(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional
23 de junio de 2011 (23.06.2011)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2011/074930 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C04B 16/12 (2006.01) *C04B 7/02* (2006.01)
C04B 28/00 (2006.01) *C01B 31/02* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/MX2010/000153

(22) Fecha de presentación internacional:
13 de diciembre de 2010 (13.12.2010)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
MX/a/2009/013931
17 de diciembre de 2009 (17.12.2009) MX

(71) Solicitante *(para todos los Estados designados salvo US)*: **URBANIZACIONES INMOBILIARIAS DEL CENTRO, S. A. DE C. V.** [MX/MX]; Circuito Alamos 51, Col. Alamos 2a. Sección, CP. 76160 Querétaro (MX).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes *(para US solamente)*: **SOTO MONTOYA, José Antonio** [MX/MX]; Real de Ia Barranca 2, Col. Vista Real, C P. 76905 Corre idora, Querétaro (MX). **MARTINEZ ALANIS, Mauricio** [MX/MX]; Mirador del Tepozteco 112, Col. Lomas del Mirador, C.P. 76190 Corregidora, Querétaro (MX). **TERRONES MALDONADO, Mauricio** [MX/MX]; Cerro Macuiltepec 218, Col. Campestre Churubusco, C.P. 4200 Coyoacán, México, D. F. (MX). **TERRONES MALDONADO, Humberto** [MX/MX]; Sierra de Ia Cruz 144, Col. Lomas 4a Sección, C.P. 78218 San Luis Potosí, San Luis Potosí (MX). **RAMÍREZ GONZÁLEZ, Daniel** [MX/MX]; Olivo 857, Col. Industrial Mexicana, C.P. 78309 San Luis Potosí, San Luis Potosí (MX).

(74) Mandatarios: **HINOJOSA CUELLAR, José Francisco** et al.; Paseo de los; Tamarindos 400-A, Col. Bosques de las Lomas, C.P. 05120 México, D. F. (MX).

(81) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: CONCRETE REINFORCED WITH HYBRID NANOMATERIALS

(54) Título : CONCRETO REFORZADO CON NANOMATERIALES HÍBRIDOS

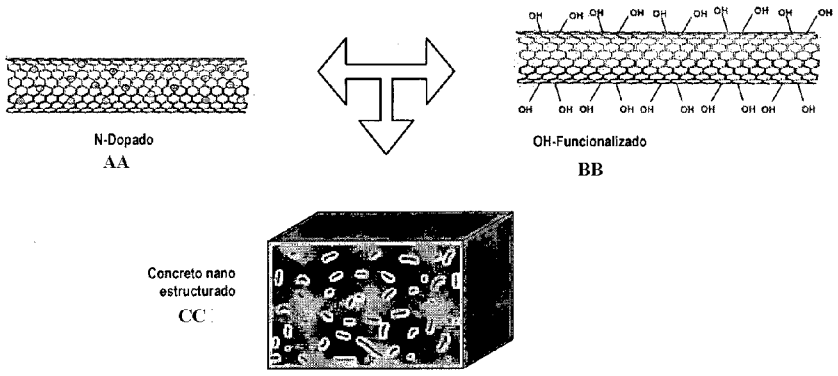


Fig. 6

AA N-Doped
BB OII-Functionalised
CC Nanostructured concrete

(57) **Abstract**: Concrete reinforced with nanostructures, comprising cement and a dispersion including water, a surfactant, carbon nanotubes having on the external surfaces thereof carbon atoms substituted by atoms of another element, and carbon nanotubes possessing chemical groups on the surface thereof.

(57) **Resumen**: Un concreto reforzado con nanoestructuras, que comprende cemento y una dispersión que incluye agua, un surfactante, nanotubos de carbón que en sus paredes externas están substituidos átomos de carbono por átomos de otro elemento y nanotubos de carbón que poseen en su superficie grupos químicos.

WO 2011/074930 A1

(84) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

— *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))*

CONCRETO REFORZADO CON NANOMATERIALES HIBRIDOS.

Campo de la invención.

La presente invención se refiere a concretos reforzados, y particularmente a un concreto reforzado con materiales nano-estructurados.

Antecedentes de la invención.

En la industria de la construcción existe un material compuesto que es de utilización generalizada, un material en forma de una pasta que incluye otros materiales para ganar volumen y que presenta excelentes propiedades mecánicas, éste material es el concreto. A lo largo de su historia, el concreto ha ido sufriendo modificaciones importantes pasando de aglutinante de mampuestos hasta ser elemento primordial en la construcción de estructuras resistentes y esbeltas, como el concreto reforzado.

El concreto tiene diversas clasificaciones atendiendo principalmente a su capacidad de resistir esfuerzos bajo compresión y el tiempo que tarda en adquirir esta resistencia (secado). De esta manera se pueden tener el concreto 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 concreto con el fin de hacerlo adquirir nuevas propiedades. Estos materiales son conocidos como aditivos, los fluidizantes, los retardantes de fraguado, los impermeabilizantes, los inclusores de aire y las fibras como refuerzo a

las tensiones. En otras palabras, el concreto es una mezcla que puede aceptar un gran número de agentes externos (aditivos) sin detrimento en 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 combinan dos o más componentes y cuyas propiedades permiten 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 WO2009/099640 el cual revela un método para producir materiales compuestos de cemento reforzado con nanotubos de carbono dispersados, mediante aplicación de energía ultrasónica y utilizando un surfactante para formar una dispersión fluida de nanotubos de carbono y mediante mezclado de la dispersión y cemento de una manera que los nanotubos de carbono puedan estar bien dispersados en la matriz cementosa.

