



TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE COACALCO

Unidad de Estudios de Posgrado e Investigación

MAESTRÍA EN SISTEMAS AMBIENTALES

T É S I S

EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOTUBOS DE
CARBONO EN UNA MATRIZ DE CEMENTO

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN SISTEMAS AMBIENTALES

PRESENTA:
ING. ARQ. NAYELY MERCADO ZÚÑIGA

DIRECTORA DE TESIS:
DRA. MARÍA TERESA TORRES MANCERA

COACALCO DE BERRIOZÁBAL, MÉXICO, AGOSTO, 2024



Resumen

La industria de la construcción ha sido una de las áreas que también ha sido alcanzada por la nanotecnología. Se estima que a nivel mundial existen alrededor de 500 productos en el mercado asociados a esta gran industria de la construcción. Particularmente, el uso de nanoestructuras base carbono ha coadyubado en la generación de productos de vanguardia en el sector constructivo y de la arquitectura que han permitido la disminución de materiales que en su producción impactan de forma negativa el medio ambiente. En este proyecto de investigación se revisa el efecto que tiene el uso de nanoestructuras base carbono, como lo son los nanotubos de carbono modificados superficialmente, en la resistencia del cemento para proponerlo como material base para el desarrollo de estructuras prefabricadas que han tenido mucho auge en el área de la construcción ya que ha permitido el ahorro en costos de producción, mano de obra y tiempos para la entrega de las construcciones finales.

Abstract

The construction industry has been one of the areas that has also been affected by nanotechnology. It is estimated that there are around 500 products on the market worldwide associated with this large construction industry. In particular, the use of carbon-based nanostructures has helped in the generation of cutting-edge products in the construction and architecture sector that have allowed the reduction of materials that negatively impact the environment in their production. This research project reviews the effect that the use of carbon-based nanostructures, such as surface-modified carbon nanotubes, has on the strength of cement in order to propose it as a base material for the development of prefabricated structures that have had a great boom in the construction area since it has allowed savings in production costs, construction materials and delivery times for the final constructions.



Introducción

Los nanotubos de carbono (NTC) son estructuras de carbono que se obtienen en forma cilíndrica a escala nanométrica. Esta propuesta pretende realizar una evaluación de la adición de NTC a una muestra de Cemento Pórtland Ordinario (CPO), centrándose en la importancia de llevar a cabo la dispersión de los NTC en el agua con el uso del ultrasonido y su modificación superficial antes de su incorporación en la masa de la mezcla cementicia. Para ello, se funcionalizaron nanotubos de carbono comerciales, los cuales se caracterizaron previamente, y se utilizaron para preparar mezclas de CPO sin NTC (referencia) y con NTC con una incorporación de 0.5% en peso. Se tuvo particular atención en la dispersión homogénea de los NTC modificados. Posteriormente se analizaron los resultados de la prueba de resistencia a la compresión y se compararon los resultados con los reportados en la literatura.

Justificación

Es bien sabido que el impacto de la nanotecnología ha llegado a diferentes sectores de la industria contemplando el sector de la Construcción y el Arquitectónico. Es importante considerar contribuir con materiales que ofrezcan mejores propiedades al ser aplicados y que al hacerlos, no se gaste tanta energía, claro ejemplo de ello es el cemento que utiliza altas temperaturas para su obtención, sin embargo, la preparación de este pudiera disminuir su temperatura de obtención y mejorar su rendimiento haciendo incorporaciones de nanomateriales base carbono. Así mismo, el uso de nanomateriales base carbono podría coadyuvar con el incremento de la resistencia que ofrecen los CPO actualmente encontrados en el mercado.



Objetivos

General

Proveer de propiedades adicionales a los cementos utilizados convencionalmente en el sector de la construcción que permitan la sustitución de materiales adicionales con la incorporación de nanotubos de carbono de forma homogénea, modificados superficialmente.

Específicos

- Evaluar las características ópticas y morfológicas de los nanotubos de carbono utilizados como refuerzo mecánico.
- Obtener una suspensión uniforme de nanotubos de carbono que permita su dispersión homogénea en la matriz cementicia a través de su modificación superficial.
- Obtener una mezcla de NTC/cemento/agua/arena homogénea que promueva una interacción uniforme entre los NTC y la matriz cementicia.
- Evaluar la resistencia mecánica de la mezcla propuesta a diferentes tiempos de fraguado.



Tabla de contenido

Índice de figuras	6
Índice de tablas	6
Capítulo 1. Marco Teórico	7
El Cemento.....	7
Definición del Cemento Portland	7
Clasificación del Cemento Pórtland.....	8
Los Nanotubos de Carbono	9
Descubrimiento de los Nanotubos de Carbono	9
Características y propiedades de los Nanotubos de Carbono.....	11
Métodos de síntesis de Nanotubos de Carbono	13
Modificación superficial de Nanotubos de Carbono.....	17
Caracterización de NTC.....	20
Capítulo 2. Antecedentes	25
Capítulo 3. Metodología Experimental.....	32
Caracterización de NTC.....	33
Modificación superficial de los NTC	34
Elaboración de mezclas de motero	35
Arena	35
Cemento	35
Evaluación de resistencia a la compresión	36
Capítulo 4. Resultados	36
Estudio de Granulometría	36
Caracterización de Nanotubos de Carbono.....	37
Modificación superficial de Nanotubos de Carbono.....	40
Preparación de mezcla	42
Evaluación de propiedades	43
Conclusiones.....	46
Referencias	46



Índice de figuras

Figura 1 Nanotubo de carbono [5]	10
Figura 2 Nanotubo de carbono de pared sencilla [7]	11
Figura 3 Aparato para formar nanotubos de carbono por el método de descarga por arco eléctrico [14]	14
Figura 4 Esquema del equipo de ablación láser [14].....	14
Figura 5 Montaje simplificado para la síntesis con nanotubos de carbono con microondas [15] ...	15
Figura 6 Típico reactor CVD [16].....	16
Figura 7 Modelo de crecimiento de los nanotubos de carbono multicapa [17]	16
Figura 8 Esquema de la funcionalización química de los NTC [23].....	18
Figura 9 Interacción del haz de electrones con la materia [27].....	23
Figura 10 Esquema de la funcionalización química de los NTC	32
Figura 11 NTC marca SIGMA-ALDRICH	33
Figura 12 Equipo para determinación de granulometría	35
Figura 13 Distribución de tamaños de partícula	37
Figura 14 Espectro Raman de NTC comerciales	38
Figura 15 Micrografías obtenidas en MET de los NTC comerciales	39
Figura 16 Fotografía de NTC comerciales	40
Figura 17 Proceso de funcionalización de NTC con equipo de ultrasonido	41
Figura 18 Sistema de filtrado al vacío y mufla	41
Figura 19 Mezcla de NTC funcionalizados con tensoactivo	42
Figura 20 Cilindros con mezcla de arena, cemento y agua.....	43
Figura 21 Cilindro antes (a) y después de “desmoldeo”	44
Figura 22 Imagen de probeta sin NTC.....	45
Figura 23 Probetas después de medir su resistencia	45

Índice de tablas

Tabla 1 Clasificación de los cementos	8
Tabla 2 Clases resistentes de los Cementos Pórtland.....	9
Tabla 3 Propiedades de los Nanotubos de Carbono [11]	12
Tabla 4 Reactivos utilizados para la funcionalización de NTC.....	34
Tabla 5 Granulometría de la arena utilizada.....	36
Tabla 6 Posiciones de las bandas en Raman.....	38
Tabla 7 Resistencia de la mezcla a diferentes tiempos de fraguado	44



Capítulo 1. Marco Teórico

El Cemento

Definición del Cemento Portland

De acuerdo con la norma N-CMT-2-02-001-/02 [1], el cemento Pórtland se define como un conglomerante hidráulico que al ser hidratado se solidifica y endurece. Se obtiene mediante un proceso industrial, pulverizando a un grado de finura determinado una mezcla fría de arcilla y materiales calcáreos, previamente sometida a cocción, que se denomina *clínker Pórtland*, al cual se le adiciona sulfato de calcio como anhidrita (CaSO_4), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), para regular el tiempo de fraguado. Según las propiedades que se requieran o para auxiliar la molienda, además se le pueden incorporar otros materiales como:

- Puzolanas que son materiales naturales, artificiales o subproductos industriales silíceos o silicoaluminosos, o una combinación de ambos, los cuales no endurecen por sí mismos, pero finamente molidos, reaccionan en presencia de agua a la temperatura ambiente con el hidróxido de calcio y forman compuestos con propiedades cementantes. Proceden de algunas de las tierras diatomáceas, horstenos opalinos, pizarras, tobas y pómez, así como de diferentes productos de calcinación y de algunas de las arcillas más comunes como la montmorilonita y la caolinita. Dentro de estos materiales se consideran las cenizas volantes que se obtienen de los quemadores de centrales termoeléctricas alimentadas con carbones pulverizados, mediante la precipitación electrostática o por captación mecánica de los polvos que acompañan a los gases de combustión.
- Escoria granulada de alto horno, es decir, el residuo no metálico que se obtiene en el alto horno por la fusión de minerales de fierro, enfriado bruscamente con agua o vapor y aire, compuesto principalmente por silicatos y aluminosilicatos cálcicos.



- Humo de sílice, que es una puzolana muy fina constituida esencialmente por sílice amorfa, obtenida como un subproducto de la fabricación de silicio o aleaciones con arco eléctrico de ferro-silicio.
- Caliza, que es un material de naturaleza inorgánica de origen mineral carbonatado, compuesto principalmente por carbonatos de calcio en forma de calcita.

Clasificación del Cemento Pórtland

Los cementos Pórtland pueden ser clasificados considerando su composición, su resistencia a la compresión o sus características especiales, de acuerdo con la Tabla No. 1.

Tabla 1 Clasificación de los cementos

Tipo	Denominación	Clase resistente	Características especiales
CPO	Cemento Pórtland Ordinario	20	RS Resistente a los Sulfatos
CPP	Cemento Pórtland Puzolánico	30	BRA Baja Reactividad Alkali agregado
CPEG	Cemento Pórtland con Escoria Granulada de Alto Horno	30R	BCH Bajo Calor de Hidratación
CPC	Cemento Pórtland Compuesto	40	B Blanco
CPS	Cemento Pórtland con Humo de Sílice	40R	---
CEG	Cemento con Escoria Granulada de Alto Horno	---	---



Según su resistencia mecánica a la compresión, determinada de acuerdo con el procedimiento descrito en el Manual M-MMP-2-02-004 [2], Resistencia a la compresión del Cemento, los cementos Pórtland se clasifican en las clases resistentes que se indican en la Tabla 2.

