

**PIEZOELECTRICIDAD EN PASTA DE CEMENTO CON ADICIÓN DE
NANOPARTÍCULAS DE ORO Y MATERIALES CARBONOSOS:
POSIBLE APLICACIÓN EN ELECTRÓNICA DE BAJA POTENCIA**

DANIEL ANDRÉS TRIANA CAMACHO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2023**

**PIEZOELECTRICIDAD EN PASTA DE CEMENTO CON ADICIÓN DE
NANOPARTÍCULAS DE ORO Y MATERIALES CARBONOSOS:
POSIBLE APLICACIÓN EN ELECTRÓNICA DE BAJA POTENCIA**

DANIEL ANDRÉS TRIANA CAMACHO

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
DOCTOR EN FÍSICA**

**Director
JORGE HERNÁN QUINTERO OROZCO
Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2023**

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA



ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS DOCTORAL
(Art. 134 al 141. Acuerdo del Consejo Superior No. 075 de 2013, Reglamento General de Posgrado)

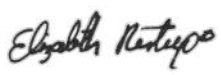
Bucaramanga, 5 de junio de 2023

El Jurado Calificador de la Tesis Doctoral titulada: **"Piezoelectricidad en pasta de cemento con adición de nanopartículas de oro y materiales carbonosos: posible aplicación en electrónica de baja potencia"** del estudiante de Doctorado en Física **DANIEL ANDRÉS TRIANA CAMACHO**, código 2158146; hace constar que después de sustentada la Tesis Doctoral de manera escrita y en su defensa oral el día 5 de junio de 2023, se acordó la siguiente calificación:

APROBADA ☒ APLAZADA ☐

Como respaldo a este concepto firman:


Dr. FELIPE GARCÍA SÁNCHEZ
Universidad de Málaga - de España
Calificador


Dra. ELISABETH RESTREPO PARRA
Universidad Nacional de Colombia
Calificador


Dr. PEDRO LUIS DELVASTO ANGARITA
Escuela de Ing. Metalúrgica y Ciencia de los Materiales
Universidad Industrial de Santander
Calificador


Dr. RICARDO ALFREDO CRUZ HERNÁNDEZ
Escuela de Ingeniería Civil
Universidad Industrial de Santander
Calificador


Dr. CARLOS LEONARDO BELTRÁN RÍOS
Escuela de Física
Universidad Industrial de Santander
Calificador


Dr. JORGE HERNÁN QUINTERO OROZCO
Escuela de Física
Universidad Industrial de Santander
Director

PROGRAMA DE POSGRADO ESCUELA DE FÍSICA
Ciudad Universitaria, Carrera 27 - Calle 9, Edificio Laboratorio Livianos of.325
PBX: (7) 6344000 Ext. 2394 TELEFAX: 6323477 A.A. 678 Bucaramanga, Colombia
Correo-e: docfis@uis.edu.co



	PROCESO BIBLIOTECA	Código: FBI.24
	TERMINOS Y CONDICIONES DE USO PARA TRABAJOS DE GRADO, TRABAJOS DE INVESTIGACION O TESIS DE LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Versión: 01

El suscrito AUTOR – ESTUDIANTE, identificado como aparece al pie de mi firma, actuando en nombre propio, y en mi calidad de autor del trabajo de grado, del trabajo de investigación, o de la tesis denominada como se especifica en el campo 'Título', por medio del presente documento autorizo a la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, para que en los términos establecidos en la Ley 23 de 1982, la Ley 44 de 1993, el Decreto 460 de 1995, la Decisión Andina 351 de 1993, y demás normas generales sobre derechos de autor, realice la reproducción, comunicación pública, edición, distribución bajo la modalidad de alquiler, préstamo público o importación en formato impreso y digital, la transformación, la publicación como obra literaria, libro electrónico (e-Book) o revista electrónica, incluyendo la posibilidad de distribuirla por medios tradicionales o por Internet a cualquier título por la Universidad y con quien tenga convenio para ello, incluyendo la posibilidad de hacer adaptaciones, actualizaciones y traducciones en todos los idiomas; la incorporación a una colección o compilación, la traducción, fijación en fonograma, puesta a disposición en formato análogo, digital, audiovisual, magnético, y, en general, los formatos en que se pueda reproducir y comunicar de manera total y parcial mi trabajo de grado o tesis.

La presente autorización se hace extensiva a las facultades y derechos de uso sobre la obra en formato o soporte análogo, formato virtual, electrónico, digital, óptico, uso en red, Internet, extranet, intranet, entre otros formatos y medios.

El AUTOR – ESTUDIANTE, manifiesta que la obra objeto de la presente autorización es original y la realizó sin violar o usurpar derechos de autor de terceros, por lo tanto, la obra es de su exclusiva autoría y detenta la titularidad sobre la misma.

Para todos los efectos la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER actúa como un tercero de buena fe; en consecuencia, en caso de presentarse cualquier reclamación o acción por parte de un tercero en cuanto a los derechos de autor sobre la obra en cuestión, El AUTOR – ESTUDIANTE, asumirá toda la responsabilidad, y saldrá en defensa de los derechos aquí autorizados.

Datos del trabajo de grado, del trabajo de investigación, o de la tesis				
Título:	PIEZOELECTRICIDAD EN PASTA DE CEMENTO CON ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO Y MATERIALES CARBONOSOS: POSIBLE APLICACIÓN EN ELECTRÓNICA DE BAJA POTENCIA			
El suscrito AUTOR – ESTUDIANTE, como constancia de haber leído, entendido y aceptado lo anterior, firma el presente documento.				
Firma:		Documento de identidad	*C.C.	**C.E.
			X	
			No. 91,524,565	
Nombre:	Daniel Andrés Triana Camacho			
Lugar de expedición:	Bucaramanga	Fecha de expedición	Día	Mes
			13	12
			2001	

*C.C: Cédula de ciudadanía
** C.E: Cedula de extranjería

DEDICATORIA

Dedico las largas jornadas de estudio, investigación, programación, experimentación y escritura de esta tesis a: mi esposa Karen Lorena Cristiano Rodríguez e hijas Silvia Triana Cristiano y Samara Triana Cristiano, quienes sacrificaron su tiempo para conmigo. Incluso al punto de esperarme, acompañarme y experimentar junto a mi. Siendo ellas mi mayor motivación y literalmente el puente a mi sueño, ser estudiante de la naturaleza. También dedico el trabajo de mi vida, concerniente a la persona que soy, como pienso, lo que ofrezco como ser humano, esposo y padre a mi madre Myriam Camacho Rueda, quien dio su último aliento de vida justo antes de culminar esta valiosa etapa de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a los profesores:

- Jorge Hernán Quintero Orozco, por permitirme trabajar en este proyecto de investigación, por su apoyo, confianza y acompañamiento en las actividades propuestas.
- Enrique García Macías, por recibirme en la Universidad de Granada, por su apoyo, paciencia, amistad, y por los trabajos publicados en conjunto.
- Oscar Aurelio Mendoza Reales, por su apoyo en la inmersión de ingeniero electrónico, casi físico en el maravilloso mundo del cemento y por las publicaciones en conjunto.
- Jaime Andrés Pérez Taborda, por su apoyo durante la publicación conjunta de mi primer capítulo de libro.
- David Alejandro Miranda Mercado, por su orientaciones y acompañamiento durante el desarrollo de los modelos físico-matemáticos y las publicaciones en conjunto.
- Felipe García Sánchez y Germán Castillo López, por el grato recibimiento en Málaga/España y apoyo durante la campaña experimental.

A los encargados de laboratorio:

- Jaime Cadena (ingeniería civil/Colombia).
- Pepe Beltrán (Facultad de estudios industriales/España).

A los laboratorios y grupos de investigación por el uso de equipos, reactivos y material:

- Laboratorio del grupo de investigación CIMBIOS.
- Laboratorio de microscopía SEM LabMIC.
- Laboratorio del grupo de investigación CICAT.

- Laboratorios para ensayos mecánicos y resistencia de materiales de las escuelas de ingeniería civil y mecánica; de estudios industriales de las Universidades de Málaga y Granada (España).
- Laboratorio del grupo de investigación GIBIM.
- Laboratorio del grupo de Investigación LEAM.

A la **Universidad Industrial de Santander** (UIS) por el programa de créditos condonables en modalidad reasignación, el cual financió mi manutención durante el segundo año de doctorado; a la Escuela de Física por su gestión durante las convocatorias internas y externas en las que se participaron, con los requerimientos de las becas doctorales interna y de MinCiencias. Finalmente, por aceptarme en el programa de Doctorado en Física siendo Ingeniero Electrónico y Magíster en Física.

A **MinCiencias** y su Programa de Becas de Excelencia Doctoral del Bicentenario - Corte 2, 2019, por haber financiado la estancia doctoral, mis estudios y manutención, durante los dos últimos años de doctorado.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	22
1. ESTADO DEL ARTE	26
1.1. COMPUESTOS DE CEMENTO INTELIGENTES	26
1.2. AGENTES DISPERSANTES	27
1.3. PROPIEDADES PIEZOELÉCTRICAS EN COMPUESTOS DE CEMENTO	29
1.4. MODELADO DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE COMPUESTOS DE CEMENTO	34
2. MÉTODOS Y MATERIALES	38
2.1. NANOTUBOS DE CARBONO	40
2.1.1. Materiales.	40
2.1.2. Dispersión de nanotubos de carbono.	41
2.1.3. Cemento con adición de nanotubos de carbono.	42
2.1.4. Caracterización	42
2.1.5. Procesamiento de datos experimentales.	43
2.2. ÓXIDO DE GRAFENO	45
2.2.1. Materiales y preparación de las muestras	45
2.2.2. Evaluación experimental de propiedades piezocapacitivas / piezoeléctricas.	48
2.3. NANOPARTÍCULAS DE ORO	51
2.3.1. Producción y caracterización de nanopartículas de oro.	51
2.3.2. Fabricación de muestras de cemento dopadas con nanopartículas de oro.	54
2.3.3. Caracterizaciones mecánica, eléctrica y piezoeléctrica.	55
3. COMPUESTO DE CEMENTO BASADO EN NANOTUBOS DE CARBONO	58
3.1. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA	58
3.1.1. Dependencia temporal de las dispersiones de NTC.	58
3.1.2. Estimación de la media de tamaño de poros mediante imágenes SEM.	66

3.2. IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO CIRCUITAL PARA INCLUSIONES CILÍNDRICAS	67
3.3. IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO GEMTIP PARA INCLUSIONES CILÍNDRICAS	71
3.3.1. Interpretación de los datos usando el modelo GEMTIP.	72
3.4. DESARROLLO DEL MODELO DE MEDIO EFECTIVO POR POLARIZACIÓN INDUCIDA PARA INCLUSIONES CILÍNDRICAS	77
3.4.1. Tensores de despolarización.	77
3.4.2. Conductividad efectiva.	82
3.5. DESARROLLO DEL MODELO CIRCUITAL PARA EL CEMENTO DOPADO CON NANOTUBOS DE CARBONO	84
3.5.1. Análisis del modelo circuital.	84
 4. COMPUESTO DE CEMENTO BASADO EN ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO	 87
4.1. COEFICIENTES PIEZOELÉCTRICOS	87
4.2. RESPUESTA ELECTROMECAÁNICA BAJO CARGAS COMPRESIVAS CUASIESTÁTICAS	91
4.3. VALIDACIÓN DEL MODELO DINÁMICO	96
4.4. MODELO DINÁMICO PARA EL CEMENTO DOPADO CON ÓXIDO DE GRAFENO	100
 5. COMPUESTO DE CEMENTO BASADO EN NANOPARTÍCULAS DE ORO	 107
5.1. PROPIEDADES MECÁNICAS	107
5.2. PROPIEDADES ELÉCTRICAS EN CORRIENTE ALTERNA	111
5.3. PROPIEDADES ELECTROMECAÁNICAS	117
 6. <i>SOFTWARE</i> y <i>HARDWARE</i> PARA EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y PIEZOELÉCTRICAS DEL CEMENTO	 121
6.1. LIBRERÍAS BASADAS EN LENGUAJE PYTHON PARA EL PROCESAMIENTO DE GRANDES LOTES DE DATOS	121

6.1.1. Librerías basadas en el ordenamiento de datos por objetos de JavaScript.	121
6.1.2. Librerías basadas en el ordenamiento de datos en DataFrames.	125
6.2. DISPOSITIVO ELECTRÓNICO PARA MEDIR LAS PROPIEDADES ELÉC- TRICAS DE sensores de cemento	130
7. CONCLUSIONES	134
8. TRABAJOS FUTUROS	139
BIBLIOGRAFÍA	140
ANEXO. TEORÍA CLÁSICA PARA LA PIEZOELECTRICIDAD . .	163

LISTA DE FIGURAS

	pág.
1. Etapas de elaboración de las muestras de cemento cilíndricas con adición de nanocompuestos. (a) Síntesis, (b) dispersión de nanopartículas de oro, (c) moldes cilíndricos, (d) moldes cilíndricos con pasta de cemento sobre mesa vibratoria, (e) fraguado bajo la influencia de un campo eléctrico externo, (f) secado en horno, y (g) muestra ejemplo con adición de nanopartículas de oro.	39
2. Muestras de cemento con nanocompuestos fraguadas bajo la acción de un campo eléctrico externo.	40
3. Detalle de una muestra de cemento (p58).	42
4. Configuración experimental de las medidas de impedancia eléctrica sobre muestras de cemento.	43
5. Etapas en la fabricación de las muestras de cemento basadas en óxido de grafeno.	47
6. Distribución de tamaño de partícula de óxido de grafeno dispersado con relación 1:100 en agua para los denominados: método 1 y método 2.	48
7. Configuración experimental para caracterizar las propiedades electromecánicas de muestras de cemento con rGO (a), y un esquema explicando la voltamperometría cíclica (b). Condiciones de carga mecánica: escalera (c) y cíclica triangular (d).	49
8. Distribución de tamaño de partícula de Au NPs concentradas en dispersión acuosa a 442 ppm y 658 ppm.	53
9. Espectro de absorbancia de Au NPs a alta concentración.	54
10. Configuración experimental implementada para verificar las propiedades piezoeléctricas de las muestras de cemento con y sin Au NPs.	56
11. Espectros UV-visible de NTC dispersados en tres agentes surfactantes a (a) 190 J/g, (b) 390 J/g, y (c) 590 J/g. Las curvas azules se refieren a las dispersiones de NTC con SikaPlast-328, las naranjas al EUCON 37 y las verdes al TX-100.	60

12. Lineas de tiempo de (a) picos de absorbancia del plasmón π y su correspondiente (b) longitud de onda. Las curvas de color cyan hacen referencia a las dispersiones con EUCON 37, mientras, las curvas en magenta y verde corresponden a las dispersiones con SikaPlast-328 y TX-100, respectivamente. Por otro lado, los puntos representan las dispersiones sonicadas a 190 J/g; el cuadrado, las sonicadas a 390 J/g y el triángulo con las dispersiones que fueron sonicadas a 590 J/g.	61
13. Distribución de tamaño de partícula de NTC multicapa dispersados en SikaPlast-328, EUCON 37, TX-100 a (a) 190 J/g, (b) 390 J/g, y (c) 590 J/g.	62
14. (a) Valor medio de tamaño de partícula, y (b) intensidad máxima, ambos como una función del tiempo para los NTC dispersados en SikaPlast-328, EUCON 37, TX-100 a (a) 190 J/g, (b) 390 J/g, y (c) 590 J/g. Las curvas de color cyan hacen referencia a las dispersiones con EUCON 37, mientras, las curvas en magenta y verde corresponden a las dispersiones con SikaPlast-328 y TX-100, respectivamente. Por otro lado, los puntos representan las dispersiones sonicadas a 190 J/g; el cuadrado, las sonicadas a 390 J/g y el triángulo con las dispersiones que fueron sonicadas a 590 J/g.	63
15. (a) Valor medio del potencial Z como una función de la energía, y (b) del tiempo. Los NTC multicapa fueron dispersados con SikaPlast-328 (S), EUCON 37 (E) y TX-100 (T) a energías por unidad de masa de: (a) 190 J/g, (b) 390 J/g, y (c) 590 J/g. La línea negra separa las dispersiones estables (por debajo de la línea) de las inestables (por encima de la línea). Además, las curvas de color cyan hacen referencia a las dispersiones con EUCON 37, mientras, las curvas en magenta y verde corresponden a las dispersiones con SikaPlast-328 y TX-100, respectivamente. Por otro lado, los puntos representan las dispersiones sonicadas a 190 J/g; el cuadrado, las sonicadas a 390 J/g y el triángulo con las dispersiones que fueron sonicadas a 590 J/g.	65
16. Imágenes SEM de muestras de cemento con adición de NTC multicapa dispersados en (a) EUCON 37, (b) SikaPlast-328, y (c) TX-100.	66
17. Modelo circuital de muestras de cemento con adición de nanotubos de carbono.	68
18. Curvas experimentales de Nyquist de las muestras comparadas con los ajustes predichos con el circuito equivalente. Las muestras contienen dispersiones de NTC en EUCON 37 (p60), TX-100 (p63) y SikaPlast-328 (p66).	70

19. Diagramas de Bode experimentales en comparación con los modelos GEM-TIP y circuital, de compuestos de cemento con adición de NTC multicapa dispersados con (a) EUCON 37 (p60), (b) TX-100 (p63), y (c) SikaPlast-328 (p66).	74
20. Voltaje piezoeléctrico en función de la carga compresiva sobre compuestos de rGO-cemento dispersados por (a) limpiador ultrasónico (método 1) y (b) punta ultrasónica (método 2).	88
21. Voltamperogramas (velocidad de barrido: 25 mV/s) provenientes de compuestos basados en rGO-cemento sometidos a una carga compresiva P . Muestra p39-método 1.	89
22. Capacitancia contra carga compresiva de compuestos de rGO-cemento obtenidas mediante voltamperometría cíclica. Muestra ejemplo: p39-método 1.	90
23. Curvas de (a) resistencia eléctrica, (b) piezovoltaje, (c) corriente eléctrica y (d) potencia generada en función del tiempo. Medidas realizadas sobre la muestra p39-método 1. Todas las muestras fueron sometidas a una carga mecánica cíclica triangular de frecuencia: 0.05 Hz.	93
24. Curvas de (a) FCR, (b) piezovoltaje, (c) corriente eléctrica y (d) potencia generada en función de la deformación aplicada. Medidas realizadas sobre la muestra p39-método 1. Todas las muestras fueron sometidas a una carga mecánica cíclica triangular de frecuencia: 0.05 Hz.	96
25. Comparación entre predicciones experimentales y analíticas del piezovoltaje en función del tiempo. Muestras fabricadas por los métodos de dispersión 1 (a) y 2 (b). Las figuras aquí presentadas, se obtuvieron a partir de los promedios de las muestras aportadas a cada método.	98
26. (a) FCR y (b) potencia eléctrica en función de la deformación bajo una carga cíclica triangular con frecuencia de 0.05 Hz. Muestra p39-método 1.	99
27. Esquema de los fenómenos físicos que gobiernan el transporte de la carga eléctrica del cemento con adición de rGO: (i) piezorresistividad, (ii) piezocapacitancia, y (iii) piezoelectricidad.	102

28. Celdas de sensado controladas por deformación tipos (a) piezoresistivo - piezo-capacitivo, (b) piezoresistivo-piezocapacitivo-piezoeléctrico, y (c) modelo pro-puesto para simular la respuesta piezorresistiva-piezocapacitiva-piezoeléctrica de cemento basado en rGO.	104
29. Curvas de esfuerzo-deformación de las muestras de referencia a diferentes ve-locidades de barrido (0.1, 0.15, 0.2, 0.25 y 0.3 kN/s), donde E es el módulo de Young.	108
30. Curvas de esfuerzo-deformación medidas sobre la referencia (p4) y cemento basado en Au NPs, fraguada bajo un campo eléctrico (p12). Ambas fueron medidas a 0.2 kN/s.	108
31. Curvas de esfuerzo-deformación medidas sobre las muestras de cemento con adición de Au NPs concentradas a 442 ppm y 658 ppm (FN: fraguadas nor-malmente; FCE: fraguadas con un campo eléctrico). Todas fueron medidas a 0.2 kN/s.	109
32. Diagramas de Nyquist de: (a) y (b) muestras de referencia; (c) y (d) muestras concentradas a 442 ppm; (e) y (f) muestras concentradas a 658 ppm. Todas fraguadas normalmente (FN) y fraguadas con un campo eléctrico externo (FCE).112	
33. Modelo circuital utilizado para ajustar los datos experimentales. En este mo-deló se identifican tres contribuciones: i) la contribución de alta frecuencia, que corresponde con un modelo de semicírculo Cole-Cole; ii) el comporta-miento de media frecuencia, dado por un CPE y iii) el comportamiento de baja frecuencia, dado por otro CPE.	115
34. Ajuste sobre los diagramas de Nyquist de las muestras referencia y con Au NPs con concentración de 442 ppm, fraguadas normalmente (FN) y con un campo eléctrico (FCE).	116
35. Potencial de circuito abierto (OCP) de: (a) y (b) muestras de referencia; (c) y (d) muestras concentradas a 442 ppm; (e) y (f) muestras concentradas a 658 ppm. Todas fraguadas normalmente (FN) y fraguadas con un campo eléctrico externo (FCE).	119
36. Estructura de código del objeto inputObj.	122
37. Ejemplo de método dedicado al procesamiento de los datos provenientes de las medidas de esfuerzo-deformación (get_force).	123

38. Muestra de la hoja de calculo para la administración de los grandes lotes de mediciones.	126
39. Interfaz gráfica desarrollada en Google Colab para analizar propiedades eléctricas, físico-químicas y electromecánicas de las muestras de cemento con nanocompuestos.	127
40. Bitácora para la presentación de datos y figuras en un explorador de internet.	129
41. Montajes electrónicos para (a) la recuperación de energía y (b) monitoreo de muestras de cemento con inclusión nanocompuestos.	130
42. Esquema de bloques del dispositivo electrónico para monitoreo de las muestras de cemento con nanocompuestos.	131
43. (a) Esquemático, y (b) modelo tridimensional en la PCB del dispositivo MEAC.	132
44. Señales bifásicas de voltaje provenientes de muestras de cemento dopadas con nanotubos de carbono al (a) 0.25 % y (b) 0.5 % en relación de masa.	133
45. Estados de un continuo piezoeléctrico	165
46. Desplazamiento entre los elementos de volumen del continuo electrónico y de la red	167

LISTA DE TABLAS

	pág.
1. Propiedades de los nanotubos de carbono multicapa producidos vía deposición de vapor químico catalítico de sus siglas en ingles (CCVD).	41
2. Muestras de cemento agrupadas según su composición en Grupo 1 (EUCON 37), Grupo 2 (TX-100) y Grupo 3 (Sika-Plast-328).	42
3. Equipo usado en la caracterización de las dispersiones y las muestras de cemento, con adición de nanocompuestos.	44
4. Parámetros involucrados en la producción de Au NPs a temperatura ambiente.	52
5. Cantidades de material usadas en la fabricación de las muestras. (a/c: relación de agua/cemento).	54
6. Nomenclatura de las muestras de cemento.	55
7. Parámetros del modelo circuital propuesto para compuestos de cemento con adición de NTC multicapa dispersos en EUCON 37 (p60), TX-100 (p63) y SikaPlast-328 (p66).	69
8. Parámetros obtenidos del modelo GEMTIP para muestras de cemento con adición de NTC dispersados en EUCON 37 (grupo 1: p59, p60 y p61), TX-100 (grupo 2: p62, p63 y p64) y SikaPlast-328 (grupo 3: p65, p66 y p67).	75
9. Fracción de volumen de los poros, de acuerdo con su tamaño medio en las muestras sólidas de cemento con adición de NTC dispersados en EUCON 37 (grupo 1: p59, p60 y p61), TX-100 (grupo 2: p62, p63 y p64) y SikaPlast-328 (grupo 3: p65, p66 y p67).	75
10. Coeficientes piezoeléctricos de voltaje g_{33} , carga d_{33} , y energía generada por las muestras de cemento basadas en rGO comparadas con otros compuestos basados en cemento (Las tolerancias representan los valores de desviación estándar obtenidos a través del análisis ANOVA).	91
11. Parámetros calculados a partir del modelo circuital para los métodos de dispersión 1 y 2 (las tolerancias representan los valores de desviación estándar obtenidos a través del análisis ANOVA).	98

12. Módulos de Young (E) calculados para la referencia, y muestras de cemento con Au NPs.	110
13. Resistencia eléctrica total de las muestras de referencia y cemento con adición de Au NPs.	113
14. Resistencia eléctrica total de las muestras de referencia y cemento con adición de Au NPs.	113
15. Parámetros del circuito de la figura 33 obtenidos ajustando los espectros de impedancia eléctrica experimental de las muestras de referencia (p5), con Au NPs fraguadas normalmente (p9) y fraguadas bajo un campo eléctrico externo (p13), ambas a una concentración de 442 ppm. Se define la resistencia de polarización $R_p = R_1 - R_i$, donde R_1 es la resistencia total y R_i es la resistencia de a frecuencias muy altas.	116
16. Coeficientes de acoplamiento OCP-mecánico obtenidos para muestras de cemento sin y con adición de Au NPs.	120
17. Métodos para la visualización de figuras dentro de la clase <code>pro_Data</code> y su uso.	124
18. Métodos para la visualización de figuras dentro de la clase <code>pro_Data</code> y su uso.	128
19. Notación de las cantidades físicas e índices empleados en este anexo.	164

RESUMEN

TÍTULO: PIEZOELECTRICIDAD EN PASTA DE CEMENTO CON ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO Y MATERIALES CARBONOSOS: POSIBLE APLICACIÓN EN ELECTRÓNICA DE BAJA POTENCIA*

AUTOR: Daniel Andrés Triana Camacho**

PALABRAS CLAVES: Piezoelectricidad, Nanopartículas de Oro, Nanotubos de Carbono, Óxido de Grafeno, Espectroscopia de Impedancia Eléctrica, Cement Based Composites, Lenguaje Python.

DESCRIPCIÓN: La piezorresistividad es el principio de detección más utilizado en compuestos a base de cemento para aplicaciones de monitoreo estructural. No obstante, la necesidad de alimentación eléctrica para realizar mediciones de resistividad eléctrica restringe la escalabilidad de esta tecnología, especialmente cuando se implementa en estructuras remotas. Para abordar este problema, esta tesis analiza minuciosamente las propiedades eléctricas en corriente alterna, piezorresistividad y piezoelectricidad de compuestos de cemento dopados con nanopartículas de oro, nanotubos de carbono (NTC) multicapa y óxido de grafeno reducido (rGO), y evalúa su potencial uso como sensor de deformación autoalimentado. Aquí, se propone y aplica una metodología integral que involucra espectroscopia de impedancia eléctrica, determinación de potencial de circuito abierto, voltamperometría cíclica y mediciones de esfuerzo-deformación a muestras de laboratorio fabricadas siguiendo diferentes métodos de fabricación según el tipo de inclusión. Además, se desarrollan y validan experimentalmente nuevos modelos para el procesamiento de señales de las respuestas de impedancia eléctrica y electromecánica. Los resultados demuestran que el compuesto de nanopartículas de oro-cemento tiene una importante respuesta piezoeléctrica (57 veces con respecto a las muestras de referencia) en lugar de una respuesta piezoresistiva (su cambio fraccional de la resistencia (FCR) fue inferior al 10 %). Además, los resultados muestran una disminución del 91 %

en sus propiedades mecánicas para este compuesto de cemento. No obstante, la reducción de sus propiedades mecánicas es similar a la que se produce por cambios en la relación agua/cemento o por la reacción de hidratación, inhabilitando este tipo de compuesto cementicio en la fabricación de estructuras de ingeniería civil. Por otro lado, los resultados de los compuestos basados en cemento-NTC demuestran la eficiencia del modelo en base a medio efectivo, describiendo su respuesta en corriente alterna independientemente del agente dispersante utilizado para elaborar las muestras. Y, con respecto a los compuestos de cemento-rGO, los resultados presentados evidencian que las muestras preparadas por dispersión en una limpiadora ultrasónica logran propiedades óptimas, con coeficientes de carga piezoeléctrica aproximadamente 47 veces mayores que los compuestos previamente reportados en la literatura.

ABSTRACT

TITLE: PIEZOELECTRICITY IN CEMENT COMPOSITES BASED ON GOLD NANOPARTICLES AND CARBON MATERIALS: POSSIBLE APPLICATION IN LOW POWER ELECTRONICS*

AUTHOR: Daniel Andrés Triana Camacho**

KEYWORDS: Piezoelectricity, Gold Nanoparticles, Carbon Nanotubes, Graphene Oxide, Electrical Impedance Spectroscopy, Cement Based Composites, Python Programming Language.

DESCRIPTION: Piezoresistivity is the most commonly used sensing principle in cement-based composites for strain-sensing applications. Nonetheless, the need for electric power to conduct electrical resistivity measurements restricts the scalability of this technology, specially when implemented in remote structures. To address this issue, this thesis thoroughly analyzes the electrical properties in alternate current, piezoresistivity, and piezoelectricity of cement composites doped with gold nanoparticles (Au NPs), multi-walled carbon nanotubes (CNTs), and reduced graphene oxide (rGO) and evaluates their potential as self-powered strain sensors. To characterize the piezoelectric coefficients, a comprehensive methodology involving electrical impedance spectroscopy, open circuit potential determination, cyclic voltammetry, and stress-strain measurements are proposed and applied to laboratory samples manufactured following different fabrication methods according to the type of inclusion. Furthermore, novel models for signal processing of the electromechanical and electrical impedance response are developed and experimentally validated. The results demonstrate the Au NPs/cement composite has a profitable piezoelectric response (57 times with respect to reference samples) instead of a piezoresistive response (it was less at 10%). What is more, the experimental results show a decrease of 91 % for this cement compound. Nevertheless, the reduction of their mechanical properties is similar to those produced by changes in water/cement

ratios or the hydration reaction, which disables the implementation of this composite in civil engineering applications. On the other hand, the results of cement/CNTs composites demonstrate the efficiency of the model based on effective medium, describing its alternating current response irrespective of the dispersant agent used to elaborate the samples. And, regarding cement/rGO composites, the presented results evidence that samples prepared by ultrasonic cleaner dispersion achieve optimal properties, with piezoelectric charge coefficients about 47 times greater than previously reported composites in the literature.

INTRODUCCIÓN

El concreto es el material de construcción más usado en el mundo¹, con una producción mundial aproximada de 26 Gt/año². Además, el principal componente del concreto es el cemento Portland y su producción esta estimada en 4.4 Gt/año y se proyecta que puede llegar a exceder los 5.5 Gt/año para el 2050³. El acelerado desarrollo de la industria del cemento está acompañado del desarrollo económico, después de la segunda guerra mundial, de manera que, gran parte de las infraestructuras fueron construidas durante la segunda mitad del siglo XX. Sin embargo, la esperanza de vida de las estructuras fabricadas con concreto reforzado típicamente está entre 50-100 años, o incluso menos⁴, lo que implica que, una gran parte de las estructuras construidas han alcanzado o superado su esperanza de vida. Algunos ejemplos del formidable desafío que plantea la gestión de infraestructuras obsoletas son los más recientes colapsos de estructuras tales como el puente *Morandi* en 2018 (Genoa, Italia)⁵, y el puente *Fern Hollow* en 2022 (Pittsburg, US). Esta circunstancia ha favorecido el desarrollo de planes y estándares de mantenimiento de las infraestructuras (por ejemplo⁶), así como un importante esfuerzo de financiación dedicado a acciones de investigación y desarrollo (I+D) en el ámbito del monitoreo de la salud estructural de sus siglas en ingles (SHM). En este contexto, el desarrollo de materiales multifuncionales innovadores de escalas micro y nano ha brindado grandes posibilidades en el ámbito del monitoreo de la salud estructural. En particular, los nanocompuestos sensores basados en cemento, de sus siglas en

¹Uwasu, Michinori; Hara, Keishiro y Yabar, Helmut. «World cement production and environmental implications». En: *Environmental Development* 10 (2014), págs. 36-47. ISSN: 2211-4645. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2014.02.005>.

²Monteiro, Paulo J. M.; Miller, Sabbie A. y Horvath, Arpad. «Towards sustainable concrete». En: *Nat. Mater* 16.7 (2017), págs. 698-699. ISSN: 1476-4660. DOI: 10.1038/nmat4930.

³Lehne, J. y Preston, F. *Chatham House Report Making Concrete Change Innovation in Low-carbon Cement and Concrete The Royal Institute of International Affairs, Chatham House Report Series*. <https://policycommons.net/artifacts/1423241/making-concrete-change/2037504/>.

⁴Truong, Quynh Chau et al. «Probability-based maintenance modeling and planning for reinforced concrete assets subjected to chloride ingress». En: *J. Build. Eng.* 54 (2022), pág. 104675. DOI: 10.1016/j.jobbe.2022.104675.

⁵Calvi, Gian Michele et al. «Once upon a time in Italy: The tale of the Morandi Bridge». En: *Struct. Eng. Int.* 29.2 (2019), págs. 198-217. ISSN: 1016-8664. DOI: 10.1080/10168664.2018.1558033.

⁶European Commission. *Discussion paper—‘State of infrastructure maintenance’*. Mar. de 2019; Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti Consiglio Superiore dei Lavori Pubblici. *Linee guida per la classificazione e gestione del rischio, la valutazione della sicurezza ed il monitoraggio dei ponti esistenti*. 3. 2020, págs. 215-240.

ingles (SSCCs) ofrecen claras ventajas con respecto a las tecnologías tradicionales usadas para el monitoreo (por ejemplo: galga de deformación, sensores ópticos, cerámicos piezoeléctricos, acelerómetros, entre otros). Estos materiales innovadores se pueden moldear para ser usados como sensores de carga, los cuales ofrecen una alta compatibilidad con la estructura anfitriona (tanto a través de recubrimientos o sensores integrables, como soluciones de detección distribuida) y durabilidad similar a la del concreto estándar⁷. Es importante aclarar que en la literatura se encuentran nanocompuestos que ofrecen una alta compatibilidad con los materiales cementicios al punto de incrementar sus propiedades mecánicas, así como nanocompuestos que desmejoran la calidad de la estructura anfitriona. Así pues, la mayor parte de los esfuerzos se han enfocado en el estudio de la piezorresistividad del cemento con la inclusión de nanopartículas, cuya habilidad proviene de la dependencia de su conductividad eléctrica, resistividad o resistencia bajo deformaciones mecánicas. Por lo tanto, esos materiales permiten obtener información sobre la integridad estructural y a su vez, detectar daños mediante medidas de resistividad-resistencia eléctricas⁸. También, en la última década, las aplicaciones en ingeniería de SSCCs son cada vez más comunes⁹, tales como el sensado por deformaciones¹⁰, detección y localización de daños¹¹, identificación de modos estructurales¹²,

⁷Ferreira, André Duarte BL; Nóvoa, Paulo RO y Marques, António Torres. «Multifunctional Material Systems: A state-of-the-art review». En: *Compos. Struct.* 151 (2016), págs. 3-35. DOI: 10.1016/j.compstruct.2016.01.028; Mendoza Reales et al., Oscar A. «Reinforcing effect of carbon nanotubes / surfactant dispersions in Portland cement pastes». En: *Adv. Civ. Eng.* 2018 (2018), pág. 2057940. DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/2057940>; Teomete, Egemen y Kocyigit, Ozgun Ilkim. «Tensile strain sensitivity of steel fiber reinforced cement matrix composites tested by split tensile test». En: *Constr. Build. Mater.* 47 (2013), págs. 962-968. ISSN: 0950-0618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.05.095.

⁸Li, Xiaopeng y Li, Mo. «Multifunctional self-sensing and ductile cementitious materials». En: *Cem. Concr. Res.* 123 (2019), pág. 105714. DOI: 10.1016/j.cemconres.2019.03.008.

⁹Han, Baoguo et al. «Smart concretes and structures: A review». En: *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 26.11 (2015), págs. 1303-1345. ISSN: 1045-389X. DOI: 10.1177/1045389X155864.

¹⁰Galao, O. et al. «Strain and damage sensing properties on multifunctional cement composites with CNF admixture». En: *Cem. Concr. Compos.* 46 (2014), págs. 90-98. ISSN: 0958-9465. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2013.11.009.

¹¹Downey, Austin et al. «Damage detection, localization and quantification in conductive smart concrete structures using a resistor mesh model». En: *Eng. Struct.* 148 (2017), págs. 924-935. ISSN: 0141-0296. DOI: 10.1016/j.engstruct.2017.07.022.

¹²Ding, Siqi et al. «Structural modal identification and health monitoring of building structures using self-sensing cementitious composites». En: *Smart. Mater. Struct.* 29.5 (2020), pág. 055013. ISSN: 0964-1726. DOI: 10.1088/1361-665X/ab79b9.

monitoreo de cargas mecánicas en rieles¹³, y sistemas de pesaje en movimiento¹⁴, por mencionar unos pocos. Sin embargo, a pesar de la obvia motivación que ofrecen estos novedosos materiales, su aplicabilidad se mantiene virtualmente exclusiva a los entornos de laboratorio, debido a que estos sensores deben acompañarse de equipos sofisticados para ofrecer señales de respuesta una vez son introducidos en la estructura de ingeniería civil.

Evaluando la revisión del estado del arte presentada a continuación en el capítulo 1, esta tesis reporta el proceso de manufactura y caracterización de sensores de cemento basados en nanocompuestos de oro, nanotubos de carbono y óxido de grafeno. Adicional a esto, durante el desarrollo del trabajo se profundizó en la obtención, síntesis y/o tratamiento de los nanocompuestos, previo a ser usados como aditivo. Además, se desarrollaron modelos, *software* y *hardware* para estudiar las características piezoeléctricas de estos nuevos materiales. Posteriormente, la tesis esta organizada como se explicará a continuación: El capítulo 2 describe los procesos de síntesis, caracterizaciones fisicoquímicas, mecánicas y eléctricas, bien sea sobre las dispersiones de los nanocompuestos o a las muestras de cemento con el nanocompuesto en su etapa final. A continuación, en el capítulo 3 se presenta la caracterización fisicoquímica de las dispersiones de nanotubos de carbono (NTC), propiedades eléctricas en corriente alterna (CA) de los compuestos de cemento con NTC dispersados en diferentes agentes y el desarrollo de los modelos para obtener parámetros físicos mediante las propiedades eléctricas en CA de dichos compuestos. El modelado permitió entender la interacción entre las diferentes fases presentes en el material cementante basado en nanocompuestos. Es importante resaltar que parte de los desarrollos presentados en este capítulo han sido publicados en el *Journal Construction and Building Materials* de la editorial Elsevier bajo la cita¹⁵. Más adelante, en el capítulo 4 se muestran los resultados de las caracterizaciones, mo-

¹³Ding, Siqui et al. «In-situ synthesizing carbon nanotubes on cement to develop self-sensing cementitious composites for smart high-speed rail infrastructures». En: *Nano Today* 43 (2022), pág. 101438. ISSN: 1748-0132. DOI: 10.1016/j.nantod.2022.101438.

¹⁴Birgin, Hasan Borke et al. «Field Investigation of Novel Self-Sensing Asphalt Pavement for Weigh-in-Motion Sensing». En: *Smart. Mater. Struct.* (2022). ISSN: 0964-1726. DOI: 10.1088/1361-665X/ac7922.

¹⁵Triana-Camacho, Daniel A. et al. «Effective medium electrical response model of carbon nanotubes cement-based composites». En: *Constr. Build. Mater.* 344 (2022), pág. 128293. ISSN: 0950-0618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.128293.

delos eléctricos y piezoeléctricos desarrollados para describir la transferencia de carga eléctrica y su relación con la aplicación de esfuerzos mecánicos de compresión sobre el cemento dopado con óxido de grafeno reducido de sus siglas en ingles (rGO). De este trabajo surgió una publicación en el *Journal Cement and Concrete Composites* de la editorial Elsevier, el cual se encuentra en estado de revisión por pared académicos. Además, el cemento con inclusión de nanopartículas de oro (Au NPs) plantea la discusión en el capítulo 5, si la piezoelectricidad generada por este material, en contra de la disminución de sus propiedades mecánicas, es suficiente para pensar en aplicaciones de SHM. Parte de este trabajo se ha sometido a publicación en el *Journal of Materials Research and Technology* y se encuentra bajo revisión del Editor. Por otro lado, con el objeto de brindar un valor agregado a esta tesis, se presenta el capítulo 6. Este contiene la descripción de un *software* (ver sección 6.1) escrito sobre lenguaje Python para dar vida a los modelos y analizar los grandes lotes de datos, obtenidos durante las diferentes caracterizaciones. Además, se incluyó en este capítulo 6 una sección (ver 6.2) que evidencia la fabricación de un *hardware*, para evaluar el efecto de las concentraciones del nanocompuesto en los sensores de cemento, a través de su propiedades eléctricas. Finalmente, el capítulo 7 concluye con las hallazgos más relevantes de esta tesis doctoral. Y en el ANEXO, se presenta una perspectiva diferente del desarrollo de la teoría clásica para la piezoelectricidad (ecuaciones constitutivas) a partir de un planteamiento diferencial meramente Newtoniano, y sin usar funcionales para desarrollar la energía libre del sistema. Tal desarrollo físico-matemático fue publicado a manera de capítulo de libro en *Cement Industry-Optimization, Characterization and Sustainable Application*¹⁶.

¹⁶Triana-Camacho, Daniel A; Quintero-Orozco, Jorge y Perez-Taborda, Jaime A. «Cement-Based Piezoelectricity Application: A Theoretical Approach». En: *Cement Industry-Optimization, Characterization and Sustainable Application*. IntechOpen, 2021.

1. ESTADO DEL ARTE

1.1. COMPUESTOS DE CEMENTO INTELIGENTES

Las nanofibras conductivas basadas en carbón han incrementado su popularidad para el desarrollo de SSCCs, las cuales incluyen: fibras de carbón, partículas de carbón, NTC, grafeno y sus derivados tales como el óxido de grafeno (GO) y el rGO¹. Cuando estas nanopartículas son mezcladas con la pasta de cemento, el material resultante incrementa su conductividad eléctrica, ganancia que puede aumentar en varios ordenes de magnitud respecto a la matriz de cemento original. Por ejemplo, Qureshi y Panesar² reportaron una reducción en la resistencia eléctrica durante el día 28 hasta del 18 %, en el cemento dopado con rGO a una concentración de 0.16 % en relación de masa. Por otro lado, las propiedades de transporte de la carga eléctrica en materiales cementantes dopados con nanopartículas son típicamente descritas a través de teoría de percolación, la cual cuenta con dos mecanismos para describir la conducción eléctrica. Los mecanismos se denominan conducción por efecto túnel y conducción por redes o caminos conductores³. El umbral de percolación hace cuenta de la fracción de volumen crítica en las que las fibras o inclusiones entran en contacto unas con otras formando los antes mencionados caminos conductivos, originando el incremento súbito de la conductividad efectiva del cemento. Por debajo del umbral de percolación, la transferencia de electrones toma lugar a través de la matriz (dieléctrico) y el potencial de barrera (mecanismo de tunelamiento) entre fibras muy próximas que no están en contacto directo. Por otra parte, sobre el umbral de percolación los dos mecanismos actúan de forma simultánea, aunque en adición a la conductividad siempre dominará el mecanismo de los caminos o redes conductivas. Sin embargo, los cambios en las propiedades eléctricas de los compuestos cementantes también están fuertemente ligadas a los grados de hidratación del cemen-

¹Tian, Zhuang et al. «A state-of-the-art on self-sensing concrete: Materials, fabrication and properties». En: *Compos. B. Eng.* 177 (2019), pág. 107437. ISSN: 1359-8368. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107437.

²Qureshi, Tanvir S. y Panesar, Daman K. «Nano reinforced cement paste composite with functionalized graphene and pristine graphene nanoplatelets». En: *Compos. B. Eng.* 197 (2020), pág. 108063. ISSN: 1359-8368. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108063.

³Chang, Li et al. «Evaluation and visualization of the percolating networks in multi-wall carbon nanotube/epoxy composites». En: *J. Mater. Sci.* 44.15 (2009), págs. 4003-4012. ISSN: 0022-2461. DOI: 10.1007/s10853-009-3551-3.

to⁴, la proporción agua-cemento⁵, y los agentes dispersantes usados durante la fase de dispersión de las fibras en soluciones acuosas⁶. A la luz de estos hechos, las propiedades sensoras de los SSCCs pueden entenderse como la alteración de esos mecanismos controlados por deformaciones mecánicas.

