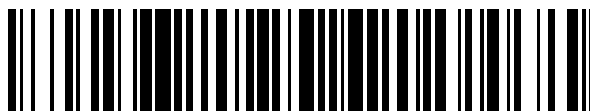


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 912**

51 Int. Cl.:

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 22/02 (2006.01)

C04B 14/02 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

C01B 32/05 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2010** **PCT/MX2010/000153**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2011** **WO11074930**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2010** **E 10837926 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017** **EP 2514728**

54 Título: **Hormigón reforzado con nanomateriales híbridos**

30 Prioridad:

17.12.2009 MX 2009013931

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.08.2017

73 Titular/es:

**URBANIZACIONES INMOBILIARIAS DEL
CENTRO, S. A. DE C.V. (100.0%)
Circuito Alamos 51 Col. Alamos 2a. Sección
CP. 76160 Querétaro, MX**

72 Inventor/es:

**SOTO MONTOYA, JOSÉ ANTONIO;
MARTINEZ ALANIS, MAURICIO;
TERRONES MALDONADO, MAURICIO;
TERRONES MALDONADO, HUMBERTO y
RAMÍREZ GONZÁLEZ, DANIEL**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 627 912 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Hormigón reforzado con nanomateriales híbridos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a hormigones reforzados y en particular a un hormigón reforzado con materiales nanoestructurados.

10 Antecedentes de la invención

En la industria de la construcción existe un material compuesto que es de uso generalizado, un material en forma de una pasta que comprende otros materiales para ganar volumen y que tiene excelentes propiedades mecánicas, éste material es el hormigón. A lo largo de su historia, el hormigón ha ido sufriendo modificaciones importantes pasando de aglutinante de albañilería hasta ser elemento primordial en la construcción de estructuras resistentes y esbeltas, tal como el hormigón reforzado.

El hormigón tiene diversas clasificaciones basadas principalmente en su capacidad de resistir tensiones o su resistencia a la compresión y el tiempo necesario para adquirir dicha resistencia (secado). De esta manera, se pueden obtener el hormigón de resistencia normal y el de alta resistencia o el de resistencia rápida. Es importante mencionar que existe toda una industria nacional e internacional que ha generado distintos materiales que pueden combinarse con el hormigón con el fin de que adquiera nuevas propiedades. Estos materiales son conocidos como aditivos, fluidificantes, retardantes del fraguado, impermeabilizantes, inclusores de aire y fibras como refuerzo a las tensiones. En otras palabras, el hormigón es una mezcla que puede aceptar un gran número de agentes externos (aditivos) sin detrimento de su característica principal (resistencia a la compresión) y con una ganancia en sus propiedades originales.

Por otra parte, en los últimos años se ha incrementado el interés por desarrollar materiales compuestos, que combinen dos o más componentes y cuyas propiedades permitan su uso en diversas áreas. Más recientemente se ha incrementado el interés en el uso de materiales a escala nanométrica para fabricar nanocompuestos con propiedades mejoradas. Los nanotubos de carbono son excelentes candidatos para fabricar nanocompuestos, ya que éstos pueden llegar a ser 100 veces más resistentes que el acero y seis veces más ligeros que éste.

Un ejemplo de lo anterior, es el documento W02009/099640 que desvela un método para fabricar materiales compuestos que comprenden cemento reforzado con nanotubos de carbono dispersados, mediante aplicación de energía ultrasónica y utilizando un tensioactivo para formar una dispersión fluida de nanotubos de carbono y la mezcla de la dispersión con cemento de manera que los nanotubos de carbono puedan estar bien dispersados en la matriz cementosa.

Además, el documento US2008/0134942 desvela el uso de nanotubos de carbono en materiales compuestos de cemento, en los que se utiliza cemento, material de agregado, nanotubos de carbono y un plastificante.

Konsta-Gdoutos et al. desvelan ("*Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites*", *CEMENT AND CONCRETE COMPOSITES*, ELSEVIER APPLIED SCIENCE, BARKING, Reino Unido, vol. 32, n.º 2, 27 de octubre de 2009, páginas 110-115, XP026823846, ISSN: 0958-9465) el uso de dos clases de NTCPM sin tratar disponibles en el mercado de dimensiones cortas o largas en combinación con tensioactivos y su efecto, especialmente con respecto a su relación de aspecto, en las características mecánicas y de fractura del hormigón reforzado.

Dentro de los diferentes tipos de nanotubos de carbono, existen estructuras de pared sencilla y de pared múltiple, además de una diferenciación de acuerdo con los elementos que se unen a las paredes de los nanotubos mediante tratamientos físicos y/o químicos. Por ejemplo, diferentes elementos pueden reemplazar los átomos de carbono en las paredes. Entre éstos están el nitrógeno, fosforo, potasio, silicio, oxígeno, boro, etc. Adicionalmente, es posible que grupos covalentes se unan covalentemente a las paredes de los nanotubos, en particular grupos metilo, carbonilo, hidroxilo, etc. La modificación de la superficie de los tubos ya sea por dopaje o funcionalización, aumenta la reactividad de la superficie de los mismos, que es esencial para crear fuertes interacciones entre los nanotubos y las matrices en cuestión tal como el cemento o el hormigón.

Considerando que las nanoestructuras son capaces de transferir propiedades de masa a matrices de hormigón cuando se mezclan de forma correcta, homogénea y en una relación adecuada, y que el hormigón hidráulico de cemento-agua + agregados puede aceptar agentes externos, es posible generar una nueva familia de cementos nanoestructurados con propiedades mecánicas mejoradas mediante la adición de cantidades mínimas de nanomateriales (por ejemplo, 0,1-10 % en peso). Al respecto, es importante mencionar los trabajos de Matthew Brenner sobre la mezcla de nanofibras de carbono reforzadas con nanotubos de carbono (puros) en cemento y hormigón, en los que se notifican aumentos en la resistencia a la compresión de las muestras con estas mezclas respecto de las que no tienen el aditivo.

Ninguno de los documentos mencionados anteriormente usó nanotubos de carbono de pared múltiple dopados o funcionalizados, que aumentan considerablemente la transferencia de carga de los tubos al hormigón debido al dopaje o los sitios funcionales de los nanotubos.

5 En general, se puede considerar al hormigón como una serie de esporas que se unen y proporcionan una alta resistencia al compuesto puesto que están entrelazadas como "erizos de mar", dicha estructura maneja mejor la resistencia, ya que los erizos no se entrelazan por sus puntas y se separan cuando están en tensión, la presente invención se refiere a la integración de dichas estructuras cristalinas catalizándolas en la pared de nuestros tubos. Tras el dopaje de dichos nanotubos éstos se vuelven más reactivos permitiendo una unión de este tipo, uniendo de este modo las esporas con un elemento de tamaño similar tal como el nanotubo, obteniendo de esta manera un doble efecto, tras la compresión los tubos que unen de espора a espора actúan como un confinamiento, aumentando su resistencia a la compresión, y tras la tensión el tubo actúa como un tensor entre las esporas que crecen en su superficie.

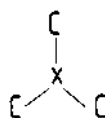
15 Por materiales híbridos de acuerdo con la presente invención, se entiende la inclusión de nanotubos dopados (de tipo bambú), nanobarras de SiOx y nanoplacas (o nanoescamas de SiOx, AlOx).

Es importante mencionar que el uso de nanotubos dopados y en particular nanotubos dopados con nitrógeno, cuando se mezclan con los hormigones, promueven la formación de nuevas nanoestructuras de SiOx (escamas y barras) aumentando por dos las propiedades mecánicas del hormigón. Cuando no se añaden nanotubos dopados con nitrógeno sino otros nanotubos (tal como los de los documentos citados anteriormente, en los que se usan materiales no dopados con nitrógeno), estas nuevas estructuras de SiOx y AlOx NO interaccionan con los nanotubos. Por tanto, la combinación de nanotubos dopados con nitrógeno, escamas de SiOx y AlOx y nanobarras de SiOx forman un nuevo nanomaterial híbrido que es más resistente dentro del hormigón.