Tabla 2 Clases resistentes de los Cementos Pórtland

Clase resistente	Resistencia a la compresión MPa (kg/cm ²)		
	3 días	28 días	
	mínimo	mínimo	máximo
20	-	20 (204)	40 (408)
30	-	30 (306)	50 (510)
30R	20 (204)	30 (306)	50 (510)
40	-	40 (408)	-
40R	30 (306)	40 (408)	-

Los Nanotubos de Carbono

Descubrimiento de los Nanotubos de Carbono

Los nanotubos de carbono fueron preparados por primera vez por Sumio Iijima [3], un microscopista de la corporación electrónica japonesa NEC, quien durante muchos años había estudiado la estructura a escala atómica de las fibras de carbón. Cuando en 1990 investigadores de Heidelberg, en Alemania, y Tucson, en Estados Unidos, informaron de un método para obtener grandes cantidades del buckminsterfullereno o C₆₀, Iijima sintió que tenían sentido sus investigaciones durante una década. Echó a correr un experimento para verificar la formación de esa forma del carbono, descubierta por Harry Kroto en la Universidad de Sussex,

en Inglaterra y por Richard Smaley en la Universidad de Texas, en Estados Unidos, en 1985. Así, pasando chispas eléctricas a través de dos barras de grafito, lijima las vaporizó, obteniendo carbono condensado en una masa tipo hollín, donde esperaba encontrar el C_{60} [4]. Lo que halló cuando colocó al microscopio ese hollín no fue el C_{60} , sino pequeños tubos de carbono, de unos cuantos nanómetros de ancho. Estos nanotubos estaban huecos, pero tenían muchas capas: tubos dentro de tubos, como muñecas rusas anidadas unas en otras, con sus partes finales selladas con tapas cónicas. En cuanto lijima informó de sus resultados, fueron muchos los investigadores que voltearon sus ojos de los fullerenos a los nanotubos, incluido Smaley, quien luego recibiría el premio Nobel en 1996, junto con Kroto y Robert Curl, por el descubrimiento de los fullerenos. Los teóricos predecían que las propiedades de los nanotubos serían mucho más interesantes que las de los fullerenos. Entre otras cosas, ellos deberían ser la más fuerte de las fibras sintéticas. En las paredes de los nanotubos los átomos de carbono están arreglados justo como en el grafito, lo que les podría dar propiedades de buena conducción eléctrica y una “resiliencia” sobresaliente. Esto sugería la posibilidad de emplearlos como cables de circuitos eléctricos, o aún más, que los tubos actuaran como combinaciones de conductores y semiconductores que los pudieran hacer funcionar como transistores.

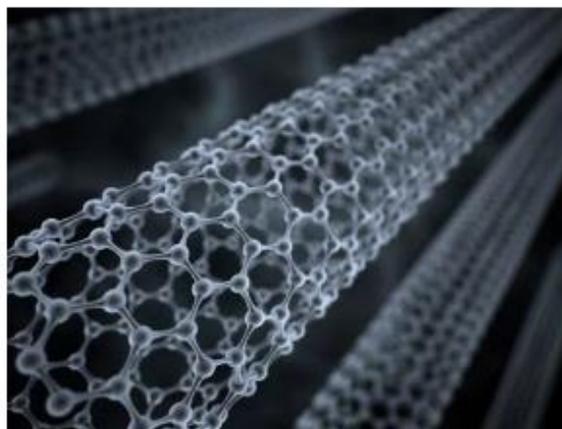


Figura 1 Nanotubo de carbono [5]



Dos años después de su descubrimiento el propio Iijima, así como Bethune et al., [6] de IBM, obtuvieron los primeros nanotubos de pared sencilla (Figuras 1 y 2), gracias a la catálisis proporcionada por el cobalto metálico. Las propiedades de esos nanotubos fueron mucho más simples de predecir.

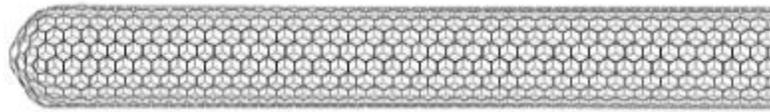


Figura 2 Nanotubo de carbono de pared sencilla [7]

El último descubrimiento de nanotubos de pared sencilla fue el de Wang y colaboradores [8], quienes obtuvieron en una zeolita nanotubos de 0.4 nm de ancho, los nanotubos más delgados posibles. Los nanotubos de carbono pueden revolucionar la electrónica. El chip de silicio puede que algún día ceda el paso al chip de carbón, con sus circuitos nanoelectrónicos elaborados de carbón puro. Para la ingeniería en computación la velocidad y el poder los dan la capacidad de poder hacer todo más pequeño cada vez. La escala de la microelectrónica se ha reducido a la mitad cada dieciocho meses desde que las computadoras fueron inventadas y ahora es posible colocar en un chip de veinte centímetros de diámetro más componentes que habitantes hay en el planeta Tierra. Aún hoy, el cepillo del ingeniero electrónico es muy ancho comparado con los nanotubos. Las técnicas actuales de microelectrónica pueden lograr objetos no más pequeños que 200 nanómetros. Reducir esto a la mitad costará miles de millones a la industria. Lograr la miniaturización empleando nanotubos llevará la reducción a una centésima parte.

Características y propiedades de los Nanotubos de Carbono

La característica de que los nanotubos actúen como alambres fue primero planteada por Tans et al., [9] en Holanda. Ellos encontraron que, dado que los cables eran tan



delgados, los electrones viajarían a través de ellos uno a uno.

Al aumentar la diferencia de potencial incrementa la corriente abruptamente en lugar de suavemente, como ocurre en los metales normales, pues los electrones que están “en el alambre” evitan la incorporación de otros hasta que sean empujados lo suficientemente fuerte. Este efecto de bloqueo es característico de los dispositivos electrónicos en la nanoescala. En 1998, el mismo grupo de investigación, comandado por Dekker, logró algo más dramático: un transistor que empleaba un nanotubo como uno de sus componentes. A pesar de su pequeño tamaño, el transistor funcionó exactamente como aquellos usados en circuitos de silicio. Muy recientemente, el grupo de Dekker [10] reportó que al igual que una rosca en una manguera perturba el flujo, un nanotubo enroscado muestra también un flujo electrónico perturbado, que en algunos casos consiste en un flujo en una sola dirección, por ejemplo. Otra característica de los nanotubos de carbono es que cuando se encuentran electrificados, concentran el campo eléctrico en sus extremos y emiten una enorme cantidad de electrones, lo que ha hecho posible su utilización en pantallas de imágenes. La Tabla 3 muestra algunas de las propiedades sorprendentes de los nanotubos, y se muestra su comparación con algunos otros materiales.

Tabla 3 Propiedades de los Nanotubos de Carbono [11]

Propiedad	Nanotubos de pared sencilla	Por comparación
Tamaño	0.6 a 1.8 nanómetros de diámetro	La litografía de haz electrónico puede crear líneas de 50 nm de ancho.
Densidad	1.33 a 1.40 g/cm ³	El aluminio tiene una densidad de 2.7 g/cm ³
Fuerza tensil	45 mil millones de pascales	Las aleaciones de acero de alta resistencia se rompen a alrededor de 2 mil millones de pascales.
Resiliencia	Pueden doblarse a grandes ángulos y vuelven a su estado original sin daño.	Los metales y las fibras de carbón se fracturan ante similares esfuerzos.
Capacidad conductora	Estimada en mil millones de amperes por centímetro cuadrado	Los alambres de cobre se queman al conducir un millón de amperes por centímetro cuadrado.
Emisión de campo	Pueden activar fósforos con 1 a 3 voltios si los electrodos están espaciados una micra	Las puntas de molibdeno requieren campos de 50 a 100 voltios/m y tienen tiempos de vida muy limitados
Transmisión de calor	Se predice que es tan alta como 6,000 vatios por metro por kelvin, a temperatura ambiente.	El diamante casi puro transmite 3,320 W/mK
Estabilidad térmica	Estable aún a 2,800 grados Celsius en el vacío, y 750 °C en aire	Los alambres metálicos en microchips funden entre 600 y 1000°C



Métodos de síntesis de Nanotubos de Carbono

La gran variedad de nanotubos de carbono que existe ofrece oportunidades de desarrollo tecnológico en diversas áreas, debido a la variedad de sus formas geométricas, número de capas, pureza y relación diámetro-longitud. Estas características de los nanotubos de carbono determinan sus propiedades elásticas, térmicas, electrónicas y mecánicas [12-13]. Existen diferentes métodos que permiten obtener nanotubos de carbono, cada uno de los métodos presenta ventajas y desventajas asociadas. Entre los métodos más comunes se encuentran los siguientes:

Descarga por arco eléctrico

Consiste en generar una descarga eléctrica continua entre dos electrodos, produciendo luz y calor intensos, dentro de una atmósfera de gas inerte. Sujetas a una diferencia de potencial y presión aproximados de 50 V y 400 Torr, respectivamente. Bajo estas condiciones, a través del electrodo de grafito se hace pasar una corriente intensa, lo cual evapora los átomos de carbono, generando un plasma alrededor de los electrodos; el electrodo positivo alcanza altas temperaturas, formando nanotubos de carbono, cuya longitud suele ser corta. En la Figura 3 se muestra un ejemplo del dispositivo que suele utilizarse para la obtención de nanotubos de carbono mediante el método de descarga por arco eléctrico.

Ablación láser

Se basa en iluminar barras de grafito con pulsos intensos de luz láser, utilizando distintos tipos de catalizadores (Ni, Co, Fe) que permiten obtener nanotubos monocapa. En la Figura 4 se muestra un dispositivo típico para la obtención de los nanotubos de carbono mediante ablación láser, también las barras de grafito por luz proveniente de un láser Nd-Y-Al mientras se encuentran en una atmósfera de argón a una presión de 500 Torr a 1200°C; los nanotubos de carbono son recolectados en la superficie de una lámina de cobre.

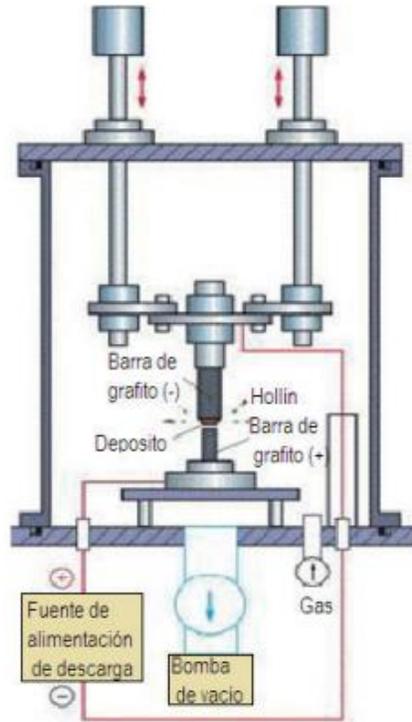


Figura 3 Aparato para formar nanotubos de carbono por el método de descarga por arco eléctrico [14]



Figura 4 Esquema del equipo de ablación láser [14]

Radiación por microondas

Consiste en la evaporación de carbono mediante exposición a radiación de microondas para la obtención de nanotubos alineados y de longitudes superiores a las de otros métodos; en la Figura 5 se puede ver un dispositivo utilizado para la obtención de nanotubos de carbono mediante radiación por microondas, en dicha figura se observa que el sustrato que colecta los nanotubos de carbono y la barra de grafito se encuentran con gas inerte.