1.2. AGENTES DISPERSANTES

Una estrategia típicamente usada para dispersar nanocompuestos, que más adelante serán añadidos a la matriz de cemento, es el uso de surfactantes como agentes dispersantes⁷. Algunos surfactantes no-iónicos como el tritón (TX-100) producen muchas burbujas cuando se mezclan con la pasta de cemento⁸ y a su vez producen una gran cantidad de macroporos esféricos cuando el material se ha secado. Esos macroporos reducen la densidad de las muestras de cemento, afectando sus propiedades mecánicas y eléctricas⁹. Otros productos, tales como el policarboxilato de éter y el sulfonato de naf-

⁴Chi, Lin et al. «Development of mathematical models for predicting the compressive strength and hydration process using the EIS impedance of cementitious materials». En: *Constr. Build. Mater.* 208 (2019), págs. 659-668. ISSN: 0950-0618. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.056>.

⁵Ruan, Yanfeng et al. «Electrical properties of carbon nanotubes filled cementitious composites». En: *Mater. Res. Express* 5.10 (2018), pág. 105704. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aadaf6>.

⁶Han, Baoguo et al. «Electrical characteristics and pressure-sensitive response measurements of carboxyl MWNT/cement composites». En: *Cem. Concr. Compos.* 34.6 (2012), págs. 794-800. ISSN: 0958-9465. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2012.02.012; Mendoza Reales, Oscar A. et al. «Influence of MWCNT/surfactant dispersions on the rheology of Portland cement pastes». En: *Cem. Concr. Res.* 107 (2018), págs. 101-109. ISSN: 0008-8846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.02.020; Mendoza Reales, Oscar Aurelio et al. «Anionic, Cationic, and Nonionic Surfactants Used as Dispersing Agents for Carbon Nanotubes and Their Effect on Cement Hydration». En: *J. Mater. Eng.* 33.11 (2021), pág. 04021325. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0003955](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003955).

⁷Bai, Yu et al. «Aqueous dispersion of surfactant-modified multiwalled carbon nanotubes and their application as an antibacterial agent». En: *Carbon* 49.11 (2011), págs. 3663-3671. ISSN: 0008-6223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.05.002>; Chen et al., S. J. «Carbon nanotube-cement composites: A retrospect». En: *IES J. Part A: Civ. & Struct. Eng.* 4.4 (2011), págs. 254-265. DOI: 10.1080/19373260.2011.615474; Rodriguez, B. et al. «Carbonation study in a cement matrix with carbon nanotubes». En: *J. Phys. Conf. Ser.* 1247.1 (jun. de 2019), pág. 012024. DOI: 10.1088/1742-6596/1247/1/012024.

⁸Mendoza Reales et al., «Reinforcing effect of carbon nanotubes / surfactant dispersions in Portland cement pastes», óp.cit.

⁹Mendoza Reales et al., «Influence of MWCNT/surfactant dispersions on the rheology of Portland cement pastes», óp.cit.

taleno son superplastificantes comerciales para el hormigón que pueden actuar también como agentes dispersantes para los nanocompuestos. Se ha observado que el sulfonato de naftaleno logra una mejor eficiencia durante la dispersión y permite alcanzar valores de conductividad más altos en corriente directa (CD) cuando se compara con el policarboxilato de éter¹⁰. Además, el efecto de los agentes dispersantes sobre las propiedades eléctricas del cemento también ha sido estudiado desde medidas de impedancia eléctrica y los modelos circuitales¹¹, siendo el modelo circuital concentrado propuesto por Dong y coautores el más popular entre los nanocompuestos basados en cemento¹².

Las ventajas de usar CA para caracterizar materiales cementantes incluyen i) los tiempos de relajación a altas frecuencias permiten establecer una relación con la estructura porosa del cemento¹³, permitiendo determinar la distribución de tamaños de poros en la estructura de cemento¹⁴; ii) se puede caracterizar la calidad de la dispersión del nanocompuesto en la matriz de cemento; iii) las propiedades físicas y químicas como el grado de hidratación, la resistencia a la flexión, y el modulo de compresión se pueden estimar teniendo en cuenta la transferencia de la carga eléctrica¹⁵.

¹⁰de Almeida Carísio et al., Pedro. «Dispersion of Carbon Nanotubes with Different Types of Superplasticizer as a Dispersing Agent for Self-Sensing Cementitious Materials». En: *Appl. Sci.* 11.18 (2021), pág. 8452. ISSN: 2076-3417. DOI: <https://doi.org/10.3390/app11188452>.

¹¹Cabeza, M. et al. «Impedance spectroscopy to characterize the pore structure during the hardening process of Portland cement paste». En: *Electrochim. Acta* 51.8 (2006), págs. 1831-1841. ISSN: 0013-4686. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.125>; de Almeida Carísio et al., «Dispersion of Carbon Nanotubes with Different Types of Superplasticizer as a Dispersing Agent for Self-Sensing Cementitious Materials», óp.cit.

¹²Dong, Biqin et al. «Electrochemical impedance interpretation of the carbonation behavior for fly ash – slag – cement materials». En: *Constr. Build. Mater.* 93 (2015), págs. 933-942. ISSN: 0950-0618. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.066>.

¹³Cabeza, M. et al. «Impedance spectroscopy study of hardened Portland cement paste». En: *Cem. Concr. Res.* 32.6 (2002), págs. 881-891. ISSN: 0008-8846. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00720-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00720-2).

¹⁴Díaz, Belén et al. «Conductivity assessment of multifunctional cement pastes by impedance spectroscopy». En: *Corros. Sci.* 185 (2021), pág. 109441. ISSN: 0010-938X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109441>.

¹⁵Danoglidis, Panagiotis A.; Konsta-Gdoutos, Maria S. y Shah, Surendra P. «Relationship between the carbon nanotube dispersion state, electrochemical impedance and capacitance and mechanical properties of percolative nanoreinforced OPC mortars». En: *Carbon* 145 (2019), págs. 218-228. ISSN: 0008-6223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.088>; Zhang et al., Jianchao. «Nondestructive monitoring on hydration behavior of cement pastes via the electrochemical impedance spectroscopy method». En: *Meas.* 185 (2021), pág. 109884. ISSN: 0263-2241. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.109884>; Zhu, Yu et al. «Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of hydration process and drying shrinkage for cement paste with W/C of 0.25 affected by high

1.3. PROPIEDADES PIEZOELÉCTRICAS EN COMPUESTOS DE CEMENTO

El origen de las propiedades autosensoras de los SSCCs han sido adjudicadas en la literatura a tres mecanismos diferentes¹⁶, tales como: (i) la piezorresistividad, (ii) la piezopermitividad, y (iii) la piezoelectricidad, siendo la piezorresistividad el mecanismo más estudiado de los tres. La piezorresistividad es definida en un sentido directo como el acoplamiento entre el material eléctricamente resistivo y las deformaciones mecánicas¹⁷. Esto indica que, las cargas mecánicas afectan el campo eléctrico, pero no en sentido contrario. Por otro lado, la piezoelectricidad es estudiada mediante los parámetros piezoeléctricos de voltaje g_{33} y carga eléctrica d_{33} ; mientras que, la piezorresistividad es caracterizada a través del factor de galga, cuya magnitud describe la correlación existente entre la deformación a la que es sometida una muestra y las variaciones en el resistencia eléctrica que tengan lugar en la misma muestra. Jang y otros¹⁸ investigaron las características piezorresistivas de NTC-multicapa incorporados en cemento y expuestos a diferentes temperaturas. Ellos reportaron factores de galga (FG) en el rango de ≈ 18 -50 para valores de temperatura entre 25 y 400°C, con contenidos de NTC-multicapa de 0.2, 0.5 y 1 % en relación de masa. De forma similar, Xu and Zhang¹⁹ y Guo y otros²⁰ reportaron FG en los rangos de 0.08-7.78 con concentraciones de 0.67-2.00 % en relación de masa; y 3-16 con concentraciones de 0.05-0.15 % en relación de masa, para cemento dopado con hojas de grafeno y óxido de grafeno, respectivamente.

range water reducer». En: *Constr. Build. Mater.* 131 (2017), págs. 536-541. ISSN: 0950-0618. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.099>.

¹⁶Ramachandran, Kousalya et al. «A Review on Principles, Theories and Materials for Self Sensing Concrete for Structural Applications». En: *Mater.* 15.11 (2022), pág. 3831. ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma15113831.

¹⁷Dong, Wenkui et al. «Piezoresistive properties of cement-based sensors: Review and perspective». En: *Constr. Build. Mater.* 203 (2019), págs. 146-163. ISSN: 0950-0618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.01.081.

¹⁸Jang, Daeik et al. «Effects of exposure temperature on the piezoresistive sensing performances of MWCNT-embedded cementitious sensor». En: *J. Build. Eng.* 47 (2022), pág. 103816. ISSN: 2352-7102. DOI: 10.1016/j.job.2021.103816.

¹⁹Xu, Jiaming y Zhang, Dong. «Pressure-sensitive properties of emulsion modified graphene nanoplatelets/cement composites». En: *Cem. Concr. Compos.* 84 (2017), págs. 74-82. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2017.07.025.

²⁰Guo, Rongxin et al. «Study of piezoresistive behavior of smart cement filled with graphene oxide». En: *Nanomater.* 11.1 (2021), pág. 206. DOI: 10.3390/nano11010206.

Tanto la evidencia experimental como la teórica en la literatura han mostrado que el incremento de las deformaciones de carácter compresivo conllevan a una disminución en la resistividad eléctrica del compuesto y viceversa para deformaciones dadas por una tracción. En cuanto a la piezopermitividad, esta describe el efecto de deformaciones mecánicas sobre el comportamiento dieléctrico del material. En general, la capacitancia de materiales cementantes proviene de la agrupación de los portadores de carga eléctrica bajo la acción de un campo eléctrico. Específicamente, los campos eléctricos inducen en los iones dentro de la matriz una repulsión causando un efecto dipolar, resultando en la polarización del material. Cuando se somete al material cementante dopado con nanocompuestos a una diferencia de potencial constante, la polarización manifiesta un transitorio de corriente la cual define un efecto capacitivo²¹. Con respecto a la relevancia de los efectos piezocapacitivos en la respuesta electromecánica de los SSCCs, algunas conclusiones que no tienen un adecuado fundamento físico se han reportado en la literatura. Por ejemplo: Han y otros²² encontraron variaciones insignificantes en la capacitancia interna de cemento dopado con bajo contenido de NTC-multicapa (0.1 y 0.5 % en relación de masa) bajo pequeñas cargas compresivas (≤ 6 MPa). En cambio, Hou y sus coautores²³ reportaron FG comparables en términos de la resistencia eléctrica interna y la capacitancia. Esos autores investigaron las propiedades eléctricas del cemento dopado con fibras de acero a concentraciones entre 0.5 y 2 % en relación de volumen mediante medidas de resistividad eléctrica en CD y CA y amplias cargas compresivas (0-25 MPa). Estos resultados evidenciaron que las mediciones de capacitancia proporcionan señales ruidosas y sensibilidades a la deformación ligeramente bajas en comparación con las mediciones de tipo resistivo. Finalmente, la piezoelectricidad está definida como la propiedad de ciertos materiales para producir un voltaje externo cuando son sometidos

²¹Cao, Jingyao y Chung, DDL. «Electric polarization and depolarization in cement-based materials, studied by apparent electrical resistance measurement». En: *Cem. Concr. Res.* 34.3 (2004), págs. 481-485. ISSN: 0008-8846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.09.003; Wen, Sihai y Chung, D. D. L. «Electric polarization in carbon fiber-reinforced cement». En: *Cem. Concr. Res.* 31.1 (2001), págs. 141-147. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00382-3.

²²Han et al., «Electrical characteristics and pressure-sensitive response measurements of carboxyl MWNT/cement composites», óp.cit.

²³Hou, Y. Y.; Sun, M. Q. y Chen, J. Z. «Electrical resistance and capacitance responses of smart ultra-high performance concrete with compressive strain by DC and AC measurements». En: *Constr. Build. Mater.* 327 (2022), pág. 127007. ISSN: 0950-0618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127007.

a cargas mecánicas²⁴. Diferente a la piezorresistividad, la piezoelectricidad puede tener carácter directo e inverso donde las deformaciones mecánicas afectan el campo eléctrico y viceversa. Las propiedades piezoeléctricas intrínsecas de los hidratos de cemento sin adición de fibras conductoras también han sido estudiadas por diversos autores²⁵. Y se cree que la aparición de dipolos permanentes en materiales cementantes proviene de la interacción de los portadores de carga eléctrica (por ejemplo los iones en solución presentes en los poros) con los átomos o iones en la fase sólida, es decir, esos asociados con ciertos elementos micro-estructurales tales como las interfaces difusas (sólido-líquido) en la pasta de cemento. Luego, la suma de estos efectos de polarización dan lugar a las propiedades piezoeléctricas del material cementante. Normalmente, estas propiedades son reportadas mediante los coeficientes piezoeléctricos, que para el caso del cemento endurecido están en el orden de $1.0\text{E-}8$ A/MPa, el cual es bastante pequeño para ser usado en aplicaciones de monitoreo estructural. Este último parámetro se refiere a la cantidad de carga eléctrica movilizada en función de la carga mecánica aplicada sobre el compuesto. Por esta razón, los investigadores trabajan en incrementar la piezoelectricidad de los materiales cementantes, bien sea, a través de la adición de compuestos piezoeléctricos, tales como el titanato circonato de plomo de sus siglas en inglés (PZT) o fluoruro de polivinilideno de sus siglas en inglés (PVDF)²⁶. En ese sentido, la incorporación de nanocompuestos conductivos basados en carbón se han investigado con el propósito de disminuir el voltaje de polarización del compuesto resultante y mejorar su eficiencia. Por ejemplo, Gong y coautores²⁷ reportaron que, la adición del 1.0 % en relación de volumen de carbón negro a la mezcla de cemento-PZT mejoró la polarización

²⁴Elahi, Hassan; Eugeni, Marco y Gaudenzi, Paolo. «A review on mechanisms for piezoelectric-based energy harvesters». En: *Energies* 11.7 (2018), pág. 1850. ISSN: 1996-1073. DOI: 10.3390/en11071850.

²⁵Shi, Kairong y Chung, D. D. L. «Piezoelectricity-based self-sensing of compressive and flexural stress in cement-based materials without admixture requirement and without poling». En: *Smart. Mater. Struct.* 27.10 (2018), pág. 105011. ISSN: 0964-1726. DOI: 10.1088/1361-665X/aad87f; Sun, Mingqing; Li, Zhuoqiu y Song, Xianhui. «Piezoelectric effect of hardened cement paste». En: *Cem. Concr. Compos.* 26.6 (2004), págs. 717-720. ISSN: 0958-9465. DOI: 10.1016/S0958-9465(03)00104-5.

²⁶Jaitanong, N. et al. «Piezoelectric properties of cement based/PVDF/PZT composites». En: *Mater. Lett.* 130 (2014), págs. 146-149. ISSN: 0167-577X. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.05.040; Xu, Xianyang y Wang, Zhou. «Study on dynamic properties of 1-3 cement-based piezoelectric composites». En: *Constr. Build. Mater.* 316 (2022), pág. 125797. ISSN: 0950-0618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125797.

²⁷Gong, Hongyu; Zhang, Yujun y Che, Songwei. «Influence of carbon black on properties of PZT-cement piezoelectric composites». En: *J. Compos. Mater.* 44.23 (2010), págs. 2747-2757. ISSN: 0021-9983. DOI: 10.1177/0021998310371550.

hasta 40 kV/cm a temperatura ambiente, alcanzando un factor piezoeléctrico de carga d_{33} de 28.5 pC/N. Donde el primer parámetro se refiere al campo eléctrico producido por la polarización al interior de la muestra y el segundo corresponde con el parámetro piezoeléctrico de carga eléctrica d_{33} que expresa la cantidad de carga eléctrica transportada en función de la carga mecánica aplicada. Una experiencia similar se encontró referente al uso de NTC y grafeno²⁸, donde se reportan factores piezoeléctricos de carga eléctrica d_{33} considerablemente altos, dentro del rango 13-122 pC/N. En general, los SSCCs que explotan la piezoelectricidad no requieren fuentes de alimentación (ni en CD o CA) para realizar mediciones eléctricas, lo que representa una clara ventaja práctica respecto a los SSCCs de tipo piezorresistivo. Esta característica puede impulsar la transferencia tecnológica de los SSCCs hacia su implementación en campo, ya que la provisión de energía eléctrica a estructuras urbanas o cercanas es simplemente inevitable. No obstante, la baja tenacidad otorgada a las estructuras y las preocupaciones ambientales y de salud relacionadas con la implementación de cerámicos piezoeléctricos como el circonato-titanato de plomo (PZT) representan una limitación importante cuando se considera desarrollar sensores de carga basados en SSCCs. Alternativamente, trabajos de investigación recientes han propuesto el uso de campos eléctricos constantes para polarizar los iones dentro de la pasta de cemento fresca y mientras ocurre la fase de curado, mejorando sus propiedades piezoeléctricas intrínsecas sin piezocerámicos²⁹. En esa dirección, la notable contribución realizada por Al-Qaralleh³⁰ quien reporta un incremento considerable en las propiedades piezoeléctricas de cementos polarizados du-

²⁸Huang, Shifeng et al. «Effect of carbon black on properties of 0-3 piezoelectric ceramic/cement composites». En: *Curr. Appl. Phys.* 9.6 (2009), págs. 1191-1194. ISSN: 1567-1739. DOI: 10.1016/j.cap.2009.01.011; Jaitanong, Nittaya et al. «Influence of graphene nanoplatelets on morphological and electrical properties of silica fume blended cement-Piezoelectric ceramic composite». En: *Ceram. Int.* 44 (2018), S137-S140. ISSN: 0272-8842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.08.131; Potong, Ruamporn; Rianoyi, Rattiyakorn y Ngamjarurojana, Athipong. «Influence of carbon nanotubes on the performance of bismuth sodium titanate-bismuth potassium titanate-barium titanate ceramic/cement composites». En: *Ceram. Int.* 43 (2017), S75-S78. ISSN: 0272-8842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.05.225.

²⁹Dong, Biqin; Xing, Feng y Li, Zongjin. «The study of poling behavior and modeling of cement-based piezoelectric ceramic composites». En: *Mater. Sci. Eng. A* 456.1-2 (2007), págs. 317-322. ISSN: 0921-5093. DOI: 10.1016/j.msea.2006.11.139; Yaphary, Yohannes L. et al. «Piezoelectricity of Portland cement hydrates cured under the influence of electric field». En: *2016 IEEE 16th international conference on nanotechnology (IEEE-NANO)*. IEEE. 2016, págs. 911-914. DOI: 10.1109/NANO.2016.7751344.

³⁰Al-Qaralleh, Mohammad. «Piezoelectric behavior of polarized fresh cement pastes under the effect of different direct current voltages». En: *Results Eng.* 14 (2022), pág. 100430. ISSN: 2590-1230. DOI: 10.1016/j.rineng.2022.100430.

rante el curado a un potencial constante de 5 V. Concretamente, en este trabajo se mostraba que el potencial eléctrico producido, bajo la acción de carga mecánica, por probetas cuyo curado se había realizado bajo la acción del campo eléctrico, multiplicaba por 2.6 (aproximadamente) el potencial eléctrico producidos por pro-betas curadas sin campo eléctrico. Aunque este es un hecho prometedor, el uso de técnicas de polarización para la fabricación de SSCCs puede limitar su escalabilidad. De manera que, la revisión anterior muestra que el uso de nanocompuestos a base de carbono para mejorar directamente las propiedades piezoeléctricas intrínsecas de los materiales cementantes sin la adición de inclusiones piezocerámicas aún está siendo explorado.

Concerniente al uso de Au NPs en la pasta de cemento, se realizó una minuciosa revisión encontrando que, las Au NPs no han sido usadas como una fase activa en la fabricación de compuestos cementantes con propiedades piezoeléctricas. Este nanomaterial es comúnmente usado como biosensor o biomarcador³¹. Sin embargo, Pusty y coautores encontraron que las Au NPs mejoraron las propiedades piezoeléctricas de ciertos polímeros y celulosas³². Ellos encontraron voltajes de hasta 6 V con una carga compresiva máxima de 20 kPa. Por esta razón, se decidió incorporar en este trabajo el uso de Au NPs como fase activa en la pasta de cemento portland para incrementar la carga eléctrica libre y mejorar la respuesta piezoeléctrica materiales cementicios, que tendrían gran potencial como sensores que no requieren una alimentación externa durante su funcionamiento. Como se vera más adelante en la sección de resultados, la adición de Au NPs puede debilitar drásticamente la estructura de cemento. Sin embargo, con tal disminución se prevé que este tipo de sensores pueden ser embebidos en estructuras de ingeniería civil como aceras donde las cargas mecánicas no son tan críticas y el beneficio de las propiedades sensoras de este compuesto puede ser bien aprovechadas para el monitoreo de la salud de la estructura en puntos de interés.

³¹Wang, Wenting et al. «Low fouling label-free DNA sensor based on polyethylene glycols decorated with gold nanoparticles for the detection of breast cancer biomarkers». En: *Biosensors and Bioelectronics* 71 (2015), págs. 51-56. ISSN: 0956-5663. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.04.018>.

³²Pusty, Manojit y Shirage, Parasharam M. «Gold nanoparticle–cellulose/PDMS nanocomposite: a flexible dielectric material for harvesting mechanical energy». En: *RSC advances* 10.17 (2020), págs. 10097-10112. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9RA10811D>.

1.4. MODELADO DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE COMPUESTOS DE CEMENTO

La investigación experimental ha ido acompañada de esfuerzos dedicados al desarrollo de modelos teóricos capaces de interpretar los fenómenos físicos subyacentes a los SSCCs. En general, los modelos teóricos reportados en la literatura comprenden técnicas de homogeneización de campo medio de sus siglas en inglés (MFH), simulaciones numéricas basadas en elementos finitos, y modelos circuitales para el caso de las propiedades eléctricas en CA. La teoría MFH ofrece un poderoso marco conceptual analítico o en algunos casos semi-analítico, para estimar las propiedades físicas efectivas de SSCCs explotando el promedio estadístico de la contribución de sus fases constituyentes dentro de un volumen representativo denominado de sus siglas en inglés (RVE)³³. En ese sentido, vale la pena señalar el trabajo de Takeda y coautores³⁴ quienes presentaron un modelo micromecánico de la conductividad eléctrica de compuestos basados en NTC-polímero que permite distinguir entre las contribuciones por efecto túnel y redes conductivas, así como para simular la percolación y la ondulación de las fibras. Seidel y Lagoudas³⁵ realizaron otra contribución destacada, proponiendo un modelo de Eshelby-Mori-Tanaka para el estudio de la influencia individual de los mecanismos sobre la conductividad eléctrica general o efectiva de compuestos basados en NTC-polímero. Mientras que, Tallman y Wang³⁶ ampliaron la formulación de Takeda³⁷ para simular las propiedades piezorresistivas de compuestos basados en NTC bajo estados de tensión arbitrarios. El

³³García-Macías, Enrique y Ubertini, Filippo. «Mathematical modeling and simulation». En: *Smart Nanoconcretes and Cement - Based Materials*. Elsevier, 2020, págs. 101-156. DOI: 10.1016/B978-0-12-817854-6.00005-2.

³⁴Takeda, Tomo et al. «Modeling and characterization of the electrical conductivity of carbon nanotube-based polymer composites». En: *Polymer* 52.17 (2011), págs. 3852-3856. ISSN: 0032-3861. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.06.046.

³⁵Seidel, Gary D y Lagoudas, Dimitris C. «A micromechanics model for the electrical conductivity of nanotube-polymer nanocomposites». En: *J. Compos. Mater.* 43.9 (2009), págs. 917-941. ISSN: 0021-9983. DOI: 10.1177/0021998308105124.

³⁶Tallman, T y Wang, KW. «An arbitrary strains carbon nanotube composite piezoresistivity model for finite element integration». En: *Appl. Phys. Lett.* 102.1 (2013), pág. 011909. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.4774294.

³⁷Takeda et al., «Modeling and characterization of the electrical conductivity of carbon nanotube-based polymer composites», óp.cit.

modelo de Eshelby-Mori-Tanaka también fue adoptado por Feng y Jiang³⁸ y García-Macías y otros³⁹ para simular la piezorresistividad de compuestos reforzados con NTC. En esos trabajos, las propiedades piezorresistivas fueron simuladas mediante tres mecanismos diferentes impulsados por deformaciones mecánicas: (i) expansión de volumen, (ii) reorientación de la nanopartícula y (iii) cambios en el umbral de percolación. Las soluciones cerradas para la formulación en la referencia⁴⁰ fueron posteriormente derivadas por Buroni and García-Macías⁴¹ a través de expansiones de series en armónicos esféricos generalizados, lo que permitió obtener expresiones analíticas de la conductividad efectiva y los coeficientes piezorresistivos de los compuestos autoensores dopados con inclusiones cilíndricas. Recientemente, Triana-Camacho y coautores⁴² reportaron el desarrollo de un modelo de medio efectivo para calcular la impedancia, resistividad y conductividad del cemento con adición de NTC. Mientras que la MFH ofrece un marco conceptual completo que incluye la micromecánica, propiedades térmicas⁴³ y propiedades eléctricas solo en CD, mientras el modelo de Triana-Camacho y coautores⁴⁴ esta basado en la electrodinámica clásica y ofrece la descripción física de las propiedades de transporte eléctrico en CA.

De otro lado, los métodos de simulación numérica representan fielmente la microes-

³⁸Feng, Chuang y Jiang, Liying. «Micromechanics modeling of bi-axial stretching effects on the electrical conductivity of CNT-polymer composites». En: *Int. J. Appl. Mech.* 7.01 (2015), pág. 1550005. ISSN: 1758-8251. DOI: 10.1142/S1758825115400050.

³⁹García-Macías, Enrique et al. «3D mixed micromechanics-FEM modeling of piezoresistive carbon nanotube smart concrete». En: *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* 340 (2018), págs. 396-423. ISSN: 0045-7825. DOI: 10.1016/j.cma.2018.05.037; García-Macías, Enrique et al. «Micromechanics modeling of the electrical conductivity of carbon nanotube cement-matrix composites». En: *Compos. B. Eng.* 108 (2017), págs. 451-469. ISSN: 1359-8368. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.10.025>.

⁴⁰García-Macías et al., «3D mixed micromechanics-FEM modeling of piezoresistive carbon nanotube smart concrete», óp.cit.

⁴¹Buroni, Federico C. y García-Macías, Enrique. «Closed-form solutions for the piezoresistivity properties of short-fiber reinforced composites with percolation-type behavior». En: *Carbon* 184 (2021), págs. 923-940. ISSN: 0008-6223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.08.083>.

⁴²Triana-Camacho et al., «Effective medium electrical response model of carbon nanotubes cement-based composites», óp.cit.

⁴³Abdolhosseini Qomi, Mohammad Javad; Ulm, Franz-Josef y Pellenq, Roland J.-M. «Physical Origins of Thermal Properties of Cement Paste». En: *Phys. Rev. Applied* 3 (6 jun. de 2015), pág. 064010. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.3.064010.

⁴⁴Triana-Camacho et al., «Effective medium electrical response model of carbon nanotubes cement-based composites», óp.cit.

estructura de los nanocompuestos basados en cemento y la interacción entre sus fases constitutivas. Tales aproximaciones incluyen simulaciones de dinámica molecular de sus siglas en inglés (MDS), modelado atómico y otros modelos de homogeneización⁴⁵. A pesar que tales aproximaciones dadas en las simulaciones ofrecen alta precisión, la carga computacional suele ser considerablemente alta y dificulta la aplicabilidad a sistemas de meso y macro escala. Alternativamente, los modelos que usan circuitos equivalentes se están imponiendo, ya que proporcionan un marco conceptual simple para simular sistemas eléctricos variables en el tiempo. Un ejemplo notable es el trabajo de Kang y coautores⁴⁶ quienes realizaron mediciones de espectroscopia de impedancia eléctrica de sus siglas en inglés (EIS) para caracterizar las propiedades eléctricas de SSCCs basados en polímeros y nanotubos de carbono. En ese sentido, los autores propusieron un circuito de Randles para representar el comportamiento dinámico de los sensores. De manera similar a otros trabajos, la respuesta sensada se obtuvo gracias a una relación lineal entre la variación del cambio relativo de la resistencia eléctrica interna y la deformación axial. Es importante resaltar que este tipo de modelos ignora cualquier tipo de no-linealidad en la respuesta, por lo que su aplicabilidad típicamente se limita a pequeños rangos de deformación y concentraciones de nanocompuestos lo suficientemente lejos del umbral de percolación. Un estudio similar es el de Loh y coautores⁴⁷ sobre películas delgadas hechas de nanotubos de carbono en combinación con polímeros PSS/PVA. Loh formuló un modelo de circuito resistivo-capacitivo (RC) mediante calibración inversa de medidas de espectroscopia de impedancia eléctrica. Al respecto, se obtuvieron buenos ajustes con los datos experimentales al definir la resistencia de contacto, la capacitancia de la doble capa y la resistencia del material de fondo como funciones que decaen exponencialmente con el tiempo. Por otra parte, Sanli y otros⁴⁸ propusieron un circuito

⁴⁵Qiu, Caihao et al. «Structural modelling and mechanical behaviors of graphene/carbon nanotubes reinforced metal matrix composites via atomic-scale simulations: A review». En: *Compos. Part C Open Access* 4 (2021), pág. 100120. ISSN: 2666-6820. DOI: 10.1016/j.jcomc.2021.100120; Zhao, Wenlong; Sun, Jialin y Huang, Zhifu. «Three-dimensional graphene-carbon nanotube reinforced ceramics and computer simulation». En: *Ceram. Int.* 47.24 (2021), págs. 33941-33955. ISSN: 0272-8842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.08.304.

⁴⁶Kang, Inpil et al. «A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring». En: *Smart. Mater. Struct.* 15.3 (2006), págs. 737-748. ISSN: 0964-1726. DOI: 10.1088/0964-1726/15/3/009.

⁴⁷Loh, Kenneth J et al. «Tailoring piezoresistive sensitivity of multilayer carbon nanotube composite strain sensors». En: *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 19.7 (2008), págs. 747-764. ISSN: 1045-389X. DOI: 10.1177/1045389X07079872.

⁴⁸Sanli, Abdulkadir et al. «Piezoresistive characterization of multi-walled carbon nanotube-epoxy based flexible strain sensitive films by impedance spectroscopy». En: *Compos. Sci. Technol.* 122 (2016),

RC equivalente basado en la impedancia eléctrica de películas basadas en nanotubos de carbono y epoxi. Otro aspecto interesante de este trabajo es la consideración, no solo de la relación de la resistencia interna del circuito con la deformación externa, sino también de los efectos capacitivos dependientes de la deformación que originan la piezocapacitancia. Otra contribución notable fue la de Materazzi y coautores⁴⁹ quienes realizaron una campaña experimental dedicada a la evaluación de los cambios en la resistencia eléctrica de los SSCCs dopados con NTC sometidos a la acción de cargas mecánicas de compresión sinusoidal. Sus análisis mostraron que la amplitud de la variación de la resistencia eléctrica aumenta con la frecuencia de la perturbación mecánica. Después de este trabajo, D'Alessandro y coautores⁵⁰ propusieron un modelo electromecánico basado en un circuito equivalente de Randles que consta de dos resistencias y un condensador, incluyendo también la resistencia de contacto (cables y electrodos), la polarización eléctrica y efectos de disipación interna. Una conclusión importante de ese trabajo fue que la respuesta dinámica de los SSCCs dopados con NTC no es de frecuencia única, sino que contiene superarmónicos. Sin embargo, aunque el modelo anticipó la presencia de superarmónicos, no se pudo reproducir la amplitud creciente de la respuesta con el aumento de la frecuencia. García-Macías y coautores⁵¹ extendieron el modelo circuital propuesto por D'Alessandro considerando los efectos piezoresistivo, piezocapativo y piezoeléctrico. Los resultados reportados demostraron que la amplificación de la resistencia eléctrica de los sensores con la frecuencia de excitación bajo una fuente de alimentación de CD solo puede explicarse por un efecto piezoeléctrico, que fue confirmado por experimentos específicos. Otro resultado notable de ese trabajo se refiere a los FG de baja capacitancia, lo que concuerda con la evidencia experimental reportada previamente por Han y coautores⁵².

págs. 18-26. ISSN: 0266-3538. DOI: 10.1016/j.compscitech.2015.11.012.

⁴⁹Materazzi, Annibale Luigi; Ubertini, Filippo y D'Alessandro, Antonella. «Carbon nanotube cement-based sensors for dynamic monitoring of concrete structures». En: *Proceedings of the 2013 FIB Symposium*. 2013, págs. 22-24.

⁵⁰D'Alessandro, Antonella et al. «Electromechanical modelling of a new class of nanocomposite cement-based sensors for structural health monitoring». En: *Struct. Health Monit.* (2014), pág. 1475921714560071. DOI: 10.1177/1475921714560071.

⁵¹García-Macías, Enrique et al. «Enhanced lumped circuit model for smart nanocomposite cement-based sensors under dynamic compressive loading conditions». En: *Sens. Actuator A Phys.* 260 (2017), págs. 45-57. DOI: 10.1016/j.sna.2017.04.004.

⁵²Han et al., «Electrical characteristics and pressure-sensitive response measurements of carboxyl MWNT/cement composites», óp.cit.

2. MÉTODOS Y MATERIALES

En el presente capítulo se muestran los procesos de síntesis u obtención de los nanocompuestos que en adelante se integraron a la pasta de cemento. Además, este capítulo también muestra el equipamiento y procedimientos para realizar las caracterizaciones fisicoquímicas, mecánicas, eléctricas en CD y CA, piezoeléctricas y piezocapacitivas. También, se añade información sobre las herramientas *software* desarrolladas durante este trabajo para el procesamiento y análisis de los datos experimentales.

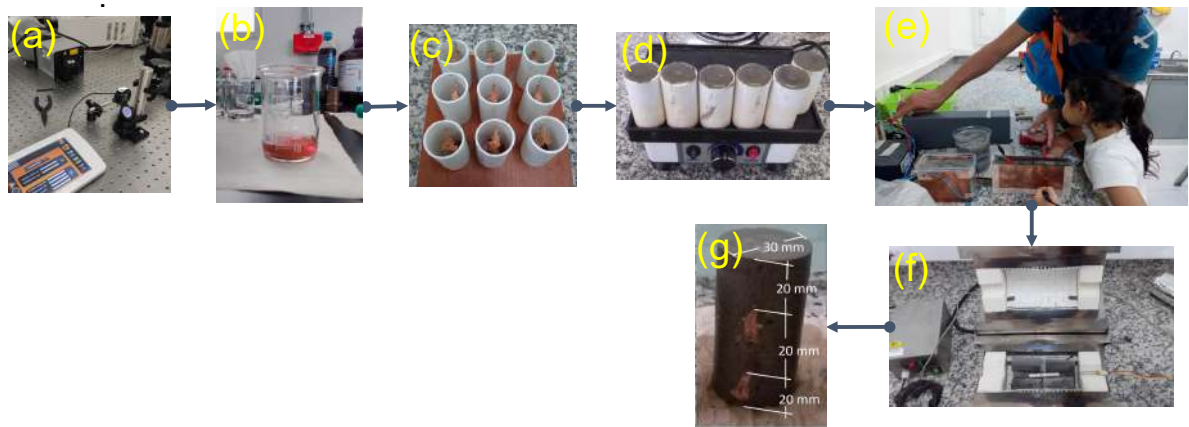
A continuación se describirá la metodología de preparación de los compuestos de cemento, ya que es igual para los tres tipos de nanopartículas utilizados en este trabajo (NTC, rGO y Au NPs). En la figura 1(a) se observa el sistema de ablación para producir las nanopartículas metálicas. Por otro lado, la relación agua-cemento (respecto a la masa) de las muestras preparadas con NTC, rGO y Au NPs fue 0.47; es decir, en esta etapa la dispersión de nanopartículas (ver figura 1(b)) se mezcló con el cemento portland. Luego, la mezcla fue vertida en los moldes cilíndricos de 60 mm de longitud y 30 mm de diámetro 1(c), manteniendo la proporción diámetro-longitud recomendada por el estándar ASTM C349-18¹. Los moldes tenían dos agujeros en dirección axial separados 20 mm uno del otro con el objetivo de introducir allí los electrodos de cobre. Una vez los moldes se rellenaron con el compuesto de cemento, se ubicaban sobre una mesa vibratoria por 10 minutos para eliminar el exceso de burbujas como se observa en la figura 1(d). Al finalizar, se mantenían en secado a temperatura ambiente por 48 horas. A continuación, la muestra sólida era sumergida en agua ultrapura (fraguado o curado) por 28 días más (ver figura 1(e)), y finalmente secada en un horno a 40 °C durante 24 horas (ver figura 1(f)) para remover el exceso de agua en los poros². El propósito de las etapas de fraguado y secado es minimizar los efectos de la conducción iónica de las muestras de cemento con adición de nanocompuestos, las cual puede aumentar cuando el cemento contiene una cantidad considerable de agua, tal como fue sugerido

¹ASTM International. *ASTM Standard C 349-18: Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic-Cement Mortars (Using Portions of Prisms Broken in Flexure)*. <https://www.astm.org/c0349-18.html>. (accessed 13 June 2022). 2018.

²de Almeida Carísio et al., «Dispersion of Carbon Nanotubes with Different Types of Superplasticizer as a Dispersing Agent for Self-Sensing Cementitious Materials», óp.cit.

por Wen y Chung³. Por cada tipo de configuración del nanocompuesto se preparaban tres muestras incluyendo las tres muestras de referencia, en la figura 1(g) se observa una muestra con sus respectivas dimensiones.

Figura 1: Etapas de elaboración de las muestras de cemento cilíndricas con adición de nanocompuestos. (a) Síntesis, (b) dispersión de nanopartículas de oro, (c) moldes cilíndricos, (d) moldes cilíndricos con pasta de cemento sobre mesa vibratoria, (e) fraguado bajo la influencia de un campo eléctrico externo, (f) secado en horno, y (g) muestra ejemplo con adición de nanopartículas de oro.



Los compuestos de cemento que mostraron efectos piezoeléctricos (rGO y Au NPs), durante su fabricación, fueron fraguados bajo la acción de un campo eléctrico externo con el objeto de aumentar sus propiedades piezoeléctricas inherentes, tal como lo argumentaron Chen y colaboradores en su revisión⁴. El campo eléctrico se aplicó en dirección axial de los cilindros, mediante dos placas de cobre paralelas conectadas a una fuente de poder a 20.5 V; la configuración experimental de dicho fraguado se puede observar en la figura 2.

³Wen, Sihai y Chung, D.D.L. «The role of electronic and ionic conduction in the electrical conductivity of carbon fiber reinforced cement». En: *Carbon* 44.11 (2006), págs. 2130-2138. ISSN: 0008-6223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.013>.

⁴Chen, Jiayu et al. «Piezoelectric materials for sustainable building structures: Fundamentals and applications». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 101 (2019), págs. 14-25. ISSN: 1364-0321. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.09.038>.

Figura 2: Muestras de cemento con nanocompuestos fraguadas bajo la acción de un campo eléctrico externo.



2.1. NANOTUBOS DE CARBONO

2.1.1. Materiales. Los materiales usados para la dispersión de NTC son: i) cemento portland de uso general producido por Argos-Colombia, bajo el estándar NTC121 (equivalente al estándar ASTM C1157). ii) Un surfactante no-iónico (Tritón TX-100)⁵. iii) un superplastificante catiónico (SikaPlast-328)⁶, que esta basado en éter de policarboxilato, y fue producido bajo el estándar ASTM C-494. iv) Un superplastificante aniónico (EUCON 37)⁷, el cuál esta basado en sulfonato de naftaleno. Y v) nanotubos de carbono multicapa referencia NC7000 producidos por Nanocyl, Bélgica⁸. En la tabla 1 se muestran las principales características de los NTC multicapa, de acuerdo con

⁵Roche. *Triton X-100 Product Information*. <https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/product/documents/235/712/11332481001bul.pdf>. (accessed 13 June 2022).

⁶Sika. *Datasheet SikaPlast-328*. https://col.sika.com/dms/getdocument.get/0b5b4477-e5db-3db3-9629-a4360e060629/co-ht_SikaPlast%20328.pdf. (accessed 13 June 2022).

⁷Euclid-Group. *Datasheet EUCON 37*. <http://12.156.76.244/media/1106/eucon-37.pdf>. (accessed 13 June 2022).

⁸NANOCYL. *Industrial multiwall carbon nanotubes reference NC7000*. <https://www.nanocyl.com/>. (accessed 2 May 2023). 2023.

la hoja de datos del fabricante. Agua ultrapura con resistencia de 18.2 M Ω proveniente del equipo Milli-Q IQ 7000, es usada para preparar las dispersiones de NTC multicapa, y de igual manera que para las muestras con Au NPs. La alta resistencia eléctrica del agua ultrapura es signo de la ausencia de iones que puedan producir corrientes de conducción.

Tabla 1: Propiedades de los nanotubos de carbono multicapa producidos vía deposición de vapor químico catalítico de sus siglas en inglés (CCVD).

Diámetro	Longitud	Pureza	Óxido me- tálico de transición	Superficie	Resistividad
[nm]	[μ m]	[%]	[%]	[m ² /g]	[Ω cm]
9.5	1.5	90	< 1	250-300	10 ⁻⁴

2.1.2. Dispersión de nanotubos de carbono. NTC multicapa referencia N7000 de la empresa Nanocyl fueron dispersados en 25 mL de una solución de agua-agente dispersante (TX-100, SikaPlast-328, y EUCON 37) concentrada a 10 mM, en tres pasos: i) el agente dispersante fue mezclado antes con el agua ultrapura; ii) la solución sin NTC multicapa fue llevada a un agitador magnético, durante 5 min a 350 rpm; iii) El polvo de NTC multicapa fue agregados a una concentración de 0.35 % respecto a la masa de cemento. La solución completa NTC multicapa-agua-agente dispersante se dispersó mediante una punta ultrasónica (ultrasonic processor Cole Parmer), la cual fue configurada al 40 % de amplitud, con ciclos de 20 s encendida y 20 s apagada, evitando así el sobrecalentamiento de la solución⁹. Las energías configuradas en la punta ultrasónica fueron 190 J/g, 390 J/g y 590 J/g, considerando como base el trabajo de Mendoza-Reales y colaboradores Mendoza Reales et al., Oscar A. «Reinforcing effect of carbon nanotubes / surfactant dispersions in Portland cement pastes». En: *Adv. Civ. Eng.* 2018 (2018), pág. 2057940. DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/2057940>. Por consiguiente, cada incremento en la energía por unidad de masa tiene diferentes tiempos de sonicación. Todas las dispersiones se elaboraron a temperatura ambiente.

⁹Echeverry-Cardona, Laura M et al. «Time-Stability Dispersion of MWCNTs for the Improvement of Mechanical Properties of Portland Cement Specimens». En: *Mater.* 13.18 (2020), pág. 4149. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13184149>.

2.1.3. Cemento con adición de nanotubos de carbono. Se prepararon tres muestras de cemento por cada tipo de agente dispersante, incluyendo las tres muestras de referencia. La nomenclatura y preparación de las muestras se presenta en la tabla 2, mientras en la figura 3 se puede observar un ejemplo de las muestras elaboradas.

Tabla 2: Muestras de cemento agrupadas según su composición en Grupo 1 (EUCON 37), Grupo 2 (TX-100) y Grupo 3 (Sika-Plast-328).

	Referencia		Grupo 1		Grupo 2		Grupo 3	
Cantidad	3		3		3		3	
Nomenclatura	p56,	p57,	p59, p60, p61		p62, p63, p64		p65, p66, p67	
	p58							
Composición	Cemento		Cemento	60	Cemento	60	Cemento	60
	60 g/agua		g/(agua/EUCON		g/(agua/TX-		g/(agua/SikaPlast-	
	28 mL		37/NTC multi-		100/NTC multi-		328/NTC multi-	
			capa) 28 mL		capa) 28 mL		capa) 28 mL	
Sonicación	0 J/g		190 J/g		390 J/g		590 J/g	

Figura 3: Detalle de una muestra de cemento (p58).