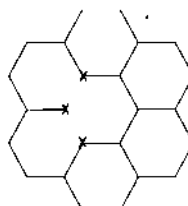
25 En el estado de la técnica los tubos tienen redes cristalinas perfectas pero el dopaje de la invención genera imperfecciones en los tubos, por lo que la red gráfica no es perfecta.

30 Primero: la expresión "tubos dopados" es aplicable a una sustitución de elementos en la disposición de una red gráfica no perfecta, en la que son 3 tipos de dopaje:

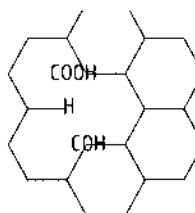
Tipo I: sustituciones de átomos de carbono (con cualquier átomo disponible) en la red gráfica sin vacante.



35 Tipo II: sustituciones de átomos de carbono (con cualquier átomo disponible) en la red gráfica con vacante.



40 Tipo III: sustituciones de átomos de carbono (con hidrogeno -H o grupos carbonilo o carboxilo -COH o COOH) con sitios que tiene vacante general.



45 En todos los casos, x varía del 0,1 al 10 % en p.a. (porcentaje atómico), x = H, N, P, OX, S, Si, Se, B... grupos carbonilo, carboxilo incluyendo cualquier combinación o permutaciones.

Segundo: además del dopaje, las dimensiones de los tubos y también la relación de aspecto son diferentes con respecto a los trabajos anteriores referidos.

5 Tercero: en el hormigón nanoestructurado que se describe, se proporcionan combinaciones de nanomateriales pero los mecanismos de refuerzo son diferentes:

1. con nanotubos de pared múltiple o multicapa (NTCPM), con una red gráfica imperfecta, con dopaje de tipo III disminuido (<2-3 % en p.a.), y una reactividad inferior con oxígeno. No hay presentes nanoestructuras diferentes en comparación con las añadidas (es decir los nanotubos), el aumento moderado en la resistencia es debido a la presencia de los nanotubos y a su distribución en el material.
- 10 2. con COx, con una red imperfecta con dopaje de tipo III (3-5 % en p.a.) y una reactividad con oxígeno moderada. No hay presentes nanoestructuras de SiOx ni de AlOx tras la adición de los nanotubos, el aumento moderado en la resistencia es debido a la presencia de los nanotubos y a su distribución en el material.
- 15 3. con CNx, con una red imperfecta con dopaje de tipos I y II (0,1-10 % en p.a.) con alta reactividad al oxígeno. Hay presente una disposición de nanoestructuras híbrida que consiste en nanofibras y nanoplacas de SiOx y AlOx, con presencia de CNx. Debido a su alta reactividad, las estructuras de SiOx y AlOx son catalizadas por los tubos de CNx, y el resultado no es solamente una mezcla de nanotubos y cemento con agua, sino que los nanotubos de CNx se catalizan durante la mezcla del cemento con agua por medio de una reacción exotérmica
- 20 formando nanofibras y nanoplacas de SiOx y AlOx, creando una modificación en la estructura nanométrica del hormigón que no se ha notificado anteriormente.

25 Cuarto: Los nanotubos de carbono que funcionan mejor son los dopados con N, y su estructura es de tipo bambú y esto no se desvela en ninguna de las patentes de la técnica anterior y, de hecho, no son exactamente tubos en sí mismos basándose en su estructura física.

30 Las aplicaciones de un hormigón fabricado de acuerdo con la presente invención son tan amplias como el uso del propio hormigón en la actualidad, la industria de la construcción no se limita a un sector en particular, sino que abarca desde las obras civiles mas grandes tales como presas, centrales eléctricas, vías de comunicaciones, hasta edificios complejos de gran tamaño y volumen, y también el sector de la vivienda, en el que la aplicabilidad de este material es de gran importancia debido a las siguientes razones.

- Como el hormigón de la invención es mucho más resistente que el hormigón habitual, se requiere menor cantidad de hormigón para la construcción de los elementos estructurales de la vivienda, y por tanto hay una mayor área útil disponible.
- 35 - Como los elementos estructurales implicados tienen un menor espesor, el peso relacionado de dichos elementos también es menor, por tanto el manejo de los mismos se simplifica se requiere menos personal o mano de obra para el manejo de los mismos.
- Como los elementos estructurales son más ligeros y más fáciles de manejar, su fabricación se simplifica en ambientes controlados para prefabricar una estructura, permitiendo la industrialización de las casas prefabricadas de hormigón.
- 40 - Mediante la disminución de la cantidad de cemento utilizado, se conserva la ecología puesto que una tonelada de cemento producido es equivalente a una tonelada de CO₂ producido.
- Los elementos decorativos de cualquier tipo de fachada requerirán menores espesores para soportar las presiones provocadas por vientos y sus demandas habituales de resistencia y, por tanto, significa un peso menor para la estructura principal ahorrando de esta manera en los costes de cimentación de la estructura.
- 45

Sumario de la invención

50 Por tanto, un objetivo de la invención es proporcionar un hormigón reforzado, caracterizado porque comprende cemento y una dispersión que incluye agua, un tensioactivo, nanotubos de carbono multicapa en los que los átomos de carbono en sus paredes externas están sustituidos por átomos de otro elemento y nanotubos de carbono multicapa que tienen en su superficie grupos químicos.

55 Además, otro objetivo de la invención es proporcionar un método para reforzar hormigón, que comprende las etapas de formar una dispersión de tensioactivo, nanotubos de carbono multicapa que tiene átomos de carbono en sus paredes externas sustituidos por átomos de otro elemento y nanotubos de carbono multicapa que tienen en su superficie grupos químicos; y mezclar la dispersión con cemento para formar un hormigón reforzado.

60 Breve descripción de las figuras

Para una mejor comprensión de la invención, a continuación se proporciona una divulgación de la misma, junto con dibujos adjuntos a la misma, en la que:

65 La figura 1a muestra modelos de Nanotubos de carbono con diferentes orientaciones de los hexágonos; La figura 1b es un esquema de una lámina de grafeno y de un nanotubo con estructura en zigzag de pared

sencilla;

La figura 2 es un diagrama del proceso para la síntesis de nanotubos de carbono, empleando deposición química de vapores asistida por pulverización (AACVD), y del crecimiento empaquetado de los nanotubos.

La figura 3a es el patrón de difracción de rayos X de los nanotubos;

La figura 3b es una imagen que muestra la cristalinidad de los nanotubos;

La figura 3c es una imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de los nanotubos;

La figura 4 es una gráfica realizada por barrido electrónico para el cemento Portland;

Las figuras 5a, 5b y 5c son micrografías de microscopía electrónica de barrido que ilustran la morfología del cemento gris o Portland, al igual que los tamaños de partícula, que varían de 1 μm hasta 15 μm ;

La figura 6 es un esquema que representa el concepto de adición de 2 tipos de nanotubos a cemento para obtener el nuevo material compuesto nanoestructurado;

La figura 7a es una micrografía obtenida con un microscopio electrónico de barrido, en la que se muestra el empaquetamiento alineado de los nanotubos de carbono dopados con grupos funcionales OH;

La figura 7b es una micrografía obtenida con un microscopio electrónico de barrido, donde se muestra el empaquetamiento alineado de nanotubos dopados con nitrógeno;

La figura 8a es un esquema del proceso de dispersión ultrasónica simultánea;

La figura 8b es un esquema del efecto que provoca el agente tensioactivo a los paquetes de nanotubos de carbono y el medio acuoso, que se traduce en una dispersión homogénea, además compatible para la fabricación de la mezcla de hormigón objetivo;

La figura 9a es un esquema del molde de PVC utilizado para la fabricación de los tubos de prueba de hormigón reforzado;

La figura 9b ilustra un tubo de prueba de hormigón reforzado utilizado para ensayos de resistencia mecánica;

Las figuras 10a, 10b y 10c muestran micrografías de la dispersión con nanotubos en diferentes porcentajes, en la parte inferior de cada figura hay una imagen con mayor detalle de la misma muestra; y

Las figuras 11a, 11b, 11c y 11d muestran bloques de nanotubos dispersados y estructuras nanométricas catalizadas.