También el documento US2008/0134942 divulga el uso de nanotubos de carbón en compuestos de cemento, en donde se utiliza cemento, material de agregado, nanotubos de carbón y un plastificante.

Dentro de los diferentes tipos de nanotubos de carbono, encontramos estructuras de pared sencilla y pared múltiple, además de una diferenciación de acuerdo con los elementos que se adhieren a las

paredes de los nanotubos mediante tratamientos físicos y/o químicos. Por ejemplo, diferentes elementos pueden reemplazar los átomos de carbono de las paredes. Entre éstos se encuentran nitrógeno, fosforo, potasio, silicio, oxígeno, boro, etc. Adicionalmente es posible que grupos funcionales se adhieran covalentemente a las paredes de los tubos, entre éstos destacan grupos metilos, carbonilos, hidroxilos, etc. La modificación de la superficie de los tubos ya sea dopaje o funcionalización aumenta la reactividad de la superficie de éstos, la cual es vital para crear fuertes interacciones entre los nanotubos y las matrices en cuestión como es el cemento o concreto.

Pensando en que las nanoestructuras son capaces de transferir propiedades a matrices de concreto en bulto si se mezclan de forma correcta, homogénea y con la proporción adecuada y que el concreto hidráulico de cemento-agua + agregados puede aceptar agentes externos, es posible generar una nueva familia de cementos nanoestructurados con propiedades mecánicas mejoradas agregando cantidades minúsculas de nanomateriales (e.g. 0.1 – 10 % por peso). Al respecto es importante mencionar los trabajos de Matthew Brenner sobre el mezclado de fibras de carbono reforzadas con nanotubos de carbono (puros) en cemento y concreto, en donde se reportan incrementos en la resistencia a la compresión de las muestras con éstas mezclas respecto de las que no tienen el aditivo.

Ninguno de los documentos o estudios anteriores, utilizan nanotubos de carbono de pared múltiple dopados o funcionalizados, que incrementan considerablemente la transferencia de carga de los tubos al concreto debido al dopaje o los sitios funcionales de los nanotubos.

De manera general podemos considerar al concreto como una serie de esporas que se unen y dan una alta resistencia al compuesto porque son como "erizos" entrelazados estructura misma que le evita un desempeño mejor a la tensión, puesto que los erizos no se entrelazan en sus puntas y se separan a tensión, la presente invención es sobre la integración de esas estructuras cristalinas catalizandolas en la pared de nuestros tubos, que al ser dopados son mas reactivos y permiten esa unión, uniendo así las esporas con un elemento de tamaño similar como el nanotubo les damos un doble efecto, a la compresión los tubos de espora a espora les brindan un confinamiento aumentando su resistencia y a la tensión el tubo funciona como tensor entre las esporas que se crecen en su superficie.

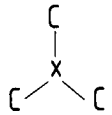
Lo que entendemos por materiales híbridos seria la inclusión de nanotubos dopados (tipo bambú), nano barras de SiOx y nano-placas (o nano hojuelas de SiOx, AlOx).

Es importante mencionar que la utilización de los nanotubos dopados y en particular los de nitrógeno cuando se mezclan con los concretos, promueven la formación de nuevas nanoestrucuras de SiOx (hojuelas y barras) que generan un incremento del doble en las propiedades mecánicas del concreto. Si no se agregan los nanotubos dopados con nitrógeno y se agregan otros nanotubos (como en los documentos antes citados que no son dopados con N), estas nuevas estructuras de SiOx y AlOx NO interaccionan con los nanotubos. Es por ello que la combinación de los tubos dopados con nitrógeno, hojuelas de SiOx y AlOx y las nanobarras de SiOx forman un nanomaterial híbrido nuevo y más resistente dentro del concreto.

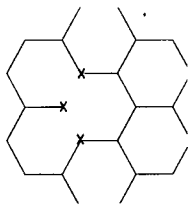
Cabe mencionar que en el estado de la técnica los tubos tienen redes cristalinas perfectas y el dopaje que usamos, induce imperfecciones en los tubos por lo que la red grafítica no es perfecta.

Primero: el término "tubos dopados" se aplica a una sustitución de elementos en el arreglo de una red grafítica no perfecta donde presentamos 3 tipos de dopaje:

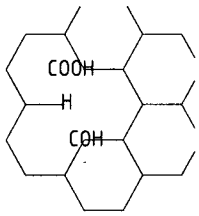
Tipo I sustituciones de átomos de carbono (con cualquier átomo que se nos ocurra) en red grafítica sin vacancia.



Tipo II sustituciones de átomos de carbono (con cualquier átomo que se nos ocurra) en red grafítica con vacancia.



Tipo III sustituciones de átomos de carbono (con hidrogeno –H, o grupos carbonilos o carboxilos –COH o COOH) con sitios con vacancia general.



En todos los casos, x va de 0.1 a 10 at% (porciento atómico), x=H, N, P, OX, S, Si, Se, B... grupos carbonilos, carboxilos incluyendo cualquier combinación o permutaciones.

Segundo: además del dopaje, las dimensiones de los tubos son diferentes y también la relación de aspecto respecto de los trabajos mencionados como referencias.

Tercero: en el concreto nanoestructurado que describimos, se dan combinaciones de los nanomateriales y los mecanismos de refuerzo son diferentes:

1.- con nanotubos de pared múltiple o multicapa (MWNT´S), con una red grafítica imperfecta, con dopajes tipo III disminuido (<2-3 at%), y una reactividad inferior con el oxígeno. No se presentan nano estructuras diferentes a las adicionadas (es decir los nanotubos), el aumento moderado en la resistencia obedece a la presencia de los nanotubos y su distribución en el material.