2.1.4. Caracterización Después de la fase de sonicación, una pequeña parte de las dispersiones fueron diluidas en agua ultrapura en una proporción 1:100 (10 mL de agua por 0.1 mL de dispersión). La solución resultante fue almacenada en frascos de vidrio oscuros para evitar cualquier fotorreacción. Posteriormente, en un período de tiempo no mayor a 2 horas, se realizaron experimentos de absorbancia con UV-visible, determinación de tamaño de partícula por dispersión dinámica de la luz (DLS) y potencial

Z sobre las dispersiones. Las distribuciones de tamaño de partícula de cada muestra fueron medidas por triplicado e internamente el equipo promedia hasta seis medidas. Parte de las dispersiones elaboradas con cada agente dispersante fueron almacenadas por hasta 90 días y a su vez, se realizaron sobre ellas caracterizaciones UV-visible, tamaño de partícula y potencial Z. Por otra parte, pequeños cubos de cemento con NTC cortados a 10 mm fueron analizadas con microscopía electrónica de barrido, de sus siglas en ingles (SEM). Además, la caracterización eléctrica en CA fue realizada mediante la espectroscopía de impedancia eléctrica, como se observa en la figura 4. Con un potenciostato/galvanostato se aplicó un voltaje armónico de amplitud 10 mV (modo potenciostato) y 71 valores de frecuencia entre 0,1 Hz y 1 MHz; el dispositivo promedia diez medidas para cada punto de frecuencia. Los datos medidos son la respuesta en amplitud y fase de la corriente eléctrica, lo que resulta en la impedancia eléctrica representada como diagramas de Nyquist o Bode. Las medidas antes mencionadas se describen en la tabla 3.

Figura 4: Configuración experimental de las medidas de impedancia eléctrica sobre muestras de cemento.



2.1.5. Procesamiento de datos experimentales. Los datos experimentales provenientes de las medidas EIS fueron analizados con *software* desarrollado en lenguaje python (ver sección 6.1) de la siguiente manera: i) Para realizar un análisis geométrico de los diagramas de Nyquist (semicírculos y proceso difusivo); ii) Ajustar los datos a modelos circuitales y para la determinación de los elementos pasivos del circuito; iii) Ajustar los espectros de impedancia eléctrica al modelo general de medio efectivo, por

Tabla 3: Equipo usado en la caracterización de las dispersiones y las muestras de cemento, con adición de nanocompuestos.

Equipo	Aditamentos	Descripción	Fabricante
Espectrómetro UV-Visible 8453	Celda de cuarzo de 10 mm	El espectrómetro usa lámparas de descarga de deuterio y tungsteno para una rango de longitudes de onda entre 190-1100 nm	Agilent
Analizador de tamaño de partículas Litesizer 500	Celdas de cuarzo 10 x 10 x 45 mm y cubierta con aislante térmico	Distribución de tamaño de partícula medida a 90°; potencial Z medido en el rango -1 V a 1 V	Anton Paar
SEM	Las imágenes fueron obtenidas con un detector Everhart Thornley ETD de electrones secundarios	FEI QUANTA FEG 650 SEM tenía un voltaje de aceleración de 25 kV	FEI Company
Potentiostato-Galvanostato PGSTAT204	Cable multipolar, Celda de calibración	El PGSTAT204 usa un módulo FRA32M. Su rango de voltaje es -10 V a 10 V, el rango de corriente es 10 nA a 100 mA, y la impedancia de entrada es 100 G Ω	Metrohm Autolab

polarización inducida de sus siglas en ingles (GEMTIP), y extracción de sus parámetros físicos; iv) En el procesamiento de datos, representación gráfica de las curvas de Nyquist, Bode, análisis en el tiempo de espectros de tamaño de partícula, UV-visible y potencial Z. Las librerías desarrolladas en python fueron incorporadas en un módulo que instancia a su vez otras librerías, exporta figuras y organiza los datos procesados en una estructura de datos bidimensional denominada *DataFrame*. Además, un algoritmo de optimización (basin-hopping) fue implementado para ajustar los datos experimentales, tomando como residual el error medio cuadrático entre las predicciones del modelo

GEMTIP modificado y los datos experimentales¹⁰. También, Se desarrolló una interfaz gráfica basada en HTML5 para visualizar y analizar las figuras y *DataFrame*.

2.2. ÓXIDO DE GRAFENO

Esta sección presenta los materiales, proceso de fabricación y métodos de medición adoptados para caracterizar las dispersiones y muestras de cemento con adición de rGO. El proceso de fabricación de las muestras sigue dos metodologías diferentes para la dispersión del rGO. Estas dos clases de dispersiones fueron también caracterizadas por DLS. Posteriormente, las propiedades piezoeléctricas efectivas se caracterizaron mediante ensayos electromecánicos cíclicos. Finalmente, esta sección también presenta la formulación teórica del circuito equivalente desarrollado para replicar la respuesta electromecánica de compuestos piezorresistivos/piezocapacitivos/piezoeléctricos de muestras de rGO-cemento.

2.2.1. Materiales y preparación de las muestras Se obtuvo polvo de rGO con hojuelas de tamaños alrededor de 500 μm en el “*Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular*” (LEAM) de la “*Universidad Industrial de Santander*” (Colombia) siguiendo el método modificado de Hummer, reportado en los trabajos de Arenas y Marcano¹¹. Otros materiales usados en las mezclas incluyeron el cemento portland de la empresa ARGOS producido en Colombia, bajo el estándar NTC121¹² (equivalente al estándar

¹⁰Chen, Xin et al. «Recent progresses of global minimum searches of nanoclusters with a constrained Basin-Hopping algorithm in the TGMin program». En: *Comput. Theor. Chem.* 1107 (2017), págs. 57-65. ISSN: 2210-271X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.12.028>; Miranda, David A.; Jaimes, S. A. y Bastidas, J. M. «Assessment of carbon steel microbiologically induced corrosion by electrical impedance spectroscopy». En: *J. Solid State Electrochem.* 18.2 (feb. de 2014), págs. 389-398. ISSN: 1433-0768. DOI: 10.1007/s10008-013-2262-5.

¹¹Arenas, B et al. «A methodology for synthesis of reduced graphene oxide membranes for desalination of produced water». En: vol. 1159. IOP Publishing. 2019, pág. 012005. DOI: 10.1088/1742-6596/1159/1/012005; Marcano, Daniela C. et al. «Improved Synthesis of Graphene Oxide». En: *ACS Nano* 4.8 (2010), págs. 4806-4814. DOI: 10.1021/nn1006368.

¹²ICONTEC. *NTC 121: Performance specification for hydraulic cement*. <https://tienda.icontec.org/gp-especificacion-de-desempeno-para-cemento-hidraulico-ntc121-2021.html>. (accessed 13 June 2022). 2021.

ASTM C1157¹³); agua ultrapura proveniente del equipo Milli-Q IQ 7000 con resistencia eléctrica de 18.2 MΩ; y malla desoldadora de cobre de 2.0 mm que fue usada como electrodos en las muestras de cemento. La malla desoldadora es comúnmente usada en aplicaciones de electrónica para retirar soldadura de los circuitos impresos.

El proceso de fabricación de las muestras de cemento con adición de rGO se ilustra en la figura 5. En primer lugar, se añadieron 0.24 mg de polvo rGO a 80 mL de agua ultrapura. Por separado, se dispersan dos mezclas durante 2 horas utilizando una limpiador ultrasónico modelo Branson 1800 (ver figura 5(a.1)) con una frecuencia de trabajo de 40 kHz. Simultáneamente, las otras dos mezclas se dispersan mediante un juego de puntas ultrasónicas (ver figura 5(a.2)) con una energía de 490 J y una amplitud del 40 % aplicada durante 30 minutos con ciclos (encendido/apagado) de (20 s/20 s), respectivamente; siguiendo la misma metodología indicada por Echeverry-Cardona y coautores¹⁴ para compuestos basados en NTC. Las dos técnicas de dispersión utilizadas en este trabajo, denominadas, (a.1) limpiador ultrasónico y (a.2) juego de puntas ultrasónicas, se denominarán en lo sucesivo método 1 (para 6 muestras p39-p44) y método 2 (para 6 muestras p45-p50), respectivamente. Para cada método de dispersión, se prepararon 180 mL de dispersiones de rGO (b). Posteriormente se mezcló cemento portland con las dispersiones de rGO con la misma relación agua/cemento antes usada (0.47), consiguiendo dispersiones de rGO del 0.14 %, respecto a la masa de cemento. Se debe tener en cuenta que dicha concentración de rGO está muy por debajo del umbral de percolación, ya que se ha informado en la literatura valores alrededor del 2.0 % en peso¹⁵. Luego, la mezcla fue vertida en moldes cilíndricos (c) con dos electrodos de cobre. En ese sentido, la repetibilidad del material se evaluó considerando seis muestras por método de sonicación. Luego, los moldes con la mezcla se ponían sobre la mesa vibratoria (d). Una vez finalizada la etapa (d), las muestras se secaron a temperatura ambiente

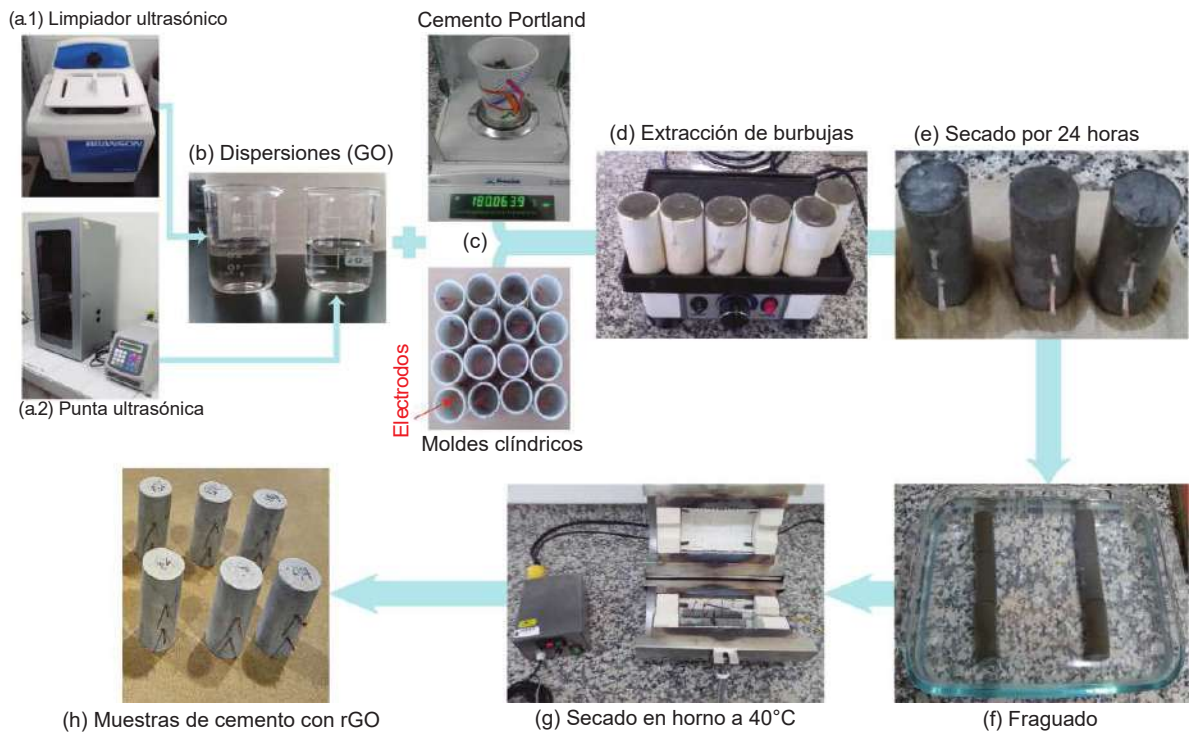
¹³ASTM International. *ASTM Standard C 1157-08a: Standard Performance Specification for Hydraulic Cement*. <https://www.astm.org/standards/c1157>. (accessed 13 June 2022). 2010.

¹⁴Echeverry-Cardona et al., «Time-Stability Dispersion of MWCNTs for the Improvement of Mechanical Properties of Portland Cement Specimens», óp.cit.

¹⁵Al-Dahawi, Ali et al. «Electrical percolation threshold of cementitious composites possessing self-sensing functionality incorporating different carbon-based materials». En: *Smart. Mater. Struct.* 25.10 (2016), pág. 105005. DOI: 10.1088/0964-1726/25/10/105005; Zhang, Ning et al. «Experimental study on mechanical and functional properties of reduced graphene Oxide/Cement composites». En: *Mater.* 13.13 (2020), pág. 3015. DOI: 10.3390/ma13133015.

(e), continuando con la etapa de fraguado (f). Finalmente, las muestras fueron llevadas a horno (g), y después de esto, estuvieron listas para la caracterización electromecánica (h).

Figura 5: Etapas en la fabricación de las muestras de cemento basadas en óxido de grafeno.

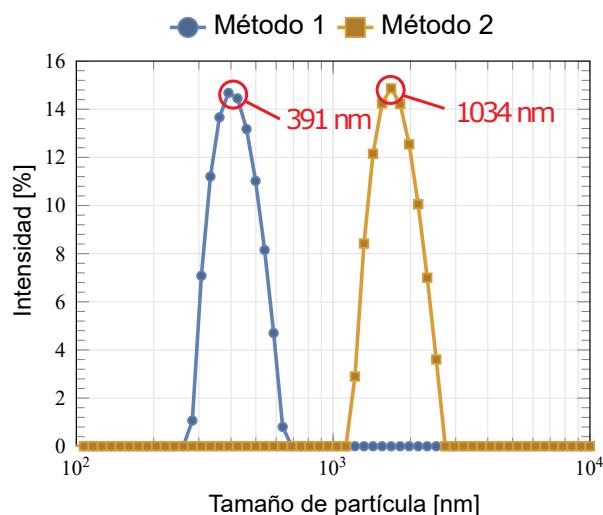


Es importante señalar que la distribución de tamaño de partícula de las dispersiones de rGO está directamente determinada por la metodología de dispersión y el tiempo de sonicación, como ha sido reportado por Kiamahalleh y coautores¹⁶. La calidad de la dispersión determina el comportamiento electromecánico del compuesto resultante, siendo deseable evitar la formación de aglomerados que actúan como defectos microestructurales. Las dispersiones de rGO obtenidas mediante las dos metodologías antes descritas también fueron caracterizadas por DLS como se ha descrito en la tabla 3.

¹⁶Valizadeh Kiamahalleh, Meisam et al. «Physiochemical and mechanical properties of reduced graphene oxide–cement mortar composites: Effect of reduced graphene oxide particle size». En: *Constr. Build. Mater.* 250 (2020), pág. 118832. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118832.

Por otro lado, las curvas de intensidad contra tamaño de partícula obtenidas por los métodos de dispersión 1 y 2 se muestran en la figura 6. En esta figura se observa que el método 1 arrojó el tamaño de partícula más pequeño con un valor medio de 391 nm (intensidad pico de 14.68 %), considerablemente más pequeño que el obtenido por el método 2 con un tamaño de partícula medio de 1681 nm (intensidad pico de 14.68 %). Esto se debe a que, las altas energías de sonicación pueden aumentar la densidad de carga de los grupos funcionales de oxígeno e inducir la reaglomeración de las hojas de grafeno como se muestra en la referencia¹⁷, resultando en tamaños de partículas más grandes. Es importante señalar que se puede encontrar una estrecha relación entre el tamaño de partícula promedio obtenido por el método 1 y los resultados informados previamente por Wang y coautores¹⁸.

Figura 6: Distribución de tamaño de partícula de óxido de grafeno dispersado con relación 1:100 en agua para los denominados: método 1 y método 2.



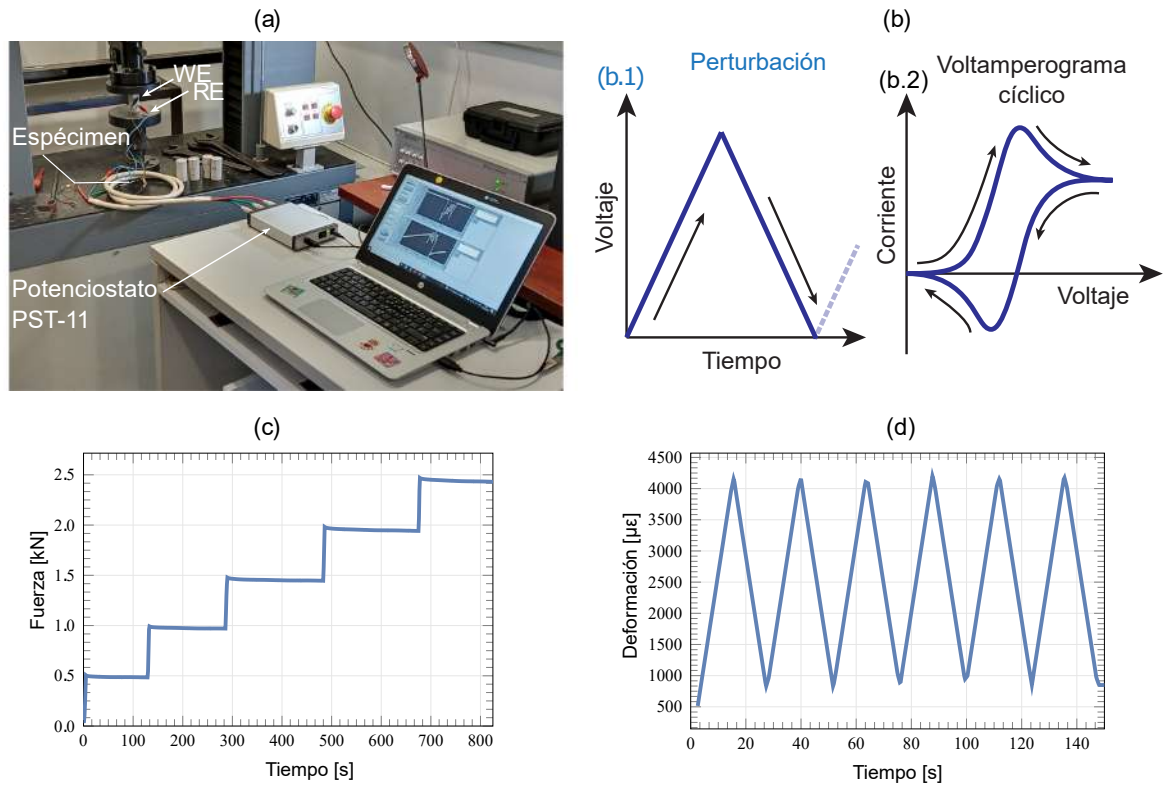
2.2.2. Evaluación experimental de propiedades piezocapacitivas / piezoeléctricas. La respuesta mecánica de las muestras fabricadas se caracterizó mediante ensayos de compresión uniaxial de desplazamiento controlado, empleando una máqui-

¹⁷Ibíd.

¹⁸Wang, Liguó et al. «Effect of graphene oxide (GO) on the morphology and microstructure of cement hydration products». En: *Nanomater.* 7.12 (2017), pág. 429. DOI: 10.3390/nano7120429.

na de ensayo universal Servosis ME 405. Paralelamente, se estudió el comportamiento eléctrico de las probetas, utilizando un Potenciostato PST-11 del fabricante DinTech, según la configuración experimental que se muestra en la figura 7(a). Los dos electrodos de las muestras se conectaron al electrodo de referencia (RE) y al electrodo de trabajo (WE), mientras que la tierra se conectó a la empuñadura de la máquina universal. Los datos extraídos de la máquina universal y el potenciostato PST-11 se interpolaron en el tiempo y se procesaron mediante rutinas de código python escritos en Google Colab.

Figura 7: Configuración experimental para caracterizar las propiedades electromecánicas de muestras de cemento con rGO (a), y un esquema explicando la voltamperometría cíclica (b). Condiciones de carga mecánica: escalera (c) y cíclica triangular (d).



Además, se desarrolló una metodología novedosa que involucra la voltamperometría cíclica y dos condiciones en la carga mecánica compresiva, para evaluar las propiedades piezocapacitivas y piezoeléctricas de las muestras con adición de rGO. En primer lugar, las muestras se sometieron a cargas de compresión escalonadas que aumentaron de 500

N a 2500 N, como se muestra en la figura 7(c). Para cada paso en el escalón de carga compresiva, se realizó la voltamperometría cíclica para estimar las propiedades capacitivas de las muestras y su dependencia de la deformación ejercida. La voltamperometría cíclica es una técnica electroanalítica popular, para estudiar las propiedades electroquímicas de los analitos. Esta técnica consiste en aplicar un voltaje cíclico con forma de onda triangular (figura 7(b.1)) al WE con referencia al RE, para posteriormente medir la corriente eléctrica producida (potenciostática). Los resultados de la voltamperometría cíclica generalmente se presentan en forma de curvas de corriente-potencial (voltamperogramas) como se muestra en la figura 7(b.2). En este sentido, la capacitancia C de las muestras se puede obtener como:

$$C = \frac{1}{2 s_r \Delta v} \int i(v) dv, \quad (2.1)$$

donde i es la corriente eléctrica, v el voltaje, s_r la velocidad de barrido, y Δv la ventana de potencial, es decir, la amplitud de la señal de voltaje triangular aplicada. Para esta investigación, v se extiende desde -0.5 V hasta 0.5 V, que es $\Delta v = 1$ V. Es importante señalar que los incrementos de la corriente eléctrica y la diferencia de potencial dependen de la velocidad de barrido. En consecuencia, la pseudocapacitancia aumenta en un compuesto basado en rGO cuando la voltamperometría cíclica se establece por debajo de 50 mV/s, como informaron previamente Czepa y coautores¹⁹. Por esta razón, en este trabajo, la caracterización eléctrica se realizó con una velocidad de barrido de $s_r = 25$ mV/s.

Posteriormente, las muestras se sometieron a cargas cíclicas triangulares con una velocidad de desplazamiento fija de 1 mm/min, para medir su respuesta piezoeléctrica (ver figura 7 (d)). En estas pruebas, la correlación entre el voltaje generado y la carga mecánica se estimó a través de una regresión lineal. Las correlaciones estimadas (unidades de V/N) se multiplicaron por el factor de conversión A/L , para estimar el coeficiente piezoeléctrico de voltaje g_{33} , siendo A y L el área de la sección transversal de las muestras y la distancia entre los electrodos, respectivamente. Se debe considerar que este

¹⁹Czepa, Włodzimierz et al. «Reduced graphene oxide–silsesquioxane hybrid as a novel supercapacitor electrode». En: *Nanoscale* 12.36 (2020), págs. 18733-18741. DOI: 10.1039/D0NR05226D.

factor de conversión permite relacionar el voltaje con el campo eléctrico y la fuerza con el esfuerzo, como lo ha sugerido Al-Qaralleh²⁰. Entonces, la correlación entre el campo eléctrico generado y la presión aplicada se expresa con el coeficiente piezoeléctrico de voltaje g_{33} , el cual se puede relacionar con el coeficiente piezoeléctrico de carga eléctrica d_{33} a través de la capacitancia, tal como se muestra en la ecuación 2.2. Además, el coeficiente d_{33} expresa cuanta carga eléctrica se acumula en virtud de la presión aplicada. En ese sentido, la capacitancia permite relacionar los coeficientes piezoeléctricos, ya que la relación natural entre carga acumulada y potencial eléctrico entre dos electrodos, es la capacitancia.

$$d_{33} = C \frac{L}{A} g_{33}. \quad (2.2)$$

2.3. NANOPARTÍCULAS DE ORO

Esta sección muestra el procedimiento de fabricación de Au NPs en una solución acuosa y sus respectivas caracterizaciones de tamaño de partícula. El apartado finaliza respondiendo cómo se realizó la caracterización electromecánica y las medidas eléctricas en CA. Los materiales usados durante la síntesis física de Au NPs fueron: un placa de oro con diámetro 30 mm y espesor 0.15 mm con pureza de un 99.9999 %; agua ultra pura con resistencia de 18.2 MΩ, proveniente del equipo Milli-Q IQ 7000; cemento portland de uso general de la empresa Argos, Colombia; y malla desoldadora de cobre de 2.5 mm.

2.3.1. Producción y caracterización de nanopartículas de oro. Las Au NPs fueron producidas mediante la técnica de ablación con láser pulsado en agua²¹ de sus

²⁰Al-Qaralleh, «Piezoelectric behavior of polarized fresh cement pastes under the effect of different direct current voltages», óp.cit.

²¹Hernández, M et al. «Ablation energy, water volume and ablation time: Gold nanoparticles obtained through by pulsed laser ablation in liquid». En: *Journal of Physics: Conference Series* 1386.1 (nov. de 2019), pág. 012062. DOI: 10.1088/1742-6596/1386/1/012062.

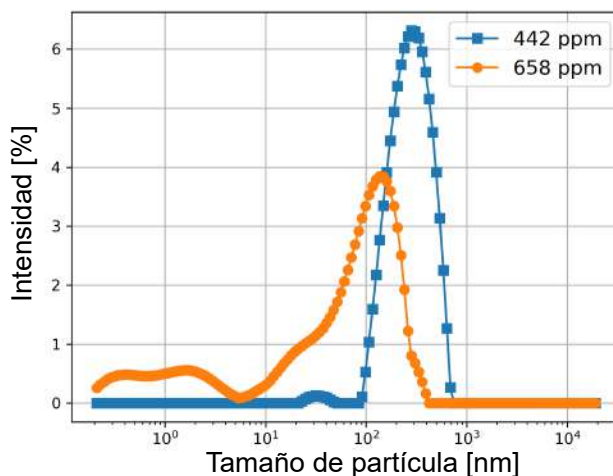
siglas en ingles (PLAL), con dos concentraciones diferentes descritas como alta (658 ppm) y baja (442 ppm) dado que esta es una forma eficiente de obtener nanopartículas de un material sólido. Sin embargo, en la ablación con láser pulsado intervienen muchos parámetros que afectan directamente la producción de nanopartículas. Por lo tanto en la tabla 4 se muestran los parámetros y materiales elegidos para la fabricación de las Au NPs.

Tabla 4: Parámetros involucrados en la producción de Au NPs a temperatura ambiente.

Materiales	Configuración del láser
Agua ultrapura (50 mL)	longitud de onda: 532 nm Área del punto: 12.6 mm ² Energía: 350 mJ
Lámina de oro (pureza: 99.9999 %)	Tiempos de ablación: 5, 10 min Tiempo entre pulsos: 0.1 s Duración del pulso: 8 ns

La distribución de tamaño de las nanopartículas fue medida por dispersión dinámica de la luz de sus siglas en ingles (DLS) a un ángulo de 90°, siempre 10 minutos después de haber sintetizado las Au NPs. Para tales medidas se uso un analizador Litesizer 500 de Anton Paar. Cada muestra se midió por triplicado y cada resultado se obtuvo de un promedio de 6 mediciones. En adición, los espectros de absorbancia de las Au NPs se midieron en cubetas de cuarzo de 1 mm de camino óptico, utilizando un espectrómetro UV-visible Agilent 8453 equipado con una lámpara de descarga de deuterio y tungsteno. En un período no mayor a 10 minutos, la dispersión de Au NPs fue llevada a caracterización por DLS. Esto con el objetivo eludir el efecto de aglomeración de las Au NPs. Cada dispersión de Au NPs fue medida por triplicado y las curvas de frecuencia relativa respecto el tamaño de partícula se muestran en la figura 8.

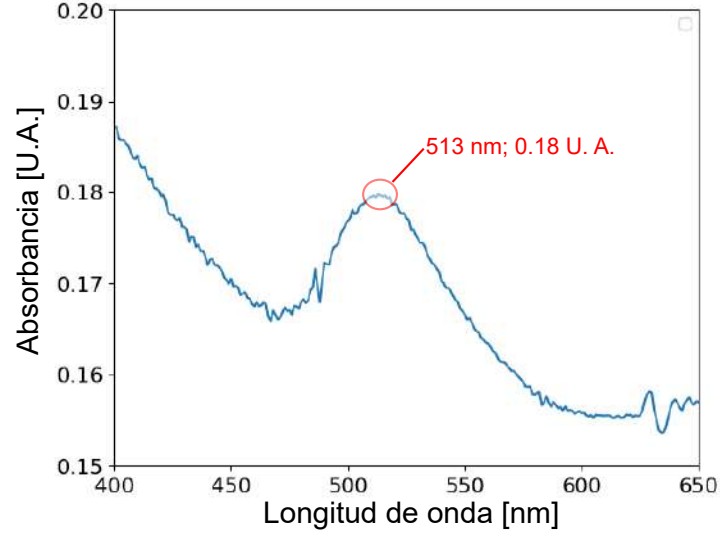
Figura 8: Distribución de tamaño de partícula de Au NPs concentradas en dispersión acuosa a 442 ppm y 658 ppm.



Por lo tanto, la curva etiquetada como 442 ppm muestra una población de Au NPs al rededor del pico a 285 ± 34 nm, y la curva con la etiqueta 658 presenta una distribución trimodal con su máximo en 150 ± 27 nm. Estos resultados indican que con un mayor tiempo de ablación, se pueden obtener Au NPs más pequeñas. Sin embargo, más tiempo de ablación también implica el surgimiento de otras poblaciones de Au NPs, como se observa en la distribución de tamaño de partícula de Au NPs concentradas a 658 ppm, en el rango de 0 - 10^2 nm (ver figura 8). De manera que se presentan tres familias de Au NPs al rededor de 0.4 ± 0.13 nm, 1.6 ± 0.4 nm, y 24 ± 9 nm. De otro lado, en la figura 9 se muestra el espectro de absorbancia de Au NPs altamente concentradas en solución acuosa. Se observa una banda de absorción en 513 nm. Esta banda se relaciona con la resonancia de plasmones de superficie localizada de sus siglas en inglés (LSPR), y en este caso el pico es típico para Au NPs²², confirmando la naturaleza de las partículas sintetizadas.

²²Li, Xin et al. «Localized surface plasmon resonance (LSPR) of polyelectrolyte-functionalized gold-nanoparticles for bio-sensing». En: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 332.2 (2009), págs. 172-179. ISSN: 0927-7757. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.09.009>.

Figura 9: Espectro de absorbancia de Au NPs a alta concentración.



2.3.2. Fabricación de muestras de cemento dopadas con nanopartículas de oro. Para evitar los efectos de aglomeración y precipitación en las Au NPs, las nanopartículas fueron usadas en la mezcla de cemento en un período de una hora contado desde su fabricación. El cemento portland fue mezclado con el agua que contenía las Au NPs dispersas en la relación de agua/cemento, usada para todos los nanocompuestos (0.47). Como se ha mencionado antes, las dispersiones contenían dos concentraciones absolutas (442 y 658 ppm) de Au NPs. La pasta de cemento sin nanopartículas fue usada como muestras de referencia. En la tabla 5 se muestra la cantidad de material usado en la fabricación de las muestras de cemento basadas en nanocompuestos.

Tabla 5: Cantidades de material usadas en la fabricación de las muestras. (a/c: relación de agua/cemento).

Material	Referencia	Au NPs a 442 ppm	Au NPs a 658 ppm
Cemento (g)	60	60	60
Agua (g)	28.2	28.2	28.2
Au NPs (mg)		0.39	0.58
a/c	0.47		

Se fabricó un total de 17 muestras cilíndricas y su nomenclatura se presenta en la tabla 6.

Tabla 6: Nomenclatura de las muestras de cemento.

Muestras	Fraguado normal	Fraguado con campo eléctrico
Referencia	p3, p4, p5, p6	p1, p2, p7
Au NPs a 442 ppm	p8, p9, p10	p11, p12, p13
Au NPs a 658 ppm	p14, p15	p16, p17

2.3.3. Caracterizaciones mecánica, eléctrica y piezoeléctrica. Inicialmente, se condujeron ensayos con cargas compresivas sobre las muestras de referencia, con el objetivo de encontrar la tasa de cambio con la mejor respuesta, y después realizar los mismos ensayos sobre las muestras de cemento con adición de Au NPs. Por lo tanto, las muestras p1 a p5 fueron ensayadas a 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, y 0.3 kN/s, con una deformación máxima de 0.6 mm, la cual aún se encontraba en la región lineal del material. Entonces, los ensayos compresivos sobre muestras de cemento con Au NPs se realizaron a 0.2 kN/s. Otras dos clases de experimentos fueron ejecutados sobre las muestras de cemento con adición de Au NPs; primero: la resistencia total de las muestras fue medida mediante espectroscopia de impedancia eléctrica de sus siglas en ingles (EIS). Esta medida fue llevada a cabo usando una señal de voltaje en CA de amplitud 10 mV. También se realizó un barrido de frecuencias desde 1 MHz hasta 100 mHz en 60 puntos distribuidos en potencias de diez. Luego, las propiedades eléctricas fueron interpretadas mediante diagramas de Nyquist usando análisis geométrico, ajuste de los semicírculos y los elementos difusivos (de Warburg o de fase constante) a baja frecuencia.

Segundo: para medir la respuesta piezoeléctrica las muestras fueron llevadas a ensayos de compresión mecánica sobre una máquina universal (modelo MTS-810, con capacidad máxima de 500 kN). La carga compresiva máxima no superó los 3 kN con el objetivo de no fracturar las muestras, y esta fue ejecutada a una velocidad de 0.02 kN/s. Simultáneamente con los ensayos de compresión, se tomaron medidas de potencial de circuito abierto de sus siglas en ingles (OCP). Es importante resaltar que no se aplicó un voltaje externo durante las mediciones de OCP para garantizar que todos los resultados correspondieran a efectos piezoeléctricos. La configuración experimen-

tal utilizada para las medidas piezoeléctricas se muestra en la figura 10. Finalmente, tanto las medidas de impedancia eléctrica como las de OCP fueron realizadas con un potencióstato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT204.

Figura 10: Configuración experimental implementada para verificar las propiedades piezoeléctricas de las muestras de cemento con y sin Au NPs.



El método de regresión lineal fue usado para establecer el efecto de la carga mecánica sobre las medidas eléctricas de OCP; ambas medidas fueron obtenidas en el dominio del tiempo. Como es conocido, hay una relación entre la respuesta eléctrica y la perturbación mecánica armónica según las ecuaciones constitutivas de la piezoelectricidad²³. Luego, teniendo en cuenta que la fuerza mecánica y la polarización eléctrica dentro de la muestra cambian en el mismo intervalo de tiempo, y que el cambio en la fuerza aplicada es más lento que los cambios internos de polarización, no se considera un retraso o cambio relativo entre esas dos cantidades. En ese sentido, se utilizó el tiempo para interpolar las medidas mecánicas y eléctricas como se presenta en la ecuación 2.3.

$$V = \gamma F + \beta, \quad (2.3)$$

²³Dong, Biqin; Xing, Feng y Li, Zongjin. «Electrical response of cement-based piezoelectric ceramic composites under mechanical loadings». En: *Smart Materials Research* 2011 (2011), pág. 236719. DOI: <https://doi.org/10.1155/2011/236719>.

donde V es el OCP en (V), F es la carga mecánica aplicada en (kN), β es el potencial inicial, es decir, a carga mecánica cero, y γ es el coeficiente de acoplamiento eléctrico-mecánico en (mV/kN). Dicho coeficiente puede definirse como el cociente entre las pendientes $\gamma = m_v/m_F$ de la variación del voltaje m_v y de la fuerza m_F , quien esta relacionado con el coeficiente piezoeléctrico e_{ikl} presentado en la ecuación 8.117 del apartado ANEXOS. Este coeficiente es denotado g_{33} en la aproximación lineal, y determina la proporción del voltaje generado en relación a la fuerza aplicada sobre la muestra.

3. COMPUESTO DE CEMENTO BASADO EN NANOTUBOS DE CARBONO

Las siguientes secciones presentan la caracterización fisicoquímica por las técnicas UV-visible, DLS y potencial Z de NTC multicapa, dispersados en tres agentes dispersantes (ver sección 3.1). Los resultados de estas medidas se evaluaron en el dominio del tiempo hasta por 30 días. La caracterización anterior sirvió como insumo para determinar en que tiempo se debían preparar los compuestos de cemento con NTC multicapa, que en adelante serían estudiados a través de los modelos validados en las secciones 3.2 y 3.3. Allí se presentan dos modelos para describir las propiedades eléctricas en CA de los compuestos. Uno de los enfoques se basa en la teoría electromagnética, mediante la cual se construyó el modelo GEMTIP, para inclusiones cilíndricas (ver sección 3.4). El otro es un modelo circuital (ver sección 3.5) modificado, que considera los cambios de pendiente a bajas frecuencias en los diagramas de Nyquist.

3.1. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA

En esta sección se analizan los datos provenientes de las caracterizaciones fisicoquímicas realizadas sobre las dispersiones de NTC multicapa. Las medidas fisicoquímicas permitieron seleccionar el tiempo de las dispersiones para preparar las muestras de cemento que fueron posteriormente modeladas.

3.1.1. Dependencia temporal de las dispersiones de NTC. Como se muestra en el espectro de absorción de luz visible de los NTC multicapa dispersos en diferentes surfactantes (ver figura 11), el plasmón π apareció entre 250 nm y 300 nm. Su máximo tiene una relación directa con la calidad de las dispersiones de los NTC multicapa. En ese sentido, una mayor superficie expuesta a la radiación UV-Vis por parte de los NTC individuales (bien dispersos), resultará en más excitaciones de tipo $\pi - \pi^*$, y por lo

tanto, mayor amplitud en el espectro de absorbancia del plasmón asociado a los NTC¹.

Por otro lado, las resonancias del plasmón asociado a NTC multicapa dispersos a 390 J/g se encuentran alrededor de 255 nm, 286 nm y 275 nm, para los dispersantes SikaPlast-328, EUCON 37 y TX-100, respectivamente. Los máximos antes mencionados corresponden al primer día de mediciones UV-visible (ver figura 11(b)). Los picos de absorbancia para los NTC multicapa dispersos en SikaPlast-328 y EUCON 37 fueron similares para 190 J/g y 590 J/g, como se muestra en las figuras 11(a) y 11(c). Los primeros picos del espectro (por debajo de 256 nm) corresponden a la estructura química molecular de los surfactantes, como se observa para el EUCON 37 y el TX-100, en las figuras 11(a), 11(b) y 11(c)². Por otro lado, la línea de tiempo de las mediciones UV-visible mostraron un incremento del pico de absorbancia de plasmón π , cuando las dispersiones cumplieron 15 días (ver figura 12(a)), lo que indica que los NTC multicapa están más separados entre sí o aumentó la cantidad de NTC individuales³. Para las dispersiones con 30 días de edad, independientemente de la energía y el tipo de surfactante, presentaron el pico de absorbancia (relacionado con el plasmón π) más bajo. Lo que significa una mayor aglomeración de NTC (consultar la figura 12(a)) como se explicó al inicio de este apartado. Finalmente, los NTC multicapa dispersos en TX-100 y EUCON 37 tienen absorbancia máxima con energías de 390 J/g y 590 J/g para el día 15. Además, la figura 12(b) no reveló ningún cambio de longitud de onda para EUCON 37 y TX-100 durante el primer mes, incluso cuando se compararon las tres energías (190 J/g, 390 J/g y 590 J/g). Respecto a la dispersión con SikaPlast-328, hay cambios significativos en la longitud de onda del máximo durante su envejecimiento, en comparación con las dispersiones de TX-100 y EUCON 37. Las dispersiones antes comparadas fueron obtenidas a bajas energías (190 J/g y 390 J/g). De modo que, este hecho esta

¹Li, Quanxiang et al. «An improved understanding of the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in non-aqueous solvents». En: *J. Nanopart. Res.* 16.7 (2014), págs. 1-12. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2513-0>; Sharif Sh., M. et al. «Dispersion and stability of carbon black nanoparticles, studied by ultraviolet-visible spectroscopy». En: *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 40.5 (2009), págs. 524-527. ISSN: 1876-1070. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2009.03.006>.

²Cui, Hongzhi et al. «Effects of Various Surfactants on the Dispersion of MWCNTs-OH in Aqueous Solution». En: *Nanomater.* 7.9 (2017), pág. 262. ISSN: 2079-4991. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano7090262>.

³Gaurav, Anand y Singh, K.K. «Effect of pristine MWCNTs on the fatigue life of GFRP laminates-an experimental and statistical evaluation». En: *Compos. B. Eng.* 172 (2019), págs. 83-96. ISSN: 1359-8368. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.069>.

relacionado con cambios en el diámetro de los NTC multicapa, como se mostró en el trabajo de Rance y coautores footciterance2010.

Figura 11: Espectros UV-visible de NTC dispersados en tres agentes surfactantes a (a) 190 J/g, (b) 390 J/g, y (c) 590 J/g. Las curvas azules se refieren a las dispersiones de NTC con SikaPlast-328, las naranjas al EUCON 37 y las verdes al TX-100.

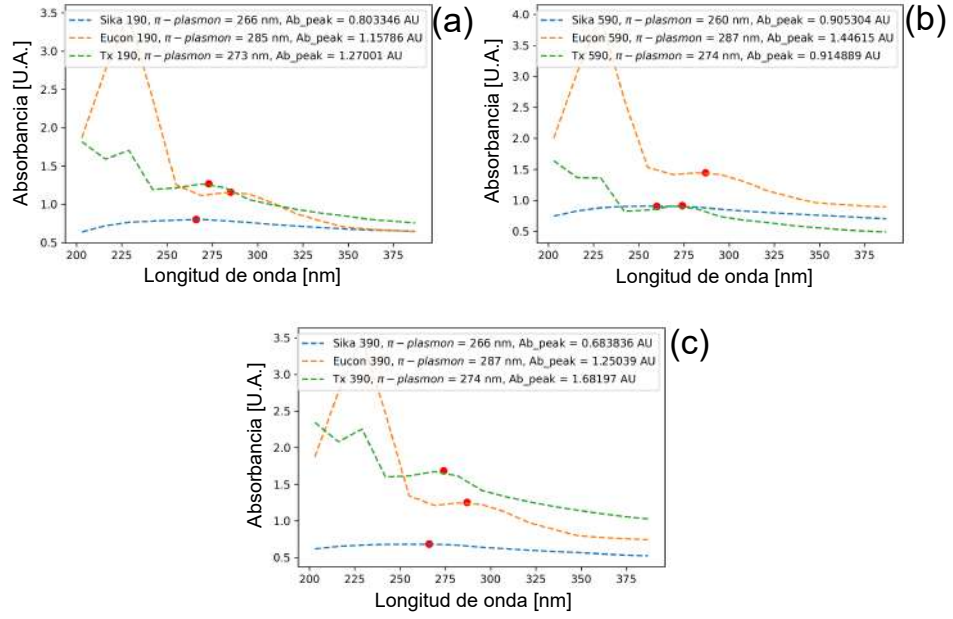
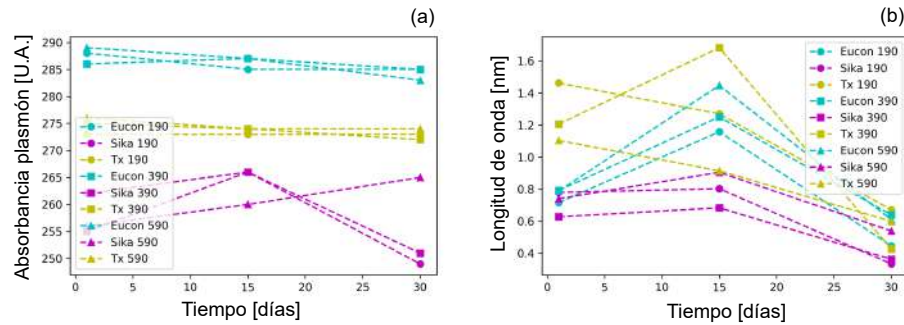


Figura 12: Líneas de tiempo de (a) picos de absorbanza del plasmón π y su correspondiente (b) longitud de onda. Las curvas de color cian hacen referencia a las dispersiones con EUCON 37, mientras, las curvas en magenta y verde corresponden a las dispersiones con SikaPlast-328 y TX-100, respectivamente. Por otro lado, los puntos representan las dispersiones sonicadas a 190 J/g; el cuadrado, las sonicadas a 390 J/g y el triángulo con las dispersiones que fueron sonicadas a 590 J/g.