Descripción detallada de la invención

Los agentes utilizados para reforzar el hormigón, son nanoestructuras de carbono conocidas como nanotubos, que son estructuras cilíndricas, de múltiples capas concéntricas, dispuestas en paredes o redes de grafeno (red hexagonal de carbono) en forma de tubo (Fig. 1). Los átomos de carbono dentro de éstos cilindros de grafeno están unidos fuertemente mediante enlaces covalentes. Hay que hacer notar que el enlace carbono-carbono es uno de los más resistentes que existen en la naturaleza. Sin embargo, algunos de los átomos de carbono de las redes hexagonales pueden reemplazarse por otros elementos o grupos funcionales que hacen que estos tubos sean más reactivos y que sus interacciones con diferentes matrices sean mayores. Dentro de los grupos o elementos que pueden reemplazar a los átomos de carbono pueden enumerarse N, P, O, S, Si, B, Se, etc., o cualquier grupo funcional -OH, -OOH u OH.

Las dimensiones de los nanotubos de carbono de múltiples capas utilizados en la presente invención tienen una longitud media de 300 μm y diámetros de 30-70 nm, y se sintetizaron con el método de AACVD (*Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition*), que usa una solución que contiene una fuente de carbono y un catalizador que es responsable del crecimiento (por ejemplo, metales de transición tales como Ni, Fe y Co). Esta solución se procesa ultrasónicamente con el fin de generar un aerosol (Fig. 2) y por medio de un flujo de gas inerte se transporta a través de un tubo de cuarzo a los reactores de alta temperatura en los que ocurre el crecimiento de los nanotubos.

Otras características importantes de los nanotubos de la presente invención son:

- Reactividad, provocada por el dopaje o los grupos funcionales, lo que permite una mayor interacción entre el nanotubo de carbono y la matriz en cuestión para fabricar el nanocompuesto.
- Excelente grado de cristalinidad de los nanotubos (Fig. 3b).
- Excelente pureza de los nanotubos que se puede observar en las figuras 3a, 3b y 3c.

El cemento Portland utilizado en la presente invención se forma por los siguientes óxidos de acuerdo con la lista que se muestra a continuación:

- 64 % de óxido de calcio,
- 21 % de óxido de silicio,
- 5,5 % de óxido de aluminio,
- 4,5 % de óxido de hierro,
- 2,4 % de óxido de magnesio,
- 1,6 % de sulfatos
- 1 % de otros materiales, principalmente agua.

Con el fin de caracterizar el cemento Portland utilizado en estos experimentos, se realizó un estudio previo del tamaño de partícula usando microscopía electrónica de barrido (Fig. 4), así como un análisis de la composición

química del material, usando la técnica de dispersión energética de rayos X (EDX por sus siglas en Inglés). En las Figs. 5a-5c se muestran micrografías de microscopía electrónica de barrido, que ilustran la morfología del cemento gris o Portland en diferentes resoluciones, así como el tamaño de partícula, de 1 µm a 15 µm.

Elemento	% en peso	% en p.a.
Ca	39,45	22,21
O	35,43	49,96
C	8,3	15,59
Si	6,47	5,2
S	4,19	2,95
Al	2,07	1,73
Fe	1,97	0,8
K	1,15	0,66
Mg	0,97	0,9

El objetivo de la presente invención es el estudio del uso de las propiedades mecánicas de nanotubos de carbono dopados y funcionalizados con el fin de aumentar las propiedades mecánicas del hormigón usando cantidades mínimas de nanotubos. La clave de la presente invención se relaciona con la interacción de los sitios activos en la superficie de la nanoestructura (dopaje), es decir, usando nanotubos de carbono con paredes externas dopadas (átomos de carbono sustituidos por átomos de otros elementos; Fig. 6) así como el que tiene grupos funcionales en su superficie (funcionalizados con grupos químicos con los mencionados anteriormente; Fig. 6), aprovechando la relación de aspecto (longitud/diámetro) de los nanotubos de carbono, relación de aspecto única con respecto los otros materiales utilizados como agregado anteriormente; las relaciones de aspecto de los nanotubos utilizados varían de 30.000 y 50.000.

Dispersión de nanotubos en un medio adecuado

En hormigones, la mezcla hormigón-agua define su resistencia mecánica. Por tanto, es posible realizar la mezcla de los nanotubos de dos maneras: a) dispersándolos en cemento o b) dispersándolos en agua y después en cemento. Puesto que las dispersiones en cemento son poco factibles debido a la consistencia del material cuando se fabrica, lo más conveniente es realizar dispersiones de nanotubos homogéneas en agua que más tarde se añadirán al cemento.

Inicialmente los nanotubos se disponen en disposiciones alineadas tales como montones y estas disposiciones son por lo general hidrófobas, dificultando una dispersión homogénea en el medio. Debido a esta razón, es importante usar un agente activo superficial o tensioactivo con el fin de realizar dispersiones homogéneas de los nanotubos, obteniendo de este modo el medio adecuado para la preparación del hormigón reforzado con nanotubos de carbono. En las figuras 7a y 7b se muestra el empaquetamiento alineado de nanotubos de carbono dopados con grupos funcionales y dopados con nitrógeno respectivamente.

Para la preparación de dispersiones en casos de nanotubos de carbono de pared múltiple dopados y/o funcionalizados, se usaron diferentes tasas basadas en el porcentaje en peso de nanotubos con respecto al peso del cemento que se usa para fabricar la mezcla en cuestión. En particular, se usa un matraz Erlenmeyer, que contiene un tensioactivo habitual (detergente líquido con pH 9, también es posible usar SDS u otro tipo de tensioactivo) en agua al 0,3 % con respecto al volumen de agua (Fig. 8a). Después, se usó un proceso de dispersión, mediante la inmersión del matraz en un baño ultrasónico (usando un transductor electroacústico de 42 kHz en un ciclo continuo de 30 minutos) y disponiendo simultáneamente dentro del matraz una punta ultrasónica de 500 vatios con pulsos de ultrasonidos de 5 minutos y 3 minutos de detención. En la figura 8b se muestra el efecto provocado por el tensioactivo sobre los nanotubos de carbono (lado izquierdo) y el medio acuoso, lo que da como resultado una dispersión homogénea (lado derecho), compatible además para la realización de la mezcla de hormigón.

Fabricación de tubos de prueba de control

El diseño experimental para la obtención de hormigón reforzado nanoestructurado, usando nanotubos de carbono dopados o funcionalizados, comprende la fabricación de tubos de prueba que tienen dimensiones de acuerdo con las normas ASTM (*American Society Testing of Materiales*). Se obtuvieron diferentes muestras con diferentes concentraciones de nanotubos dopados o funcionalizados. Por ejemplo, se usaron los siguientes porcentajes en peso con respecto al peso del cemento gris o Portland: 1,0 %, 0,1 % y 0,01 %.

El molde se obtiene a partir de un tubo de PVC cortado en segmentos de 10 cm de largo, en el que se efectúa un corte transversal para facilitar la extracción del tubo de prueba una vez que el hormigón se ha secado y se encuentra en estado sólido (Figuras 9a y 9b).

Los resultados experimentales se proporcionaron estadísticamente mediante el uso de dos tubos de prueba con una mezcla de 400 g de cemento Portland gris, 200 ml de solución acuosa con un 0,3 % de tensioactivo (pH 9).

Para la mezcla de nanotubos de carbono dopados y funcionalizados, se vertieron 200 g de cemento gris en un recipiente de plástico, posteriormente, la solución acuosa se vierte lentamente (dicha solución que lleva los nanotubos de carbono dispersados) mezclando manualmente de forma continua. Finalmente, se mide el grado de alcalinidad, obteniendo de este modo un pH de aproximadamente 12.