2.- con COx, con una red grafítica imperfecta con dopaje tipo III (3-5 at%) y una reactividad media con el oxígeno. Tampoco se presentan nanoestructuras de SiOx o AlOx al adicionar los nanotubos, el aumento moderado en la resistencia obedece a la presencia de los nanotubos y su distribución en el material.

3.- con CNx, con una red imperfecta con dopaje tipos I y II (0.1-10 at%) con reactividad alta con el oxigeno. Se presenta un arreglo de nano estructuras híbridas que consisten en nano fibras y nano placas de SiOx y AlOx, con la presencia de los CNx. Debido a su alta reactividad, las estructuras de SiOx y AlOx son catalizadas por los tubos de CNx, y el resultado no es únicamente una mezcla de nanotubos y cemento con agua, sino que los nanotubos de CNx catalizan durante el mezclado de cemento con agua y mediante una reacción exotérmica la formación nano fibras y nano placas de SiOx y

AlOx, creando una modificación en la estructura nanométrica del concreto que no se ha reportado con anterioridad.

Cuarto: Los nanotubos de carbono que funcionaron mejor son los dopados con N, y su estructura es de tipo Bambú y esto tampoco está en ninguna de las patentes encontradas y propiamente dicho no son tubos por su estructura física.

Las aplicaciones de un concreto fabricado de acuerdo con la presente invención son tan amplias como el uso mismo del concreto 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 como presas, centrales eléctricas, vías de comunicaciones, hasta edificios de la mayor complejidad por su altura o volumen, y también el sector vivienda, donde la aplicabilidad de éste material cobra un significado diferente por los siguientes motivos.

-Al resultar un concreto mucho más resistente que el actual se requiere menor cantidad de concreto para la construcción de los elementos estructurales de la vivienda, y por consiguiente mayor área útil en los espacios habitables.

-Por requerir menores espesores entonces también es menor el peso asociado a los elementos, por lo que el manejo del mismo se simplifica en su solución, es decir, requiere menos personal para su manejo.

-El ser más ligero el elemento y más fácil de manejarse se simplifica su fabricación en ambientes controlados para prefabricar una estructura, permitiendo la industrialización de las casas prefabricadas de concreto.

-Al disminuir la cantidad de cemento usado se contribuye con la ecología puesto que una tonelada de cemento producido significa una tonelada de CO_2 producido.

-Los elementos decorativos de fachadas de cualquier tipo requerirán menores espesores para soportar las presiones de vientos y sus demandas habituales de esfuerzos y por consiguiente significa un peso menor para la estructura principal redundando en un ahorro en la cimentación de la estructura.

Sumario de la invención.

Por lo tanto, un objetivo de invención es proporcionar un concreto reforzado, caracterizado porque comprende cemento y una dispersión que incluye agua, un surfactante, nanotubos de carbón multicapa que en sus paredes externas están substituidos átomos de carbono por átomos de otro elemento y nanotubos de carbón multicapa que poseen en su superficie grupos químicos.

Además, otro objetivo de la invención es proporcionar un método para reforzar concreto, que comprende los pasos de formar una dispersión de un surfactante, nanotubos de carbón multicapa que en sus paredes externas están substituidos átomos de carbono por átomos de otro elemento y nanotubos de carbón multicapa que poseen en su superficie grupos químicos; y mezclar la dispersión con cemento para formar un concreto reforzado.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Para dar una mejor comprensión de la invención, a continuación se proporciona una descripción de la misma, junto con los

dibujos que se acompañan, en los cuales:

La figura 1a son modelos de Nanotubos de carbono con diferentes orientaciones de los hexágonos;

La figura 1b es un esquema de una hoja 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 espreo (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 trasmisión de alta resolución de los nanotubos;

La figura 4 es una grafica realizada por barrido electrónico para el cemento portland;

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

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, donde 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 causa el agente activo superficial a los paquetes de nanotubos de carbono y el medio acuoso, el cual se traduce en una dispersión homogénea, además compatible para la realización de la mezcla para concreto;

La figura 9a es un esquema del molde de PVC empleado para la fabricación de las probetas de concreto reforzado;

La figura 9b ilustra una probeta de concreto reforzado empleada para pruebas de resistencia mecánica;

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

Las figuras 11a, 11b, 11c y 11d se muestran los bloques de nanotubos que se alcanzaron a dispersar y las estructuras nanometricas catalizadas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN.

Los agentes empleados para reforzar el concreto, son nanoestructuras de carbono conocidas como Nanotubos, que son estructuras cilíndricas, de varias capas concéntricas, dispuestas por

paredes o mallas de grafeno (red de hexágonos de carbono) en forma de tubo (Fig. 1). Los átomos de carbono dentro de éstos cilindros de grafeno son enlazados 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 ser reemplazados 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 podemos mencionar 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 empleados en este trabajo tienen longitudes promedio de 300 µm y diámetros de 30-70 nm, y fueron sintetizados con el método de AACVD (Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition), el cual emplea una solución que contiene la fuente de carbono y el catalizador que es responsable del crecimiento (e.g. metales de transición como el Ni, Fe y Co). Esta solución es procesada ultrasónicamente con el fin de generar un aerosol (Fig. 2) y mediante un flujo de gas inerte es transportada a través de un tubo de cuarzo a los reactores de alta temperatura donde ocurre el crecimiento de los nanotubos (Fig. 2).

Otras características importantes de los nanotubos producidos en este trabajo son:

- Reactividad, causadas por el dopaje o los grupos funcionales, lo cual permite una mejor interacción entre el nanotubo de carbono y la matriz en cuestión para fabricar el nanocopuesto.