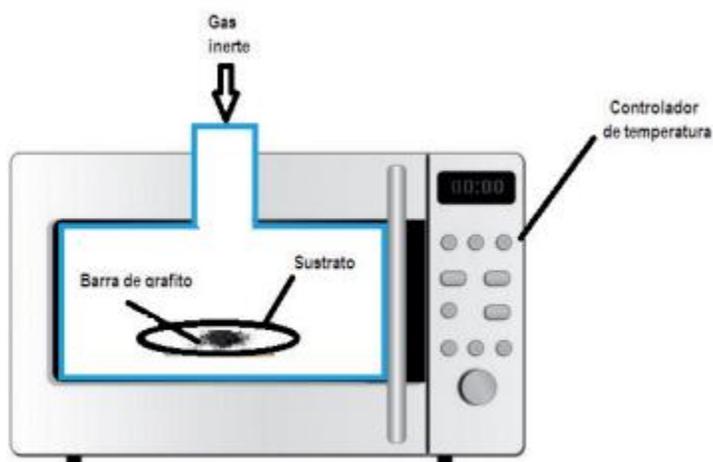


Figura 5 Montaje simplificado para la síntesis con nanotubos de carbono con microondas [15]

Depósito químico de vapores

Consiste en la evaporación de una mezcla de químicos y depositarla en un reactor de alta temperatura, en este método se obtienen nanotubos de carbono de alta pureza. En la figura 6 se observa el evaporador (sprayer) con la mezcla de químicos como son: hidrocarburos y organometálicos. Un reactor, que es un horno de alta temperatura, y todo ensamblado con un tubo de cuarzo y una trampa de gases con gas inerte, como el argón.

Hoy en día este proceso de síntesis es muy popular para la obtención de nanotubos de carbono pues permite obtener nanotubos de alta pureza y en gran cantidad. Básicamente, se induce la descomposición térmica de un vapor de hidrocarburos (por ejemplo, tolueno, benceno o acetileno), en presencia de un catalizador

metálico, que se deposita en sustratos de silicio, grafito o sílice. La obtención de nanotubos de carbono mediante este proceso demora típicamente entre 10 y 60 minutos, a temperaturas que se encuentran entre los 600 y los 900 °C, bajo una atmósfera de gas inerte, que usualmente es de argón o nitrógeno. En la figura 7 se muestra el mecanismo del crecimiento de los nanotubos de carbono, éste se puede describir de la siguiente forma: el vapor de hidrocarburos entra en contacto con la partícula metálica caliente, primero se descompone en hidrógeno y carbono, el hidrógeno se evapora y el carbono se impregna al metal formando cilindros de carbono [16].

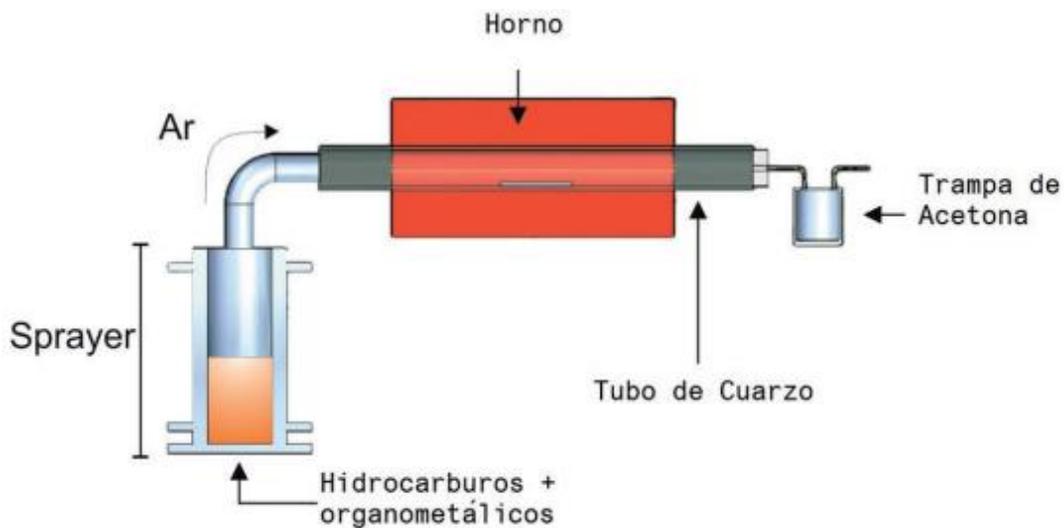


Figura 6 Típico reactor CVD [16]

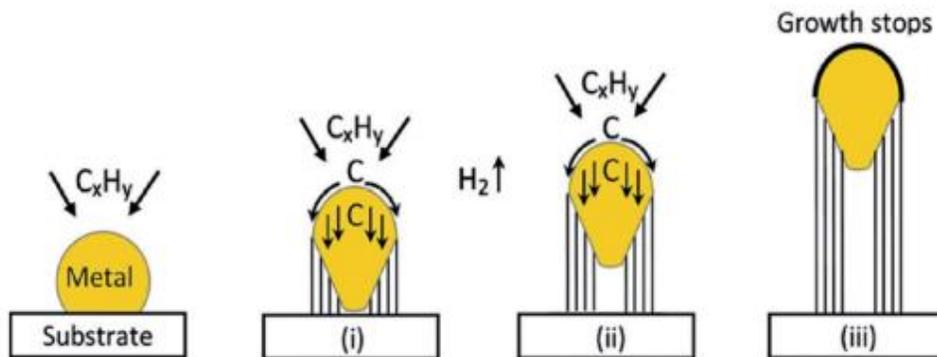


Figura 7 Modelo de crecimiento de los nanotubos de carbono multicapa [17]



Modificación superficial de Nanotubos de Carbono

Los nanotubos de carbono muestran una interesante combinación de propiedades debido a su estructura, las dimensiones que presentan, estabilidad química, mecánicas y eléctricas. Sin embargo, uno de los mayores problemas son su poca dispersión, lo que ha dificultado ciertas aplicaciones, en especial las biológicas, entre las descritas se encuentran como liberadores de fármacos: lo que ha sido resuelto gracias a la funcionalización química de estas estructuras [18].

La funcionalización se define como la modificación de propiedades por la adsorción de átomos o moléculas en las paredes exteriores de los nanotubos de carbono. Se pueden obtener cambios en las propiedades físicas de la superficie de estas nanopartículas, como lo son la solubilidad y dispersión, las cuales son importantes en las propiedades biológicas de los nanotubos de carbono ya que les permite tener una mejor interacción con moléculas biológicas [19].

Por medio de la oxidación química de nanotubos de carbono se pueden agregar diversos grupos funcionales como ácidos carboxílicos, aminas y amidas. Además, se ha utilizado la química del diazonio para la introducción de disulfuro de fenilo, siendo éste un método para introducir fácilmente radicales arilo de tipo covalente a los nanotubos de carbono [20]. En la literatura se describe la funcionalización de NTC mediante la reacción electroquímica de sales de diazonio, así como bajo condiciones térmicas con aminas aromáticas, siendo un método para la funcionalización covalente de arilo con diversas sustituciones a los NTC.

Los NTC se pueden oxidar al reaccionar con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico [21-22], con lo cual se introducen grupos carboxílicos en sus extremos, como se observa en la Figura 8. Mediante la química del grupo carboxílico y en muchos casos su activación a cloruros de ácido, se permite el acoplamiento de moléculas por medio de unión covalente formando enlaces tipo éster y amidas.

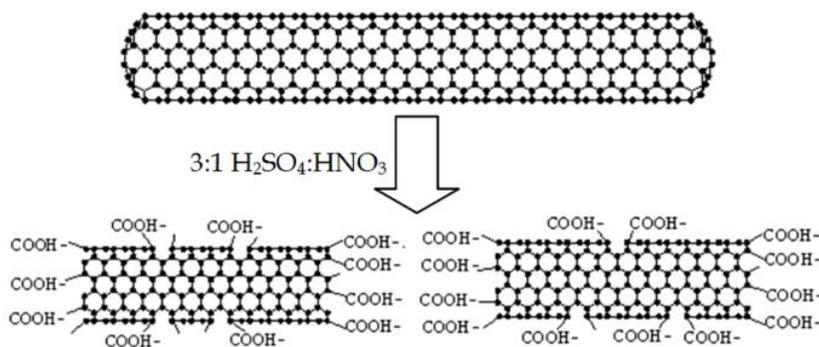


Figura 8 Esquema de la funcionalización química de los NTC [23]

La funcionalización con aminas ha sido ampliamente estudiada por la unión covalente con NTC monocapas o la adsorción de diferentes aminas a la estructura de los NTC. Los NTC monocapas, han sido utilizados en diversas reacciones como cicloadiciones, adición de carbenos, sales de diazonio e hidracinas. Recientemente, se ha reportado la funcionalización de nanotubos mediante plasma, mostrando ventajas en comparación con el tratamiento químico, ya que la superficie del nanotubo se modifica fácilmente. Existen numerosas investigaciones que abordan el tema de la purificación de los NTC antes de funcionalizarlos.

La purificación se refiere a la remoción de catalizadores metálicos de los NTC provenientes de algunos métodos de síntesis de estos nanomateriales. Algunos de los métodos son el tratamiento con ácido sulfúrico, uso de solución de ácido nítrico bajo condiciones de reflujo y utilizando mezclas de estos dos ácidos; éstos tratamientos pueden crear defectos en las paredes laterales de los NTC, además cuando se oxidan disminuyen la superficie, los defectos que se presentan al purificarlos con estos ácidos alteran las propiedades mecánicas de los NTC. Otro método de purificación reportado es mediante la utilización de polímeros orgánicos, el tratamiento con peróxido de hidrogeno, así como el uso de fuentes alternativas como microondas y ultrasonido.

Los NTC funcionalizados pueden ser utilizados como materia prima para reacciones en solución homogénea, de particular importancia son las reacciones con especies



biológicas que necesitan que los nanotubos de carbono función al izados sean lo más dispersos en agua o en alcoholes.

