



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **EFFECTO HÍBRIDO DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO Y LA NANOSÍLICE SOBRE LAS PROPIEDADES MINERALÓGICAS Y MECÁNICAS DE MORTEROS DE CEMENTO PÓRTLAND**

**Oscar Aurelio Mendoza Reales**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales  
Medellín, Colombia

2013

# **EFFECTO HÍBRIDO DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO Y LA NANOSÍLICE SOBRE LAS PROPIEDADES MINERALÓGICAS Y MECÁNICAS DE MORTEROS DE CEMENTO PÓRTLAND**

**Oscar Aurelio Mendoza Reales**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ingeniería de Materiales y Procesos**

Director:

Ph.D, Jorge Iván Tobón

Codirector:

Ph.D. Germán Sierra Gallego



Grupo del Cemento y Materiales de Construcción

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2013

## ***Producción asociada a este trabajo***

### **Publicaciones en revistas:**

**O. Mendoza**, J. I. Tobón. An alternative thermal method for identification of pozzolanic activity in Ca(OH)<sub>2</sub>/pozzolan pastes. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. DOI 10.1007/s10973-013-2973-y

**O. Mendoza**, G. Sierra Gallego and J. I. Tobón. Influence of super plasticizer and Ca(OH)<sub>2</sub> on the stability of multi-walled carbon nanotubes dispersions for cement composites applications. Construction and Building Materials. In press.

### **Presentaciones en eventos:**

**O. Mendoza**, J. I. Tobón. Effect of the dispersion of carbon nanotubes in water when using ultrasonic treatment and a superplasticizer. Memorias - XI Encontro da SBPMat". Brasil. 2012

### **Pasantías:**

Universidade Federal de Rio de Janeiro - COPPE. Escola de Engenharia Metalurgica e de Materiais. Laboratorio de Recubrimientos Protetores. Marzo a Mayo de 2013

### **Becas:**

Beca-Pasantía Jovenes Investigadores e Innovadores 2011, Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación, Colciencias – Octubre de 2011

Beca IV Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía Fundamentos y Aplicaciones de la Difracción de Rayos X de Polvo, Argentina, Noviembre de 2012

### **Proyectos de investigación:**

Fabricación de hormigones de alto desempeño adicionados con nanopartículas de sílice. Convocatoria de apoyo a proyectos y actividades de extensión en la modalidad de innovación y gestión tecnológica GTI – Nanotecnología (Universidad Nacional)

Fabricación de hormigones de alto desempeño adicionados con nanosílice y humo de sílice. Convocatoria 592-2012 Convocatoria Para Conformar un Banco de Proyectos Elegibles de Investigación Aplicada, Desarrollo Tecnológico e Innovación en la modalidad de cofinanciación (Convenio Colciencias-Argos)

*A mi familia, toda completa*

## **Agradecimientos**

Agradezco al profesor Jorge Iván Tobón por su invaluable dirección y la confianza depositada en mí durante todo el tiempo que hemos podido compartir.

Al profesor Germán Sierra Gallego por su codirección, siempre dispuesto a compartir sus conocimientos y a guiarme en el mundo de los nanotubos.

A mi familia, siempre ahí, dispuestos a apoyarme en todos los problemas y a celebrar juntos todos los logros. Gracias!

A mis compañeros del Grupo del Cemento y amigos Ary, Caro G, Caro C, Yazmín, Mónica, Diana, Paola y Yhan. Siempre dispuestos a brindar apoyo, compartir ideas y escuchar con paciencia los frecuentes desahogos.

A mis amigos Carlos, Manuel Santiago, Manuel Ignacio, Ana y Claudia, quienes se convirtieron en mi segunda familia durante todo este tiempo. Su apoyo fue imprescindible para lograr esto.

A Colciencias por el apoyo económico recibido mediante el programa Jóvenes Investigadores e Innovadores.

A los laboratorios de Química del Cemento, Materiales Cerámicos y Vítreos y Caracterización de Materiales por abrirme las puertas para desarrollar la experimentación de este trabajo.

*Gracias*

## Resumen

En este trabajo se estudió el efecto híbrido de los nanotubos de carbono y la nanosílice sobre las propiedades mineralógicas y mecánicas de morteros de cemento p rtland. Se caracterizó el proceso de dispersión de los nanotubos de carbono en agua usando superplastificante como agente dispersante y se identificaron fenómenos de reaglomeración de los nanotubos debido a la presencia de  $\text{Ca(OH)}_2$  en el medio. Se encontró que los nanotubos de carbono potenciaron la actividad puzolánica de la nanosílice durante las primeras veinticuatro horas de hidratación, ya que estos funcionaron como puntos de nucleación para los silicatos de calcio hidratados generados por la nanosílice, sin embargo, luego de este tiempo el proceso de reaglomeración de los nanotubos se volvió predominante en la reacción, generando como consecuencia la inhibición de la actividad de la nanosílice, traducida en una menor producción de silicatos de calcio hidratados y una reducción de las resistencias mecánicas de morteros.

**Palabras clave:** Nanotubos de carbono, nanosílice, silicato cálcico hidratado, efecto híbrido, dispersión, reaglomeración

## Abstract

The hybrid effect of the carbon nanotubes and the nanosilica on the mineralogical and mechanical properties of portland cement mortars was studied in this work. The dispersion process of the carbon nanotubes in water was characterized. Reagglomeration phenomena were identified due to the presence of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in the media. It was found that the carbon nanotubes maximized the pozzolanic activity of the nanosilica during the first twenty four hours of hydration because they worked as nucleation points for the calcium silicate hydrates generated by the nanosilica, however after that time the reagglomeration process became predominant in the reaction, generating as consequence the inhibition of the nanosilica's activity, thus reducing the production of calcium silicate hydrates and mechanical strengths of mortars.

**Keywords:** Carbon nanotubes, nanosilica, calcium silicate hydrate, hybrid effect, dispersion, reagglomeration

# Contenido

	Pág.
<b>Resumen .....</b>	<b>VI</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>X</b>
<b>Lista de tablas .....</b>	<b>XIII</b>
<b>Introducción.....</b>	<b>15</b>
<b>1. Fundamentación.....</b>	<b>17</b>
1.1 Marco teórico.....	17
1.1.1 Nanotubos de carbono .....	19
1.1.2 Nanosílice .....	20
1.1.3 Dispersión de nanopartículas.....	22
1.1.4 Propiedades mineralógicas y mecánicas de las matrices cementantes.....	23
1.2 Estado del arte.....	26
1.2.1 Nanotubos de carbono .....	27
1.2.2 Nanosílice .....	35
1.2.3 Combinación de nanotubos de carbono y nanosílice.....	39
1.3 Conclusiones revisión bibliográfica .....	40
1.4 Hipótesis.....	41
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>43</b>
2.1 Objetivo general.....	43
2.2 Objetivos específicos .....	43
2.3 Alcance.....	43
<b>3. Metodología y materiales.....</b>	<b>44</b>
3.1 Metodología de investigación.....	44
3.2 Materiales .....	46
3.3 Procedimientos experimentales y diseño de experimentos .....	46
3.3.1 Caracterización de materias primas .....	46
3.3.2 Dispersión de MWCNT.....	46
3.3.3 Evaluación de daño inducido sobre MWCNT .....	47
3.3.4 Efecto de Ca(OH) <sub>2</sub> sobre la estabilidad de las dispersiones.....	48
3.3.5 Ensayos sobre pastas de cal.....	49
3.3.6 Ensayos sobre pastas de cemento.....	50

3.3.7	Ensayos de resistencia en morteros.....	51
3.4	Equipos .....	53
<b>4.</b>	<b>Resultados y discusión .....</b>	<b>57</b>
4.1	Caracterización de materiales.....	57
4.2	Dispersión de MWCNT .....	60
4.3	Evaluación de daño inducido sobre MWCNT durante el proceso de sonicado.....	64
4.4	Efecto de Ca(OH) <sub>2</sub> sobre la estabilidad de las dispersiones .....	68
4.5	Ensayos sobre pastas de Ca(OH) <sub>2</sub> .....	76
4.6	Ensayos sobre pastas de cemento .....	79
4.7	Ensayos sobre morteros .....	92
4.8	Discusión general de resultados .....	101
<b>5.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones.....</b>	<b>103</b>
5.1	Conclusiones generales.....	103
5.2	Conclusiones particulares.....	103
5.3	Recomendaciones .....	106
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>107</b>

# Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Morfología y dimensiones típicas de nanotubos de carbono (A) SWCNT (B) MWCNT (Tomado de [7]) .....	20
Figura 2. Micrografía de partículas de nanosílice en Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) (Tomado de [1]).....	21
Figura 3. Esquema de distribución de diferentes cantidades de nanotubos de carbono en <i>nanocomposites</i> cerámicos (Tomado de [11]) .....	23
Figura 4. Esquema del mecanismo “ <i>unzipping</i> ” de las partículas de SP en las aglomeraciones de nanotubos (Tomado de [37]).....	29
Figura 5. Evolución del espectro de absorbancia de dispersiones de MWCNT en agua con aumento de tiempo de sonicado (Tomado de [38]) .....	30
Figura 6. Evolución del espectro de RAMAN de dispersiones de MWCNT en agua con aumento de tiempo de sonicado (Tomado de [46]).....	31
Figura 7. Grupos funcionales en la superficie de un nanotubo de carbono (izq) e interacción de un nanotubo con una fase de S-C-H y con hidróxidos de calcio a través de los grupos funcionales de superficie (der) (Tomado de [4]) .....	32
Figura 8. Efecto puente entre dos fases de S-C-H (Tomado de [4]) .....	33
Figura 9. Aglomeración de nanotubos de carbono (izq) y nanotubos bien dispersos (der) (Tomado de [34]).....	34
Figura 10. Curva de flujo de calor de muestras de cemento con y sin adición de nanotubos (izq) y pérdida de masa debido a la descomposición del hidróxido de calcio en muestras con y sin adición de nanotubos (der) (Tomado de [52]).....	35
Figura 11. Curvas de liberación de calor de muestras con nanosílice (Tomado de [1]) ...	37
Figura 12. Resistencia a compresión de morteros adicionados con diferentes porcentajes de NS (tomado de [12]) .....	38
Figura 13. Efecto de la combinación de humoe de sílice y NS sobre la resistencia a compresión de concretos de cemento Pórtland (tomado de [54]) .....	39
Figura 14. Montaje de dispersión y medición de espectro de absorbancia UV-Vis .....	47
Figura 15. Mezclado de pastas de MWCNT/NS/Ca(OH) <sub>2</sub> .....	49
Figura 16. Resumen de muestras y ensayos por actividad.....	52
Figura 17. Patrones de DRX de Ca(OH) <sub>2</sub> y MWCNT G: Grafito, Ni (C): Níquel cúbico, Ni (H): Níquel hexagonal, P: Portlandita (Ca(OH) <sub>2</sub> ) y C: Calcita (Ca(CO) <sub>3</sub> ) .....	57

Figura 18. Micrografías de SEM de (a) aglomeración de MWCNT y (b) detalle de la aglomeración.....	59
Figura 19. Micrografías de TEM de (a) MWCNT individuales antes de sonicado y (b) detalle de aglomeración de MWCNT .....	59
Figura 20. Espectro de absorbancia UV-Vis de MWCNT/SP/Agua luego de diferentes energías de sonicado .....	60
Figura 21. Espectro de absorbancia UV-Vis de SP .....	61
Figura 22. Evolución de la absorbancia a 300 nm de MWCNT/Agua y MWCNT/SP/Agua a diferentes energías de sonicado.....	61
Figura 23. Registro fotográfico de la evolución de la dispersión MWCNT/Agua.....	62
Figura 24. Registro fotográfico de la evolución de la dispersión MWCNT/SP/Agua .....	63
Figura 25. Espectros RAMAN de MWCNT/Agua luego de diferentes energías de sonicado.....	64
Figura 26. Relación $I_G/I_D$ de MWCNT/Agua a diferentes energías de sonicado .....	65
Figura 27. Micrografías TEM de MWCNT luego de diferentes energías de sonicado. (a) 0J, (b) 115000 J y (c) 170000 J .....	66
Figura 28. Curvas TG/DTG de MWCNT luego de diferentes energías de sonicado.....	67
Figura 29. Dispersiones MWCNT/Agua luego de 24 horas de reposo .....	69
Figura 30. Dispersiones MWCNT/SP/Agua luego de 24 horas de reposo .....	69
Figura 31. Estabilidad de dispersiones MWCNT/Agua and MWCNT/SP/Agua dispersiones (40000 J ) .....	70
Figura 32. Estabilidad de dispersiones MWCNT/Agua and MWCNT/SP/Agua dispersiones (40000 J y pH = 11.8) .....	71
Figura 33. Potencial zeta de muestras MWCNT/Ca(OH) <sub>2</sub> /Agua y MWCNT/SP/Ca(OH) <sub>2</sub> /Agua .....	72
Figura 34. Espectros FTIR de MWCNT (a), MWCNT/Ca(OH) <sub>2</sub> /Agua (b), MWCNT/Ca(OH) <sub>2</sub> /SP/Agua (c), Ca(OH) <sub>2</sub> (d).....	73
Figura 35. TG de MWCNT y MWCNT/Agua/Ca(OH) <sub>2</sub> .....	74
Figura 36. TG y DTG de MWCNT/Agua/Ca(OH) <sub>2</sub> .....	75
Figura 37. Pérdida de peso pastas MWCNT/NS/Ca(OH) <sub>2</sub> a 1, 3, 7 y 21 días de hidratación.....	76
Figura 38. Gráficas de residuos para resultados de 1 día de curado (elaborado en Minitab) .....	78
Figura 39. Curvas de flujo de calor para pastas de CtoTIII con nanopartículas (a/mc = 0.4).....	79
Figura 40. Primer pico de curvas de flujo de calor para pastas de CtoTIII con nanopartículas (a/mc = 0.4).....	80
Figura 41. Segundo pico de curvas de flujo de calor para pastas de CtoTIII con nanopartículas (a/mc = 0.4).....	81
Figura 42. Curvas de energía acumulada para pastas de CtoTIII con nanopartículas (a/mc = 0.4).....	82
Figura 43. Patrones de DRX para pastas de CtoTIII con nanopartículas a 1 hora de curado (a/mc = 0.4) (H: Hidratos, A: Alita, B: Belita, P: Portlandita, G: Yeso, C: Calcita, G: Grafito) .....	84

Figura 44. Patrones de DRX para pastas de CtoTIII con nanopartículas a 1 día de curado (a/mc = 0.4) (H: Hidratos, A: Alita, B: Belita, P: Portlandita, G: Yeso, C: Calcita, G: Grafito) .....	85
Figura 45. Comparación de curvas DTG a diferentes tasas de calentamiento y deconvolución de eventos térmicos.....	87
Figura 46. Curvas DTG de muestras de CtoTIII adicionadas con nanopartículas a 1 hora de hidratación.....	87
Figura 47. Comparación de efectos de las nanopartículas medidos por calorimetría y TG a 1 hora de hidratación.....	89
Figura 48. Curvas DTG de muestras de CtoTIII adicionadas con nanopartículas a 1 día de hidratación.....	89
Figura 49. Comparación de efectos de las nanopartículas medidos por calorimetría y TG a 1 día de hidratación .....	91
Figura 50. Resistencias a flexo-tracción de morteros adicionados con nanopartículas....	93
Figura 51. Verificación de supuestos estadísticos para resultados de flexo-tracción a 1 día (elaborado en Mintab) .....	95
Figura 52. Resistencias a compresión de morteros adicionados con nanopartículas.....	95
Figura 53. Verificación de supuestos estadísticos para resultados de compresión a 1 día (elaborado en Mintab) .....	97
Figura 54. Resistencias a flexo-tracción de morteros adicionados con nanopartículas (vaciado modificado) .....	98
Figura 55. Verificación de supuestos estadísticos para resultados de flexo-tracción a 1 día (vaciado modificado) (elaborado en Mintab) .....	98
Figura 56. Resistencias a compresión de morteros adicionados con nanopartículas (vaciado modificado) .....	99
Figura 57. Verificación de supuestos estadísticos para resultados de compresión a 1 día .....	100

# Lista de tablas

Pág.

Tabla 1. Resumen de etapas, actividades y finalidades planteadas en la metodología ...	45
Tabla 2. Descripción de materiales utilizados .....	46
Tabla 3. Matriz experimental para pastas de MWCNT/NS/Ca(OH) <sub>2</sub> .....	50
Tabla 4. Porcentajes máximos de adición de MWCNT y NS para pastas de CtoTIII.....	51
Tabla 5. Matriz experimental para calorimetrías pastas de CtoTIII .....	51
Tabla 6. Matriz experimental para morteros .....	52
Tabla 7. Resultados de caracterización por FXR.....	58
Tabla 8. Resumen de resultados de ANOVA de pérdida de peso para diferentes edades de curado .....	77
Tabla 9. Energía acumulada para primer pico de curvas de flujo de calor para pastas de CtoTIII con nanopartículas (a/mc = 0.4).....	80
Tabla 10. Energía acumulada para segundo pico de curvas de flujo de calor para pastas de CtoTIII con nanopartículas (a/mc = 0.4).....	81
Tabla 11. Energía total acumulada para curvas de flujo de calor para pastas de CtoTIII con nanopartículas (a/mc = 0.4) .....	82
Tabla 12. Resumen de resultados de deconvolución para muestras de CtoTIII adicionadas con nanopartículas a 1 hora de hidratación .....	88
Tabla 13. Resumen de resultados de deconvolución para muestras de CtoTIII adicionadas con nanopartículas a 1 día de hidratación .....	90
Tabla 14. Demanda de SP de morteros adicionados con nanopartículas .....	92
Tabla 15. Resumen ANOVA para resistencias a flexo-tracción de morteros adicionados con nanopartículas .....	94
Tabla 16. Resumen ANOVA para resistencias a compresión de morteros adicionados con nanopartículas.....	96
Tabla 17. Resumen ANOVA para resistencias a flexo-tracción de morteros adicionados con nanopartículas (vaciado modificado).....	98
Tabla 18. Resumen ANOVA para resistencias a compresión de morteros adicionados con nanopartículas (vaciado modificado) .....	99



# Introducción

Los proyectos arquitectónicos y de infraestructura, cada vez más exigentes, requieren materiales con altos desempeños, capaces de satisfacer las especificaciones de una forma segura y económica; siendo el concreto uno de los materiales más usados en estos proyectos, se hace necesario entonces el estudio de nuevas formas de mejorar las propiedades de las matrices cementantes usadas en dichos concretos [1]. Los concretos de alto desempeño sólo se pueden lograr usando adiciones y aditivos, los cuales mejoren las propiedades del producto tanto en estado fluido como en estado endurecido [2]; se ha reconocido el potencial de las nanopartículas como adiciones que mejoran las propiedades conocidas de las matrices cementantes y además le confieren nuevas propiedades. Dentro del grupo de nanopartículas se le ha dado especial interés a la nanosílice y a los nanotubos de carbono.

Dado que el estudio de los efectos de los nanotubos de carbono y la nanosílice sobre las propiedades de matrices cementantes ha revelado fortalezas y falencias para cada una de las adiciones, se plantea el estudio de su complementariedad, buscando que las fortalezas del uno apoyen las debilidades del otro, y así mismo se genere una potenciación de efectos individuales.

Las investigaciones en el campo de las adiciones a matrices de cemento Pórtland se concentran cada vez más en la escala nanométrica, debido a que se ha encontrado que el principal contribuyente a las propiedades de la matriz cementante es el silicato de calcio hidratado (S-C-H), una fase de tamaño nanométrico, por lo tanto es esta la escala más adecuada para incorporar adiciones que fomenten su formación [3]. Las adiciones de nanosílice son ampliamente reconocidas por su efecto positivo sobre las propiedades de morteros y hormigones, en especial sobre el comportamiento frente a esfuerzos de compresión [1], además se ha encontrado que la principal interacción de los nanotubos

de carbono dentro de una matriz cementante se da con las fases de S-C-H, generando un efecto puente, el cual mejora la distribución de cargas frente a los esfuerzos de flexo-tracción [4]. En este trabajo se busca una sinergia de efectos de las adiciones de nanotubos de carbono y nanosílice para mejorar las resistencias a esfuerzos de compresión y flexo-tracción de matrices de cemento Pórtland.

Teniendo en cuenta todo lo anteriormente expuesto, la pregunta de investigación a resolver en este trabajo es ¿Cuál es la influencia combinada de la adición de nanotubos de carbono de pared múltiple y la nanosílice sobre las propiedades mineralógicas y mecánicas de una matriz de mortero de cemento Pórtland?

Este trabajo se enmarca dentro de la línea de investigación de “adición de nanomateriales al cemento” del “Grupo del Cemento y Materiales de Construcción”, donde se ha estudiado ampliamente el efecto de la adición de nanosílice en varios proyectos de investigación, los cuales incluyen una tesis doctoral cofinanciada por Colciencias y Cementos Argos S.A, una tesis de maestría terminada y dos tesis de maestría actualmente en etapa de planteamiento y varios proyectos de investigación en pregrado ya terminados.

La contribución de este trabajo a la línea de investigación de “adición de nanomateriales al cemento”, será la profundización del conocimiento del comportamiento de las partículas de nanosílice en presencia de otras nanopartículas, identificando si existe algún tipo de interacción entre ellas y cuál es el efecto de esta interacción sobre las propiedades de morteros de cemento pórtland.

# 1. Fundamentación

A continuación se presentan los fundamentos teóricos que soportan la hipótesis y los objetivos planteados en este trabajo. La fundamentación se divide en marco teórico y estado del arte; en el marco teórico se presentan los conceptos básicos necesarios para la comprensión del estado del arte, iniciando con el papel de la nanotecnología en las aplicaciones con cemento, luego se hace un recuento de las características básicas de los nanotubos de carbono y la nanosílice, se muestran los principios del problema de la dispersión de las nano partículas en un medio acuoso y por último se resumen las propiedades mineralógicas y mecánicas de las matrices cementantes que se ven influenciadas por la adición de los nanotubos de carbono y la nanosílice.

En el estado del arte se hace un recuento de los trabajos relevantes que se han realizado en adición de nanosílice y nanotubos de carbono a matrices de cemento; tanto los nanotubos como para la nanosílice se abordan desde tres puntos de vista básicos, los porcentajes de adición que se han estudiado y sus resultados asociados, los procedimientos de dispersión y la influencia de las nanopartículas sobre las propiedades físicas y mineralógicas de las matrices de cemento. Adicionalmente, en el aparte de los nanotubos de carbono, se incluye un resumen de las diferentes técnicas de funcionalización que han sido aplicadas y finalmente se muestran los resultados que se han obtenido en estudios con nanotubos de carbono y nanosílice combinados.

## 1.1 Marco teórico

La nanociencia y la nanoingeniería del cemento, en algunos casos denominada nano modificación, son términos de uso común que describen dos grandes corrientes de la

aplicación de la nanotecnología en la investigación del cemento y el concreto. La nanociencia se encarga de la medición y caracterización de la estructura de los materiales basados en cemento, en la nano y micro escala, para entender de una mejor forma, como dichas estructuras afectan las propiedades y el desempeño del material en la macro escala, esto a través del uso de técnicas avanzadas de caracterización y modelamiento molecular [3].

La nanoingeniería agrupa las técnicas de manipulación de las estructuras en la escala de los nanómetros, para desarrollar una nueva generación de materiales cementantes compuestos, con desempeños mecánicos y durabilidad superiores, y con un potencial para un nuevo rango de propiedades como baja resistividad eléctrica, capacidad de auto monitoreo, autolimpieza, alta ductilidad y auto control de grietas. La nanoingeniería modifica las matrices cementantes mediante la incorporación de objetos nanométricos (nanopartículas o nanotubos), para controlar el comportamiento del material y añadir nuevas propiedades, o mediante la inserción de moléculas en las partículas de cemento, en las fases hidratadas o en los agregados, para conferirles funcionalidades de superficie, las cuales pueden ser ajustadas para promover interacciones específicas [3].

El desarrollo de instrumentación con alta resolución espacial ha hecho posible la observación de la estructura y la medición de las propiedades físicas, químicas y mecánicas de las fases hidratadas del cemento en la nanoescala. Las primeras aplicaciones de la nanotecnología en la ciencia e ingeniería de materiales fueron en la caracterización de propiedades mecánicas de materiales por medio de nanoindentación [3]. La microscopía de fuerza atómica (AFM) fue una de las técnicas que generó la revolución de la nanotecnología, y ha sido clave en muchos avances en la nanotecnología molecular. Otras técnicas de caracterización incluyen la dispersión de neutrones de ángulos bajos (SANS), dispersión de rayos x de ángulo ultra pequeño (SAXS), dispersión de neutrones cuasi elástica (QENS), espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR) y análisis de resonancia nuclear de reacción (NRRA) [3].

El continuo aumento de la capacidad de computación, ha permitido predecir la microestructura y las propiedades de las fases hidratadas del cemento mediante la integración de la física y la química. El modelamiento a escala atómica mediante dinámica molecular y técnicas de minimización de energía ofrecen un nuevo potencial en las ciencias del cemento y trae nuevas luces sobre los procesos que ocurren en la

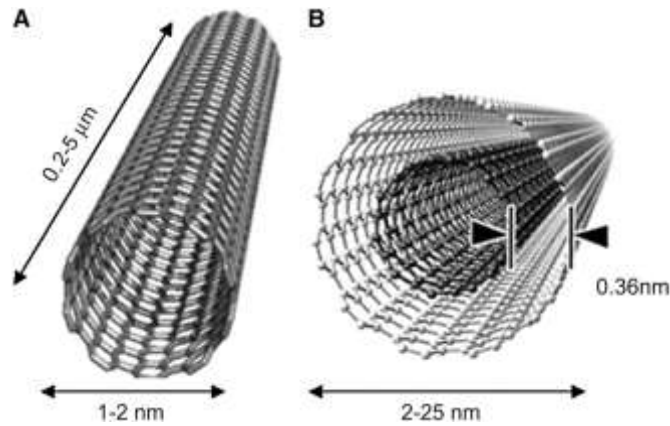
nanoescala, los cuales son de gran importancia para entender las propiedades del material en la macro escala y para el desarrollo de estrategias que mejoren su desempeño. Sin embargo, aunque el modelamiento a escala atómica provee habilidades para manipular, a través de simulación, átomos y moléculas, es necesario asegurar que dichas mejoras logradas en la escala nanométrica puedan ser trasladadas a la escala macrométrica. Existe una necesidad significativa de investigación en el desarrollo de relaciones que conecten la nano, micro y macro escala [3].

Existen tres líneas de investigación dentro de las cuales se pueden enmarcar los avances de la nanotecnología aplicada al cemento, la adición de materiales nanométricos y nanoestructurados, la hibridación de hidratos con moléculas orgánicas y la adición de nanorefuerzos. Dentro del campo de la adición de materiales nanométricos y nanoestructurados, se encuentra el trabajo realizado con nanopartículas tales como el nanohierro, la nanoalúmina, la nanosílice, el nano óxido de titanio y la nanoarcilla [5]. Dentro de la hibridación de hidratos se pueden enmarcar los trabajos de modificación a escala nanométrica de la estructura de los silicatos cálcicos hidratados incorporando moléculas orgánicas o inorgánicas a la estructura [6]. Dentro del campo de los nanorefuerzos, se puede enmarcar los trabajos realizados con nanofibras y nanotubos de carbono [7].

### 1.1.1 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son uno de los nanomateriales más prometedores para mejorar las propiedades mecánicas y resistencia a la propagación de fisuras de matrices cementantes [3]. Un nanotubo típico consiste de algunas láminas de carbonos enlazados en forma de hexágonos (grafenos), enrolladas coaxialmente, con los hexágonos usualmente arreglados en una estructura helicoidal [8]. Los nanotubos pueden estar constituidos por 1 capa, en cuyo caso se denominan *Single Wall Carbon Nanotube* (SWCNT), o de varias capas coaxiales, los cuales se denominan *Multi Wall Carbon Nanotube* (MWCNT); las láminas de grafeno que los componen tienen grosores del tamaño de un átomo, los nanotubos tienen diámetros entre 1 y 100 nm y longitudes que varían entre los micrómetros y los centímetros, llegando a relaciones de aspecto del orden de  $10^7$ ; su módulo de Young típico es de 1 TPa y su esfuerzo máximo a tracción se

encuentra entre los 100 y los 300 GPa, con una densidad menor a  $1500 \text{ kg/m}^3$  [9]. La Figura 1 muestra la morfología y dimensiones típicas de un SWCNT y de un MWCNT.



**Figura 1.** Morfología y dimensiones típicas de nanotubos de carbono (A) SWCNT (B) MWCNT (Tomado de [10])

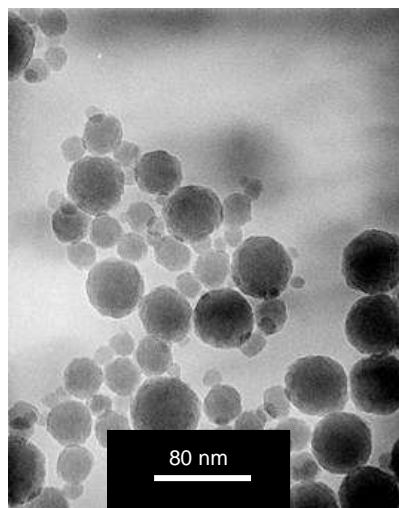
Además de extraordinarias propiedades mecánicas, los nanotubos de carbono presentan excepcionales propiedades electromagnéticas, son altamente conductores tanto de electricidad como de temperatura [11]. Los nanotubos de carbono fueron descubiertos accidentalmente por Sumnio Lijima, en la corporación NEC de Japón en el año de 1991, los primeros nanotubos fueron producidos por el método de descarga de arco eléctrico, luego fueron replicados mediante condensación de vapor de grafito y crecimiento catalítico, ablación láser y deposición química de vapor (CVD) a partir de la descomposición de hidrocarburos como el  $\text{CH}_4$ , etanol, etileno y  $\text{CO}$ , entre otros métodos [8]. Los nanotubos han sido ampliamente usados en *composites* con materiales poliméricos con el objetivo de mejorar propiedades como su conductividad eléctrica, sus propiedades mecánicas, su resistencia a la fatiga y sus propiedades electro magnéticas entre otras [11]. Se ha pensado su uso en compuestos altamente conductores de electricidad y temperatura y como refuerzo mecánico en plásticos y metales [11].

### 1.1.2 Nanosílice

La sílice es un compuesto del ácido silícico, el cual está compuesto de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  inter conectados y con fórmula general  $\text{SiO}_2$ . En la naturaleza existe como cuarzo. La sílice que ocurre de forma natural es cristalina, mientras que la que se obtiene de forma sintética es amorfa por naturaleza. La sílice usada en aplicaciones químicas es

sintetizada ya sea de soluciones de silicatos o de silanos reactivos. La técnica sol-gel es el método más común para la síntesis de sílice y envuelve reacciones de hidrólisis y condensación de forma simultánea. En el proceso un sol de silicato de sodio o un alcóxido se convierte en una red polimérica. Una hidrólisis parcial de los ortosilicatos ocurre cuando se mezclan con agua y etanol. La condensación ocurre ya sea entre dos grupos OH- o un grupo OH- y un grupo etoxi para formar un oxígeno puente y agua o etanol. La adición de un ácido o una base cataliza el proceso y la adición de un electrolito, o un cambio en el pH, influencia el proceso de condensación. Durante la síntesis de sílice por procesos de sol-gel bajo ciertas condiciones como restricción del crecimiento del gel, la sílice se ve precipitada. En tal caso se debe incluir una coagulación y precipitación de la solución de sílice [12].

La nanosílice es una de las nanopartículas incorporadas al cemento más estudiadas, ya que la sílice amorfa micrométrica (humo de sílice), ha sido usada como adición activa en los materiales cementantes durante los últimos 20 años, lográndose mejoras significativas en cuanto al desarrollo de resistencia mecánica y durabilidad de las mezclas. Las partículas de nanosílice presentan menor tamaño, mayor pureza y una estructura cristalina similar al humo de sílice, por lo tanto se espera obtener mejores resultados con su uso [1]. En la Figura 2 se muestra una micrografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de nanosílice; en la imagen se muestra su morfología aproximadamente esférica y sus tamaños típicos, que van de los 15 nm a los 90 nm, dependiendo del proceso de síntesis de la sílice.



**Figura 2.** Micrografía de partículas de nanosílice en Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) (Tomado de [1])

### 1.1.3 Dispersión de nanopartículas

Para lograr una mejora de las propiedades de una matriz mediante la adición de nanopartículas, uno de los principales aspectos que se debe tener en cuenta es la adecuada dispersión de la nanopartícula en la matriz. Dependiendo del tipo, la cantidad y del pH del medio en el que estén dispersas, las nanopartículas serán más o menos propensas a formar aglomeraciones. En el caso de las matrices de cemento, las nanopartículas mal dispersas rellenan los poros entre los granos de cemento, actuando como filler, mientras que las nanopartículas bien dispersas actúan como centros de nucleación de los hidratos del cemento, acelerando el proceso de hidratación, además incrementan la viscosidad de la suspensión, ayudando a mantener en suspensión los granos de cemento y agregados, mejorando la resistencia a la segregación y la trabajabilidad del sistema [1]. En algunos casos se ha reportado que las nanopartículas mal dispersas tienden a empeorar una o varias propiedades de la matriz en la que se encuentran [13].

La uniformidad de la dispersión se puede dividir en dos aspectos, el primero relacionado con la uniformidad espacial de las nanopartículas y el segundo, relacionado con su orientación cuando éstas tienen forma de filamentos y su orientación afecta las propiedades constitutivas del *composite* [14]. En general cuando el material que actúa como matriz (ejemplo cemento o cerámica) se presenta como partículas de tamaños finitos y sin porosidad significativa, el incremento de la concentración de las inclusiones puede disminuir la uniformidad de su distribución. Cuando las partículas del material matriz son significativamente más grandes que el material que se está incluyendo (las nanopartículas), se puede generar una aglomeración dependiente de la geometría de las partículas de la matriz, la cual puede causar una baja homogeneidad en la dispersión de las nanopartículas [14].

La Figura 3 presenta ejemplos esquemáticos de nanotubos de carbono en una matriz cerámica cuando los nanotubos se encuentran aleatoriamente distribuidos entre las partículas de cerámica. La Figura 3-a muestra la geometría de las partículas cerámicas y su distribución espacial y los espacios entre partículas donde se pueden ubicar los nanotubos. Si la concentración de nanotubos es baja, la distribución total de los nanotubos es aproximadamente aleatoria (Figura 3-b), sin embargo, cuando la

concentración de nanotubos es alta su distribución no será aleatoria y se formarán alineaciones a lo largo de las fronteras entre partículas cerámicas (Figura 3-c). Para materiales de este tipo, es importante cuantificar la cantidad máxima de nanopartículas que no afecta negativamente la uniformidad de la matriz [14].



**Figura 3.** Esquema de distribución de diferentes cantidades de nanotubos de carbono en *nanocomposites* cerámicos (Tomado de [14])

Otro aspecto que se debe tener en cuenta es la dispersión de las nanopartículas es su tendencia a reaglomerarse debido a la afinidad eléctrica con el medio y el pH, para esto se usa el potencial Z. El Potencial Z es la magnitud eléctrica de la repulsión o atracción entre partículas coloidales (carga electrostática superficial), por esto es el principal parámetro para estudiar la dispersión en este tipo de suspensiones [15]. Se ha establecido la zona entre +25 mV y -25 mV como la zona de potencial eléctrico inestable para las suspensiones, es decir, donde las partículas tienden a aglomerarse [16], por lo tanto, cuanto mayor sea el valor absoluto del potencial Z mayor será la dispersión de las partículas [15].