- 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 empleado en este trabajo se encuentra constituido por los siguientes óxidos de acuerdo a la lista mostrada a continuación:

64% óxido de calcio,

21% óxido de silicio

5,5% óxido de aluminio

4,5% óxido de hierro

2,4% óxido de magnesio

1,6% sulfatos

1% otros materiales, entre los cuales es principalmente agua.

Con el fin de caracterizar el cemento Portland utilizado en nuestro experimentos, se realizó un estudio previo del tamaño de partícula empleando microscopía electrónica de barrido (Fig. 4), así como un análisis de la composición química del material, empleando para ello la técnica de dispersión energética de rayos X (EDX por sus siglas en Inglés). En las Figs. 5a-5c se muestran las micrografías de microscopia electrónica de barrido que ilustran la morfología del cemento gris o Portland en diferente resolución, al igual que los tamaños de partícula, que van desde 1μm hasta 15μm.

Elemento	% PESO	% AT
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

Este trabajo se concentra en el estudio para el aprovechamiento de las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono dopados y funcionalizados con el fin de incrementar significativamente las propiedades mecánicas del concreto utilizando cantidades mínimas de nanotubos. El punto clave de este trabajo gira en torno a la interacción de los sitios activos en la superficie de la nanoestructura (dopaje), es decir, el emplear nanotubos de carbono dopados en sus paredes externas (átomos de carbono que son sustituidos por átomos de otros elementos; Fig. 6) así como el que posee grupos funcionales en su superficie (funcionalizados con grupos químicos con los mencionados con anterioridad; Fig. 6), aprovechando la relación de aspecto (longitud/diámetro) de los nanotubos de carbono, única respecto de cualquier otro material empleado como agregado antes; las relaciones de aspecto de los nanotubos utilizados oscilan entre 30,000 y 50,000.

Dispersión de los nanotubos en un medio adecuado.

En concretos, la mezcla de cemento - agua dicta su resistencia mecánica. Es por ello posible mezclar los nanotubos en dos formas distintas: a) dispersarlos en el cemento o b) dispersarlos en el agua y luego con el cemento. Dado que las dispersiones en el cemento son poco factibles por la consistencia del material cuando se elabora, lo más adecuado es realizar dispersiones de nanotubos homogéneas en el agua que luego podrá ser agregada al cemento.

Inicialmente los nanotubos se encuentran en arreglos alineados en forma de manojos y estos arreglos son por lo general hidrofóbicos, dificultando así una dispersión homogénea en el medio. Por esta razón es importante emplear un agente activo superficial o surfactante, esto nos permite poder llevar a cabo dispersiones homogéneas de los nanotubos y la obtención del medio adecuado para la preparación del concreto reforzado con nanotubos de carbono. En las figuras 7a y 7b se ilustra el empaquetamiento alineado de nanotubos de carbono dopados con grupos funcionales y dopados con nitrógeno respectivamente.

Para todos los casos de dispersión de nanotubos de carbono de pared múltiple dopados y/o funcionalizados se utilizaron diferentes proporciones dadas en el porcentaje en peso de nanotubos con respecto al peso del cemento que se utiliza para elaborar la mezcla en cuestión. En particular, se utiliza un matraz Erlenmeyer, conteniendo un surfactante común (jabón liquido con pH 9, también es posible utilizar SDS u otro tipo de surfactante) en agua al 0.3% en relación al volumen de agua (Fig. 8a). Posteriormente se empleó un proceso de

dispersión sumergiendo el matraz en un baño de ultrasónico (utilizando un transductor electro acústico de 42 kHz en un ciclo continuo de 30 minutos) y colocando al mismo tiempo dentro del matraz una punta ultrasónica de 500 watts con pulsos de sonicación de 5 minutos y 3 minutos de paro. En la figura 8b se muestra el efecto que causa el agente activo superficial a los paquetes de nanotubos de carbono (lado izquierdo) y el medio acuoso, lo cual se traduce en una dispersión homogénea (lado derecho), además compatible para la realización de la mezcla para concreto.

Elaboración de probetas de control.

El diseño experimental para la obtención de concreto reforzado nanoestructurado utilizando nanotubos de carbono dopados o funcionalizados, consiste en la fabricación de probetas de ensayo, con dimensiones apegadas a las normas ASTM (American Society Testing of Materiales). Se obtuvieron diferentes muestras con diferentes concentraciones de nanotubos dopados o funcionalizados. Por ejemplo se utilizaron los siguientes porcentajes por peso en relación al peso del cemento gris o portland CP30R: *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 cual se realiza un corte transversal, para facilitar la extracción de la probeta una vez que el concreto se ha secado y se encuentra en estado sólido (Figuras 9a y 9b).

La estadística en nuestros experimentos se conforma de 2 testigos o probetas con una mezcla de 400g de cemento portland gris, 200 ml de la solución acuosa con el 0.3% de surfactante (pH 9).

Para las mezclas con nanotubos de carbono dopados y

funcionalizados se vierten en un recipiente de plástico los 200 g de cemento gris, posteriormente, se va vertiendo poco a poco la solución acuosa (la solución es la que lleva los nanotubos de carbono dispersados), sin dejar de mezclar manualmente. Al final se mide el grado de alcalinidad, y se obtiene una medición de pH que es de aproximadamente 12.

Posteriormente, se colocan los moldes sobre una placa de madera cubierta de una película plástica para evitar perdida de humedad por la base, se vacía la mezcla de cemento nanotubos. Al concluir el vaciado, se coloca en la parte superior del molde una cubierta plástica (también para evitar una pérdida excesiva de humedad).