La funcionalización por medio de enlaces de tipo covalente ha resultado muy prometedora, ya que se forma un enlace fuerte entre los grupos funcionales adicionados y los NTC monocapa. Sin embargo, los NTC pueden interaccionar con las moléculas de diversas maneras. Hay dos tipos de funcionalización es: las covalentes en la cuales se introducen grupos funcionales creando enlace a los NTC, ejemplo de ello es la funcionalización con ácidos carboxílicos y aminas. La unión por medio de adsorción se ejemplifica con el antraceno y derivados, siendo moléculas poli aromáticas, presentando interacciones tipo *n-n* con los NTC.

Las funcionalizaciones no covalentes se basan en la adsorción de moléculas como surfactantes, compuestos aromáticos y polímeros como poliacrilamida, poliestireno, entre otros, que no alteran las propiedades de los NTC. En el caso de NTC multicapa y su funcionalización con ácido maléico y anhídrido maléico se ha mostrado con excelentes resultados, en donde se ve mejorada su dispersión.

El ultrasonido y las microondas son fuentes alternativas que se utilizan para dispersar en solución los NTC, mejorando la interacción entre los diversos grupos funcionales y los carbonos sp^2 de los NTC multicapa. Con el fin de mejorar la dispersión y la adhesión interfacial, además del ultrasonido se han utilizado fluidos supercríticos en tratamientos químicos como la oxidación con ácidos y la reacción con radicales libres. La irradiación de microondas puede iniciar polimerizaciones en el NTC a partir de un monómero iniciador. Una de las ventajas de la unión de los grupos funcionales a los NTC, es que representa una funcionalización química interesante ya que permite mejorar la dispersión de éstos, lo que ayuda en las aplicaciones biológicas.



Caracterización de NTC

Los nanotubos de carbono (NTC) son sistemas unidimensionales (1D) únicos con propiedades físicas (mecánicas, térmicas, eléctricas y electrónicas) excepcionales y, por consiguiente, con un elevado número de potenciales aplicaciones en los diversos campos de la nanociencia y nanotecnología [24].

Espectroscopía Raman [25]

La Técnica de Espectroscopía Raman se fundamenta en la aplicación del efecto Raman como proceso bifotónico para el análisis de diversos materiales orgánicos e inorgánicos. Se basa en el estudio de los cambios de frecuencia de la luz dispersada por un material cuando éste se excita por una luz monocromática de frecuencia definida; esta diferencia de frecuencia en la luz dispersada se debe a la respuesta de los diferentes modos vibracionales moleculares del material, dicha respuesta se representa a través de una gráfica o espectro.

Un espectro Raman está formado por una serie de picos o bandas con cierta intensidad (de unidades arbitrarias) con una posición o frecuencia medida en unidades de número de onda (cm^{-1}), el cual es definido como el número de ondas contenido en una longitud de un centímetro. Cabe mencionar que no es estrictamente una diferencia de frecuencia debida a la dispersión de la luz sobre la muestra; de hecho, es una diferencia normalizada respecto a la frecuencia del haz incidente y la velocidad de la luz.

Cada respuesta Raman correspondiente a una vibración de enlace molecular o de enlaces individuales. El espectro tiene en el eje horizontal por cero a la frecuencia del haz láser usado para excitar la muestra y la subsecuente escala es la frecuencia normalizada antes mencionada, que comúnmente es conocida como desplazamiento Raman (Raman Shift).

En el eje vertical se encuentra la escala de intensidad cuyas unidades de medida pueden ser “número de cuentas” o “cuentas/segundo”, desde el punto de vista funcional del detector del equipo Raman ya que el detector captura los fotones



dispersados que posteriormente son convertidos en cuantas por segundo; pero generalmente se asumen como “unidades arbitrarias (u.a.)” para este eje. Por lo general, en artículos de publicación, en el eje vertical de un espectro Raman, no se especifica alguna unidad de intensidad en particular, aunque se da mucho el caso de poner como etiqueta “intensidad Raman” o simplemente no se especifica.

Esta técnica de caracterización presenta ventajas en comparación a otros métodos de análisis, dependiendo de la información que se desea obtener de un material, por ejemplo:

- ✓ El espectro Raman proporciona información de la estructura química de un material en función de la posición o frecuencia vibracional de las diferentes bandas o picos (enlaces o grupos funcionales).
- ✓ Los análisis se realizan de forma rápida tardando generalmente segundos, aunque muchas veces depende de la calidad del material analizado que es posible tener tiempos de unos cuantos minutos.
- ✓ Otras técnicas requieren que las muestras se presenten en condiciones muy específicas para poder ser caracterizadas, sin embargo, en Raman, las muestras pueden analizarse tal y como se presentan, sin necesitar de cuidados especiales aún si se trata de muestras con un alto porcentaje de humedad. No obstante, si bien la humedad no es un factor predominante para detectar las bandas Raman, su presencia puede influenciar en la posición de estas.
- ✓ La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva, lo que quiere decir que no es invasiva y con ello es posible conservar la integridad de la muestra para realizar pruebas adicionales en caso de requerirlas.

La espectroscopia Raman es una poderosa arma capaz de proporcionar una gran información de sistemas como los nanotubos de carbono. Por lo general las muestras están constituidas por una mezcla de nanotubos de carbono. De modo



que el espectro Raman corresponde a un promedio de espectros de los distintos nanotubos. Las bandas más características de los nanotubos de carbono son una banda intensa sobre 1600 cm^{-1} , correspondiente a la vibración fundamental (primer orden) de elongación tangencial denominada G y otra banda más débil, sobre 2650 cm^{-1} , denominada G' correspondiente a un sobretono (segundo orden). También presentan una intensa banda en la zona de 1300 cm^{-1} , denominada D ("Disorder induced"). La banda D es indicadora de la presencia de defectos en las paredes, de manera que de la relación de intensidades entre las bandas D y G puede extraerse información sobre el número de defectos. Por último, en el espectro Raman de NTC de pared única, además de observarse las bandas G, D y G', aparece un grupo de bandas características muy intensas centradas en 200 cm^{-1} , estas bandas o modos de respiración radial (RBM) permite determinar la distribución de diámetros de una muestra. Los nanotubos de pared múltiple tienen diámetros externos mucho mayores que el límite superior de los de pared única y un conjunto de diámetros internos con una distribución muy ancha. Puesto que los RBM de diámetros mayores son muy débiles y esa amplia distribución de diámetros ensancha la señal Raman, en raras ocasiones se han podido observar los modos radiales de algún tubo interno de nanotubos multicapa [26].

Microscopía Electrónica de Transmisión [25]

El microscopio electrónico de transmisión (MET) es un instrumento que proporciona información muy variada sobre la estructura, morfología, composición química, estados de oxidación, cristalinidad, entre otras propiedades de los materiales, desde niveles de micras hasta niveles de sub-Angstrom. Esa gran versatilidad proviene de la interacción de los electrones con la materia, en la que ocurren varios procesos y dan paso a la generación de diferentes señales como fotones, electrones, rayos X característicos, electrones con pérdida de energía, etc., [Figura 9], las cuales pueden ser detectadas por medio de dispositivos específicos llamados detectores,

proporcionando toda una gama de parámetros físicos y fisicoquímicos acerca del material observado.

La microscopía electrónica de transmisión, al igual que otras técnicas, sea desarrollado rápidamente como nunca nantes. Esto se debe principalmente al desarrollo de detectores más sensibles, de fuentes de electrones de emisión de campo con monocromadores, de correctores de aberración para las lentes electromagnéticas, y finalmente el desarrollo de la computación y el software que han permitido que los resultados se manejen de manera digital.

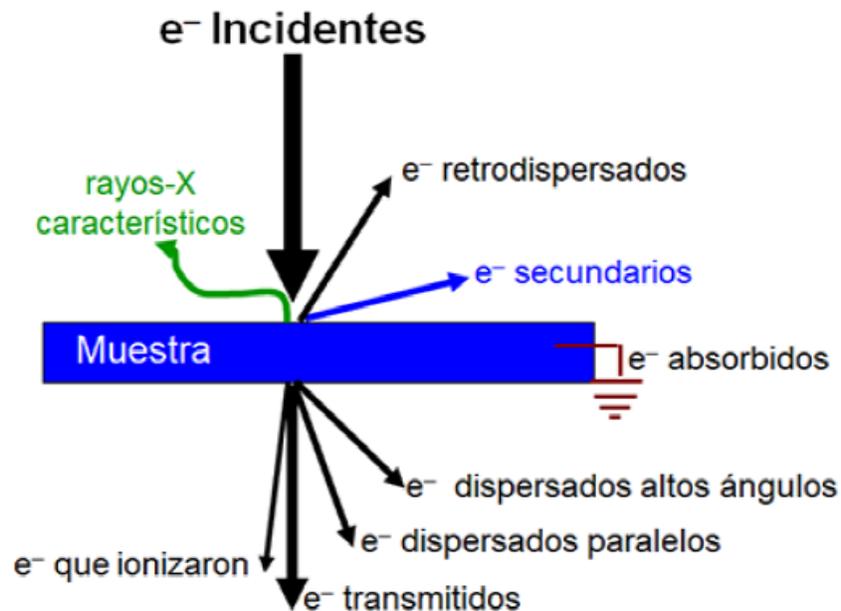


Figura 9 Interacción del haz de electrones con la materia [27]

A diferencia de un microscopio óptico, que utiliza lentes de vidrio para amplificar una imagen y luz para observar un objeto, el MET utiliza lentes electromagnéticas que son los responsables de desviar los electrones a lo largo de la columna que se encuentra al alto vacío. Para acelerar los electrones, es necesario aplicar una diferencia de potencial o voltaje, los voltajes más comúnmente utilizados se



encuentran en el rango de 100 a 300 kV, que con los avances más recientes permiten tener resoluciones atómicas por debajo de 1 angstrom.

El TEM en su conjunto, está formado principalmente por cuatro lentes:

- Lente condensadora, que ilumina la muestra
- Lente objetiva, da la resolución a la imagen
- Lente intermedia, primera amplificación de la imagen
- Lente proyectora, amplificación final de la imagen

En los microscopios de última generación, cada una de estas lentes cuentan con lentes o minilentes adicionales que los hacen más estables y versátiles, que, junto con el cañón de electrones de emisión de campo, monocromadores, correctores de aberración, detectores más sensibles y sistemas de registros digitales, han permitido que la MET sea un método avanzado de análisis, en el estudio de materiales.

Para que una muestra pueda ser observada en un MET, debe presentar características específicas ya que, como la muestra es irradiada con un haz de electrones, éstos, para poder obtener información útil del material estudiado, deben poder atravesar o “transmitirse” en la muestra de interés, o, mejor dicho, la muestra debe ser lo suficientemente delgada para que el haz de electrones pueda atravesarla. En TEM, el término delgado quiere decir que la muestra sea menor a 100 nm de grosor, entre más delgado mejor, el límite puede ser una monocapa de átomos.