#### 1.1.4 Propiedades mineralógicas y mecánicas de las matrices cementantes

El cemento, al mezclarse con agua, forma una pasta que fragua y endurece debido a las reacciones de hidrólisis e hidratación, altamente exotérmicas de sus constituyentes y da lugar a la formación de productos hidratados estables y mecánicamente resistentes. Dichas reacciones son más complejas que la simple formación de un compuesto hidratado a partir de una sal [17]. La hidratación es función de las reacciones entre los minerales anhidros del cemento (C3S –alita-, C2S – belita -, C3A – celita, C4AF – felita,

ferrita o brownmillerita; CaO – cal libre, MgO – periclasa- y sulfatos alcalinos esencialmente) y el agua, además, generalmente con la presencia de yeso y aditivos químicos. Los productos de las reacciones son principalmente silicatos de calcio hidratados (S-C-H) y aluminatos de calcio hidratados (A-C-H), hidróxido de calcio y sulfoaluminatos de calcio hidratados [1].

El S-C-H es el responsable de la cohesión interna de la pasta de cemento, de la adherencia de ésta con los áridos en los morteros y hormigones y, en definitiva, de la resistencia mecánica de estos conglomerados [2] por lo que es un constituyente de la pasta indispensable y siempre positivo. Este gel, es el principal componente de las pastas de cemento y corresponde en volumen entre el 50% y 70% de ellas [17]. Sin embargo, aún hoy el enlace entre composición, nanoestructura, microestructura y comportamiento mecánico del S-C-H es desconocido [1]. El gel de S-C-H es un producto nanoestructurado natural con diámetros promedio de partícula entre 5 nm y 10 nm [17]. Su relación molar  $\text{CaO/SiO}_2$  está entre 1.2 y 2.3 dependiendo de la composición del cemento, de la relación agua/cemento y de la temperatura de hidratación [2].

El hidróxido de calcio cristalino ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) es el segundo mineral en abundancia en las pastas de cemento Pórtland [18]. Tiene efectos positivos debido a que es la encargada de mantener el pH de la pasta en valores altos (entre 12 y 13) pues actúa como una reserva alcalina [19], mantiene al refuerzo de los hormigones armados protegidos contra la corrosión electroquímica. También es positivo en el caso de hormigones y morteros con áridos calizos, ya que en ellos la adherencia árido-pasta es mayor que en el caso de los áridos silíceos [20]. También tiene efectos negativos tales como solubilidad en agua por lo que es fácilmente lixiviable y eliminable como hidróxido de calcio, por disolución en aguas muy puras, puede experimentar una intensa carbonatación atmosférica por la acción del  $\text{CO}_2$ , formando carbonato de calcio y además es el constituyente más débil de la pasta de cemento frente al fuego, ya que su temperatura de descomposición está alrededor de los 600 °C, la cual se alcanza muy fácilmente en un incendio. Su descomposición térmica provoca el desmoronamiento de la pasta cementante [1].

El  $\text{Ca(OH)}_2$  se presenta en cristales aislados con tamaños alrededor de las 10  $\mu\text{m}$  y se produce en mayor cantidad a partir del C3S que del  $\beta\text{-C2S}$  [17]. En el microscopio electrónico la portlandita se presenta normalmente en forma de plaquetas hexagonales

delgadas, a menudo de décimas de micrómetros de ancho, pero después se convierten en depósitos masivos [19].

Tal como en otros materiales, la resistencia de una pasta de cemento endurecida se define como el máximo alcanzado en una curva de esfuerzo-deformación, obtenida al someter una muestra a un esfuerzo externo con un aumento gradual. Dependiendo de la dirección del esfuerzo se debe distinguir entre resistencia a la compresión, resistencia a la flexo-tracción o resistencia a la torsión. Otros parámetros que se pueden determinar de la curva esfuerzo-deformación son el módulo de elasticidad, definido como la pendiente de la curva, y el trabajo de fractura, dado por el área bajo la curva [2]. La resistencia de un cemento se mide sobre un espécimen de mortero preparado, curado y ensayado de acuerdo a estándares de prueba nacionales o internacionales, esto con el objetivo de eliminar otros factores que no sean la calidad del cemento en el resultado obtenido. La resistencia de una pasta de cemento es debida a la presencia de una red tridimensional continua de fases hidratadas, que puede resistir esfuerzos externos sin ser destruida [2].

De los tres componentes de una pasta de cemento hidratada, fases hidratadas, cemento residual no hidratado y poros, el primero es el responsable de la resistencia adquirida. El material no hidratado presente actúa como un *filler* y también exhibe capacidad de resistir esfuerzos externos, sin embargo a una porosidad constante, la resistencia de la pasta aumenta con el aumento de fases hidratadas y la disminución de material no hidratado. Los poros en la pasta tienen un efecto adverso en la resistencia, y por encima de una cantidad específica la resistencia cae a cero. Los poros de diferentes tamaños afectan la resistencia de forma diferente: generalmente los poros con mayor radio tienen un efecto más negativo que los poros de gel con radios nanométricos. Para un cemento dado existe una proporcionalidad entre la resistencia, el módulo de elasticidad y la dureza [21]. Debido a esto, la medición de estos dos últimos parámetros puede ser empleada para determinaciones de resistencia no destructivas. Los siguientes son los factores principales que determinan la resistencia de pastas de cemento endurecidas:

- La naturaleza del aglomerante, la cual determina las propiedades intrínsecas de ligazón del material hidratado
- La finura del aglomerante, el cual es uno de los factores que determina la cinética del proceso de hidratación y por lo tanto la tasa de desarrollo de resistencia.

Generalmente la tasa de desarrollo de resistencias iniciales se incrementa a mayor finura de las partículas de aglomerante.

- La relación  $a/c$ , la cual determina la porosidad de la pasta de cemento hidratada, la cantidad y la velocidad de formación de fases hidratadas. A un grado de hidratación dado, la resistencia obtenida incrementa con la disminución de la relación  $a/c$ .
- El tiempo de hidratación, con el cual aumenta la cantidad de material hidratado y como consecuencia la resistencia aumenta a medida que progresa la hidratación.

De los anteriores, la resistencia a corto plazo está determinada, entre otros, por la finura del cemento e incrementa con la cantidad de partículas finas y de mayor área superficial. En contraste, la resistencia a largo plazo solo depende en muy poca proporción de la finura del cemento, y para una relación  $a/c$  dada es determinada principalmente por la composición del cemento [2].

Las propiedades físicas del concreto son sólo parcialmente determinadas por las de la pasta de cemento que contiene. Los factores adicionales que determinan la resistencia a esfuerzos de compresión de pastas de cemento incluyen (i) las características del cemento, tales como la composición y micro estructura del clinker, el contenido de yeso y la distribución de tamaños de partícula, (ii) la relación  $a/c$  y los contenidos de aire y de cualquier otro aditivo presente en la mezcla, (iii) las condiciones de mezcla, (iv) las condiciones de curado, especialmente la temperatura y la humedad relativa, y (v) la edad. A partir de varios mecanismos, los factores anteriormente mencionados determinan el grado de hidratación de las fases del clinker y la composición y micro estructura de la pasta endurecida, las cuales a su vez determinan sus propiedades físicas, incluyendo su resistencia [17].

## 1.2 Estado del arte

Las propiedades del concreto existen en múltiples escalas (nano, micro y macro), y las propiedades de cada escala se derivan de las propiedades de la siguiente más pequeña. Las propiedades y procesos en la nanoescala definen las propiedades en la micro escala y estas a su vez las de la macro escala, por lo tanto los procesos que ocurren en la nanoescala afectan últimamente las propiedades del material completo con cierto nivel

de proporcionalidad [22]. La nanoingeniería en el mundo del cemento incluye todas las técnicas de manipulación de la estructura de las matrices cementantes en una escala nanométrica, obteniendo una nueva generación de matrices con propiedades mecánicas superiores, mayor durabilidad y potencialmente una nueva gama de propiedades como lo son baja resistividad eléctrica, capacidades de auto monitoreo y auto limpieza, alta ductilidad y auto control de grietas entre otras; esto se logra incorporando a las matrices cementantes, objetos nanoestructurados para controlar y modificar su comportamiento [3]. Teniendo en cuenta lo anterior, y enfocado en la adición de NS y MWCNT a matrices cementantes, surge la necesidad de una revisión bibliográfica, la cual identifique claramente las fortalezas y debilidades de cada adición, las problemáticas que ya se han trabajado y los vacíos que se tienen en el conocimiento, con el objetivo de generar una propuesta de trabajo innovadora y original.

### 1.2.1 Nanotubos de carbono

En el campo de la aplicación de los nanotubos de carbono como nanorefuerzo para matrices de diferentes materiales, se ha estudiado su funcionalización para mejorar la interacción con la matriz y optimizar la transmisión de esfuerzos, diferentes métodos para dispersarlos y los efectos de dichos métodos sobre las propiedades de los nanotubos, en esta sección se muestran los avances más relevantes para las matrices de cemento.

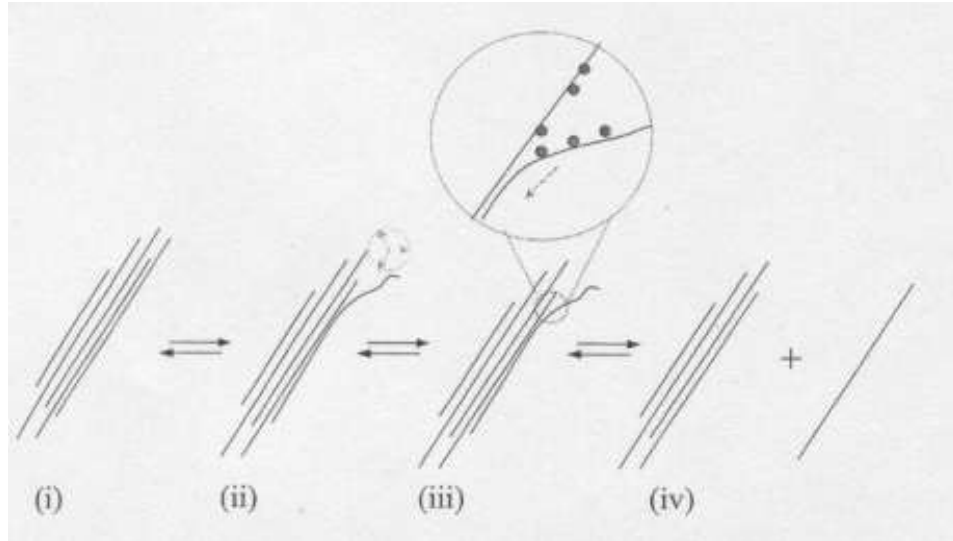
En el caso de la funcionalización, los tratamientos ácidos han sido los más usados al momento de generar grupos funcionales en la superficie de los nanotubos de carbono, el procedimiento fue propuesto por *Li et al* [4] por primera vez para matrices cementantes y fue una adaptación del procedimiento usado por *Kadake et al* [23] y *Abdala et al* [24] para la aplicación de los nanotubos de carbono en matrices poliméricas; el procedimiento consiste en atacar los nanotubos de carbono con una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico con proporción 1:3 en volumen respectivamente. Este procedimiento ha sido replicado por *Yu y Kwong* [20] y *Li et al* [21], mostrando resultados positivos en las propiedades de la matriz que se busca modificar; actualmente se consiguen de forma comercial los nanotubos de carbono previamente funcionalizados, los cuales han mostrado comportamientos similares a los funcionalizados en laboratorio [27–29].

Se ha planteado que los tratamientos ácidos son muy agresivos para los nanotubos, y además de generar grupos carboxílicos en su superficie, degradan los nanotubos, haciéndoles perder una parte de sus propiedades mecánicas y eléctricas; *Sham y Kim* [30] plantean un tratamiento alternativo con O<sub>3</sub> y radiación UV de onda corta y *Gong et al* [31] plantean un tratamiento con peróxido de hidrógeno y radiación UV, estos tratamientos generan el mismo efecto de carboxilación, sin necesidad de exponer los nanotubos a ambientes altamente agresivos; sin embargo, hasta el momento estos tratamientos no han sido probados en combinación con matrices cementantes para mejorar propiedades mecánicas. También se ha empezado a estudiar el complemento de la funcionalización con polímeros ácidos poli-acrílicos (PVP) para mejorar la dispersión, la trabajabilidad y las propiedades mecánicas [32], [33].

En el tema de la dispersión, se ha encontrado que las fuerzas de Van der Waals gobiernan la interacción entre los nanotubos, haciendo que estos tiendan a aglomerarse, dificultando su dispersión por medios mecánicos tradicionales [5]; resultados adecuados de dispersión en agua se han logrado usando impulsos ultrasónicos con una frecuencia 40 kHz y una potencia de 100 W [26], durante una hora [34], además se ha intentado dispersar los nanotubos en conjunto con el cemento en acetona, para luego dejar evaporar la acetona y obtener partículas de cemento cubiertas uniformemente con nanotubos [27], [35]. También se ha evaluado el uso de agentes dispersantes como el dodecil sulfato de sodio (SDS) [25], metil celulosa mezclada con el cemento en seco y luego sonicada por cinco minutos [36], surfactantes (SFC) combinados con 20 segundos de ultrasonido con una potencia de 500 W [37], [38], tributil fosfato y agitación mecánica con un agitador magnético [29], polyvinylpyrrolidona (PVP) y 4 horas de ultrasonido [9] y polímeros ácidos poliacrílicos seguidos de una sonicación a una frecuencia de 50 Hz durante 30 segundos [39]. Para valores de pH menores a 8 los dispersantes se adsorben en la superficie de los MWCNT debido a una interacción hidrofóbica entre ellos, sin embargo para valores mayores de pH esta adsorción no es significativa [32].

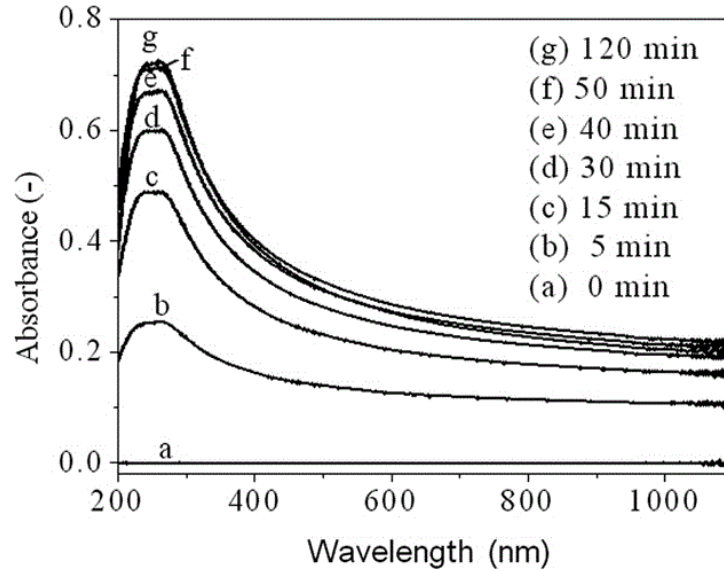
Las moléculas de dispersante se propagan a través de los espacios formados en las aglomeraciones de nanotubos, debido a los esfuerzos de cizalla generados por el proceso de sonicado, lo que separa los nanotubos [40]. La exfoliación gradual de nanotubos de carbono de pared simple se puede ver como un mecanismo “*unzipping*” y

para el caso de los MWCNT se puede esperar un efecto similar [41]. La Figura 4 muestra un esquema del mecanismo planteado.



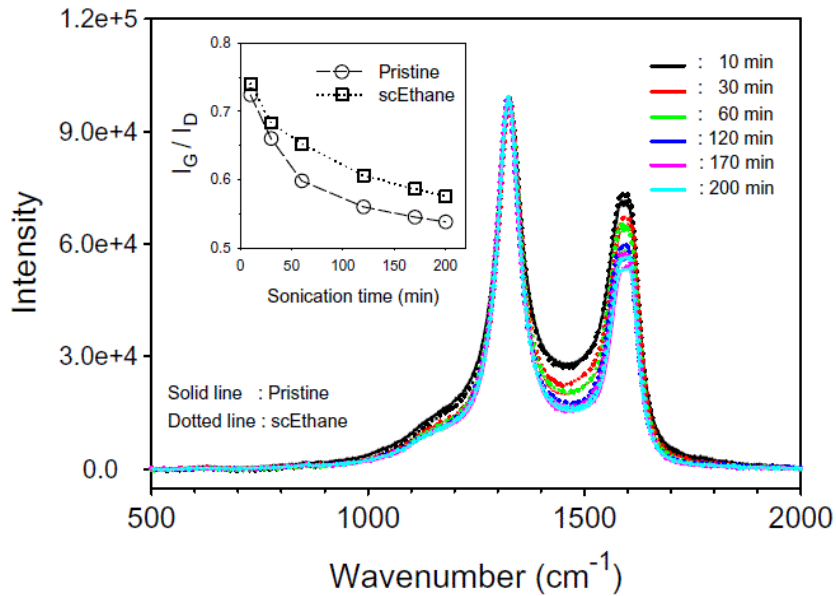
**Figura 4.** Esquema del mecanismo “*unzipping*” de las partículas de SP en las aglomeraciones de nanotubos (Tomado de [40])

Buscando cuantificar el grado de dispersión de los nanotubos, diferentes autores han encontrado que los nanotubos de carbono individuales son activos en la región UV-Vis [32] y presentan un pico característico en su espectro de absorbanza alrededor de los 260 nm [41]. Por otro lado, los nanotubos aglomerados no presentan casi ninguna actividad en la región UV-Vis y por lo tanto no presentan el pico característico en su espectro de absorbanza [42]. Debido a esto, la evolución de la dispersión de los nanotubos puede ser evaluada en términos de la intensidad del espectro de absorbanza a una longitud de onda dada [32], [42–45]. En la literatura se recomienda monitorear el grado de dispersión de los MWCNT en términos de la energía de sonicado en vez del tiempo, para evitar cualquier error inducido por variaciones de potencia de la sonda ultrasónica [41], [46], [47]. En la Figura 5 se muestra la evolución del espectro de absorbanza de dispersiones de MWCNT en agua con el aumento del tiempo de sonicado.



**Figura 5.** Evolución del espectro de absorción de dispersiones de MWCNT en agua con aumento de tiempo de sonicado (Tomado de [41])

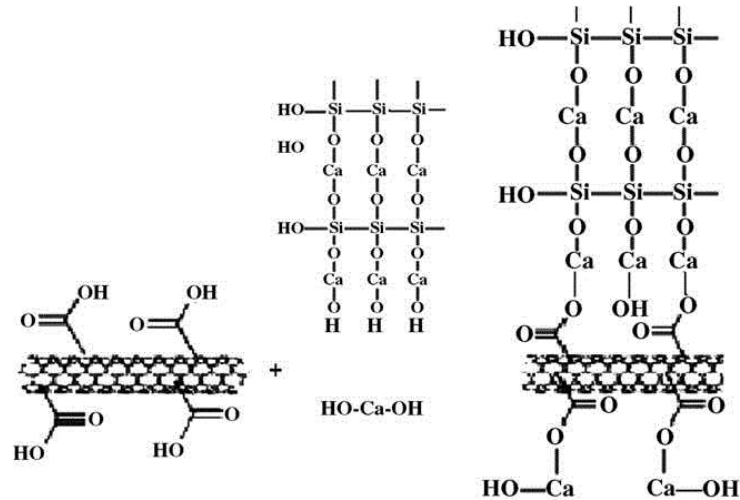
Los diferentes tratamientos de funcionalización y dispersión generan defectos (desorden) en la estructura de los nanotubos, lo cual se traduce en la disminución de sus propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas [48], [49]. La espectroscopía RAMAN se ha usado para monitorear cualitativamente el daño inducido en la estructura de los nanotubos de carbono usando las intensidades de las bandas asociadas a los modos de vibración de los enlaces carbono-carbono [49–51]. La Figura 6 muestra la evolución del espectro de RAMAN de dispersiones de MWCNT en agua con el aumento del tiempo de sonicado. En ésta figura se puede ver como a medida que aumenta el tiempo de sonicado disminuye la intensidad del pico asociado a los enlaces C-C ordenados, los que es indicativo de la degradación de la estructura de los MWCNT. El inserto de la figura muestra la relación entre las intensidades de los picos asociados a las estructuras ordenadas y las estructuras desordenadas. Una disminución en la relación de intensidades indica un aumento en el desorden en la estructura, lo cual posiblemente se verá traducido en una pérdida de propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y magnéticas [49]. En el inserto se puede ver como la relación disminuye de un valor aproximado de 0.75 para muestras sin sonicar, hasta un valor aproximado de 0.55 para muestras sometidas a 200 minutos de sonicado.



**Figura 6.** Evolución del espectro de RAMAN de dispersiones de MWCNT en agua con aumento de tiempo de sonicado (Tomado de [49])

Otra forma de identificar si se han inducido daños en la estructura de los nanotubos es realizando ensayos de termogravimetría. A mayor cantidad de defectos en los nanotubos, menor será la temperatura de oxidación de los mismos en un ensayo de termogravimetría bajo una atmósfera de  $O_2$ , por lo tanto el orden estructural de los nanotubos se podrá medir en función de su temperatura de oxidación [51–54].

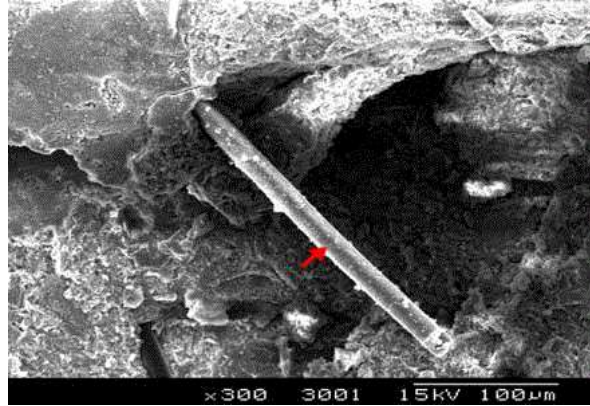
Se ha demostrado que los grupos funcionales generados en la superficie de los nanotubos son capaces de interactuar con las fases del S-C-H [3]. La Figura 7 muestra el esquema de un nanotubo de carbono funcionalizado con grupos  $-OH$  y cómo estos grupos se unen a los silicatos de calcio hidratados y al  $Ca(OH)_2$ .



**Figura 7.** Grupos funcionales en la superficie de un nanotubo de carbono (izq) e interacción de un nanotubo con una fase de S-C-H y con hidróxidos de calcio a través de los grupos funcionales de superficie (der) (Tomado de [4])

La interacción de los grupos carboxílicos con los productos de hidratación del cemento hace más eficiente el efecto de refuerzo, mediante la generación de un efecto puente entre fases hidratadas del cemento, mejorando la transmisión de cargas en la matriz y “cosiendo” las microfisuras, lo cual resulta en un aumento de la resistencia de la matriz cementante a esfuerzos de flexo-tracción, sin embargo teniendo un efecto nulo o negativo sobre las resistencias a compresión [4]. También se ha encontrado que los nanotubos de carbono aceleran el proceso de hidratación del cemento, en especial la hidratación de los C3S, derivado de un aumento de sitios de nucleación [55].

La Figura 8 muestra la interacción entre un nanotubo y dos zonas de S-C-H; el nanotubo genera un efecto puente entre el S-C-H en las microfisuras, actuando como un refuerzo y mejorando la distribución de esfuerzos y aumentando la resistencia a flexo-tracción del elemento.



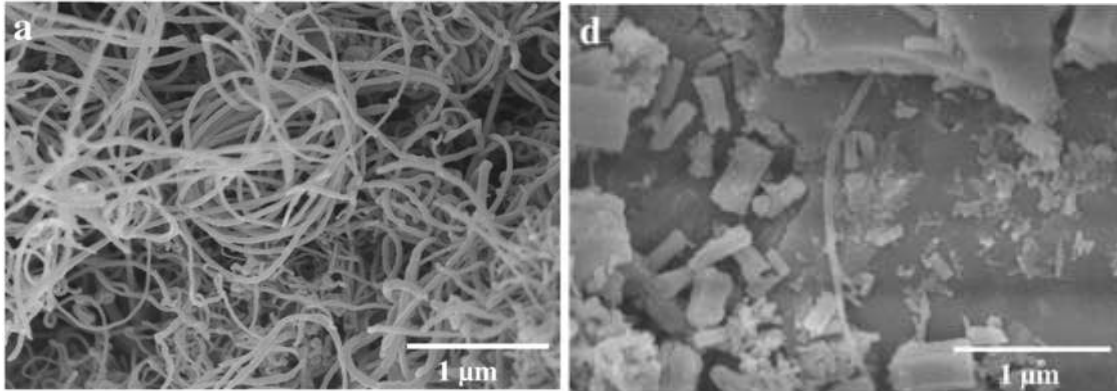
**Figura 8.** Efecto puente entre dos fases de S-C-H (Tomado de [4])

Los trabajos realizados hasta el momento de adición de nanotubos de carbono al cemento se pueden clasificar en tres grupos, de acuerdo a los porcentajes de adición de nanotubos de carbono que usan. En el primer grupo se han estudiado adiciones entre 1.5% y 1% de nanotubos de carbono por peso de cemento [34–36], [56]; en el segundo grupo se han estudiado adiciones de nanotubos de carbono entre 0.5% y 0.1% [4], [9], [26–29], [31], [36]; y en el último grupo se han estudiado adiciones menores de 0.1% de nanotubos de carbono [5], [37–39].

Se ha encontrado que los nanotubos de carbono tienen varios efectos sobre el proceso y los productos de hidratación, fomentan la generación de hidróxido de calcio, aumentando el calor de hidratación de la pasta [55]; funcionan como centros de nucleación para los productos de hidratación de los silicatos tricálcicos, sin embargo no tienen el mismo efecto sobre los aluminatos tricálcicos [55]; fomentan la aparición de S-C-H de alta rigidez denominados producto interno y disminuyen la cantidad de S-C-H de baja rigidez denominados producto externo, además disminuyen la cantidad de poros menores a 20 nm [38]. Respecto a las propiedades mecánicas, se han encontrado aumentos en la resistencia a flexo-tracción de entre 15 y 20% respecto a morteros de cemento sin adiciones [9], [4], [38], sin embargo, en la resistencia a compresión se han encontrado resultados mixtos, mientras varios autores reportan mejoras de hasta el 20% [4], otros autores reportan disminuciones de resistencias de hasta 10% [27].

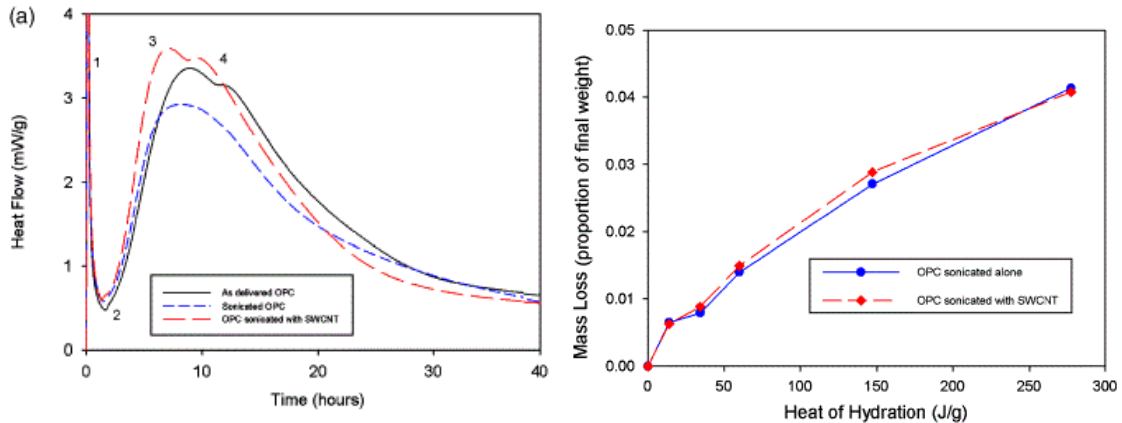
En la Figura 9 se muestra una micrografía en SEM de dos matrices de cemento adicionadas con nanotubos de carbono; la muestra de la izquierda fue fabricada sin la

ayuda de ondas ultrasónicas ni dispersantes, el resultado obtenido fue la aglomeración de los nanotubos; como contraste se presenta a la derecha la imagen de una muestra con igual proporción de nanotubos y cemento, preparada con la ayuda de ondas ultrasónicas y un agente dispersante, el resultado es la identificación de nanotubos individuales bien dispersos en toda la matriz. Esta imagen se muestra con el objetivo de resaltar la importancia de un buen procedimiento de dispersión de los nanotubos.



**Figura 9.** Aglomeración de nanotubos de carbono (izq) y nanotubos bien dispersos (der)  
(Tomado de [37])

La Figura 10 muestra la curva de flujo de calor de muestras de cemento con y sin adición de nanotubos (izquierda) y pérdida de masa debido a la descomposición del hidróxido de calcio en muestras con y sin adición de nanotubos (derecha). La curva de flujo de calor muestra que el proceso de hidratación de la muestra con nanotubos de carbono (roja punteada) se acelera en comparación a una muestra control de cemento pórtland (negra sólida); la gráfica de pérdida de masa debida a la descomposición del hidróxido de calcio muestra un comportamiento similar para muestras con y sin adición de nanotubos. De la Figura 10 se puede concluir que aunque los nanotubos de carbono aceleran el proceso de hidratación del cemento al actuar como puntos de nucleación, la cantidad de hidróxido de calcio liberado en la reacción es la misma, por lo tanto el efecto de los nanotubos es meramente físico y no químico [55].



**Figura 10.** Curva de flujo de calor de muestras de cemento con y sin adición de nanotubos (izq) y pérdida de masa debido a la descomposición del hidróxido de calcio en muestras con y sin adición de nanotubos (der) (Tomado de [55])

## 1.2.2 Nanosílice

La nanosílice (NS) es ampliamente reconocida como una adición activa al cemento, la cual mejora su trabajabilidad en estado fresco y su resistencia mecánica en estado endurecido, entre otras propiedades [3]. También se ha encontrado que acelera el proceso de hidratación, aumenta las resistencias mecánicas a edades tempranas [57] y aumenta la resistencia a la penetración de agua, mejorando consecuentemente la durabilidad de morteros y concretos [58]. Los aumentos en resistencias mecánicas son principalmente en la resistencia a compresión; la resistencia a flexo-tracción se ve mejorada, pero esta mejora no es significativa respecto a la mejora a compresión [1]. Los resultados obtenidos dependen de la ruta de producción y las condiciones de síntesis de la nanosílice, del tamaño de la partícula y de su grado de dispersión dentro de la matriz [3].

La NS tiene un alto valor de potencial Z [1], lo que facilita su dispersión en agua usando medios mecánicos tradicionales; para la NS dispersa en agua, una mezcla mecánica tradicional con el agua de amasado, garantiza una buena dispersión de las partículas en la mezcla [1], [59], sin embargo, al aumentar el pH a valores superiores a 12.0 el potencial Z disminuye a menos de -25 mV, lo que la convierte en un coloide meta estable. La NS en polvo no es soluble en agua y usando un agente superplastificante se puede lograr una dispersión estable por medios mecánicos tradicionales [58], [60]. La NS acelera el proceso de hidratación [60], aumentando la producción de hidróxido de calcio a

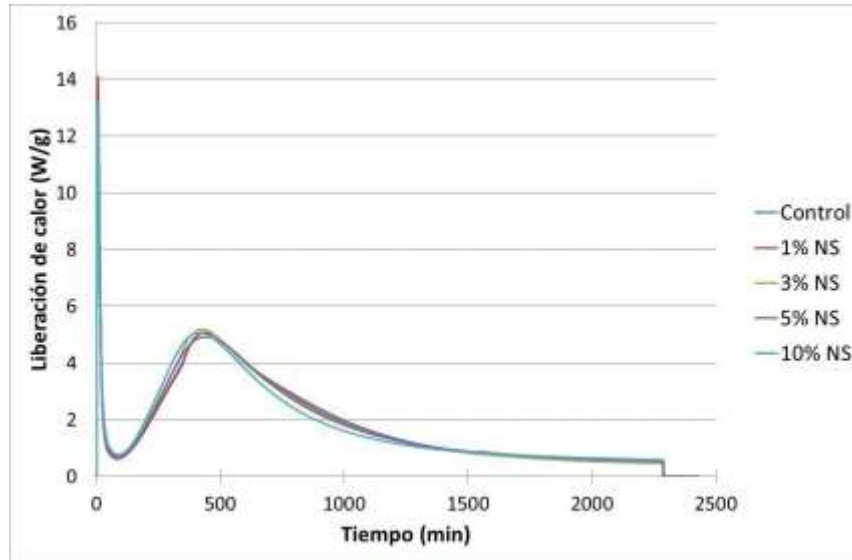
edades tempranas, aumentando el calor de hidratación y fomentando la formación de S-C-H [58], además actúa como *filler* en los nanoporos, modificando la cantidad de poros menores a 10 nm, ya sea aumentándolos [15] o disminuyéndolos [1], además las fases de S-C-H formadas disminuyen la porosidad total, disminuyendo la absorción total de agua y consecuentemente aumentando la durabilidad [59].

Los trabajos donde se ha estudiado el efecto de la NS en solución o en polvo, se pueden agrupar en dos categorías, una primera categoría con adiciones menores de 5% [60], llegando incluso a valores menores de 1% [15], y un segundo grupo con adiciones entre 5 y 15% [1], [58], [59].

En el caso de la NS se puede afirmar que no hay consenso en cuál es el porcentaje ideal de adición [1]. Hay autores que plantean que son mejores los porcentajes bajos de adición, quienes proponen un 0.6% como el porcentaje óptimo de adición de NS, para alcanzar la máxima resistencia a la compresión [15]. Otros autores encontraron los mejores resultados de resistencia a la flexión y a la compresión con el 1% de adición de NS [61] y que con un 3% es suficiente para lograr una buena asimilación del hidróxido de calcio [57]. De otro lado, están los que recomiendan porcentajes más altos, quienes encuentran mejoras significativas con adiciones cercanas al 5% y 10% de NS [1], [62]. Los autores que proponen porcentajes altos de sustitución hacen ajustes a la formulación para evitar un exceso de auto-deseccación y microgrietas que disminuyan la resistencia de la mezcla [1]. Dadas las características físicas de la NS, parecería más aconsejable utilizar porcentajes no superiores al 5% porque con el aumento en el porcentaje de esta adición se incrementa la demanda de agua, se dificulta la homogeneización de la mezcla (dispersión de las nanopartículas), se genera mayor calor de hidratación y los costos de producción también se incrementan [1].

La Figura 11 muestra las curvas de liberación de calor de muestras con nanosílice comparadas con una muestra de cemento sin adición como control, las muestras con y sin sustitución de nanosílice liberan prácticamente la misma cantidad de energía, en forma de calor, mostrando que en el caso de la nanosílice en lugar del efecto de dilución por el porcentaje de sustitución, lo que se tiene es un efecto acelerador del proceso de hidratación. Aún con el efecto de dilución (menor cantidad de cemento en las muestras adicionadas), la nanosílice presenta curvas de liberación de calor muy similares a la

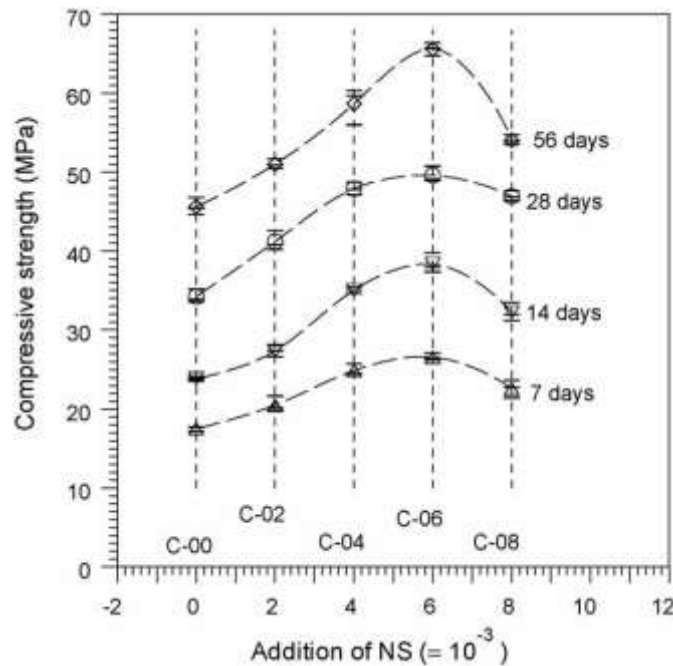
muestra control. Además, es la que presenta mayor porcentaje de incremento en el valor de calor liberado acumulado con respecto a la muestra control [1].