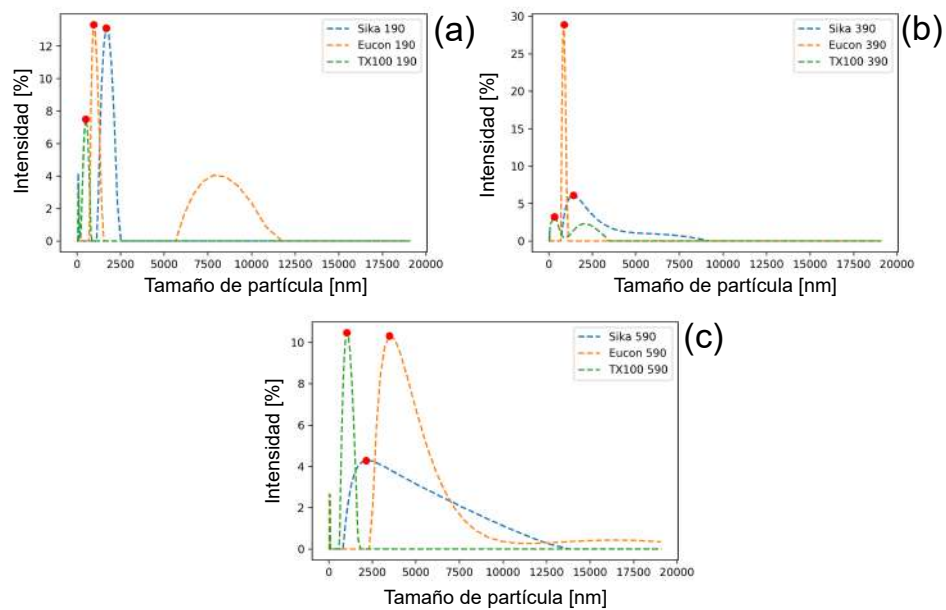


Las medidas de DLS realizadas sobre los NTC multicapa dispersados en SikaPlast-328, EUCON 37 y TX-100 presentaron comportamientos diferentes respecto a la energía de sonicación (ver figura 13); además, las medidas DLS fueron procesadas y representadas en el dominio del tiempo, como se observa en la figura 14. De manera que, las dispersiones con EUCON 37 presentaron el pico más alto, aún considerando la energía de la dispersión y su edad, indicando una mejor calidad de las dispersiones. Otro resultado significativo, para el EUCON 37 fue un menor ancho en la campana que representa la distribución de tamaño de partícula. Significa que más partículas tienen tamaños cercanos al valor medio del tamaño de partícula. Los picos principales se destacaron con puntos rojos para identificar el valor medio del tamaño de partícula en cada dispersión. Los NTC multicapa dispersos en TX-100 mostraron resultados prometedores para 390 J/g. Para otras energías, la dispersión tiene un gran porcentaje de familias partículas en diferentes tamaños que no tienen interés para el uso de NTC en materiales cementantes⁴. Por ejemplo tamaños de $3.750 \mu\text{m}$ para 190 J/g y $13.811 \mu\text{m}$ para 590 J/g.

⁴Krause, Beate et al. «Dispersability and particle size distribution of CNTs in an aqueous surfactant dispersion as a function of ultrasonic treatment time». En: *Carbon* 48.10 (2010), págs. 2746-2754. ISSN: 0008-6223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.002>; Mendoza Reales et al., «Anionic, Cationic, and Nonionic Surfactants Used as Dispersing Agents for Carbon Nanotubes and Their Effect on Cement Hydration», óp.cit.

Finalmente, los NTC multicapa dispersados en SikaPlast-328 elucidaron el valor medio más bajo de tamaño de partícula para 190 J/g con 148 nm. Sin embargo, esta dispersión presenta un segundo pico por encima de $1.0 \mu\text{m}$ con una intensidad ponderada considerable.

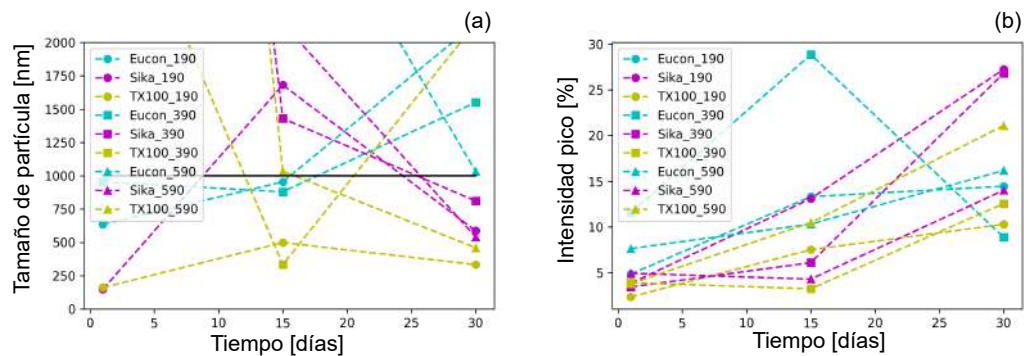
Figura 13: Distribución de tamaño de partícula de NTC multicapa dispersados en SikaPlast-328, EUCON 37, TX-100 a (a) 190 J/g, (b) 390 J/g, y (c) 590 J/g.



La línea de tiempo, en la figura 14(a) presenta un tamaño medio de partícula inferior a 1000 nm. El primer día, las dispersiones en SikaPlast-328 (190 J/g), EUCON 37 (190 J/g - 390 J/g) y TX-100 (190 J/g) mostraron un tamaño de partícula pequeño. Pero se observó un segundo tamaño de partícula con un mayor ancho en la campana de distribución, a excepción de las dispersiones con EUCON 37. Pasados los 15 días, solo las dispersiones en EUCON 37 (190 J/g - 390 J/g) y TX-100 (190 J/g - 390 J/g) mostraron un tamaño de partícula inferior a 1000 nm. Por lo tanto, en el día 30, las dispersiones SikaPlast-328 y TX-100 exhiben un tamaño de partícula dentro del rango deseado para su adición en la pasta de cemento. Pero estas dispersiones también tienen una segunda campana de ancho mayor relacionada con las aglomeraciones de NTC

multicapa⁵. Además, la intensidad máxima de 18.9 % se produce para las dispersiones con EUCON 37 a los 15 días, como se muestra en la figura 14(b). En conclusión, la línea de tiempo de las mediciones DLS presentan a EUCON 37 como el mejor surfactante para obtener dispersiones de mayor calidad después de 15 días a 390 J/g, identificada como la distribución de partículas con un menor ancho de campana y un alto número de partículas con tamaños similares.

Figura 14: (a) Valor medio de tamaño de partícula, y (b) intensidad máxima, ambos como una función del tiempo para los NTC dispersados en SikaPlast-328, EUCON 37, TX-100 a (a) 190 J/g, (b) 390 J/g, y (c) 590 J/g. Las curvas de color cyan hacen referencia a las dispersiones con EUCON 37, mientras, las curvas en magenta y verde corresponden a las dispersiones con SikaPlast-328 y TX-100, respectivamente. Por otro lado, los puntos representan las dispersiones sonicadas a 190 J/g; el cuadrado, las sonicadas a 390 J/g y el triángulo con las dispersiones que fueron sonicadas a 590 J/g.



La fuerza eléctrica entre NTC multicapa cercanos es más fuerte que la interacción superficial entre NTC y el surfactante. Por lo tanto, para evitar la aglomeración de los NTC era esencial estudiar la estabilidad coloidal por medio de las mediciones del potencial zeta⁶. Además, se debe tener en cuenta que el rango de potencial zeta inestable es de -25 mV a +25 mV⁷. Los NTC multicapa dispersos en EUCON 37, SikaPlast-328

⁵Bai et al., «Aqueous dispersion of surfactant-modified multiwalled carbon nanotubes and their application as an antibacterial agent», óp.cit.

⁶Montanheiro, Thaís Larissa do Amaral et al. «Effect of MWCNT functionalization on thermal and electrical properties of PHBV/MWCNT nanocomposites». En: *Journal of Materials Research* 30.1 (2015), págs. 55-65. DOI: 10.1557/jmr.2014.303.

⁷Echeverry-Cardona et al., «Time-Stability Dispersion of MWCNTs for the Improvement of Mechanical Properties of Portland Cement Specimens», óp.cit.

y TX-100 a diferentes energías presentaron potenciales zeta negativos, resultado de la acumulación de carga eléctrica en la superficie de los NTC, la cual produce una mayor repulsión entre los mismos⁸. En la figura 15, la línea negra resalta el límite inferior de -25 mV, separando las dispersiones estables de NTC en EUCON 37, SikaPlast-328 y TX-100. Las figuras 15(a) y 15(b) presentan el potencial zeta en función de la energía y el tiempo, respectivamente. Los NTC multicapa en EUCON 37 a los 15 días y los NTC en SikaPlast-328 a los 30 días fueron las dispersiones más estables para todas las energías estudiadas (consulte la figura 15(a)). Por otro lado, los NTC en EUCON 37 dispersados a energías de 390 J/g y 590 J/g a los 15 y 30 días fueron las dispersiones más estables vistas en la figura 15(b), hasta con un potencial zeta de -55.46 mV, para NTC dispersos en EUCON 37 a 190 J/g. Por lo tanto, las dispersiones con una calidad adecuada, a lo largo del tiempo fueron aquellas que contienen NTC dispersos en EUCON 37 a los 15 días, sin importar la energía aplicada a las dispersiones. En ese sentido, los compuestos de cemento con adición de NTC multicapa, que fueron modelados en las secciones 3.2 y 3.3, y a su vez, fueron fabricados con dispersiones que tenían 15 días desde su preparación.

⁸Ibíd.

Figura 15: (a) Valor medio del potencial Z como una función de la energía, y (b) del tiempo. Los NTC multicapa fueron dispersados con SikaPlast-328 (S), EUCON 37 (E) y TX-100 (T) a energías por unidad de masa de: (a) 190 J/g, (b) 390 J/g, y (c) 590 J/g. La línea negra separa las dispersiones estables (por debajo de la línea) de las inestables (por encima de la línea). Además, las curvas de color cyan hacen referencia a las dispersiones con EUCON 37, mientras, las curvas en magenta y verde corresponden a las dispersiones con SikaPlast-328 y TX-100, respectivamente. Por otro lado, los puntos representan las dispersiones sonicadas a 190 J/g; el cuadrado, las sonicadas a 390 J/g y el triángulo con las dispersiones que fueron sonicadas a 590 J/g.

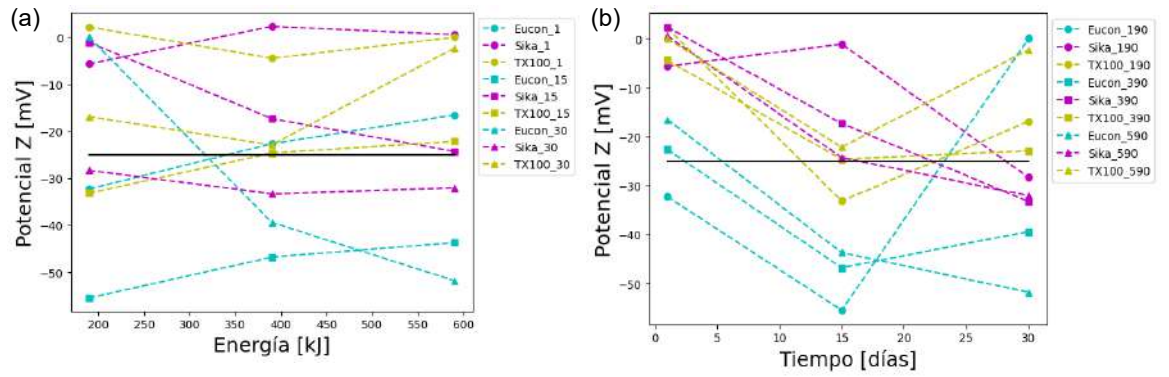
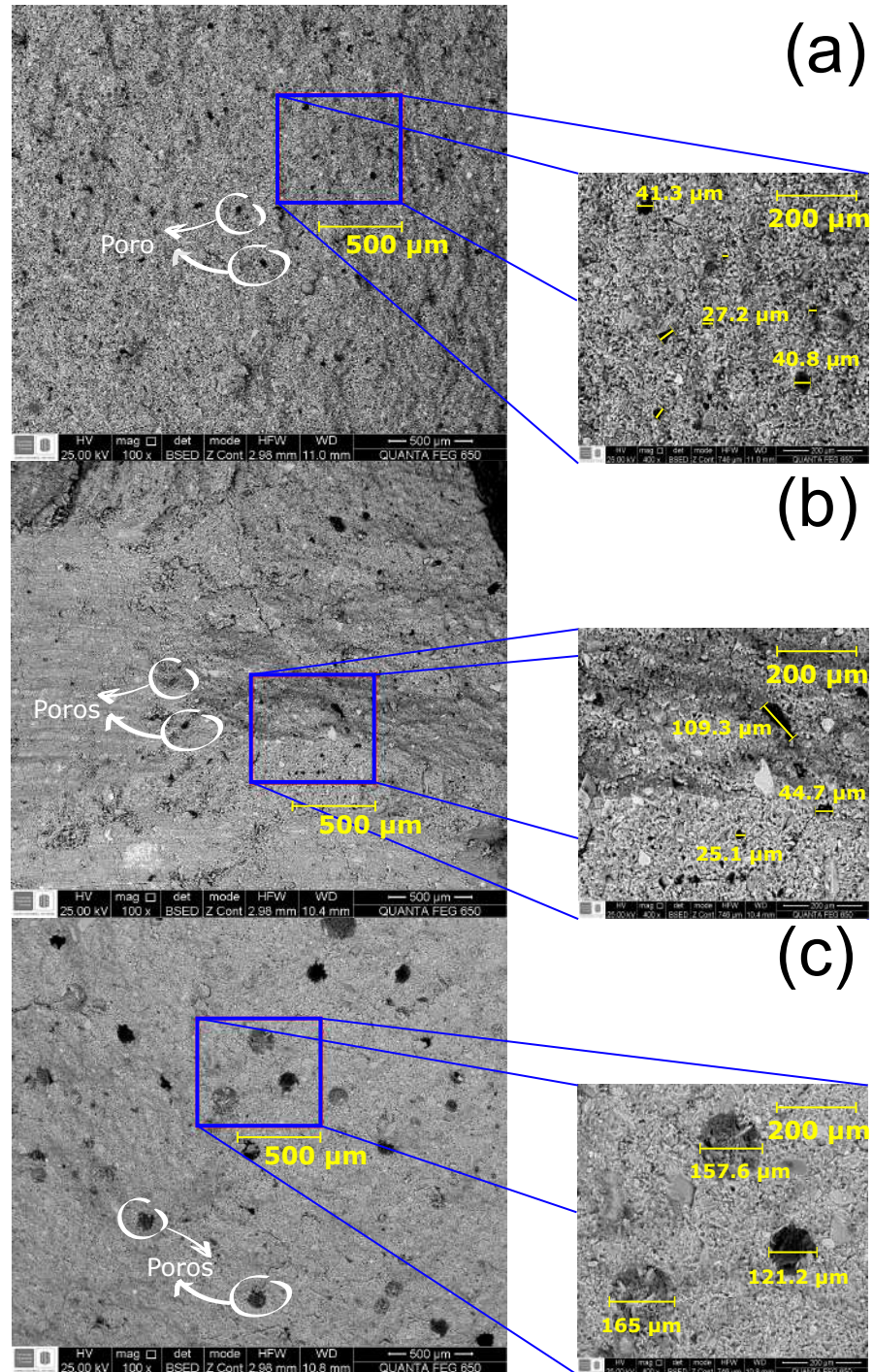


Figura 16: Imágenes SEM de muestras de cemento con adición de NTC multicapa dispersados en (a) EUCON 37, (b) SikaPlast-328, y (c) TX-100.



3.1.2. Estimación de la media de tamaño de poros mediante imágenes SEM.

Las microscopía SEM fue una herramienta versátil para observar las características de las muestras, una vez finalizada la etapa de fraguado. En ese sentido, se realizó un análisis del tamaño de los poros mediante imágenes SEM de piezas de cemento con NTC de 1 cm², las cuales fueron dispersadas con EUCON 37, SikaPlast-328 y TX-100. Se usaron imágenes SEM con 100 X de amplificación para identificar la ubicación e imágenes de los poros y con 400 X de amplificación con el fin de estimar el tamaño del poro, como se observa en la figura 16. La distribución de poros y el tamaño promedio de los poros se exploraron en un área del 5 % para todas las muestras de cemento con NTC multicapa, donde se midieron en promedio 50 poros. En las muestras que contenían TX-100, se observó un diámetro medio de 159 μm ; 30 μm , para las que contenían EUCON 37, y 36 μm , en las que contenían SikaPlast-328. Las diferencias observadas en los tamaños de los poros pueden deberse al aire atrapado durante la fase de mezclado, aumentando así el número y tamaño de los poros. Dicho efecto se ha observado previamente con el surfactante TX-100 en la referencia⁹; estas observaciones sugieren que en la fabricación de las muestras con TX-100, muchas burbujas quedaron atrapadas en la pasta de cemento. Tales burbujas permanecieron, incluso después de ubicar las muestras sobre una mesa vibratoria.

3.2. IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO CIRCUITAL PARA INCLUSIONES CILÍNDRICAS

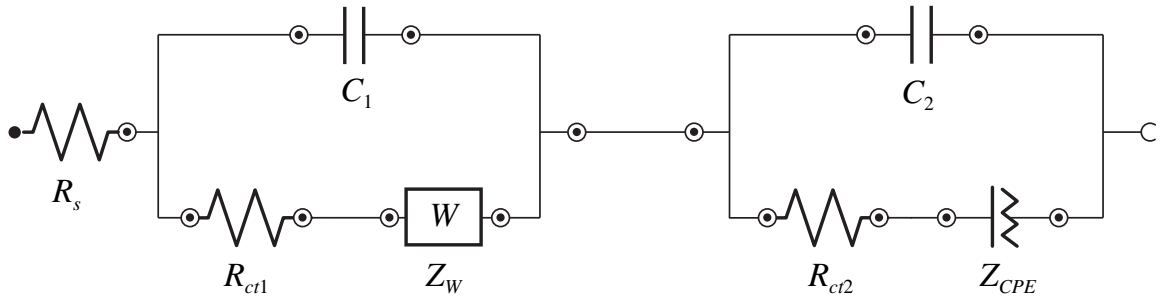
El modelo de circuito eléctrico propuesto por Li y coautores¹⁰, para modelar el comportamiento eléctrico de NTC multicapa en pasta de cemento no incluyó posibles cambios en el proceso de difusión entre electrodos y compuesto, y usó un elemento de Warburg, con el fin de reproducir el comportamiento de los NTC que interactúan con los electrodos. Sin embargo, se ha observado un proceso de difusión de la carga eléctrica a muy

⁹Mendoza Reales et al., «Reinforcing effect of carbon nanotubes / surfactant dispersions in Portland cement pastes», óp.cit.

¹⁰Dong et al., «Electrochemical impedance interpretation of the carbonation behavior for fly ash – slag – cement materials», óp.cit.; Li, Weiwen et al. «Electrochemical impedance interpretation for the fracture toughness of carbon nanotube/cement composites». En: *Constr. Build. Mater.* 114 (2016), págs. 499-505. ISSN: 0950-0618. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.215>.

bajas frecuencias en los espectros de impedancia eléctrica de la pasta de cemento con NTC multicapa, lo que sugiere una interacción electrodos-cemento¹¹ y NTC/cemento-electrodos¹². Para incorporar estas observaciones, se propuso una variante del modelo de Li y Zhang¹³, donde se cambió el elemento de Warburg por un elemento de fase constante, de sus siglas en inglés (CPE), como se observa en la figura 17. Adicionalmente, En la figura 17 se muestra el esquema del modelo circuital implementado en esta investigación para modelar las curvas de impedancia eléctrica de muestras de cemento con adición de NTC.

Figura 17: Modelo circuital de muestras de cemento con adición de nanotubos de carbono.



Como resultado, la impedancia eléctrica del modelo propuesto viene dada por la ecuación 3.1:

$$Z = R_s + \frac{R_{ct1} + Z_W}{1 + j\omega C_1(R_{ct1} + Z_W)} + \frac{R_{ct2} + Z_{CPE}}{1 + j\omega C_2(R_{ct2} + Z_{CPE})}. \quad (3.1)$$

donde R_s es la resistencia del cemento; C_1 y C_2 son la capacitancia de la doble capa

¹¹Chi et al., «Development of mathematical models for predicting the compressive strength and hydration process using the EIS impedance of cementitious materials», óp.cit.

¹²Li et al., «Electrochemical impedance interpretation for the fracture toughness of carbon nanotube/cement composites», óp.cit.

¹³Zhang et al., «Nondestructive monitoring on hydration behavior of cement pastes via the electrochemical impedance spectroscopy method», óp.cit.

entre electrodos de cobre/cemento y NTC multicapa/cemento, respectivamente; Z_W y Z_{CPE} son el elemento de fase constante (CPE) y el elemento de Warburg los cuales explican la difusión de iones en la interfase electrodos de cobre/cemento y NTC multicapa/cemento, respectivamente. Por otra parte, el elemento de Warburg Z_W se relaciona con la conductividad eléctrica de la pasta de cemento, $Z_W = \sigma\omega^{-1/2}(1 - j)^{14}$, con σ siendo la conductividad de los NTC, ω la frecuencia angular, y $j = \sqrt{-1}$ la unidad imaginaria. La impedancia del CPE Z_{CPE} puede expresarse como $Z_{CPE} = T^{-1}(j\omega)^{-n}$, donde T es una pseudocapacitancia, y n es un parámetro entre 0 y 1. Este elemento define los comportamientos resistivo y capacitivo del CPE. Para ofrecer mayor claridad al lector, en el apartado 3.5.1 se muestra el desarrollo del modelo circuital de la figura 17. De tal manera que, el modelo propuesto por Li y coautores¹⁵ se convierte en un caso particular del modelo aquí propuesto. Luego, los datos experimentales de impedancia eléctrica provenientes de las muestras p60, p63, y p66 fueron ajustados al circuito equivalente, y sus parámetros para cada configuración de dispersante se reportan en la tabla 7.

Tabla 7: Parámetros del modelo circuital propuesto para compuestos de cemento con adición de NTC multicapa dispersos en EUCON 37 (p60), TX-100 (p63) y SikaPlast-328 (p66).

Muestra	R_s [Ω]	R_{ct1} [Ω]	R_{ct2} [Ω]	C_1 [F]	C_2 [F]	σ [Ωm]	T [Fs^{n-1}]	n
p60	1240	2141	2361	5.2E-8	1.6E-10	78.6	2.0E-4	0.25
p63	748	809	2129	3.5E-9	1.1E-10	330.4	8.9E-5	0.30
p66	1017	2319	1043	1.5E-10	3.3E-8	117.9	1.6E-4	0.29

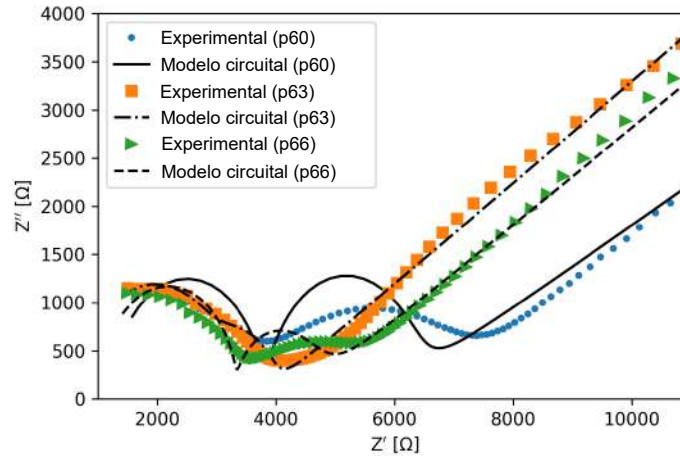
Los cambios en el proceso de difusión (a bajas frecuencias) según el tipo de agente dispersante, se pueden observar de izquierda a derecha en las pendientes de la figura 18. La difusión ocurre después de ≈ 5 k Ω para TX-100 (p63) y SikaPlast-328 (p66), y ≈ 8 k Ω para EUCON 37 (p60). Este hecho puede atribuirse a la difusión de iones desde el electrodo hacia el compuesto cementante. El retardo en el efecto de difusión logra el mínimo incremento en la pendiente cuando se utilizó el dispersante TX-100 en comparación con EUCON 37 o SikaPlast-328. También se observa en la figura 18 que el modelo de circuito para las muestras p60 y p66 no tiene un buen ajuste. En ese

¹⁴Dong et al., «Electrochemical impedance interpretation of the carbonation behavior for fly ash – slag – cement materials», óp.cit.

¹⁵Li et al., «Electrochemical impedance interpretation for the fracture toughness of carbon nanotube/cement composites», óp.cit.

sentido, se encontraron valores de chi-cuadrado (χ^2) de 1.34×10^{-2} y 6.70×10^{-2} para p60 y p66, respectivamente; mientras que el valor de χ^2 para p63 fue de 1.42×10^{-3} . Luego, interpretando el menor valor de χ^2 se encontró el mejor ajuste para las muestras de cemento preparadas con TX-100, porque su diagrama de Nyquist no presenta un segundo semicírculo a frecuencias medias (ver curva naranja (p63) en la figura 18). Tal semicírculo estaría presente si los NTC estuvieran bien dispersos. Curiosamente, los resultados de Dong y coautores¹⁶ informan ajustes de buena calidad entre los experimentos y las estimaciones del modelo presentado en la ecuación 3.1, considerando una impedancia de Warburg (Z_{W2}) en lugar de un CPE (Z_{CPE}). Esos resultados corresponden a un caso especial donde la pendiente del proceso de difusión es igual a uno, es decir, las pendientes observadas entre 8000Ω y 10000Ω , en los diagramas de Nyquist de la figura 18. Por el contrario, los resultados presentados en la figura 18 evidencian que los modelos de circuitos equivalentes que consideran solo elementos de Warburg no pueden describir con precisión el proceso de difusión (comportamiento a frecuencias bajas) de materiales cementantes con adición de NTC multicapa.

Figura 18: Curvas experimentales de Nyquist de las muestras comparadas con los ajustes predichos con el circuito equivalente. Las muestras contienen dispersiones de NTC en EUCON 37 (p60), TX-100 (p63) y SikaPlast-328 (p66).



¹⁶Dong et al., «Electrochemical impedance interpretation of the carbonation behavior for fly ash – slag – cement materials», óp.cit.

3.3. IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO GEMTIP PARA INCLUSIONES CILÍNDRICAS

Con su teoría, Zhdanov¹⁷ describió la propagación de ondas electromagnéticas de baja frecuencia (sin incluir campos magnéticos) en medios heterogéneos, considerando una aproximación de medio efectivo que incluye el fenómeno de polarización inducida. Con esta nueva teoría, Zhdanov obtuvo una expresión tensorial para la conductividad efectiva de medios heterogéneos. Como caso de estudio particular, Zhdanov obtuvo la expresión explícita de conductividad efectiva σ_e para formas elipsoidales y esféricas. Para esta tesis, se derivó una expresión para inclusiones cilíndricas. Donde los tensores de despolarización de volumen $\hat{\Gamma}$ y superficie $\hat{\Lambda}$ toman una forma diferente, en comparación con las inclusiones esféricas, tal como se muestra en detalle en 3.4.1.

La contribución a la conductividad eléctrica de las inclusiones cilíndricas σ_{cyl} , en términos de los tensores de despolarización de volumen $\hat{\Gamma}$ y superficie $\hat{\Lambda}$ se expresa en términos de la polarizabilidad $M_1 = 2 \frac{(\rho_0 - \rho_1)}{(\rho_0 + \rho_1)}$ y el tiempo de relajación $\tau_1 = [a_1 \alpha_1^{-1} (\rho_0 + \rho_1)]^{1/C_1}$ de la siguiente manera:

$$\sigma_{cyl} = \frac{1}{\rho_0} f_1 M_1 \left[1 - \frac{1}{1 + (j\omega\tau_1)^{C_1}} \right], \quad (3.2)$$

con f_1 como la fracción de volumen de los NTC multicapa, ρ_0 la resistividad eléctrica del fondo (cemento), mientras que ρ_1 es la resistividad de los NTC. Finalmente, α_1 , C_1 y τ_1 son el coeficiente de polarizabilidad superficial, el coeficiente de los NTC y el tiempo de relajación, respectivamente.

En este trabajo, se modelaron los macroporos en las muestras de cemento como inclusiones esféricas; luego, las contribuciones a la conductividad eléctrica de los macroporos es descrita por la expresión obtenida por Zhdanov¹⁸ en términos de la polarizabilidad

¹⁷Zhdanov, Michael. «Generalized effective-medium theory of induced polarization». En: *Geophysics* 73.5 (2008), F197-F211. DOI: <https://doi.org/10.1190/1.2973462>.

¹⁸Ibíd.

$M_l = 3 \frac{(\rho_0 - \rho_l)}{(\rho_0 + \rho_l)}$, y el tiempo de relajación $\tau_l = \left[\frac{1}{2} a_l \alpha_l^{-1} (\rho_0 + 2\rho_l) \right]^{1/C_l}$. La contribución a la conductividad eléctrica del medio efectivo se denota por $\Delta\sigma_b$. En este sentido y como consecuencia de la ecuación 3.28, la conductividad eléctrica σ_e del medio efectivo viene dada por:

$$\sigma_e = \frac{1}{\rho_0} + \sigma_{cyl} + \Delta\sigma_b. \quad (3.3)$$

Si se escribe en términos de la resistividad eléctrica $\rho_e = 1/\sigma_e$ del medio efectivo.

$$\frac{1}{\rho_e} = \frac{1}{\rho_0} + \sigma_{cyl} + \frac{1}{\rho_0} \sum_{l=2}^N f_l M_l \left[1 - \frac{1}{1 + (j\omega\tau_l)^{C_l}} \right]. \quad (3.4)$$

Para construir la impedancia eléctrica efectiva Z_e a partir de la resistividad efectiva ρ_e , se consideró la forma cilíndrica de las muestras, donde la corriente eléctrica fluye a través de la sección transversal. Por lo tanto, la resistividad se multiplicó por un factor geométrico dado por la longitud entre electrodos ($L = 20$ mm) dividida por el área transversal circular A (radio de 15 mm) de las muestras cilíndricas:

$$Z_e = \frac{L}{A} \rho_e. \quad (3.5)$$

3.3.1. Interpretación de los datos usando el modelo GEMTIP. El modelo propuesto se encuentra en el marco de la teoría electromagnética clásica. Por lo tanto, la ecuación 3.5 no incluye componentes cuánticos, cuyo papel puede ser crítico para fracciones de volumen por debajo del umbral de percolación¹⁹. Sin embargo, esto no es una limitación de este modelo, que se utiliza para describir las propiedades eléctricas

¹⁹García-Macías, Enrique; Castro-Triguero, Rafael y Sáez, Andrés. «Micromechanics Modeling of Nanomodified Cement-Based Composites: Carbon Nanotubes». En: *Nanotechnology in Cement-Based Construction*. Jenny Stanford Publishing, 2020, págs. 173-214. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780429328497>.

de los NTC por encima del umbral de percolación f_c , como se muestra en el siguiente modelo propuesto por Kumar y Rawal²⁰ (ecuación 3.6),

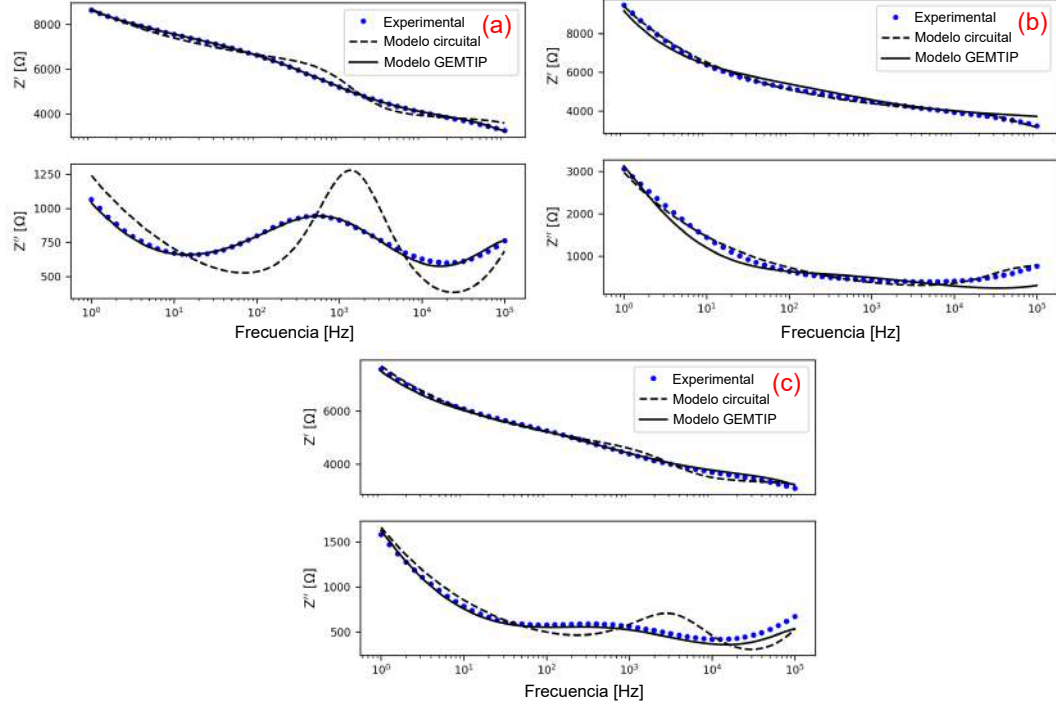
$$f_c = \frac{\pi}{5,77sI}, \quad (3.6)$$

donde s es la relación de aspecto de las inclusiones, I es un parámetro de que define las características de orientación de las nanoinclusiones en el material de fondo. Buroni y colaboradores²¹ determinaron que, al no existir deformación en las muestras $I = 1.27327$, y la relación de aspecto $s = 181$. En esta tesis se determinó el término s a partir de las dimensiones de nanotubos de carbono obtenidas a través de imágenes SEM. De acuerdo con la ecuación 3.6, se ha estimado que todas las muestras de cemento fabricadas en esta investigación (con una fracción de volumen de NTC de $f_1 = 0.35\%$), contienen NTC multicapa por encima del umbral de percolación de $f_c = 0.23\%$, con lo que se garantiza la aplicabilidad de la formulación propuesta.

²⁰Kumar, Vijay y Rawal, Amit. «Tuning the electrical percolation threshold of polymer nanocomposites with rod-like nanofillers». En: *Polymer* 97 (2016), págs. 295-299. ISSN: 0032-3861. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.05.041>.

²¹Buroni y García-Macías, «Closed-form solutions for the piezoresistivity properties of short-fiber reinforced composites with percolation-type behavior», óp.cit.

Figura 19: Diagramas de Bode experimentales en comparación con los modelos GEM-TIP y circuital, de compuestos de cemento con adición de NTC multicapa dispersados con (a) EUCON 37 (p60), (b) TX-100 (p63), y (c) SikaPlast-328 (p66).



Aunque este trabajo no incluye explícitamente los mecanismos de la mecánica cuántica, los efectos de los NTC aglomerados y no aglomerados aún se pueden diferenciar en los diagramas de Bode, al realizar un barrido de frecuencia sobre las muestras de cemento. Esto se observa en los picos presentes en la componente imaginaria de los espectros de impedancia eléctrica. Por ejemplo, en la figura 19(a) se observa en el espectro de impedancia eléctrica de muestras dispersadas con EUCON 37, un pico bastante notable por debajo de 1 kHz. Esa gran amplitud corresponde con un efecto capacitivo determinado por los NTC que se encuentran bien dispersos en la matriz de cemento. Al disminuir el pico, como se observa en la figura 19(c) indica que las capacitancias internas han disminuido de manera que más NTC se han aglomerado. Así, hasta el punto de casi desaparecer, como se observa en la figura 19(b). Por otra parte, gracias al modelo se obtuvo la fracción molar de los poros f_p , el coeficiente de polarizabilidad superficial de

los poros, α_p , y los NTC, α_1 (ver tabla 8) a través de la optimización del error cuadrático medio entre los datos experimentales, las ecuaciones 3.4 y 3.5, y finalmente, un algoritmo de optimización *basin-hopping*. La fracción de volumen ocupada por los macroporos y los tamaños de las familias de poros que se muestran en la tabla 9 están dentro de los rangos reportados por Cabeza y coautores²². Se debe recordar que los tamaños de poro de cada grupo fueron obtenidos mediante las medidas SEM. Por lo tanto, se concluye que el enfoque propuesto permite caracterizar la fracción volumétrica de poros a partir de mediciones de impedancia eléctrica, sin usar mediciones contaminantes como la porosimetría de intrusión de mercurio.

Tabla 8: Parámetros obtenidos del modelo GEMTIP para muestras de cemento con adición de NTC dispersados en EUCON 37 (grupo 1: p59, p60 y p61), TX-100 (grupo 2: p62, p63 y p64) y SikaPlast-328 (grupo 3: p65, p66 y p67).

Muestra	α_1 [$\Omega\text{m}^2/\text{s}^{\text{C}_1}$]	α_p [$\Omega\text{m}^2/\text{s}^{\text{C}_p}$]	f_p [%]
p59	4.0×10^{-4}	1.9×10^{16}	30.9
p60	3.5×10^{-3}	5.8×10^{11}	20.1
p61	2.2×10^{-3}	1.7×10^{12}	16.0
p62	6.0×10^{-6}	1.6×10^{12}	31.0
p63	6.0×10^{-6}	1.6×10^{12}	32.0
p64	7.0×10^{-6}	1.6×10^{12}	27.7
p65	1.2×10^{-4}	3.7×10^{11}	9.9
p66	1.0×10^{-2}	3.7×10^{11}	33.3
p67	9.7×10^{-5}	3.6×10^{13}	25.0

Tabla 9: Fracción de volumen de los poros, de acuerdo con su tamaño medio en las muestras sólidas de cemento con adición de NTC dispersados en EUCON 37 (grupo 1: p59, p60 y p61), TX-100 (grupo 2: p62, p63 y p64) y SikaPlast-328 (grupo 3: p65, p66 y p67).

Grupo	f_p [%]	Tamaño de poro [μm]
1	22	30 ± 6
2	30	159 ± 24
3	23	36 ± 12

Los coeficientes de polarizabilidad superficial α permiten conocer cómo la polarización inducida de cargas eléctricas las distribuye sobre la superficie de las nanopartículas; es decir, los poros y los NTC multicapa, pueden inducir al mismo tiempo corrientes

²²Cabeza et al., «Impedance spectroscopy to characterize the pore structure during the hardening process of Portland cement paste», óp.cit.

eléctricas efectivas entre inclusiones separadas que contribuyen a disminuir la distancia de la parte real de la impedancia a frecuencias bajas y altas; es decir, $real\{Z\}_{\omega \rightarrow 0} - real\{Z\}_{\omega \rightarrow \infty}$. A partir de los datos experimentales, obtuvimos valores bajos de los coeficientes de polarizabilidad superficial α_1 para los NTC, como se muestra en la tabla 8. Además, los grandes valores en los coeficientes de polarizabilidad superficial de los poros α_p muestran la dificultad para inducir una polarización de la carga eléctrica en su superficie. De esa manera, el coeficiente de polarizabilidad superficial de las muestras de cemento que contienen TX-100 (por ejemplo, p63) aumenta hasta $1,9 \times 10^{16} \Omega m^2 / s^{C_1}$.

En detalle, la figura 19(a) presenta un pico en la parte imaginaria de la impedancia, que está relacionado con las propiedades capacitivas de las muestras de cemento. Tales propiedades se deben ciertamente a la excelente calidad de las dispersiones de estas muestras que contienen EUCON 37, tal y como se observó durante los análisis de tamaño de partícula y UV-visible, en las Secciones 3.1.2 y 3.2. Por lo tanto, en el rango de frecuencia (10 Hz – 10 kHz), el tiempo de relajación de las muestras indica que la mayor parte de la contribución al transporte de carga eléctrica es propiciada por una relajación eléctrica de los NTC. Además, las muestras de cemento con SikaPlast-328 exhiben una contribución capacitiva menor en comparación con las muestras con EUCON 37 (ver figura 19(c)). Finalmente, se observó un comportamiento puramente resistivo en el rango de frecuencia (10 Hz – 10 kHz) en los espectros de impedancia de las muestras con TX-100 (ver figura 19(b)), indicando que el transporte de carga eléctrica es gobernado por la transferencia de carga eléctrica entre NTC adyacentes o percolados. Se sabe que los poros producen varias dispersiones a altas frecuencias en el rango de 10 kHz – 15 MHz²³. En consecuencia, las figuras 19(a) y 19(c) presentan un mínimo local en la parte imaginaria de la impedancia para frecuencias superiores a 10 kHz. Por lo tanto, se consideró el mínimo local como una dispersión negativa de los poros sobre la suma en la ecuación 3.28c, porque la resistividad del poro es mayor que la matriz de cemento $\rho_0 \gg \rho_l$. Por esta razón, M_l tiende a -3. Bajo estas suposiciones, la parte imaginaria de la impedancia estaba de acuerdo con el modelo GEMTIP. Esto se evidencia en todas las curvas experimentales de la figura 19, en la forma de los valles que aparecen alrededor de 10^4 Hz.

²³Ibíd.

3.4. DESARROLLO DEL MODELO DE MEDIO EFECTIVO POR POLARIZACIÓN INDUCIDA PARA INCLUSIONES CILÍNDRICAS

Zhdanov²⁴ desarrolló un modelo para describir la conductividad efectiva σ_e de un medio isótropo con inclusiones; en tal sentido, el material compuesto resulta ser anisotrópo. Por lo tanto, las consideraciones para homogeneizar las propiedades eléctricas del material, ante estímulos externos en corriente alterna (AC) son: i) las inclusiones tienen geometrías esférica o elipsoidal, ii) sus orientaciones son aleatorias y iii) el material compuesto es eléctricamente polarizable. Es así que, en este apartado se propone el modelo de medio efectivo que considera inclusiones cilíndricas. En esta tesis, el modelo de medio efectivo para inclusiones cilíndricas es capaz de describir las propiedades eléctricas en AC de muestras de cemento dopadas con nanotubos de carbono.