Pasadas 24 hrs, las probetas se extraen de los moldes, de tal manera que las probetas se deslicen hacia abajo. La probeta es llevada hasta un recipiente plástico con agua de un tirante un poco mayor a la altura de la probeta, para permanecer en curado por 24 Hrs.

Terminado el periodo de fraguado, se retiran del medio líquido y se colocan sobre una superficie, con un trapo húmedo y superficialmente seco, se limpian las probetas para eliminar el exceso de agua en su superficie y se rotulan conforme al tipo de mezcla.

Se fija un número de 4 probetas por tipo de mezcla teniendo así 1 testigo y 3 muestras de prueba. La diferencia en la serie de mezclas es el tipo de solución acuosa adicionada 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% del peso del cemento.

Es muy importante mencionar que durante la preparación de las soluciones acuosas con nanotubos de carbono, se observó que para porcentajes de 0.01% y 0.1%, las dispersiones se obtienen muy homogéneas, y prácticamente no se observan conglomerados de nanotubos (Fig. 10a y 10b), no así para el resto de las concentraciones donde se observa la formación de grumos. Para porcentajes de 1% en peso de nanotubos de carbono dopados o funcionalizados, la solución acuosa se encuentra muy saturada: 4 g de nanotubos de carbono en 200 ml de mezcla de agua mas 0.3% de surfactante (fig. 10c). El fenómeno de extrema viscosidad se observa alrededor de los 5 minutos de haber iniciado el proceso de dispersión y por lo tanto la solución se va tornando cada vez más viscosa reduciendo la efectividad de la cavitación dando como resultado que se tengan algunos sitios con paquetes de nanotubos de carbono, sobre todo para los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

Las probetas se llevaron a la falla por compresión simple utilizando una prensa hidráulica de 120 ton de capacidad, todas las probetas se depositaron en y cubrieron con platos de acero recubiertos con neopreno (accesorios de la prensa) para uniformizar la fuerza aplicada en la cara transversal del cilindro, resultando para cada caso un esfuerzo de compresión asociado a cada probeta.

Mezcla	Descripción
2	Cemento blanco+agua, sin fraguar
3	Cemento Gris+(Agua,Aditivo)[4,1]
4	Cemento Blanco+(Agua,Aditivo)[4,1]
5	Cemento Gris+(Agua,0.3%Surfactante)
6	Cemento Gris+(Agua,0.3%Surfactante)+[0.01%wt]MWCNT_NX
7	Cemento Gris+(Agua,0.3%Surfactante)+[0.1%wt]MWCNT_NX
8	Cemento Gris+(Agua,0.3%Surfactante)+[0.01%wt]MWCNT_OX
9	Cemento Gris+(Agua,0.3%Surfactante)+[0.1%wt]MWCNT_OX
11	Cemento Gris+(Agua,0.3%Surfactante)+[1.0%wt]MWCNT_NX
12	Cemento Gris+(Agua,0.3%Surfactante)+[1.0%wt]MWCNT_OX
13	Cemento Blanco+{(Resina,Aditivo)[2,1]}+(0.1%wt_resina)MWCNT_Ox
14	Cemento Gris+Agua+{{(Resina,Aditivo)[2,1]}+(0.1%wt_resina)MWCNT_Ox)
17	Cemento Gris+Agua+{(Resina,Aditivo)[2,1]}3,1

Mezda	#	D [cm]	H [cm]	A [cm2]	V [cm3]	W [g]	ρ [g/cm3]	Pu [kg]	σ [kg/cm2]	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 sometidas las probetas de concreto reforzado a pruebas mecánicas para análisis de la resistencia a la compresión, se obtuvieron resultados importantes. Se observaron incrementos significativos en las propiedades mecánicas para probetas reforzadas con porcentajes de 0.01% de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, así mismo, se pudo observar la dispersión de las nanoestructuras en la matriz de concreto (Figs. 11a-11d).

En las imágenes de las figs. 11a-11d se puede ver en algunos casos bloques de nanotubos que no alcanzaron a ser dispersados en su totalidad, y también se ven formas cristalinas que pueden ser producto de la reacción entre el cemento 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 causa el aumento en las propiedades mecánicas del concreto.

La presente invención ha sido descrita en su modalidad preferida, sin embargo, será evidente para aquellos expertos en el arte, que pueden hacerse una multiplicidad de cambios y modificaciones de este invento, sin apartarse del alcance de las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

1.- Un concreto reforzado, caracterizado porque comprende:

cemento y una dispersión que incluye agua, un surfactante, nanotubos de carbón multicapa que en sus paredes externas están substituidos átomos de carbono por átomos de otro elemento y nanotubos de carbón multicapa que poseen en su superficie grupos químicos.

2.- El concreto reforzado de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el cemento es cemento Portland.

3.- El concreto reforzado de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el otro elemento se selecciona del grupo que consiste de nitrógeno, hidrogeno, fosforo, oxigeno, azufre, silicio, selenio y boro.

4.- El concreto reforzado de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3, caracterizado porque los grupos químicos se seleccionan del grupo que consiste de grupo carbonilo y grupo carboxilos.

5.- El concreto reforzado de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque los nanotubos de carbón son de tipo bambú.

6.- Un método para reforzar concreto, que comprende los pasos de:

formar una dispersión de un surfactante, nanotubos de carbón multicapa que en sus paredes externas están substituidos átomos de carbono por átomos de otro elemento y nanotubos de carbón multicapa que poseen en su superficie grupos químicos; y

mezclar la dispersión con cemento para formar un concreto reforzado.