**Figura 11.** Curvas de liberación de calor de muestras con nanosílice (Tomado de [1])

Respecto a las propiedades mecánicas, la NS ha mostrado tener una alta actividad puzolánica, la cual se ve acentuada por su alta área superficial y su tamaño de partícula, se han encontrado mejorías en resistencias a compresión de entre 50 y 100%, y mejoras en las resistencias a flexo-tracción desde despreciables hasta de 50% [1], [60]. La mayoría de investigadores aceptan que al incrementar el contenido de NS en un cemento pórtland se obtiene una mejoría sustancial en el desarrollo de resistencias a la compresión, especialmente a edades tempranas (3 días). Al ser comparado este comportamiento con el que se presenta con adición de humo de sílice se nota que la NS es mucho más reactiva, es decir, tiene mayor actividad puzolánica [1]. En este sentido se encontró que matrices adicionadas con NS siempre mostraron valores más altos de resistencia a compresión que los de las muestras de referencia con sólo cemento (hasta en un 40%) [57]. A los 28 días se obtienen valores de resistencia del 125% y a los 60 días los valores son del 115% respecto al control con 5% de adición de NS [57]. Además, se ha encontrado que aunque los valores de resistencia de las probetas adicionadas con NS se incrementan con el porcentaje de adición, los valores de resistencia para 10% y 12% de adición varían muy poco [62]. Con la NS se han obtenido incrementos hasta del 20% para 7 días, y del 26% para 28 días de curado, con la adición del 10% de NS [63]. *Li*

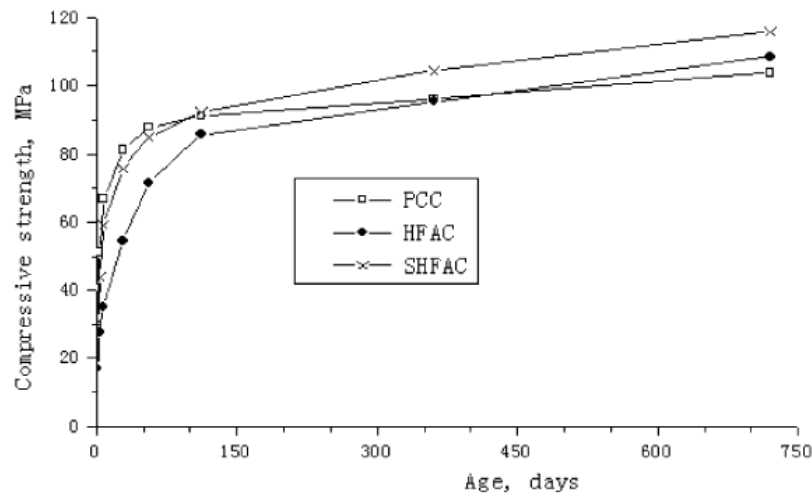
*et al* concluyen en su trabajo que cuando las nanopartículas son adicionadas en pequeñas cantidades (3%) se acrecientan la resistencia a la compresión y flexión del concreto [61], mientras que cuando se adicionan en grandes cantidades la resistencia a la flexión llega a ser más baja que la de la muestra patrón y la resistencia a la compresión puede ser ligeramente mayor. La Figura 12 muestra el efecto de la adición de diferentes porcentajes de NS sobre la resistencia a compresión de morteros de cemento Pórtland, encontrando mejores resultados para todas las edades con 0.6% de adición.



**Figura 12.** Resistencia a compresión de morteros adicionados con diferentes porcentajes de NS (tomado de [15])

En varios trabajos se obtuvieron mejorías en el desempeño del mortero al combinar las adiciones. Se encontró que cementos con combinaciones ternarias de humo de sílice, cenizas volantes y NS se desempeñaban igual de bien en términos de resistencia y durabilidad que cementos con sólo adición de humo de sílice, pudiendo reducir el humo de sílice de  $60 \text{ kg/m}^3$  a  $15\text{-}20 \text{ kg/m}^3$ , para mantener los costos constantes [64]. Sin embargo, esto no siempre ocurre, por ejemplo, en trabajos que combinaron NS con nanohierro en un cemento buscando mejorar el desempeño y encontraron que estas muestras presentaban valores de resistencia más bajos que los morteros hechos con sólo nanosílice o con sólo con nanohierro [61], [65]. Para el caso de la resistencia a la

flexión, se encontró que ésta se ve incrementada por las adiciones de nanopartículas y que en el caso de la NS disminuye con el incremento de la nanoadición [58], [61], [65], [66]. También se ha estudiado la combinación de nanotubos de carbono con nanoarcilla (nanometacaolín), encontrando una mejora en las resistencias a compresión [5]. La Figura 13 muestra el efecto de la mezcla de humo de sílice y NS sobre la resistencia a compresión de concretos de cemento Pórtland. En la figura se puede ver como el remplazo de cemento por una mezcla de humo de sílice y NS tiene resistencias similares a concretos de solo cemento Pórtland.



**Figura 13.** Efecto de la combinación de humo de sílice y NS sobre la resistencia a compresión de concretos de cemento Pórtland (tomado de [57])

### 1.2.3 Combinación de nanotubos de carbono y nanosílice

En otras áreas de aplicación se ha reconocido el potencial de la combinación de los MWCNT y la NS, obteniendo resultados positivos. Combinando las dos nanopartículas se ha logrado recubrir nanotubos de carbono con óxidos de silicio y partículas de oro, con el objetivo de fabricar nano cables coaxiales, los cuales funcionarán como marcadores de antígenos carcinoembrionarios en fluidos biológicos [33]. Además se ha logrado fabricar nanotubos de sílice, usando nanotubos de carbono como moldes; el proceso consiste en lograr un recubrimiento de óxidos de sílice sobre los nanotubos a través de la descomposición de clorosilanos, luego de que los óxidos de silicio toman la forma del nanotubo, éste es calcinado para obtener el nanotubo de sílice [67]. Estos trabajos demuestran que existe una afinidad entre ambas nanopartículas.

G.Y. Li et al [26], en un estudio buscando recubrir nanotubos con S-C-H, mezclaron MWCNT con una solución de hidróxido de calcio y NS, esto se hizo para generar una capa de S-C-H en la superficie de los nanotubos, con el objetivo de disminuir la caída en conductividad eléctrica de morteros de cemento y poder distinguir claramente los nanotubos de carbono en observaciones al microscopio, evitando que estos se confundieran con cristales de etringita, los cuales tienen una morfología similar a los nanotubos de carbono [26]. Este trabajo muestra que es posible generar una interacción entre los productos de hidratación del cemento y los MWCNT a través de la NS, sin embargo, no se estudió su influencia sobre las propiedades mecánicas y mineralógicas de la matriz.

Chaipanich et al [56] estudiaron la interacción de nanotubos de carbono con humo de sílice, se encontraron que se presentaba un aumento en las resistencias a compresión y flexo-tracción de morteros de cemento pòrtland, sin embargo no se logró una interacción entre adiciones, y los nanotubos actuaron como *filler* en los poros, obteniendo como resultado una matriz más densa como consecuencia de una incompatibilidad de escalas entre el humo de sílice (micrométrica) y los MWCNT (nanométrica) [56]. Este resultado deja abierto el campo de estudio de la interacción de MWCNT y partículas de sílice de la misma escala (nanométrica) y su influencia sobre las propiedades mecánicas de matrices de cemento hidratado.

### 1.3 Conclusiones de la revisión bibliográfica

Conociendo las fortalezas y debilidades de los MWCNT y de la NS, se puede pensar entonces en una mezcla de ellos, buscando una sinergia de efectos positivos, la cual potencie los efectos individuales y complemente las falencias de uno con las fortalezas del otro, mejorando las propiedades de pastas y morteros de cemento Pòrtland. A partir de la revisión bibliográfica de los trabajos publicados se identificaron los siguientes vacíos en el conocimiento:

- Respecto a la interacción de los nanotubos de carbono con la nanosílice, se ha demostrado que se puede lograr la interacción de los grupos carboxílicos

superficiales de los nanotubos, con compuestos silíceos como los clorosilanos, óxidos de silicio y con los silicatos cálcicos hidratados del cemento, sin embargo, no se ha estudiado la interacción de los grupos carboxílicos de la superficie de nanotubos de carbono con partículas de nanosílice.

- Se ha caracterizado el proceso de dispersión de los MWCNT en medios acuosos usando diferentes métodos de dispersión y con la ayuda de diferentes agentes dispersantes, encontrando que se puede generar un coloide de MWCNT individuales y estable en el tiempo, sin embargo, no se ha estudiado el efecto de los ambientes altamente alcalinos generados en la hidratación del cemento sobre la estabilidad de dicho coloide.
- Se ha demostrado que tanto la nanosílice como los nanotubos de carbono tienen influencia tanto en el proceso de hidratación del cemento como en el tipo y cantidad de productos de hidratación, sin embargo, debido a que hasta el momento no se ha estudiado la interacción entre nanosílice y nanotubos de carbono, no se conoce el efecto en el proceso de hidratación causado por su combinación, en especial los efectos del aumento de la producción de hidróxido de calcio y el calor de hidratación.
- Se ha estudiado la forma como interactúan los nanotubos de carbono con las fases de S-C-H presentes en el cemento y cómo aumentan la eficiencia de transmisión de esfuerzos de flexo-tracción debido a la existencia de un efecto puente entre fases de S-C-H, además se ha encontrado que es posible inducir fases de S-C-H sobre toda la superficie de los nanotubos de carbono, sin embargo, no se ha estudiado el efecto de dichas fases de S-C-H inducidas en la superficie de los nanotubos, sobre el efecto puente y consecuentemente sobre el aumento de resistencias a flexo-tracción.

## 1.4 Hipótesis

La combinación de MWCNT y NS generará un efecto híbrido positivo sobre las propiedades mineralógicas y mecánicas de morteros de cemento pórtland. Debido a que

los MWCNT y la NS aceleran el proceso de hidratación, aumentando la cantidad de hidróxido de calcio disponible, la nanosílice consumirá este hidróxido de calcio para obtener resistencias tempranas altas. Además, debido a que los nanotubos de carbono funcionan como sitios de nucleación, las fases de S-C-H inducidas sobre la superficie de los nanotubos se formarán rápidamente, generando el efecto puente desde edades tempranas. La aceleración del proceso de hidratación aumentará la cantidad de calor liberado, además aumentará las resistencias a compresión y flexo-tracción de los morteros de cemento pòrtland a edades tempranas.

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo general**

Evaluar el efecto híbrido de la adición de nanotubos de carbono y nanosílice sobre las propiedades mineralógicas y mecánicas de morteros de cemento Pórtland

### **2.2 Objetivos específicos**

- Establecer si existe una interacción entre los nanotubos de carbono funcionalizados y la nanosílice.
- Identificar y valorar cuál es la influencia de la combinación de nanotubos de carbono y la nanosílice sobre el proceso y los productos de hidratación de pastas de cemento Pórtland.
- Determinar cuál es la influencia de la combinación de nanotubos de carbono y la nanosílice sobre la resistencia a compresión y flexo-tracción de morteros de cemento Pórtland.

### **2.3 Alcance**

En este trabajo se estudia la dispersión de nanotubos de carbono en agua y el efecto del cemento sobre la estabilidad de la dispersión. Adicionalmente se identifican los efectos de la mezcla de nanotubos de carbono y nanosílice sobre el proceso y los productos de hidratación en pastas de cemento pórtland y la resistencia mecánica de morteros de cemento pórtland.

## **3. Metodología y materiales**

En este capítulo se presenta la metodología general de investigación en la cual el desarrollo experimental se divide en cuatro etapas asociadas con siete actividades principales. Para cada una de las siete actividades principales se presenta en detalle el montaje experimental, la preparación de la muestra y el diseño de la matriz experimental, en los casos que aplica. Finalmente se presenta un resumen de las especificaciones técnicas de los equipos usados.

### **3.1 Metodología de investigación**

A partir de la información recopilada en el estado del arte, el desarrollo experimental se dividió en cuatro etapas consecutivas. A partir de los resultados obtenidos en cada etapa se alimentó la siguiente, buscando afinar los parámetros experimentales para reducir el número de experimentos.

En la primera etapa se realizó la caracterización de las materias primas, con la finalidad de identificar las propiedades de los materiales usados y verificar su calidad. Se escogió una NS disponible comercialmente en Colombia para aplicaciones de construcción y nanotubos de pared múltiple (MWCNT) debido a que estos son menos costosos que los monocapa y sus propiedades mecánicas en las pastas de cemento son similares. En la segunda etapa se estudió la dispersión de los MWCNT en agua, ya que el método elegido para introducir las nanopartículas a la matriz de cemento fue a través del agua de amasado. Se encontraron los parámetros más adecuados para maximizar el grado de dispersión de los MWCNT con ayuda de superplastificante (SP), se evaluaron los daños inducidos por el proceso de dispersión en la estructura de los MWCNT y se simuló un

ambiente rico en  $\text{Ca(OH)}_2$ , característico del cemento hidratado, para identificar su influencia sobre la estabilidad de las dispersiones. No se estudió la dispersión de la NS, ya que ésta se encuentra previamente dispersa en agua y se ha identificado como estable a altos pH en trabajos anteriores [1].

Habiendo obtenido los parámetros más adecuados para dispersar los MWCNT en agua, se pasó a la etapa tres, que consistió en fabricar pastas de  $\text{Ca(OH)}_2$  y cemento adicionadas con MWCNT y NS; lo anterior con la finalidad de identificar el efecto de los MWCNT sobre la actividad puzolánica de la NS y de los MWCNT y la NS sobre el proceso y productos de hidratación del cemento. En la cuarta etapa se fabricaron morteros adicionados con MWCNT y NS para ensayos mecánicos, esto con la finalidad de evaluar el efecto de los MWCNT y la NS sobre las resistencias a flexión y compresión de las matrices de cemento. En total se obtuvieron siete actividades principales consecutivas, cada una con finalidad específica. En la Tabla 1 se presenta un resumen de las etapas, actividades y finalidades planteadas en la metodología.

<b>Etapa</b>	<b>Actividades principales</b>	<b>Finalidad</b>
<u>Etapa 1</u> Caracterización	Caracterización de materias primas	Identificar características de los materiales usados
<u>Etapa 2</u> Dispersión de MWCNT en agua	Dispersión de MWCNT	Maximizar el grado de dispersión de MWCNT en agua y evaluar el uso de SP como agente dispersante
	Evaluación de daño inducido sobre MWCNT	Identificar posibles pérdidas de propiedades de los MWCNT debido a la energía utilizada para su dispersión
	Efecto del $\text{Ca(OH)}_2$ sobre la estabilidad de las dispersiones	Simular un ambiente rico en $\text{Ca(OH)}_2$ característico en el cemento e identificar su influencia sobre la estabilidad de las dispersiones de MWCNT
<u>Etapa 3</u> Evaluación de propiedades mineralógicas	Ensayos sobre pastas de cal	Establecer el efecto de los MWCNT sobre la actividad puzolánica de la NS
	Ensayos sobre pastas de cemento	Identificar el efecto de los MWCNT y la NS sobre el proceso y productos de hidratación
<u>Etapa 4</u> Evaluación de propiedades mecánicas	Ensayos de resistencia en morteros	Medir el efecto de los MWCNT y la NS sobre las resistencias a flexión y compresión de morteros

**Tabla 1.** Resumen de etapas, actividades y finalidades planteadas en la metodología

## 3.2 Materiales

La Tabla 2 presenta un resumen de los materiales utilizados en el desarrollo del trabajo experimental, su proveedor y sus características básicas reportadas en las fichas técnicas.

Nombre	Proveedor	Características por ficha técnica
Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) funcionalizados OH-	Nanostructured & Amorphous Materials	Pureza: 88% Diámetro: 10 - 30 nm Largo: 10 - 30 $\mu\text{m}$
Nanosílice MEYCO MS685 (NS)	BASF Chemicals	Concentración de sólidos: $40 \pm 1\%$
Superplastificante Poozolith 460 (SP)	BASF Chemicals	Densidad: $1,05 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$
Cemento gris tipo III (CtoTIII)	Cementos Argos	Cumple con requisitos NTC121
$\text{Ca(OH)}_2$	Merck	Pureza: 96%

Tabla 2. Descripción de materiales utilizados

## 3.3 Procedimientos experimentales y diseño de experimentos

Para cada una de las siete actividades principales presentadas en la Tabla 1 se describe el procedimiento experimental llevado a cabo.

### 3.3.1 Caracterización de materias primas

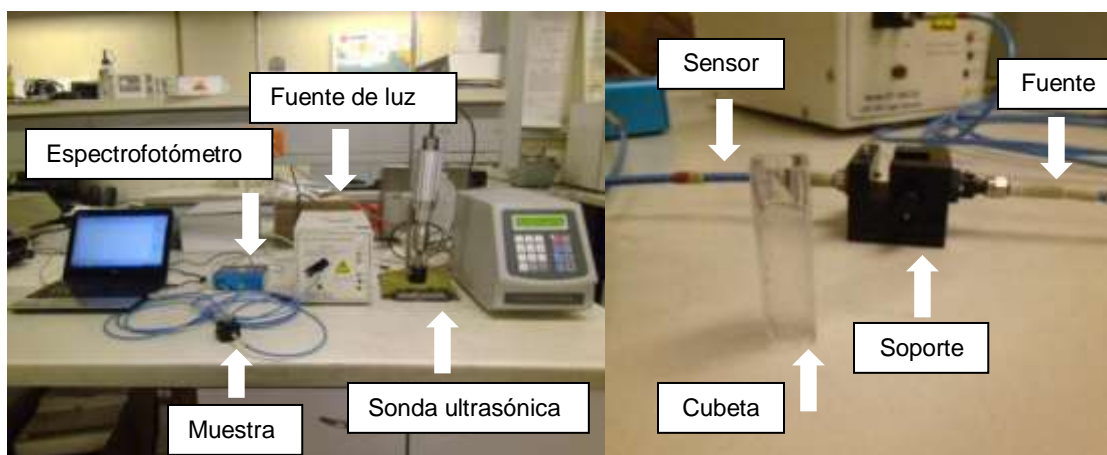
Los MWCNT, el Cemento Tipo III (CtoTIII) y el  $\text{Ca(OH)}_2$  se caracterizaron tal cual como se recibieron, ya que se consideró que sus condiciones de tamaño de partícula y humedad eran adecuadas para los ensayos. La morfología de los MWCNT se estudió usando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía Electrónica de transmisión (TEM), adicionalmente su composición e impurezas se identificaron mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Fluorescencia de rayos X (FRX). El CtoTIII se caracterizó mediante FRX para establecer su composición química y el  $\text{Ca(OH)}_2$  se caracterizó mediante FRX y Termogravimetría (TG) para identificar su grado de carbonatación.

### 3.3.2 Dispersión de MWCNT

De acuerdo con lo encontrado en la revisión bibliográfica se decidió realizar una dispersión de MWCNT en agua con una concentración de 0.25% en peso y usar SP

como agente dispersante en una relación en peso SP/MWCNT de 1:4. Se prepararon dispersiones sin SP (MWCNT/Agua) y con SP (MWCNT/SP/Agua), las cuales se sonicaron a una potencia aproximada de 10 W hasta 170000 J de energía acumulada, en ciclos sucesivos de 20 segundos de sonicado y 20 segundos de reposo para evitar el sobrecalentamiento de la muestra. Se utilizó el espectro de absorbancia de la dispersión para monitorear el grado de dispersión de los MWCNT en el agua.

Se tomaron muestras de la dispersión cada cierta cantidad de energía, las cuales se diluyeron en agua desionizada por un factor de 1:300 para obtener una muestra adecuada para la medición del espectro de absorbancia en el rango UV-Vis. La Figura 14 muestra el montaje experimental usado para caracterizar el grado de dispersión de los MWCNT. A la izquierda se muestra la sonda ultrasónica en la dispersión de MWCNT, la fuente de luz, el espectrofotómetro y la muestra; a la derecha se presenta un detalle de la cubeta que contiene la muestra y el soporte metálico que garantiza siempre una distancia constante entre la fuente y el sensor de luz. Las especificaciones técnicas de cada uno de los componentes del montaje se presentan en la sección equipos.



**Figura 14.** Montaje de dispersión y medición de espectro de absorbancia UV-Vis

### 3.3.3 Evaluación de daño inducido sobre MWCNT

El daño inducido sobre los MWCNT debido a la energía aplicada en el proceso de dispersión se monitoreó sobre muestras tomadas a diferentes energías de sonicado en la dispersión MWCNT/Agua. Las muestras se secaron a 60 °C toda la noche y se enfriaron en un desecador. A cada muestra se le midió el espectro de absorción RAMAN y se les

realizó un análisis por TG. Los espectros RAMAN se midieron desde  $500\text{ cm}^{-1}$  hasta  $2000\text{ cm}^{-1}$  y luego se normalizaron respecto a la intensidad del pico mayor. Los análisis por TG se realizaron en una atmósfera de  $\text{O}_2$ , con una tasa de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta una temperatura máxima de  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Adicionalmente se realizó una inspección por medio de TEM de la morfología de los MWCNT afectados. A partir de la caracterización del grado de dispersión de los MWCNT por medio de espectroscopía UV-Vis y apoyados en los resultados de RAMAN, Termo Gravimetría (TG) y TEM se escogió una energía de sonicado adecuada para la preparación de las dispersiones que serán mezcladas con el cemento.

### **3.3.4 Efecto de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sobre la estabilidad de las dispersiones**

Para identificar fenómenos de reaglomeración de los MWCNT que puedan afectar la estabilidad de las dispersiones en el proceso de mezcla con el cemento a través del agua de amasado, se emuló el ambiente altamente alcalino característico de las matrices de cemento, aumentando el pH de las dispersiones MWCNT/Agua y MWCNT/SP/Agua con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , el cual se disoció previamente en agua desionizada y luego se adicionó a las dispersiones hasta obtener un pH cercano a 12, finalmente se ajustó la concentración de la muestra con agua desionizada para llegar a un factor de dilución de 1:300 respecto a la dispersión original.

Se tomaron dispersiones MWCNT/Agua y MWCNT/SP/Agua y dispersiones con pH modificado MWCNT/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /Agua y MWCNT/SP/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /Agua para evaluar su estabilidad en el tiempo, monitoreando su espectro de absorbancia durante 400 minutos de reposo. Adicionalmente se midió el potencial zeta de las dispersiones a diferentes valores de pH y el espectro de absorción infrarrojo usando espectroscopía infrarroja de transformada de fourier (FTIR). Para la medición del espectro de absorción FTIR las muestras se secaron a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  toda la noche, se enfriaron en un desecador y se prensaron en una pastilla de KBr usando una concentración de 0.1% de muestra.

### 3.3.5 Ensayos sobre pastas de cal

Para identificar la influencia de los MWCNT sobre la actividad puzolánica de la NS se prepararon pastas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  adicionadas con MWCNT y NS. Las pastas se fabricaron con una relación agua/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de 1. Debido a que tanto los MWCNT como la NS se encuentran dispersos en agua, existe un porcentaje máximo de nanopartículas sólidas que se pueden adicionar a la pasta sin superar la relación agua/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de 1. Teniendo en cuenta la concentración de sólidos de la dispersión MWCNT/SP/Agua (0.25%) y la concentración de sólidos de la NS (49.5%) se encontró que el porcentaje máximo de adición de MWCNT y NS sólidos es de 0.225% y 9.5% respectivamente para mantener una relación agua/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de 1.

La pasta se preparó primero mezclando los líquidos en un *beaker* y luego adicionando el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sólido. Se mezclaron de forma manual con una espátula y se vaciaron en contenedores plásticos herméticos, los cuales fueron almacenados en un ambiente húmedo. La Figura 15 muestra el mezclado de las pastas.



**Figura 15.** Mezclado de pastas de MWCNT/NS/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Para el diseño del experimento se escogió un diseño factorial  $2^3$ , de dos factores cada uno con tres niveles. El primer factor fue el porcentaje de MWCNT sólidos adicionados a la pasta y sus niveles correspondientes fueron 0.00%, 0.025% y 0.225%. El segundo factor fue el porcentaje de NS sólida adicionada a la pasta y sus niveles correspondientes fueron 3.5%, 6.5% y 9.5%. La Tabla 3 muestra la matriz experimental obtenida y la

aleatorización de las corridas experimentales. Este diseño se repitió para cada una de las edades de hidratación a evaluar (1, 3, 7 y 21 días) y se analizará por separado para cada edad.

Aleatorización	Porcentaje MWCNT [%]	Porcentaje NS [%]
3	0.000	3.5
8	0.000	6.5
5	0.000	9.5
2	0.025	3.5
6	0.025	6.5
4	0.025	9.5
9	0.225	3.5
1	0.225	6.5
7	0.225	9.5

**Tabla 3.** Matriz experimental para pastas de MWCNT/NS/Ca(OH)<sub>2</sub>

La variable respuesta elegida fue la pérdida de peso medida usando un analizador de humedad a una temperatura de 230 °C. A la edad de ensayo la pasta se maceró en un mortero de ágata en presencia de acetona para detener el proceso de hidratación, se filtró el exceso de acetona, se secó en un horno a 60 °C y luego se pasó por una malla No 200; el pasante se ensayó en el analizador de humedad.

### 3.3.6 Ensayos sobre pastas de cemento

Para identificar la influencia de los MWCNT y la NS sobre el proceso y los productos de hidratación del cemento se prepararon pastas de CtoTIII adicionadas con MWCNT y NS. Se presentó una situación similar a las pastas de Ca(OH)<sub>2</sub>, donde existe un porcentaje máximo de nanopartículas sólidas que se pueden adicionar a la pasta sin superar la relación agua/material cementante deseada. Teniendo en cuenta la concentración de sólidos de la dispersión MWCNT/SP/Agua (0.25%) y la concentración de sólidos de la NS (49.5%), el porcentaje máximo de adición de MWCNT y NS sólidos calculado para relaciones agua/material cementante 0.4 se muestra en la Tabla 4.

Relación agua/material cementante	Porcentaje adición máxima MWCNT sólido [%]	Porcentaje adición máxima NS sólida [%]
0.4	0.080	7.75

**Tabla 4.** Porcentajes máximos de adición de MWCNT y NS para pastas de CtoTIII

Teniendo en cuenta los porcentajes máximos de adición de nanopartículas y con el objetivo de evaluar el efecto de las nanopartículas sobre el proceso de hidratación, se prepararon pastas de MWCNT/NS/CtoTIII para realizar ensayos de calorimetría, en los cuales se midió el flujo de calor y el calor acumulado durante 90 horas continuas. La matriz experimental se muestra en la Tabla 5.

Relación agua/material cementante	Porcentaje MWCNT sólido [%]	Porcentaje NS sólida [%]
0.4	0.000	0.00
0.4	0.000	7.75
0.4	0.080	7.75
0.4	0.008	7.75

**Tabla 5.** Matriz experimental para calorimetrías pastas de CtoTIII

Para evaluar el efecto de las nanopartículas sobre los productos de hidratación se fabricaron pasta de MWCNT/NS/CtoTII con una relación agua/material cementante de 0.4 con los mismos porcentajes mostrados en la Tabla 5. A las muestras se les detuvo el proceso de hidratación luego de 1 hora y 1 día para realizar ensayos de TG y DRX. El proceso de preparación de las muestras para los ensayos de TG y DRX es el mismo que el usado para preparar las pastas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para ensayo en el analizador de humedad.

### 3.3.7 Ensayos de resistencia en morteros

Se prepararon morteros con una relación agua/material cementante fija de 0.5 de acuerdo al procedimiento de vaciado establecido por la norma ASTM C109/C109M. A cada mortero se le midió la fluidez de acuerdo a lo establecido por la norma ASTM 1437 y se adicionó SP hasta lograr una fluidez de  $105 \pm 5\%$  en los casos donde fuera necesario. Para el diseño del experimento se escogió un diseño factorial  $2^2$ , de dos factores cada uno con dos niveles. El primer factor fue el porcentaje de MWCNT sólidos adicionados a la pasta y sus niveles correspondientes fueron 0.00% y 0.0115%. El segundo factor fue el porcentaje de NS sólida adicionada a la pasta y sus niveles correspondientes fueron 0.0% y 7.3%. La Tabla 6 muestra la matriz experimental

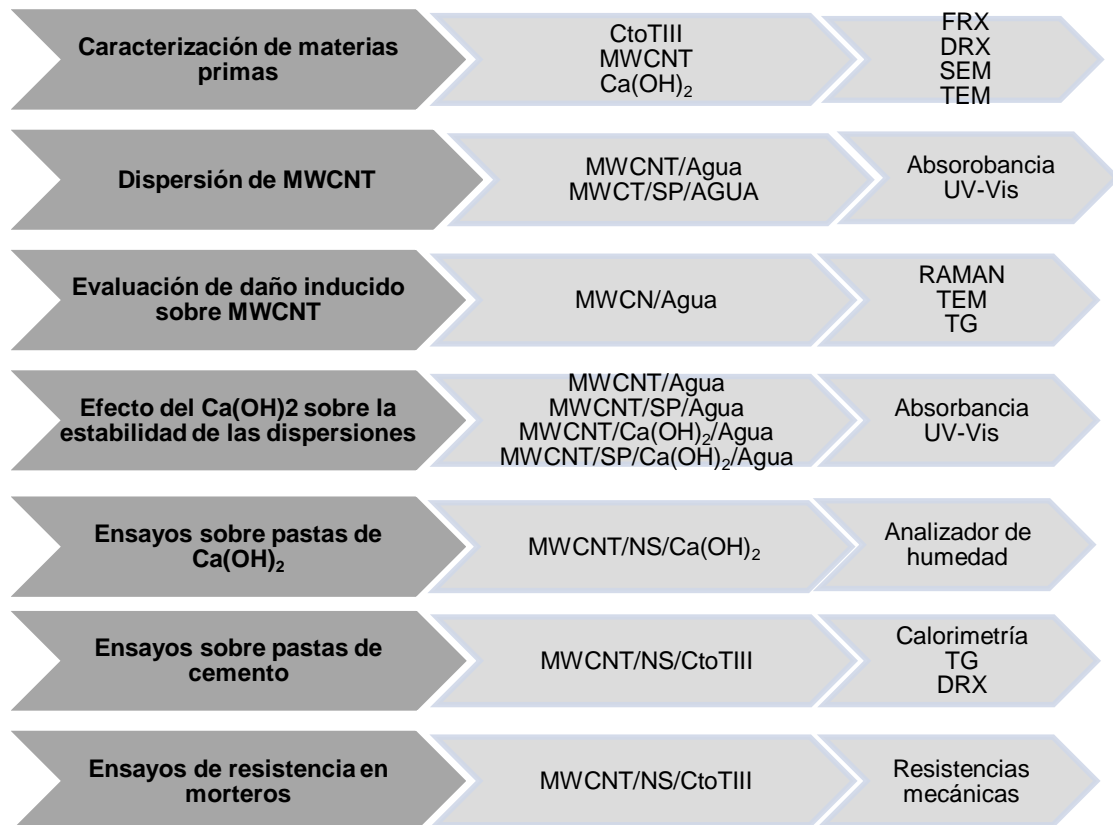
obtenida y la aleatorización de las corridas experimentales. Este diseño se repitió para cada una de las edades de hidratación a evaluar (1, 3, 7 y 28 días) y se analizará por separado para cada edad.

Aleatorización	Porcentaje MWCNT sólido [%]	Porcentaje NS sólida [%]
2	0.0000	0.0
1	0.0000	7.3
4	0.0115	0.0
3	0.0115	7.3

**Tabla 6.** Matriz experimental para morteros

Las variables respuesta elegidas fueron la resistencia a flexo-tracción y la resistencia a compresión de los morteros. Para cada corrida experimental y por cada edad se vaciaron tres prismas de 4x4x16 cm. A la edad de ensayo cada juego de muestras fue retirado del agua de curado y fue ensayado inmediatamente de acuerdo al procedimiento presentado en las normas ASTM C348 y C349.

La Figura 16 muestra un resumen de las muestras preparadas y los ensayos realizados para cada una de las siete actividades principales descritas.



**Figura 16.** Resumen de muestras y ensayos por actividad

## 3.4 Equipos

### **Difracción de rayos X (DRX)**

Los ensayos de DRX se realizaron en un equipo de referencia PANalytical X'Pert PRO MPD, en un intervalo  $2\theta$  entre  $2^\circ$  y  $70^\circ$ , con un paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo de acumulación de 30 segundos. Se usó un ánodo de cobre con  $K\alpha = 1.54187 \text{ \AA}$ . Las mediciones se llevaron a cabo en el laboratorio de Caracterización de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia.

### **Fluorescencia de rayos X (FRX)**

Se utilizó un equipo de FRX portátil marca Bruker referencia S1 Turbo. Los ensayos se realizaron en el instituto de minerales CIMEX de la Universidad Nacional de Colombia.

### **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

El equipo utilizado fue un SEM JEOL JSM 5910LV con detectores BES (electrones retroproyectados), con una aplicación de 12 kV para la generación de imágenes y a una distancia de trabajo de 10 mm. Las muestras se sometieron a alto vacío y se recubrieron con una capa de 8 nm de oro para mejorar su conductividad eléctrica. El equipo fue operado por personal del laboratorio de Caracterización de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia.

### **Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

Se realizó en el laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá, en un equipo marca FEI modelo TECNAI 20 Twin, rango 200 kV. Las muestras fueron dispersadas en etanol para el análisis y se sonicaron con un agitador ultrasónico durante 30 minutos. Se utilizó una rejilla de cobre malla 300 (300 líneas/pulg<sup>2</sup>) y sobre la rejilla se utilizó una membrana de Formvar®, se le hizo un baño con carbono para mejorar la conductividad y sobre esta se colocaron las muestras.

### **Espectroscopía UV-Vis**

Se obtuvieron espectros de absorbancia utilizando un espectrofotómetro BWTEK Glacier X con un rango de medición de longitud de onda entre 250 nm y 1050 nm, equipado con una fuente de luz de deuterio halógeno DT-1000 marca Ocean Optics, la cual genera un

haz de luz estable con longitudes de onda desde 200 nm hasta 1100 nm. La muestra se introdujo en una cubeta plástica CVD-UV, la cual transmite luz con longitudes de onda entre 220 nm y 900 nm, montada en un soporte metálico CUV-UV marca Ocean Optics, el cual garantiza una distancia constante de medición de 1 centímetro entre la fuente y el sensor de luz. Todo el montaje se conectó usando fibras ópticas T200 VIS-NIR de 200  $\mu\text{m}$ . Las mediciones se llevaron a cabo en el Laboratorio de Cerámicos y Vítreos de la Universidad Nacional de Colombia

### **Espectroscopía RAMAN**

Se utilizó un espectrómetro LABRAM HR Horiba Jobin Yvon RAMAN, equipado con un láser He/Ne con una longitud de onda de 632.81 nm y una potencia de 17 mW. Los ensayos se realizaron en el Laboratorio de Corrosión del Centro de Excelencia para nuevos Materiales (CENM) de la Universidad de Antioquia.