Posteriormente, se colocan moldes sobre una placa de madera cubierta de una película plástica con el fin de evitar la pérdida de humedad debida a la solución de base, y la mezcla de nanotubos de cemento se vierte en los mismos. Tras concluir el vertido, se coloca una película plástica en la parte superior del molde (con el fin de evitar la pérdida excesiva de humedad).

Después de 24 h, los tubos de prueba se extraen de los moldes de manera que los tubos de prueba se deslicen hacia abajo. El tubo de prueba se coloca en un recipiente plástico en una abrazadera un poco más alta que la altura del tubo de prueba, para curarse durante 24 h.

Una vez que ha terminado el tiempo de curado, los tubos de prueba se retiran del medio líquido y se colocan sobre una superficie, con un trapo húmedo y superficialmente seco, los tubos de prueba se limpian para suprimir el agua en exceso de su superficie y se rotulan de acuerdo con el tipo de mezcla.

Se fija un conjunto de 4 tubos de prueba por cada tipo de mezcla que tiene 1 control y 3 muestras de prueba. La diferencia en la serie de mezclas es el tipo de solución acuosa añadida al cemento. Dicha solución se diferencia de acuerdo con el tipo de nanotubo dopado que lleva, también de acuerdo con la concentración de la nanoestructura que va del 0,01 % al 1,0 % en peso del cemento.

Es importante mencionar que durante la preparación de soluciones acuosas con nanotubos de carbono, se observó que para porcentajes del 0,01 % al 0,1 % en peso, las dispersiones son muy homogéneas y prácticamente no se observa ningún conglomerado de nanotubos (Fig. 10a y 10b), al contrario que el resto de concentraciones en las que aparecieron grumos y conglomerados. Para porcentajes del 1 % en peso de nanotubos dopados o funcionalizados, la solución acuosa estaba muy saturada: 4 g de nanotubos de carbono en 200 ml de agua más el 0,3 % de tensioactivo (Fig. 10c). El fenómeno de extrema viscosidad se observa después de aproximadamente 5 minutos de haber iniciado el proceso de dispersión y, por tanto, la solución se va tornando cada vez más viscosa, reduciendo de este modo la eficacia de la cavitación, lo que da como resultado en algunos sitios paquetes de nanotubos de carbono, especialmente cuando los nanotubos de carbono están dopados con nitrógeno.

Los tubos de prueba se comprimieron hasta la ruptura por compresión simple usando una prensa hidráulica de 120 toneladas de capacidad, todas los tubos de prueba se depositaron y se cubrieron con placas de acero recubiertas con neopreno (accesorios de la prensa) para normalizar la fuerza aplicada a la sección transversal del cilindro, dando como resultado en cada caso una compresión asociada a cada tubo de prueba.

Mezcla	Descripción
2	Cemento blanco + agua sin fraguado
3	Cemento Gris + (Agua, Aditivo) [4,1]
4	Cemento Blanco + (Agua, Aditivo) [4,1]
5	Cemento Gris + (Agua, Tensioactivo al 0,3 %)
6	Cemento Gris + (Agua, Tensioactivo al 0,3 %) + MWCNT_NX [0,01 % en peso]
7	Cemento Gris + (Agua, Tensioactivo al 0,3 %) + MWCNT_NX [0,1 % en peso]
8	Cemento Gris + (Agua, Tensioactivo al 0,3 %) + MWCNT_OX [0,01 % en peso]
9	Cemento Gris + (Agua, Tensioactivo al 0,3 %) + MWCNT_OX [0,1 % en peso]
11	Cemento Gris + (Agua, Tensioactivo al 0,3 %) + MWCNT_NX [10 % en peso]
12	Cemento Gris + (Agua, Tensioactivo al 0,3 %) + MWCNT_OX [10 % en peso]
13	Cemento Blanco + {(Resina, Aditivo) [2,1]} + MWCNT_OX (0,1 % en peso de resina)
14	Cemento Gris + Agua + {(Resina, Aditivo) [2,1]} + MWCNT_OX (0,1 % en peso de resina))
17	Cemento Gris + Agua + {(Resina, Aditivo) [2,1]} 3,1

ES 2 627 912 T3

Mezcla	n.º	D [cm]	H [cm]	A [cm ²]	V [cm ³]	P [g]	p [g/cm ³]	Pu [kg]	σ [kg/cm ²]	σ [MPa]
2	1	3,8	9,2	11,34	104,34	179	1,72	900	79,36	7,78
	2	3,9	9,5	11,95	113,49	179	1,58	1800	150,68	14,78
	3	3,9	9,5	11,95	113,49	185	1,63	1200	100,45	9,85
	4	3,9	9	11,95	107,51	167	1,55	1200	100,45	9,85
3	1	3,8	9,6	11,34	108,88	184	1,69	2200	193,98	19,03
	2	3,8	9,6	11,34	108,88	181	1,66	4400	387,97	38,06
4	1	3,8	8,5	11,34	96,40	144	1,49	3000	264,52	25,95
	2	3,8	9,6	11,34	108,88	155	1,42	2200	193,98	19,03
	3	3,8	9,7	11,34	110,01	159	1,45	2000	176,35	17,30
5	1	3,9	9,5	11,95	113,49	181	1,59	2000	167,42	16,42
	2	3,9	9,5	11,95	113,49	174	1,53	1800	150,68	14,78
6	1	3,8	9,6	11,34	108,88	184	1,69	3800	335,06	32,87
	2	3,8	9,6	11,34	108,88	184	1,69	2200	193,98	19,03
7	1	3,8	9,4	11,34	106,61	173	1,62	3000	264,52	25,95
	2	3,8	9,4	11,34	106,61	175	1,64	3800	335,06	32,87
	3	3,8	9	11,34	102,07	166	1,63	2200	193,98	19,03
8	1	3,9	8,4	11,95	100,35	154	1,53	2400	200,91	19,71
	2	3,9	9,3	11,95	111,10	174	1,57	3200	267,87	26,28
	3	3,9	9,4	11,95	112,29	173	1,54	3400	284,62	27,92
9	1	3,9	8,8	11,95	105,12	164	1,56	1400	117,19	11,50
	2	3,9	9	11,95	107,51	162	1,51	1000	83,71	8,21
	3	3,9	8,8	11,95	105,12	155	1,47	1800	150,68	14,78
11	1	3,9	9,3	11,95	111,10	158	1,42	1400	117,19	11,50
	2	3,8	8,9	11,34	100,94	147	1,46	2800	246,89	24,22
	3	3,8	8,9	11,34	100,94	148	1,47	1200	105,81	10,38
12	1	3,8	8,8	11,34	99,80	144	1,44	1100	96,99	9,51
	2	3,8	8,9	11,34	100,94	144	1,43	1000	88,17	8,65
	3	3,9	8,6	11,95	102,73	144	1,40	900	75,34	7,39
13	1	3,8	9,4	11,34	106,61	181	1,70	4000	352,70	34,60
	2	3,8	9,7	11,34	110,01	190	1,73	1800	158,71	15,57
14	1	3,8	9,7	11,34	110,01	158	1,44	1100	96,99	9,51
	2	3,9	9,3	11,95	111,10	153	1,38	1000	83,71	8,21
17	1	4	10	12,57	125,66	194	1,54	900	71,62	7,03
	2	3,9	9,5	11,95	113,49	183	1,61	900	75,34	7,39

Una vez que los tubos de prueba de hormigón reforzado se han sometido a ensayos mecánicos para analizar la resistencia a la compresión, se obtuvieron resultados importantes. Se observaron incrementos significativos en las propiedades mecánicas para tubos de prueba reforzados, con porcentajes del 0,01 % de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, así como se observó la dispersión de nanoestructuras en la matriz de hormigón (Figuras 11a-11d).

En las imágenes mostradas en las Figuras 11a-11d se puede ver bloques de nanotubos que no estaban totalmente dispersados, y también formas cristalinas que pueden ser un producto de la reacción entre el cemento y el agua y los nanotubos de carbono dopados. La forma en la que los nanotubos catalizan en su superficie activa las estructuras cristalinas permite deducir un patrón de comportamiento adecuado entre las dos estructuras, fenómeno que probablemente provoque la mejora de las propiedades mecánicas del hormigón.