Capítulo 2. Antecedentes

En la última década se han realizado diversos estudios sobre el refuerzo de matrices de cemento con NTC (nanotubos de carbono), centrándose fundamentalmente en las propiedades mecánicas de las pastas de cemento. Debido a sus notables propiedades, como la alta resistencia a la tracción de hasta 100-150 GPa, los NTC parecen ser candidatos ideales para el refuerzo de cemento, reteniendo la propagación de pequeñas microfisuras. Las propiedades mejoradas encontradas en los materiales cementosos reforzados con NTC se han atribuido esencialmente a los efectos bien conocidos de relleno, nucleación y puenteo de microfisuras proporcionados por los NTC. A continuación, se presentan los resultados más relevantes de diferentes investigaciones en donde se utilizan nanoestructuras base carbono como refuerzo en cementos y concretos.

En el trabajo reportado por Monteiro [28], la incorporación de nanomateriales al hormigón es un campo de investigación en rápido crecimiento porque una pequeña cantidad de nanocompuestos puede mejorar significativamente algunas de sus propiedades.

Algunos nanomateriales pueden mejorar las propiedades mecánicas del concreto, aumentar la durabilidad y promover efectivamente la reducción del contenido de cemento, lo que resulta en una disminución de las emisiones de CO_2 .

Al ser el segundo material más consumido en el mundo, el hormigón tiene asociada una importante carga ambiental, que resulta principalmente del Cemento Portland Ordinario (OPC) utilizado como conglomerante.

Durante las últimas décadas, una gran cantidad de estudios han investigado el desempeño de diferentes mezclas de concreto para mejorar su resistencia mecánica y durabilidad mientras se desarrollan hormigones más sostenibles con un



contenido reducido de cemento. Entre ellos, varios estudios incorporan avances en nanotecnología. Debido a su pequeño tamaño, mayor superficie y actividad puzolánica, se están estudiando diferentes nanomateriales para sustituir al cemento y mejorar las propiedades del hormigón. Además de la mejora de las propiedades mecánicas, los nanomateriales también pueden promover mezclas de concreto con propiedades y capacidades adicionales o mejoradas: ductilidad, reducción de peso, auto compactación, autolimpieza, mejora de la calidad del aire, autocuración y autodetección, y una mayor durabilidad.

El trabajo reportado por Kai y colaboradores [29]. Se habla del potencial que tiene el nanotubo de carbono ya que es un nanomaterial prometedor con una buena estabilidad mecánica, eléctrica, térmica y química.

Sabiendo que el hormigón es un material de construcción que se utiliza en el campo de la construcción, y tiene un bajo costo y un rendimiento estable. El hormigón se compone de cemento, agregados y agua. Después del contacto con el agua, una reacción de hidratación forma un material cementoso. El material cementoso combina el agregado fino y el agregado grueso y transfiere efectivamente la carga de compresión al agregado más fuerte a lo largo de toda la mezcla.

Las propiedades más importantes de los materiales de hormigón incluyen resistencia a la compresión y resistencia a la flexión, tenacidad, rigidez y ductilidad. Sin embargo, el hormigón ordinario tiene un rendimiento mecánico bajo, menos tenacidad, fácil agrietamiento y poca durabilidad, lo que reduce la vida útil del hormigón y limita gravemente el desarrollo del material.

En las últimas dos décadas, se ha desarrollado la aplicación de hormigón inteligente. La capacidad de autodetección del hormigón se logra mediante un cambio en la red conductora del material conductor dentro del hormigón

En los últimos años los investigadores han explorado el rendimiento de los materiales a base de cemento reforzado con NTC. mejorando la estructura de los poros y controlando las grietas a nanoescala. Además de Tener el potencial de



proporcionar una nueva generación de materiales multifuncionales a base de cemento.

Pero hay algunos desafíos importantes; como lo es el que si estas propiedades se pueden transferir con éxito a los materiales el cual depende principalmente del NTC ya que los NTC tienen una fuerte tendencia a aglomerarse, obtener una dispersión uniforme de nanotubos de carbono es un gran desafío. También existe el problema de la escalabilidad para obtener NTC más altos y bien dispersos.

En el trabajo reportado por Leonard Chia [30], se habla de un estudio enfocado en las propiedades de dispersión, mecánicas y piezoresistivas de los compuestos cementosos reforzados con NTC utilizando un tratamiento con carboximetilcelulosa (CMC) comparándolos con otros tres métodos de mezcla existentes, incluido el mezclado directo.

Y para mejorar el comportamiento mecánico y eléctrico de los materiales a base de cemento, se han añadido filamentos y fibras de carbono como rellenos al cemento para formar compuestos cementosos. Donde Las nanofibras mejoran no sólo la capacidad de deformación de la matriz cementosa a una edad temprana, sino también las propiedades de fractura de la matriz cementosa al retrasar el inicio de grietas a nivel nanoescala.

Los nanotubos de carbono poseen una resistencia y rigidez extremadamente altas además de que las excelentes propiedades mecánicas del NTC manifiestan un inmenso potencial para ser utilizado como refuerzo en materiales a base de cemento. Investigaciones anteriores demostraron que los materiales cementosos reforzados con NTC exhiben una resistencia a la flexión, tracción y compresión notablemente mayor que el mortero de cemento simple en general.

Los NTC tienen fuertes atracciones intermoleculares para aglomerarse o entrelazarse entre sí en forma de grupos de NTC, Los grupos de NTC deterioran las propiedades mecánicas de los compuestos cementosos reforzados con NTC al inducir la concentración de tensiones y otros impactos perjudiciales como defectos



o imperfecciones. Una aglomeración severa de NTC con una gran cantidad de grupos de NTC es una indicación de una dispersión no uniforme de CNT. Dado que las propiedades ventajosas de los NTC no pueden aprovecharse completamente sin una buena dispersión, las diferencias en las propiedades mecánicas obtenidas por los compuestos cementosos reforzados con NTC en la literatura pueden ser inducidas por las diferentes dispersiones de NTC.

En la investigación reportada por Cui [31], se menciona que el aumento de la demanda de hormigón ha provocado un aumento sustancial de las emisiones de CO₂. Para lo cual se han propuesto varias estrategias para mitigar las emisiones de CO₂ en los sectores de la construcción y la ingeniería civil. Y sustituir una parte del cemento. Y a su vez desarrollar el cemento bajo en carbono (cemento de sulfoaluminato).

Se habla de principios de desarrollo verde y sostenible ya que se quieren aumentar las propiedades mecánicas y la durabilidad del hormigón, hay que recordar que el hormigón en polvo reactivo bajo en carbono se desarrolló sustituyendo el cemento Portland ordinario por cemento de sulfoaluminato. proponiendo un método eficaz para mejorar la zona de transición interfacial (ITZ), que implica la pre-saturación de partículas de arena en una dispersión de nanotubos de carbono.

El proceso de hidratación y la microestructura se exploró mediante experimentos y simulaciones MD (dinámica molecular). De los cuales obtuvieron aumento considerable en la resistencia a la compresión a 28 días, junto con un aumento del 16,7% y 6,3% en la resistencia a la flexión a 28 días para la muestra con arena presaturada dispersa en NTC en comparación con las muestras sin NTC.

Este resultado lo atribuyen a la capacidad de los NTC de mejorar la ZIT a través de la adsorción y la nucleación. Se utilizó cemento de sulfoaluminato como sustituto del cemento Portland común, creando una variante de RPC con bajo contenido de carbono. emplearon técnicas de nanoingeniería, lo que llevo a que los NTC se dispersaron estratégicamente dentro de la ITZ, lo que mejoró significativamente las



propiedades mecánicas del hormigón con bajo contenido de carbono. Estos resultados llevaron a mejoras en cuanto a economías como en procesos.

En la investigación realizada por Gao [32], se realiza el estudio de las propiedades y el potencial de los NTC como aditivos superiores para reforzar la ITZ en el hormigón y la correspondiente mejora de la impermeabilidad frente a varias relaciones agua-cemento. El hormigón es un material compuesto multifásico y la composición de cada parte dentro del hormigón no es uniforme y extremadamente compleja, lo que contribuye a que las diferencias de rendimiento entre cada componente también sean evidentes.

Las relaciones agua/cemento altas pueden provocar la reaglomeración de los nanotubos de carbono y las relaciones agua/cemento bajas promoverían que los nanotubos de carbono actuaran como papeles arrancados y debilitarían su capacidad para inhibir la propagación de fallas. Se comenta que hay pocos estudios en profundidad relacionados que consideren los mecanismos de nanomodificación de NTC en el concreto. Teniendo muestras de hormigón simple, la adición de nanotubos de carbono micronizó el ancho de la zona de transición interfacial, mejoró su dureza y redujo el ancho de la grieta por abrasión en la zona de transición interfacial del hormigón.

En el siguiente artículo analizado [33], se analizan las modificaciones de los materiales cementantes mediante la tecnología. En este caso la nanotecnología. Ya que el hormigón es un material de construcción ampliamente utilizado debido a su bajo costo, versatilidad y abundantes materias primas. El hormigón convencional tiene limitaciones con respecto a la deformación por tracción, tenacidad a la fractura y fragilidad, lo que restringe su aplicación en estructuras específicas

El trabajo reportado por esta investigación evalúa las propiedades físicas y mecánicas del hormigón con nanotubos de carbono, incluyendo resistencia a la compresión, resistencia a la tracción, módulo de elasticidad estático y dinámico,



absorción de agua, porosidad, densidad aparente, pérdida de peso, velocidad de pulso ultrasónico y resistividad eléctrica.

Para lo cual realizaron diferentes experimentos y obtuvieron que los NTC se predispersaron en las partículas de cemento en un isopropanol para producir el hormigón, un proceso probado y efectivo pero utilizado solo en pastas y morteros hasta ahora.

A pesar de la extensa investigación realizada sobre el hormigón con nanotubos de carbono (NTC–hormigón) en todo el mundo, los métodos de caracterización estandarizados para evaluar la influencia de los NTC en las propiedades del hormigón aún necesitan madurar, y el campo permanece en la etapa exploratoria. Los NTC no se dispersan directamente con los demás constituyentes de la mezcla cuando se elabora el hormigón, como lo hace comúnmente la comunidad científica. La eficacia de este método se prueba comparando las variaciones de las propiedades mecánicas y físicas obtenidas en este estudio con las de la literatura. Además, se presenta la correlación entre las propiedades anteriores y se proponen modelos de regresión cuadrática para estimarlas en función del contenido de NTC.

La dispersión de NTC en suspensión acuosa ofrece una solución más simple, más segura y potencialmente más eficiente, particularmente cuando se consideran aplicaciones a escala industrial.

En el trabajo reportado por A. Hawreen y col., [34], se utilizaron 5 diferentes tipos de NTC (prístinos y funcionalizados), los cuales fueron dispersados con un surfactante aniónico y se mezcló en diferentes proporciones con Cemento Pórtland. La proporción de NTC varió de 0.05% en peso y 0.5%. Se midieron diferentes propiedades mecánicas para determinar el efecto de los NTC en sus diferentes condiciones.