3.4.1. Tensores de despolarización. Teniendo en cuenta las tres consideraciones mencionadas en el párrafo introductorio, la conductividad efectiva del material compuesto es la superposición de las conductividades del medio isótropo o huésped y la conductividad denominada anómala, la cual depende de la polarización de las inclusiones, su fracción de volumen y conductividad, como se observa a continuación:

$$\sigma_e = \sigma_0 + \sum_{l=1}^N [1 - (1 + p_l) \Delta\sigma_l \Gamma_l]^{-1} \Delta\sigma_l f_l, \quad (3.7)$$

donde σ_0 es la conductividad del medio huésped, la conductividad de la l -ésima inclusión es σ_l , la diferencia entre las conductividades de la inclusión y el medio huésped es $\Delta\sigma_l = \sigma_l - \sigma_0$, el número total de inclusiones es N , p_l es la polarizabilidad superficial de la l -ésima inclusión. Además, el término p_l se puede escribir en función de las despolarizaciones volumétrica Γ_l y superficial Λ_l de la l -ésima inclusión y la conductividad relativa $\xi_l = k_l \sigma_0 \sigma_l \Delta\sigma_l^{-1}$ la cual depende del factor de polarizabilidad k_l , como

²⁴Zhdanov, «Generalized effective-medium theory of induced polarization», óp.cit.

se expresa a continuación:

$$p_l = \xi_l \Gamma_l^{-1} \Lambda_l. \quad (3.8)$$

Reemplazando la ecuación 3.8 en la ecuación 3.7, se obtiene:

$$\sigma_e = \sigma_0 + \sum_{l=1}^N \left[1 - \left(1 + k_l \sigma_0 \sigma_l \Delta \sigma_l^{-1} \Gamma_l^{-1} \Lambda_l \right) \Delta \sigma_l \Gamma_l \right]^{-1} \Delta \sigma_l f_l. \quad (3.9)$$

Los tensores de despolarización contienen la información de la geometría de la inclusión, en ese sentido, se consideró la forma cilíndrica como el primer tipo de inclusión $l=1$ en el medio huésped (matriz de cemento). A continuación, se muestra el planteamiento para determinar el tensor de despolarización volumétrica $\hat{\mathbf{\Gamma}}_1$ para dicho tipo de inclusión:

$$\hat{\mathbf{\Gamma}}_1 = \iiint_V \hat{\mathbf{G}}_b(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \, ds'. \quad (3.10)$$

El tensor de Green $\hat{\mathbf{G}}_b$ fue definido como un operador diádico actuando sobre la función de Green $g_b(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Además, se debe tener en cuenta que $g_b(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ satisface la ecuación de Poisson $\sigma_b \nabla'^2 g_b = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, donde los términos primados (por ejemplo la derivada direccional ∇') señalan dependencia de las coordenadas $\mathbf{r}'$ que posicionan el elemento de carga eléctrica, $\mathbf{r}$ señala el punto de observación y δ es la función delta de Dirac. En adición, las condiciones de contorno para una superficie en el infinito toman la forma $g_b|_{\infty} = 0$ y $\partial g_b / \partial n'|_{\infty} = 0$. De tal manera que se obtiene la función de Green del espacio libre $g_b(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi\sigma_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$, y el tensor de Green se escribe como sigue:

$$\hat{\mathbf{G}}_b = \nabla \nabla' g_b(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (3.11)$$

Combinando las ecuaciones 3.10 y 3.11. A continuación, se usa el teorema de Gauss, y

se obtiene:

$$\hat{\mathbf{r}}_1 = \iint_S \nabla g_b(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{n}(\mathbf{r}') ds', \quad (3.12)$$

donde $\mathbf{n}(\mathbf{r}')$ es el vector unitario normal a la superficie del cilindro. Luego, se resuelve ∇g_b y resulta:

$$\nabla g_b(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{4\pi\sigma_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3}. \quad (3.13)$$

Combinando las ecuaciones 3.12 y 3.13, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\hat{\mathbf{r}}_1 = \frac{1}{4\pi\sigma_0} \iint_S \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \mathbf{n}(\mathbf{r}') ds'. \quad (3.14)$$

Si $|\mathbf{r}| = 0$, esto ubica el origen del sistema de referencia en el eje axial del cilindro, y la ecuación 3.14 toma la siguiente forma:

$$\hat{\mathbf{r}}_1 = -\frac{1}{4\pi\sigma_0} \iint_S \frac{\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}'|^3} \mathbf{n}(\mathbf{r}') ds', \quad (3.15)$$

el diferencial de área ds' en coordenadas cilíndricas toma la forma:

$$ds' = a_1 d\varphi dz, \quad (3.16)$$

siendo a_1 el radio de los nanotubos de carbono. Luego, usando la expresión $\mathbf{r}' = a_1 \mathbf{e}_\rho + z \mathbf{e}_z$; $\mathbf{n} = \mathbf{e}_\rho$; también, se reemplaza la ecuación 3.16 en 3.15, para obtener:

$$\hat{\mathbf{r}}_1 = -\frac{1}{4\pi\sigma_0} \int_{z=-\frac{L}{2}}^{z=\frac{L}{2}} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \frac{a_1 \mathbf{e}_\rho + z \mathbf{e}_z}{(a_1^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} \mathbf{e}_\rho a_1 d\varphi dz. \quad (3.17)$$

Con $\mathbf{e}_\rho = \mathbf{e}_x \cos(\varphi) + \mathbf{e}_y \sin(\varphi)$, y separando la integral, resulta:

$$\hat{\mathbf{r}}_1 = \frac{\hat{\mathbf{r}}_{1a} + \hat{\mathbf{r}}_{1b}}{4\pi\sigma_0}, \quad (3.18a)$$

$$\hat{\mathbf{r}}_{1a} = - \int_{z=-\frac{L}{2}}^{z=\frac{L}{2}} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \frac{a_1^2 \mathbf{e}_\rho \mathbf{e}_\rho}{(a_1^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} d\varphi dz, \quad (3.18b)$$

$$\hat{\mathbf{r}}_{1b} = - \int_{z=-\frac{L}{2}}^{z=\frac{L}{2}} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \frac{a_1 z \mathbf{e}_z [\mathbf{e}_x \cos(\varphi) + \mathbf{e}_y \sin(\varphi)]}{(a_1^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} d\varphi dz. \quad (3.18c)$$

Teniendo en cuenta que el producto diádico de los vectores unitarios $\mathbf{e}_\rho \mathbf{e}_\rho$, $\mathbf{e}_z \mathbf{e}_x$, y $\mathbf{e}_z \mathbf{e}_y$, se tiene que:

$$\int_0^{2\pi} \cos^2(\varphi) d\varphi = \int_0^{2\pi} \sin^2(\varphi) d\varphi = \pi, \quad (3.19)$$

y

$$\int_0^{2\pi} \cos(\varphi) \sin(\varphi) d\varphi = 0. \quad (3.20)$$

Además, la ecuación 3.18c es nula debido a las integrales angulares sobre φ . Por lo tanto, la ecuación 3.18 puede ser reducida a:

$$\hat{\mathbf{r}}_1 = -\frac{a_1^2 \pi}{4\pi\sigma_0} \frac{2L}{a_1^2 (L^2 + 4a_1^2)^{\frac{1}{2}}} \hat{\mathbf{r}}, \quad (3.21)$$

donde $\hat{\mathbf{I}}$ es el tensor identidad. Los nanotubos de carbono tienen un radio promedio²⁵ a_1 de 19.25 nm, mientras que su longitud L esta sobre los 3.5 μm . Por consiguiente, si se asume que los nanotubos de carbono son muy largos con respecto a su radio, es decir $L \gg a_1$, el tensor volumétrico de despolarización resulta en:

$$\hat{\mathbf{\Gamma}}_1 = -\frac{1}{2\sigma_0}\hat{\mathbf{I}}. \quad (3.22)$$

A continuación, se presenta el desarrollo para determinar el tensor de despolarización superficial $\hat{\mathbf{\Lambda}}_1$ a partir de la siguiente expresión:

$$\hat{\mathbf{\Lambda}}_1 = \frac{1}{4\pi\sigma_0} \iint_S \nabla \nabla' g_b \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}') \mathbf{n}(\mathbf{r}') ds'. \quad (3.23)$$

Resolviendo el gradiente de la función de Green ∇g_b , la ecuación 3.23 se transforma en:

$$\hat{\mathbf{\Lambda}}_1 = \frac{1}{4\pi\sigma_0} \iint_S \nabla' \left[\frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \right] \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}') \mathbf{n}(\mathbf{r}') ds'. \quad (3.24)$$

Si $r = 0$ y $\mathbf{n} = \mathbf{e}_\rho$, la derivada normal se representa de la siguiente manera:

$$\frac{\partial}{\partial a_1} \left(\frac{\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}'|^3} \right) = \left(\frac{1}{|\mathbf{r}'|^3} \right) \frac{\partial \mathbf{r}'}{\partial a_1} + \mathbf{r}' \frac{\partial}{\partial a_1} \left(\frac{1}{|\mathbf{r}'|^3} \right). \quad (3.25)$$

Ahora, resolviendo el término $\frac{\partial \mathbf{r}'}{\partial a_1}$, $\frac{\partial}{\partial a_1} \left(\frac{1}{|\mathbf{r}'|^3} \right)$, y reemplazando dicho término en la ecuación 3.24, se puede escribir lo que sigue:

²⁵Mendoza Reales, Oscar Aurelio; Duda, Pedro y Dias Toledo Filho, Romildo. «Effect of a carbon nanotube/surfactant aqueous dispersion on the rheological and mechanical properties of Portland cement pastes». En: *J. Mater. Civ. Eng.* 30.10 (2018), pág. 04018259. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002452](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002452).

$$\hat{\mathbf{\Lambda}}_1 = \frac{1}{4\pi\sigma_0} \iint_S (\hat{\mathbf{\Lambda}}_{1,1} - \hat{\mathbf{\Lambda}}_{1,2}) \mathbf{e}_\rho a_1 \mathbf{d}\varphi \mathbf{d}z, \quad (3.26a)$$

$$\hat{\mathbf{\Lambda}}_{1,1} = \frac{\mathbf{e}_\rho}{(a_1^2 + z^2)^{3/2}}, \quad (3.26b)$$

$$\hat{\mathbf{\Lambda}}_{1,2} = \frac{3a_1 (a_1 \mathbf{e}_\rho + z \mathbf{e}_z)}{(a_1^2 + z^2)^{5/2}}. \quad (3.26c)$$

Considerando la propiedad de ortonormalidad de los vectores unitarios $\mathbf{e}_z$ y $\mathbf{e}_\rho$, es decir $\mathbf{e}_\rho \mathbf{e}_\rho = 1$ y $\mathbf{e}_z \mathbf{e}_\rho = 0$, el tensor de despolarización superficial puede ser expresado en su forma más compacta como sigue:

$$\hat{\mathbf{\Lambda}}_1 = -\frac{1}{2\sigma_0 a_1} \hat{\mathbf{I}}. \quad (3.27)$$

3.4.2. Conductividad efectiva. Una vez desarrollado los tensores de despolarización para inclusiones cilíndricas, se reemplazan las ecuaciones 3.22 y 3.27 por ecuaciones escalares ya que todas las componentes en sus respectivas diagonales son iguales. Luego, se substituyen estas expresiones en la conductividad efectiva, antes denominada ecuación 3.7. Esta última toma la forma:

$$\sigma_e = \sigma_0 + \Delta\sigma_a + \Delta\sigma_b, \quad (3.28a)$$

$$\Delta\sigma_a = \left[1 + \left(1 + k_1 \sigma_0 \sigma_1 \Delta\sigma_1^{-1} a_1^{-1} \right) \frac{\Delta\sigma_1}{2\sigma_0} \right]^{-1} \Delta\sigma_1 f_1, \quad (3.28b)$$

$$\Delta\sigma_b = \sum_{l=2}^N \left[1 - \left(1 + k_l \sigma_0 \sigma_l \Delta\sigma_l^{-1} \Gamma_l^{-1} \Lambda_l \right) \Delta\sigma_l \Gamma_l \right]^{-1} \Delta\sigma_l f_l. \quad (3.28c)$$

Las ecuaciones 3.28b y 3.28c representan la contribución a la conductividad de los nanotubos de carbono y los poros en la matriz de cemento, respectivamente. El término k_1 es

el factor de polarizabilidad superficial de los nanotubos de carbono. Luego, resolviendo la ecuación 3.28b y reescribiendo en términos de la resistividad: $\sigma_0 = 1/\rho_0$, $\sigma_1 = 1/\rho_1$, y $\Delta\sigma_1 = \sigma_1 - \sigma_0$, se obtiene:

$$\sigma_{cyl} = 2f_1 \left[\frac{\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_0}\right)}{\frac{1}{\rho_0} + \frac{1}{\rho_1} + k_1 \frac{1}{\rho_0 \rho_1} a_1^{-1}} \right], \quad (3.29)$$

siendo σ_{cyl} , la conductividad efectiva de las inclusiones cilíndricas (nanotubos de carbono). Por otra parte, el factor de polarizabilidad superficial se relaciona con la potencia fraccionaria de la frecuencia $k_1 = \alpha_1 (j\omega)^{-C_1}$, y dicho modelo propuesto por Zhdanov²⁶ proviene de mediciones experimentales sobre diferentes tipos de granos o inclusiones. El parámetro α_1 representa el coeficiente de polarizabilidad superficial, C_1 es un coeficiente asociado a los nanotubos de carbono. En ese sentido, la ecuación 3.29 puede reescribirse como sigue:

$$\sigma_{cyl} = \frac{2f_1}{\rho_0} \left[\frac{(\rho_0 - \rho_1)}{\rho_1 + \rho_0 + \alpha_1 (j\omega)^{-C_1} a_1^{-1}} \right]. \quad (3.30)$$

Reemplazando la expresión $x^{-1} = \alpha_1 (j\omega)^{-C_1} a_1^{-1}$ en la ecuación 3.30, se obtiene:

$$\sigma_{cyl} = \frac{2f_1}{\rho_0} \frac{(\rho_0 - \rho_1)}{(\rho_0 + \rho_1)} \left[1 - \frac{1}{1 + (\rho_0 + \rho_1)x} \right], \quad (3.31)$$

retornando a la variable x , la ecuación 3.31 se transforma en:

$$\sigma_{cyl} = \frac{2f_1}{\rho_0} \frac{(\rho_0 - \rho_1)}{(\rho_0 + \rho_1)} \left[1 - \frac{1}{1 + (j\omega\tau_1)^{C_1}} \right], \quad (3.32)$$

²⁶Zhdanov, «Generalized effective-medium theory of induced polarization», óp.cit.

donde $\tau_1 = \left[a_1 \alpha_1^{-1} (\rho_0 + \rho_1) \right]^{1/C_1}$ es el tiempo de relajación de las inclusiones cilíndricas (nanotubos de carbono).

3.5. DESARROLLO DEL MODELO CIRCUITAL PARA EL CEMENTO DOPADO CON NANOTUBOS DE CARBONO

A continuación se presenta el desarrollo del modelo circuital presentado en la figura 17, partiendo de la impedancia equivalente en la ecuación 3.1.

3.5.1. Análisis del modelo circuital. Usando la formula de Moivre²⁷, Z_{CPE} toma la siguiente forma:

$$Z_{CPE} = T^{-1} \omega^{-n} \left[\cos \left(\frac{\pi}{2} n \right) - j \sin \left(\frac{\pi}{2} n \right) \right] = T^{-1} \omega^{-n} (a - jb). \quad (3.33)$$

Sobre esta base, la impedancia efectiva en la ecuación 3.1 se puede reescribir como:

$$Z = \underbrace{R_s}_{Z_I} + \frac{R_{ct1} + \sigma \omega^{-1/2} (1 - j)}{\underbrace{1 + j\omega C_1 [R_{ct1} + \sigma \omega^{-1/2} (1 - j)]}_{Z_{II}}} + \frac{R_{ct2} + T^{-1} \omega^{-n} (a - jb)}{\underbrace{1 + j\omega C_2 [R_{ct2} + T^{-1} \omega^{-n} (a - jb)]}_{Z_{III}}}. \quad (3.34)$$

²⁷Green, DR. «The historical development of complex numbers». En: *The Mathematical Gazette* 60.412 (1976), págs. 99-107. DOI: <https://doi.org/10.2307/3616235>.

Después de un poco de álgebra, el segundo término de la impedancia en la ecuación 3.34 se puede ampliar como sigue:

$$Z_{II} = \frac{R_{ct1} + \sigma\omega^{-1/2}}{(1 + \sigma\omega^{1/2}C_1)^2 + (R_{ct1}\omega C_1 + \sigma\omega^{1/2}C_1)^2} +$$

$$-j \frac{\sigma\omega^{-1/2} + 2\sigma^2 C_1 + R_{ct1}^2 \omega C_1 + 2R_{ct1}\sigma\omega^{1/2}C_1}{(1 + \sigma\omega^{1/2}C_1)^2 + (R_{ct1}\omega C_1 + \sigma\omega^{1/2}C_1)^2} \quad (3.35)$$

A continuación, se sigue la misma estrategia para desarrollar el tercer término en la ecuación 3.34, resultando en:

$$Z_{III} = \frac{R_{ct2} + T^{-1}\omega^{-n}a}{(1 + T^{-1}\omega^{1-n}C_2b)^2 + (R_{ct2}\omega^2 C_2^2 + T^{-1}\omega^{1-n}C_2a)^2} +$$

$$-j \frac{T^{-1}\omega^{-n}b + T^{-2}\omega^{1-2n}C_2 + R_{ct2}^2 \omega C_2 + 2R_{ct2}T^{-1}\omega^{1-n}a}{(1 + T^{-1}\omega^{1-n}C_2b)^2 + (R_{ct2}\omega^2 C_2^2 + T^{-1}\omega^{1-n}C_2a)^2}. \quad (3.36)$$

Para bajas frecuencias $\omega \rightarrow 0$ o corriente directa, los denominadores en las ecuaciones 3.35 y 3.36 tienden a 1 y la impedancia efectiva se reduce a:

$$Z = (R_s + R_{ct1} + R_{ct2} + \sigma\omega^{-1/2} + T^{-1}\omega^{-n}a) +$$

$$-j (\sigma\omega^{-1/2} + 2\sigma^2 C_1 + T^{-1}\omega^{-n}b + T^{-2}\omega^{1-2n}C_2). \quad (3.37)$$

Luego, se compara la parte real Z' y la parte imaginaria Z'' de la impedancia en la ecuación 3.37, de lo que se puede extraer la siguiente expresión:

$$Z'' = \frac{b}{a}Z' - \frac{b}{a}(R_s + R_{ct1} + R_{ct2}) + \sigma\omega^{-1/2}\left(1 - \frac{b}{a}\right) + 2\sigma^2C_1 + T^{-2}\omega^{1-2n}C_2. \quad (3.38)$$

De acuerdo con las ecuaciones 3.38 y 3.33, y los diagramas de Nyquist obtenidos de las medidas experimentales, específicamente analizando los datos a bajas frecuencias. Se observa que existe una relación entre la pendiente b/a y el parámetro n , como se muestra a continuación:

$$\frac{b}{a} = \frac{\sin(\frac{\pi}{2}n)}{\cos(\frac{\pi}{2}n)} = \tan\left(\frac{\pi}{2}n\right), \quad (3.39)$$

entonces,

$$n = \frac{2}{\pi}\arctan\left(\frac{b}{a}\right). \quad (3.40)$$

Existen tres posibilidades para n en la ecuación 3.38. i) Cuando $n < 1/2$, el término $T^{-2}\omega^{1-2n}C_2$ tiende a 0, y $\sigma\omega^{-1/2}\left(1 - \frac{b}{a}\right)$ será positivo; ii) para $n = 1/2$, el modelo circuital se reduce al propuesto por Li y coautores²⁸; iii) y para $n > 1/2$, en la ecuación 3.38 el término $\sigma\omega^{-1/2}\left(1 - \frac{b}{a}\right)$ se vuelve negativo. En conclusión, los términos que dependen de la frecuencia en la ecuación 3.38 afectan la linealidad del modelo a bajas frecuencias.

²⁸Li et al., «Electrochemical impedance interpretation for the fracture toughness of carbon nanotube/cement composites», óp.cit.

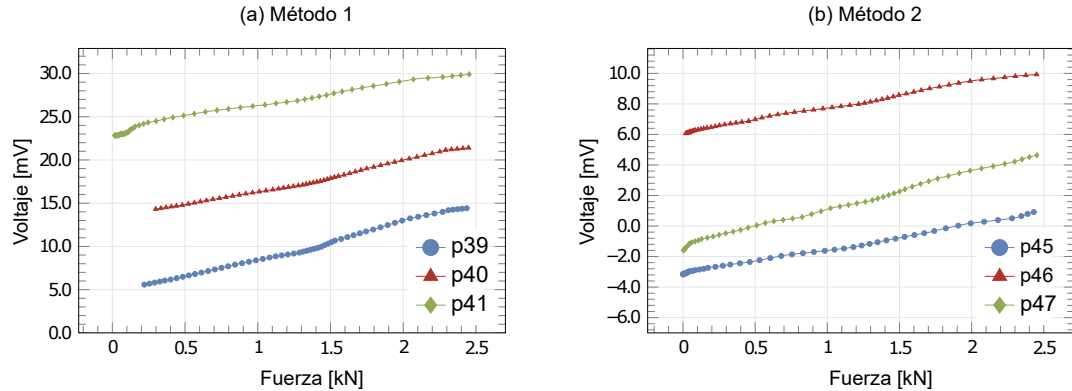
4. COMPUESTO DE CEMENTO BASADO EN ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO

Iniciando con la sección 4.1, se presenta la estimación de los coeficientes piezoeléctricos g_{33} y d_{33} mediante voltamperometría cíclica. Posteriormente, la sección 4.2 informa sobre la caracterización experimental de la respuesta electromecánica de los compuestos de rGO-cemento bajo una carga de compresión cuasiestática cíclica. Finalmente, la sección 4.3 reporta la calibración del modelo circuital equivalente presentado previamente en la sección 4.4.

4.1. COEFICIENTES PIEZOELÉCTRICOS

Siguiendo el historial de carga mecánica descrito en la figura 7(c), las figuras 20(a) y 20(b) informan los voltajes de salida en función de la compresión aplicada para los métodos de dispersión 1 (muestras p39 a p41) y 2 (muestras p45 a p47), respectivamente. Esto da cuenta de las capacidades del nanocompuesto para generar su propia energía eléctrica en respuesta lineal a la carga compresiva aplicada. En primer lugar, se observa a partir de estos resultados, que las muestras fabricadas con el método 1 (ver figura 20(a)) generaron los voltajes más altos, unas tres veces mayores que los generados por las muestras fabricadas con el método 2 (ver figura 20(b)). Además, a pesar de que las muestras fueron descargadas eléctricamente antes de cada medida, se debe notar en estas figuras que existen algunos voltajes iniciales que indican la presencia de transferencias de cargas eléctricas entre las muestras y el medio ambiente. Por lo tanto, nos concentraremos en el cambio de voltaje lineal con respecto a la carga mecánica. Sobre esta base, los coeficientes piezoeléctricos de voltaje g_{33} se extrajeron de las pendientes de estas curvas, como se reportó anteriormente el apartado 2.2.2, y los coeficientes estimados se recopilieron en la tabla 10.

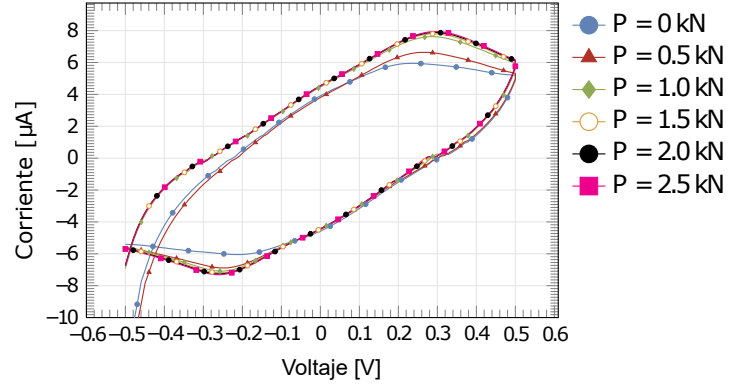
Figura 20: Voltaje piezoeléctrico en función de la carga compresiva sobre compuestos de rGO-cemento dispersados por (a) limpiador ultrasónico (método 1) y (b) punta ultrasónica (método 2).



Con el objetivo de calcular los coeficientes de carga piezoeléctricos d_{33} de acuerdo con la ecuación 2.2, se implementó la voltamperometría cíclica para diferentes pasos de la carga mecánica compresiva, según la secuencia de carga mecánica representada en la figura. 7(c). Como ejemplo ilustrativo, los voltamperogramas obtenidos para la muestra p39-método 1 se muestran en la figura 21. En esta figura, los aumentos repentinos en la corriente eléctrica que siguen a los picos más bajos en los voltamperogramas (≈ -0.26 V) indican la presencia de reacciones de reducción-oxidación (redox) a través de las cuales las partículas de rGO se reducen en los electrodos. Por otro lado, los picos de corriente eléctrica más altos están relacionados con el proceso de oxidación del grafeno¹, que ocurre a ≈ 0.25 V. Esto posiblemente se explica por el alto contenido de oxígeno en los grupos del rGO, que acelera el proceso redox en las interfaces cemento-rGO-electrodo. Además, cuando la muestra se somete a cargas de compresión crecientes, la diferencia de potencial entre los picos de corriente experimenta ligeros aumentos. En concreto, el voltaje de salida relacionado con el pico de corriente eléctrica procedente de la oxidación del grafeno pasa de 0.4 V (sin carga mecánica) a 0.51 V (con carga de compresión de 2.5 kN). Este hecho evidencia que el componente capacitivo crece junto con la deformación inducida en el compuesto basado en rGO-cemento.

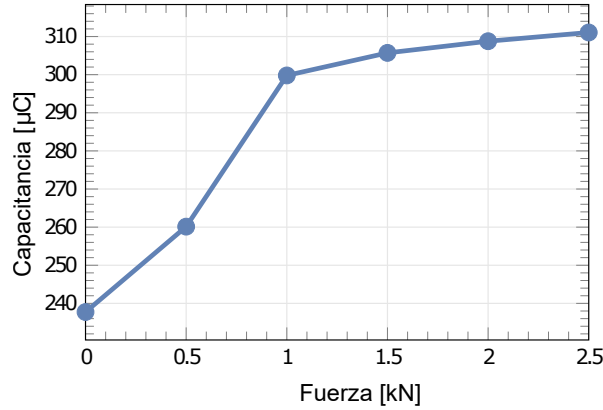
¹Kauppila, Jussi et al. «Electrochemical reduction of graphene oxide films in aqueous and organic solutions». En: *Electrochim. Acta* 89 (2013), págs. 84-89. ISSN: 0013-4686. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.10.153.

Figura 21: Voltamperogramas (velocidad de barrido: 25 mV/s) provenientes de compuestos basados en rGO-cemento sometidos a una carga compresiva P . Muestra p39-método 1.



Las capacitancias de las muestras se calcularon en función de las cargas mecánicas ejercidas, como se indicó anteriormente en el apartado 2.2.2. Para ello, se calculó el área bajo los voltamperogramas, para cada paso de compresión, de acuerdo con la ecuación 2.1. La curva de capacitancia contra compresión obtenida de los voltamperogramas en la figura 21 se muestra como un ejemplo ilustrativo en la figura 22. Nótese en esta figura que la capacitancia exhibe un claro comportamiento no lineal, con respecto a la carga mecánica aplicada. Específicamente, la capacitancia experimenta aumentos considerables desde 240 μF hasta 300 μF para cargas mecánicas que van desde 0 kN hasta 1 kN. No obstante, la capacitancia alcanza una zona de saturación para cargas de compresión superiores a 1 kN. En esta región, la capacitancia tiende a converger a un valor estable ($\approx 306 \mu\text{F}$), lo que indica un límite en la creación de nuevos dipolos eléctricos responsables de la polarización eléctrica del compuesto basado en rGO-cemento.

Figura 22: Capacitancia contra carga compresiva de compuestos de rGO-cemento obtenidas mediante voltamperometría cíclica. Muestra ejemplo: p39-método 1.



El procedimiento anterior se aplicó exactamente a todas las muestras fabricadas, y los coeficientes de carga piezoeléctrica resultantes d_{33} se reportan en la tabla 10. Para propósitos de comparación, los coeficientes piezoeléctricos reportados en las referencias² también se incluyen en esta tabla. En primer lugar, se observa que los coeficientes piezoeléctricos g_{33} y d_{33} son considerablemente mayores para las muestras fabricadas por el método 1 en comparación con las preparadas con el método 2. En particular, el coeficiente d_{33} para el método 1 asciende a $1122, 28 \pm 246, 67$ pC/N, un valor aproximadamente 2 veces mayor al coeficiente obtenido por el método 2, y 47 veces mayor que los informados en la referencia³ para compuestos de PZT-cemento. Un valor tan alto en el d_{33} indica la tendencia de los compuestos de rGO-cemento a mantener el estado de polarización eléctrica durante un largo período de tiempo. Por otro lado, los coeficientes piezoeléctricos de voltaje g_{33} son considerablemente más bajos que los reportados para compuestos de cemento dopados con cerámicas piezoeléctricas en las referencias⁴. Sin embargo, se debe tener en cuenta que los coeficientes g_{33} obtenidos son solo ligeramente

²Gong; Zhang y Che, «Influence of carbon black on properties of PZT-cement piezoelectric composites», óp.cit.; Jaitanong et al., «Piezoelectric properties of cement based/PVDF/PZT composites», óp.cit.; Al-Qaralleh, «Piezoelectric behavior of polarized fresh cement pastes under the effect of different direct current voltages», óp.cit.

³Jaitanong et al., «Piezoelectric properties of cement based/PVDF/PZT composites», óp.cit.

⁴Gong; Zhang y Che, «Influence of carbon black on properties of PZT-cement piezoelectric composites», óp.cit.; Jaitanong et al., «Piezoelectric properties of cement based/PVDF/PZT composites», óp.cit.

inferiores a los informados por Al-Qaralleh⁵ para pasta de cemento polarizada mientras seguía la etapa de fraguado bajo un voltaje externo de 5 V.

Tabla 10: Coeficientes piezoeléctricos de voltaje g_{33} , carga d_{33} , y energía generada por las muestras de cemento basadas en rGO comparadas con otros compuestos basados en cemento (Las tolerancias representan los valores de desviación estándar obtenidos a través del análisis ANOVA).

Método de dispersión	g_{33} [10^{-5} mVm/N]	d_{33} [pC/N]	Densidad de energía generada [nJ/cm ³]
Método 1	13.02 $\pm$ 0.66	1122.28 $\pm$ 246.67	38.65 $\pm$ 10.42
Método 2	5.02 $\pm$ 1.18	593.11 $\pm$ 147.42	10.30 $\pm$ 2.61
Pasta de cemento	3.70 ⁶	-	-
Cemento polarizado (5 V)	12.09 ⁷	-	-
PVDF-PZT-cemento	2570 ⁸	24 ⁹	-
CNTs-PZT-rGO-cemento	6000 ¹⁰	-	-

4.2. RESPUESTA ELECTROMECAÁNICA BAJO CARGAS COMPRESIVAS CUASISTÁTICAS

En esta sección se reportan las pruebas de caracterización electromecánica realizadas bajo una carga mecánica cíclica como se describe en la figura 7(d). Simultáneamente, el piezovoltaje y la corriente eléctrica generada fueron medidos con un potencióstato. Como ejemplo ilustrativo, en la figura 23 se muestran las curvas de resistencia eléctrica, voltaje de salida, corriente y potencia eléctrica en función del tiempo obtenidas para la muestra p39-método 1. Para resaltar la influencia de la condición de carga mecánica, las series temporales de la deformación ejercida también se incluyen en esta figura. En la figura 23(a) se observa que la resistencia eléctrica se desarrolla de manera inversamente proporcional a la carga mecánica aplicada, lo que concuerda con el comportamiento piezorresistivo comúnmente observado en los SSCC. No obstante, se debe tener en cuenta que la resistencia eléctrica exhibe picos crecientes a medida que avanzan los ciclos de carga. Posiblemente, esto puede explicarse por la interacción acoplada de la piezorresistividad y la piezoelectricidad. Nótese que la piezoelectricidad induce la aparición de corrientes eléctricas, las cuales se almacenan en el material por efectos de polarización,

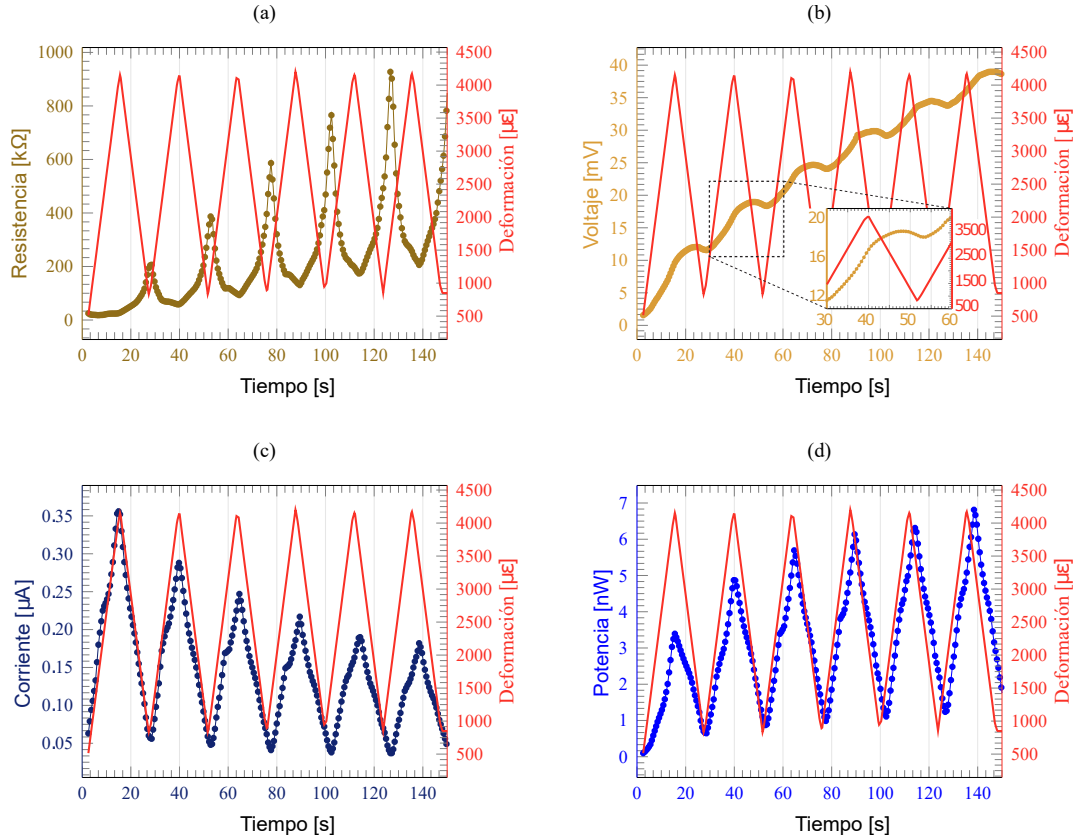
⁵Al-Qaralleh, «Piezoelectric behavior of polarized fresh cement pastes under the effect of different direct current voltages», óp.cit.

y a su vez, provocan aumentos en la resistencia eléctrica. Es interesante observar que el piezovoltaje generado en la figura 23(b) exhibe una clara tendencia ascendente con algunos ciclos oscilantes correspondientes a los picos de carga y descarga. Una inspección más cercana de las oscilaciones en el inserto de zoom en la figura 23(b) revela que, a medida que aumenta la compresión, el voltaje generado aumenta casi linealmente. Una vez que se alcanza el pico y la compresión comienza a caer, el voltaje piezoeléctrico disminuye de forma no lineal con una tasa considerablemente más lenta. Estas disminuciones posiblemente se deban a la reducción tanto de la deformación como de la cantidad de carga eléctrica disponible susceptible de polarizarse en el material. Asimismo, la carga eléctrica disponible para moverse a través de los electrodos también disminuye a medida que se consume para producir reacciones redox entre los electrodos de cobre y el compuesto de rGO-cemento. Por otro lado, es interesante notar en la figura 23(c) que la corriente generada exhibe cierta proporcionalidad directa con la deformación mecánica. Esta evidencia contrasta con la teoría clásica para la piezoelectricidad, que describe la corriente eléctrica generada en una relación directamente proporcional a la derivada temporal de la deformación mecánica aplicada, como se informó anteriormente en la ecuación 4.3. Adicionalmente, los máximos de la corriente eléctrica exhiben una disminución casi exponencial en el tiempo, lo que denota la existencia de amortiguamiento eléctrico debido a efectos inductivos. En cambio, la serie temporal de energía eléctrica exhibe una mayor linealidad con la tensión aplicada. Específicamente, si se observa cada ciclo de carga mecánica en la figura 23(d), los picos en la serie temporal de la potencia eléctrica aumentan hasta alcanzar un valor casi estacionario. Después de esto, la potencia eléctrica generada exhibe una clara linealidad con respecto a la deformación aplicada. En esta curva particular, estos picos logran un valor de potencia máxima de 6.8 nW (densidad de potencia de 0.48 nW/cm³). Este valor es sustancialmente más bajo que la densidad de potencia de 14 μ W/cm³ informada por Kumar y colaboradores para compuestos cementosos dopados con 1 % en peso de PVDF y 1 % en peso de rGO¹¹. Una diferencia tan considerable posiblemente se deba a la contribución de PVDF y la gran concentración de rGO utilizada, que fue cuatro veces mayor que el contenido usado en este trabajo. No obstante, una densidad de potencia tan limitada

¹¹Kumar, Chandan et al. «Piezo devices using poly(vinylidene fluoride)/reduced graphene oxide hybrid for energy harvesting». En: *Nano-Struct. Nano-Objects*. 12 (2017), págs. 174-181. DOI: 10.1016/j.nanos.2017.10.006.

puede dificultar el uso del compuesto en aplicaciones de recolección de energía, las evidentes bajas relaciones señal-ruido presentes en la figura 23 junto con el bajo consumo de energía del potencióstato utilizado allana el camino para el desarrollo de sensores de consumo de energía ultra bajo. Finalmente, con respecto a la comparación entre las muestras fabricadas siguiendo los métodos de dispersión 1 y 2, se calcularon los valores de densidad de energía para todas las muestras como se indica en la tabla 10. Se puede concluir a partir de estos resultados que las muestras preparadas siguiendo el método 1 exhiben una capacidad de producción de energía un 73 % superior a las producidas por el método 2.

Figura 23: Curvas de (a) resistencia eléctrica, (b) piezovoltaje, (c) corriente eléctrica y (d) potencia generada en función del tiempo. Medidas realizadas sobre la muestra p39-método 1. Todas las muestras fueron sometidas a una carga mecánica cíclica triangular de frecuencia: 0.05 Hz.



Con el objetivo de obtener una idea de la aplicabilidad de los compuestos rGO-cemento en aplicaciones de detección de deformación, se muestra en la figura 24 la respuesta eléctrica de la muestra p39-método 1 frente a la deformación mecánica aplicada. En particular, la respuesta en términos de la variación relativa de la resistencia eléctrica, la capacitancia, la corriente eléctrica, el voltaje y la potencia eléctrica se muestra en las figuras 24(a)-(d), respectivamente.

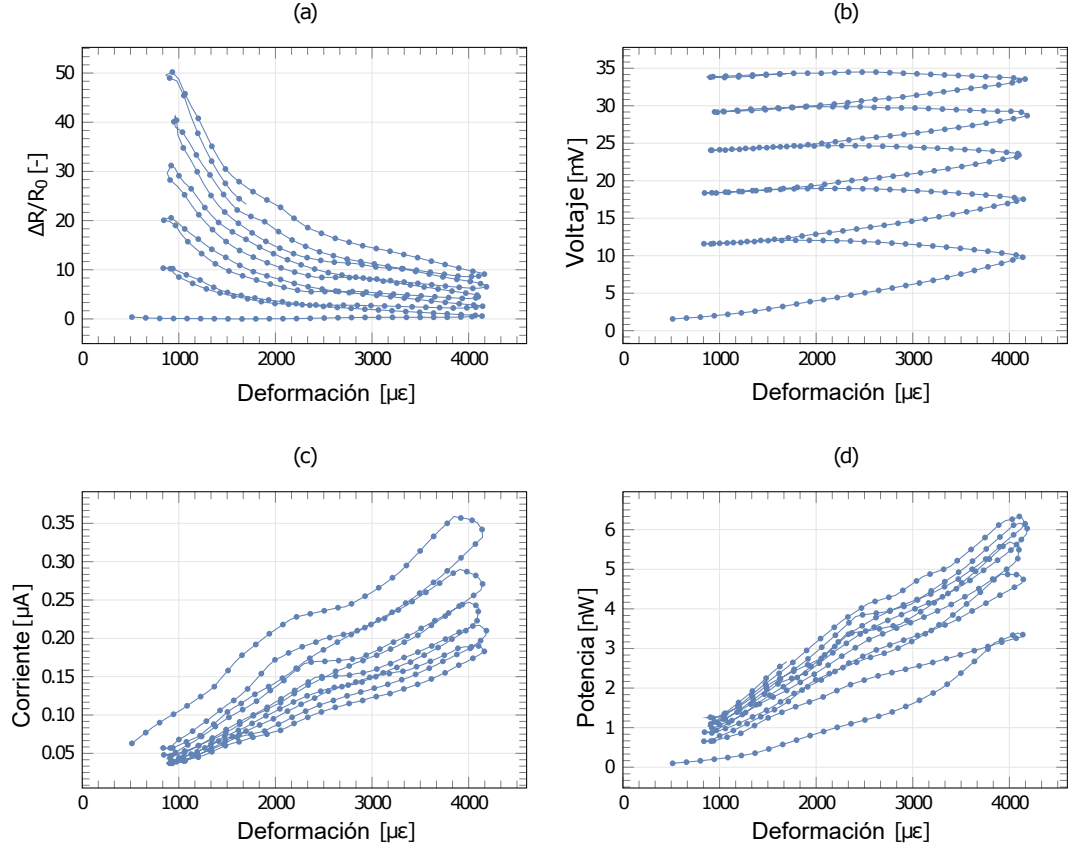
De la figura 24(a) queda claro que, al igual que en otros SSCC (ver, por ejemplo¹²), la aplicación de cargas de compresión crecientes conduce a disminuciones en la resistencia eléctrica efectiva del material. No obstante, el cambio fraccional en términos de resistencia eléctrica exhibe un comportamiento no lineal diferente, si se compara con resultados previos en la literatura. Nótese en la figura 24(a) que las no linealidades se concentran para deformaciones pequeñas ($< 2500\mu\epsilon$), mientras que el cambio fraccional de la resistencia eléctrica tiende a exhibir un comportamiento más lineal para deformaciones medias hasta moderadas ($> 2500\mu\epsilon$). Previamente se han observado diferentes tendencias en la literatura para los compuestos inteligentes a base de cemento y polímeros. Por ejemplo, Fu y Chung¹³ reportan el comportamiento opuesto para morteros de cemento dopados con fibras de carbono que fueron medidas luego de aplicar un voltaje proveniente de fuentes de alimentación en CD. Específicamente, sus resultados evidenciaron la aparición de una alta linealidad para deformaciones mecánicas bajas ($\approx 0 - 1\%$), seguida de efectos no lineales crecientes para valores de deformación más grandes. En este trabajo no se aplicó fuente de alimentación a las muestras de cemento con adición de rGO, en cambio, las no linealidades se atribuyen al efecto combinado de las ramas piezoeléctricas y piezocapacitivas, como se analiza más adelante en la sección 4.3. Desde un punto de vista físico, los efectos piezorresistivos (disminución o aumento de los caminos conductivos) interactúan con el aumento en el número de dipolos eléctricos inducidos por la deformación, los cuales afectan la respuesta piezoeléctrica final, quien gana relevancia a valores bajos de deformación. Es decir, los dipolos eléctricos restringen la movilidad de los electrones a través de la rama piezorresistiva, lo que afecta el

¹²D'Alessandro et al., «Electromechanical modelling of a new class of nanocomposite cement-based sensors for structural health monitoring», óp.cit.

¹³Fu, Xuli y Chung, DDL. «Effect of curing age on the self-monitoring behavior of carbon fiber reinforced mortar». En: *Cem. Concr. Res.* 27.9 (1997), págs. 1313-1318. DOI: 10.1016/S0008-8846(97)00118-X.

comportamiento lineal del cambio fraccional en la resistencia eléctrica. Además, en la figura 24(a) se hace evidente la presencia de ciertos efectos de histéresis. En particular, mientras que el cambio fraccional en la resistencia aumenta hasta un 1000 % después de cada ciclo de descarga justo en el valor mínimo de deformación. Solo aumenta en promedio un 2 % después del ciclo de carga (valor de deformación máximo). Con respecto a la correlación entre el voltaje de salida (piezovoltaje) y la deformación mostrada en la figura 24(b), se puede ver que el piezovoltaje aumenta casi monótonamente con una tasa de alrededor de 6 mV/ciclo. Finalmente, centrémonos en la correlación entre la deformación aplicada, la corriente eléctrica de salida y la potencia generada en las figuras 24(c) y 24(d), respectivamente. Es evidente en estas figuras la existencia de ciertos ciclos de histéresis, los cuales son comparativamente mayores para la corriente eléctrica. En general, estas magnitudes exhiben un nivel de linealidad considerablemente alto con respecto a la deformación aplicada, con coeficientes de correlación de Pearson R^2 de 0.96 y 0.89 para la potencia eléctrica y la corriente, respectivamente. Los resultados sugieren el uso de la potencia eléctrica generada como una magnitud conveniente para aplicaciones de detección en SHM.

Figura 24: Curvas de (a) FCR, (b) piezovoltaje, (c) corriente eléctrica y (d) potencia generada en función de la deformación aplicada. Medidas realizadas sobre la muestra p39-método 1. Todas las muestras fueron sometidas a una carga mecánica cíclica triangular de frecuencia: 0.05 Hz.