La presente invención se ha desvelado en sus realizaciones preferidas.

REIVINDICACIONES

1. Un hormigón reforzado, **caracterizado por que** comprende:

5 un cemento y una dispersión que incluye agua, un tensioactivo, nanotubos de carbono multicapa en los que los átomos de carbono en sus paredes externas están sustituidos por átomos de otros elementos y nanotubos de carbono multicapa que incluyen grupos químicos en su superficie.

10 2. El hormigón reforzado de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el cemento es cemento Portland.

3. El hormigón reforzado de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el otro elemento se selecciona entre el grupo que consiste en nitrógeno, hidrogeno, fosforo, oxígeno, azufre, silicio, selenio y boro.

15 4. El hormigón reforzado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3, **caracterizado por que** los grupos químicos se seleccionan entre el grupo que consiste en grupos carbonilo y grupos carboxilo.

20 5. El hormigón reforzado de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** los nanotubos de carbono son de tipo bambú.

6. Un método para reforzar hormigón, que comprende las etapas de:

25 formar una dispersión de tensioactivo, nanotubos de carbono multicapa en los que los átomos de carbono en sus paredes externas están sustituidos por átomos de otros elementos y nanotubos de carbono multicapa que tienen grupos químicos en su superficie; y
mezclar la dispersión con cemento para formar un hormigón reforzado.

30 7. El método para reforzar hormigón de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** el cemento es cemento Portland.

8. El método para reforzar hormigón de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** el otro elemento se selecciona entre el grupo que consiste en nitrógeno, hidrogeno, fosforo, oxígeno, azufre, silicio, selenio y boro.

35 9. El método para reforzar hormigón, de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** los grupos químicos se seleccionan entre el grupo que consiste en grupo carbonilo y grupo carboxilo.

10. El método para reforzar hormigón de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** la dispersión se realiza mediante ultrasonidos.

40 11. El método para reforzar hormigón de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** los nanotubos de carbono son nanotubos de pared múltiple.

45 12. El método para reforzar hormigón de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** los nanotubos de carbono son de tipo bambú.

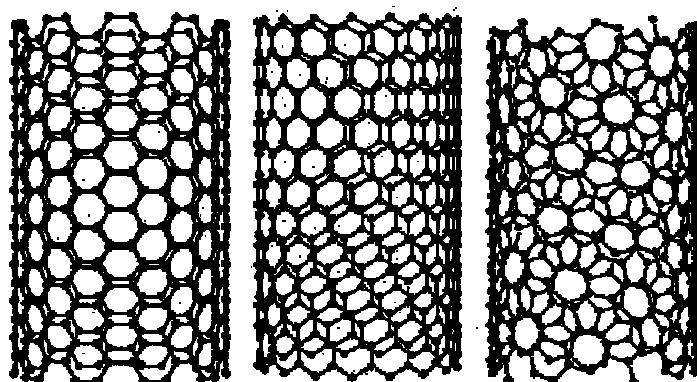


Fig. 1 a

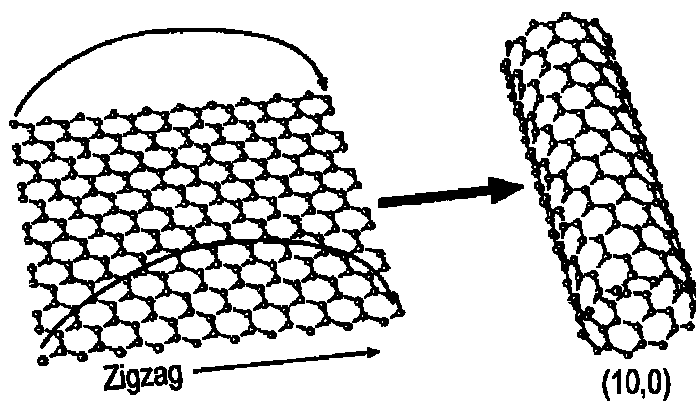


Fig. 1 b

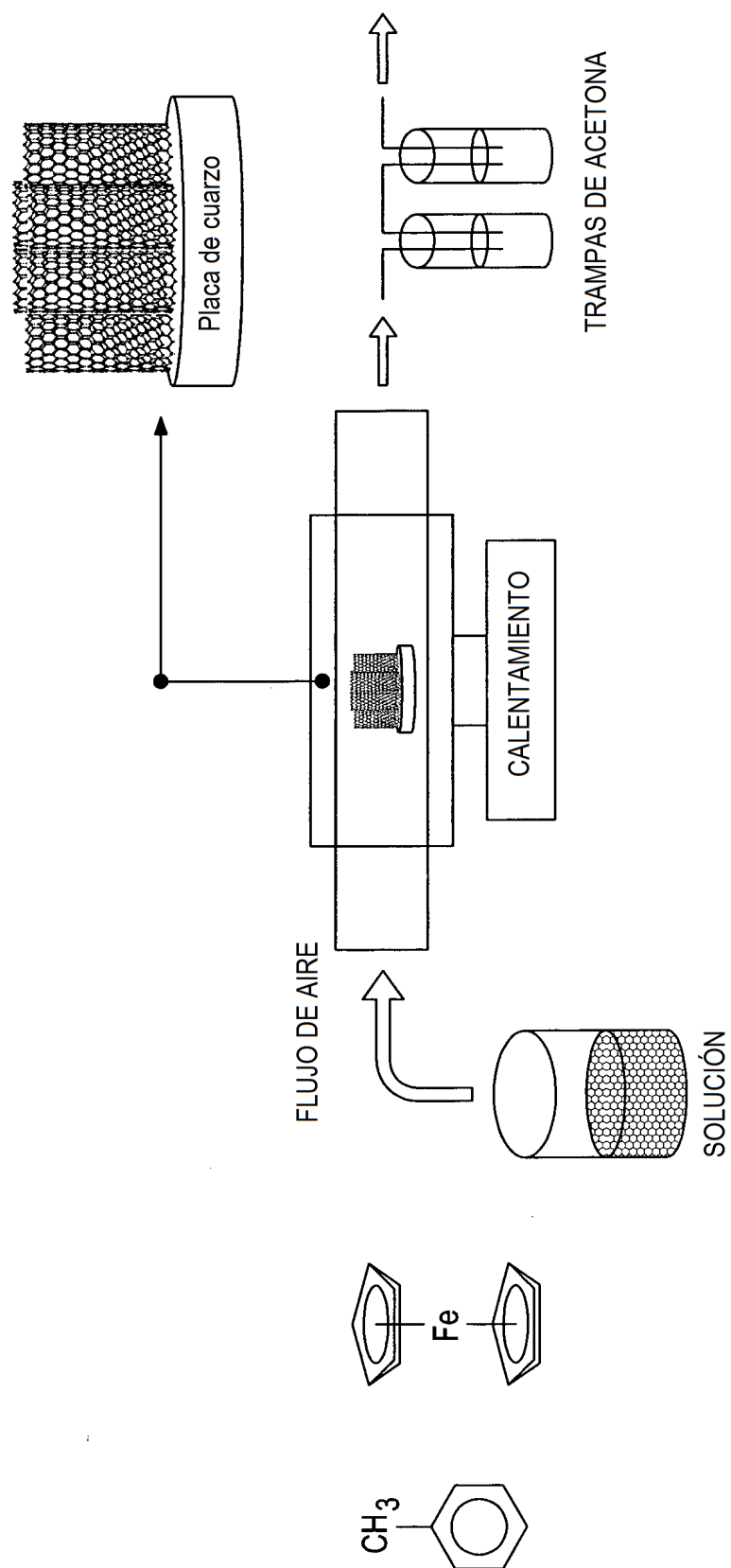
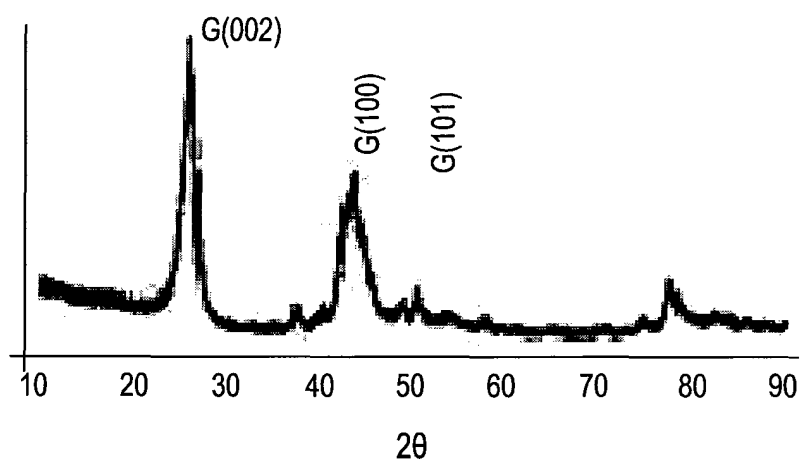