7.- El método para reforzar concreto de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque el cemento es cemento Portland.

8.- El método para reforzar concreto de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque el otro elemento se selecciona del grupo que consiste de nitrógeno, hidrogeno, fosforo, oxigeno, azufre, silicio, selenio y boro.

9.- El método para reforzar concreto de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque los grupos químicos se seleccionan del grupo que consiste de grupo carbonilo y grupo carboxilos.

10.- El método para reforzar concreto de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque la dispersión se realiza con sonicación.

11.- El método para reforzar concreto de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque los nanotubos de carbón son nanotubos de pared múltiple.

12.- El método para reforzar concreto de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque los nanotubos de carbón son de tipo bambú.

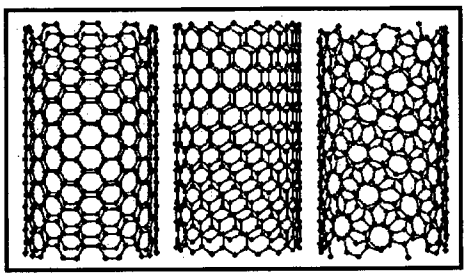


Fig.1a

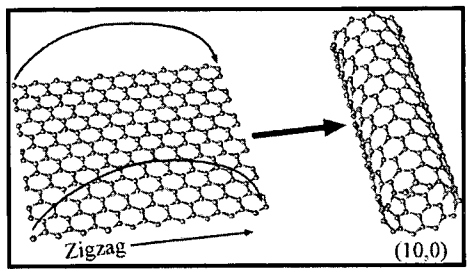


Fig. 1b

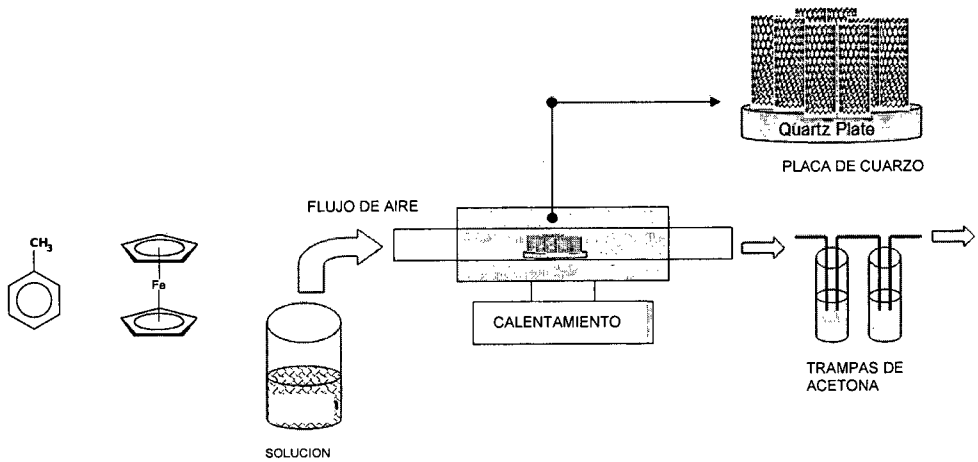
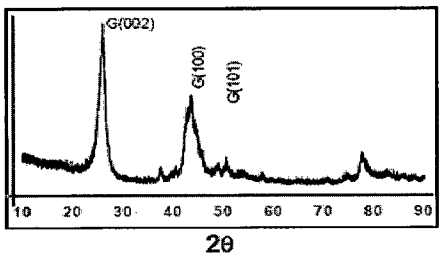