4.3. VALIDACIÓN DEL MODELO DINÁMICO

Esta sección presenta la validación experimental del circuito equivalente, el cual será desarrollado en detalle, en la sección 4.4. Aquí, los parámetros del modelo circuital se estimaron mediante calibración inversa, utilizando los datos experimentales del piezovoltaje (ver tabla 11). Específicamente, la calibración del modelo se configuró como un problema de minimización con una función objetivo o función de costo. La función involucra los errores cuadráticos medios entre las predicciones del modelo y los datos

experimentales. El problema de optimización se resolvió utilizando el algoritmo de optimización de descenso de gradiente implementado en el entorno Simulink de Matlab. Con el objetivo de minimizar el mal condicionamiento de los parámetros en el problema inverso y obtener soluciones físicamente significativas, los parámetros del modelo se acotaron en intervalos físicamente realistas. En particular, los factores de galga λ_{R_m} y λ_{C_m} están restringidos a los intervalos $(0, \infty)$ y $(-\infty, 0)$, respectivamente. Con respecto a los intervalos de los componentes pasivos, las resistencias se restringieron a ($R_m > R_{ct}$), mientras que la capacitancia (C_m) y la inductancia (L) se forzaron a mantener valores positivos. En estos análisis, dada la sospecha reportada previamente sobre la aplicabilidad de la teoría lineal de la piezoelectricidad, la corriente eléctrica $i(t)$ en la ecuación 4.6 se tomó directamente de los datos experimentales. Es importante señalar que se obtuvieron buenos ajustes al definir la corriente piezoeléctrica como linealmente proporcional a la deformación mecánica aplicada. Sin embargo, la verificación del significado físico de tal relación merecería mayor investigación en trabajos futuros, por lo que no se impuso aquí ninguna relación funcional específica entre la corriente piezoeléctrica y la tensión aplicada. Los parámetros del modelo resultante para las muestras fabricadas siguiendo los métodos de dispersión 1 y 2 se reportan en tabla 11. En general, no se encontraron diferencias significativas ($\approx 2 - 28\%$) entre los valores de λ_{R_m} , λ_{C_m} y C_m para los métodos de dispersión 1 y 2, mientras que las mayores diferencias se concentran en los valores de L , R_m y R_{ct} . Los factores de galga en términos de la resistencia eléctrica λ_{R_m} son considerablemente bajos, aunque en el mismo orden de magnitud que los reportados por Guo y coautores¹⁴ para compuestos de GO-cemento (0.05-0.15 % en peso). Estos valores bajos en los factores de galga se atribuyen a la baja concentración de rGO utilizada en este trabajo, por lo que la contribución de las redes conductivas es presumiblemente limitada, y por lo tanto, la contribución de los efectos piezorresistivos. También es interesante notar en esta tabla que los mayores valores de resistencia eléctrica de la matriz de cemento R_m se encuentran para las muestras fabricadas siguiendo el método 1 (27% más altas que las fabricadas usando el método 2), aunque la dispersión de estas muestras fue significativamente mejor como se mostró anteriormente en la figura 6. Esto se puede atribuir al bajo contenido de inclusiones adoptado en este trabajo, que, al estar muy por debajo del umbral de percolación, hace que el mecanismo de red conductora se vuelva ineficaz. Por lo tanto, la aparición de

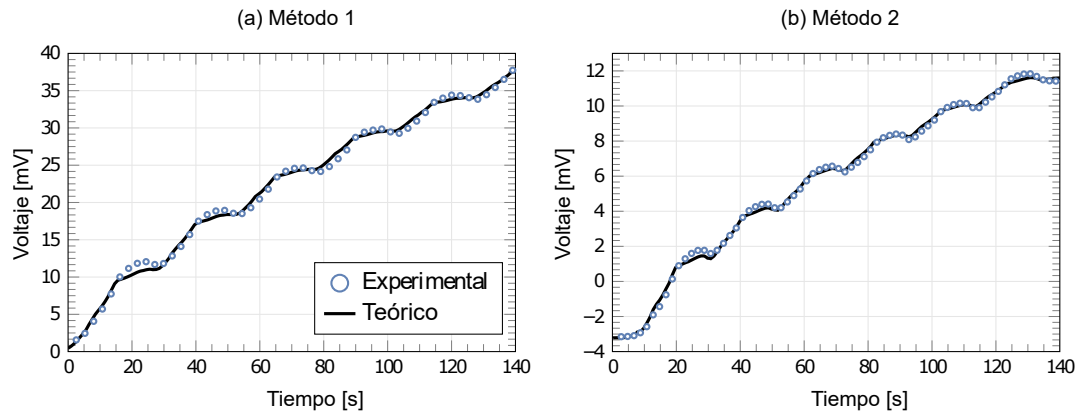
¹⁴Guo et al., «Study of piezoresistive behavior of smart cement filled with graphene oxide», óp.cit.

aglomerados puede ser más eficaz para aumentar la conductividad eléctrica, ya que los grupos de inclusiones favorecen la transferencia de cargas eléctricas a través de fenómenos cuánticos como el efecto túnel. Finalmente, en la tabla 11 se obtuvieron valores bajos de inductancia L , del orden de 10^{-7} H para ambos métodos. Estos valores son considerablemente más bajos que los reportados en la literatura sobre compuestos cerámicos piezoeléctricos incluidos en el cemento (ver por ejemplo el trabajo de Xing y coautores¹⁵). No obstante, la definición para la corriente piezoeléctrica directamente de los experimentos puede limitar la contribución efectiva de L . Por lo tanto, se necesitan futuras investigaciones para evaluar la relación entre la corriente piezoeléctrica y la deformación mecánica. Y posteriormente, el papel real de L en la reproducción de fenómenos de amortiguamiento eléctrico.

Tabla 11: Parámetros calculados a partir del modelo circuital para los métodos de dispersión 1 y 2 (las tolerancias representan los valores de desviación estándar obtenidos a través del análisis ANOVA).

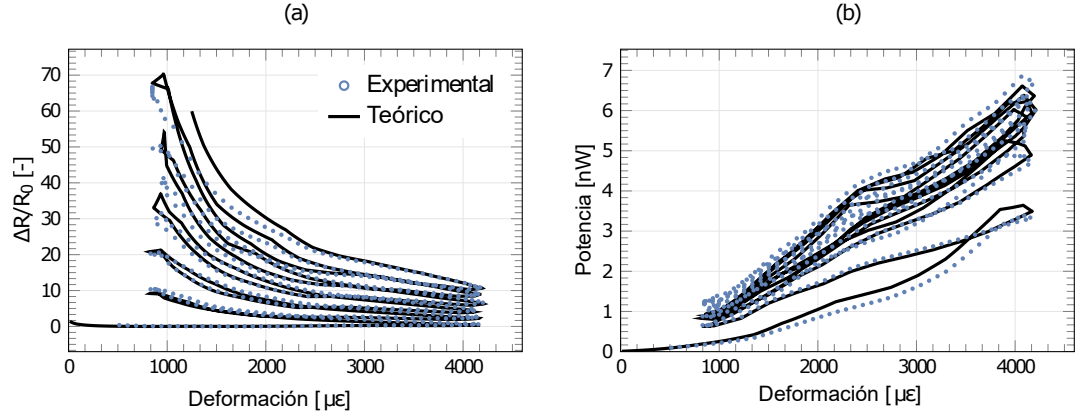
Método de dispersión	L [μH]	R_m [kΩ]	λ_{R_m} [-]	C_m [μF]	λ_{C_m} [-]	R_{ct} [kΩ] [10 ⁻²]
1	0.15 ± 0.00	2899.10 ± 205.89	1.59 ± 0.31	307.93 ± 80.49	-4.96 ± 2.17	10.97 ± 2.08
2	0.07 ± 0.02	2116 ± 67.85	2.21 ± 0.40	416.19 ± 36.83	-5.09 ± 1.48	6.10 ± 1.36

Figura 25: Comparación entre predicciones experimentales y analíticas del piezovoltaje en función del tiempo. Muestras fabricadas por los métodos de dispersión 1 (a) y 2 (b). Las figuras aquí presentadas, se obtuvieron a partir de los promedios de las muestras aportadas a cada método.



¹⁵Xing, Feng; Dong, Biqin y Li, Zongjin. «Impedance spectroscopic studies of cement - based piezo-electric ceramic composites». En: *Compos. Sci. Technol.* 68.12 (2008), págs. 2456-2460. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.04.024.

Figura 26: (a) FCR y (b) potencia eléctrica en función de la deformación bajo una carga cíclica triangular con frecuencia de 0.05 Hz. Muestra p39-método 1.



Las figuras 25(a) y 25(b) muestran la comparación entre los datos experimentales y las predicciones del modelo circuital en términos del piezovoltaje para las muestras preparadas por los métodos 1 y 2, respectivamente. En general, se puede concluir que el modelo circuital propuesto puede representar con precisión los datos experimentales. Esto incluye los dos diferentes regímenes en las curvas de voltaje (no linealidad), discutidos previamente en la sección 4.2. El modelo muestra que el parámetro R_{ct} domina en el ajuste del voltaje piezoeléctrico como es evidente en la ecuación 4.8. De hecho, en la figura 25(a) el piezovoltaje es alrededor de cuatro veces superior al piezovoltaje presentando en la figura 25(b). En adición, la calibración del modelo para las muestras fabricadas por el método 1 arrojó un valor de R_{ct} , 44% (10.97 k Ω) mayor que el del método 2 (6.10 k Ω). De manera similar, también se obtuvieron ajustes cercanos en términos de resistencia eléctrica y potencia eléctrica, como se muestra en las figuras 26(a) y 26(b), respectivamente. Es interesante notar en la figura 26(a) que el modelo circuital puede describir correctamente el fuerte comportamiento no lineal en la resistencia eléctrica. A pesar de que se adoptó la relación lineal para la piezorresistividad vista en la ecuación (4.1). Se debe tener en cuenta que la corriente eléctrica reportada representa la resistencia de Thevenin o la resistencia efectiva interconectada en paralelo con la fuente de corriente piezoeléctrica $i(t)$. Por lo tanto, estos resultados fortalecen la discusión previa sobre el origen de tales no linealidades a partir del acoplamiento entre los efectos

piezoeléctricos, piezocapacitivos y piezorresistivos en lugar de considerar solo un comportamiento piezorresistivo puro y no lineal. En general, se puede concluir que el modelo circuital aquí desarrollado puede reproducir con precisión el piezovoltaje, la resistencia eléctrica y la potencia eléctrica generada de los compuestos de rGO-cemento, incluidas las no linealidades más significativas observadas durante la campaña experimental.

4.4. MODELO DINÁMICO PARA EL CEMENTO DOPADO CON ÓXIDO DE GRAFENO

Los principales mecanismos de transporte electrónico planteados como hipótesis en este trabajo para describir el comportamiento electromecánico del cemento a base de rGO se esbozan en la figura 27. Estos explican tres principios diferentes para el sensado por deformación, denominados, (i) piezorresistividad, (ii) piezocapacitancia y (iii) piezoelectricidad. Como se anticipó anteriormente en la introducción, la conductividad eléctrica de los compuestos a base de carbono se ha atribuido a la contribución acoplada de los mecanismos de red conductiva y tuneleo o salto electrones. En este sentido, (i) la piezorresistividad surge como resultado de tres mecanismos controlados por la deformación, y son: i) expansión de volumen, ii) reorientación de las fibras y iii) cambios en la resistencia de tuneleo (ver, por ejemplo¹⁶). En primer lugar, se ha demostrado que los efectos de la reorientación de las fibras y los cambios en la resistencia de tuneleo son dominantes para concentraciones de las fibras por debajo del umbral de percolación¹⁷, como es el caso del presente trabajo. Los efectos de tuneleo surgen entre partículas con una separación inferior a una determinada distancia de corte (≈ 0.5 nm para medios cementosos¹⁸). Por lo tanto, a medida que el material experimenta una compresión, la distancia entre partículas disminuye, lo que aumenta la cantidad de cargas que fluyen a través de los efectos de tuneleo cuántico y, por lo tanto, la conductividad eléctrica

¹⁶García-Macías, Enrique et al. «Micromechanics modeling of the uniaxial strain-sensing property of carbon nanotube cement-matrix composites for SHM applications». En: *Compos. Struct.* 163 (mar. de 2017), págs. 195-215. ISSN: 0263-8223. DOI: 10.1016/j.compstruct.2016.12.014.

¹⁷García-Macías et al., «3D mixed micromechanics-FEM modeling of piezoresistive carbon nanotube smart concrete», óp.cit.

¹⁸Xu, Jing; Zhong, Wenhui y Yao, Wu. «Modeling of conductivity in carbon fiber-reinforced cement-based composite». En: *J. Mater. Sci.* 45.13 (2010), págs. 3538-3546. DOI: 10.1007/s10853-010-4396-5.

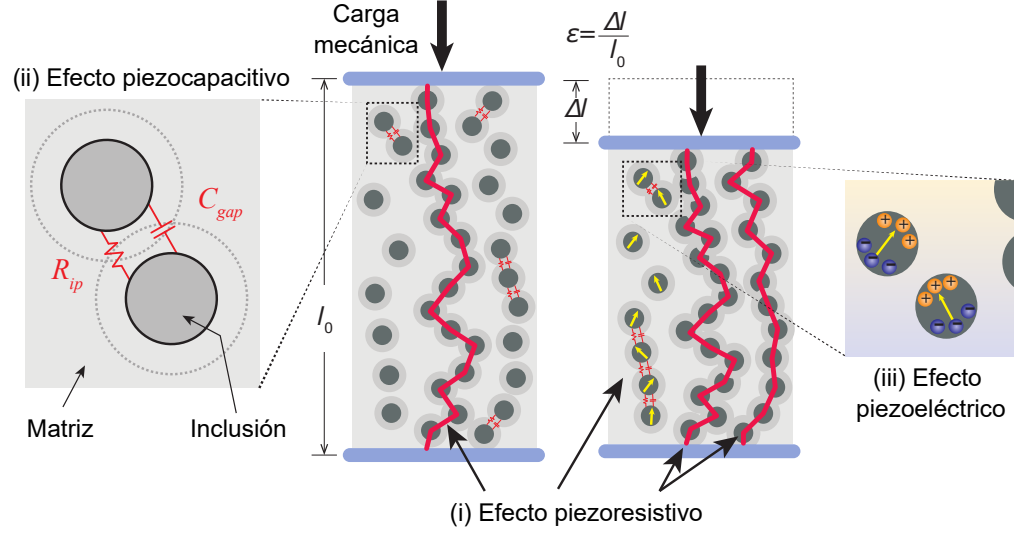
general. En cambio, los efectos de expansión de volumen inducidos por la deformación se vuelven dominantes para concentraciones de las inclusiones por encima del umbral de percolación. Dado que, los nanocompuestos a base de carbono, a menudo son mucho más rígidos que la matriz y la deformación se sustenta principalmente en la matriz de cemento, lo que conduce a variaciones en la fracción aparente del volumen de las inclusiones¹⁹. Además, Cuando el volumen disminuye, la distancia entre partículas disminuye, aumentando la probabilidad de formar nuevos caminos conductivos y aumentando la conductividad eléctrica efectiva. Estos fenómenos explican el comportamiento piezorresistivo observado con frecuencia en los SSCC en los que las deformaciones por compresión conducen a aumentos en la conductividad eléctrica general y viceversa para deformaciones por tracción²⁰. El origen de (ii) los efectos piezocapacitivos pueden explicarse intuitivamente mediante la figura 27. En general, existe una brecha dieléctrica entre cada dos partículas conductoras que se puede concebir como un sistema RC, con R_{gap} y C_{gap} como la resistencia y capacitancia de contacto, respectivamente. Nuevamente, bajo la acción de una compresión se reduce en promedio la distancia entre partículas, lo que resultará en una disminución de R_{gap} y un aumento en el C_{gap} . Por lo tanto, en general, las cargas de compresión conducirán a disminuciones en la resistencia eléctrica y disminuciones en la capacitancia general. Finalmente, como se esboza en la figura 27, el origen de (iii) los efectos piezoeléctricos en el cemento basado en rGO se atribuye a la polarización de las láminas de rGO y los productos de hidratación del cemento, como los silicatos de calcio²¹.

¹⁹Feng, C y Jiang, LY. «Investigation of uniaxial stretching effects on the electrical conductivity of CNT-polymer nanocomposites». En: *J. Phys. D Appl. Phys.* 47.40 (2014), pág. 405103. ISSN: 0022-3727. DOI: 10.1088/0022-3727/47/40/405103.

²⁰Madbouly, Ayman I.; Mokhtar, M. M. y Morsy, MS. «Evaluating the performance of rGO/cement composites for SHM applications». En: *Constr. Build. Mater.* 250 (2020), pág. 118841. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118841.

²¹Lv, Shenghua et al. «Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites». En: *Constr. Build. Mater.* 49 (2013), págs. 121-127. ISSN: 0950-0618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.08.022.

Figura 27: Esquema de los fenómenos físicos que gobiernan el transporte de la carga eléctrica del cemento con adición de rGO: (i) piezorresistividad, (ii) piezocapacitancia, y (iii) piezoelectricidad.



El modelo circuital adoptado con mayor frecuencia para describir el comportamiento eléctrico de los SSCC es el circuito de Randles modificado que se muestra en la figura 28 (a). Este modelo representa el volumen activo de la muestra o proporción del material entre los electrodos como un capacitor C_m y un resistor R_m conectados en paralelo. En ese sentido, la piezorresistividad y la piezocapacitancia pueden simularse a través de una definición que relaciona estas características con la deformación. En general, se supone que la relación entre el cambio relativo en la resistencia eléctrica interna y la deformación mecánica axial $\varepsilon(t)$ (negativa en compresión) es lineal:

$$\lambda_{R_m} = \frac{\frac{\Delta R_m}{R_m^o}}{\varepsilon(t)}, \quad (4.1)$$

donde λ_{R_m} denota el factor de galga del sensor, R_m^o es la resistencia interna sin deformación, y t representa la variable tiempo. De manera similar, los efectos piezocapacitivos

pueden simularse mediante un segundo factor de galga, λ_{C_m} ²²:

$$\lambda_{C_m} = -\frac{\frac{\Delta C_m}{C_m^o}}{\varepsilon(t)}, \quad (4.2)$$

con C_m^o como la capacitancia sin compresión. La contribución de los efectos piezo-eléctricos se puede incorporar en la forma de una fuente de corriente dependiente de la deformación, como se muestra en la figura 28 (b), y como lo propuso previamente García-Macías y coautores²³. Asumiendo que se cumple la teoría lineal para la piezoelectricidad, la corriente eléctrica $i(t)$ introducida en el circuito está directamente relacionada con la derivada temporal de la deformación aplicada como:

$$i(t) = S_q \frac{d\varepsilon(t)}{dt}, \quad (4.3)$$

con S_q siendo un coeficiente piezoeléctrico lineal. La ecuación 4.3 se deduce a partir de la ecuación 8.112 expresando la derivada temporal de la polarización en términos de la corriente eléctrica $P_i \propto i(t)$. Y asumiendo que la derivada temporal del campo eléctrico es nula $dE_k/dt \approx 0$, debido a que la teoría lineal de la piezoelectricidad considera variaciones de muy baja amplitud en el campo eléctrico. En ese sentido, el coeficiente e_{ikl} estaría directamente relacionado con el coeficiente piezoeléctrico lineal S_q . Por otro lado, varios autores también han sugerido una relación similar a la ecuación 4.3 para otros compuestos a base de cemento²⁴. Sin embargo, las mediciones de corriente eléctrica obtenidas de las muestras de cemento con rGO fabricadas en este trabajo no exhibieron una relación lineal clara con la deformación aplicada. Estos resultados, como se muestra más adelante en el apartado 4.2, pueden indicar que la teoría de la piezoelectricidad

²²Sanli et al., «Piezoresistive characterization of multi-walled carbon nanotube-epoxy based flexible strain sensitive films by impedance spectroscopy», óp.cit.

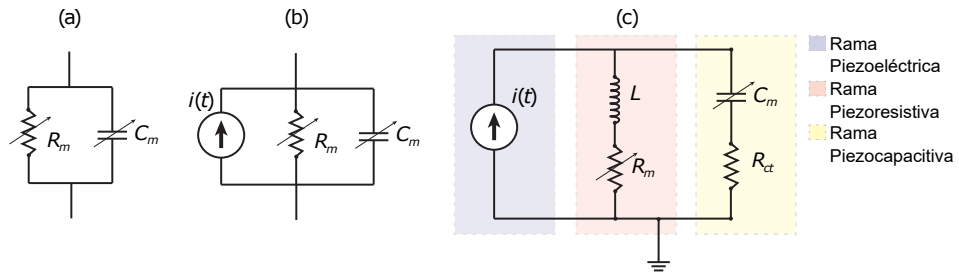
²³García-Macías et al., «Enhanced lumped circuit model for smart nanocomposite cement-based sensors under dynamic compressive loading conditions», óp.cit.

²⁴Shuai, Cijun et al. «Graphene oxide assists polyvinylidene fluoride scaffold to reconstruct electrical microenvironment of bone tissue». En: *Mater. Des.* 190 (2020), pág. 108564. ISSN: 0264-1275. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.108564.

lineal puede no aplicarse a este material.

A partir de la discusión anterior, en esta tesis se propuso un circuito novedoso para simular la respuesta electromecánica de compuestos de cemento basados en rGO. El modelo, que se muestra en la figura 28 (c), fue inspirado en el circuito Butterworth-Van Dike, que se usa comúnmente para describir los efectos piezoeléctricos en cerámicos²⁵. El modelo propuesto presenta tres ramas diferentes que describen las contribuciones piezoeléctrica, piezorresistiva y piezocapacitiva. La rama piezoeléctrica está definida por una fuente de corriente general $i(t)$ de la cual no se hacen suposiciones sobre su dependencia con la tensión mecánica aplicada. La discusión sobre el origen y la definición de este término se informará en el apartado 4.2. La rama piezorresistiva está representada por una resistencia variable lineal $R_m(\varepsilon)$ en serie con un inductor L . Este último permite reproducir los efectos de amortiguamiento eléctrico que surgen como resultado de la aparición de bucles de corriente entre las láminas de rGO. Finalmente, la rama piezocapacitiva incorpora un capacitor variable lineal $C_m(\varepsilon)$ y una resistencia R_{ct} que representan la capacitancia interna variable y la resistencia de transferencia de carga, respectivamente.

Figura 28: Celdas de sensado controladas por deformación tipos (a) piezorresistivo - piezocapacitivo, (b) piezorresistivo-piezocapacitivo-piezoeléctrico, y (c) modelo propuesto para simular la respuesta piezorresistiva-piezocapacitiva-piezoeléctrica de cemento basado en rGO.



A continuación, se denotará $V_i(t)$ como la caída de voltaje a través del i -ésimo elemento

²⁵Kim, Jina et al. «Electrical modeling of Piezoelectric ceramics for analysis and evaluation of sensory systems». En: *2008 IEEE Sensors Applications Symposium*. 2008, págs. 122-127. DOI: 10.1109/SAS13374.2008.4472956.

en el modelo circuital de la figura 28 (c), con el subíndice i indicando a un elemento en particular. Luego, haciendo uso de la ley de voltaje de Kirchhoff $V_{R_m}(t) + V_L(t) = V_{R_{ct}}(t) + V_{C_m}(t)$, es posible extraer la ecuación diferencial que modela el circuito aquí propuesto, como se observa a continuación:

$$R_m(\varepsilon) \frac{di_L(t)}{dt} + \frac{dR_m(\varepsilon)}{dt} i_L(t) + L \frac{d^2 i_L(t)}{dt^2} = R_{ct} \frac{di_C(t)}{dt} + \frac{i_C(t)}{C_m(\varepsilon)}, \quad (4.4)$$

con $i_L(t)$ y $i_C(t)$ denotando las corrientes eléctricas a través del inductor y la rama piezocapacitiva, respectivamente. Luego, combinando la ecuación 4.4 con la ley de corriente de Kirchhoff $i(t) = i_C(t) + i_L(t)$, la ecuación diferencial en términos de la corriente $i_C(t)$ resulta como sigue:

$$\begin{aligned} L \frac{d^2 i_C(t)}{dt^2} + (R_m(\varepsilon) + R_{ct}) \frac{di_C(t)}{dt} + \left(\frac{dR_m(\varepsilon)}{dt} + \frac{1}{C_m(\varepsilon)} \right) i_C(t) = \\ L \frac{d^2 i(t)}{dt^2} + R_m \frac{di(t)}{dt} + \frac{dR_m(\varepsilon)}{dt} i(t). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Introduciendo una dependencia de la deformación en R_m y C_m , usando las ecuaciones 4.1 y 4.2, la ecuación 4.5 se puede reescribir de la manera siguiente:

$$\begin{aligned} L \frac{d^2 i_C(t)}{dt^2} + [R_m^o (1 + \lambda_{R_m} \varepsilon(t)) + R_{ct}] \frac{di_C(t)}{dt} \\ + \left[R_m^o \lambda_{R_m} \frac{d\varepsilon(t)}{dt} + [C_m^o (1 + \lambda_{C_m} \varepsilon(t))]^{-1} \right] i_C(t) = I(t), \end{aligned} \quad (4.6)$$

con

$$I(t) = L \frac{d^2 i(t)}{dt^2} + R_m^o (1 + \lambda_{R_m} \varepsilon(t)) \frac{di(t)}{dt} + R_m^o \lambda_{R_m} \frac{d\varepsilon(t)}{dt} i(t). \quad (4.7)$$

Teniendo en cuenta que la ecuación 4.6 es una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden y con coeficientes variables, surgió la necesidad de solucionarla mediante métodos numéricos. En consecuencia, el circuito propuesto se implementó en el entorno Matlab Simulink, y se utilizó el método de integración de Runge-Kutta para extraer soluciones numéricas a la ecuación 4.6. Una vez que se obtuvo la corriente capacitiva $i_C(t)$, el voltaje generado por el sensor se calculó como:

$$V(t) = C_m^o (1 + \lambda_{C_m} \varepsilon(t)) \frac{di_C(t)}{dt} + R_{ct} i_C(i). \quad (4.8)$$

5. COMPUESTO DE CEMENTO BASADO EN NANOPARTÍCULAS DE ORO

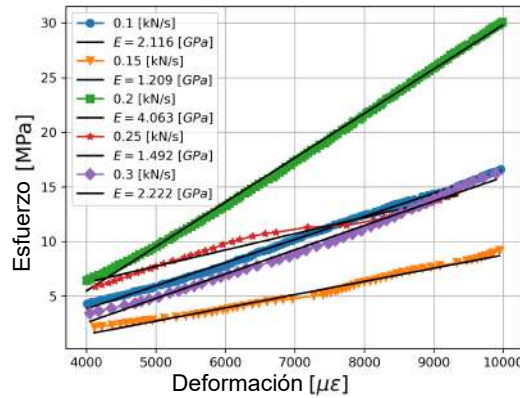
A continuación, se estudiarán las propiedades mecánicas 5.1; eléctricas 5.2, medidas mediante la espectroscopia de impedancia eléctrica y electromecánicas 5.3 de muestras de cemento basadas en AU NPs.

5.1. PROPIEDADES MECÁNICAS

La zona lineal de las curvas de esfuerzo-deformación a diferentes velocidades de barrido se muestran en la figura 29. Las resistencias máximas a la compresión estuvieron entre 9 MPa y 30 MPa para muestras de cemento sin inclusiones, a velocidades de barrido de 0.25 y 0.2 kN/s, respectivamente. En la literatura se observaron morteros de cemento sin adición de nanomateriales que soportan hasta 48 MPa y se potencian hasta un 15 % con las inclusiones de NTC al 0.05 % en relación de peso¹. En general, esta resistencia puede variar según la relación de agua cemento, el tipo de cemento y el tiempo de fraguado. De tal manera que, las otras tasas de velocidad implementadas en los ensayos (ver el apartado 2.3.3) convergen cerca de 16 MPa. Además, se encontró que la tasa de velocidad de 0.2 kN/s permite que su relación esfuerzo-deformación mantenga el mejor comportamiento lineal ($r^2=0.999$) respecto las otras velocidades. Además, el mejor módulo de Young ($E=4.063$ GPa) se obtuvo a la misma velocidad. En este sentido, se eligió la tasa de velocidad de 0.2 kN/s para realizar los ensayos compresivos en las muestras de cemento con adición de Au NPs.

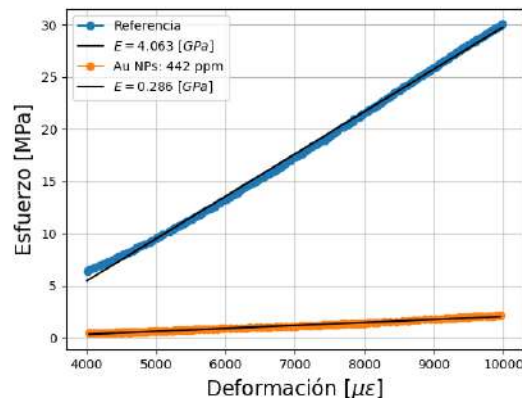
¹Jain, Rajan et al. «Self-sensing of pulsed laser ablation in carbon nanofiber-based smart composites». En: *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* (2022), pág. 1045389X221121951. DOI: 10 . 1177 / 1045389X221121951.

Figura 29: Curvas de esfuerzo-deformación de las muestras de referencia a diferentes velocidades de barrido (0.1, 0.15, 0.2, 0.25 y 0.3 kN/s), donde E es el módulo de Young.



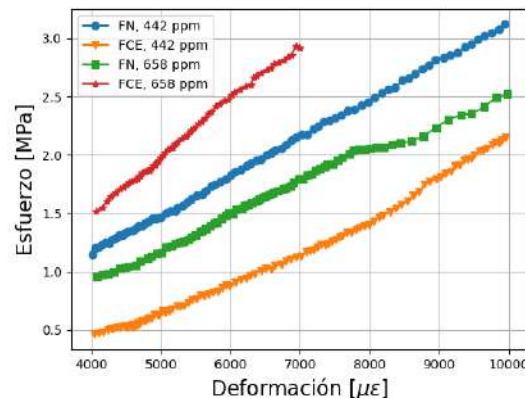
Por otro lado, cuando se compararon las curvas de resistencia a la compresión de las muestras de referencia con las muestras con adición de Au NPs (ver figura 30), el esfuerzo máximo de compresión disminuyó de 30 MPa a 2.2 MPa. Por lo tanto, es claro que la adición de Au NPs debilita la matriz de cemento.

Figura 30: Curvas de esfuerzo-deformación medidas sobre la referencia (p4) y cemento basado en Au NPs, fraguada bajo un campo eléctrico (p12). Ambas fueron medidas a 0.2 kN/s.



En la figura 31, las curvas de esfuerzo-deformación fueron analizadas de acuerdo con la concentración de Au NPs y el efecto del fraguado con un campo eléctrico externo. Al comparar las muestras por el proceso de fraguado, la resistencia a la compresión máxima de las muestras fraguadas sin campo eléctrico (por ejemplo, p9 a 3.1 MPa) es más alta que las que se fraguaron con un campo eléctrico (por ejemplo, p12 a 2.2 MPa). La comparación anterior se realizó para muestras con baja concentración de Au NPs (442 ppm), por otro lado, las muestras con una alta concentración de Au NPs (658 ppm) mostraron el comportamiento opuesto. Las muestras curadas bajo un campo eléctrico alcanzaron una resistencia a la compresión más alta que las que fueron fraguadas sin campo eléctrico, es decir, p16 a 7000 $\mu\epsilon$ alcanzó 2.9 GPa y p16 con la misma deformación alcanzó 1.2 GPa. Además, la comparación de las muestras considerando la concentración de Au NPs también trae un comportamiento opuesto, entre las muestras fraguadas con un campo eléctrico y las que fueron fraguadas de la forma habitual. En conclusión, las muestras de alta concentración (658 ppm) curadas bajo un campo eléctrico (p16, p17) alcanzaron la máxima resistencia a la compresión.

Figura 31: Curvas de esfuerzo-deformación medidas sobre las muestras de cemento con adición de Au NPs concentradas a 442 ppm y 658 ppm (FN: fraguadas normalmente; FCE: fraguadas con un campo eléctrico). Todas fueron medidas a 0.2 kN/s.



Los módulos de Young fueron calculados a partir de las curvas de esfuerzo-deformación para todas las muestras (referencia y cemento con Au NPs). Los resultados se muestran

en la tabla 12. De manera que, el módulo de elasticidad disminuyó hasta 91 % por el fraguado bajo el campo eléctrico sumado a una baja concentración de Au NPs, en comparación con las muestras de referencia. En ese sentido, es posible que el campo eléctrico redistribuyera más partículas cerca de los electrodos debilitando la estructura en esa zona. Sin embargo, otros estudios en los que se agregaron óxidos metálicos como nano-SiO₂, nano-TiO₂, nano arcilla y NTC concluyeron que las propiedades mecánicas disminuyen dependiendo de la concentración del nanomaterial². Tal es el caso de las nanopartículas de SiO₂, que en especímenes de hormigón provocan una reducción del 14 % en la resistencia a la compresión con altas concentraciones³.

Tabla 12: Módulos de Young (E) calculados para la referencia, y muestras de cemento con Au NPs.

Concentración de Au NPs	E (fraguado común) [GPa]	E (fraguado bajo un campo eléctrico) [GPa]
Referencia	2.800 ± 0.893	-
442 ppm	0.326 ± 0.003	0.260 ± 0.026
658 ppm	0.270 ± 0.009	0.346 ± 0.147

Por último, las Au NPs no contiene grupos carboxilatos u otras cadenas iónicas que puedan unirse fuertemente a la estructura del cemento⁴. Hecho que explica, el porqué las muestras de cemento (referencia) reducen su módulo de Young de 2.8 MPa a 0.27 MPa (muestras más concentradas con Au NPs). Además, el tamaño de partícula de las Au NPs también afecta positiva o negativamente la resistencia de la matriz de cemento⁵. Estos cambios en la distribución del tamaño de las partículas son causados por una ligera variación en los parámetros del método de síntesis físico de las AU NPs como se ve en la figura 8, en este caso se usó PLAL.

²Paul, Suvash Chandra et al. «Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review». En: *Constr. Build. Mater.* 189 (2018), págs. 1019-1034. ISSN: 0950-0618. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.062>.

³Belkowitz, Jon S et al. «Impact of Nanosilica Size and Surface Area on Concrete Properties.» En: *ACI Materials Journal* 112.3 (2015).

⁴Zhao, Li et al. «An intensive review on the role of graphene oxide in cement-based materials». En: *Construction and Building Materials* 241 (2020), pág. 117939. ISSN: 0950-0618. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117939>.

⁵Bolhassani, Mohammad y Samani, Mohammadreza. «Effect of type, size, and dosage of nanosilica and microsilica on properties of cement paste and mortar». En: *ACI Materials Journal* 112.2 (2015), págs. 1-7. DOI: <https://doi.org/10.14359/51686995>.

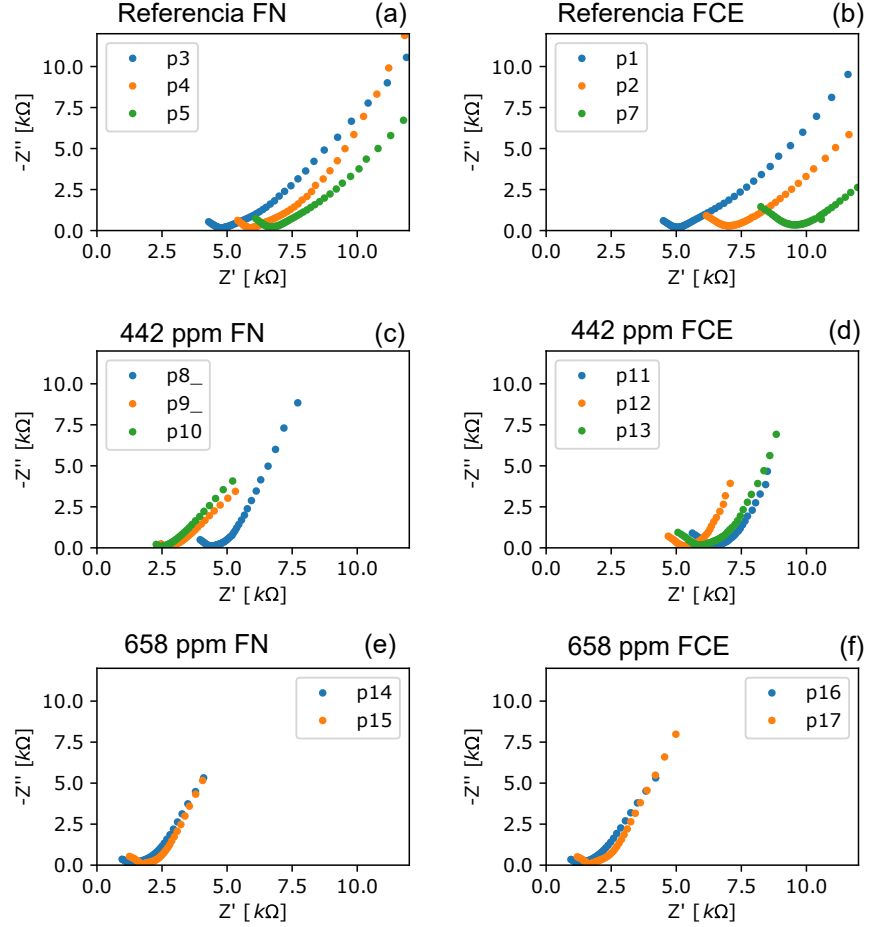
5.2. PROPIEDADES ELÉCTRICAS EN CORRIENTE ALTERNA

Las curvas de Nyquist para las muestras de cemento con adición de Au NPs se presentan en la figura 32. Se denomina resistencia total a la resistencia del cemento más la resistencia de polarización. La cual se puede obtener ajustando los datos de las partes compleja y real de la impedancia a un semicírculo en las curvas de Nyquist⁶. El semicírculo corresponde con el modelo de circuito de Randles que se suele utilizar para obtener los rasgos característicos de la estructura porosa del hormigón⁷. El modelo está representado por la resistencia de polarización en paralelo con capacitancia interna, ambas en serie con resistencia del material de fondo. Para realizar estos ajustes y determinar los parámetros se utilizó una modificación de la librería PyEIS basada en python, la cual recibe datos en formato de texto para tramitar un modelo circuital en particular.

⁶Li et al., «Electrochemical impedance interpretation for the fracture toughness of carbon nanotube/cement composites», óp.cit.

⁷Jain, Jitendra y Neithalath, Narayanan. «Electrical impedance analysis based quantification of microstructural changes in concretes due to non-steady state chloride migration». En: *Mater. Chem. Phys.* 129.1 (2011), págs. 569-579. ISSN: 0254-0584. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.057>.

Figura 32: Diagramas de Nyquist de: (a) y (b) muestras de referencia; (c) y (d) muestras concentradas a 442 ppm; (e) y (f) muestras concentradas a 658 ppm. Todas fraguadas normalmente (FN) y fraguadas con un campo eléctrico externo (FCE).



Los resultados obtenidos al ajustar los datos de impedancia real y compleja con el modelo circuital de Randles se presentan en la tabla 13. Los valores obtenidos mostraron una disminución en la resistencia total proporcional a la concentración de Au NPs. Esto confirma un aumento de los caminos conductores en entre los electrodos. Por otro lado, las muestras de referencia y cemento con Au NPs a 442 ppm fraguadas bajo un campo eléctrico presentaron una mayor resistencia total en comparación con las muestras fraguadas de forma común. De estos resultados es claro que el curado bajo un campo eléctrico afecta la resistencia total de las muestras de cemento con Au NPs. Yaphary

y coautores⁸ demostraron que el curado de pastas de cemento portland bajo un campo eléctrico, polariza y alinea las nanoestructuras hidratadas, mejorando la piezoelectricidad del material. Esta alineación puede estar relacionada con una disminución de los caminos de la corriente eléctrica al reducir la movilidad de los iones, lo que aumenta la resistencia total del material. Sin embargo, serían necesarios más experimentos para confirmar esta hipótesis. Continuando con el análisis, las muestras de cemento con Au NPs a 658 ppm presentaron una ligera disminución en su resistencia total cuando se curó bajo un campo eléctrico. Esto indica que existe una concentración de Au NPs por encima de la cual el efecto de polarización no tiene efectos negativos sobre la resistencia total del compuesto, porque la conductividad electrónica a través de las Au NPs se vuelve más predominante que la conducción iónica a través de las nanoestructuras hidratadas.

Tabla 13: Resistencia eléctrica total de las muestras de referencia y cemento con adición de Au NPs.

Concentración	Resistencia eléctrica (k Ω)	Resistencia eléctrica (k Ω)
	Fraguado común	Fraguado bajo un campo eléctrico
Referencia	5.80 ± 0.80	7.20 ± 1.88
442 ppm	3.15 ± 0.89	5.92 ± 0.46
658 ppm	1.51 ± 0.22	1.44 ± 0.20

Por otra parte, se determinó la resistencia de polarización para las muestras de cemento con Au NPs sin carga mecánica (etiquetada como “Rp inicial”). Además, la resistencia de polarización también se obtuvo cuando las muestras fueron sometidas a una carga compresiva constante de 2 kN, este resultado fue etiquetado como “Rp final”. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 14.

Tabla 14: Resistencia eléctrica total de las muestras de referencia y cemento con adición de Au NPs.

Concentración	Rp inicial (k Ω)	Rp final (k Ω)	Δ Rp (k Ω)	FCR (%)
Referencia	11.336	11.630	+ 0.294	2.6
442 ppm	10.969	11.269	+ 0.301	2.6
658 ppm	1.564	1.629	+ 0.066	4.2

Se puede observar a través de las curvas de impedancia que las muestras de cemento

⁸Yaphary et al., «Piezoelectricity of Portland cement hydrates cured under the influence of electric field», óp.cit.

con Au NPs tienen un comportamiento conductivo-resistivo o dieléctrico dependiente de la frecuencia. En tal caso, cuando la impedancia tiene un comportamiento más resistivo, se accede a un estado de polarización del sistema que se denomina resistencia de polarización. Cuando la muestra se sometió a una carga mecánica, el cambio fraccional de la resistencia de sus siglas en inglés (FCR) mostró un ligero aumento (4.2%). Considerando que, la FCR de compuestos de cemento con adición de NTC han mostrado propiedades piezorresistivas hasta un 44.6 % para una resistencia máxima a la compresión de 106.24 kN⁹.

Por otro lado, este trabajo mostrará en el apartado 5.3 la creación de un potencial eléctrico relacionado con la deformación de las muestras de cemento con Au NPs. El potencial se debe a la polarización de las nanopartículas en el material. Puede ocurrir por reorganización de las cargas eléctricas en la superficie de las inclusiones o por rotación de las inclusiones¹⁰, siendo las Au NPs sólidos incrustados en una matriz sólida, en los cuales no se consideran efectos por traslación de cargas eléctricas. Tal polarización va acompañada de interacciones entre los momentos dipolares de las inclusiones vecinas. Estas fuerzas disminuyen rápidamente con la distancia, entonces se reduce la posibilidad de que haya cargas eléctricas en movimiento entre los dipolos, lo que aumentaría la resistividad de la matriz¹¹, como se mostró en la tabla 14. Este resultado confirma que la matriz desarrollada no tiene efectos piezorresistivos y que el uso de FCR no es recomendado para la caracterización de compuestos de cemento basados en Au NPs.

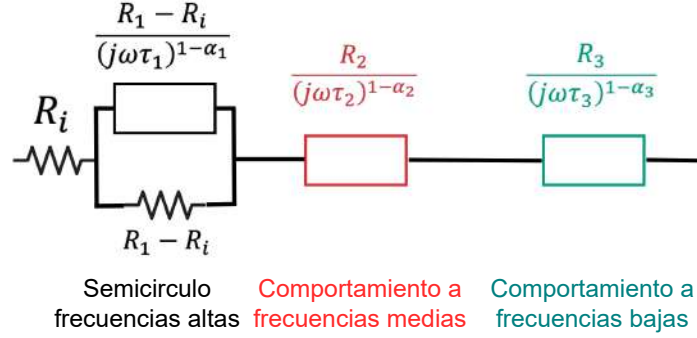
Los datos de impedancia eléctrica se modelaron usando el circuito que se muestra en la figura 33, donde los comportamientos de las frecuencias baja, media y alta se desacoplaron y ajustaron a los datos experimentales.

⁹Zhang, Liqing et al. «Effect of characteristics of assembly unit of CNT/NCB composite fillers on properties of smart cement-based materials». En: *Compos. Part A Appl. Sci.* 109 (2018), págs. 303-320. ISSN: 1359-835X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.03.020>.

¹⁰Danoglidis; Konsta-Gdoutos y Shah, «Relationship between the carbon nanotube dispersion state, electrochemical impedance and capacitance and mechanical properties of percolative nanoreinforced OPC mortars», óp.cit.