### **Espectroscopía infrarroja FTIR**

Se utilizó un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier FTIR-8400S SHIMADZU, en modo transmisión y usando pastillas de KBr. Se midieron espectros de absorción en infra rojo desde  $400\text{ cm}^{-1}$  hasta  $4000\text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $0.85\text{ cm}^{-1}$ . Los ensayos se llevaron a cabo en el laboratorio de Biomineralogía de la Universidad Nacional de Colombia.

### **Termogravimetría (TG)**

Se trabajó en un Analizador Térmico Simultáneo marca NETZSCH referencia STA 409 CD, en un rango de temperaturas entre  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con tasas de calentamiento de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y en atmósferas de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ . Los ensayos se realizaron en el Laboratorio de Caracterización de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia.

### **Analizador de humedad**

Se usó un analizador de humedad Precisa Master XM 60 equipado con una fuente de calor de halógeno-tungsteno y una resolución en masa de 0.001 g. Todas las muestras se calentaron a una tasa de  $85\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta una temperatura máxima de  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la cual se mantuvo durante 3.5 minutos o hasta que la muestra llegara a peso constante. Se consideró peso constante cuando en un periodo de 60 segundos la muestra perdía 2.0 mg o menos de masa. Este método se desarrolló para este trabajo y su validación se presenta en el anexo A.

**Potencial zeta**

Se utilizó un equipo Zetasizer nanoseries nanoZS de MALVERN. La muestra se diluyó en un factor de 1:300 en agua desionizada y se introdujo en una celda de plástico transparente. El equipo se configuró a una temperatura de 25 °C, y previo a la medición se asignó un lapso de 2 minutos de equilibrio térmico y un número máximo de 100 corridas por muestra. Los ensayos se realizaron en el instituto de minerales CIMEX de la Universidad Nacional de Colombia.

**Calorimetría**

Se utilizó un microcalorímetro TAM Air de TA Instruments de principio isotérmico con termostato de aire a 25°C. La muestra se introdujo en ampollas de vidrio y se dejó dentro del equipo durante 40 minutos para que alcanzara estabilidad térmica, luego la porción líquida de las muestras se inyectó usando un dispositivo admix y se mezcló durante dos minutos. Se midió el calor liberado y el flujo de calor durante 90 horas continuas. El ensayo se realizó en el Laboratorio de I+D de Cementos Argos S.A ubicado en EAFIT.

**Resistencia mecánica**

Se trabajó con una prensa marca Controls, Modelo CT-0151/E, con un intervalo de medición: 0-150 KN. En las pruebas de flexión se trabajó con una tasa de carga de 44 N/s y en las de compresión con 1.300 N/s. Para cada muestra se fallaron tres prismas a flexotracción y para compresión se fallaron las seis mitades resultantes de acuerdo con las normas ASTM C348 y C349. Este equipo pertenece al laboratorio de Química del Cemento de la Universidad Nacional de Colombia.

**Sonda ultrasónica**

Se utilizó una sonda ultrasónica de punta marca Sonics con una potencia máxima 750 W, una amplitud fija de 20% y control de temperatura. El equipo se configuró en pulsos alternados de 20 segundos para evitar sobrecalentamiento de la muestra. Este equipo pertenece al laboratorio de Química del Cemento de la Universidad Nacional de Colombia.

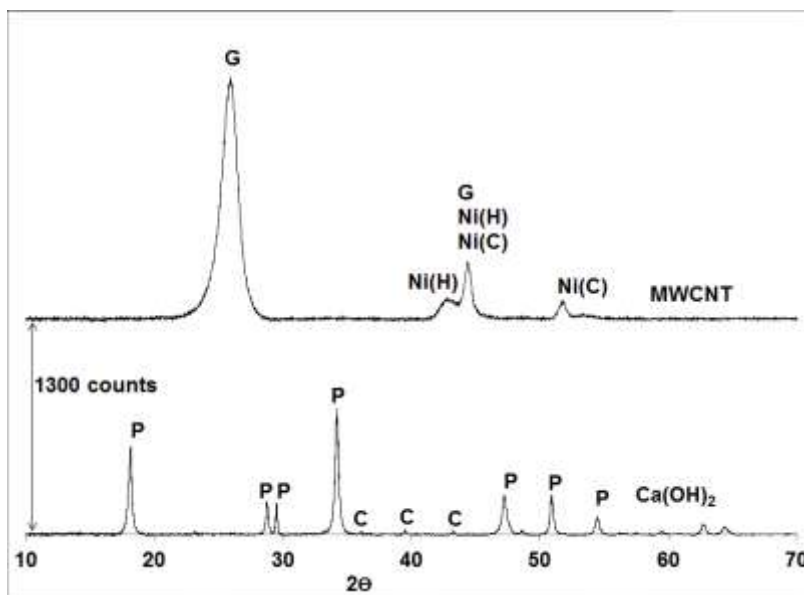


## 4. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos a partir de las actividades planteadas en la metodología. El capítulo se encuentra dividido en siete secciones correspondientes con las actividades identificadas en la metodología.

### 4.1 Caracterización de materiales

Las fases cristalinas presentes en los MWCNT y el  $\text{Ca(OH)}_2$  se identificaron usando la técnica de DRX. Los patrones obtenidos se muestran en la Figura 17. Los MWCNT mostraron un pico fuerte de grafito característico del carbono altamente orientado. También se encontraron trazas de níquel metálico, lo que indica que en el proceso de producción de los MWCNT se usó níquel como catalizador. El patrón del  $\text{Ca(OH)}_2$  mostró picos característicos de portlandita y trazas de carbonato de calcio, posiblemente debido a un proceso de carbonatación.



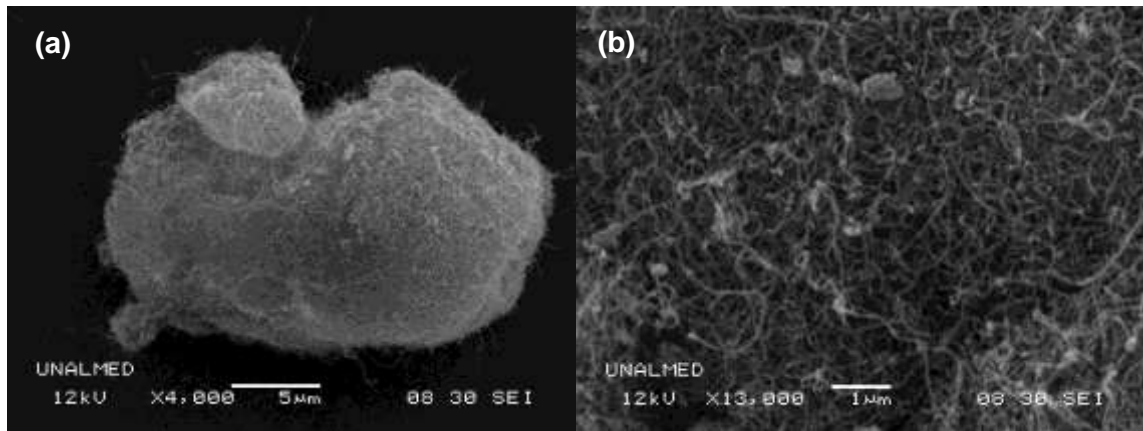
**Figura 17.** Patrones de DRX de  $\text{Ca(OH)}_2$  y MWCNT  
G: Grafito, Ni (C): Níquel cúbico, Ni (H): Níquel hexagonal, P: Portlandita ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) y C: Calcita ( $\text{CaCO}_3$ )

En la Tabla 7 se presentan los resultados obtenidos en los ensayos de caracterización mediante FRX. Para los MWCNT se confirmó la presencia de níquel y adicionalmente se encontraron trazas de rodio y paladio. No se encontró carbono en el ensayo ya que el equipo usado no tiene la capacidad de detectarlo. En el CtoTIII se encontraron los óxidos típicos de los silicatos y aluminosilicatos del cemento.

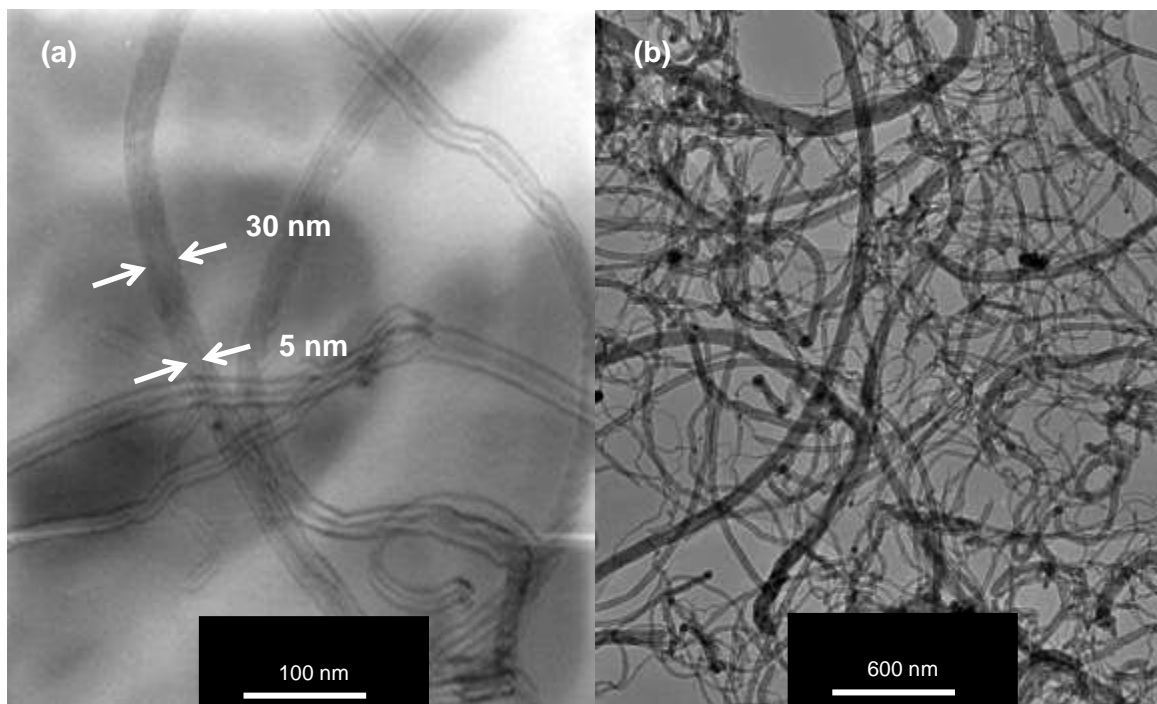
Parámetro [%]	MWCNT	CtoTIII
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	8.64
SiO <sub>2</sub>	-	19.4
S	-	1.44
K <sub>2</sub> O	-	0.41
CaO	-	59.2
TiO <sub>2</sub>	-	0.25
MnO	-	0.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2.81
Cu	-	0.01
Cl	-	0.15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	1.27
Ni	98.00	-
Sr	-	0.05
Rh	1.41	-
Pd	0.63	-

**Tabla 7.** Resultados de caracterización por FXR

La morfología de los MWCNT antes de sonicarlos se estudió usando SEM y TEM. Las micrografías de SEM (Figura 18) mostraron que los MWCNT individuales se encontraban enredados y formaron aglomeraciones de escala micrométrica. Las micrografías de TEM de MWCNT individuales (Figura 19) mostraron clara evidencia de que los MWCNT son de pared múltiple, con un diámetro externo de 30 nm, un diámetro interno de aproximadamente 5 nm y una longitud de varias micras. En la Figura 19 también se muestra un detalle de una aglomeración de MWCNT, donde se evidenciaron estructuras tipo nudo entre MWCNT; la desaglomeración de estas estructuras anudadas requerirá una mayor cantidad de energía para obtener MWCNT individuales.



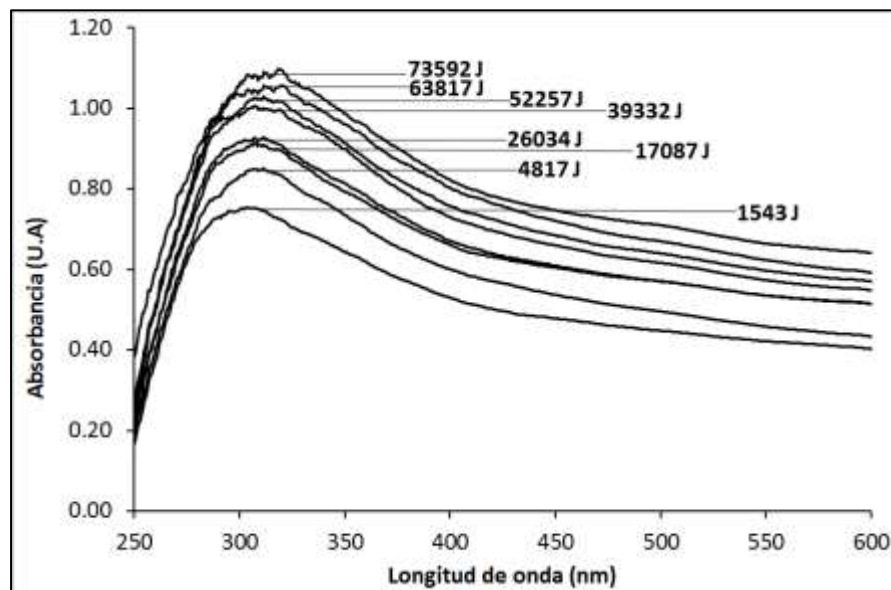
**Figura 18.** Micrografías de SEM de (a) aglomeración de MWCNT y (b) detalle de la aglomeración



**Figura 19.** Micrografías de TEM de (a) MWCNT individuales antes de sonicado y (b) detalle de aglomeración de MWCNT

## 4.2 Dispersión de MWCNT

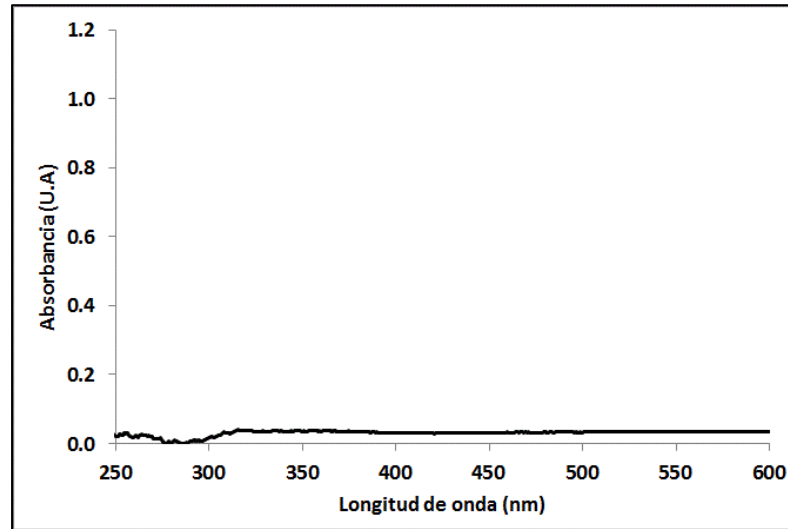
Se prepararon dispersiones MWCNT/Agua y MWCNT/SP/Agua por medio de sonicado, siguiendo el procedimiento presentado en la sección de metodología. La evolución del grado de dispersión de las nanopartículas se monitoreó en términos de la intensidad del espectro de absorbancia UV-Vis en una longitud de onda determinada. El espectro de absorbancia de las dispersiones se midió luego de diferentes energías de sonicado, entre 0 y 170000 J. El efecto de la energía de sonicado sobre el espectro de absorbancia de la dispersión MWCNT/SP/Agua se presenta en la Figura 20. Se identificó un pico en 300 nm, cuya intensidad aumentó con el incremento de energía de sonicado. Lo anterior sugiere una mayor dispersión de los MWCNT a medida que se aumenta la energía de sonicado.



**Figura 20.** Espectro de absorbancia UV-Vis de MWCNT/SP/Agua luego de diferentes energías de sonicado

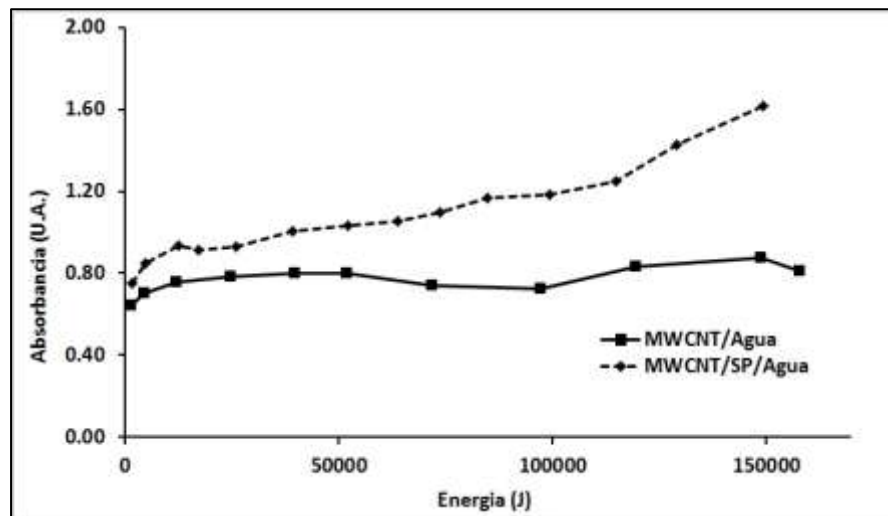
Para garantizar que no existen interferencias en la medición de los espectros de absorción de las dispersiones, se requiere que la muestra no tenga sustancias que absorban en la misma región de longitud de onda que los MWCNT [42]. En el caso de las dispersiones MWCNT/SP/Agua, el SP usado como agente dispersante es un compuesto basado en policarboxilatos de éter con un carácter aniónico. Ya que la absorbancia depende de características estructurales de las moléculas, generalmente en tipo y grado de sustitución de los centros aromáticos, y dado que los superplastificantes tipo policarboxilato no contienen grupos aromáticos, éstos no presentarán absorbancia en el

rango UV-Vis [68]. Lo anterior se verificó experimentalmente y se presenta en la Figura 21.



**Figura 21.** Espectro de absorción UV-Vis de SP

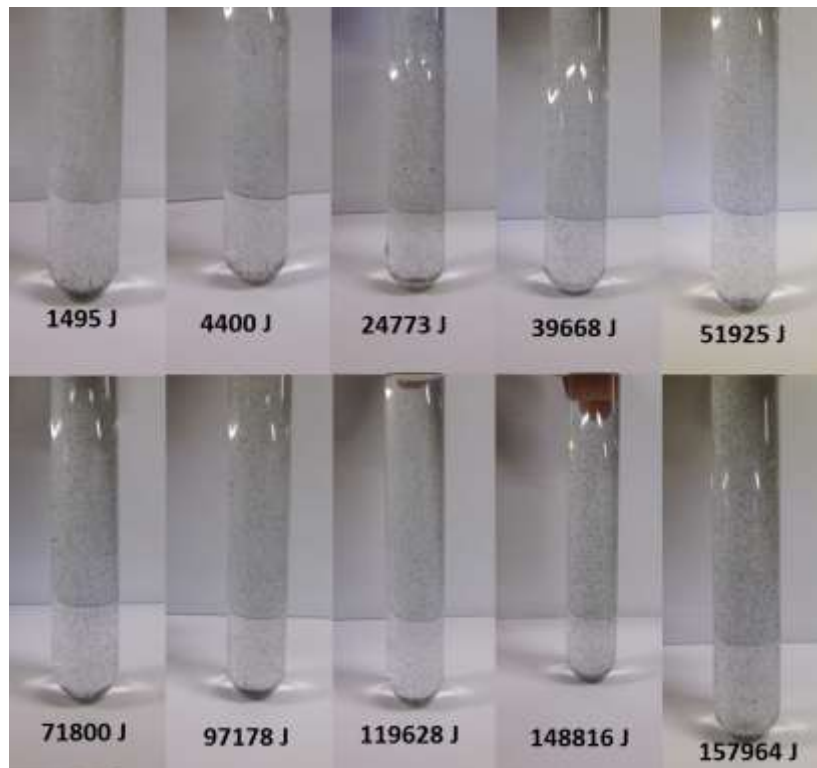
En la Figura 22 se presenta la evolución de la absorbancia a 300 nm de MWCNT/Agua y MWCNT/SP/Agua a diferentes energías de sonicado. Se puede ver que para MWCNT/agua la absorbancia máxima se alcanza a bajas energías de sonicado (10000 J) y que el incremento de la energía no mejora el grado de dispersión de los MWCNT. Para el caso de MWCNT/SP/Agua la dispersión fue más efectiva en todo el rango de energía estudiado. Se puede observar que a mayor energía de sonicado, mayor absorbancia y por lo tanto mayor grado de dispersión de los MWCNT.



**Figura 22.** Evolución de la absorbancia a 300 nm de MWCNT/Agua y MWCNT/SP/Agua a diferentes energías de sonicado

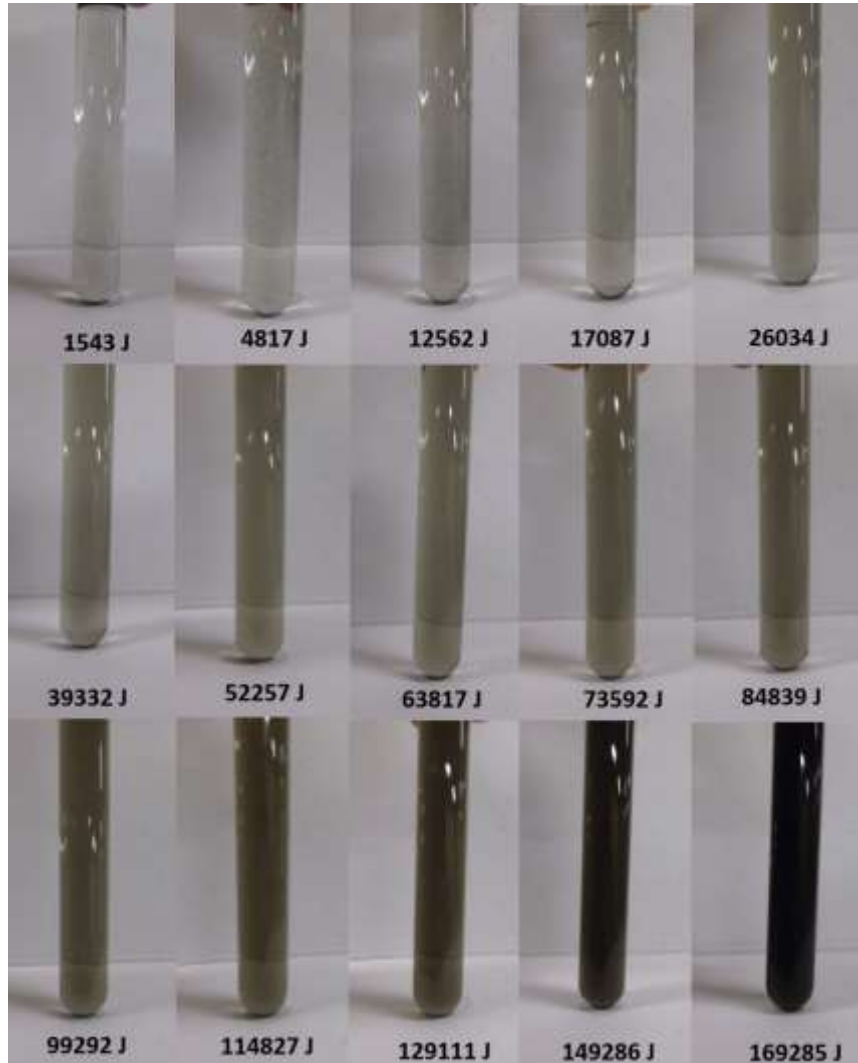
La diferencia en absorbancia encontrada entre las dispersiones MWCNT/Agua y MWCNT/SP/Agua es debido a la presencia de SP, el cual actúa como agente dispersante. En la literatura se ha encontrado que las moléculas de dispersante se propagan a través de los espacios formados en las aglomeraciones de nanotubos debido a los esfuerzos de cizalla generados por el proceso de sonicado, separando los nanotubos [40], lo cual genera una exfoliación gradual de nanotubos individuales denominada mecanismo “*unzipping*” [41]. Esta exfoliación se ve potenciada por las fuerzas electrostáticas repulsivas, generadas entre las cargas superficiales de los MWCNT y de las moléculas de SP, ambas negativas [42]. La Figura 23 y la Figura 24 muestran el registro fotográfico de las muestras a partir de las cuales se construyeron las curvas de absorbancia de la Figura 22.

En las imágenes de la Figura 23 se puede ver que en todo el rango de energías evaluado las dispersiones mantuvieron el mismo color y siempre se pudieron identificar a simple vista las aglomeraciones de MWCNT. Lo anterior coincide con los resultados obtenidos en absorbancia, los cuales mostraron que se llegó al máximo de dispersión de los MWCNT en 10000 J y se mantuvo aproximadamente constante.



**Figura 23.** Registro fotográfico de la evolución de la dispersión MWCNT/Agua

En las imágenes de la Figura 24 se puede ver que en todo el rango de energías evaluado las dispersiones tendieron a oscurecerse y alrededor de 12000 J se dejaron de identificar aglomeraciones de MWCNT a simple vista. Lo anterior coincide con los resultados obtenidos en absorbancia, los cuales mostraron que a mayor energía de sonicado, mayor absorbancia y por lo tanto mejor dispersión

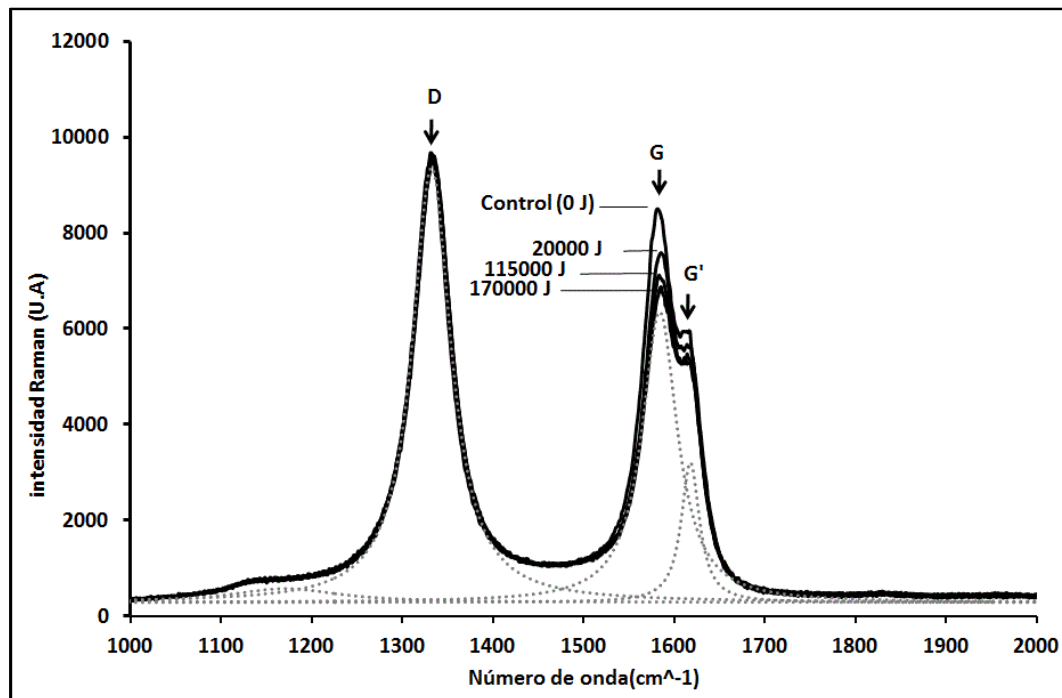


**Figura 24.** Registro fotográfico de la evolución de la dispersión MWCNT/SP/Agua

A partir de los resultados presentados en esta sección se puede concluir que el proceso de dispersión es más efectivo cuando se usa superplastificante como agente dispersante. Sin embargo, se hace necesario evaluar si el grado de dispersión obtenido en el proceso de sonicado afecta la estructura de los nanotubos, lo que significa una pérdida de propiedades y por lo tanto una desmejora en su desempeño.

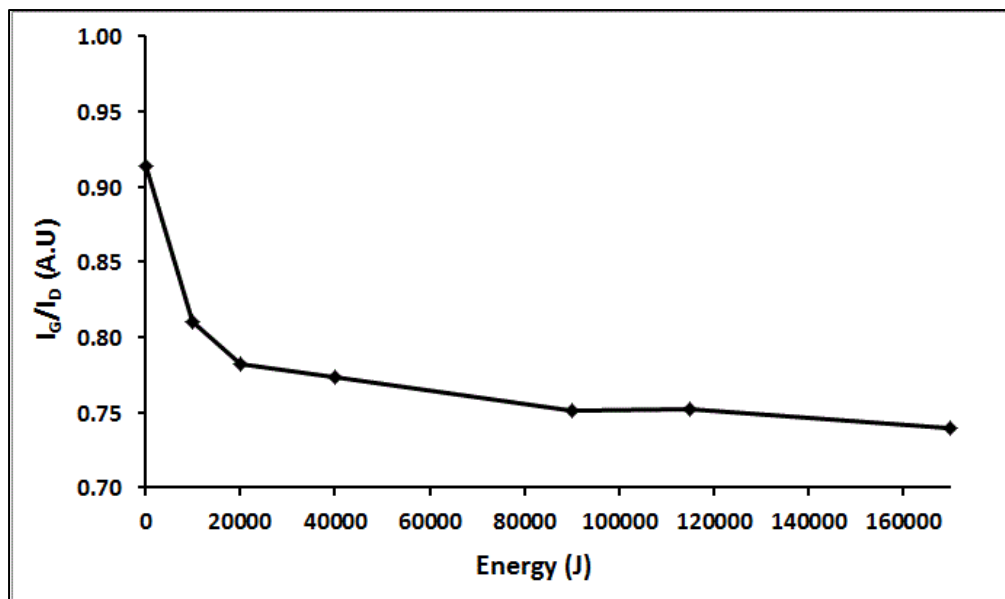
### 4.3 Evaluación de daño inducido sobre MWCNT durante el proceso de sonicado

Espectros de RAMAN fueron usados para determinar cualitativamente el daño inducido sobre los MWCNT debido al proceso de sonicado. Se tomaron muestras de la dispersión MWCNT/Agua luego de aplicarles cantidades diferentes energía y se prepararon de acuerdo con lo presentado en el capítulo de metodología; los resultados obtenidos se presentan en la Figura 25. Se encontraron tres bandas características en los espectros, la banda D en  $1330\text{ cm}^{-1}$  la cual se le atribuye a estructuras de carbono desordenadas, la banda G  $1579\text{ cm}^{-1}$  la cual se atribuye a la vibración de tensión de los enlaces C-C y la banda G' en  $1610\text{ cm}^{-1}$  la cual se atribuye a estructuras de carbono desordenadas en el grosor de grafeno [27]. Los espectros fueron normalizados respecto a la mayor intensidad de la banda D y funciones de probabilidad Lorentzianas se ajustaron a los espectros RAMAN. A través de este proceso de deconvolución se obtuvieron las posiciones de los picos y las áreas bajo las bandas D y G, con las cuales se calculó la relación  $I_G/I_D$ .



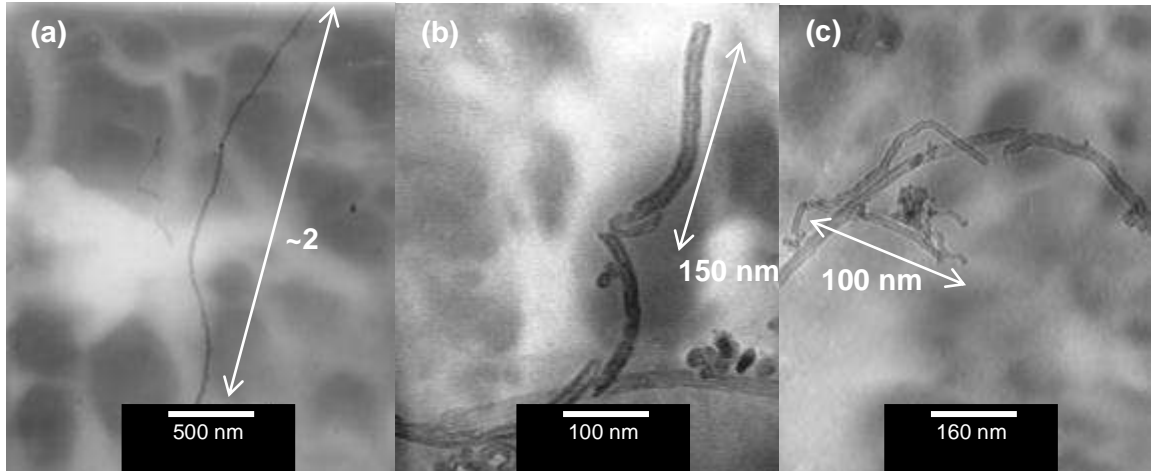
**Figura 25.** Espectros RAMAN de MWCNT/Agua luego de diferentes energías de sonicado

La evolución de la relación  $I_G/I_D$  con el incremento de la energía de sonicado se presenta en la Figura 26. Una disminución de la relación  $I_G/I_D$  indica una mayor presencia de defectos inducidos (desorden) en la estructura de los MWCNT, ya que mientras que la intensidad de la banda D (estructuras desordenadas) se mantiene constante, la intensidad de la banda G (estructuras ordenadas) disminuye [69]. Una disminución pronunciada de la relación  $I_G/I_D$  se encontró a valores de energía por debajo de 40000J, lo que indica que los MWCNT aglomerados son más propensos a sufrir daños en el proceso de dispersión por sonicado, debido a que los MWCNT individuales son más flexibles que los aglomerados, por lo tanto disipan mejor la energía de sonicado [49].



**Figura 26.** Relación  $I_G/I_D$  de MWCNT/Agua a diferentes energías de sonicado

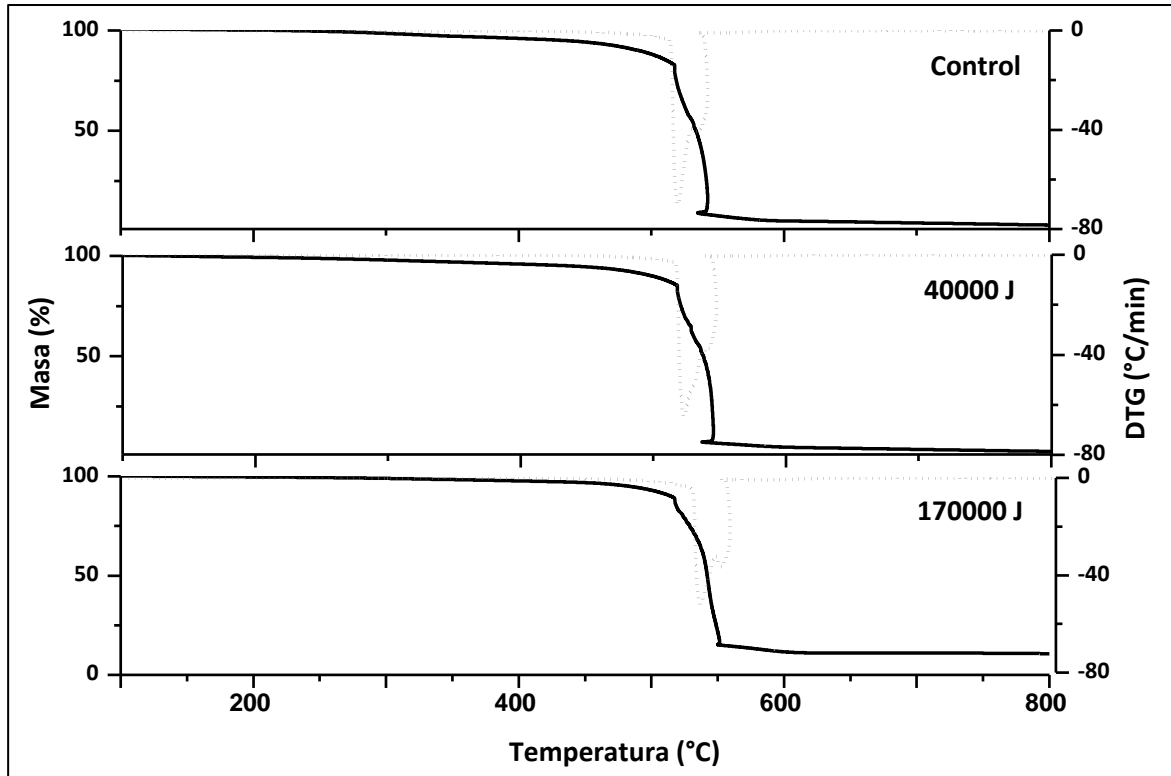
La morfología de los MWCNT luego de ser sometidos a diferentes energías de sonicado se observó mediante TEM, las micrografías obtenidas se muestran en la Figura 27. Se encontró que los MWCNT antes de sonicado eran continuos con una longitud aproximada de 2  $\mu\text{m}$ , pero a energías más altas (115000 J and 170000 J) se encontraron MWCNT partidos, con longitudes alrededor de los 100 nm.