La incorporación de NTC fue efectiva para reducir la contracción temprana y a largo plazo del concreto hasta en un 54% y 15%, respectivamente. En general, la



incorporación de diferentes NTC condujo a un comportamiento de contracción similar a largo plazo.

La incorporación de NTC logró mejorar la resistencia a la compresión del hormigón hasta en un 21%. Debido a las diferencias en la relación de aspecto de los NTC y la técnica de dispersión, el concreto con diferentes tipos de NTC mostró desempeños distintos. El mejor rendimiento mecánico se encontró en el hormigón con 0,1% de NTC de menor relación de aspecto. En general, el refuerzo de NTC fue más efectivo en edades tempranas y el aumento de la cantidad de NTC a partir del 0,05 al 0,1 % al 0,5 % se produjeron propiedades mecánicas reducidas. El hormigón con NTC funcionalizados mostró un comportamiento similar al de NTC prístinos de igual relación de aspecto.

En la investigación reportada por Varisha y col., [35], se revisó el efecto sobre propiedades como la resistencia a la compresión, la resistencia a la tracción y la resistencia a la flexión, el módulo de elasticidad, la porosidad, la conductividad eléctrica y la contracción autógena del mortero de cemento. La revisión mostró que la inclusión de NTC aumentó todas estas propiedades, ya que la resistencia a la compresión más alta se logró con un contenido de NTC del 1%. Además, la resistencia a la flexión, el módulo de elasticidad, aumentó con la cantidad de NTC hasta ciertos límites y luego disminuyó debido a la aglomeración de estas partículas y la porosidad se redujo; por lo tanto, se obtuvo una estructura relativamente más densa que el compuesto simple.

En uno de los estudios, se observó el efecto de las nanopartículas en las características microestructurales de la superficie, la resistencia a la abrasión y la resistencia al deslizamiento de los pavimentos de hormigón. El hormigón modificado con nanopartículas produjo la mejora más considerable en la resistencia a la abrasión.

La resistencia a la flexión y a la compresión del mortero de cemento mezclado con nanopartículas mejoró significativamente en comparación con el mortero de cemento mezclado con nanopartículas en cada edad.

Capítulo 3. Metodología Experimental

El procedimiento experimental llevado a cabo en esta investigación se esquematiza en el siguiente diagrama de bloques:

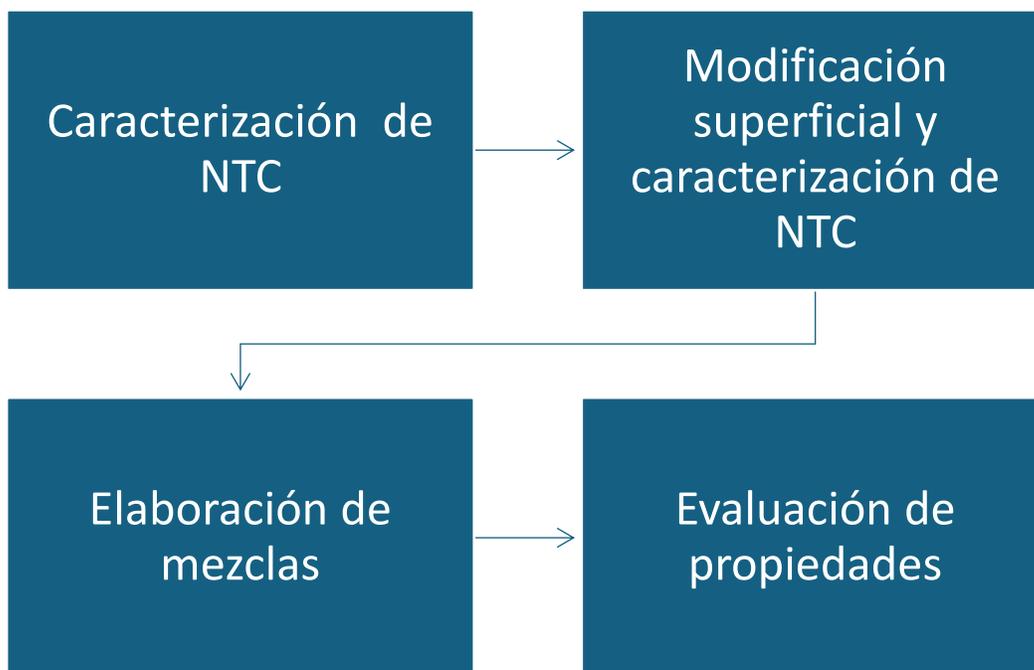


Figura 10 Esquema de la funcionalización química de los NTC

Caracterización de NTC

Los NTC utilizados en este proyecto de investigación fueron comerciales de la marca SIGMA-ALDRICH (Figura 11) y fueron evaluados utilizando diferentes técnicas para conocer sus características principales. Las técnicas utilizadas para su caracterización fueron: Espectroscopía Raman y Microscopía Electrónica de Transmisión.



Figura 11 NTC marca SIGMA-ALDRICH

Espectroscopía Raman

Una de las técnicas mayormente utilizadas para evaluar las características de los materiales base carbono, como lo son los nanotubos de carbono, es la técnica de Espectroscopía Raman. En este proyecto de investigación, se utilizó el equipo de Espectroscopía Raman del Centro de Micro y Nano Ciencias y Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional. Los espectros Raman fueron obtenidos usando un espectrómetro Jobin Yvon Horiba HR 800 con un láser de 532 nm en el intervalo de 100 a 3100 cm^{-1} . Cabe destacar que la muestra de NTC no necesitó preparación para su evaluación con esta técnica de caracterización.



Microscopía Electrónica de Transmisión

La morfología y el tamaño de los NTC, se observaron en un Microscopio Electrónico de Transmisión JEM 220FS. La preparación de las muestras consistió en su dispersión en alcohol isopropílico, utilizando un baño ultrasónico convencional durante 15 min. Con una micropipeta se tomó una alícuota y se colocó en una rejilla de cobre. Por último, la muestra se dejó secar a temperatura ambiente para su observación en el microscopio. El MET que se utilizó para evaluar las características morfológicas de los NTC utilizados en este proyecto de investigación, se encuentra en el Instituto Mexicano del Petróleo.

Modificación superficial de los NTC

Los NTC fueron sometidos a un tratamiento químico en una mezcla de ácidos (nítrico y sulfúrico) aproximadamente por 30 min bajo agitación constante, con la finalidad de romper algunos enlaces C-C en las capas más superficiales de los NTC. Este procedimiento también se realiza con el objetivo de eliminar las impurezas presentes, como carbono amorfo y/o partículas remanentes del proceso de síntesis y al mismo tiempo, este proceso es utilizado principalmente para generar grupos funcionales del tipo carboxilo que puedan servir como sitios de anclaje para otras partículas. Las características de los reactivos utilizados y las cantidades se presentan en la Tabla No. 4.

Tabla 4 Reactivos utilizados para la funcionalización de NTC

Reactivo	Fórmula	Cantidad (ml)
Ácido Nítrico	HNO ₃	9
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	27
Agua Desionizada	H ₂ O	450

El material resultante del tratamiento con ácidos fue caracterizado nuevamente utilizando Espectroscopía Raman y Microscopía Electrónica de Barrido para observar el efecto del tratamiento realizado.

Elaboración de mezclas de motero

Arena

Antes de realizar las mezclas y obtener el mortero a evaluar, se obtuvo la granulometría de la arena a utilizar, para lo cual se sometió a un proceso de tamizado en conjunto con vibración durante 2 minutos con diferentes mallas, utilizando el equipo mostrado en el Figura 12.



Figura 12 Equipo para determinación de granulometría

Cemento

El cemento utilizado en este proyecto de investigación fue de la Compañía Cementos Cruz Azul debido a las características que presenta.

Se obtuvo la mezcla de agua/cemento/arena utilizando la relación 3/4/8 en % volumen, la cual es frecuentemente utilizada en la industria de la construcción para la elaboración de estructuras prefabricadas como las conocidas ballenas, las cuales se utilizan para la elaboración de puentes vehiculares.

El agua que se incorporó en esta relación ya contenía el 0.5 % en masa de los NTC que fueron funcionalizados y 1% en masa de un surfactante.



Evaluación de resistencia a la compresión

Las mezclas fueron sometidas a ensayos de resistencia a la compresión a diferentes tiempos de fraguado: 7, 14, 21 y 28 días, de acuerdo con la norma NMX-C-061-ONNCCE-2001 [36]. Se utilizó una prensa universal marca ELE International modelo CT-7510, ubicado en el Departamento de Ingeniería de Materiales de la ESIQIE del Instituto Politécnico Nacional.

Capítulo 4. Resultados

Estudio de Granulometría

Se determinó la granulometría de 500 g de la arena con la que se mezclaría el cemento, obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla 5.

Tabla 5 Granulometría de la arena utilizada

No. de Malla	Retenido (g)	Retenido (%)
4	21	4.2
8	55.6	11.2
16	70.2	14.1
30	99.6	20.0
50	87.0	17.4
100	60.8	12.2
charola	104.0	20.8

A continuación, se presenta la Figura 13, que muestra la distribución de tamaños de la arena utilizada y que además demuestra lo obtenido en la tabla anterior.



Figura 13 Distribución de tamaños de partícula

Caracterización de Nanotubos de Carbono

A fin de conocer la estructura y morfología de los NTC se tomó una muestra de este material de una marca comercial (Sigma-Aldrich) para realizar la caracterización adecuada que permita observar detalles importantes que más adelante servirán para el reconocimiento de estos en esta investigación.

Se utilizó la técnica de Espectrometría RAMAN para conocer las principales bandas en donde vibran los enlaces correspondientes a estos materiales y se obtuvo el espectro de la Figura 14, en el cual se observan las bandas principales reportadas para este tipo de nanoestructuras base carbono, las cuales se presentan en la Tabla 6.