¹¹García-Macías et al., «Micromechanics modeling of the electrical conductivity of carbon nanotube cement-matrix composites», óp.cit.

Figura 33: Modelo circuital utilizado para ajustar los datos experimentales. En este modelo se identifican tres contribuciones: i) la contribución de alta frecuencia, que corresponde con un modelo de semicírculo Cole-Cole; ii) el comportamiento de media frecuencia, dado por un CPE y iii) el comportamiento de baja frecuencia, dado por otro CPE.



Continuando con las propiedades eléctricas en CA, los cambios más significativos se pueden observar en los diagramas de Nyquist sobre la resistencia de polarización entre las muestras de referencia y las dopadas con Au NPs (ver figura 34), para más detalles de los datos extraídos del modelo ver la tabla 15. Para la muestra de referencia, la resistencia de polarización R_p fue estimada en 15.3 k Ω . Por otro lado, en las muestras fraguadas normalmente y bajo un campo eléctrico externo, la resistencia de polarización disminuyó hasta 5.9 k Ω y 10.3 k Ω , respectivamente. De modo que, las muestras de cemento con Au NPs fraguadas bajo un campo eléctrico tienen un 43 % más de resistencia a la polarización que las muestras curadas normalmente.

Figura 34: Ajuste sobre los diagramas de Nyquist de las muestras referencia y con Au NPs con concentración de 442 ppm, fraguadas normalmente (FN) y con un campo eléctrico (FCE).

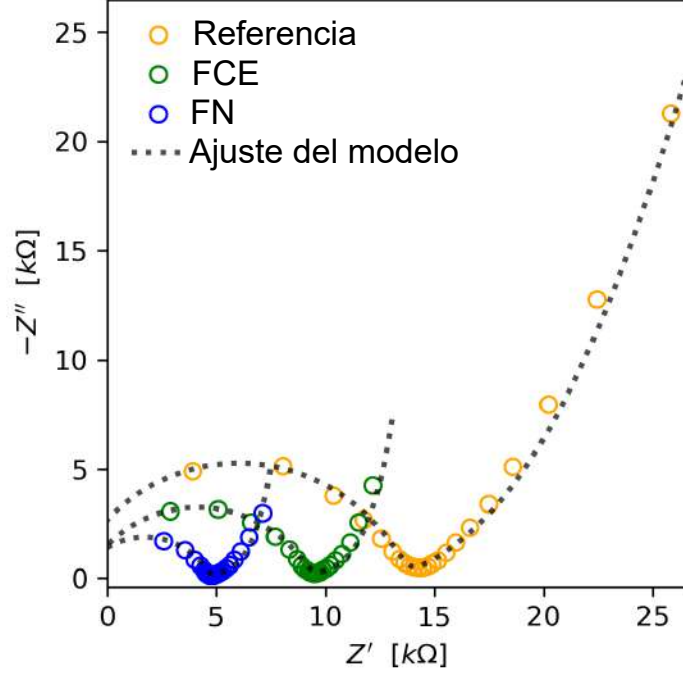


Tabla 15: Parámetros del circuito de la figura 33 obtenidos ajustando los espectros de impedancia eléctrica experimental de las muestras de referencia (p5), con Au NPs fraguadas normalmente (p9) y fraguadas bajo un campo eléctrico externo (p13), ambas a una concentración de 442 ppm. Se define la resistencia de polarización $R_p = R_1 - R_i$, donde R_1 es la resistencia total y R_i es la resistencia de a frecuencias muy altas.

Muestra	R_i [kΩ]	R_p [kΩ]	τ_1 [μs]	α_1	R_2 [kΩ]	τ_2 [s]	α_2	R_3 [kΩ]	τ_3 [s]	α_3
p5	-1.7	15.3	0.34	0.24	29.4	36.5	0.68	30.0	5.2	0.07
p13	-1.1	10.3	0.34	0.29	9.8	158.9	0.75	13.4	11.8	0.00
p9	-1.3	5.9	0.18	0.29	6.9	131.8	0.75	8.5	11.1	0.00

Las propiedades eléctricas para bajas frecuencias también fueron analizadas en los diagramas de Nyquist; baja frecuencia corresponde con la zona lineal, o al elemento de fase constante visto en la figura 34. A baja frecuencia se puede observar en el CPE de las muestras de cemento con Au NPs un comportamiento capacitivo puro, puesto

que el exponente α_3 es nulo en ambos casos. Mientras que en el rango de frecuencias medias el parámetro α_2 es menor para las muestras de cemento sin Au NPs, indicando una mayor pendiente en esta primera parte de la zona difusiva. Este hecho se puede explicar mediante la ecuación 5.1, la cual fue usada por Triana-Camacho y coautores¹². En este trabajo fueron ajustadas las curvas de impedancia eléctrica de compuestos de cemento con NTC que presentaban un solo semicírculo.

$$n = \frac{2}{\pi} \arctan(m), \quad (5.1)$$

donde $n_i = 1 - \alpha_i$ por tanto, si el parámetro $\alpha_2 = 0.68$ la pendiente para la muestra de referencia es $0.55 \Omega/\Omega$ y $0.41 \Omega/\Omega$ para las muestras de cemento con Au NPs, ya que ambas tienen igual valor en el parámetro α_2 (0.75). Este es un indicador de cómo las cargas eléctricas atraviesan más fácilmente la interfase compuesto de cemento con Au NPs hacia el electrodo. Finalmente, a altas frecuencias no es concluyente el aporte de las Au NPs a la matriz de cemento, dado que los tiempos de relajación τ_1 de las muestras con y sin nanocompuesto son iguales ($0.34 \mu s$), salvo para la muestra con Au NPs fraguada normalmente ($0.18 \mu s$).

5.3. PROPIEDADES ELECTROMECAÑICAS

La variación del OCP con la aplicación de carga para cada muestra estudiada y las condiciones de curado se presentan en la figura 35 (a-f). El OCP obtenido de muestras sin Au NPs, que se presenta en la parte (a) de la figura 35, mostró una diferencia de potencial promedio de 2.0 ± 1.3 mV entre los estados de carga mecánica inicial y final. Esto indica la presencia de propiedades piezoeléctricas en la pasta de cemento, como lo sugieren Sun y coautores¹³. Sin embargo, las cargas eléctricas no son lo suficientemente estables para sostener una corriente eléctrica o una diferencia de potencial durante muchos ciclos de carga. Luego, se obtuvo una variación de 4.4 ± 2.2 mV en los resultados

¹²Triana-Camacho et al., «Effective medium electrical response model of carbon nanotubes cement-based composites», óp.cit.

¹³Sun; Li y Song, «Piezoelectric effect of hardened cement paste», óp.cit.

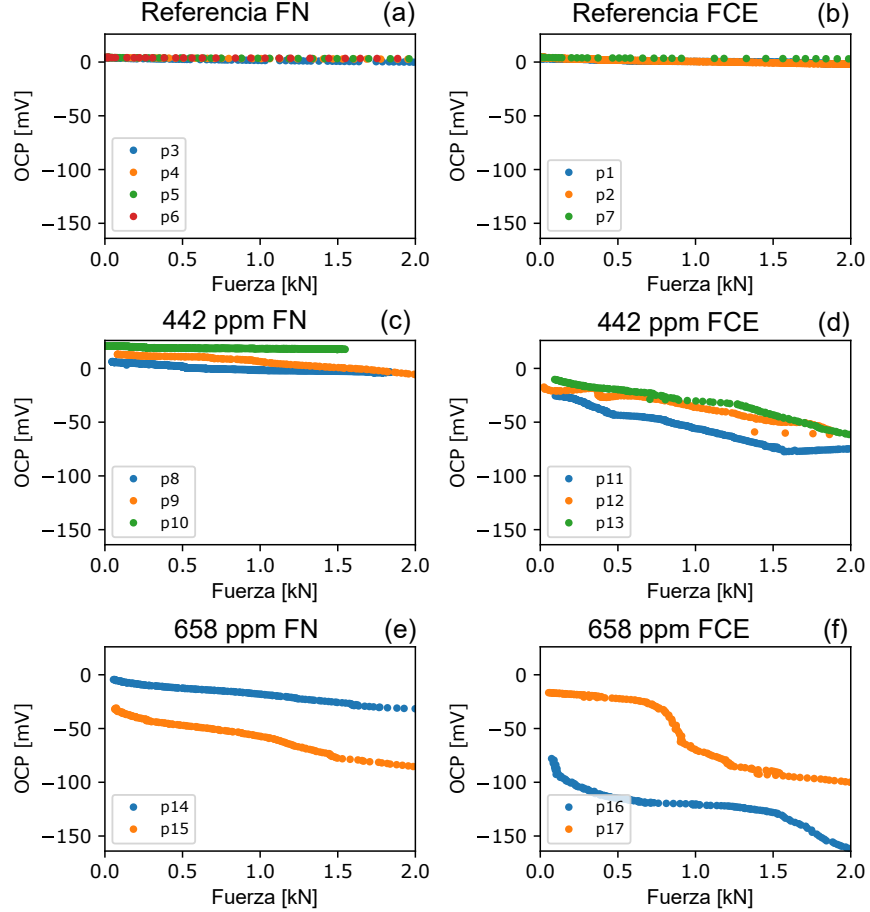
para las muestras de referencia fraguadas bajo un campo eléctrico constante, como se muestra en la parte (b) de la figura 35, lo que indica que la presencia del campo eléctrico tiene un efecto sobre la respuesta piezoeléctrica intrínseca del cemento.

En la figura 35(c) y 35(d) se muestran los OCP en función de la fuerza aplicada, obtenidos de muestras que contenían 442 ppm de Au NPs, y que además fueron fraguadas sin y con un campo eléctrico externo. Al final de la aplicación de la carga mecánica, las muestras presentaron un OPC promedio de 22.3 ± 12.0 mV, para las muestras fraguadas normalmente y, de 47.2 ± 4.3 mV, para las muestras que fueron fraguadas bajo la acción de un campo eléctrico constante. Se puede observar que tanto la presencia de Au NPs como la aplicación de un campo eléctrico externo aumentan el OPC, lo que sugiere un aumento en la actividad piezoeléctrica.

Además, los resultados del OPC para muestras con Au NPs concentradas a 658 ppm se presentan en los incisos (e) y (f) de la figura 35. Las curvas tienen tendencias similares a las obtenidas con muestras de cemento concentradas con 442 ppm de Au NPs, encontrando una variación promedio de OPC de 76.8 ± 40.6 mV, para las muestras curadas en agua, y 83.5 ± 0.1 mV, para las muestras curadas bajo un campo eléctrico constante. Es posible afirmar que, tanto la adición de Au Nps como la presencia de un campo eléctrico constante durante el curado influyen directamente en la respuesta piezoeléctrica del compuesto. Estos resultados están de acuerdo con los informes de la literatura sobre la pasta de cemento, donde el OCP se encontró en el rango de milivoltios y muestran un incremento de las propiedades piezoeléctricas después de que el cemento fue curado con un campo eléctrico externo¹⁴.

¹⁴Yaphary et al., «Piezoelectricity of Portland cement hydrates cured under the influence of electric field», óp.cit.

Figura 35: Potencial de circuito abierto (OCP) de: (a) y (b) muestras de referencia; (c) y (d) muestras concentradas a 442 ppm; (e) y (f) muestras concentradas a 658 ppm. Todas fraguadas normalmente (FN) y fraguadas con un campo eléctrico externo (FCE).



Para visualizar mejor el efecto de las variables estudiadas sobre la respuesta piezoeléctrica de los compuestos de cemento con Au NPs, se ajustó la ecuación 2.3 a los resultados del OCP presentados en la figura 35. Además, los resultados obtenidos para el coeficiente mecánico-OCP (γ) y el OPC en el tiempo cero (β) se presentan en la tabla 16. Se puede ver que γ disminuye a valores más negativos proporcionalmente con la cantidad de Au NPs agregada a los compuestos. Esta pendiente negativa más pronunciada de los resultados observados en la curvas de OPC indica un aumento en la actividad piezoeléctrica. Y su dependencia de las Au NPs puede estar asociada con los siguientes

fenómenos: (i) la alta cantidad de electrones libres en la banda de conducción de las Au NPs, (ii) la formación de caminos conductores continuos a través de las Au NPs, y (iii) la formación de caminos conductores a través de productos de hidratación dentro de la pasta de cemento, como lo sugieren Song y coautores¹⁵, debido al refinamiento de la microestructura de la matriz. También, se encontró que los valores de γ disminuían aún más con la aplicación de un campo eléctrico externo durante el curado. Esto puede estar relacionado con cambios en la morfología a nanoescala de la pasta de cemento debido a una polarización de los productos de hidratación¹⁶ y a una posible polarización de las Au NPs. Se encontró que el parámetro β disminuye principalmente con la cantidad de Au NPs y secundariamente con la presencia del campo eléctrico, lo que indica que el valor inicial de OCP depende principalmente de la concentración de Au NPs.

Tabla 16: Coeficientes de acoplamiento OCP-mecánico obtenidos para muestras de cemento sin y con adición de Au NPs.

Muestra	Fraguado normal			Fraguado con campo eléctrico		
	γ (mV/kN)	β (mV)	r^2	γ (mV/kN)	β (mV)	r^2
Referencia	-0.72±0.54	3.84±0.24	0.991	-1.87±1.01	3.61±0.35	0.982
442 ppm	-5.19±3.45	-12.90±6.95	0.875	-26.05±3.48	-15.43±7.05	0.969
659 ppm	-20.47±6.88	-18.92±13.69	0.988	-41.32±12.73	-49.50±44.68	0.888

¹⁵Song, Guangling. «Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete». En: *Cem. Concr. Res.* 30.11 (2000), págs. 1723-1730. ISSN: 0008-8846. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00400-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00400-2). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884600004002>.

¹⁶Yaphary et al., «Piezoelectricity of Portland cement hydrates cured under the influence of electric field», óp.cit.

6. *SOFTWARE y HARDWARE PARA EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y PIEZOELÉCTRICAS DEL CEMENTO*

6.1. **LIBRERÍAS BASADAS EN LENGUAJE PYTHON PARA EL PROCESAMIENTO DE GRANDES LOTES DE DATOS**

Para procesar los datos experimentales provenientes de la espectroscopia de impedancia eléctrica, potencial de circuito abierto (OCP), voltamperometría cíclica, cargas mecánicas dinámicas, UV-visible, DLS y potencial Z, se desarrollaron una serie de módulos en lenguaje de programación Python. Además, se desarrollaron dos versiones de la librería, una para compilador de escritorio (Spyder) y otra para compilador online (Google Colab). A modo de ejemplo, en el siguiente [enlace](#) se puede observar una primera versión de los módulos escritos en Google Colab.

6.1.1. Librerías basadas en el ordenamiento de datos por objetos de JavaScript. La primera versión de la librería está conformada por tres módulos o archivos con extensión `.py`. El primero contiene la clase llamada `c` encargada de la administración de los datos. El segundo es un objeto de JavaScript (JSON) que contiene información sobre la configuración experimental (voltajes iniciales, carga mecánica inicial y otras) y las rutas de los archivos que contienen los datos medidos organizados según el tipo de medida (impedancia eléctrica, OCP, y otras). Este objeto (`inputObj`) permitió crear un objeto de entrada con los datos provenientes de las mediciones eléctricas y mecánicas. Y el tercero es el módulo principal que se usó para instanciar la clase `pro_data` y crear el objeto `medidas`, además de permitir las operaciones con los métodos del objeto `medidas`. En lenguaje python se conocen a las funciones como métodos de una clase.

El objeto `inputObj` fue creado en formato JSON, e implementado como un diccionario cuyas claves “keys” son: `name`, `eis`, `ocp`, `scv` y `compresion`. La clave `name` contiene información de la solución preparada donde también se indican las concentraciones de sus compuestos, las claves `eis`, `ocp`, `scv` y `force` conducen a una lista de tantos diccionarios como resultados de impedancia eléctrica, OCP, cronoamperometría y

esfuerzo-deformación. Tales diccionarios contienen las claves **path**, **phi** y **force**. La clave **path** conduce a la ruta del archivo con extensión **.txt**, que contiene los resultados del experimento realizado con cierto voltaje o fuerza, almacenado con las clave **phi** o **force**, respectivamente. En la figura 36 se observa un ejemplo de la estructura de código seguida para el JSON.

Figura 36: Estructura de código del objeto inputObj.

```
inputObj = {
  'name': 'The name of experiment',
  'eis': [
    {
      'path': 'The file name with path (impedance data), e.g.
/data/Z_p39_1.txt',
      'force': 0.0 # The value of external force to the measure
    }
  ],
  'compresion': [
    {
      'path': 'The file name with path (impedance data), e.g.
/data/f_p39_1.txt',
      'phi': 0.0 # The value of external potential to the
measure
    }
  ], ...
}
```

La clase **pro_Data** contiene los siguientes atributos: (i) cada una de las magnitudes físicas que ofrecen las medidas de impedancia eléctrica (contiene: la impedancia, la magnitud de la impedancia, la fase, la capacitancia y la frecuencia), bien sea porque las arroja el equipo o porque son calculadas; (ii) las medidas de cronoamperometría, voltamperometría cíclica, OCP (contienen: la corriente, el voltaje y el tiempo); y (iii) los ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación (contiene: fuerza, desplazamiento y el tiempo). Una vez se ha instanciado la clase, cada atributo almacena información en una lista, que a su vez contiene “n” listas (correspondientes a “n” experimentos de impedancia eléctrica, cronoamperometría, voltamperometría cíclica, determinación de OCP, y ensayos de esfuerzo-deformación), para un total de “5n” archivos leídos. Cada experimento de impedancia puede contener cerca de 61 frecuencias, cada cronoamperometría, voltamperometría cíclica y determinación de OCP puede contener hasta 4806 tiempos, y cada ensayo mecánico puede contener alrededor de 600 datos para cada atri-

buto. Otra labor importante de la clase `pro_Data` es la adquisición y administración de los datos, la cual es ejecutada a través de sus métodos. En la figura 37 se muestra un ejemplo de los métodos implementados en la clase.

Los métodos `setData`, `addEISdata`, `addOCPdata`, entre otros, se encargan de recolectar y distribuir los datos entre los métodos encargados bien sea del procesamiento de los datos o de la presentación de figuras. Además, los métodos creados para combinar y procesar información de experimentos a diferentes voltajes y cargas mecánicas se denotaron con la palabra `get_XXX`. donde XXX se denotó según la técnica de medición. Por otra parte, esta los métodos para presentar los resultados en figuras. Los nombres de estos métodos inician con la palabra `plot`.

Figura 37: Ejemplo de método dedicado al procesamiento de los datos provenientes de las medidas de esfuerzo-deformación (`get_force`).

```

136 def get_force(self):
137     rate = np.array([])
138     tf = np.array([])
139     strain = np.array([])
140     force = np.array([])
141     ct_force = np.array([])
142     ct_ocp = np.array([])
143     slope = 0
144     intercept = 0
145     for j in range(len(self.F)):
146         ct_force = np.array(self.t_force)[j] - np.array(self.t_force)[j][0]
147         iforce = interp1d(ct_force, self.F[j])
148         strain = np.append(strain, self.ds[j])
149         rate = np.append(rate, self.mec_rate)
150         #condicion para usar solo los datos de fuerza
151         if len(self.t_ocp) == 0:
152             ct_ocp = ct_force
153         else:
154             ct_ocp = np.array(self.t_ocp)[j] - np.array(self.t_ocp)[j][0]
155             #condicion para realizar la interpolacion con el vector de tiempos mas pequeño
156             if ct_force[-1] < ct_ocp[-1]:
157                 force = np.append(force, iforce(ct_force))
158                 tf = np.append(tf, ct_force)
159                 slope, intercept, r_value, p_value, std_err = stats.linregress(ct_force, abs(iforce(ct_force)))
160             else:
161                 force = np.append(force, iforce(ct_ocp))
162                 tf = np.append(tf, ct_ocp)
163                 slope, intercept, r_value, p_value, std_err = stats.linregress(ct_ocp, abs(iforce(ct_ocp)))
164     return slope, intercept, rate, strain, tf, abs(force)

```

Dependiendo de la medida eléctrica (temporal o en dominio de la frecuencia), los métodos `get` tienen un argumento que permite al usuario definir el tiempo o la frecuencia que será usada para muestrear o recorrer sobre las “n” listas. Se debe recordar que cada lista

corresponde a un experimento y según el tipo de experimento contiene una cantidad de frecuencias o tiempos. El recorrido en las “n” listas se realizará con un ciclo `for`, por ejemplo, en el caso del método `get_Z`, el usuario puede ingresar el argumento `Zr_max`, que se refiere al valor máximo de impedancia a representar en la curva de Nyquist.

El método `get_force` contiene un algoritmo para interactuar con el método `get_ocp` e interpolar los voltajes generados a cierta fuerza, lo que se ha conocido en los capítulos anteriores como la respuesta piezoeléctrica de compuesto de cemento con nanoinclusiones. Del procesamiento antes mencionado, se obtienen las curvas de piezovoltaje o OCP contra esfuerzo. Este método, por supuesto incluye la opción de regresión de los datos. En el caso del método `get_Z`, el cual incluye algoritmos para ajustar los datos a modelos circuitales simples (como el circuito de Randles). Los métodos diseñados para la presentación de las figuras pueden construir archivos de extensión `.txt`, para usuarios que deseen visualizar y comparar los resultados en herramientas como Origin o Excel. En adición, la clase `get_data` contiene métodos especialmente contruidos, con el objetivo de ajustar las curvas experimentales de impedancia eléctrica a un semicírculo. Por ejemplo, los métodos `getFittedCircumference` y `optCircleParameters`, que utilizan el modelo de un círculo y la librería para optimización `optimize.leastsq` como herramientas para ajustar geométricamente los la componente a altas frecuencias de los diagramas de Nyquist. Finalmente, están los métodos `plot` para la visualización de los resultados (ver tabla 17).

Tabla 17: Métodos para la visualización de figuras dentro de la clase `pro_Data` y su uso.

Método	Uso
<code>plotEIS</code>	Gráfica la impedancia en función de la frecuencia y su ajuste.
<code>plotNyquist</code>	Gráfica la impedancia en un diagrama de Nyquist y su ajuste.
<code>plot_force</code>	Gráfica el esfuerzo contra la deformación.
<code>plot_ocp</code>	Gráfica el potencial de circuito abierto.
<code>plot_ocp_force</code>	Gráfica la interpolación de los datos de voltaje y deformación.
<code>plotC_mu_ti</code>	Gráfica la capacitancia muestreada de transitorios de corriente o cronoamperometría.

6.1.2. Librerías basadas en el ordenamiento de datos en DataFrames. La estrategia de ordenamiento de los datos en DataFrames tiene un trasfondo desde la creación de archivos específicos para el almacenamiento de los datos de entrada y salida hasta la presentación y ordenamiento de los resultados. Para tal fin, se seleccionó Google Colaboratory que es entorno gratuito que ejecuta código python, HTLM5 y LaTeX, en su totalidad desde la nube (Google Drive). Cuando se ejecuta por primera vez Google Colaboratory y se guarda algún libro, este crea una carpeta en Google Drive de nombre Colab Notebooks. Dentro de esa carpeta, se crearon tres nuevas carpetas de nombres `data`, `scripts` y `outputs`.

La función de la carpeta `data` es almacenar los datos de los experimentos organizados por fecha en la secuencia año/mes/día (por ejemplo 20190904), sin importar el tipo de medición que se trate. Dentro de estas carpetas fechadas se dispusieron los archivos con los datos de las diferentes mediciones que fueron notados por: técnica de medición_nombre de la muestra_serie de la medida, por ejemplo la primera medida de OCP realizada sobre la muestra p49 le corresponde el nombre `OCP_p49_1`. También dentro de la carpeta `data` se alojó la hoja de cálculo `Medidas_data.xlsx`. Dicha hoja de cálculo contiene la información completa de las muestras, desde su nomenclatura, ruta de almacenamiento del archivo de medición, fecha de fabricación, tiempo de fraguado, técnicas de medición, datos de fabricación, y otra información que se puede observar en la figura 38. La hoja de cálculo es un instrumento esencial en el ordenamiento de los datos para mantener códigos ordenados, susceptibles a revisión y mejora.

Figura 38: Muestra de la hoja de calculo para la administración de los grandes lotes de mediciones.

Autoguardado

Medidas_data

Buscar

KAREN LORENA CRISTIANO RODRIGUEZ

ArchivoInicioInsertarDibujarDisposición de páginaFórmulasDatosRevisarVistaAutomatizarAyuda

Arial

10

A⁻A⁺

</

Por otro lado, la carpeta **scripts** contiene las librerías mencionadas en el apartado 6.1.1, las cuales fueron reutilizadas para ser llamadas como métodos en función del análisis y procesamiento de las señales. Un ejemplo de esto es el método **get_ocp_force** que se encarga de la interpolación de los datos mecánicos-eléctricos, correlación, análisis y presentación de los mismos. Estos métodos se usaron para el estudio de las propiedades piezoeléctricas en las muestras de cemento con nanopartículas de oro y óxido de grafeno. Finalmente, en la carpeta **outputs** se han almacenado los resultados, entre los que se destacan: nuevos DataFrames con nuevos vectores de datos resultado del procesamiento, parámetros obtenidos de los algoritmos de optimización, rutas de figuras y/o datos, y nuevos archivos para dar un orden al almacenamiento de las figuras.

Para analizar los datos provenientes de las mediciones de impedancia eléctrica, transitorios de corriente, esfuerzo mecánico, potencial de circuito abierto, UV-visible, DLS y potencial Z se creó el cuaderno (Google-Colab) denominado **analytics.ipynb** (ver figura 39). El cuaderno sigue una estructura secuencial numerada que inicia con el

montaje de la unidad de Google Drive en el servidor Colab. A continuación, se cargan las librerías del sistema `sys` y `os` y las librerías para el procesamiento y presentación de los datos, por ejemplo `pandas` (para el manejo de DataFrames), `scipy` (para optimización, interpolación, integración, entre otros), `pro_data` (descrita en el apartado anterior), `matplotlib.pyplot` (para la creación de figuras), y demás. En el método a continuación, `geo_Z` se ajustan las curvas de impedancia eléctrica a parámetros geométricos referentes a la curvatura del semicírculo y la pendiente de difusión. Luego, se construyeron tres métodos para analizar series de tiempo de medidas DLS, UV-visible y potencial Z, realizadas durante 30 días desde su fabricación, tal como se explicó en el apartado 3.1.1. Estos métodos además de combinar datos provenientes de diferentes mediciones, también calculan nuevos parámetros y crean DataFrames para enrutar en el archivo `outputs` las figuras obtenidas.

Figura 39: Interfaz gráfica desarrollada en Google Colab para analizar propiedades eléctricas, físico-químicas y electromecánicas de las muestras de cemento con nanocompuestos.



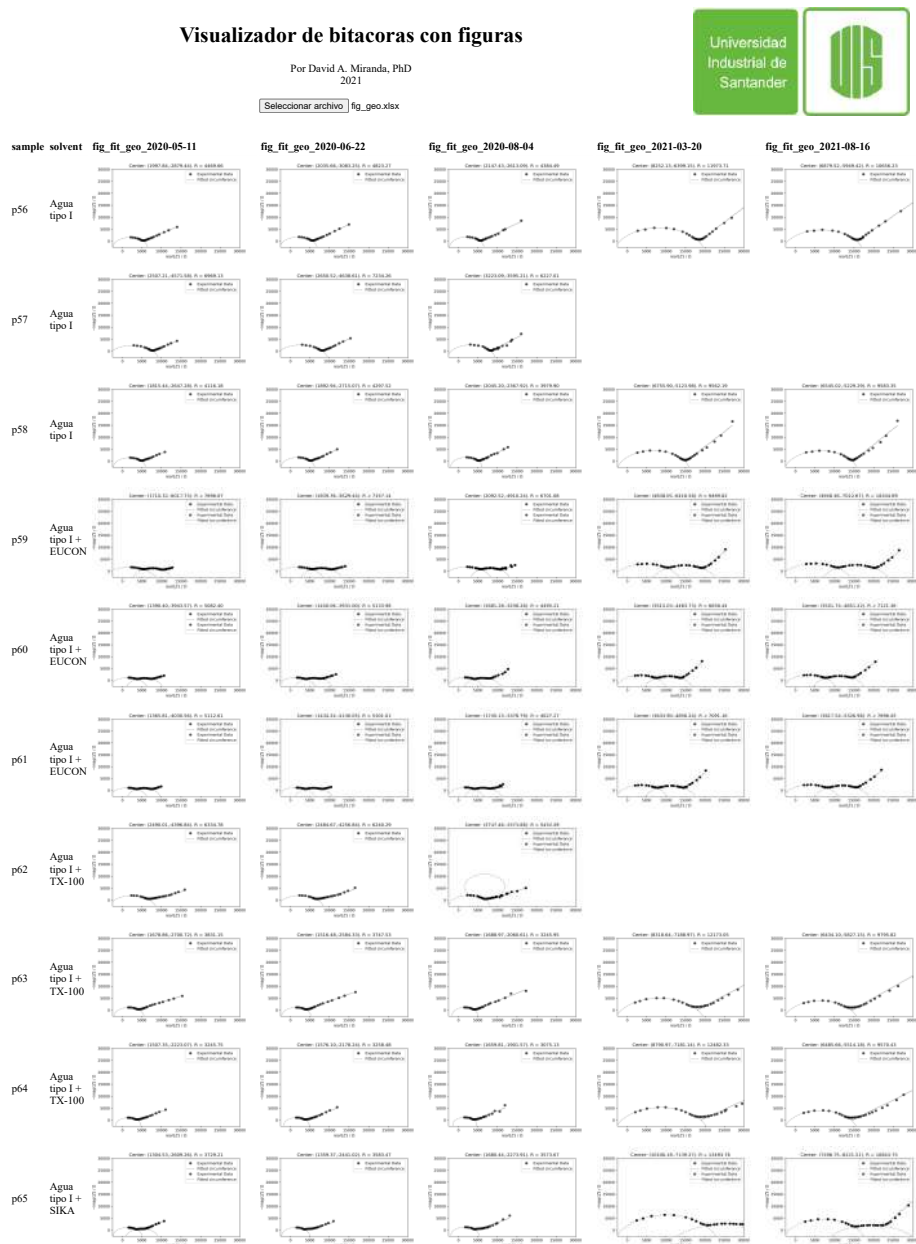
Finalmente, se crearon una serie de métodos para implementar el modelo GEMTIP para inclusiones cilíndricas y esféricas previamente presentado en la sección 3.4. Los métodos se describen en la tabla 18. En adición, se construyó una bitácora basada en lenguaje de

programación HTML5 para presentar los resultados encapsulados en los nuevos DataFrames. Dichos DataFrames, se construyeron con el objetivo de organizar los parámetros obtenidos según: fecha de las medidas, tipo de experimento o material utilizado en el tratamiento de los nanocompuestos, usando la misma estrategia de organización de los parámetros se organizaron y almacenaron las rutas de las figuras. En consecuencia, la bitácora toma las rutas de las figuras y muestra en un explorador de internet, las figuras según la organización pactada como se observa en la figura 40. Encapsularlos grandes lotes de datos en figuras nos permitió analizar los procesos físicos involucrados en profundidad y en detalle, optimizando la interpretación de los datos y disminuyendo enormemente los tiempos de trabajo en este proyecto.

Tabla 18: Métodos para la visualización de figuras dentro de la clase `pro_Data` y su uso.

Método	Uso
<code>GEMTIP</code>	Clase que ajusta los datos de impedancia al modelo de inclusiones cilíndricas y esféricas tratadas con la teoría de medio efectivo, GEMTIP, para n dispersiones.
<code>search_min_max</code>	Realiza búsqueda de parámetros en las curvas de Bode para proporcionar condiciones iniciales que faciliten la convergencia del modelo.
<code>gemtip_cyl</code>	Método que incluye el desarrollo matemático propuesto en este trabajo para la teoría GEMTIP con inclusiones cilíndricas.
<code>ffgsh</code>	Proporciona la función de error para el algoritmo de optimización y condiciona los parámetros a condiciones físicas reales.

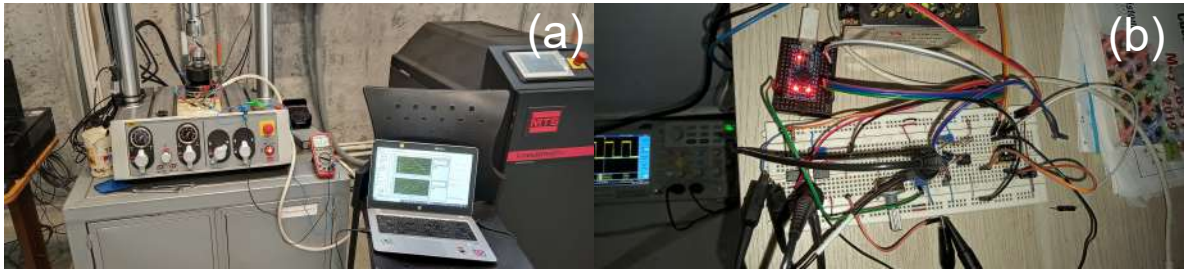
Figura 40: Bitácora para la presentación de datos y figuras en un explorador de internet.



6.2. DISPOSITIVO ELECTRÓNICO PARA MEDIR LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE SENSORES DE CEMENTO

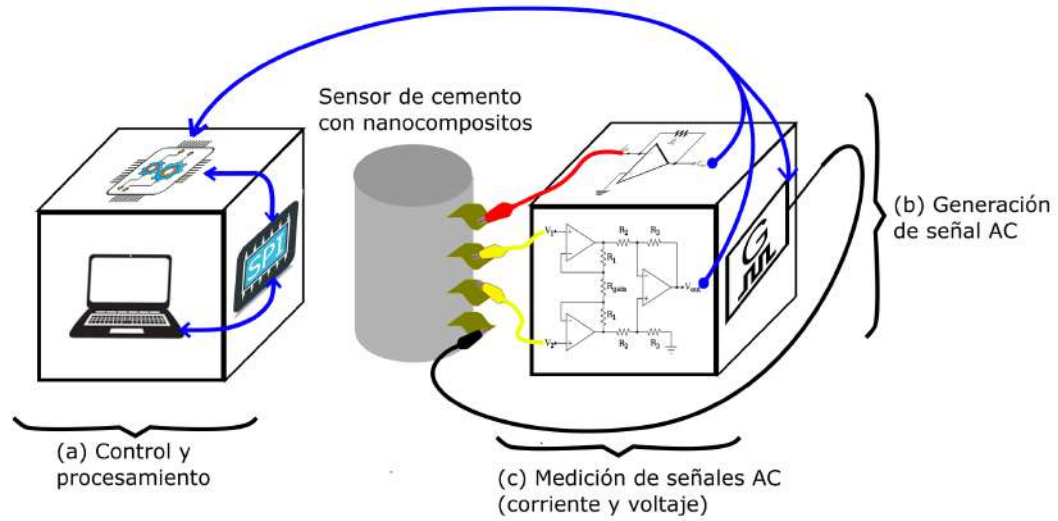
Se realizaron dos montajes electrónicos para incursionar en la aplicabilidad de los sensores de cemento con inclusión de nanocompuestos. El primero es un montaje para recuperar la energía proveniente de los compuestos de cemento con óxido de grafeno y el segundo es un dispositivo electrónico diseñado para el monitoreo estructural, tal como se observa en las figuras 41(a) y 41(b), respectivamente. El primer diseño se basa en el acople de impedancias entre los compuestos de cemento con rGO y un condensador de $2000 \mu F$ monitorizado por un multímetro, mientras el compuesto es sometido a cargas mecánicas cíclicas de larga duración (1000 ciclos a 2 Hz). El potencial recolectado por el condensador fue de hasta 7.25 mV. Luego, una sugerencia para trabajos futuros sería ensayar con concentraciones de rGO mayores en busca de aumentar la energía generada, y realizar un mejor acople de impedancia entre el sensor (fuente) y el sistema de recolección de energía (condensador).

Figura 41: Montajes electrónicos para (a) la recuperación de energía y (b) monitoreo de muestras de cemento con inclusión nanocompuestos.



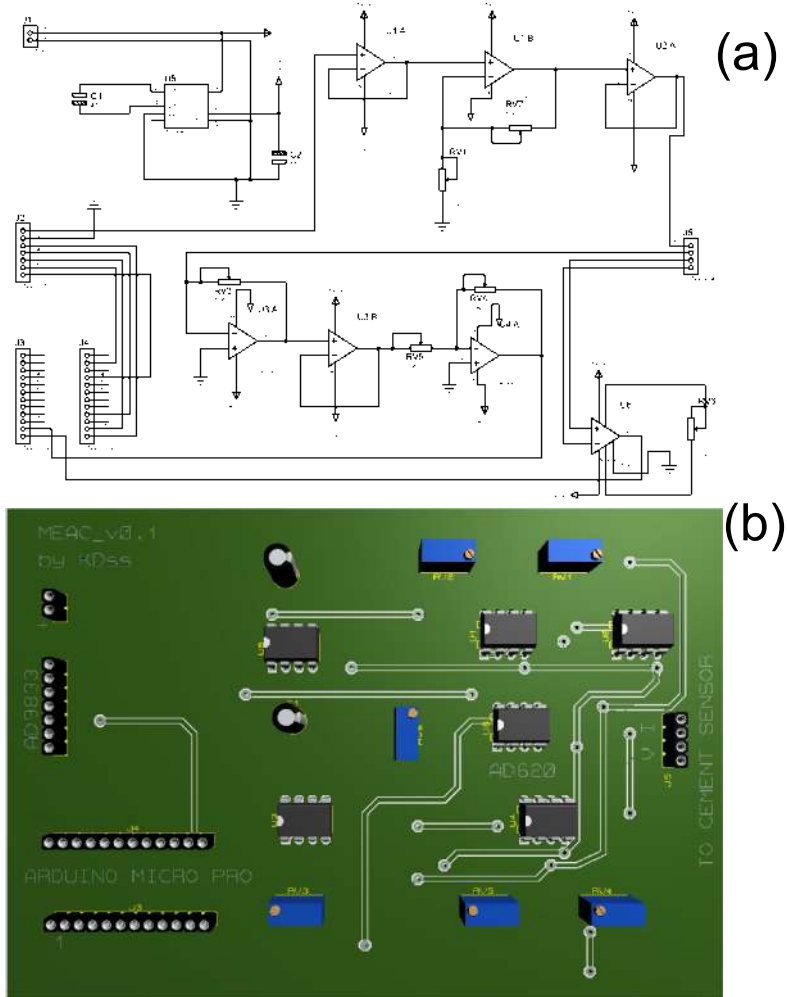
Por otra parte, para el segundo montaje se diseñó e implementó un dispositivo electrónico para el monitoreo estructural en alterna (MEAC). El dispositivo electrónico está dividido en tres bloques (ver figura 42): (a) Comunicación con la computadora a través de puerto serial, control de módulo programable, recepción y procesamiento de datos; (b) generación de la señal en alterna suministrada al sensor y medición de la corriente eléctrica a través del sensor; y (c) medición de las señales en alterna provenientes de los electrodos conectados al sensor.

Figura 42: Esquema de bloques del dispositivo electrónico para monitoreo de las muestras de cemento con nanocompuestos.



El montaje ha permitido obtener mediciones de voltaje y corriente proveniente de muestras de cemento con inclusión de nanotubos de carbono y grafeno. El dispositivo fue diseñado con capacidad de enviar datos en tiempo real a una computadora mediante comunicación serial a través de un módulo Arduino Micro Pro. Mediante el mismo módulo es posible el control del AD9833, integrado que permite conmutar entre señales senoidales, triangulares y rectangulares. En la figura 43(a), se observa el esquemático del dispositivo que esta compuesto de amplificadores con topologías inversora y no inversora, además de seguidores de voltaje para establecer el acople de impedancias entre las etapas. Por otra parte, en la figura 43(b) se observa el modelo tridimensional del dispositivo montado en la printed circuit board (PCB).

Figura 43: (a) Esquemático, y (b) modelo tridimensional en la PCB del dispositivo MEAC.

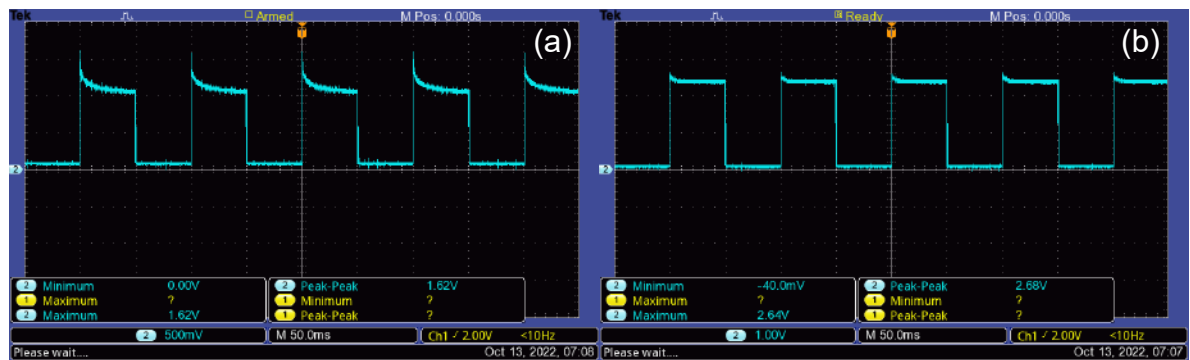


La construcción del dispositivo electrónico MEAC, inició con el desarrollo de un primer prototipo teniendo en cuenta: (i) las caracterizaciones realizadas sobre los modelos circuitales y (ii) la caracterización piezoeléctrica en CA del cemento con inclusión de NTC¹. La generación de señales es controlada por el bloque (a) en la figura 43, el cual está compuesto de un Arduino micro pro. La premisa para la selección del controlador

¹García-Macías et al., «Enhanced lumped circuit model for smart nanocomposite cement-based sensors under dynamic compressive loading conditions», óp.cit.

fue la comunicación SPI o I2C y una resolución de entrada en su módulo analógico superior a 10 bits. Por otra parte, la generación de señales en el bloque (b) de la figura 42 fue implementado mediante un módulo AD9833 que provee señales cuadradas hasta de 5 V, sinusoidales y triangulares de 0.65 V. Finalmente, el bloque (c) en la figura 42 de medición de voltaje y corriente, cuenta con cuatro terminales de medición para evitar los efectos de polarización por electrodos. En la etapa de medición de voltaje, se implementaron amplificadores de instrumentación y para la medición de la corriente de todo el sistema se implementó un amplificador de transimpedancia. Usando muestras de cemento con inclusión de NTC a diferentes concentraciones (0.25 % y 0.5 % en relación de masa) se obtuvieron señales bifásicas con el dispositivo MEAC. Ante una entrada rectangular bifásica controlada, los compuestos de cemento respondieron con un transitorio de corriente. El transitorio se observa mejor en la figura 44(a) para las muestras con menor concentración de NTC (0.25 %) en comparación con los datos de las muestras más concentradas (0.5 %) que se presentan en la figura 44(b). Esto se debe a que los nanotubos aún no se encuentran percolados formando caminos conductivos, sino separados produciendo efectos capacitivos que se propagan por todo el compuesto de cemento. Para validar los datos estas muestras también fueron analizadas con un potencióstato/galvanostato mediante voltamperometría cíclica donde también se observó un marcado comportamiento capacitivo semejante al de la figura 21, lo que de cierta manera valida el funcionamiento preliminar del dispositivo diseñado.

Figura 44: Señales bifásicas de voltaje provenientes de muestras de cemento dopadas con nanotubos de carbono al (a) 0.25 % y (b) 0.5 % en relación de masa.



7. CONCLUSIONES

Durante el desarrollo de este proyecto se pudo observar que la inclusión de nanomateriales en la pasta de cemento ofrece un gran potencial de aplicación en el campo del monitoreo de estructuras, refuerzo y aprovechamiento de la energía generada por las mismas. En ese sentido, las principales conclusiones de este trabajo se pueden resumir según el tipo de inclusión: (i) nanotubos de carbono, (ii) óxido de grafeno reducido y (iii) nanopartículas de oro, de la siguiente manera:

(I) NANOTUBOS DE CARBONO.