Fig. 2



Patrón de difracción de RAYOS X

Fig. 3 a

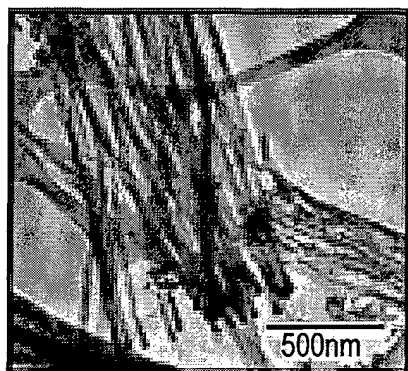


Fig. 3 b

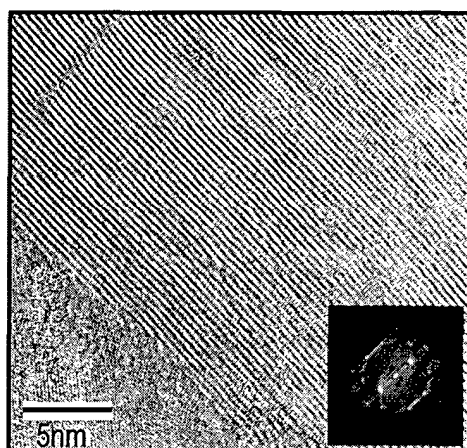


Fig. 3 c

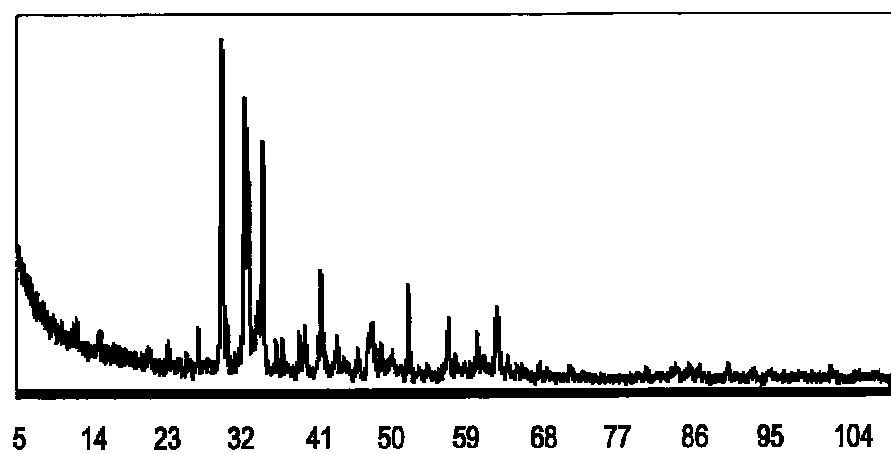


Fig. 4

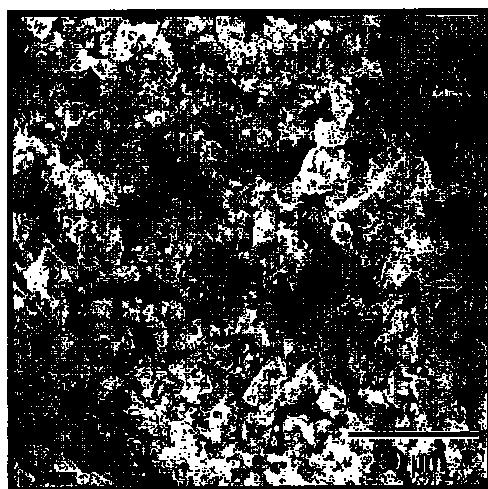


Fig. 5 a

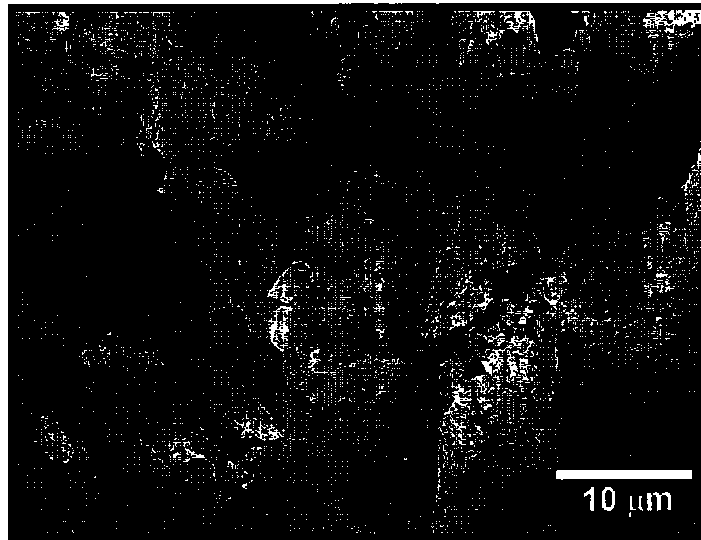


Fig. 5 b

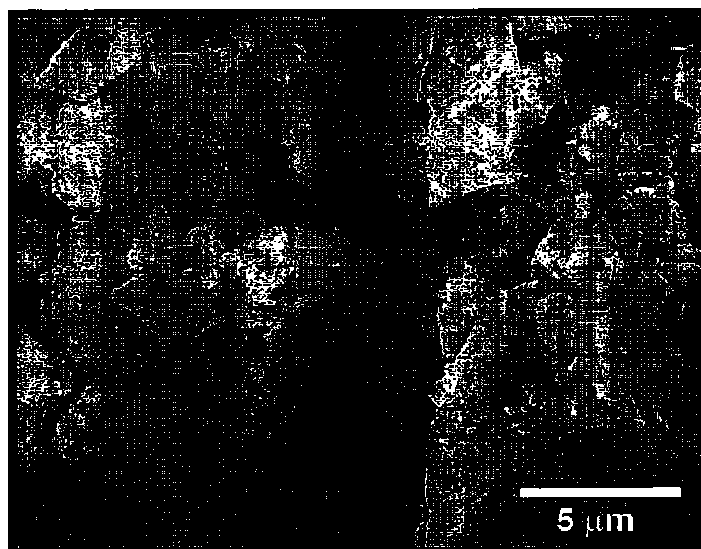


Fig. 5 c

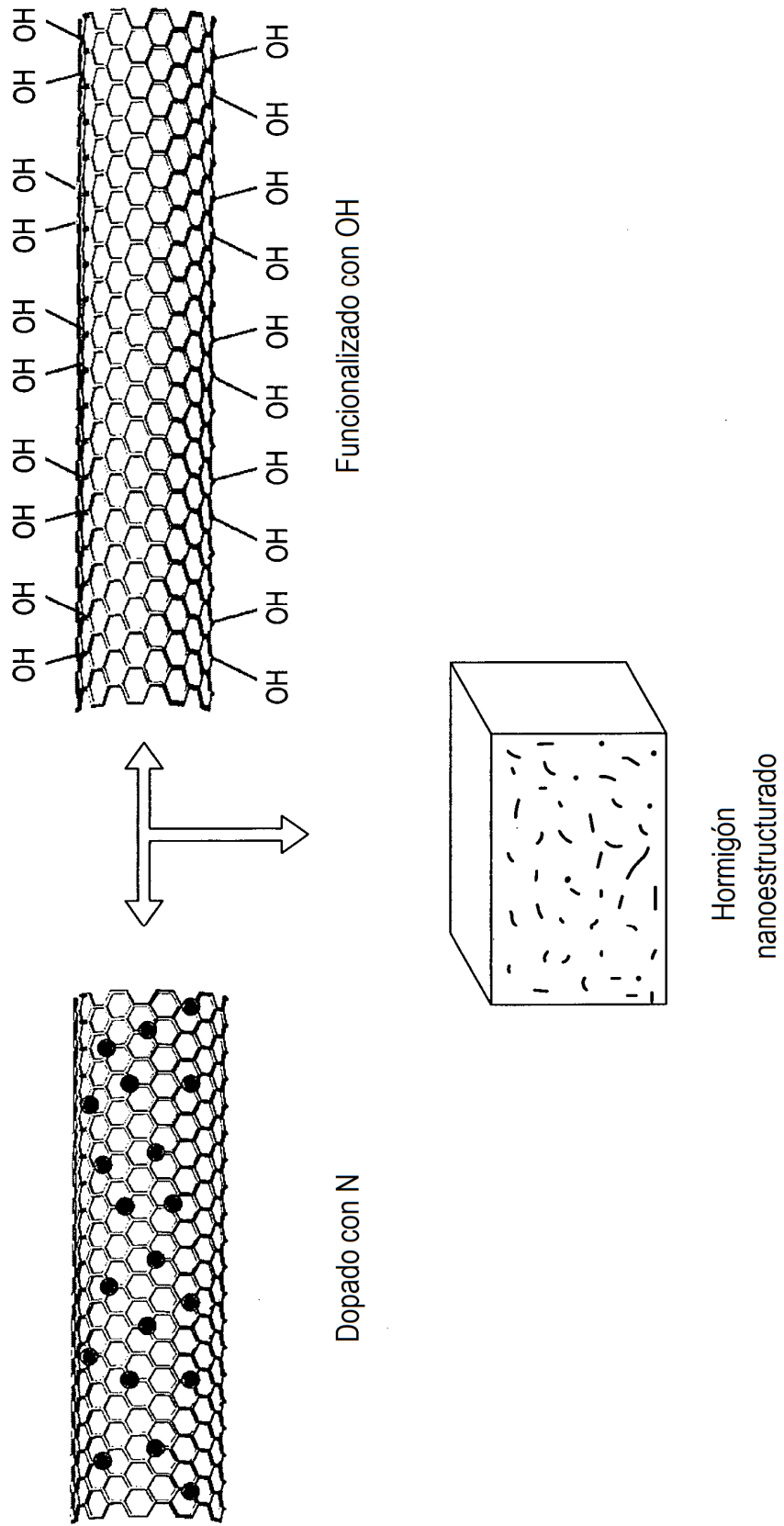