**Figura 27.** Micrografías TEM de MWCNT luego de diferentes energías de sonicado. (a) 0J, (b) 115000 J y (c) 170000 J

Las micrografías TEM de los MWCNT sometidos a 115000 J y 170000 J mostraron segmentos de nanotubos de un tamaño similar, lo cual es consistente con el pequeño cambio de la relación  $I_G/I_D$  para esas mismas energías de sonicado. La ruptura de los MWCNT causada por la energía ultrasónica genera nanotubos con una relación de aspecto más pequeña, lo cual se ha identificado como un factor que va en detrimento de la resistencia a flexo-tracción de matrices cementantes [70]. Una energía de sonicado óptima debe ser encontrada para generar un balance entre el grado de dispersión y el daño inducido en los MWCNT, maximizando el efecto de los MWCNT sobre las propiedades mecánicas de las matrices cementantes.

Los defectos inducidos por el proceso de sonicado pueden afectar las propiedades de los MWCNT, reduciendo su desempeño cuando se ven expuestos a esfuerzos mecánicos [54]. La literatura ha reportado que una mayor cantidad de defectos estructurales en los MWCNT reduce la temperatura de oxidación de los mismos y su desempeño mecánico [51]. Muestras de MWCNT sin sonicar y luego de ser sometidas a 40000J y 170000 J se sometieron a análisis por TG, los resultados se presentan en la Figura 28.



**Figura 28.** Curvas TG/DTG de MWCNT luego de diferentes energías de sonicado

MWCNT sonicados y sin sonicar presentaron la misma temperatura de oxidación (518 °C), lo que indica que el principal efecto del proceso de sonicado es la ruptura de los MWCNT sin una pérdida significativa de las propiedades de la estructura. La disminución pronunciada de la relación  $I_G/I_D$  durante los primeros 10000 J de sonicado se pueden atribuir entonces a la ruptura de los MWCNT, la cual causa defectos de borde discontinuos, los cuales se presentan como un aumento de las estructuras desordenadas y por lo tanto tienen un efecto significativo sobre la relación  $I_G/I_D$  [69].

También se observó que a energías de sonicado altas aparece un evento térmico adicional en 530 °C. Este nuevo evento puede ser explicado por efectos catalíticos. Las partículas de níquel usadas para la producción de los MWCNT, las cuales están encapsuladas dentro de los MWCNT, producen un efecto catalítico que promueve la oxidación de los nanotubos a menores temperaturas. A medida que la energía de sonicado aumenta, los MWCNT se rompen y se generan más segmentos de nanotubos sin partículas de níquel, esos MWCNT no sufrirán el efecto catalítico de la partícula de níquel y se oxidarán a mayores temperaturas, por lo tanto el fenómeno térmico

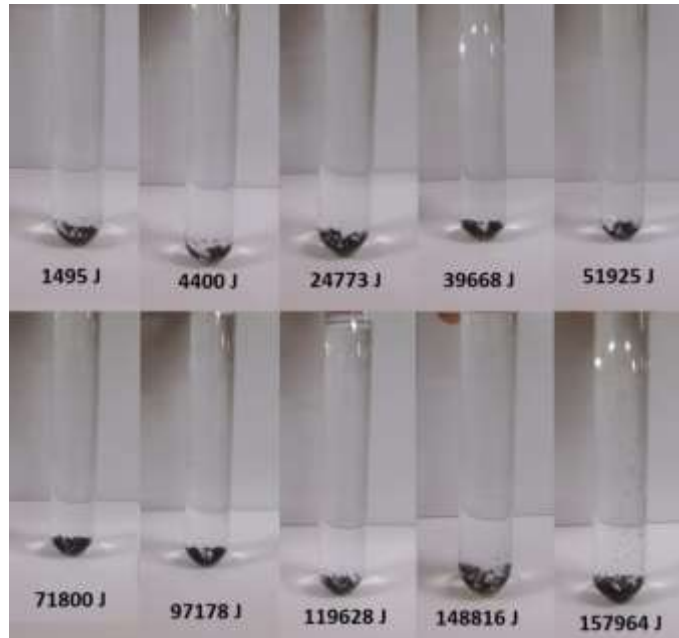
encontrado a 530 °C, el cual se ve aumentado con la energía de sonicado, corresponde a fragmentos de MWCNT que no contienen partículas de níquel encapsuladas en su interior.

A partir de los resultados presentados en esta sección se puede concluir que la sonicación es un método de dispersión efectivo para los MWCNT, sin embargo, se debe encontrar un balance entre el grado de dispersión deseado y el daño inducido sobre los MWCNT para garantizar que estos tendrán un desempeño mecánico adecuado cuando se introduzcan en una matriz cementante y se expongan a esfuerzos de tensión, ya que se disminuirá su relación de aspecto y eventualmente disminuirá su desempeño como nanorefuerzo en matrices cementantes.

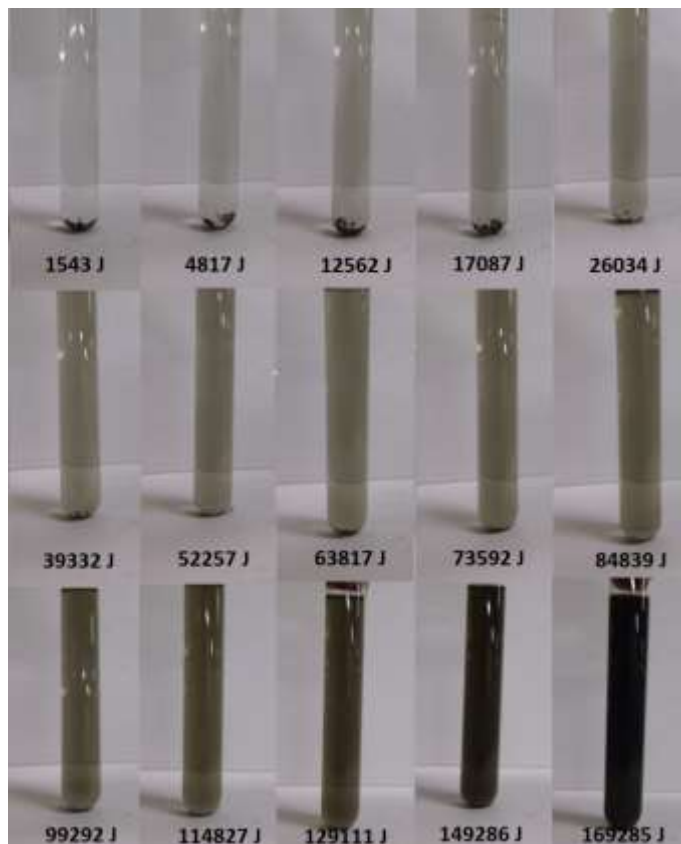
#### **4.4 Efecto de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sobre la estabilidad de las dispersiones**

Estudios previos han encontrado que aunque los nanotubos de carbono pueden ser dispersados uniformemente en agua por medio de energía ultrasónica, esto no garantiza que se obtenga una distribución uniforme de nanopartículas en la pasta de cemento [71]. Se hace necesario estudiar el efecto de ambientes similares al cemento, sobre la estabilidad de las dispersiones de MWCNT. Para simular el ambiente generado durante la hidratación del cemento, el pH de las dispersiones fue modificado usando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en polvo disociado en agua.

Inicialmente se estudió la estabilidad de las dispersiones MWCNT/Agua y MWCNT/SP/Agua para todo el rango de energías de sonicado, esto mediante inspección visual. La Figura 29 y Figura 30 corresponden a las dispersiones mostradas en la Figura 23 y Figura 24 respectivamente luego de 24 horas de reposo. Para la dispersión MWCNT/Agua se encontró que en todo el rango de energías, los MWCNT se reaglomeraron y precipitaron luego de 24 horas. Para la dispersión MWCNT/SP/Agua se encontró a partir de 40000 J las dispersiones dejaron de presentar precipitaciones luego de 24 horas de reposo, sin embargo, no se estudió su estabilidad a largo plazo.



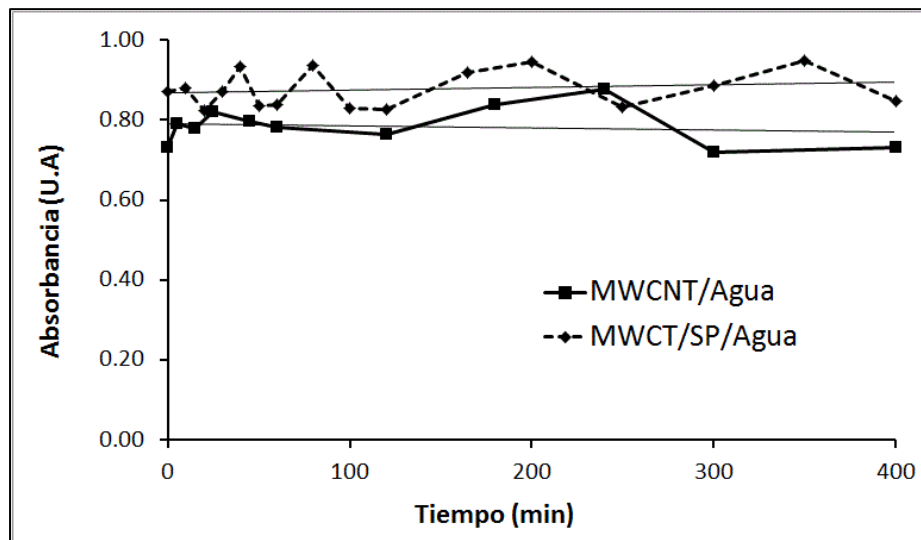
**Figura 29.** Dispersiones MWCNT/Agua luego de 24 horas de reposo



**Figura 30.** Dispersiones MWCNT/SP/Agua luego de 24 horas de reposo

Tomando en cuenta los resultados de los ensayos de dispersión, estabilidad y la evaluación de daños inducidos, se escogió 40000 J como la energía de sonicado más adecuada para la preparación de las dispersiones, ya que genera un balance entre el gado de dispersión y el daño inducido en los MWCNT.

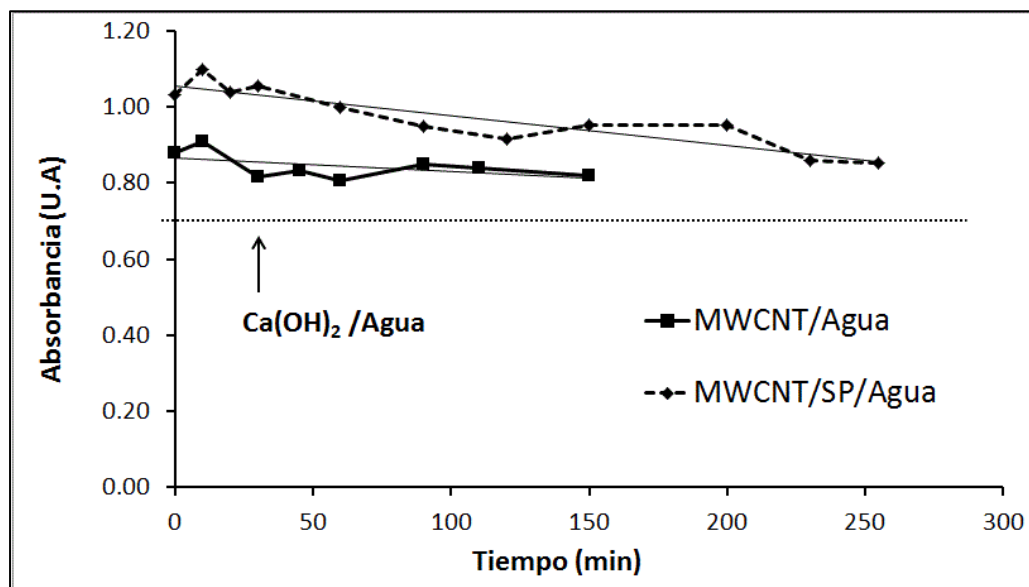
Se estudió la estabilidad de las dispersiones MWCNT/Agua y MWCNT/SP/Agua luego de 40000 J de sonicado usando espectroscopía UV-Vis, con el objetivo de identificar cuantitativamente los fenómenos de reaglomeración. Los valores de absorbancia a 300 nm y medidos luego de diferentes tiempos de reposo se presentan en la Figura 31. Se encontró que ambas dispersiones permanecieron estables luego de 400 minutos, tiempo que corresponde con el tiempo final de fraguado del cemento pórtland.



**Figura 31.** Estabilidad de dispersiones MWCNT/Agua and MWCNT/SP/Agua dispersiones (40000 J )

Para estudiar el efecto del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sobre las dispersiones MWCNT/Agua y MWCNT/SP/Agua, luego de sonicar las muestras hasta 40000 J se les modificó el pH adicionando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  disociado hasta obtener un pH de 11.8 y se dejaron en reposo. La absorbancia medida a 300 nm luego de diferentes tiempos de reposo se presenta en la Figura 32. Ambas dispersiones mostraron una tendencia a disminuir su absorbancia a lo largo del tiempo, lo cual puede ser indicativo de un proceso de reaglomeración; adicionalmente ambas curvas presentaron una pendiente similar, lo que indica que el proceso de reaglomeración tiene la misma velocidad con y sin la presencia de SP. Este resultado sugiere que existe algún tipo de interacción entre los MWCNT y el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

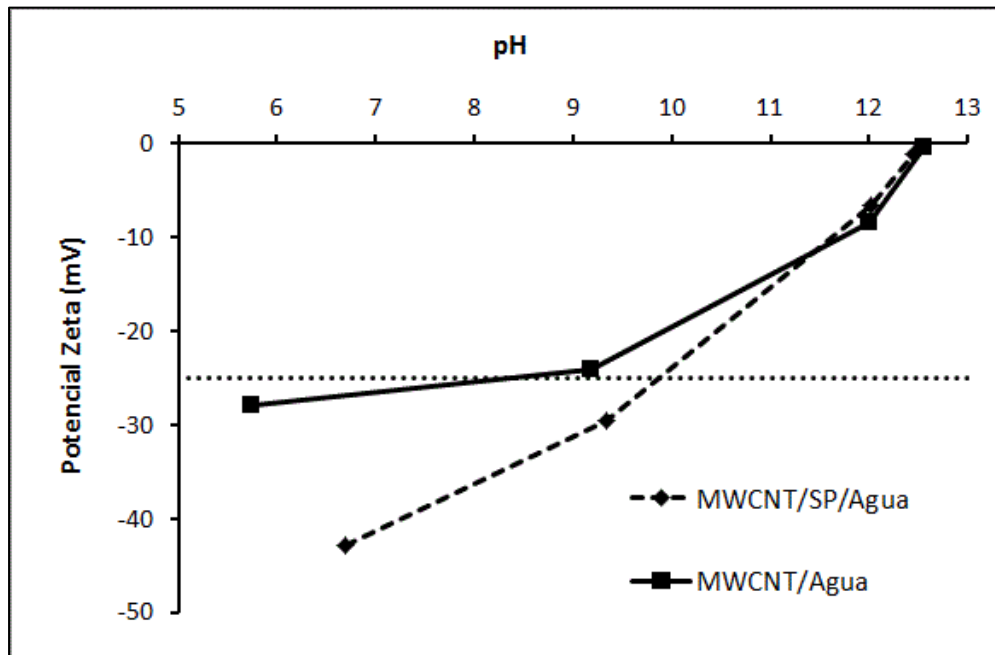
adicionado. La interacción entre los MWCNT y el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  resultará en un cambio de las propiedades superficiales de los MWCT, lo cual afectará la estabilidad de las dispersiones en el tiempo. La comparación directa de los resultados presentados en la Figura 32 con los presentados en la Figura 31 no es posible ya que la adición de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  modifica los valores de absorbancia, sin embargo se puede identificar una clara diferencia en las tendencias.



**Figura 32.** Estabilidad de dispersiones MWCNT/Agua and MWCNT/SP/Agua dispersiones (40000 J y pH = 11.8)

A las muestras MWCNT/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /Agua y MWCNT/SP/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /Agua se les midió el potencial zeta a diferentes valores de pH para confirmar la presencia de procesos de reaglomeración causados por el ambiente alcalino. Los resultados se muestran en la Figura 33. Se encontró que la muestra MWCNT/Agua era ligeramente ácida (pH=5.74) debido al tratamiento ácido que funcionalizó la superficie de los nanotubos con grupos  $\text{OH}^-$ . La muestra MWCNT/SP/Agua resultó ser más neutra (pH=6.70) debido a la presencia de SP. Los resultados de potencial zeta a estos valores de pH confirmaron que los MWCNT están cargados negativamente debido a la presencia de grupos superficiales  $\text{OH}^-$  y la adición de SP incrementa la carga negativa de los MWCNT a valores de pH bajos. Cuando las dispersiones se vuelven más alcalinas el potencial zeta tiene la tendencia de disminuir hasta aproximadamente cero para un valor de pH=12.55, lo que es indicativo de un proceso de reaglomeración de las dispersiones a altos pH. Se ha establecido en la literatura que la zona entre +25mV y -25 mV tiene un potencial eléctrico

inestable para las suspensiones y las partículas coloidales tenderán a aglomerarse [16]. A partir de la Figura 33 se puede ver que las dispersiones MWCNT/Ca(OH)<sub>2</sub>/Agua se pueden considerar inestables a partir de un pH alrededor de 9.0 y que las dispersiones MWCNT/SP/Ca(OH)<sub>2</sub>/Agua se pueden considerar inestables a partir de un pH alrededor de 10.0. Los resultados de potencial zeta mostraron un segundo fenómeno, el cual consiste en que además de tender a cero a medida que se aumenta el pH, los valores de potencial zeta de las muestras con y sin SP tienden a igualarse, lo que indica que la adsorción de las moléculas de SP en la superficie de los MWCNT a valores de pH altos es insignificante. Este comportamiento ya ha sido reportado previamente en la literatura y se presentó en el estado del arte.

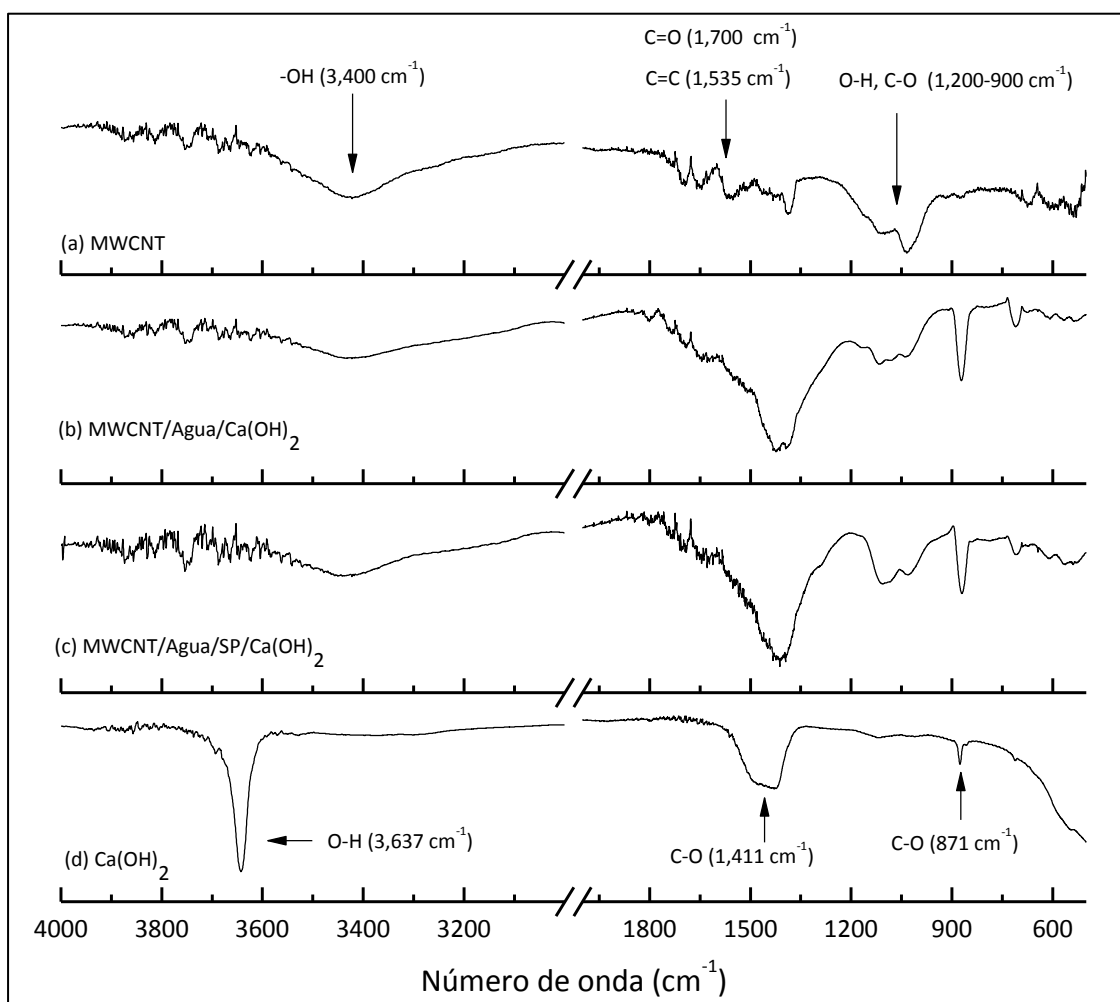


**Figura 33.** Potencial zeta de muestras MWCNT/Ca(OH)<sub>2</sub>/Agua y MWCNT/SP/Ca(OH)<sub>2</sub>/Agua

Las dispersiones de MWCNT/SP/Agua permanecen estables debido a la repulsión electrostática que se da entre las moléculas de SP y los MWCNT, ambos cargados negativamente, lo cual mantiene los MWCNT individuales separados. Los ambientes alcalinos ricos en Ca(OH)<sub>2</sub> evitan la adsorción del SP, lo que indica que los superplastificantes tipo policarboxilatos o los dispersantes aniónicos no son los más adecuados para generar dispersiones estables de MWCNT que puedan ser aplicadas a matrices cementantes ricas en Ca(OH)<sub>2</sub>. De los resultados de potencial zeta también se puede decir que a pH=11.8 los resultados para las dispersiones MWCNT/Agua y

MWCNT/SP/Agua son aproximadamente los mismos, lo que soporta los resultados presentados en la Figura 32, donde ambas dispersiones presentaron la misma tasa de reaglomeración.

Si no hay una adsorción significativa de SP en la superficie de los MWCNT a altos valores de pH, la tendencia a cero encontrada en los valores de potencial zeta podría ser explicada por la presencia de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , lo cual indique que existe una interacción entre los grupos  $\text{OH}^-$  presentes en la superficie de los MWCNT y el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Espectros de absorción infrarroja (FTIR) se usaron para identificar interacciones entre MWCNT y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , los resultados se presentan en la Figura 34



**Figura 34.** Espectros FTIR de MWCNT (a), MWCNT/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /Agua (b), MWCNT/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /SP/Agua (c),  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (d)

El espectro FTIR de los MWCNT presentó bandas de absorción a 3400, 1700, 1535 y 1200-1900  $\text{cm}^{-1}$ , asociadas con los modos de vibración de los enlaces O-H, C=C, C=O,

O-H y C-O, típicos de estructuras de MWCNT con grupos funcionales OH<sup>-</sup> [30]. El espectro FTIR del Ca(OH)<sub>2</sub> presentó bandas de absorción a 3673, 1411 y 871 cm<sup>-1</sup>, características de grupos OH libres y vibraciones del enlace C-O debido a la presencia de CaCO<sub>3</sub> generadas por una leve carbonatación de la muestra [72].

Los espectros de las dispersiones de MWCNT con y sin SP y con la adición de Ca(OH)<sub>2</sub> mostraron la desaparición de la banda a 3637 cm<sup>-1</sup> asociada con las vibraciones de los grupos OH libres del Ca(OH)<sub>2</sub>. Un cambio en el modo de vibración de los grupos OH libres, con y sin la presencia de SP, indica que existe una interacción entre los grupos funcionales de los MWCNT y el Ca(OH)<sub>2</sub>.

Para verificar la hipótesis de interacción entre los grupos funcionales OH<sup>-</sup> de los MWCNT y los cationes Ca<sup>+2</sup> del Ca(OH)<sub>2</sub> se tomó la muestra MWCNT/Agua/Ca(OH)<sub>2</sub> a un pH de 11.8 y se filtró en una bomba de vacío para eliminar el exceso de agua y cualquier material no ligado, se secó a 60 °C y se le realizó ensayo de TG. La Figura 35 muestra el resultado obtenido en este ensayo y comparado con la muestra de MWCNT puros.

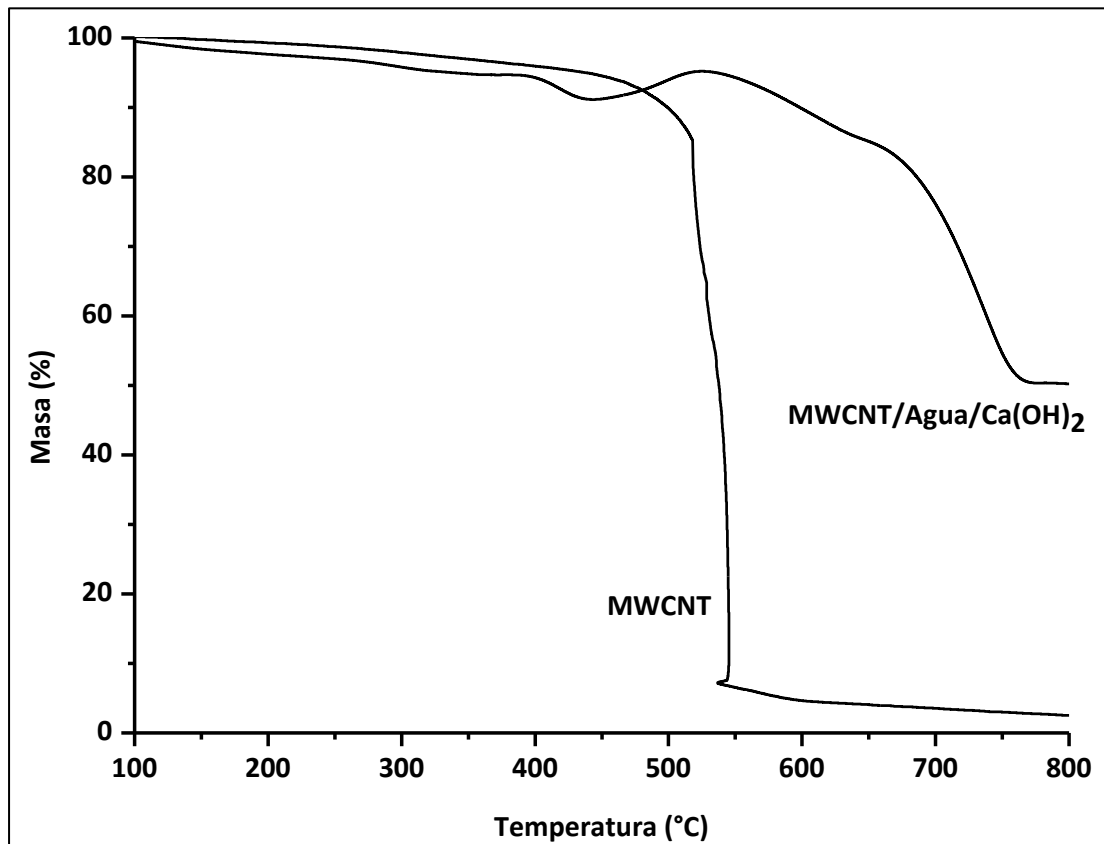
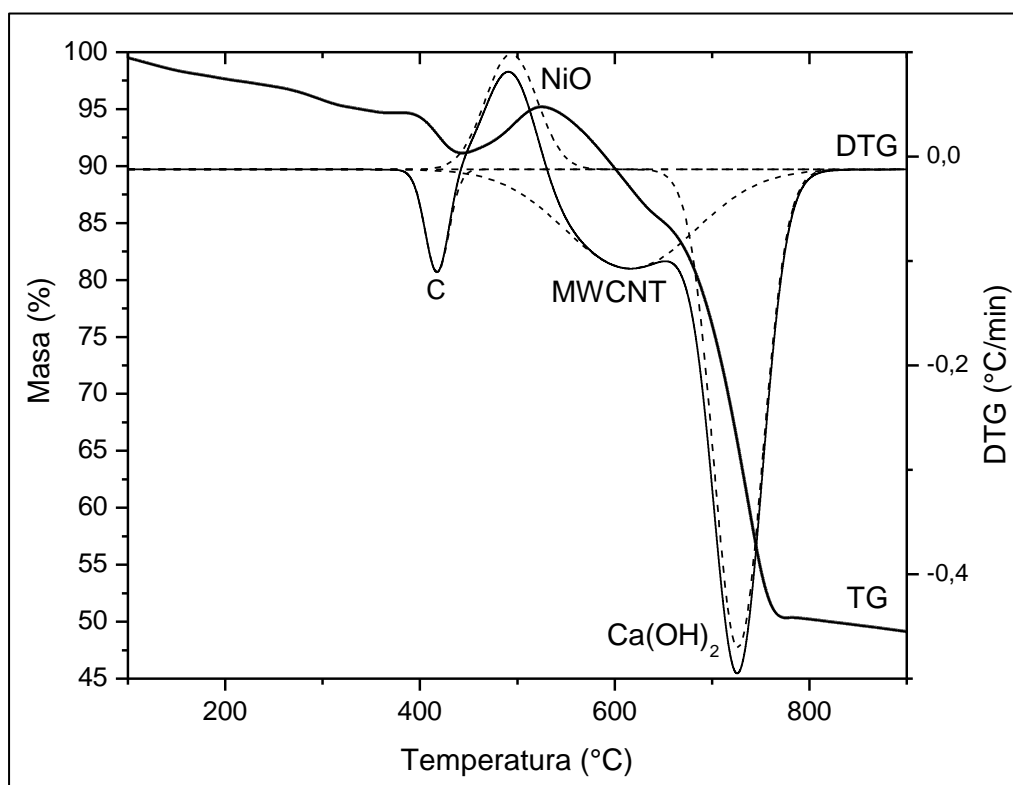


Figura 35. TG de MWCNT y MWCNT/Agua/Ca(OH)<sub>2</sub>

A 800°C se puede ver que el residuo obtenido luego de todas las reacciones de oxidación y descomposición, fue significativamente mayor para la muestra de MWCNT/Agua/Ca(OH)<sub>2</sub> que para la muestra de MWCNT, lo que indica que luego del filtrado, una porción del Ca(OH)<sub>2</sub> se fue en el agua, y otra porción se mantuvo ligado con los MWCNT. Lo anterior confirma la existencia de una interacción entre MWCNT y Ca(OH)<sub>2</sub>.

La Figura 36 presenta el DTG de la muestra de MWCNT combinada con Ca(OH)<sub>2</sub>. En esta se identificaron tres eventos de pérdida y una ganancia de peso. Los eventos de pérdida de peso fueron atribuidos a la oxidación del carbón amorfo, de los MWCNT y de deshidroxilación del Ca(OH)<sub>2</sub> ligado con los grupos funcionales OH<sup>-</sup> de los MWCNT. La ganancia de peso corresponde a la oxidación de las partículas de níquel liberadas en el proceso de sonicado, esto ya que el ensayo de TG se realizó en una atmósfera de O<sub>2</sub>.



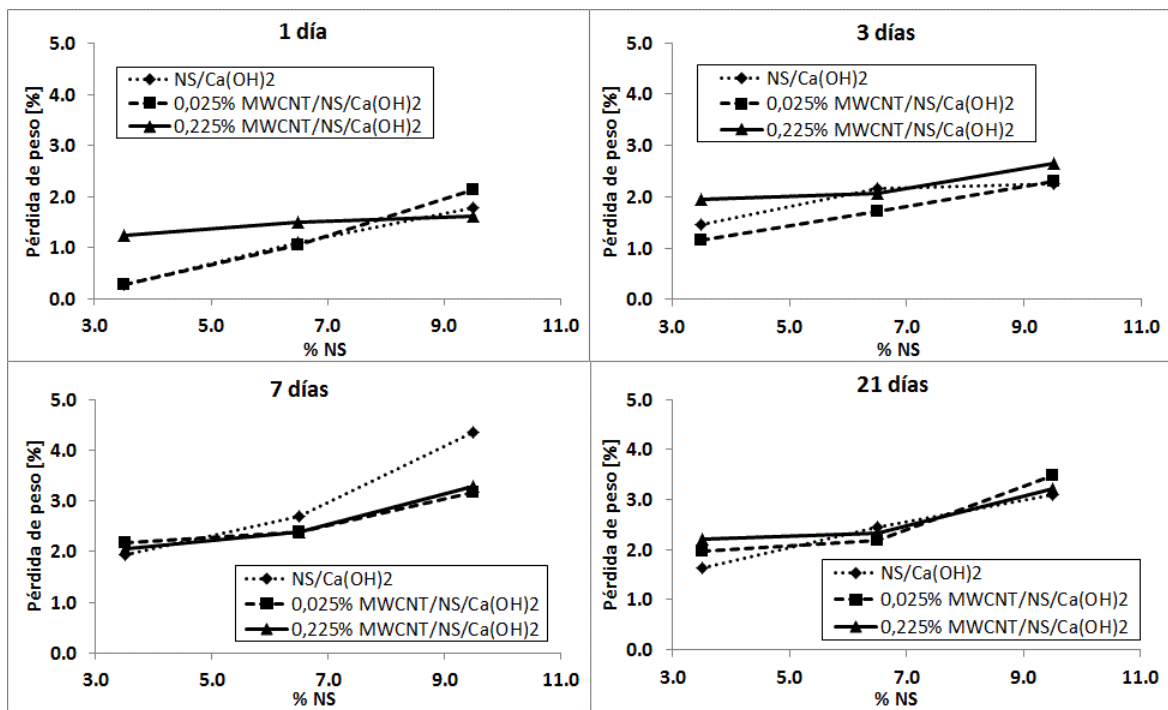
**Figura 36.** TG y DTG de MWCNT/Agua/Ca(OH)<sub>2</sub>

A partir de los resultados presentados en esta sección se puede concluir que los ambientes alcalinos ricos en Ca(OH)<sub>2</sub> afectan la estabilidad de las dispersiones de MWCNT, generando fenómenos de reaglomeración debido a la interacción entre los

MWCNT y el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , el cual previene la repulsión electrostática entre los grupos funcionales de los MWCNT y las moléculas de SP, la cual mantiene los MWCNT individuales y separados.