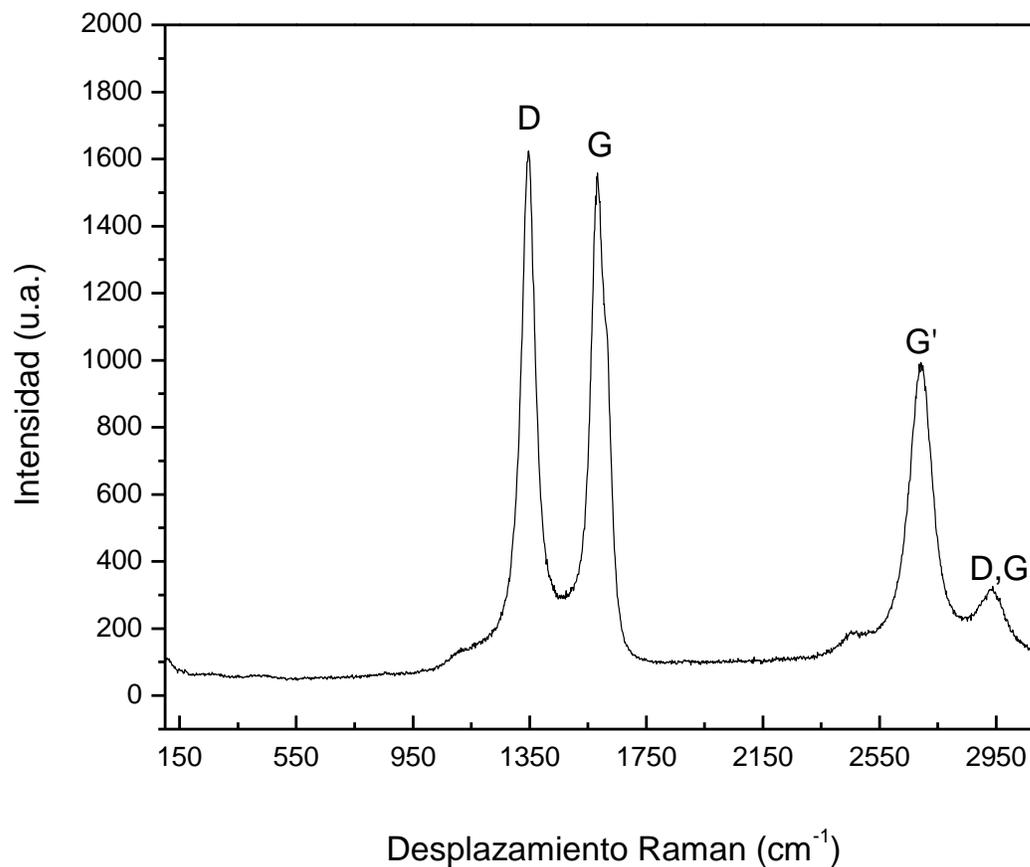


Figura 14 Espectro Raman de NTC comerciales

Tabla 6 Posiciones de las bandas en Raman

Banda	Posición (cm⁻¹)
D	1345
G	1585
G'	2686
D+G	2934

Además de la caracterización realizada por RAMAN, se realizó la caracterización de la muestra de NTC por Microscopía Electrónica de Transmisión, de la cual se obtuvieron las micrografías presentadas en la Figura 15, donde se observa el carácter multicapa de esta muestra de NTC, además se observó que estos NTC tienen una longitud mayor a las 5 μm y un diámetro externo entre 15 y 30 nm.

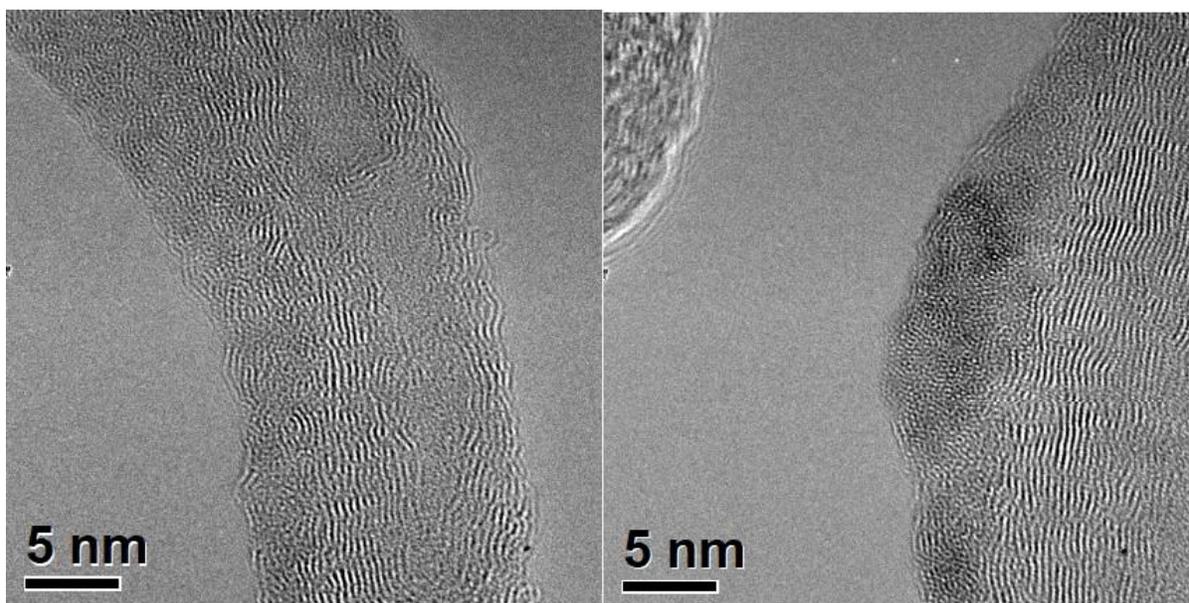


Figura 15 Micrografías obtenidas en MET de los NTC comerciales

Las micrografías anteriores permiten observar que esta muestra de NTC de marca comercial tiene predominantemente nanotubos de pared múltiple, también conocidos como MWCNT's (por sus siglas en inglés). Además, es importante señalar que no se observaron remanentes de partículas catalíticas utilizadas para el crecimiento de este material.

Modificación superficial de Nanotubos de Carbono

Se tomaron 7 gramos de NTC comerciales marca Sigma-Aldrich (Figura 16) para ponerlos en contacto con una mezcla de ácidos con el objetivo de funcionalizarlos.



Figura 16 Fotografía de NTC comerciales

La mezcla de nanotubos de carbono con los ácidos fue sometida a Ultrasonido durante 30 min (Figura 17). Este procedimiento se aplica persiguiendo varios objetivos: eliminar el carbono amorfo contenido, las partículas metálicas catalíticas remanentes del proceso de obtención y, además, generar grupos carboxilo en las capas más externas de los NTC.

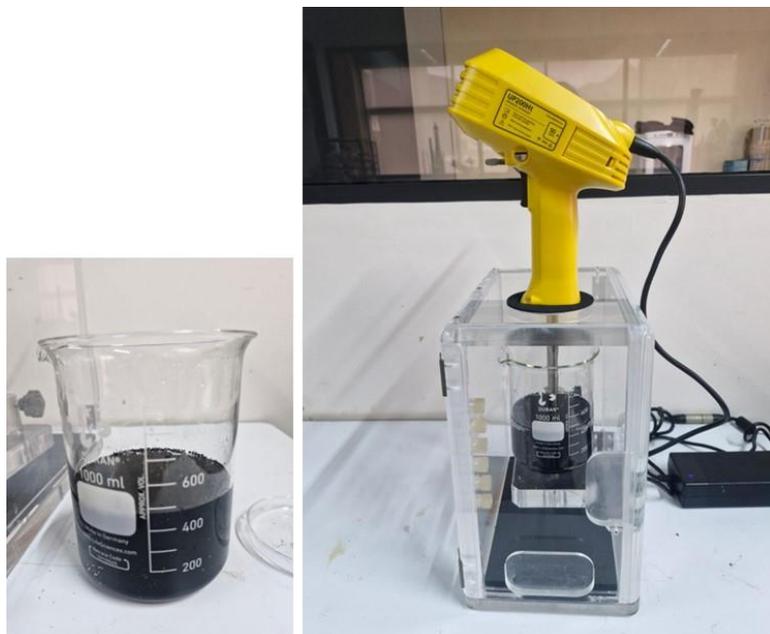


Figura 17 Proceso de funcionalización de NTC con equipo de ultrasonido

Al término de los 30 min del proceso de funcionalización con ultrasonido, la mezcla fue filtrada al vacío y lavada en repetidas ocasiones con agua destilada para eliminar los remanentes de ácidos. Al final fueron secados en una mufla a 120 °C durante 2 hrs para eliminar el agua (Figura 18).



Figura 18 Sistema de filtrado al vacío y mufla

Preparación de mezcla

Ya que el problema del uso de nanotubos de carbono como refuerzo en cementos se concentra en la mala dispersión de éstos en la matriz cerámica, en este proyecto de investigación, además de funcionalizar los NTC, éstos se mezclaron con un agente tensoactivo para contribuir a mantener los NTC distribuidos en todo el material (Figura 19).



Figura 19 Mezcla de NTC funcionalizados con tensoactivo

La mezcla de arena, cemento y agua se realizó siguiendo una relación de 8:4:3 en % volumen, sin embargo, el agua necesaria para elaborar esta mezcla, tuvo una preparación previa.

El agua utilizada para llevar a cabo la mezcla con cemento y arena se preparó de utilizando la siguiente relación: 8:4:3, arena:cemento:agua en % volumen.

El agua se preparó de la siguiente manera: se tuvo una incorporación de tensoactivo (jabón zote en barra) al 1% en peso, además, se incorporó poliacetato de vinilo

(Resistol 850) en un porcentaje del 45% en peso y los NTC se incorporaron al 0.5 % en peso.

La mezcla obtenida fue distribuida de forma homogénea en los cilindros que fueron preparados para tal fin y que posteriormente serán desmoldados para su evaluación de resistencia a diferentes edades de fraguado como lo muestra la siguiente figura:



Figura 20 Cilindros con mezcla de arena, cemento y agua

Los cilindros se dejaron fraguar en condiciones normales de presión, temperatura y humedad, de acuerdo con lo mencionado en la Norma.

Evaluación de propiedades

Los cilindros con mezcla se dejaron fraguar y se desmoldaron (Figura 21) para medir su resistencia a la compresión a diferentes tiempos: 7, 14, 21 y 28 días.

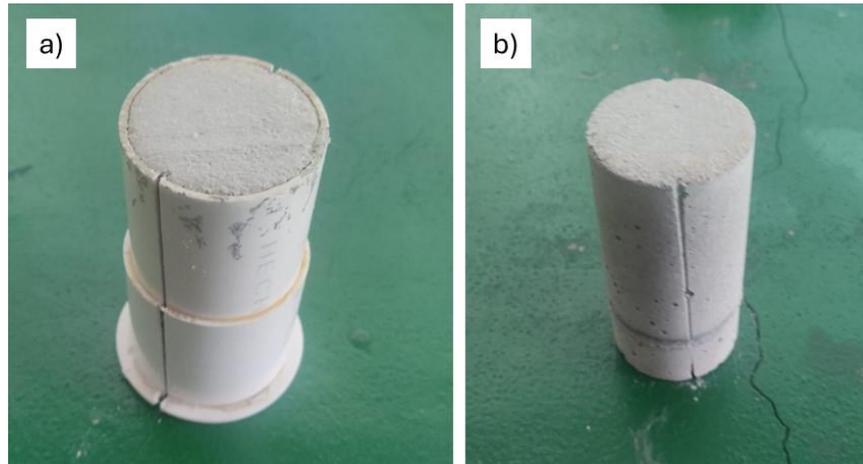


Figura 21 Cilindro antes (a) y después de “desmoldeo”

Una vez que los cilindros fueron liberados de su molde, se colocaron en la máquina donde se evaluó su resistencia a la compresión dando los resultados mostrados en la Tabla 7.