Fig. 2



Patrón de difracción rayos X

Fig. 3a

Fig. 3b

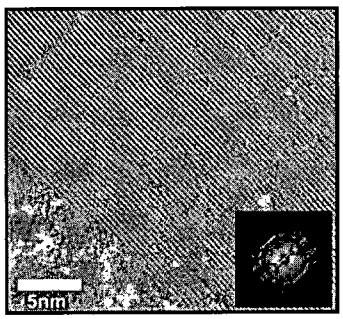


Fig. 3c

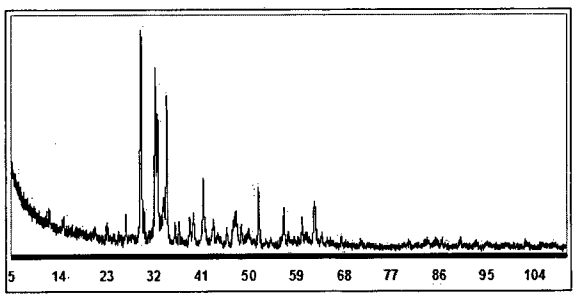


Fig. 4

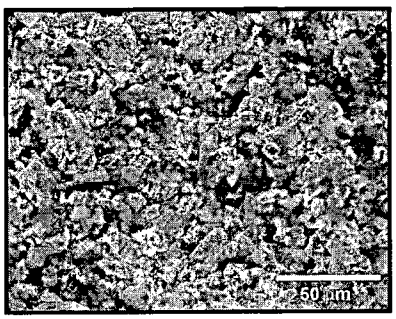


Fig. 5a

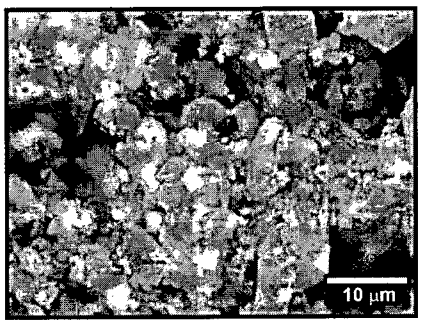


Fig. 5b

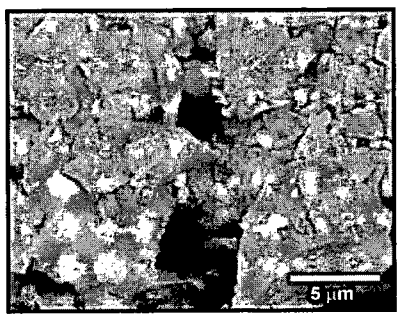
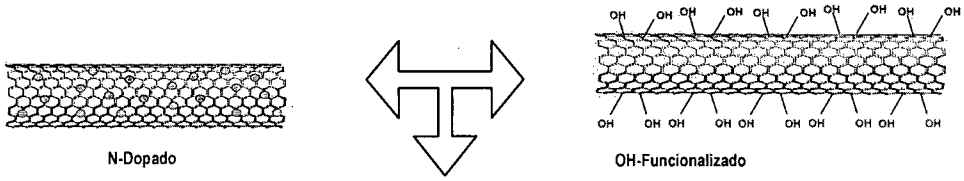


Fig. 5c



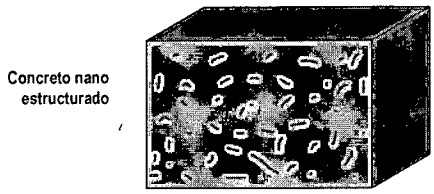


Fig. 6

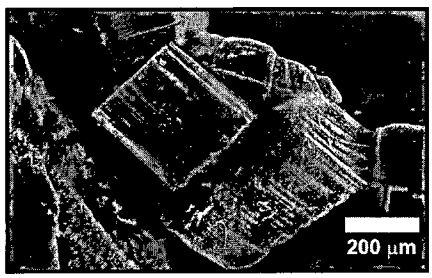


Fig. 7a

Fig. 7b

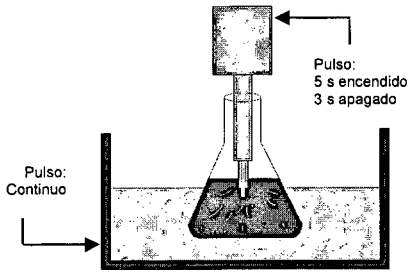


Fig. 8a

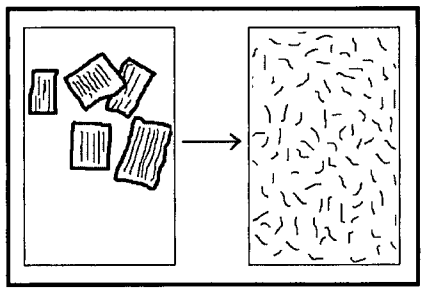


Fig. 8b

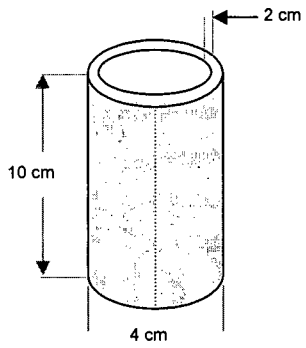


Fig. 9a

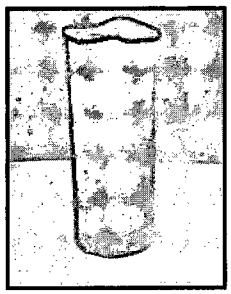
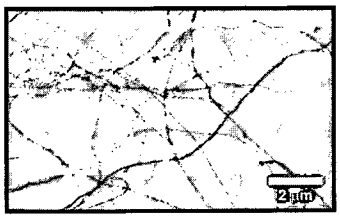
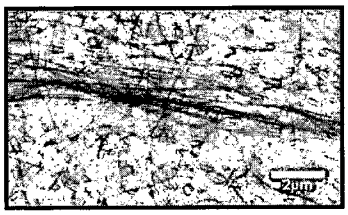


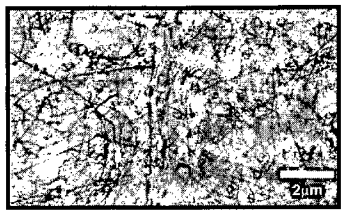
Fig. 9b



CNT funcionales 0.01 %



CNT funcionales 0.1 %



CNT funcionales 1.0 %

Fig. 10a

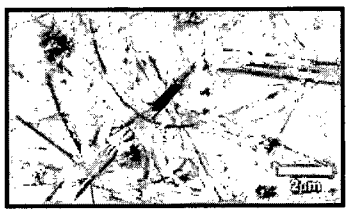


Fig. 10b

Fig. 10c

Fig. 11a

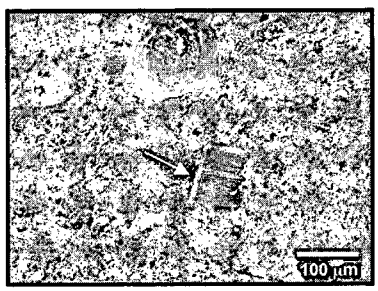


Fig. 11b

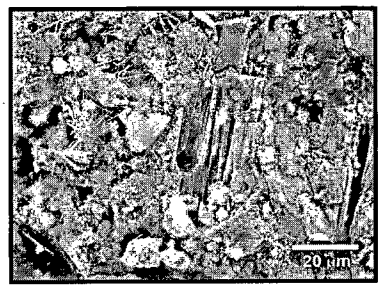
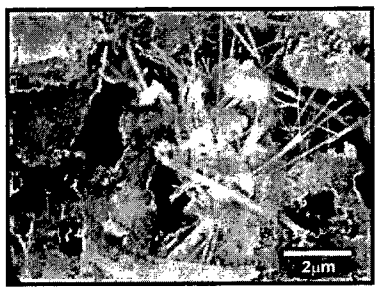