## 4.5 Ensayos sobre pastas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

De acuerdo con los resultados obtenidos, se decidió trabajar solo con las dispersiones que incluyen SP, ya que con éste se obtuvo un mejor grado de dispersión de los MWCNT y una estabilidad mayor. Se fabricaron pastas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  con NS y MWCNT en los porcentajes mostrados en la matriz experimental presentada en la Tabla 3. A las pastas se les midió su pérdida de peso a  $230\text{ }^\circ\text{C}$  en un analizador de humedad hasta 21 días de curado, los resultados se muestran en la Figura 37.



**Figura 37.** Pérdida de peso pastas MWCNT/NS/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a 1, 3, 7 y 21 días de hidratación

Para validar el uso de la balanza analizadora de humedad como método para determinar actividad puzolánica en pastas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se fabricaron pastas con adición de diferentes puzolanas y a diferentes edades de curado, luego cada pasta fue ensayada en TG y en la balanza analizadora de humedad a la misma temperatura, por último se realizó el

análisis estadístico de los resultados para establecer la correlación entre los dos métodos de ensayo. La validación del método fue publicada y su detalle se puede consultar en la referencia [73].

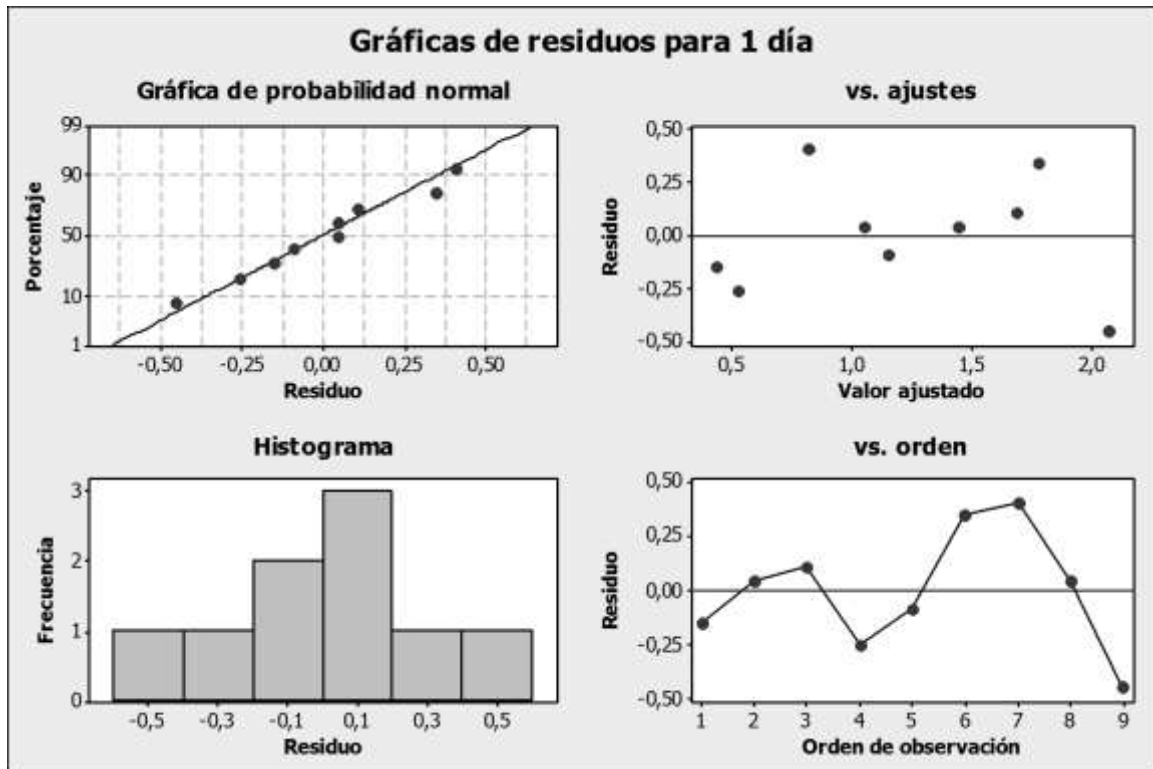
Los resultados de la Figura 37 muestran cómo para las cuatro edades estudiadas, a mayor porcentaje de nanosílice mayor pérdida de peso, por lo tanto mayor actividad puzolánica, medida en función de la cantidad de silicatos de calcio hidratados formados por la NS en el proceso de fijación de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Adicionalmente, para todos los porcentajes de NS y MWCT la pérdida de peso se estabiliza entre 2 % y 3 % entre los 7 y 21 días de hidratación, lo que indica que en dicho intervalo de tiempo toda la NS reaccionó para fijar cal y formar hidratos. La adición de MWCNT en diferentes porcentajes no parece afectar la actividad puzolánica de la NS. Para confirmar lo anterior se realizó un análisis de varianza (ANOVA) para cada edad evaluada, los resultados se muestran en la Tabla 8.

Edad [días]	Valor-P MWCNT	Valor-P NS	R <sup>2</sup>
1	0.505	0.042	81.06%
3	0.083	0.014	90.74%
7	0.397	0.018	87.46%
21	0.635	0.006	92.72%

**Tabla 8.** Resumen de resultados de ANOVA de pérdida de peso para diferentes edades de curado

Para el ANOVA planteado la hipótesis nula consiste en que los factores MWCNT o NS no tienen ningún efecto sobre la pérdida de peso, y la hipótesis alterna, que los factores tienen efecto sobre la pérdida de peso. En la Tabla 8 se muestra en valor-p obtenido para los factores MWCNT y NS y el R<sup>2</sup> del modelo estadístico para cada edad. Para una significancia  $\alpha = 0.05$  es decir con una confianza asociada de  $\beta = 95\%$ , se puede decir que si el valor-p es menor que  $\alpha$ , se rechaza la hipótesis nula. Para todas las edades evaluadas el valor-p de los MWCNT siempre es mayor que 0.05 (se acepta la hipótesis nula) y el valor-p de la NS siempre es menor que 0.05 (se rechaza la hipótesis nula), por lo tanto se puede concluir con un 95% de confianza que para las 4 edades evaluadas la adición de MWCNT no tuvo ningún efecto sobre la actividad puzolánica de la NS. Los experimentos tuvieron un R<sup>2</sup> en promedio de 88%, lo que significa que el modelo estadístico explica el 88% de la variabilidad de los resultados.

Para verificar el correcto muestreo y análisis estadístico, se realizaron las gráficas de los residuos para analizar los supuestos de normalidad, varianza constante e independencia de la variable respuesta. En la Figura 38 se muestran las gráficas de residuos para resultados de 1 día de curado, a partir de las cuales se puede concluir que el modelo es válido pues no incumple ninguno de los supuestos estadísticos, ya que la gráfica de probabilidad normal tiene una tendencia lineal, el histograma tiene forma aproximada de campana de Gauss y las gráficas de residuos versus orden y ajustes no presentan ninguna tendencia. Un tratamiento similar se realizó con los resultados de 3, 7 y 21 días, el cual arrojó resultados similares a los presentados para 1 día y que no se presentan en este texto.



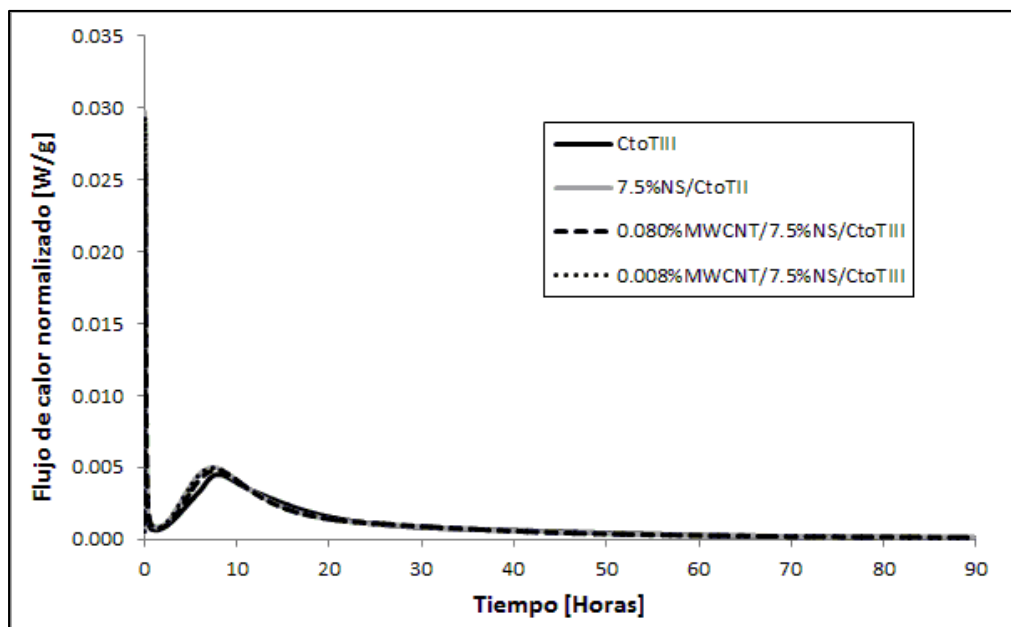
**Figura 38.** Gráficas de residuos para resultados de 1 día de curado (elaborado en Minitab)

A partir de los resultados obtenidos en esta sección se verificó que los MWCNT no tienen ningún efecto químico sobre la reacción puzolánica de la nanosílice, y por lo tanto cualquier mejoría obtenida con su uso, será consecuencia de un efecto físico de nucleación por tamaño de partícula.

## 4.6 Ensayos sobre pastas de cemento

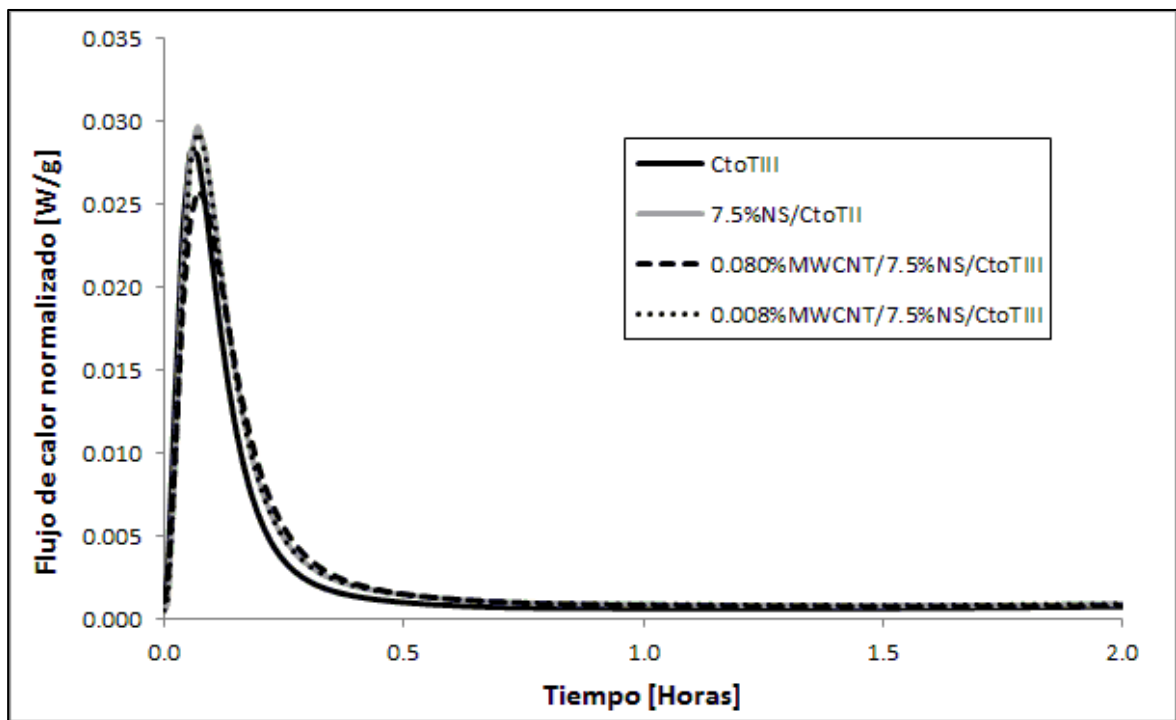
Se fabricaron pastas de CtoTIII adicionadas con nanopartículas para establecer la influencia de las nanopartículas sobre el proceso de hidratación del CtoTIII, el tipo y la cantidad de productos de hidratación obtenidos. La Tabla 5 muestra los porcentajes de cada una de las nanopartículas y las relaciones agua/material-cementante usadas para la fabricación de las pastas. Sobre las pastas se hicieron ensayos de calorimetría, TG y DRX. La preparación de las muestras para cada ensayo se encuentra explicada en detalle en la sección de metodología.

Los resultados de las calorimetrías para las pastas de MWCNT/NS/CtoTIII con relación agua/material-cementante de 0.4 se presentan a continuación. La Figura 39 muestra las curvas de flujo de calor. En estas curvas se identifican claramente dos picos correspondientes a dos reacciones exotérmicas. El primer pico corresponde al calor liberado por el contacto entre las fases anhidras y el agua y adicionalmente la formación de la etringita y la hidratación del yeso hemidrato, lo cual produce una fuerte y rápida liberación de calor. El segundo pico corresponde a la hidratación de los silicatos cálcicos para formar silicatos de calcio hidratados y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [17].



**Figura 39.** Curvas de flujo de calor para pastas de CtoTIII con nanopartículas ( $a/mc = 0.4$ )

La Figura 40 muestra en detalle el primer pico de las curvas de flujo de calor. Se puede ver que para todas las pastas el primer pico apareció al mismo tiempo, sin embargo existe una diferencia en la cantidad de calor liberado, evidenciada en el valor máximo de cada pico. La Tabla 9 muestra el área bajo cada una de las curvas desde el tiempo cero hasta las 2 horas de ensayo. Se encontró que la adición de 7.5% de NS aumentó 18.0% la cantidad de calor liberado, comportamiento similar al reportado en la literatura [1]. La adición de 0.080% y 0.008% de MWCNT mostró aumentos de 14.6% y 17.4% respectivamente, lo que indica que la primera disminuyó la actividad de la NS y la segunda no tuvo ningún efecto.

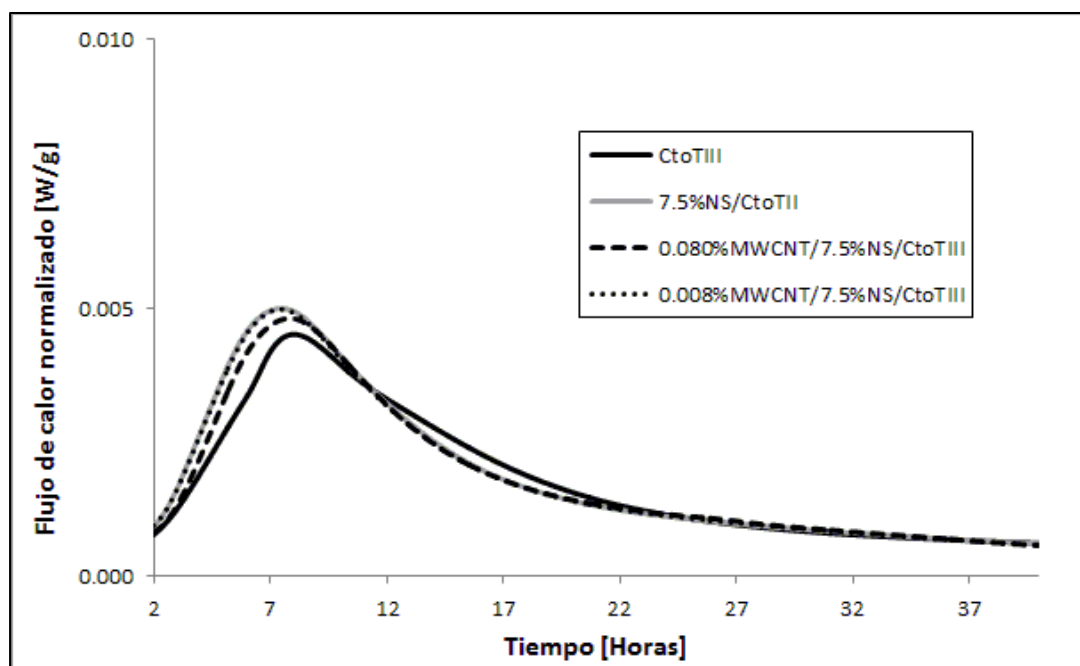


**Figura 40.** Primer pico de curvas de flujo de calor para pastas de CtoTIII con nanopartículas ( $a/mc = 0.4$ )

Muestra	Tiempo [horas]	Energía acumulada total [J/g]	Aumento [%]
CtoTIII	2.00	17.88	-
7.5%NS/CtoTIII	2.00	21.11	18.0
0.080%MWCNT/7.5%NS/CtoTIII	2.00	20.49	14.6
0.008%MWCNT/7.5%NS/CtoTIII	2.00	21.00	17.4

**Tabla 9.** Energía acumulada para primer pico de curvas de flujo de calor para pastas de CtoTIII con nanopartículas ( $a/mc = 0.4$ )

La Figura 41 muestra en detalle el segundo pico de las curvas de flujo de calor. Respecto a la muestra control, el segundo pico apareció en un tiempo menor y con un calor liberado mayor, comportamiento reportado en la literatura [1]. La posición del pico en el tiempo se mantuvo con 0.008% MWCNT, mientras que con 0.080% MWCNT se retrasó respecto a la muestra de 7.5%NS. La Tabla 10 muestra el área bajo los picos, desde la hora 2 hasta la hora 40. Se encontró que la adición de 7.5% de NS aumentó 4.8%. La adición de 0.080% y 0.008% de MWCNT mostró aumentos de 1.9% y 4.0% respectivamente, lo que indica de nuevo que la primera disminuyó la actividad de la NS y la segunda no tuvo ningún efecto.

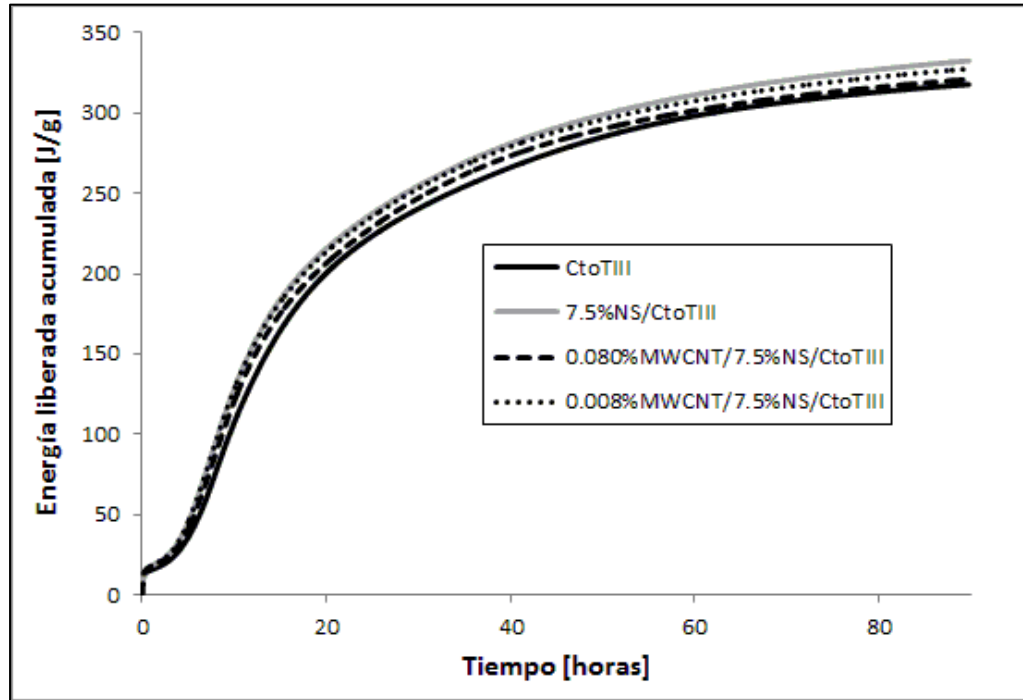


**Figura 41.** Segundo pico de curvas de flujo de calor para pastas de CtoTIII con nanopartículas ( $a/mc = 0.4$ )

Muestra	Tiempo [horas]	Energía acumulada total [J/g]	Aumento [%]
CtoTIII	38.00	248.12	-
7.5%NS/CtoTIII	38.00	259.92	4.8
0.080%MWCNT/7.5%NS/CtoTIII	38.00	252.79	1.9
0.008%MWCNT/7.5%NS/CtoTIII	38.00	258.08	4.0

**Tabla 10.** Energía acumulada para segundo pico de curvas de flujo de calor para pastas de CtoTIII con nanopartículas ( $a/mc = 0.4$ )

La Figura 42 y la Tabla 11 muestran la energía total acumulada para las 90 horas de ensayo. En todo el rango del ensayo se puede ver que 7.5% de NS aumenta y acelera la cantidad de energía liberada (4.6%), mientras que 0.080% MWCNT tiene un efecto retardante sobre la actividad de la NS (1.0%) y 0.008% MWCNT no tiene un efecto aparentemente significativo sobre la actividad de la NS (3.1%).



**Figura 42.** Curvas de energía acumulada para pastas de CtoTIII con nanopartículas ( $a/mc = 0.4$ )

Muestra	Tiempo [horas]	Energía acumulada total [J/g]	Aumento [%]
CtoTIII	89.70	317.69	-
7.5%NS/CtoTIII	89.70	332.36	4.6
0.080%MWCNT/7.5%NS/CtoTIII	89.70	320.87	1.0
0.008%MWCNT/7.5%NS/CtoTIII	89.69	327.40	3.1

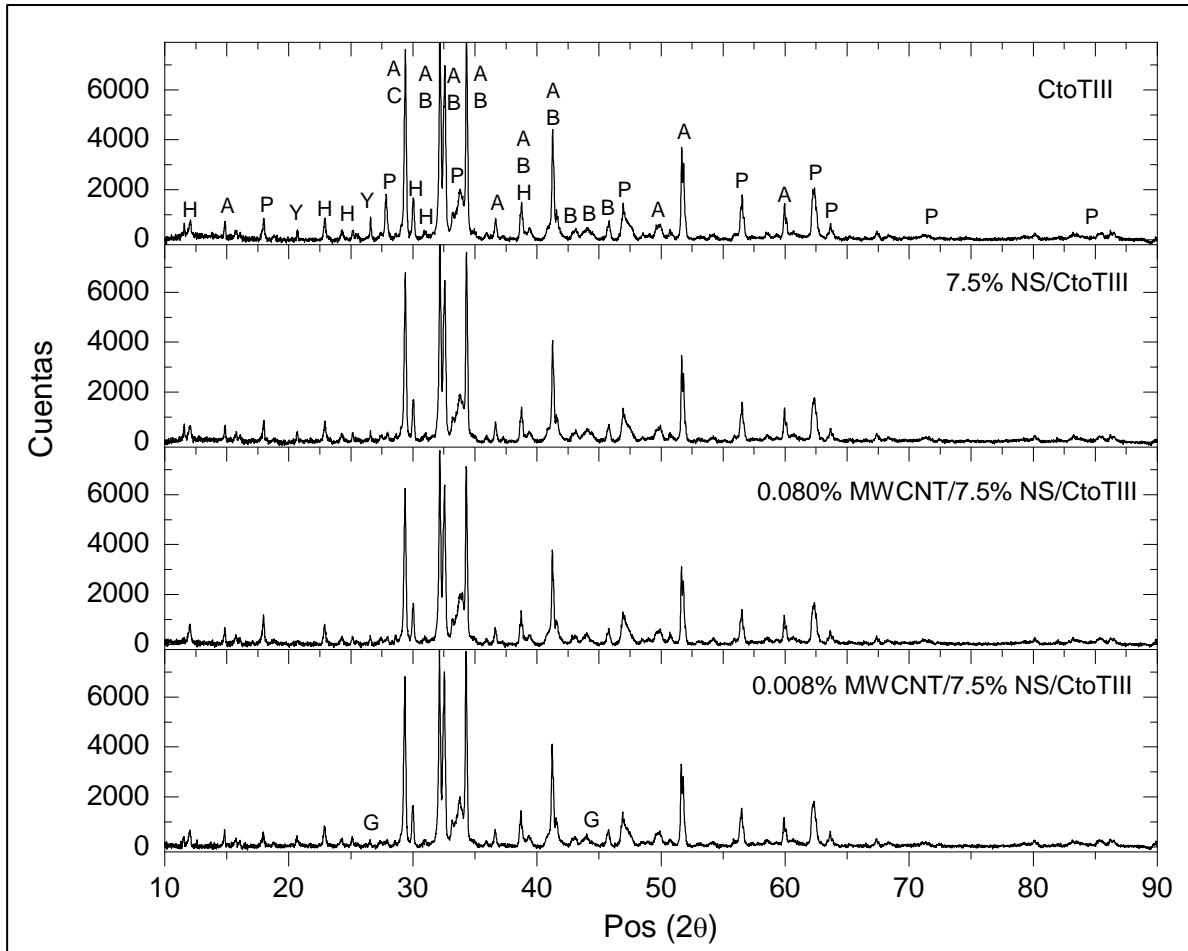
**Tabla 11.** Energía total acumulada para curvas de flujo de calor para pastas de CtoTIII con nanopartículas ( $a/mc = 0.4$ )

A partir de estos resultados se puede concluir que para una relación agua/material-cementante de 0.4, la adición de 0.080% MWCNT tiene un efecto adverso sobre la actividad de la NS posiblemente debido a una reaglomeración de los MWCNT, la cual disminuye el área superficial específica disponible de la NS, disminuyendo su reactividad.

Adicionalmente, se encontró que el efecto sobre el primer pico es bastante pronunciado (16.0% en promedio respecto a la NS), mientras que sobre el segundo pico es menos fuerte (2.1% en promedio respecto a la NS), lo que indica que la reacción del primer pico se ve potenciada y acelerada, es decir, que los productos de hidratación asociados a esa reacción se producirán más rápido, mientras que la reacción del segundo pico se ve acelerada en el tiempo pero con un área bajo la curva aproximadamente constante, lo que indica que la cinética de formación de los productos de hidratación asociados a esta reacción será igual para todas las muestras.

A partir de todos los resultados obtenidos en las calorimetrías se puede concluir que la combinación de nanopartículas tiene un efecto acelerador de la cinética de la reacción de hidratación durante las primeras 24 horas debido a que los MWCNT funcionan como puntos de nucleación para los productos de hidratación. Sin embargo, probablemente a tiempos de hidratación mayores el proceso de reaglomeración de los MWCNT se vuelve dominante, perdiéndose los efectos positivos ganados con la adición.

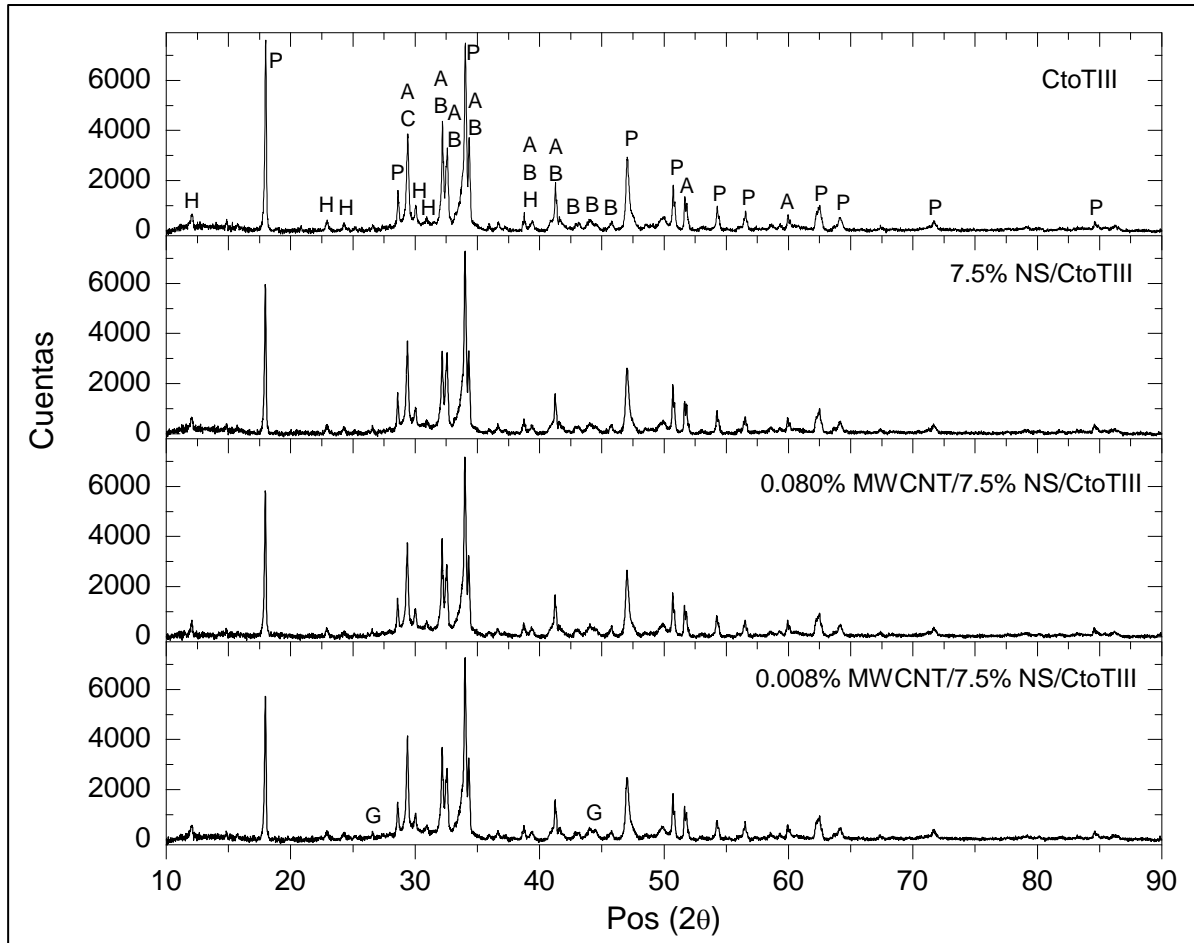
Para identificar la influencia de las nanopartículas sobre el tipo de productos de hidratación se fabricaron pastas de cemento adicionadas con nanopartículas usando las proporciones correspondientes a la relación agua/material-cementante 0.4 de la Tabla 5. La Figura 43 muestra los resultados de DRX de las pastas luego de 1 hora de hidratación, correspondiente al fin del desarrollo del primer pico encontrado en las calorimetrías.



**Figura 43.** Patrones de DRX para pastas de CtoTIII con nanopartículas a 1 hora de curado ( $a/mc = 0.4$ ) (H: Hidratos, A: Alita, B: Belita, P: Portlandita, G: Yeso, C: Calcita, G: Grafito)

Los difractogramas mostraron principalmente la presencia los minerales anhidros del cemento (alita y belita), yeso y carbonato de calcio. También se encontraron productos de hidratación, los cuales no se pudieron diferenciar claramente entre silicatos del calcio hidratados y aluminosilicatos de calcio hidratados debido a su corto tiempo de hidratación y a la baja intensidad de los picos asociados a ellos. Por último, se encontraron picos de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o portlandita, subproducto del proceso de hidratación. En las muestras con adición de MWCNT se encontraron picos de grafito de muy baja intensidad, los cuales se enmascararon con los picos asociados a los minerales anhidros.

La Figura 44 muestra los resultados de DRX para las mismas pastas luego de 1 día de hidratación, correspondiente al fin del desarrollo del segundo pico encontrado en las calorimetrías.



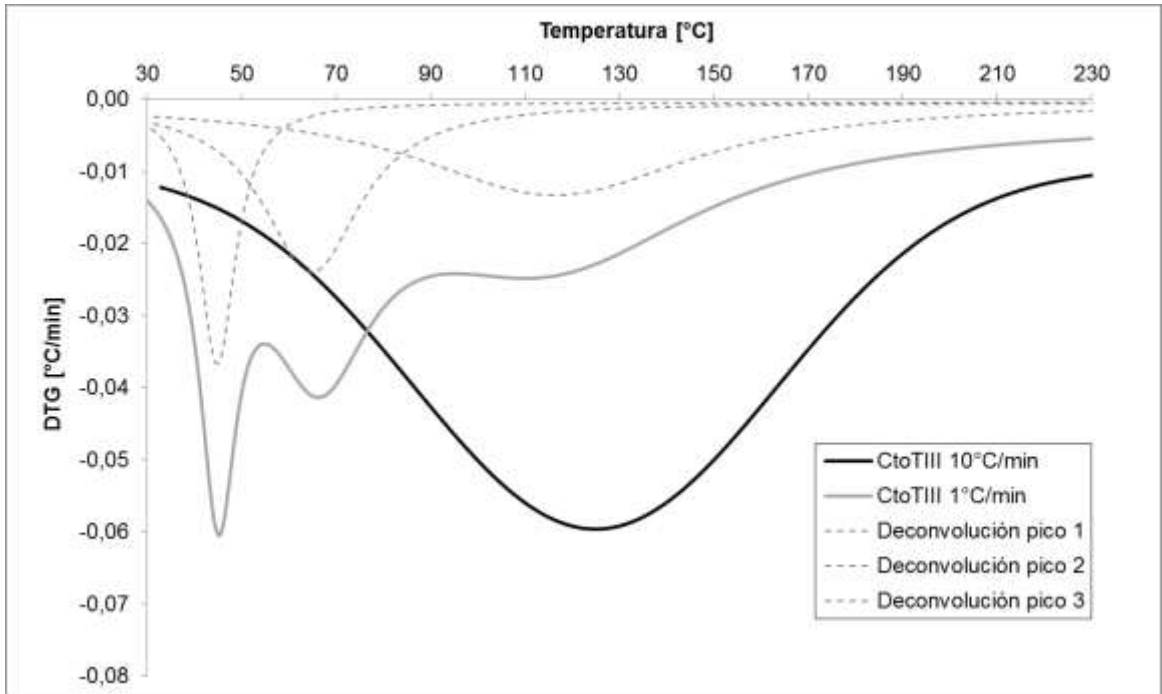
**Figura 44.** Patrones de DRX para pastas de CtoTIII con nanopartículas a 1 día de curado ( $a/mc = 0.4$ ) (H: Hidratos, A: Alita, B: Belita, P: Portlandita, G: Yeso, C: Calcita, G: Grafito)

Los difractogramas a 1 día presentaron los mismos picos que a 1 hora, pero con diferentes intensidades. Los picos asociados con los minerales anhidros disminuyeron en intensidad mientras que los asociados a los productos de hidratación aumentaron, en especial los asociados al  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . También se encontró que los picos asociados al yeso desaparecieron, lo que indica que éste se solubilizó luego de 24 horas de hidratación. Los productos de hidratación aún no son claramente identificables como silicatos de calcio hidratado o aluminosilicatos de calcio hidratados, sin embargo, el gran aumento de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  es un claro indicio de que el proceso de hidratación ha progresado. De nuevo las muestras con MWCNT presentaron picos asociados al grafito de muy baja intensidad y enmascarados por los picos de los minerales anhidros. La presencia de picos asociados al  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  desde la primera hora de hidratación indica que los MWCNT dispersos en agua sufrirán un proceso de reaglomeración desde el principio de la

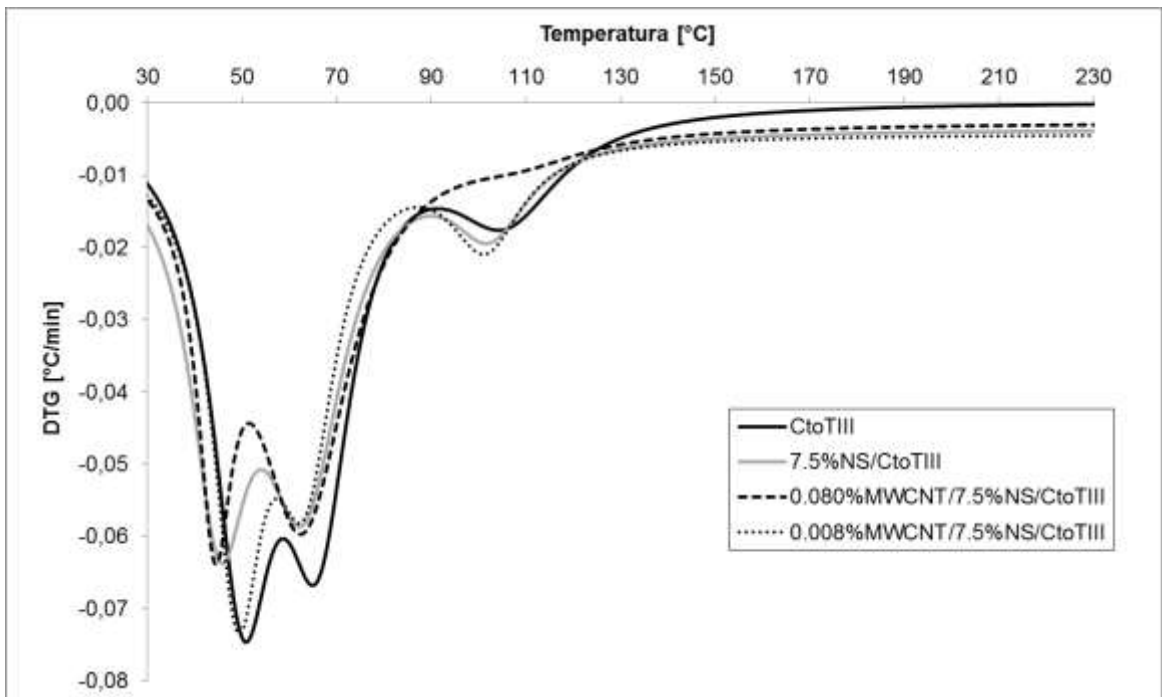
hidratación, el cual disminuirá el área superficial disponible para que los MWCNT funcionen como puntos de nucleación y eventualmente inhibirá la actividad de la NS.