Tabla 7 Resistencia de la mezcla a diferentes tiempos de fraguado

Tiempo de fraguado (días)	Resistencia (kg/cm²)
7	115
14	167
21	225
28	290

Como puede observarse en la tabla anterior, la resistencia fue incrementando de acuerdo con el tiempo de fraguado, comenzando con 120 kg/cm² y alcanzando una resistencia máxima (a los 28 días) de 300 kg/cm². Para fines de comparación, se preparó una probeta de referencia, la cual no contiene NTC (Figura 22) y a la cual se le midió su resistencia máxima (28 días de fraguado) la cual fue de 210 kg/cm².



Figura 22 Imagen de probeta sin NTC

En la figura 23 se pueden observar as probetas después de haber realizado la prueba de resistencia a la compresión, en las cuales se puede observa la dispersión homogénea de los cúmulos de NTC.

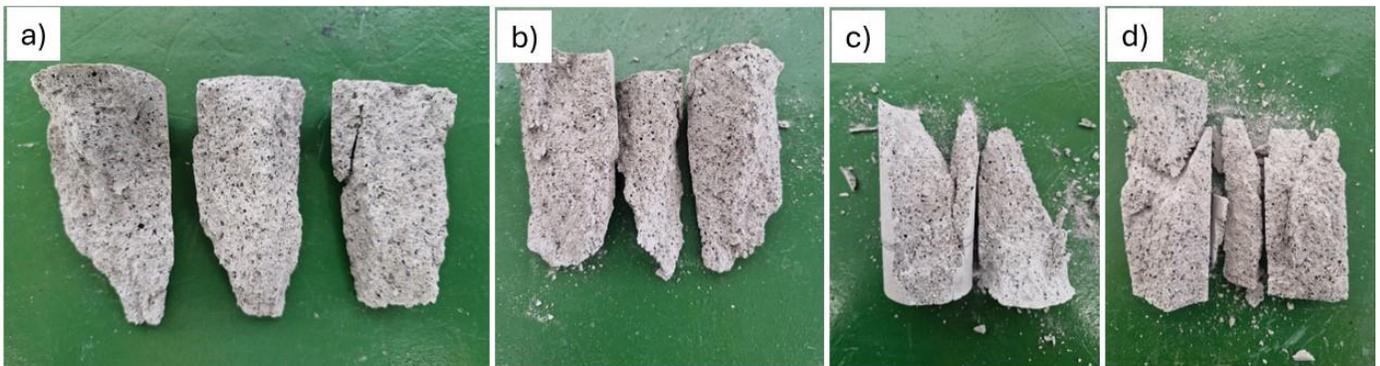


Figura 23 Probetas después de medir su resistencia



Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede llegar a la siguiente conclusión:

Fue posible proveer de propiedades adicionales (incremento de resistencia mecánica) a los cementos utilizados convencionalmente en el sector de la construcción con la incorporación de NTC, lo que permitirá sustituir materiales como las varillas con la incorporación de estas nanoestructuras base carbono. Lo anterior debido a que:

- Se evaluaron las características ópticas y morfológicas de los nanotubos de carbono utilizados como refuerzo mecánico.
- Se obtuvo una suspensión uniforme de nanotubos de carbono que permitió su dispersión homogénea en la matriz cementicia a través de su modificación superficial.
- Se obtuvo una mezcla de NTC/cemento/agua/arena homogénea que promovió una interacción uniforme entre los NTC y la matriz cementicia.
- Se evaluó la resistencia mecánica de la mezcla propuesta a diferentes tiempos de fraguado y las resistencias obtenidas superaron las reportadas para muestras sin NTC.

Referencias

1. N-CMT-2-02-001-/02, Secretaría de Comunicaciones y Transportes
2. Manual M-MMP-2-02-004, Secretaría de Comunicaciones y Transportes
3. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon, Nature 354, 56 ,1991.
4. Ball, P., Technology feature: focus on carbon nanotubes, Nature, 1999.
5. <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/products/materials-science/electronic-materials/carbon-nanomaterials#Carbon-Nanotubes>



6. Bethune, D.S., Kiang, C.H., De Vries, M.S., Gorman, G., Savoy, R. and Beyers, R., Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single atomic layer walls, *Nature*363, 605, 1993
7. <https://cnst.rice.edu/pics.htm>
8. Wang, N., Z.K. Tang, G.D. Li and J.S. Chen, *Materials science: Single-walled 4Å carbon nanotube arrays*, *Nature*408, 50-51, 2000
9. Tans, S.J., Devoret, M.H., Dai, H., Thess, A., Smalley, R.E., Dresselhaus, G. and Dekker, C., *Nature*, 386, 474, 1997
10. Yao, Z., Postma, H.W.C.H., Balents, L. and Dekker, C., *Carbon nanotube intramolecular junctions*, *Nature* 402, 273, 1999.
11. Collins, P.G. and Avouris, P. *Nanotubes for electronics*, *Scientific American*283 (6), 38-45, 2000.
12. Jorio, A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. *Carbon nanotubes. advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications*. Berlín: Springer, 2008.
13. Terrones, M. *Carbon nanotubes: Synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications*. *Int. Mater. Rev.* 49: 325–377, 2004.
14. <http://flipaperfapeno.blogspot.mx/2012/06/nanotubosde-carbono.html>.
15. José Alfredo Jiménez-Rodríguez, Vanesa Arana-Sosa, Alfredo Franco, *Síntesis de nanotubos de carbono multicapa sobre sustratos metálicos por el método de depósito químico de vapores: no todos los nanotubos son iguales**, 10(19), 93–108, 2017.
16. Cervantes–Sodi, F., Vilatela, J.J., Jiménez–Rodríguez, J.A., Reyes–Gutiérrez, L.G., Rosas–Meléndez, S., Íñiguez–Rábago, A., Ballesteros–Villarreal, M., Palacios, E., Reiband, G., Terrones, M. *Carbon nanotube bundles self-assembled in double helix microstructures*. *Carbon*, 50: 3688-3693, 2012.
17. Jiménez-Rodríguez, J. A., Arana-Sosa, V., & Franco, A. *Síntesis de nanotubos de carbono multicapa sobre sustratos metálicos por el método de depósito químico de vapores: no todos los nanotubos son iguales*. *Mundo*



Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias Y Nanotecnología, 10(19), 93–108, 2018.

18. Rosario-Castro BI, Contes EJ, Perez-Davis ME, Cabrera CR. Attachment of single-wall carbon nanotubes on platinum surfaces by self-assembling techniques. *Rev Adv Mater Sci.*, 10(4):381-386, 2005
19. Enyashin AN, Ivanovskii AL. Functionalization of carbon nanotubes by covalently bonded graphite nanoplatelets: a theoretical study. *Mendeleev Commun*, 17(4): 199-201, 2007
20. Peng Z, Holm AH, Nielsen LT, Pedersen SU, Daasbjerg K. Covalent sidewall functionalization of carbon nanotubes by a "formation-degradation" approach. *Chem Mater*. 2008
21. Yokoi T, Iwamatsu S, Komai S, Hattori T, Murata S. Chemical modification of carbon nanotubes with organic hydrazines. *Carbon*, 43(14):2869-2874, 2005
22. Qiu J, Wang G, Zhao C. Preparation and characterization of amphiphilic multi-walled carbon nanotubes. *J Nanopart Res.*, 10(4):659-663, 2008.
23. Aplicaciones médicas y efectos tóxicos de nanopartículas de ZnO, TiO₂, Ag y nanotubos de carbono, José Manuel Gutiérrez Hernández, 2013
24. Kumar, M., Ando, Y., Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: A review on growth mechanism and mass production. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10: 3739–3758, 2010
25. Pichardo Hernández, M.L., Caracterización de catalizadores, México, 2014
26. A. López-Lorente, B.M. Simonet, M. Valcárcel, Caracterización rápida de nanotubos de carbono mediante un espectrómetro Raman portátil, II Encuentro sobre nanociencia y nanotecnología de investigadores y tecnólogos de la Universidad de Córdoba. NANOUCO, 2010
27. <http://dx.doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2020.25.69626>



28. Helena Monteiro, Bruna Moura, Nelson Soares, Advancements in nano-enabled cement and concrete: Innovative properties and environmental implications, *Journal of Building Engineering*, Volume 56,104736, 2022.
29. Cui Kai, Chang Jun, Feo Luciano, Chow Cheuk Lun , Lau Denvid, Developments and Applications of Carbon Nanotube Reinforced Cement-Based Composites as Functional Building Materials *Frontiers in Materials*, 9, 2022.
30. Leonard Chia, Ying Huang, Wenjie Xia, Pan Lu, Dawei Zhang, Carbon nanotube (CNT) reinforced cementitious composites using carboxymethyl cellulose (CMC) treatment for enhanced dispersion, mechanical, and piezoresistive properties, *Construction and Building Materials*, Volume 377,131104, 2023.
31. Kai Cui, Kaikang Liang, Ting Jiang, Jixin Zhang, Denvid Lau, Jun Chang, Understanding the role of carbon nanotubes in low-carbon concrete: From experiment to molecular dynamics, *Cement and Concrete Composites*, Volume 142, 2023,105189, 2023.
32. Yuan Gao, Hongwen Jing, Zefu Zhou, Xinshuai Shi, Luan Li, Guangping Fu, Roles of carbon nanotubes in reinforcing the interfacial transition zone and impermeability of concrete under different water-to-cement ratios, *Construction and Building Materials*, Volume 272, 121664, 2021.
33. E.D. Reis, H.F. Resende, A.L. Christoforo, R.M. Costa, F. Gatuingt, F.S.J. Poggiali, A.C.S. Bezerra, Assessment of physical and mechanical properties of concrete with carbon nanotubes pre-dispersed in cement, *Journal of Building Engineering*, Volume 89,109255, 2024.
34. A. Hawreen, J.A. Bogas, Creep, shrinkage and mechanical properties of concrete reinforced with different types of carbon nanotubes, *Construction and Building Materials*, Volume 198, Pages 70-81, 2019.
35. Varisha, Mohd Moonis Zaheer, Syed Danish Hasan, Mechanical and durability performance of carbon nanotubes (CNTs) and nanosilica (NS)



admixed cement mortar, *Materials Today: Proceedings*, Volume 42, Part 2,
Pages 1422-1431, 2021.

36.NMX-C-061-ONNCCE-2001