Fig. 6

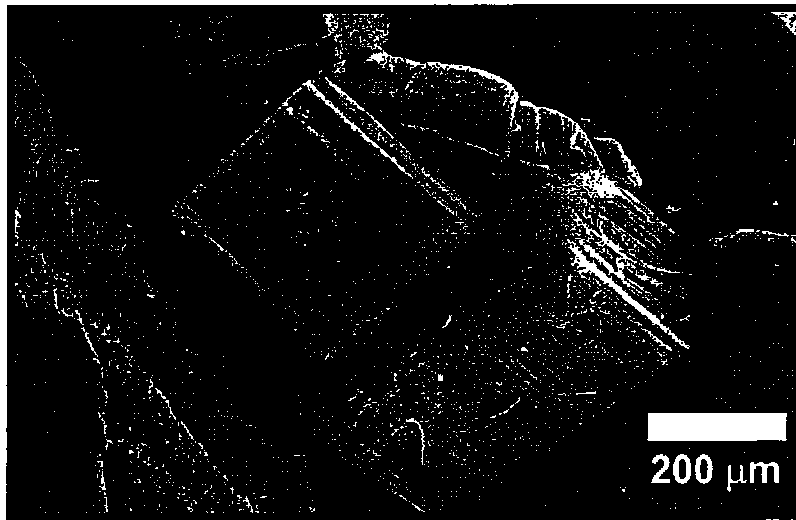


Fig. 7 a

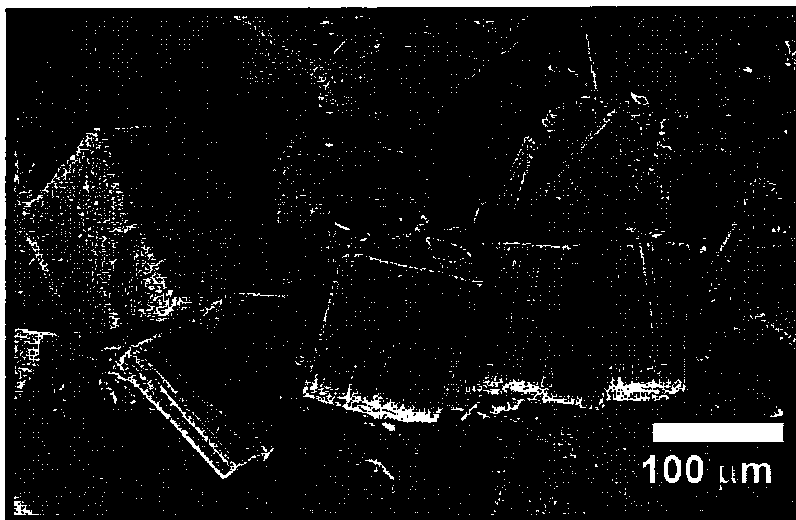


Fig. 7 b

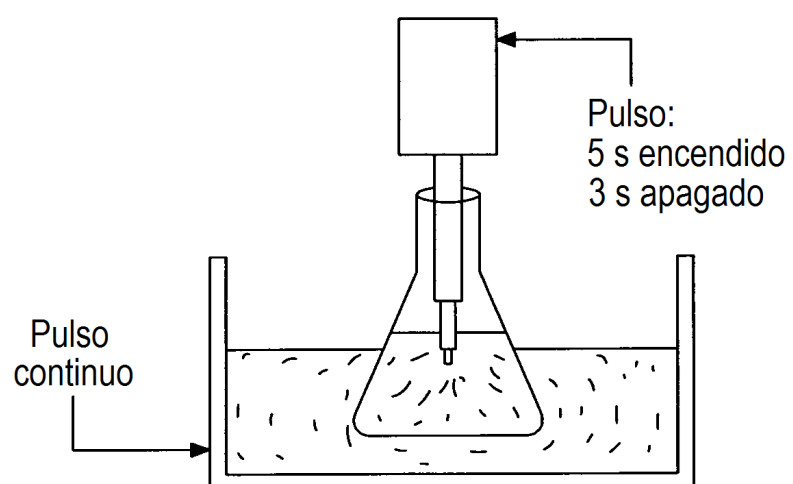


Fig. 8 a

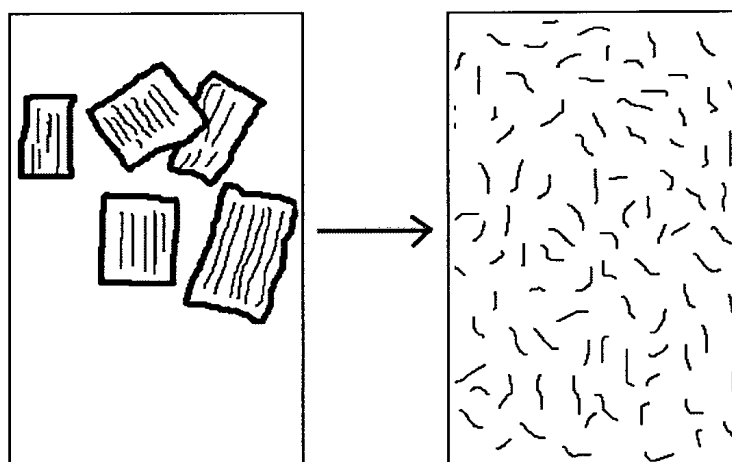


Fig. 8 b

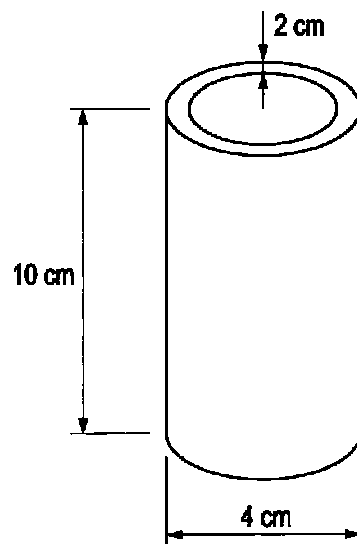


Fig. 9 a

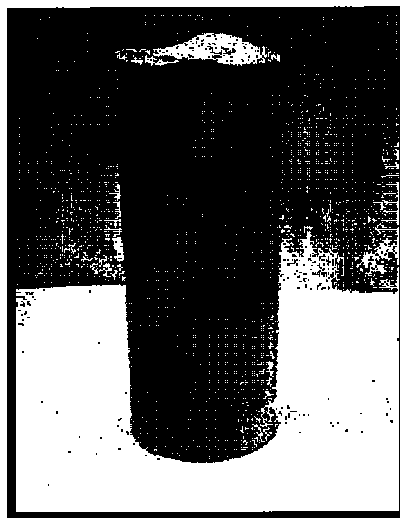
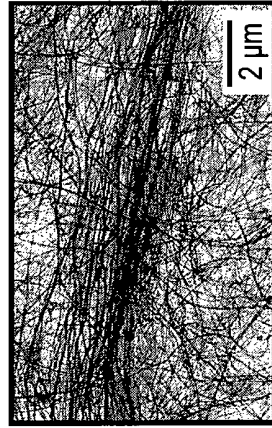


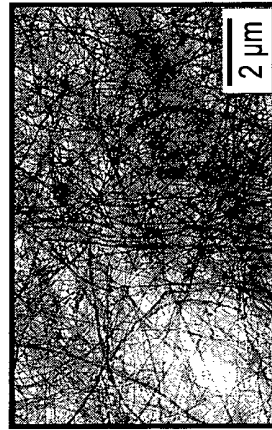