En los dos juegos de difractogramas se encontró que los MWCNT no modificaron la posición y cantidad de los picos asociados a los hidratos, lo que indica que los MWCNT no modifican el tipo de productos de hidratación que se generan, sin embargo, las calorimetrías indicaron que la cinética de la reacción si se ve afectada. Para identificar el efecto de las nanopartículas sobre la cantidad de hidratos generados se realizaron ensayos de TG sobre las mismas muestras a 1 hora y 1 día de hidratación. Los ensayos se realizaron usando una tasa de calentamiento de 1 °C/min, esto con el objetivo de obtener una alta resolución en la curva TG, lo cual ayudará a definir mejor los diferentes eventos térmicos en las curvas DTG.

La Figura 45 muestra curvas DTG de una muestra de CtoTIII obtenidas a partir de ensayos a 10 °C/min y a 1 °C/min. Se encontró que mientras la primera presenta un solo pico ancho con máximo alrededor de 125 °C, la segunda muestra presenta tres picos mejor definidos y con máximos en 45 °C, 66 °C y 115 °C, los dos primeros asociados a eventos de evaporación de agua libre y el tercero a la deshidratación de silicatos de calcio hidratados (S-C-H). La curva DTG de 1 °C/min se deconvolucionó ajustando funciones de distribución Lorentzianas a cada uno de los picos con el objetivo de usar las áreas bajo cada curva para comparar la magnitud de los picos. La Figura 46 y la Tabla 12 muestran las curvas DTG y las deconvoluciones para muestras de CtoTIII adicionadas con nanopartículas, relación agua/material-cementante de 0.4 y 1 hora de hidratación.



**Figura 45.** Comparación de curvas DTG a diferentes tasas de calentamiento y deconvolución de eventos térmicos



**Figura 46.** Curvas DTG de muestras de CtoTIII adicionadas con nanopartículas a 1 hora de hidratación

Muestra	Pico 1 + 2 (H <sub>2</sub> O)				Pico 3 (S-C-H)		
	Centro Pico 1 [°C]	Centro Pico 2 [°C]	Área	Pérdida de peso [%]	Centro [°C]	Área	Pérdida de peso [%]
CtoTIII	50.1	65.9	2.960	5.017	105.5	0.631	2.524
7.5%NS/CtoTIII	45.3	63.0	2.646	5.503	102.4	0.372	5.452
0.080%MWCNT/7.5%NS/CtoTIII	44.2	62.6	2.702	6.023	108.5	0.173	3.330
0.008%MWCNT/7.5%NS/CtoTIII	50.1	64.2	2.260	6.682	102.6	0.412	6.742

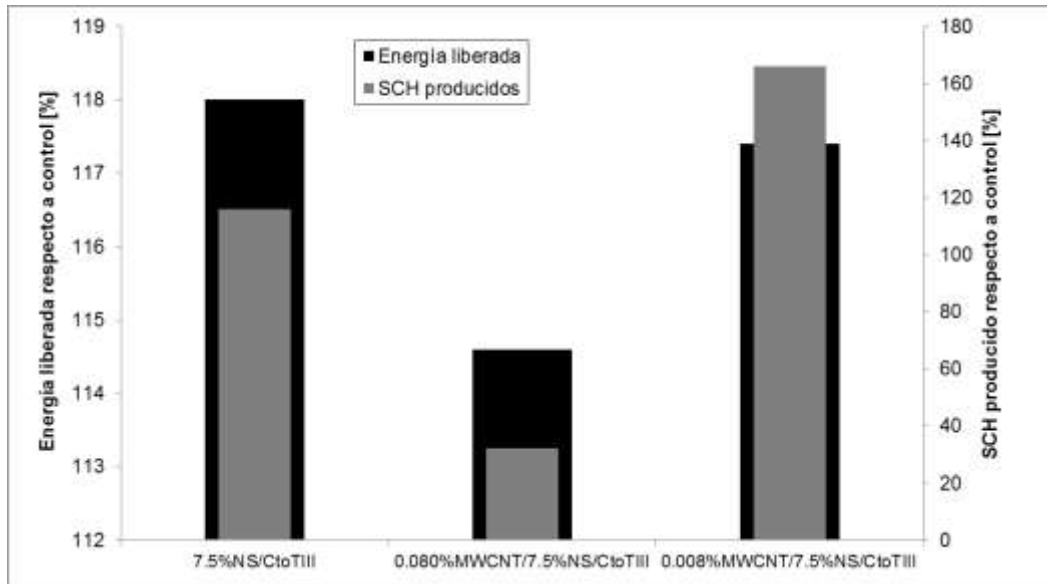
**Tabla 12.** Resumen de resultados de deconvolución para muestras de CtoTIII adicionadas con nanopartículas a 1 hora de hidratación

En la Tabla 12 los picos 1 y 2 se analizaron como un solo evento térmico correspondiente a la evaporación del agua libre y el pico 3 a la deshidratación de los S-C-H. Para calcular la pérdida de peso correspondiente a cada pico se tomó como punto de inicio y fin de cada evento térmico las intersecciones de las funciones Lorentzianas ajustadas en la deconvolución.

El efecto de las nanopartículas sobre la cantidad de productos de hidratación se medirá en función de la pérdida de peso asociada a los S-C-H (pico 3). Se encontró que luego de una hora de hidratación la NS aumentó en 116% la cantidad de S-C-H producidos, valor que disminuyó a 32% con la adición de 0.080%MWCNT y a 66% con la adición de 0.008%MWCNT. De nuevo se encontró que luego de 1 hora de hidratación 0.080%MWCNT disminuyó la actividad de la NS mientras que 0.008%MWCNT la aumentó. Lo anterior confirma que la reacción de hidratación se ve potenciada y acelerada por la NS, es decir que los productos de hidratación asociados a esa reacción se producirán más rápido y en mayor cantidad, mientras que sólo cierta cantidad de MWCNT tendrá un efecto positivo sobre la actividad de la NS y que estos serán más propensos a procesos de reaglomeración a mayor cantidad. Además se puede decir que luego de una hora de hidratación, una mayor cantidad de MWCNT en la mezcla serán más propensos a reaglomerarse, por lo tanto a mayor cantidad de MWCNT presentes, más rápido será el proceso de reaglomeración.

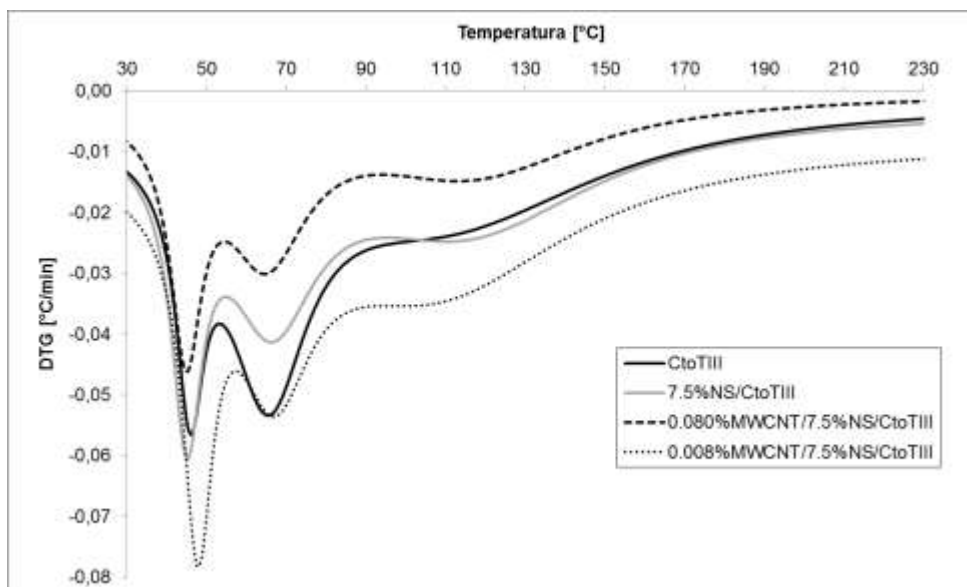
En la Figura 47 se presenta una comparación del efecto de las nanopartículas sobre la muestra control en función de la calorimetría y el TG luego de 1 hora de hidratación. Para las dos variables se encontró siempre una mejoría respecto a la muestra control, sin embargo, en ambos casos la adición de 0.080%MWCNT disminuyó la actividad de la NS mientras que la adición de 0.008%MWCNT la potenció. Lo anterior indica que luego de una hora de hidratación, los MWCNT ya sufren las consecuencias de los procesos de

reaglomeración generados por la liberación de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en el medio y además la mayor adición de MWCNT (0.080%MWCNT) es más propensa a dicho proceso.



**Figura 47.** Comparación de efectos de las nanopartículas medidos por calorimetría y TG a 1 hora de hidratación

La Figura 48 y la Tabla 13 muestran las curvas DTG y las deconvoluciones para muestras de CtoTIII adicionadas con nanopartículas, relación agua/material cementante de 0.4 y 1 día de hidratación.



**Figura 48.** Curvas DTG de muestras de CtoTIII adicionadas con nanopartículas a 1 día de hidratación

Muestra	Pico 1 + 2 (H <sub>2</sub> O)				Pico 3 (S-C-H)		
	Centro Pico 1 [°C]	Centro Pico 2 [°C]	Área	Pérdida de peso [%]	Centro [°C]	Área	Pérdida de peso [%]
CtoTIII	45.8	65.3	1.972	4.985	109.7	2.945	6.100
7.5%NS/CtoTIII	45.0	66.2	1.863	4.956	114.9	2.431	6.000
0.080%MWCNT/7.5%NS/CtoTIII	44.8	64.8	1.474	4.458	116.3	1.468	4.985
0.008%MWCNT/7.5%NS/CtoTIII	47.7	66.8	1.831	5.875	107.0	3.206	7.639

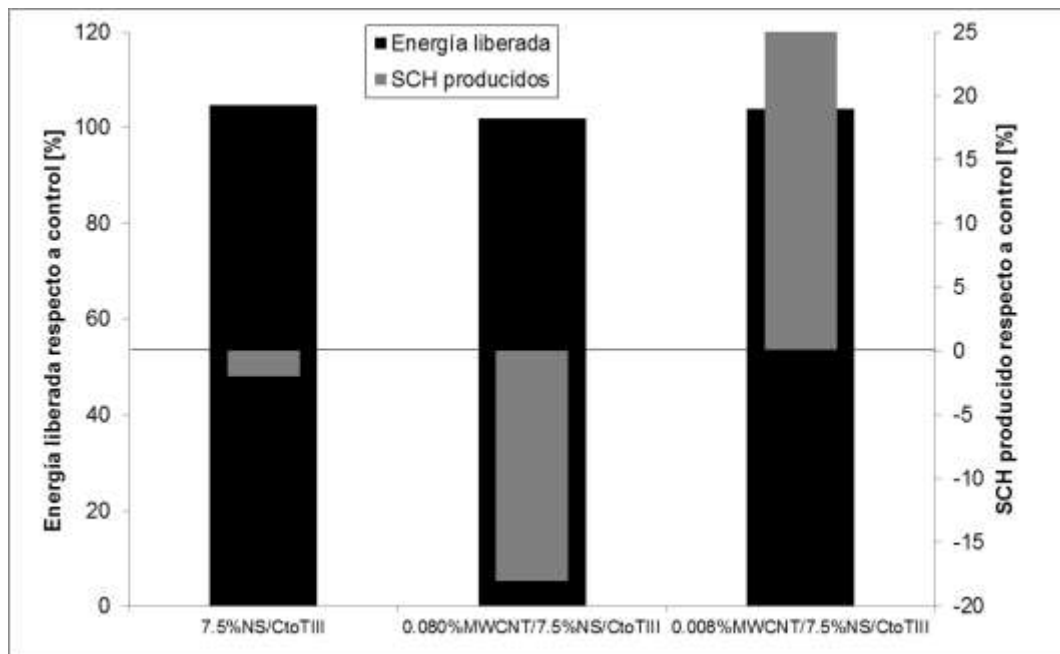
**Tabla 13.** Resumen de resultados de deconvolución para muestras de CtoTIII adicionadas con nanopartículas a 1 día de hidratación

De nuevo los picos 1 y 2 se analizaron como un solo evento térmico correspondiente a la evaporación del agua libre y el pico 3 a la deshidratación de los S-C-H, para la pérdida de peso correspondiente a cada pico se tomó como punto de inicio y fin de cada evento térmico las intersecciones de las funciones Lorentzianas ajustadas en la deconvolución y el efecto de las nanopartículas sobre la cantidad de productos de hidratación se medirá en función de la pérdida de peso asociada a los S-C-H (pico 3).

Se encontró que a un día de hidratación la NS no aumentó la cantidad de S-C-H producidos, lo cual es congruente con lo reportado en la literatura [1], sin embargo con la adición de 0.080%MWCNT se presentó una pérdida de 18% en los S-C-H producidos respecto a la muestra control y un aumento de 25% con la adición de 0.008%MWCNT. En esta ocasión se encontró que la adición de 0.080%MWCNT inhibió completamente la actividad de la NS y afectó también el proceso de hidratación del cemento, disminuyendo la cantidad total de S-C-H formados a 1 día. La adición de 0.008%MWCNT aún mantiene un efecto positivo sobre la actividad de la NS luego de un día de hidratación, sin embargo este es aproximadamente 7 veces menor que el encontrado luego de una hora de hidratación. Lo anterior indica que a un día de hidratación el proceso de reaglomeración de los MWCNT ha progresado debido al aumento de Ca(OH)<sub>2</sub> en el medio. Para la adición de 0.080%MWCNT el proceso de reaglomeración ha avanzado hasta un punto en el que ha inhibido totalmente la actividad de la NS y ha afectado negativamente el proceso de hidratación del cemento. Para la adición de 0.008%MWCNT el proceso de reaglomeración no es lo suficientemente crítico como para afectar la actividad de la NS y aún conserva un efecto positivo sobre ella, lo que indica que los MWCNT aún funcionan como puntos de nucleación para los S-C-H luego de un día de hidratación, sin embargo,

con un impacto 7 veces menor al que se encontró luego de 1 hora de hidratación debido a la disminución de área superficial disponible para funcionar como puntos de nucleación.

En la Figura 49 se presenta una comparación del efecto de las nanopartículas sobre la muestra control en función de la calorimetría y el TG a 1 día de hidratación. En este caso se encontró que para un día de hidratación los MWCNT se ven más afectados por la presencia de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en el medio, lo cual genera procesos de reaglomeración que inhiben totalmente el efecto de la NS y llegan a afectar negativamente el proceso de hidratación del cemento, lo cual se ve reflejado en la cantidad de S-C-H producidos y la cantidad de calor liberado en la reacción. Se puede decir luego de un día de hidratación, una mayor cantidad de MWCNT en la mezcla serán más propensos a reaglomerarse, por lo tanto a mayor cantidad de MWCNT presentes, más rápido será el proceso de reaglomeración.



**Figura 49.** Comparación de efectos de las nanopartículas medidos por calorimetría y TG a 1 día de hidratación

Como conclusión a esta sección se puede decir que la adición de MWCNT no afecta el tipo de productos de hidratación generados, sin embargo, si tiene un fuerte efecto sobre la cinética de la reacción puzolánica de la NS, la cual se ve acelerada, retardada o totalmente inhibida dependiendo de la cantidad de MWCNT adicionados y de la cantidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  presente en el medio. A mayor cantidad de MWCNT adicionados, más

propensos serán estos a los procesos de reaglomeración y más rápido se presentará la inhibición de la actividad de la NS y la disminución de la velocidad del proceso de hidratación debido a la disminución del área superficial disponible.

## 4.7 Ensayos sobre morteros

Para establecer la influencia de las nanopartículas sobre las resistencias mecánicas de las matrices de cemento se fabricaron morteros adicionados con nanopartículas. Los ensayos sobre pastas mostraron que la adición máxima de MWCNT genera una disminución de los S-C-H a 24 horas de hidratación, los cuales están directamente relacionados con las resistencias mecánicas, por lo tanto para los morteros de CtoTIII se calculó la adición máxima de nanopartículas para una relación agua/material cementante de 0.55 y se usó una cantidad 10 veces menor de MWCNT (0.0115%), esto buscando maximizar su efecto. El detalle del procedimiento de fabricación de las muestras de presenta en la sección de metodología y la matriz experimental en la Tabla 6.

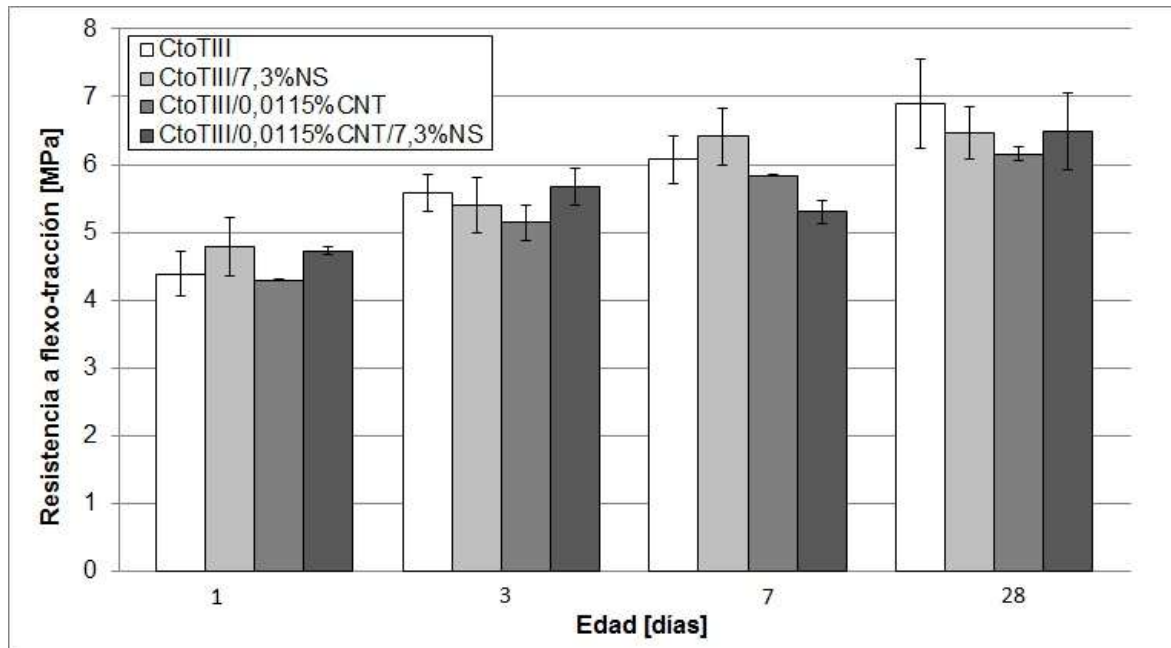
Para garantizar que las resistencias obtenidas para todos los morteros fueran comparables se estandarizó su fluidez en  $110 \pm 5$  % usando SP. La Tabla 14 muestra la demanda de SP de cada muestra para llegar al valor de fluidez deseado. Se encontró que las muestras con NS tienen una demanda de agua mucho mayor debido al aumento de área superficial generado por el tamaño de partícula de la NS. Los morteros con MWCNT no presentaron una demanda de SP significativamente mayor que la de CtoTIII ya que éstos contienen SP como agente dispersante.

Muestra	%SP	% Fluidez
CtoTIII	0.15	110.9
CtoTIII/7.3%NS	1.32	105.0
CtoTIII/0.0115%MWCNT	0.15	106.5
CtoTIII/0.0115%MWCNT/7.3%NS	1.17	110.5

**Tabla 14.** Demanda de SP de morteros adicionados con nanopartículas

Los morteros fabricados se curaron en agua saturada con cal y se ensayaron frente a esfuerzos de flexo-tracción y compresión luego de 1, 3, 7 y 28 días de curado. Para cada muestra en cada edad se fallaron tres prismas de 4x4x16 cm a flexo-tracción y cada una

de las mitades se falló a compresión. La Figura 50 presenta los resultados de resistencias a flexo-tracción para las cuatro muestras y a las 4 edades de curado. Para cada promedio de resistencia se presenta la dispersión de la medida mediante barras de error de un valor de desviación estándar hacia arriba y un valor de desviación estándar hacia abajo.



**Figura 50.** Resistencias a flexo-tracción de morteros adicionados con nanopartículas

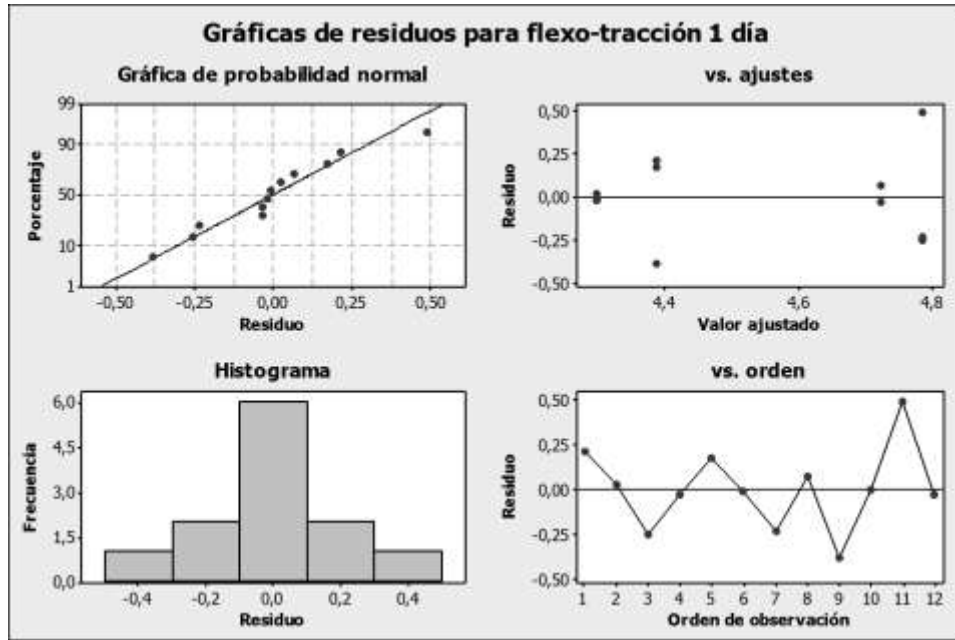
Los resultados presentados en la Figura 50 se analizaron estadísticamente mediante análisis de varianza (ANOVA) usando el software Minitab; en la Tabla 15 se presenta un resumen de los valores P obtenidos para cada uno de los factores y su interacción. Para el ANOVA planteado, la hipótesis nula consiste en que los factores MWCNT o NS no tienen ningún efecto sobre la resistencia a flexo-tracción, y la hipótesis alterna que los factores tienen efecto sobre la resistencia. Para una significancia  $\alpha = 0.05$  es decir con una confianza asociada de  $\beta = 95\%$ , se puede decir que si el valor-p es menor que  $\alpha$ , se rechaza la hipótesis nula. La adición de MWCNT no tuvo ningún efecto estadísticamente significativo sobre las resistencias a flexo-tracción a ninguna edad de curado, mientras que la NS solo mostró una mejoría significativa a 1 día de curado y la interacción MWCNT-NS disminuyó significativamente las resistencias luego de 7 días de curado.

Factor	Valor P			
	1 día	3 días	7 días	28 días
MWCNT	0.640	0.642	0.004	0.221
NS	0.031	0.344	0.565	0.861
Interacción	0.935	0.068	0.030	0.199

**Tabla 15.** Resumen ANOVA para resistencias a flexo-tracción de morteros adicionados con nanopartículas

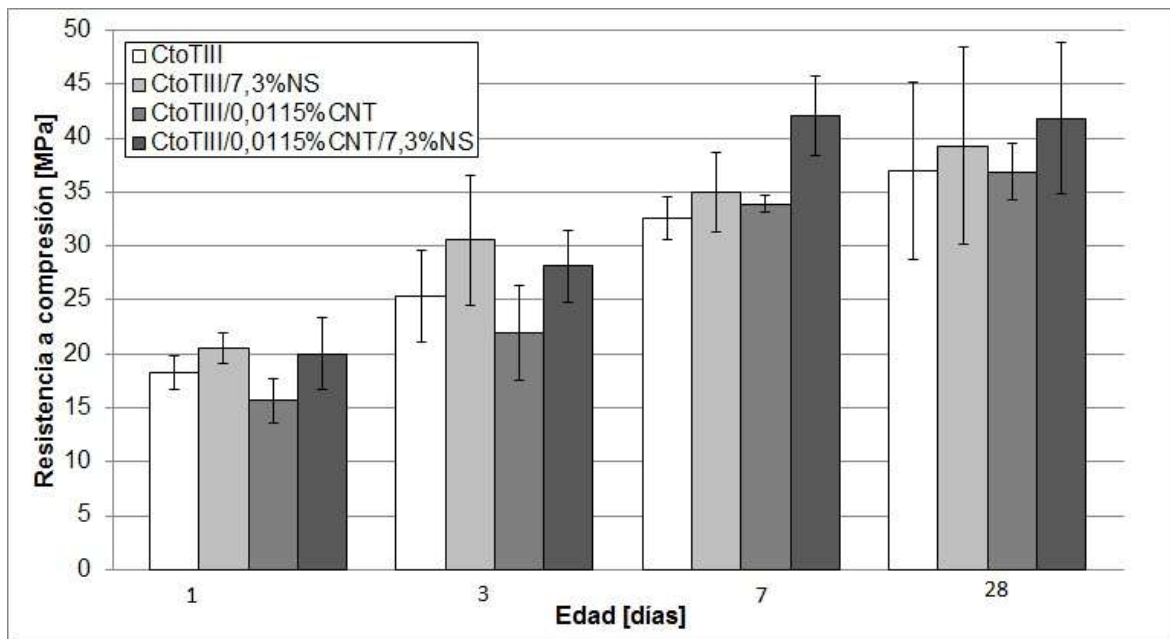
Los resultados del análisis estadístico indican que durante el primer día de hidratación los MWCNT aceleraron la actividad de la NS, generando una mejoría en la resistencia a flexo-tracción ya que funcionaron como puntos de nucleación, sin embargo, luego de tres días de hidratación dicha mejoría desapareció y a los siete días se convirtió en una disminución de resistencia, la cual puede ser explicada por el proceso de reaglomeración de los MWCNT, el cual inhibió la actividad de la NS debido a una disminución de reactividad asociada con la pérdida de área superficial disponible y luego de 7 y 28 días no solo se vio inhibida la actividad de la NS, sino que se afectó el proceso de hidratación del cemento, disminuyendo las resistencias.

Para verificar el correcto muestreo y análisis estadístico, se realizaron las gráficas de los residuos para analizar los supuestos estadísticos. En la Figura 51 se muestran las gráficas de residuos para resultados de 1 día de curado, a partir de las cuales se puede concluir que el modelo es válido pues no incumple ninguno de los supuestos estadísticos. Un tratamiento similar se realizó con los resultados de 3, 7 y 28 días, el cual arrojó resultados similares a los presentados para 1 día y que no se presentan en este texto. Los criterios de validez de los supuestos del diseño de experimentos son los mismos que se presentaron en la sección de ensayos sobre pastas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



**Figura 51.** Verificación de supuestos estadísticos para resultados de flexo-tracción a 1 día (elaborado en Minitab)

La Figura 52 presenta los resultados de resistencias a compresión para las cuatro muestras y a las 4 edades de curado. Para cada promedio de resistencia se presenta la dispersión de la medida mediante barras de error de un valor de desviación estándar hacia arriba y un valor de desviación estándar hacia abajo.



**Figura 52.** Resistencias a compresión de morteros adicionados con nanopartículas

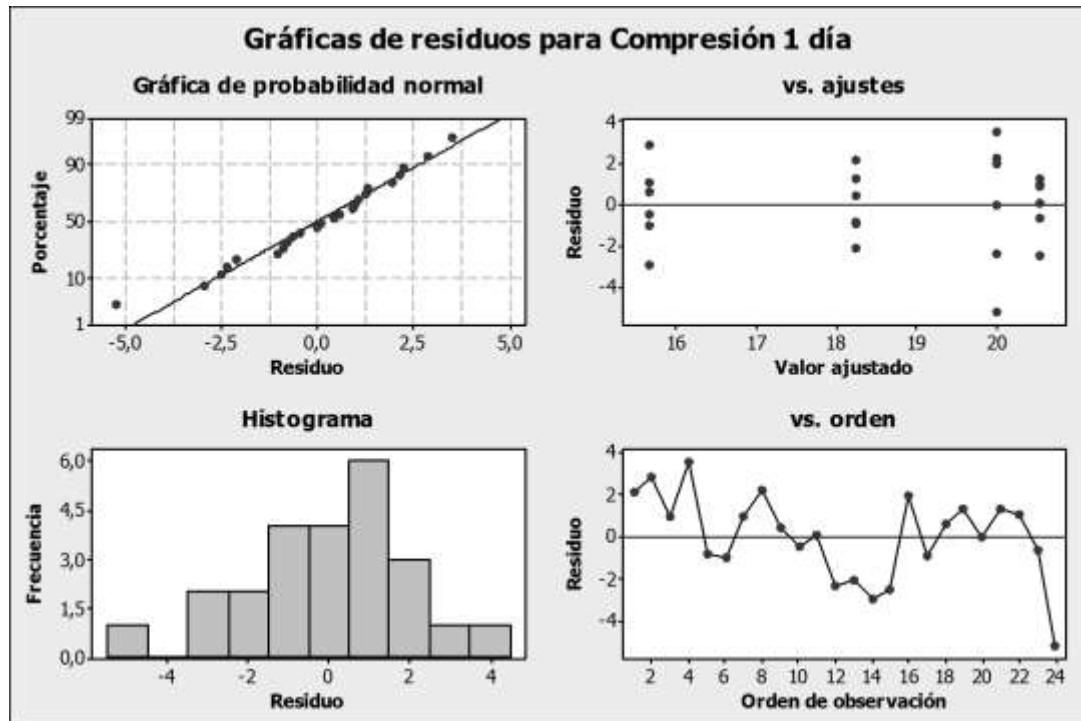
Los resultados presentados en la Figura 52 se analizaron estadísticamente mediante ANOVA y en la Tabla 16 se presenta un resumen de los valores P obtenidos para cada uno de los factores y su interacción. Para el ANOVA planteado la hipótesis nula consiste en que los factores MWCNT o NS no tienen ningún efecto sobre la resistencia a compresión, y la hipótesis alterna que los factores tienen efecto significativo sobre la resistencia. Para una significancia  $\alpha = 0.05$  es decir con una confianza asociada de  $\beta = 95\%$ , se puede decir que si el valor-p es menor que  $\alpha$ , se rechaza la hipótesis nula.

Factor	Valor P			
	1 día	3 días	7 días	28 días
<b>MWCNT</b>	0.095	0.149	0.385	0.685
<b>NS</b>	0.001	0.007	0.160	0.230
<b>Interacción</b>	0.270	0.804	0.860	0.655

**Tabla 16.** Resumen ANOVA para resistencias a compresión de morteros adicionados con nanopartículas

La adición de MWCNT no tuvo ningún efecto estadísticamente significativo sobre las resistencias a compresión a ninguna edad de curado, mientras que la NS mostró una mejoría significativa a 1 y 3 días de curado. De nuevo este comportamiento se puede explicar mediante el proceso de reaglomeración de los MWCNT, los cuales posiblemente potenciaron la actividad de la NS durante los primeros 3 días de hidratación, sin embargo la inhibieron totalmente a 7 y 28 días de curado. Sobre pastas de cemento se encontró que el proceso de reaglomeración de los MWCNT disminuye la producción de S-C-H, lo cual se debe ver reflejado directamente en las propiedades mecánicas, ya que los S-C-H son los principales responsables de las mismas.

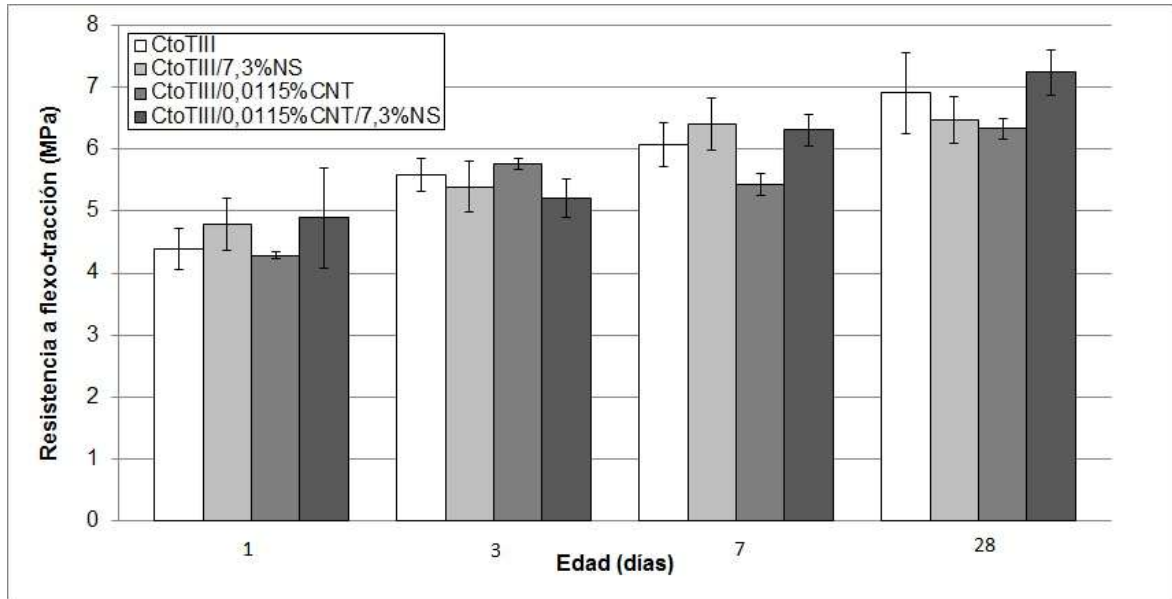
Para verificar el correcto muestreo y análisis estadístico, se realizaron las gráficas de los residuos para analizar los supuestos estadísticos. En la Figura 53 se muestran las gráficas de residuos para resultados de 1 día de curado, a partir de las cuales se puede concluir que el modelo es válido pues no incumple ninguno de los supuestos estadísticos. Un tratamiento similar se realizó con los resultados de 3, 7 y 28 días, el cual arrojó resultados similares a los presentados para 1 día y que no se presentan en este texto.



