Science And Technology", United States Of America, Kluwer Academic Publishers, 2004, pg. 611.
- 5 Elkhadiri, I., Diouri, A., Boukhari, A., Puertas, F., Vásquez, T., "Obtaining a Sulfoaluminate Belite Cement By Industrial Waste", CSIC, Vol. 53, No. 270, 2003.
- 6 Fernández-Carrasco, I., Vásquez, E., "Formación de Etringita en Mezclas Ternarias", X Congreso Nacional de Materiales, Donostia – San Sebastián, 18-20, Junio 2008
- 7 Ying Li G., Ming Wang P., Zhao W., "Mechanical Behavior and Microstructure of Cement Composites Incorporating Surface-Treated Multi-Walled Carbon nanotubes", Science Direct, Carbon 43, 2005, 1239-1245.
- 8 Goddard William A. Iii, Brenner Donald W., Lyshevski Sergey Edward, Lafrate Gerald J., "Handbook of Nanoscience Engineering, and Technology", United States of America, CRC press, 2003.
- 9 Kelsall Robert, Hamley Ian, Geoghegan Mark, "Nanoscale Science And Technology", United Kingdom, John Wiley & Sons, Ltd, 2005, pg. 456
- 10 Konstantin S., Flores I., Hermosillo R., Torres-Martínez L. M., "Nanomaterials and Nanotechnology for High-Performance Cement Composites", Denver, USA, 2006.
- 11 Li, H, Xiao, H, Yuan, J., Ou, J., "Microstructure of cement mortar with nano.particles", Composites: Part B, 35, 2004, pg. 185-189.
- 12 Li,G., "Properties of high volume fly ash concrete incorporating nano SiO₂, Cement and Concrete Research, 34, 2004, pg. 1043-1049.
- 13 Maile Aiu, "The Chemistry and Physics of Nano-Cement", NSF-REU, University of Delaware, 2006, pg. 26.
- 14 Meyyappan M., "Carbon Nanotubes Science And Applications", United States Of America, CRC Press LLC, 2004, pg. 289

BIBLIOGRAFÍA

- 15 Musso S., Tullinai JM., Ferro G., Tagliaferro A., "Influence of Carbon Nanotubes Structure on the Mechanical Behavior of Cement Composites", *Composites Science and Technology* 69, 2009, 1985-1990
- 16 Nalwa H. S., "Handbook of nanostructured materials and nanotechnology", San Diego Academic, 1999.
- 17 Nazari A., "Mechanical Properties of Cement Mortar with Al₂O₃ Nanoparticles", *Journal of American Science*, 2006, pg. 94-97.
- 18 Nevil, A. M., "Properties of Concrete", Great Britan, Pitman Books, 1981, pg 779.
- 19 O'connell, M. J., "Carbon Nanotubes Properties And Applications", United States Of America , Taylor & Francis Group, 2006, pg. 319.
- 20 Panner, S. R., Subramani, V. J., Murray, S., "Potential Application of Nanotechnology on Cement Based Materials", MBTC DOT 2095/3004, 2009, pg. 141.
- 21 Raki, L., Beaudoin, J.J., Alizadeh, R., Makar, J.M., Sato, T., "Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology", 2010, V. 3, pp. 918-942.
- 22 Reich S., Tomsen C., Maultzsch J., "Carbon Nanotubes, "Basic Concepts and Physical Properties", Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004, pg. 215.
- 23 Pelleng Ronald J-M., Kushima A., Shahsavari R., Van Vliet K. J., Buehler M. J., Yip S., "A Realistic Molecular Model of Cement Hydrates", Northwestern University, PNAS, Vol. 106, No. 38, 2009.
- 24 Secretaría de Comunicaciones y Transporte., "Métodos de muestreo y prueba de materiales", M.MMP.2.02.004/04.
- 25 Soboloev, K., Flores, I., Hermosillo, R., Torres – Martíñez, L., "Nanomaterials and Nanotechnology for High – performance Cement Composites, pg. 91-118
- 26 Chatterjee S., Lee M. W., Woo S. H., "Enhanced Mechanical Strength of Chitosan Hydrogel Beads by Impregnation With Carbon Nanotubes", *Science Direct, Carbon* 47, 2009, 2933-2939.
- 27 Ying Li G, Ming Wang P., Zhao X., "Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes" *El Sevier, Carbon* 43, 2005, pg 1239.1245.
- 28 Yakovlev, G., Keriene, J., Gailius, A., Girniene, I., "Cement Based Foam Concrete Reinforced by Carbon Nanotubes", ISSN 1392-1320, *Material Science*, Vol. 12, No. 2, 2006.