Fig. 11c



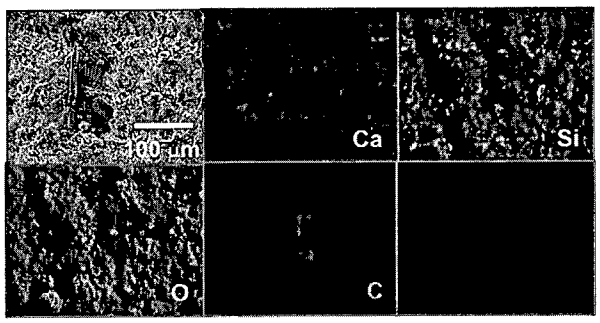


Fig. 11d

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/MX2010/000153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B, C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, CAPLUS, NPL, XPESP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HAN et al. "Effects of CNT doping level and water/cement ratio on the piezoresistivity of CNTS/CEMENT comoposites." In: Proceedings of the ASME 2010 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems SMASIS 2010. 28 September- 1 October, 2010, Phyladelphia, Pennsylvania, USA. page 22, conclusiones.	1-12
A	CWIRZEN et al. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites. Advances in Cement Research, 2008, Vol. 20, No. 2, pages 66-67, conclusiones.	1-12
A	EP 2228343 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG) 15.09.2010, paragraphs [13], [47], [54-57].	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27/05/2011	**(01/06/2011)**
Name and mailing address of the ISA/ OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Facsimile No.: 91 349 53 04	Authorized officer A. Rua Aguete Telephone No. 91 3498518

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/MX2010/000153

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LUO et al. "Flexural strengths and characteristics of cement-based composite reinforced wit acid-treated multiwalled carbon nanotubes". Jingxi Huaging, 2008, 25(10), 940-944, (abstract) [on line], retrieved on 27.05.2011. Retrieved from: STN International. Accession Number 152:317683.	1-12
A	SÁNCHEZ et al. Nanotechnology in concrete- A review. Construction and Bulding Materials 24, 15.05.2010, pages 2067-2068.	1-12
A	US 2009229494 A1 (SHAH ET AL.) 17.09.2009, paragraphs [47-49], [74].	1-12
A	MUSSO et al. Influence of carbon nanotubes structure on the mechabical behaviour of cement composites. Composites Science and Technology, 2009, Vol. 69, pages 1986.	1-12
A	LI et al. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated milti-walled carbon nanotubes. Carbon, 2005, Vol. 43, pages 1240, conclusiones.	1-5
A	YU et al. A carbon nanotube/cement composite with piezoresistive properties. Smart Mater.Struct., 2009, Vol.18, page 2.	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/MX2010/000153

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP2228343 A	15.09.2010	WO2010102733 A	16.09.2010
US2009229494 A	17.09.2009	WO2009099640 A	13.08.2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/MX2010/000153

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B16/12 (2006.01)
C04B28/00 (2006.01)
C04B7/02 (2006.01)
C01B31/02 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/MX2010/000153

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C04B, C01B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)
EPODOC, INVENES, WPI, CAPLUS, NPL, XPESP

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	HAN et al. "Effects of CNT doping level and water/cement ratio on the piezoresistivity of CNTS/CEMENT composites." En: Proceedings of the ASME 2010 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems SMASIS 2010. 28 Septiembre- 1 Octubre, 2010, Phyladelphia, Pennsylvania, USA. Página 22, conclusiones.	1-12
A	CWIRZEN et al. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites. Advances in Cement Research, 2008, Vol. 20, No. 2, páginas 66-67, conclusiones.	1-12
A	EP 2228343 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG) 15.09.2010, párrafos [13], [47], [54-57].	1-12
A	LUO et al. "Flexural strengths and characteristics of cement-based composite reinforced with acid-treated multiwalled carbon nanotubes". Jingxi Huaging, 2008, 25(10), 940-944, (resumen) [en linea], recuperado el 27.05.2011. Recuperado de: STN International. Nº de acceso 152:317683.	1-12

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
27/05/2011	**01-JUNIO-2011 (01/06/2011)**
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Nº de fax: 91 349 53 04	Funcionario autorizado A. Rua Aguete Nº de teléfono 91 3498518

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/MX2010/000153

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	SÁNCHEZ et al. Nanotechnology in concrete- A review. Construction and Bulding Materials 24, 15.05.2010, páginas 2067-2068.	1-12
A	US 2009229494 A1 (SHAH ET AL.) 17.09.2009, párrafos [47-49], [74].	1-12
A	MUSSO et al. Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behaviour of cement composites. Composites Science and Technology, 2009, Vol. 69, páginas 1986.	1-12
A	LI et al. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. Carbon, 2005, Vol. 43, páginas 1240, conclusiones.	1-5
A	YU et al. A carbon nanotube/cement composite with piezoresistive properties. Smart Mater.Struct., 2009, Vol.18, página 2.	1-5

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/MX2010/000153

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
EP2228343 A	15.09.2010	WO2010102733 A	16.09.2010
US2009229494 A	17.09.2009	WO2009099640 A	13.08.2009

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/MX2010/000153

CLASIFICACIONES DE INVENCIÓN

C04B16/12 (2006.01)
C04B28/00 (2006.01)
C04B7/02 (2006.01)
C01B31/02 (2006.01)