**Figura 53.** Verificación de supuestos estadísticos para resultados de compresión a 1 día (elaborado en Mintab)

En la literatura se ha reportado que una modificación en el procedimiento de vaciado puede ayudar a mejorar la dispersión de los MWCNT en la matriz de cemento [74] [75], posiblemente mejorando el efecto de los MWCNT sobre las resistencias mecánicas. El procedimiento de vaciado modificado consiste en mezclar a velocidad baja todos los sólidos (arena y cemento) durante 30 segundos, para luego agregar los líquidos gradualmente (agua, NS y MWCNT) durante 10 minutos de mezclado a velocidad baja.

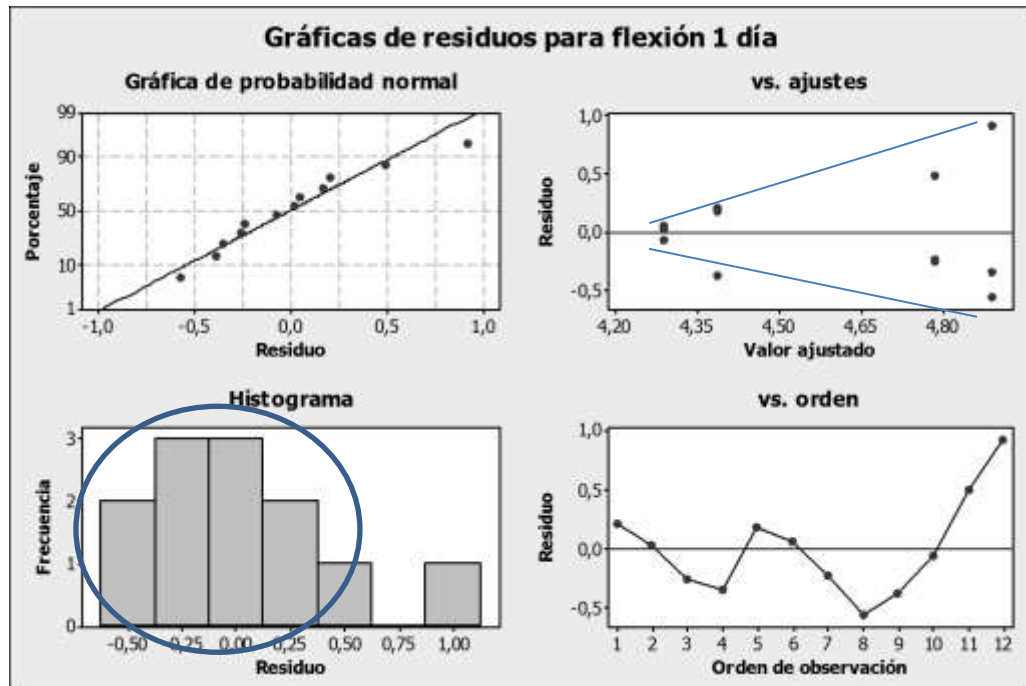
Las muestras se fallaron a las mismas edades de curado. La Figura 54 y la Tabla 17 muestran los resultados de las resistencias a flexo-tracción y el resumen del ANOVA. El análisis estadístico parece indicar que el vaciado modificado mejora la resistencia a flexión de los morteros luego de 28 días de curado, sin embargo la verificación de los supuestos presentada en la Figura 55 muestra problemas de normalidad e independencia en el muestreo estadístico debido a que la gráfica de histograma presenta un sesgo hacia la izquierda y la de ajustes un comportamiento tipo cono.



**Figura 54.** Resistencias a flexo-tracción de morteros adicionados con nanopartículas (vaciado modificado)

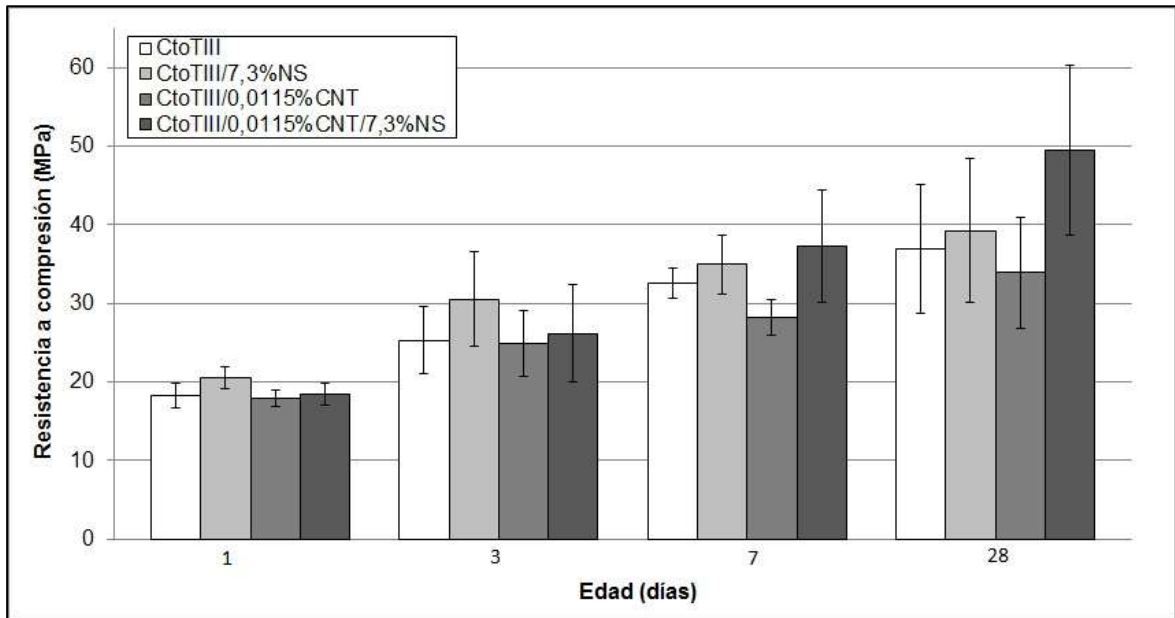
Factor	Valor P			
	1 día	3 días	7 días	28 días
MWCNT	0.991	0.985	0.078	0.702
NS	0.113	0.060	0.011	0.365
Interacción	0.731	0.319	0.184	0.026

**Tabla 17.** Resumen ANOVA para resistencias a flexo-tracción de morteros adicionados con nanopartículas (vaciado modificado)



**Figura 55.** Verificación de supuestos estadísticos para resultados de flexo-tracción a 1 día (vaciado modificado) (elaborado en Mintab)

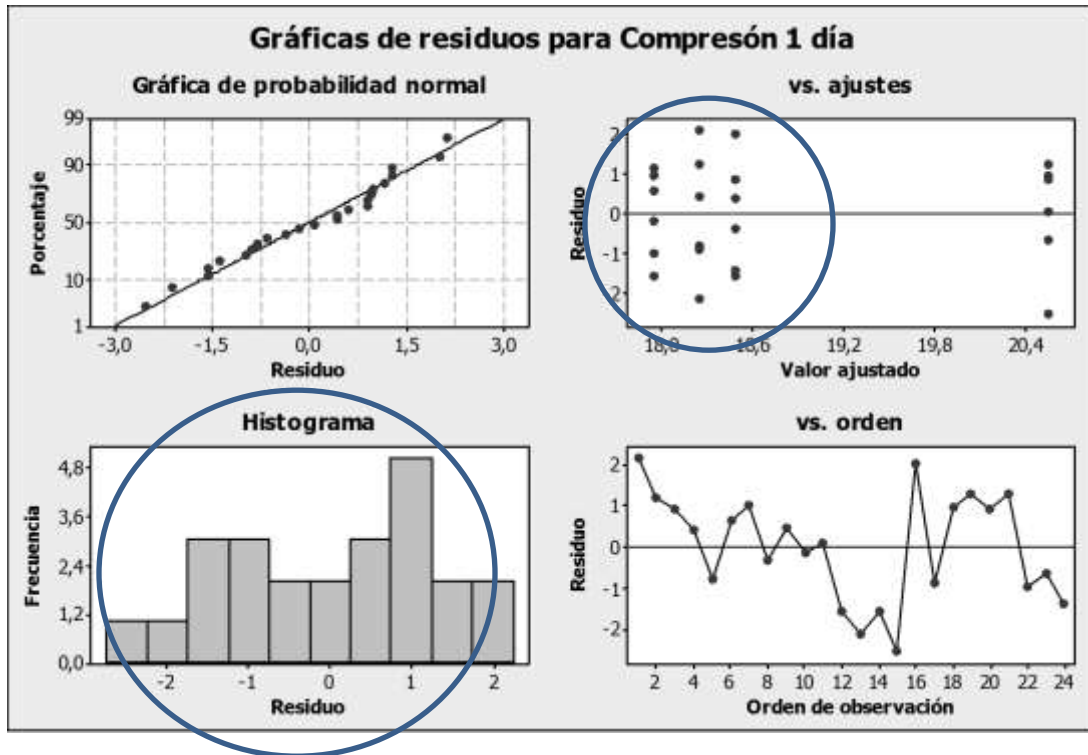
La Figura 56 y la Tabla 18 muestran los resultados de las resistencias a compresión y el resumen del ANOVA de las muestras fabricadas con el vaciado modificado.



**Figura 56.** Resistencias a compresión de morteros adicionados con nanopartículas (vaciado modificado)

Factor	Valor P			
	1 día	3 días	7 días	28 días
MWCNT	0.285	0.203	0.580	0.340
NS	0.150	0.285	0.004	0.023
Interacción	0.376	0.376	0.070	0.082

**Tabla 18.** Resumen ANOVA para resistencias a compresión de morteros adicionados con nanopartículas (vaciado modificado)



**Figura 57.** Verificación de supuestos estadísticos para resultados de compresión a 1 día

De nuevo la comprobación de los supuestos estadísticos (Figura 57) presenta inconsistencias, en este caso una campana bimodal en el histograma y una aglomeración de puntos en la gráfica de ajustes. El análisis estadístico para las muestras fabricadas mediante el vaciado modificado indica que el procedimiento modificado introduce nuevos factores significativos en el procedimiento, los cuales generan un problema de independencia y normalidad de los resultados, lo que invalida cualquier análisis estadístico y por lo tanto cualquier conclusión obtenida a partir de dicho análisis. Debido a esta situación se omitieron todos los resultados del vaciado modificado en el análisis general de resultados.

## 4.8 Discusión general de resultados

Habiendo caracterizado el proceso de dispersión de los MWCNT mediante sonicado y usando SP como agente dispersante, y teniendo en cuenta que:

- Los MWCNT sufren daños en el proceso de dispersión, ya que se generan defectos en su estructura y dichos defectos afectan el desempeño de los MWCNT.
- Es necesario lograr el mayor grado de dispersión posible para maximizar el efecto de los MWCNT sobre las propiedades mecánicas de la matriz cementante.
- Es necesario encontrar un punto de equilibrio entre el grado de dispersión de los MWCNT y la cantidad de daño inducido sobre estos mismos durante el proceso de dispersión.
- La presencia de  $\text{Ca(OH)}_2$  en las dispersiones de MWCNT genera un proceso de reaglomeración de los nanotubos dispersos por medio de sonicado, y que dicho proceso de reaglomeración se presenta con y sin la presencia de SP como agente dispersante.
- El  $\text{Ca(OH)}_2$  es generado como subproducto de la hidratación de las fases anhidras del cemento.

Los resultados obtenidos sobre pastas de  $\text{Ca(OH)}_2$ , pastas de Cto TIII y morteros indican que aunque la adición de MWCNT no tiene ningún efecto químico sobre el proceso de hidratación del cemento, ya que no se vio afectada la mineralogía de las pastas, sí tiene un efecto físico debido a que los MWCNT funcionan como puntos de nucleación para la formación de fases hidratadas. El aumento de puntos de nucleación acelera la cinética de la reacción de hidratación, aumentando la cantidad de calor liberado y promoviendo la formación de una cantidad mayor de C-S-H durante las primeras 24 horas.

Luego de 24 horas de hidratación, el proceso de reaglomeración de los MWCNT debido a la presencia de  $\text{Ca(OH)}_2$  en el medio se vuelve predominante, perdiéndose el aumento en calor de hidratación y cantidad de C-S-H formado, esto debido a que en la luego de la reaglomeración se disminuye el área superficial disponible de los MWCNT, perdiéndose potenciales puntos de nucleación. La velocidad del proceso de reaglomeración es dependiente de la cantidad de MWCNT adicionados a la matriz, una mayor cantidad de

MWCNT implicará una mayor velocidad de reaglomeración y por lo tanto una pérdida más rápida de área superficial.

Para los porcentajes más altos de adición de MWCNT estudiados se encontró que el proceso de reaglomeración no sólo inhibe el efecto físico de los MWCNT sino que también inhibe la actividad puzolánica de la NS, lo cual se vio evidenciado en las resistencias mecánicas de los morteros evaluados, donde la mejoría encontrada con la adición de solo NS, se perdió con la adición combinada de NS y MWCNT para edades mayores a 1 día de hidratación

## **5. Conclusiones y recomendaciones**

### **5.1 Conclusiones generales**

- Existe un efecto híbrido entre los MWCNT y la NS, el cual es positivo sobre las propiedades de pastas y morteros de cemento Pórtland solo durante las primeras 24 horas de hidratación, luego de este tiempo dicho efecto se vuelve negativo, inhibiendo incluso la actividad puzolánica de la NS.
- La combinación de MWCNT y NS acelera la cinética del proceso de hidratación del cemento, aumentando la cantidad de productos de hidratación pero sin modificar el tipo de hidratos que se generan.
- Las resistencias mecánicas de morteros de cemento Pórtland tipo III se ven influenciadas negativamente por la adición combinada de MWCNT y NS para edades mayores a 1 día de hidratación.

### **5.2 Conclusiones particulares**

- La sonicación es un método de dispersión efectivo para los MWCNT, se encontró que aplicar 40000 J de energía genera un balance entre el grado de dispersión deseado y el daño inducido sobre los MWCNT, lo cual garantiza que estos tendrán un desempeño mecánico adecuado cuando se introduzcan en una matriz cementante y se expongan a esfuerzos de tensión.

- Los MWCNT alcanzan su dispersión máxima en agua cuando a un valor bajo de energía aplicada (10000 J) cuando se usa sonicado como método de dispersión, dicha dispersión es reversible en el tiempo. Es necesario el uso de un agente dispersante para aumentar el grado de dispersión mediante la exfoliación de las aglomeraciones de MWCNT y retardar el proceso de reaglomeración.
- El efecto principal del proceso de sonicado sobre los MWCNT es la generación de defectos, los cuales disminuyen su relación de aspecto y eventualmente disminuirá su desempeño como nanorefuerzo en matrices cementantes.
- La adsorción de SP en la superficie de los MWCNT no es significativa en ambientes alcalinos y su efecto real es mantener los MWCNT separados por repulsión electrostática entre las moléculas de SP cargadas negativamente y los grupos funcionales negativos de la superficie de los MWCNT.
- Un superplastificante tipo policarboxilato o un dispersante aniónico no es el agente dispersante más adecuado para generar dispersiones de MWCNT estables que puedan ser usadas en matrices de cemento Pórtland debido al ambiente alcalino rico en  $\text{Ca(OH)}_2$  que se genera durante el proceso de hidratación del cemento.
- Ambientes alcalinos ricos en  $\text{Ca(OH)}_2$  afectan la estabilidad de las dispersiones de MWCNT, generando fenómenos de reaglomeración debido a la interacción entre los MWCNT y el  $\text{Ca(OH)}_2$ , el cual previene la repulsión electrostática entre los grupos funcionales de los MWCNT y las moléculas de SP.
- Usando pastas de  $\text{Ca(OH)}_2$  a 1, 3, 7 y 21 días de hidratación no es posible identificar el efecto de los MWCNT sobre la actividad puzolánica de la NS debido a que el exceso de  $\text{Ca(OH)}_2$  en el medio genera un proceso de reaglomeración que se completa antes de la primera medición a 1 día.
- La combinación de MWCNT y NS, en los porcentajes estudiados, tiene un efecto acelerador de la cinética de la reacción de hidratación durante las primeras 24

horas ya que los MWCNT funcionan como puntos de nucleación para los productos de hidratación generados por la NS, los cuales se formarán más rápido pero en la misma cantidad al final y sin modificar su estructura cristalina.

- La velocidad del proceso de reaglomeración de los MWCNT en la pasta de cemento depende de la cantidad de MWCNT presentes. Una mayor cantidad de MWCNT será más propensa a reaglomerarse y por lo tanto dicho proceso ocurrirá más rápido.
- Debido a la presencia de  $\text{Ca(OH)}_2$  en el medio desde la primera hora de hidratación, los MWCNT dispersos en agua sufrirán un proceso de reaglomeración, el cual disminuirá el área superficial disponible para que los MWCNT funcionen como puntos de nucleación y eventualmente inhibirá la actividad de la NS, lo cual se ve reflejado en la cantidad de S-C-H producidos y en la cantidad de calor liberado en la reacción.
- La cinética de la reacción de hidratación se ve acelerada, retardada o totalmente inhibida dependiendo de la cantidad de MWCNT y  $\text{Ca(OH)}_2$  presentes en el medio. A mayor cantidad de MWCNT, más propensos serán estos a los procesos de reaglomeración y más rápido se presentará la inhibición de la actividad de la NS y la disminución de la velocidad del proceso de hidratación debido a la disminución del área superficial disponible.
- Los MWCNT no presentan ningún efecto positivo significativo sobre las resistencias mecánicas de morteros adicionados con nanopartículas, sin embargo, luego de tres días de hidratación éstos inhiben la actividad de la NS debido a su proceso de reaglomeración, lo cual se ve traducido en una disminución de resistencias asociada a la disminución de S-C-H producidos.

### 5.3 Recomendaciones

- Se recomienda estudiar la estabilidad en ambientes alcalinos ricos en  $\text{Ca(OH)}_2$  de dispersiones de MWCNT con grupos funcionales de cargas netas positivas y con agentes dispersantes aniónicos.
- Se recomienda estudiar la velocidad de reaglomeración de los MWCNT en función de la cantidad de MWCNT y  $\text{Ca(OH)}_2$  presentes en el medio buscando maximizar el efecto de los MWCNT en el tiempo.
- Se recomienda estudiar el uso de pretratamientos de  $\text{Ca(OH)}_2$  y  $\text{SiO}_2$  sobre los MWCNT para eliminar los fenómenos de reaglomeración y fomentar el crecimiento de S-C-H en la superficie de los MWCNT, los cuales mejoren la interacción entre los MWCNT y la matriz de cemento.

## Bibliografía

- [1] J. I. Tobón, "Evaluación del desempeño del cemento p rtland adicionado con nanop rtculas de sílice," Universidad Nacional de Colombia, 2011.
- [2] P. Hewlett, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th ed., vol. 58, no. 10. Oxford: Elsevier Science & Technology Books, 2004, p. 1066.
- [3] F. Sanchez and K. Sobolev, "Nanotechnology in concrete – A review," *Construction and Building Materials*, vol. 24, no. 11, pp. 2060–2071, Nov. 2010.
- [4] G. Li, P. Wang, and X. Zhao, "Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 43, no. 6, pp. 1239–1245, May 2005.
- [5] M. S. Morsy, S. H. Alsayed, and M. Aqel, "Hybrid effect of carbon nanotube and nano-clay on physico-mechanical properties of cement mortar," *Construction and Building Materials*, vol. 25, no. 1, pp. 145–149, Jan. 2011.
- [6] I. G. Richardson, "The calcium silicate hydrates," *Cement and Concrete Research*, vol. 38, no. 2, pp. 137–158, Feb. 2008.
- [7] D. R. Bortz, C. Merino, and I. Martin-Gullon, "Carbon nanofibers enhance the fracture toughness and fatigue performance of a structural epoxy system," *Composites Science and Technology*, vol. 71, no. 1, pp. 31–38, Jan. 2011.
- [8] N. Lin, J. Ding, S. Yang, and N. Cue, "Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of a carbon nanotube," *Materials Science*, no. 0001, pp. 1295–1297, 1996.
- [9] L. Y. Chan and B. Andrawes, "Finite element analysis of carbon nanotube/cement composite with degraded bond strength," *Computational Materials Science*, vol. 47, no. 4, pp. 994–1004, Feb. 2010.
- [10] R. M. Reilly, "Carbon nanotubes: potential benefits and risks of nanotechnology in nuclear medicine.," *Journal of nuclear medicine : official publication, Society of Nuclear Medicine*, vol. 48, no. 7, pp. 1039–42, Jul. 2007.
- [11] J. Coleman, U. Khan, W. Blau, and Y. Gunko, "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites," *Carbon*, vol. 44, no. 9, pp. 1624–1652, Aug. 2006.
- [12] P. K. Jal, M. Sudarshan, a. Saha, S. Patel, and B. K. Mishra, "Synthesis and characterization of nanosilica prepared by precipitation method," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 240, no. 1–3, pp. 173–178, Jun. 2004.

- [13] A. Sobolkina, V. Mechtcherine, V. Khavrus, D. Maier, M. Mende, M. Ritschel, and A. Leonhardt, "Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix," *Cement and Concrete Composites*, vol. 34, no. 10, pp. 1104–1113, Nov. 2012.
- [14] A. Yazdanbakhsh, Z. Grasley, B. Tyson, and R. K. Abu Al-Rub, "Dispersion quantification of inclusions in composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 42, no. 1, pp. 75–83, Jan. 2011.
- [15] J. Shih, T. Chang, and T. Hsiao, "Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 424, no. 1–2, pp. 266–274, May 2006.
- [16] S. Srinivasan, S. a. Barbhuiya, D. Charan, and S. P. Pandey, "Characterising cement–superplasticiser interaction using zeta potential measurements," *Construction and Building Materials*, vol. 24, no. 12, pp. 2517–2521, Dec. 2010.
- [17] H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*. London: Thomas Telford Services Ltd, 1997, p. 491.
- [18] G. Constantinides and F.-J. Ulm, "The nanogranular nature of C–S–H," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 55, no. 1, pp. 64–90, Jan. 2007.
- [19] A. . Neville, *Properties of Concrete*, 3rd ed. London: Longman Scientific & Technical, 1994, p. 290.
- [20] C. C, "La portlandita -hidróxido de calcio- y la Tobermorita -silicatos de calcio hidratados- de la pasta de cemento: tratamiento estequiométrico de sus comportamientos," *Cemento Hormigón*, vol. 72, no. 824, pp. 526–542, 2001.
- [21] G. Constantinides and F.-J. Ulm, "The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling," *Cement and Concrete Research*, vol. 34, no. 1, pp. 67–80, Jan. 2004.
- [22] F. Sanchez and A. Borwankar, "Multi-scale performance of carbon microfiber reinforced cement-based composites exposed to a decalcifying environment," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, no. 13–14, pp. 3151–3158, May 2010.
- [23] B. a. Kakade and V. K. Pillai, "An efficient route towards the covalent functionalization of single walled carbon nanotubes," *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 16, pp. 4936–4943, Jun. 2008.
- [24] M. Abdalla, D. Dean, D. Robinson, and E. Nyairo, "Cure behavior of epoxy MWCNT nanocomposites The effect of nanotube surface modification," *Polymer*, vol. 49, pp. 3310–3317, 2008.
- [25] X. Yu and E. Kwon, "A carbon nanotube/cement composite with piezoresistive properties," *Smart Materials and Structures*, vol. 18, no. 5, pp. 1–5, May 2009.
- [26] G. Y. Li, P. M. Wang, and X. Zhao, "Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites," *Cement and Concrete Composites*, vol. 29, no. 5, pp. 377–382, May 2007.

- [27] S. Musso, J.-M. Tulliani, G. Ferro, and A. Tagliaferro, "Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites," *Composites Science and Technology*, vol. 69, no. 11–12, pp. 1985–1990, Sep. 2009.
- [28] A. R. Sakulich and V. C. Li, "Nanoscale characterization of engineered cementitious composites (ECC)," *Cement and Concrete Research*, vol. 41, no. 2, pp. 169–175, Feb. 2011.
- [29] B. Han, X. Yu, and J. Ou, "Effect of water content on the piezoresistivity of MWNT/cement composites," *Journal of Materials Science*, vol. 45, no. 14, pp. 3714–3719, Mar. 2010.
- [30] M. Sham and J. Kim, "Surface functionalities of multi-wall carbon nanotubes after UV/Ozone and TETA treatments," *Carbon*, vol. 44, no. 4, pp. 768–777, Apr. 2006.
- [31] H. Gong, Y. Zhang, J. Quan, and S. Che, "Preparation and properties of cement based piezoelectric composites modified by CNTs," *Current Applied Physics*, vol. 11, no. 3, pp. 653–656, May 2011.
- [32] L. Jiang, L. Gao, and J. Sun, "Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 260, no. 1, pp. 89–94, Apr. 2003.
- [33] Q. Li, D. Tang, J. Tang, B. Su, J. Huang, and G. Chen, "Carbon nanotube-based symbiotic coaxial nanocables with nanosilica and nanogold particles as labels for electrochemical immunoassay of carcinoembryonic antigen in biological fluids.," *Talanta*, vol. 84, no. 2, pp. 538–46, Apr. 2011.
- [34] T. Nochaiya and A. Chaipanich, "Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 6, pp. 1941–1945, Jan. 2011.
- [35] H. Y. Kordkheili, S. Hiziroglu, and M. Farsi, "Some of the physical and mechanical properties of cement composites manufactured from carbon nanotubes and bagasse fiber," *Materials & Design*, vol. 33, pp. 395–398, Jan. 2012.
- [36] S. Wansom, N. Kidner, L. Woo, and T. Mason, "AC-impedance response of multi-walled carbon nanotube/cement composites," *Cement and Concrete Composites*, vol. 28, no. 6, pp. 509–519, Jul. 2006.
- [37] M. S. Konsta-Gdoutos, Z. S. Metaxa, and S. P. Shah, "Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials," *Cement and Concrete Research*, vol. 40, no. 7, pp. 1052–1059, Jul. 2010.
- [38] M. S. Konsta-Gdoutos, Z. S. Metaxa, and S. P. Shah, "Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites," *Cement and Concrete Composites*, vol. 32, no. 2, pp. 110–115, Feb. 2010.
- [39] a. Cwirzen, K. Habermehl-Cwirzen, a. G. Nasibulin, E. I. Kaupinen, P. R. Mudimela, and V. Penttala, "SEM/AFM studies of cementitious binder modified by MWCNT and nano-sized Fe needles," *Materials Characterization*, vol. 60, no. 7, pp. 735–740, Jul. 2009.

- [40] Strano et al, "The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single walled carbon nanotubes." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, pp. 81–86, 2003.
- [41] J. Yu, N. Grossiord, C. Koning, and J. Loos, "Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution," *Carbon*, vol. 45, no. 3, pp. 618–623, Mar. 2007.
- [42] J. Rausch, R.-C. Zhuang, and E. Mäder, "Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, no. 9, pp. 1038–1046, Sep. 2010.
- [43] X. Peng, J. Jia, X. Gong, Z. Luan, and B. Fan, "Aqueous stability of oxidized carbon nanotubes and the precipitation by salts.," *Journal of hazardous materials*, vol. 165, no. 1–3, pp. 1239–1242, Jun. 2009.
- [44] Y. Liu, L. Yu, S. Zhang, J. Yuan, L. Shi, and L. Zheng, "Dispersion of multiwalled carbon nanotubes by ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants in aqueous solution," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 359, no. 1–3, pp. 66–70, Apr. 2010.
- [45] Z. S. Metaxa, J.-W. T. Seo, M. S. Konsta-Gdoutos, M. C. Hersam, and S. P. Shah, "Highly concentrated carbon nanotube admixture for nano-fiber reinforced cementitious materials," *Cement and Concrete Composites*, vol. 34, no. 5, pp. 612–617, May 2012.
- [46] N. Grossiord, P. Van Der Schoot, J. Meuldijk, and C. E. Koning, "Determination of the surface coverage of exfoliated carbon nanotubes by surfactant molecules in aqueous solution.," *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 23, no. 7, pp. 3646–53, Mar. 2007.
- [47] N. Grossiord, O. Regev, J. Loos, J. Meuldijk, and C. E. Koning, "Time-dependent study of the exfoliation process of carbon nanotubes in aqueous dispersions by using UV-visible spectroscopy.," *Analytical chemistry*, vol. 77, no. 16, pp. 5135–9, Aug. 2005.
- [48] H. J. Park, M. Park, J. Y. Chang, and H. Lee, "The effect of pre-treatment methods on morphology and size distribution of multi-walled carbon nanotubes.," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 33, p. 335702, Aug. 2008.
- [49] W. R. Jung, J. H. Choi, N. Lee, K. Shin, J.-H. Moon, and Y.-S. Seo, "Reduced damage to carbon nanotubes during ultrasound-assisted dispersion as a result of supercritical-fluid treatment," *Carbon*, vol. 50, no. 2, pp. 633–636, Feb. 2012.
- [50] P.-C. Ma, N. a. Siddiqui, G. Marom, and J.-K. Kim, "Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, no. 10, pp. 1345–1367, Oct. 2010.
- [51] A. Foundation, W. J. Blaedel, J. Wang, A. M. Rochon, H. D. Gesser, J. H. Aubert, P. B. Rand, C. Arnold, L. R. Clough, R. L. Clough, P. Y. Guyomar, M. Astruc, E. E. Huccke, A. Soffer, J. P. Dubreuil, K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, C. Centre, S. P. Road, S. C. Tsang, and T. Catalysis, "Mechanical Damage of Carbon Nanotubes by Ultrasound," pp. 814–816.

- [52] M. Kim, J. Hong, J. Lee, C. K. Hong, and S. E. Shim, "Fabrication of silica nanotubes using silica coated multi-walled carbon nanotubes as the template.," *Journal of colloid and interface science*, vol. 322, no. 1, pp. 321–6, Jun. 2008.
- [53] B. Scheibe, E. Borowiak-Palen, and R. J. Kalenczuk, "Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes — preparation and characterization," *Materials Characterization*, vol. 61, no. 2, pp. 185–191, Feb. 2010.
- [54] I. Madni, C.-Y. Hwang, S.-D. Park, Y.-H. Choa, and H.-T. Kim, "Mixed surfactant system for stable suspension of multiwalled carbon nanotubes," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 358, no. 1–3, pp. 101–107, Apr. 2010.
- [55] J. M. Makar and G. W. Chan, "Growth of Cement Hydration Products on Single-Walled Carbon Nanotubes," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 6, pp. 1303–1310, Jun. 2009.
- [56] A. Chaipanich, T. Nochaiya, W. Wongkeo, and P. Torkittikul, "Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes–fly ash cement composites," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, no. 4–5, pp. 1063–1067, Feb. 2010.
- [57] Y. Qing, Z. Zenan, K. Deyu, and C. Rongshen, "Influence of nano-SiO<sub>2</sub> addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume," *Construction and Building Materials*, vol. 21, no. 3, pp. 539–545, Mar. 2007.
- [58] T. Ji, "Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub>," *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 10, pp. 1943–1947, Oct. 2005.
- [59] L. Senff, D. Hotza, W. L. Repette, V. M. Ferreira, and J. a. Labrincha, "Mortars with nano-SiO<sub>2</sub> and micro-SiO<sub>2</sub> investigated by experimental design," *Construction and Building Materials*, vol. 24, no. 8, pp. 1432–1437, Aug. 2010.
- [60] A. Nazari and S. Riahi, "The effects of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete," *Composites Part B: Engineering*, vol. 42, no. 3, pp. 570–578, Apr. 2011.
- [61] H. Li, M. Zhang, and J. Ou, "Abrasion resistance of concrete containing nano-particles for pavement," *Wear*, vol. 260, no. 11–12, pp. 1262–1266, Jun. 2006.
- [62] B. Jo, C. Kim, G. Tae, and J. Park, "Characteristics of cement mortar with nano-SiO<sub>2</sub> particles," *Construction and Building Materials*, vol. 21, no. 6, pp. 1351–1355, Jun. 2007.
- [63] H. Li, "Microstructure of cement mortar with nano-particles," *Composites Part B: Engineering*, vol. 35, no. 2, pp. 185–189, Mar. 2004.
- [64] M. Collepardi, "Influence of amorphous colloidal silica on the properties of self-compacting concrete." proceeding of the international Conference-Challenges in concrete construction: Innovation and Developments in concrete materials and construction, united kingdom, pp. 473–483, 2020.

- [65] G. Li, "Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub>," *Cement and Concrete Research*, vol. 34, no. 6, pp. 1043–1049, Jun. 2004.
- [66] K. L. Lin, W. C. Chang, D. F. Lin, H. L. Luo, and M. C. Tsai, "Effects of nano-SiO<sub>2</sub> and different ash particle sizes on sludge ash-cement mortar.," *Journal of environmental management*, vol. 88, no. 4, pp. 708–14, Sep. 2008.
- [67] T.-W. Lin and H.-H. Shen, "The synthesis of silica nanotubes through chlorosilanization of single wall carbon nanotubes.," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 36, p. 365604, Sep. 2010.
- [68] J. C. Spiratos N, Pagé M, Mailvaganam NP, Malhotra VM, *Superplasticizers for concrete: fundamentals, technology and practice*, 1st ed. Quebec: , 2006, p. 300.
- [69] D.-Y. Kim, Y. S. Yun, H. Bak, S. Y. Cho, and H.-J. Jin, "Aspect ratio control of acid modified multiwalled carbon nanotubes," *Current Applied Physics*, vol. 10, no. 4, pp. 1046–1052, Jul. 2010.
- [70] R. K. Abu Al-Rub, A. I. Ashour, and B. M. Tyson, "On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites," *Construction and Building Materials*, vol. 35, pp. 647–655, Oct. 2012.
- [71] A. Yazdanbakhsh, Z. Grasley, B. Tyson, and R. K. Abu Al-Rub, "Distribution of Carbon Nanofibers and Nanotubes in Cementitious Composites," *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, vol. 2142, no. -1, pp. 89–95, Dec. 2010.
- [72] R. B. J. Delgado, A Paroli, "Comparison of IR techniques for the characterization of construction cement mineral and hydrated products," *Applied Spectroscopy*, vol. 50, no. 8, pp. 970–976, 1996.
- [73] O. Mendoza and J. I. Tobón, "An alternative thermal method for identification of pozzolanic activity in Ca(OH)<sub>2</sub>/pozzolan pastes," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Feb. 2013.
- [74] V. S. Melo, J. M. F. Calixto, L. O. Ladeira, and A. P. Silva, "Macro- and Micro-Characterization of Mortars Produced with Carbon Nanotubes," no. 108, pp. 327–332, 2012.
- [75] P. Ludvig, J. M. Calixto, L. O. Ladeira, and I. C. P. Gaspar, "Using Converter Dust to Produce Low Cost Cementitious Composites by in situ Carbon Nanotube and Nanofiber Synthesis," *Materials*, vol. 4, no. 12, pp. 575–584, Mar. 2011.