BIBLIOGRAFÍA

- ⁱ North American Cement Industry, Annual Yearbook, 2006, Skokie, IL, Portland Cement Association, ER 365, 2007.
- ⁱⁱ North American Cement Industry, Annual Yearbook, 2006, Skokie, IL, Portland Cement Association, ER 365, 2007.
- ⁱⁱⁱ Di Ventra, Massimiliano, Evoy Stephane, Helfin R. Jr., "Introduction To Nanoscale Science And Technology", pg.2.
- ^{iv} Sobolev, K., Ferrada Gutiérrez, M., "How Nanotechnology Can Change the Concrete World", Noviembre 2005
- ^v Hanehara, S., Ichikawa M., "Nanotechnology Of Cement And Concrete", Journal of the Taiheiyo Cement Corporation, 2001, 141, 47-58.
- ^{vi} Ginebra, M.P., Driessens, F.C.M., Planell, J.A., "Effect Of Particle Size On The Micro Nanostructural Features Calcium Phosphate Cement: A Kinetic Analysis", Biomaterials, 2004, 25, 3453-3462.
- ^{vii} Li, G., "Properties Of High Volume Fly Ash Concrete Incorporating Nano SiO₂", Cement and Concrete Research, 34, 2004, pg. 1043-1049.
- ^{viii} Lu, P., Young, J.F., "Hot Pressed DSP Cement Paste", Material Research Society Symposium Proceedings, 1992, pg. 245.
- ^{ix} Richard, P., Cheyrezy, M., "Reactive Powder Concretes With High Ductility And 200 – 800 Mpa Tensile Strength", San Francisco: ACI Spring Convention, SP 144-24, 1994.
- ^x Flavo M.R., Clary, G.J., Taylor, R.M. III, Chi, V., Brooks, F.P. Jr, Wasburn, S., Superfine, R., "Bending And Buckling Of Carbon Nanotubes Under Large Strain", Nature 1997, 389, 582-584.
- ^{xi} Wong, E.W., Sheehan, P.E. and Lieber, C., "Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength And Toughness Of Nanorods And Nanotubes", science, 1997, 277, 1971-1975.
- ^{xii} Sie Chin Tjong., "Carbon Nanotube Reinforces Composites", Wiley-VCH, Germany, pg. 228.
- ^{xiii} Lee, S. J. Baik, H. K. Yoo, J.E., "Large Scale Synthesis Of Carbon Nanotubes By Plasma Rotating Arc Discharge Technique", Diamond and Related Materials, 11, 914-917
- ^{xiv} Ohring, F. M., "Materials Science Of Thin Film: Deposition And Structure", Academic Press, San Diego, USA, 2002

BIBLIOGRAFÍA

- ^{xv} Nikilaev, P., Bronikowski, M. J., Bradley, R. K., Rohmund, R. Colbert, D. T., Smith, K. A., Smalley, R. E., “Gas-Phase Catalitic Growth Of Single-Walled Nanotubes From Carbón Monoxide”, Chemical Phisics Letters, 1999, 313, 91-97.
- ^{xvi} Van Damme, H., Pellenq, R-J-M., “The Nature Cohesion Forces In Hardened Cement Based Materials”, 2004, MRS Bulletin.
- ^{xvii} Lambert, S., “Durability Of Ternary Binders Base Don Portland Cement, Calcium Aluminate Cement And Calcium Sulphate”, École polytechnique Fédérale de Lausanne (EPRL), 2005.
- ^{xviii} Bensted J., “Structure And Performace Of Cement”, 2001, Taylor and Francis.
- ^{xix} Chung, DDL. “Comparison Of Submicron-Diameter-Carbon-Filament Cement –Matrix Composites”, Carbon 1998; 36(4) pg 459-462.
- ^{xx} Bae J., Jang J., Yoon S-H., “Cure Behavior of the Liquid-Crystalline Epoxy/Carbon Nanotube System and the Effect of Surface Treatment of Carbon Fillers on Cure Reaction. Macromol Chem Phis 2002, 203; 2196-204.
- ^{xxi} Ami E., Kuiyang J., Doug D., Rodney A., Schadler LS., “Surface Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes: Toward the Tailoring of the Iterface in Polymer Composites”., Chem Mater 2003; 15:3198-201.
- ^{xxii} Ghosh, SN., “Infrared Spectroscopic Study of Cement and Raw Naterial”., Cement and Concrete Science and Technology, vol. I, Part II ABI Books, 404, New Delhi, 1992. P. 222-52.
- ^{xxiii} NEVILLE, Adam M., “Composición Química del Cemento Portland”, Properties of Concrete, pg. 11.