Fig. 9 b



Hormigón funcionalizado al 0,01 %



Hormigón funcionalizado al 0,1



Hormigón funcionalizado al 1,0



Fig. 10 a

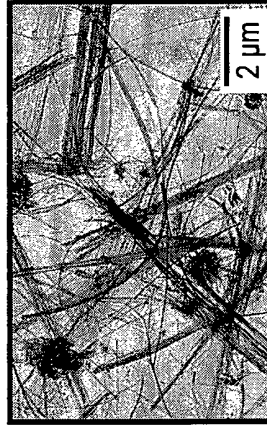


Fig. 10 b



Fig. 10 c

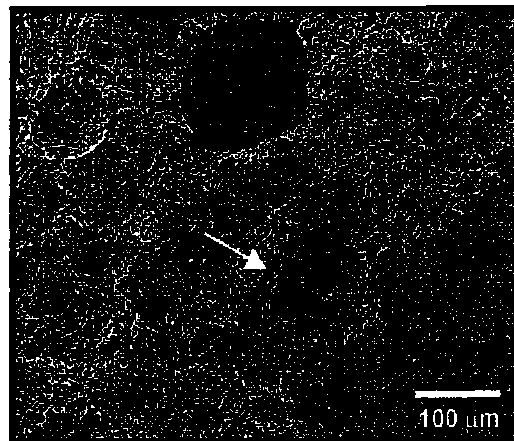


Fig. 11 a

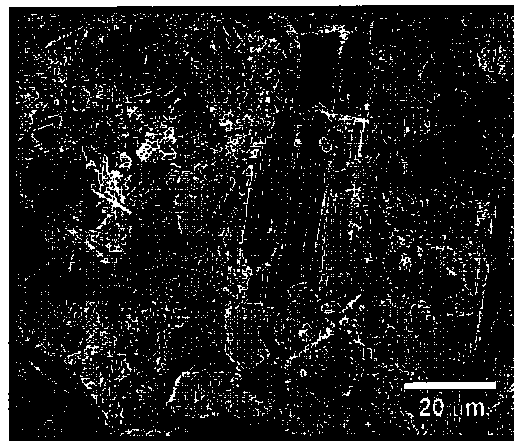


Fig. 11 b

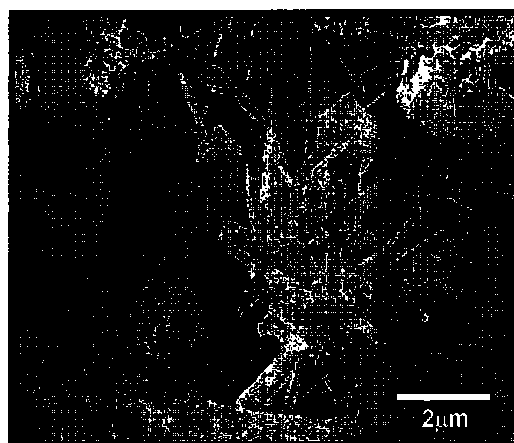


Fig. 11 c

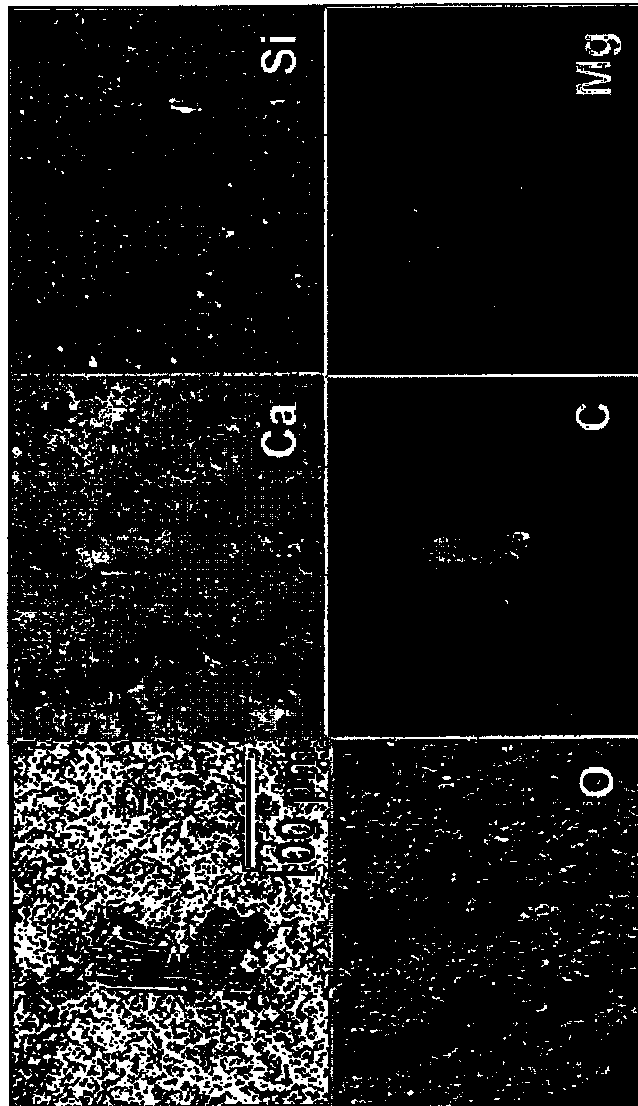


Fig. 11 d