La respuesta eléctrica en CA de los compuestos de cemento basados en NTC fueron interpretados mediante el modelo de medio efectivo GEMTIP. Además, se modificó un modelo circuital previamente reportado en la literatura para adaptarse a la impedancia eléctrica de las muestras de cemento con NTC. El modelo GEMTIP permite una interpretación físicamente sólida de la impedancia eléctrica, lo que permite el análisis de la contribución de las principales propiedades micromecánicas de estos compuestos. Por lo tanto, ofrece un gran potencial para el diseño de materiales. Las principales conclusiones de la inclusión de NTC en cemento se pueden resumir de la siguiente manera:

- Se logró una mejor descripción de la respuesta eléctrica en CA utilizando el modelo GEMTIP en comparación con modelos circuitales previos, incluyendo el aquí propuesto. La descripción incluye el ajuste y la obtención de parámetros que ofrecen información sobre la física del compuesto, tal como la fracción de volumen de los poros en la matriz.
- El modelo circuital no pudo describir la impedancia eléctrica de las muestras de cemento dopadas con NTC multicapa dispersados con EUCON 37 y SikaPlast-328. Además, para describir la impedancia eléctrica de las muestras de cemento con TX-100, se ha incluido un elemento circuital no convencional. En ese sentido, el elemento de Warburg (definido en modelos circuitales previos) que define la

interacción de los NTC con los electrodos ha sido reemplazado por un elemento de fase constante para adaptarse a las curvas de Nyquist.

- Las curvas de Bode de las muestras de cemento con inclusión de NTC multicapa han sido modeladas por el enfoque de medio efectivo generalizado (GEMTIP) considerando inclusiones cilíndricas, es decir, por el modelo de medio efectivo propuesto.
- Cabe destacar que el modelo medio efectivo ha mostrado una buena calidad de ajuste (alrededor de $0.002 \Omega/\Omega$) sin importar el agente dispersante usado en el proceso de dispersión de los NTC multicapa. La fracción de volumen de los NTC, el tamaño promedio de los poros y sus dimensiones reales se tomaron de los resultados de la caracterización experimental y se excluyeron de la calibración del modelo. En concreto, estos dos últimos parámetros se han obtenido a partir de medidas DLS, imágenes SEM, y el primero de la metodología de preparación de la dispersión.

Como resultado del modelo GEMTIP, la fracción de volumen de una familia de poros se calculó para muestras de cemento-NTC dispersadas en TX-100 ($\approx 30\%$). Se obtuvieron valores más bajos para SikaPlast-328 (23 %) y EUCON 37 (22 %). Con respecto a las muestras de cemento con TX-100, los macroporos permitieron una aglomeración más representativa de los NTC formando caminos conductores y, en consecuencia, disminuyó el factor de polarizabilidad superficial α_1 hasta $4 \times 10^{-4} [\Omega\text{m}^2/\text{s}^{C_1}]$.

(II) ÓXIDO DE GRAFENO.

Este trabajo ha presentado la preparación y caracterización de sensores basados en rGO altamente piezoeléctricos para aplicaciones de monitoreo por deformación y autoalimentadas, es decir, no se requiere una fuente de voltaje externa para estimularlas. Con este objetivo, se ha propuesto una metodología integral novedosa que involucra pruebas de compresión cuasiestática y voltamperometría cíclica para caracterizar los coeficientes de acoplamiento piezoeléctrico. La metodología desarrollada se ha aplicado a muestras

fabricadas siguiendo dos métodos diferentes de dispersión del nanocompuesto. Además, se ha propuesto un nuevo modelo circuital para replicar la respuesta electromecánica de los compuestos de rGO-cemento bajo cargas de compresión cíclicas. El modelo circuital combina una fuente de corriente piezoeléctrica en paralelo con un circuito en serie RL que tiene en cuenta los efectos piezocapacitivos y piezorresistivos. Los principales hallazgos de este trabajo se pueden resumir de la siguiente manera:

- Los resultados y la discusión presentados han evidenciado el papel de la metodología de dispersión de los compuestos de rGO-cemento en las propiedades piezoeléctricas efectivas. Se ha concluido que la dispersión del rGO a través del limpiador ultrasónico produce dispersiones de rGO más uniformes que, a su vez, conducen a mayores capacidades de generación de energía y voltaje piezoeléctrico.
- Se ha desarrollado una metodología novedosa que combina mediciones de voltamperometría cíclica y pruebas mecánicas para caracterizar los coeficientes piezoeléctricos d_{33} y g_{33} . Los resultados presentados han evidenciado coeficientes d_{33} aproximadamente 47 veces mayores que los resultados reportados anteriormente en la literatura, para compuestos de cemento a base de PZT.
- Dado el bajo contenido de rGO adoptado, la respuesta piezoeléctrica juega un papel principal en la capacidad de detección por deformación de los compuestos desarrollados. Específicamente, la potencia eléctrica se ha presentado como una magnitud candidata para realizar aplicaciones autoalimentadas de detección de deformación, dada su alta linealidad con la deformación mecánica vista en la figura 23.
- El modelo de circuito propuesto ha demostrado ser capaz de reproducir la respuesta electromecánica de los compuestos basados en rGO-cemento en términos del voltaje piezoeléctrico, resistencia eléctrica y potencia eléctrica.

Se prevé que el circuito propuesto para los compuestos de rGO-cemento proporcione una herramienta útil para ajustar la fabricación de los compuestos para aplicaciones de monitoreo estructural autoalimentadas. Los esfuerzos de investigación futuros abordarán un análisis más detallado de la correlación entre la corriente piezoeléctrica y las

deformaciones aplicadas. Además, la investigación futura debería cubrir la consideración de diferentes fracciones de volumen de rGO que cubran los regímenes por debajo y por encima del umbral de percolación, así como diferentes condiciones de carga dinámica para validar aún más la precisión del modelo circuital propuesto.

(III) NANOPARTÍCULAS DE ORO.

Materiales cementantes basados en nanopartículas de oro fueron fabricados y caracterizados mediante pruebas de esfuerzo compresivo y espectroscopia de impedancia eléctrica. De esta fase se puede concluir que las propiedades mecánicas de los compuestos de cemento han disminuido un 91 % para concentraciones de nanopartículas de oro en el rango de 442 ppm y 659 ppm. Además, Los tamaños medios de las nanopartículas de oro se encontraban entre 137 nm y 283 nm. Por lo tanto, es necesario realizar más estudios para encontrar los mejores parámetros con respecto al tamaño de partícula y la concentración de nanopartículas de oro. La inclusión de nanopartículas de oro en la pasta de cemento también se estudió mediante la espectroscopia de impedancia eléctrica para explorar la resistencia de la matriz, mientras que las mediciones de potencial de circuito abierto, junto con la aplicación de carga mecánica, se emplearon para determinar la actividad piezoeléctrica del compuesto.

Se encontró que la inclusión de nanopartículas concentradas a 658 ppm en la matriz de cemento portland es capaz de disminuir su resistencia eléctrica de polarización en un 74 % y aumentar su respuesta piezoeléctrica hasta 28 veces. Adicionalmente, se observó que el uso de un campo eléctrico externo durante el fraguado de la mezcla nanopartículas de oro-cemento incrementó la respuesta piezoeléctrica del material en 57 veces, mostrándose como un paso importante a considerar durante el proceso de escalamien-to al monitoreo real de estructuras. Además, se notó que los experimentos adicionales podrían centrarse en identificar si la cantidad de corriente generada por el efecto piezoeléctrico en el material compuesto es suficiente para una aplicación de recolección de energía o si el material es más viable para el desarrollo de un sensor integrado por deformación. Estos compuestos se obtuvieron utilizando pequeñas cantidades de oro en su composición, lo que hace viables aplicaciones potenciales en sensores embebidos en

estructuras de hormigón, como material piezoeléctrico pero no como piezorresistivo.

Finalmente, para llevar a la práctica los modelos propuestos, realizar el tratamiento y presentación de los datos, se han desarrollado diferentes módulos basados en python que permite manejar grandes lotes de datos en objetos JSON, realizar interpolaciones, curvas de impedancia eléctrica, potencial de circuito abierto, correlación entre propiedades eléctricas-piezoeléctricas y mecánicas, ajuste a modelos (circuitales y GEMTIP), manejo y creación de *DataFrames* y presentación de figuras. Todo lo anterior, a partir de datos experimentales de espectros de impedancia eléctrica y cronoamperometrías. La implementación de la librería sobre los datos experimentales permitió que las curvas presentadas en este trabajo fueran comparadas y modeladas matemáticamente de manera más eficiente que con las herramientas tradicionalmente usadas en el procesamiento y presentación de datos científicos. Adicionalmente, se ha diseñado y fabricado un *hardware* capaz de distinguir las propiedades eléctricas de los compuestos de cemento a diferentes concentraciones.

8. TRABAJOS FUTUROS

- Considerando las caracterizaciones hechas a los nanomateriales, se ha hipotetizado sobre las propiedades que podría manifestar el cemento si estos nanomateriales se combinan. Por ejemplo, la distribución de Au NPs en el cemento fraguado con campo eléctrico, podría favorecer las propiedades piezoeléctricas del compuesto de cemento con rGO, específicamente el parámetro d_{33} relacionado con la acumulación de carga eléctrica.
- Se ha pensado en investigar el efecto del campo eléctrico con energías mucho mayores en los compuestos de cemento.
- Los modelos desarrollados son susceptibles a mejoras. Por ejemplo, en un trabajo futuro el modelo GEMTIP podría incluir la orientación de las inclusiones, y los métodos de optimización se pueden mejorar para obtener distribuciones de los parámetros en lugar de parámetros determinísticos.
- Se ha pensado en diseñar una metodología multiescala para determinar las propiedades electromecánicas de estos compuestos, es decir iniciar con primeros principios de la física para determinar la densidad de estados de las distintas fases del cemento (alita, belita y portlandita) y continuar con modelos de medio efectivo, homogenización de campo medio y relaciones termodinámicas de Maxwell para determinar los observables macroscópicos como deformación, conductividad, calor específico, entre otros.

BIBLIOGRAFÍA

ABDOLHOSSEINI QOMI, Mohammad Javad; ULM, Franz-Josef y PELLENQ, Roland J.-M. «Physical Origins of Thermal Properties of Cement Paste». En: *Phys. Rev. Applied* 3 (6 jun. de 2015), pág. 064010. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.3.064010.

ABEYARATNE, Rohan y KNOWLES, James K. «A continuum model of a thermoelectric solid capable of undergoing phase transitions». En: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 41.3 (1993), págs. 541-571. ISSN: 0022-5096. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(93\)90048-K](https://doi.org/10.1016/0022-5096(93)90048-K).

ARENAS, B; GUTIÉRREZ, N; CABANZO, R y MEJIA, E. «A methodology for synthesis of reduced graphene oxide membranes for desalination of produced water». En: vol. 1159. IOP Publishing. 2019, pág. 012005. DOI: 10.1088/1742-6596/1159/1/012005.

ASTM INTERNATIONAL. *ASTM Standard C 1157-08a: Standard Performance Specification for Hydraulic Cement*. <https://www.astm.org/standards/c1157>. (accessed 13 June 2022). 2010.

— *ASTM Standard C 349-18: Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using Portions of Prisms Broken in Flexure)*. <https://www.astm.org/c0349-18.html>. (accessed 13 June 2022). 2018.

BAI, Yu; PARK, Il Song; LEE, Sook Jeong; BAE, Tae Sung; WATARI, Fumio; UO, Motohiro y LEE, Min Ho. «Aqueous dispersion of surfactant-modified multiwalled carbon nanotubes and their application as an antibacterial agent». En: *Carbon* 49.11 (2011), págs. 3663-3671. ISSN: 0008-6223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.05.002>.

BELKOWITZ, Jon S; BELKOWITZ, WhitneyLe B; NAWROCKI, Kamil y FISHER, Frank T. «Impact of Nanosilica Size and Surface Area on Concrete Properties.» En: *ACI Materials Journal* 112.3 (2015).

BIRGIN, Hasan Borke; D'ALESSANDRO, Antonella; FAVARO, Maurizio; SANGIORGI, Cesare; LAFLAMME, Simon y UBERTINI, Filippo. «Field Investigation of Novel Self-Sensing Asphalt Pavement for Weigh-in-Motion Sensing». En: *Smart. Mater. Struct.* (2022). ISSN: 0964-1726. DOI: [10.1088/1361-665X/ac7922](https://doi.org/10.1088/1361-665X/ac7922).

BOLHASSANI, Mohammad y SAMANI, Mohammadreza. «Effect of type, size, and dosage of nanosilica and microsilica on properties of cement paste and mortar». En: *ACI Materials Journal* 112.2 (2015), págs. 1-7. DOI: <https://doi.org/10.14359/51686995>.

BURONI, Federico C. y GARCÍA-MACÍAS, Enrique. «Closed-form solutions for the piezoresistivity properties of short-fiber reinforced composites with percolation-type behavior». En: *Carbon* 184 (2021), págs. 923-940. ISSN: 0008-6223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.08.083>.

CABEZA, M.; KEDDAM, M.; NÓVOA, X.R.; SÁNCHEZ, I. y TAKENOUTI, H. «Impedance spectroscopy to characterize the pore structure during the hardening process of Portland cement paste». En: *Electrochim. Acta* 51.8 (2006), págs. 1831-1841. ISSN: 0013-4686. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.125>.

CABEZA, M.; MERINO, P.; MIRANDA, A.; NÓVOA, X.R. y SANCHEZ, I. «Impedance spectroscopy study of hardened Portland cement paste». En: *Cem. Concr. Res.* 32.6 (2002), págs. 881-891. ISSN: 0008-8846. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00720-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00720-2).

CALVI, Gian Michele; MORATTI, Matteo; O'REILLY, Gerard J.; SCATTARREGGIA, Nicola; MONTEIRO, Ricardo; MALOMO, Daniele; CALVI, Paolo Martino y PINHO, Rui. «Once upon a time in Italy: The tale of the Morandi Bridge». En: *Struct. Eng. Int.* 29.2 (2019), págs. 198-217. ISSN: 1016-8664. DOI: 10.1080/10168664.2018.1558033.

CAO, Jingyao y CHUNG, DDL. «Electric polarization and depolarization in cement-based materials, studied by apparent electrical resistance measurement». En: *Cem. Concr. Res.* 34.3 (2004), págs. 481-485. ISSN: 0008-8846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.09.003.

CHANG, Li; FRIEDRICH, Klaus; YE, Lin y TORO, Patricio. «Evaluation and visualization of the percolating networks in multi-wall carbon nanotube/epoxy composites». En: *J. Mater. Sci.* 44.15 (2009), págs. 4003-4012. ISSN: 0022-2461. DOI: 10.1007/s10853-009-3551-3.

CHEN, Jiayu; QIU, Qiwen; HAN, Yilong y LAU, Denvi. «Piezoelectric materials for sustainable building structures: Fundamentals and applications». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 101 (2019), págs. 14-25. ISSN: 1364-0321. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.09.038>.

CHEN, Xin; ZHAO, Ya Fan; WANG, Lai Sheng y LI, Jun. «Recent progresses of global minimum searches of nanoclusters with a constrained Basin-Hopping algorithm in the TGMin program». En: *Comput. Theor. Chem.* 1107 (2017), págs. 57-65. ISSN: 2210-271X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.12.028>.

CHEN ET AL., S. J. «Carbon nanotube–cement composites: A retrospect». En: *IES J. Part A: Civ. & Struct. Eng.* 4.4 (2011), págs. 254-265. DOI: 10.1080/19373260.2011.615474.

CHI, Lin; WANG, Zheng; LU, Shuang; ZHAO, Dezhi y YAO, Yan. «Development of mathematical models for predicting the compressive strength and hydration process using the EIS impedance of cementitious materials». En: *Constr. Build. Mater.* 208 (2019), págs. 659-668. ISSN: 0950-0618. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.056>.

CUI, Hongzhi; YAN, Xiantong; MONASTERIO, Manuel y XING, Feng. «Effects of Various Surfactants on the Dispersion of MWCNTs–OH in Aqueous Solution». En: *Nanomater.* 7.9 (2017), pág. 262. ISSN: 2079-4991. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano7090262>.

CZEPA, Włodzimierz; WITOMSKA, Samanta; CIESIELSKI, Artur y SAMORI, Paolo. «Reduced graphene oxide–silsesquioxane hybrid as a novel supercapacitor electrode». En: *Nanoscale* 12.36 (2020), págs. 18733-18741. DOI: [10.1039/D0NR05226D](https://doi.org/10.1039/D0NR05226D).

D’ALESSANDRO, Antonella; UBERTINI, Filippo; MATERAZZI, Annibale Luigi; LA-FLAMME, Simon y PORFIRI, Maurizio. «Electromechanical modelling of a new class of nanocomposite cement-based sensors for structural health monitoring». En: *Struct. Health Monit.* (2014), pág. 1475921714560071. DOI: [10.1177/1475921714560071](https://doi.org/10.1177/1475921714560071).

AL-DAHAWI, Ali; SARWARY, Mohammad Haroon; ÖZTÜRK, Oğuzhan; YILDIRIM, Gürkan; AKIN, Arife; ŞAHMARAN, Mustafa y LACHEMI, Mohamed. «Electrical percolation threshold of cementitious composites possessing self-sensing functionality incorporating different carbon-based materials». En: *Smart. Mater. Struct.* 25.10 (2016), pág. 105005. DOI: [10.1088/0964-1726/25/10/105005](https://doi.org/10.1088/0964-1726/25/10/105005).

DANOGLIDIS, Panagiotis A.; KONSTA-GDOUTOS, Maria S. y SHAH, Surendra P. «Relationship between the carbon nanotube dispersion state, electrochemical impedance and capacitance and mechanical properties of percolative nanoreinforced OPC

mortars». En: *Carbon* 145 (2019), págs. 218-228. ISSN: 0008-6223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.088>.

DE ALMEIDA CARÍSIO ET AL., Pedro. «Dispersion of Carbon Nanotubes with Different Types of Superplasticizer as a Dispersing Agent for Self-Sensing Cementitious Materials». En: *Appl. Sci.* 11.18 (2021), pág. 8452. ISSN: 2076-3417. DOI: <https://doi.org/10.3390/app11188452>.

DÍAZ, Belén; GUITIÁN, Beatriz; NÓVOA, X. Ramón y PÉREZ, Carmen. «Conductivity assessment of multifunctional cement pastes by impedance spectroscopy». En: *Corros. Sci.* 185 (2021), pág. 109441. ISSN: 0010-938X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109441>.

DING, Siqi; WANG, Y. W.; NI, Y. Q. y HAN, Baoguo. «Structural modal identification and health monitoring of building structures using self-sensing cementitious composites». En: *Smart. Mater. Struct.* 29.5 (2020), pág. 055013. ISSN: 0964-1726. DOI: [10.1088/1361-665X/ab79b9](https://doi.org/10.1088/1361-665X/ab79b9).

DING, Siqi; XIANG, Yu; NI, Y. Q.; THAKUR, Vijay Kumar; WANG, Xinyue; HAN, Baoguo y OU, Jinping. «In-situ synthesizing carbon nanotubes on cement to develop self-sensing cementitious composites for smart high-speed rail infrastructures». En: *Nano Today* 43 (2022), pág. 101438. ISSN: 1748-0132. DOI: [10.1016/j.nantod.2022.101438](https://doi.org/10.1016/j.nantod.2022.101438).

DONG, Biqin; QIU, Qiwen; XIANG, Jiaqi; HUANG, Canjie; SUN, Hongfang; XING, Feng y LIU, Wei. «Electrochemical impedance interpretation of the carbonation behavior for fly ash – slag – cement materials». En: *Constr. Build. Mater.* 93 (2015), págs. 933-942. ISSN: 0950-0618. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.066>.

DONG, Biqin; XING, Feng y LI, Zongjin. «Electrical response of cement-based piezoelectric ceramic composites under mechanical loadings». En: *Smart Materials Research* 2011 (2011), pág. 236719. DOI: <https://doi.org/10.1155/2011/236719>.

— «The study of poling behavior and modeling of cement-based piezoelectric ceramic composites». En: *Mater. Sci. Eng. A* 456.1-2 (2007), págs. 317-322. ISSN: 0921-5093. DOI: 10.1016/j.msea.2006.11.139.

DONG, Wenkui; LI, Wengui; TAO, Zhong y WANG, Kejin. «Piezoresistive properties of cement-based sensors: Review and perspective». En: *Constr. Build. Mater.* 203 (2019), págs. 146-163. ISSN: 0950-0618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.01.081.

DOWNEY, Austin; D'ALESSANDRO, Antonella; BAQUERA, Micah; GARCÍA - MACÍAS, Enrique; ROLFES, Daniel; UBERTINI, Filippo; LAFLAMME, Simon y CASTRO-TRIGUERO, Rafael. «Damage detection, localization and quantification in conductive smart concrete structures using a resistor mesh model». En: *Eng. Struct.* 148 (2017), págs. 924-935. ISSN: 0141-0296. DOI: 10.1016/j.engstruct.2017.07.022.

ECHEVERRY-CARDONA, Laura M; ÁLZATE, Natalia; RESTREPO-PARRA, Elisabeth; OSPINA, Rogelio y QUINTERO-OROZCO, Jorge H. «Time-Stability Dispersion of MWCNTs for the Improvement of Mechanical Properties of Portland Cement Specimens». En: *Mater.* 13.18 (2020), pág. 4149. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13184149>.

ELAHI, Hassan; EUGENI, Marco y GAUDENZI, Paolo. «A review on mechanisms for piezoelectric-based energy harvesters». En: *Energies* 11.7 (2018), pág. 1850. ISSN: 1996-1073. DOI: 10.3390/en11071850.

EUCLID-GROUP. *Datasheet EUCON 37*. <http://12.156.76.244/media/1106/eucon-37.pdf>. (accessed 13 June 2022).

EUROPEAN COMMISSION. *Discussion paper—‘State of infrastructure maintenance’*. Mar. de 2019.

FENG, C y JIANG, LY. «Investigation of uniaxial stretching effects on the electrical conductivity of CNT-polymer nanocomposites». En: *J. Phys. D Appl. Phys.* 47.40 (2014), pág. 405103. ISSN: 0022-3727. DOI: 10.1088/0022-3727/47/40/405103.

FENG, Chuang y JIANG, Liying. «Micromechanics modeling of bi-axial stretching effects on the electrical conductivity of CNT-polymer composites». En: *Int. J. Appl. Mech.* 7.01 (2015), pág. 1550005. ISSN: 1758-8251. DOI: 10.1142/S1758825115400050.

FERREIRA, André Duarte BL; NÓVOA, Paulo RO y MARQUES, António Torres. «Multifunctional Material Systems: A state-of-the-art review». En: *Compos. Struct.* 151 (2016), págs. 3-35. DOI: 10.1016/j.compstruct.2016.01.028.

FU, Xuli y CHUNG, DDL. «Effect of curing age on the self-monitoring behavior of carbon fiber reinforced mortar». En: *Cem. Concr. Res.* 27.9 (1997), págs. 1313-1318. DOI: 10.1016/S0008-8846(97)00118-X.

GALAO, O.; BAEZA, F. Javier; ZORNOZA, Emilio y GARCÉS, Pedro. «Strain and damage sensing properties on multifunctional cement composites with CNF admixture». En: *Cem. Concr. Compos.* 46 (2014), págs. 90-98. ISSN: 0958-9465. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2013.11.009.

GARCÍA-MACÍAS, Enrique; CASTRO-TRIGUERO, Rafael y SÁEZ, Andrés. «Micro-mechanics Modeling of Nanomodified Cement-Based Composites: Carbon Nanotubes».

En: *Nanotechnology in Cement-Based Construction*. Jenny Stanford Publishing, 2020, págs. 173-214. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780429328497>.

GARCÍA-MACÍAS, Enrique; CASTRO-TRIGUERO, Rafael; SÁEZ, Andrés y UBERTINI, Filippo. «3D mixed micromechanics-FEM modeling of piezoresistive carbon nanotube smart concrete». En: *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* 340 (2018), págs. 396-423. ISSN: 0045-7825. DOI: 10.1016/j.cma.2018.05.037.

GARCÍA-MACÍAS, Enrique; D’ALESSANDRO, Antonella; CASTRO-TRIGUERO, Rafael; PÉREZ-MIRA, Domingo y UBERTINI, Filippo. «Micromechanics modeling of the electrical conductivity of carbon nanotube cement-matrix composites». En: *Compos. B. Eng.* 108 (2017), págs. 451-469. ISSN: 1359-8368. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.10.025>.

— «Micromechanics modeling of the uniaxial strain-sensing property of carbon nanotube cement-matrix composites for SHM applications». En: *Compos. Struct.* 163 (mar. de 2017), págs. 195-215. ISSN: 0263-8223. DOI: 10.1016/j.compstruct.2016.12.014.

GARCÍA-MACÍAS, Enrique; DOWNEY, Austin; D’ALESSANDRO, Antonella; CASTRO - TRIGUERO, Rafael; LAFLAMME, Simon y UBERTINI, Filippo. «Enhanced lumped circuit model for smart nanocomposite cement-based sensors under dynamic compressive loading conditions». En: *Sens. Actuator A Phys.* 260 (2017), págs. 45-57. DOI: 10.1016/j.sna.2017.04.004.

GARCÍA-MACÍAS, Enrique y UBERTINI, Filippo. «Mathematical modeling and simulation». En: *Smart Nanoconcretes and Cement - Based Materials*. Elsevier, 2020, págs. 101-156. DOI: 10.1016/B978-0-12-817854-6.00005-2.

GAURAV, Anand y SINGH, K.K. «Effect of pristine MWCNTs on the fatigue life of GFRP laminates-an experimental and statistical evaluation». En: *Compos. B. Eng.* 172 (2019), págs. 83-96. ISSN: 1359-8368. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.069>.

GONG, Hongyu; ZHANG, Yujun y CHE, Songwei. «Influence of carbon black on properties of PZT-cement piezoelectric composites». En: *J. Compos. Mater.* 44.23 (2010), págs. 2747-2757. ISSN: 0021-9983. DOI: 10.1177/0021998310371550.

GREEN, DR. «The historical development of complex numbers». En: *The Mathematical Gazette* 60.412 (1976), págs. 99-107. DOI: <https://doi.org/10.2307/3616235>.

GRIFFITHS, David J. *Introduction to electrodynamics*. Prentice Hall New Jersey, 1999.

GUO, Rongxin; SUO, Yuxia; XIA, Haiting; YANG, Yang; MA, Qianmin y YAN, Feng. «Study of piezoresistive behavior of smart cement filled with graphene oxide». En: *Nanomater.* 11.1 (2021), pág. 206. DOI: 10.3390/nano11010206.

HAN, Baoguo; WANG, Yunyang; DONG, Sufen; ZHANG, Liqing; DING, Siqu; YU, Xun y OU, Jinping. «Smart concretes and structures: A review». En: *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 26.11 (2015), págs. 1303-1345. ISSN: 1045-389X. DOI: 10.1177/1045389X155864.

HAN, Baoguo; ZHANG, Kun; YU, Xun; KWON, Eil y OU, Jinping. «Electrical characteristics and pressure-sensitive response measurements of carboxyl MWNT/cement composites». En: *Cem. Concr. Compos.* 34.6 (2012), págs. 794-800. ISSN: 0958-9465. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2012.02.012.

HERNÁNDEZ, M; RIVERA, P; OSPINA, R; QUINTERO, J H y GARCÍA, A C. «Ablation energy, water volume and ablation time: Gold nanoparticles obtained through

by pulsed laser ablation in liquid». En: *Journal of Physics: Conference Series* 1386.1 (nov. de 2019), pág. 012062. DOI: 10.1088/1742-6596/1386/1/012062.

HOU, Y. Y.; SUN, M. Q. y CHEN, J. Z. «Electrical resistance and capacitance responses of smart ultra-high performance concrete with compressive strain by DC and AC measurements». En: *Constr. Build. Mater.* 327 (2022), pág. 127007. ISSN: 0950-0618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127007.

HUANG, Shifeng; LI, Xue; LIU, Futian; CHANG, Jun; XU, Dongyu y CHENG, Xin. «Effect of carbon black on properties of 0-3 piezoelectric ceramic/cement composites». En: *Curr. Appl. Phys.* 9.6 (2009), págs. 1191-1194. ISSN: 1567-1739. DOI: 10.1016/j.cap.2009.01.011.

ICONTEC. *NTC 121: Performance specification for hydraulic cement*. <https://tienda.icontec.org/gp-especificacion-de-desempeno-para-cemento-hidraulico-ntc121-2021.html>. (accessed 13 June 2022). 2021.

JAIN, Jitendra y NEITHALATH, Narayanan. «Electrical impedance analysis based quantification of microstructural changes in concretes due to non-steady state chloride migration». En: *Mater. Chem. Phys.* 129.1 (2011), págs. 569-579. ISSN: 0254-0584. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.057>.

JAIN, Rajan; KEDIR, Nesredin; HASSAN, Hashim; CHEN, Weinong W y TALLMAN, Tyler N. «Self-sensing of pulsed laser ablation in carbon nanofiber-based smart composites». En: *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* (2022), pág. 1045389X221121951. DOI: 10.1177/1045389X221121951.

JAITANONG, N.; YIMNIRUN, R.; ZENG, H. R.; LI, G. R.; YIN, Q. R. y CHAI-PANICH, A. «Piezoelectric properties of cement based/PVDF/PZT composites». En:

Mater. Lett. 130 (2014), págs. 146-149. ISSN: 0167-577X. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.05.040.

JAITANONG, Nittaya; NARKSITIPAN, Suparut; NGAMJARUROJANA, Athipong y CHAIPANICH, Arnon. «Influence of graphene nanoplatelets on morphological and electrical properties of silica fume blended cement-Piezoelectric ceramic composite». En: *Ceram. Int.* 44 (2018), S137-S140. ISSN: 0272-8842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.08.131.

JANG, Daeik; YOON, H. N.; SEO, Joonho y YANG, Beomjoo. «Effects of exposure temperature on the piezoresistive sensing performances of MWCNT-embedded cementitious sensor». En: *J. Build. Eng.* 47 (2022), pág. 103816. ISSN: 2352-7102. DOI: 10.1016/j.jobe.2021.103816.

KANG, Inpil; SCHULZ, Mark J.; KIM, Jay H.; SHANOV, Vesselin y SHI, Donglu. «A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring». En: *Smart. Mater. Struct.* 15.3 (2006), págs. 737-748. ISSN: 0964-1726. DOI: 10.1088/0964-1726/15/3/009.

KAUPPILA, Jussi; KUNNAS, Peter; DAMLIN, Pia; VIINIKANOJA, Antti y KVARNS-TRÖM, Carita. «Electrochemical reduction of graphene oxide films in aqueous and organic solutions». En: *Electrochim. Acta* 89 (2013), págs. 84-89. ISSN: 0013-4686. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.10.153.

KIM, Jina; GRISSO, Benjamin L.; KIM, Jeong K.; HA, Dong Sam e INMAN, Daniel J. «Electrical modeling of Piezoelectric ceramics for analysis and evaluation of sensory systems». En: *2008 IEEE Sensors Applications Symposium*. 2008, págs. 122-127. DOI: 10.1109/SAS13374.2008.4472956.

KRAUSE, Beate; MENDE, Mandy; PÖTSCHKE, Petra y PETZOLD, Gudrun. «Dispersability and particle size distribution of CNTs in an aqueous surfactant dispersion as a function of ultrasonic treatment time». En: *Carbon* 48.10 (2010), págs. 2746-2754. ISSN: 0008-6223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.002>.

KUMAR, Chandan; GAUR, Anupama; RAI, Sanjay Kumar y MAITI, Pralay. «Piezo devices using poly(vinylidene fluoride)/reduced graphene oxide hybrid for energy harvesting». En: *Nano-Struct. Nano-Objects*. 12 (2017), págs. 174-181. DOI: [10.1016/j.nanos.2017.10.006](https://doi.org/10.1016/j.nanos.2017.10.006).

KUMAR, Vijay y RAWAL, Amit. «Tuning the electrical percolation threshold of polymer nanocomposites with rod-like nanofillers». En: *Polymer* 97 (2016), págs. 295-299. ISSN: 0032-3861. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.05.041>.

LEHNE, J. y PRESTON, F. *Chatham House Report Making Concrete Change Innovation in Low-carbon Cement and Concrete The Royal Institute of International Affairs, Chatham House Report Series*. <https://policycommons.net/artifacts/1423241/making-concrete-change/2037504/>.

LI, Quanxiang; CHURCH, Jeffrey S; KAFI, Abdullah; NAEBE, Minoo y FOX, Bronwyn L. «An improved understanding of the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in non-aqueous solvents». En: *J. Nanopart. Res.* 16.7 (2014), págs. 1-12. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2513-0>.

LI, Weiwen; JI, Weiming; FANG, Guohao; LIU, Yuqing; XING, Feng; LIU, Yukai y DONG, Biqin. «Electrochemical impedance interpretation for the fracture toughness of carbon nanotube/cement composites». En: *Constr. Build. Mater.* 114 (2016), págs. 499-505. ISSN: 0950-0618. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.215>.

LI, Xiaopeng y LI, Mo. «Multifunctional self-sensing and ductile cementitious materials». En: *Cem. Concr. Res.* 123 (2019), pág. 105714. DOI: 10.1016/j.cemconres.2019.03.008.

LI, Xin; JIANG, Li; ZHAN, Qiuqiang; QIAN, Jun y HE, Sailing. «Localized surface plasmon resonance (LSPR) of polyelectrolyte-functionalized gold-nanoparticles for bio-sensing». En: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 332.2 (2009), págs. 172-179. ISSN: 0927-7757. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.09.009>.

LOH, Kenneth J; LYNCH, Jerome P; SHIM, BS y KOTOV, NA. «Tailoring piezoresistive sensitivity of multilayer carbon nanotube composite strain sensors». En: *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 19.7 (2008), págs. 747-764. ISSN: 1045-389X. DOI: 10.1177/1045389X07079872.

LV, Shenghua; MA, Yajuan; QIU, Chaochao; SUN, Ting; LIU, Jingjing y ZHOU, Qingfang. «Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites». En: *Constr. Build. Mater.* 49 (2013), págs. 121-127. ISSN: 0950-0618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.08.022.

MADBOULY, Ayman I.; MOKHTAR, M. M. y MORSY, MS. «Evaluating the performance of rGO/cement composites for SHM applications». En: *Constr. Build. Mater.* 250 (2020), pág. 118841. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118841.

MARCANO, Daniela C.; KOSYNKIN, Dmitry V.; BERLIN, Jacob M.; SINITSKII, Alexander; SUN, Zhengzong; SLESAREV, Alexander; ALEMANY, Lawrence B.; LU, Wei y TOUR, James M. «Improved Synthesis of Graphene Oxide». En: *ACS Nano* 4.8 (2010), págs. 4806-4814. DOI: 10.1021/nn1006368.

MATERAZZI, Annibale Luigi; UBERTINI, Filippo y D'ALESSANDRO, Antonella. «Carbon nanotube cement-based sensors for dynamic monitoring of concrete structures». En: *Proceedings of the 2013 FIB Symposium*. 2013, págs. 22-24.

MENDOZA REALES, Oscar A.; ARIAS JARAMILLO, Yhan Paul; OCHOA BOTERO, Juan Carlos; DELGADO, Carmen Alicia; QUINTERO, Jorge Hernán y TOLEDO FILHO, Romildo Dias. «Influence of MWCNT/surfactant dispersions on the rheology of Portland cement pastes». En: *Cem. Concr. Res.* 107 (2018), págs. 101-109. ISSN: 0008-8846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.02.020.

MENDOZA REALES, Oscar Aurelio; ARIAS JARAMILLO, Yhan Paul; OCAMPO, Cáterin; BOTERO, Juan Carlos Ochoa; QUINTERO, Jorge Hernán y DIAS TOLEDO FILHO, Romildo. «Anionic, Cationic, and Nonionic Surfactants Used as Dispersing Agents for Carbon Nanotubes and Their Effect on Cement Hydration». En: *J. Mater. Eng.* 33.11 (2021), pág. 04021325. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0003955](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003955).

MENDOZA REALES, Oscar Aurelio; DUDA, Pedro y DIAS TOLEDO FILHO, Romildo. «Effect of a carbon nanotube/surfactant aqueous dispersion on the rheological and mechanical properties of Portland cement pastes». En: *J. Mater. Civ. Eng.* 30.10 (2018), pág. 04018259. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002452](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002452).

MENDOZA REALES ET AL., Oscar A. «Reinforcing effect of carbon nanotubes / surfactant dispersions in Portland cement pastes». En: *Adv. Civ. Eng.* 2018 (2018), pág. 2057940. DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/2057940>.

MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI CONSIGLIO SUPERIORE DEI LAVORI PUBBLICI. *Linee guida per la classificazione e gestione del rischio, la valutazione della sicurezza ed il monitoraggio dei ponti esistenti*. 3. 2020, págs. 215-240.

MIRANDA, David A.; JAIMES, S. A. y BASTIDAS, J. M. «Assessment of carbon steel microbiologically induced corrosion by electrical impedance spectroscopy». En: *J. Solid State Electrochem.* 18.2 (feb. de 2014), págs. 389-398. ISSN: 1433-0768. DOI: 10.1007/s10008-013-2262-5.

MONTANHEIRO, Thaís Larissa do Amaral; CRISTÓVAN, Fernando Henrique; MACHADO, João Paulo Barros; TADA, Dayane Batista; DURÁN, Nelson y LEMES, Ana Paula. «Effect of MWCNT functionalization on thermal and electrical properties of PHBV/MWCNT nanocomposites». En: *Journal of Materials Research* 30.1 (2015), págs. 55-65. DOI: 10.1557/jmr.2014.303.

MONTEIRO, Paulo J. M.; MILLER, Sabbie A. y HORVATH, Arpad. «Towards sustainable concrete». En: *Nat. Mater* 16.7 (2017), págs. 698-699. ISSN: 1476-4660. DOI: 10.1038/nmat4930.

NANOCYL. *Industrial multiwall carbon nanotubes reference NC7000*. <https://www.nanocyl.com/>. (accessed 2 May 2023). 2023.

PAUL, Suvash Chandra; VAN ROOYEN, Algurnon S.; VAN ZIJL, Gideon P.A.G. y PETRIK, Leslie Felicia. «Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review». En: *Constr. Build. Mater.* 189 (2018), págs. 1019-1034. ISSN: 0950-0618. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.062>.

POTONG, Ruamporn; RIANYOI, Rattiyakorn y NGAMJARUROJANA, Athipong. «Influence of carbon nanotubes on the performance of bismuth sodium titanate-bismuth potassium titanate-barium titanate ceramic/cement composites». En: *Ceram. Int.* 43 (2017), S75-S78. ISSN: 0272-8842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.05.225.

PUSTY, Manojit y SHIRAGE, Parasharam M. «Gold nanoparticle–cellulose/PDMS nanocomposite: a flexible dielectric material for harvesting mechanical energy». En: *RSC advances* 10.17 (2020), págs. 10097-10112. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9RA10811D>.

AL-QARALLEH, Mohammad. «Piezoelectric behavior of polarized fresh cement pastes under the effect of different direct current voltages». En: *Results Eng.* 14 (2022), pág. 100430. ISSN: 2590-1230. DOI: 10.1016/j.rineng.2022.100430.

QIU, Caihao; SU, Yishi; YANG, Jingyu; CHEN, Boyang; OUYANG, Qiubao y ZHANG, Di. «Structural modelling and mechanical behaviors of graphene/carbon nanotubes reinforced metal matrix composites via atomic-scale simulations: A review». En: *Compos. Part C Open Access* 4 (2021), pág. 100120. ISSN: 2666-6820. DOI: 10.1016/j.jcomc.2021.100120.

QURESHI, Tanvir S. y PANESAR, Daman K. «Nano reinforced cement paste composite with functionalized graphene and pristine graphene nanoplatelets». En: *Compos. B. Eng.* 197 (2020), pág. 108063. ISSN: 1359-8368. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108063.

RAMACHANDRAN, Kousalya; VIJAYAN, Ponmalar; MURALI, Gunasekaran y VATTIN, Nikolai Ivanovich. «A Review on Principles, Theories and Materials for Self Sensing Concrete for Structural Applications». En: *Mater.* 15.11 (2022), pág. 3831. ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma15113831.

ROCHE. *Triton X-100 Product Information*. <https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/product/documents/235/712/11332481001bul.pdf>. (accessed 13 June 2022).

RODRIGUEZ, B.; CORREA, E.; ARIAS, Y. P.; QUINTERO, J.H.; CALDERÓN, J.A. y MENDOZA, O. A. «Carbonation study in a cement matrix with carbon nanotubes». En: *J. Phys. Conf. Ser.* 1247.1 (jun. de 2019), pág. 012024. DOI: 10.1088/1742-6596/1247/1/012024.

RUAN, Yanfeng; HAN, Baoguo; WANG, Danna; ZHANG, Wei y YU, Xun. «Electrical properties of carbon nanotubes filled cementitious composites». En: *Mater. Res. Express* 5.10 (2018), pág. 105704. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aadaf6>.

SANLI, Abdulkadir; MÜLLER, Christian; KANOUN, Olfa; ELIBOL, Cagatay y WAGNER, Martin F. X. «Piezoresistive characterization of multi-walled carbon nanotube-epoxy based flexible strain sensitive films by impedance spectroscopy». En: *Compos. Sci. Technol.* 122 (2016), págs. 18-26. ISSN: 0266-3538. DOI: 10.1016/j.compscitech.2015.11.012.

SEIDEL, Gary D y LAGOUDAS, Dimitris C. «A micromechanics model for the electrical conductivity of nanotube-polymer nanocomposites». En: *J. Compos. Mater.* 43.9 (2009), págs. 917-941. ISSN: 0021-9983. DOI: 10.1177/0021998308105124.

SHARIF SH., M.; GOLESTANI FARD, F.; KHATIBI, E. y SARPOOLAKY, H. «Dispersion and stability of carbon black nanoparticles, studied by ultraviolet-visible spectroscopy». En: *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 40.5 (2009), págs. 524-527. ISSN: 1876-1070. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2009.03.006>.

SHI, Kairong y CHUNG, D. D. L. «Piezoelectricity-based self-sensing of compressive and flexural stress in cement-based materials without admixture requirement and without poling». En: *Smart. Mater. Struct.* 27.10 (2018), pág. 105011. ISSN: 0964-1726. DOI: 10.1088/1361-665X/aad87f.

SHUAI, Cijun; ZENG, Zichao; YANG, Youwen; QI, Fangwei; PENG, Shuping; YANG, Wenjing; HE, Chongxian; WANG, Guoyong y QIAN, Guowen. «Graphene oxide assists polyvinylidene fluoride scaffold to reconstruct electrical microenvironment of bone tissue». En: *Mater. Des.* 190 (2020), pág. 108564. ISSN: 0264-1275. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.108564.

SIKA. *Datasheet SikaPlast-328*. https://col.sika.com/dms/getdocument.get/0b5b4477-e5db-3db3-9629-a4360e060629/co-ht_SikaPlast%20328.pdf. (accessed 13 June 2022).

SONG, Guangling. «Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete». En: *Cem. Concr. Res.* 30.11 (2000), págs. 1723-1730. ISSN: 0008-8846. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00400-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00400-2). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884600004002>.

SUN, Mingqing; LI, Zhuoqiu y SONG, Xianhui. «Piezoelectric effect of hardened cement paste». En: *Cem. Concr. Compos.* 26.6 (2004), págs. 717-720. ISSN: 0958-9465. DOI: 10.1016/S0958-9465(03)00104-5.

TAKEDA, Tomo; SHINDO, Yasuhide; KURONUMA, Yu y NARITA, Fumio. «Modeling and characterization of the electrical conductivity of carbon nanotube-based polymer composites». En: *Polymer* 52.17 (2011), págs. 3852-3856. ISSN: 0032-3861. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.06.046.

TALLMAN, T y WANG, KW. «An arbitrary strains carbon nanotube composite piezoresistivity model for finite element integration». En: *Appl. Phys. Lett.* 102.1 (2013), pág. 011909. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.4774294.

TEOMETE, Egemen y KOCYIGIT, Ozgun Ilkim. «Tensile strain sensitivity of steel fiber reinforced cement matrix composites tested by split tensile test». En: *Constr. Build. Mater.* 47 (2013), págs. 962-968. ISSN: 0950-0618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.05.095.

TIAN, Zhuang; LI, Yancheng; ZHENG, Jiajia y WANG, Shuguang. «A state-of-the-art on self-sensing concrete: Materials, fabrication and properties». En: *Compos. B. Eng.* 177 (2019), pág. 107437. ISSN: 1359-8368. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107437.

TIERSTEN, H. F. «Nonlinear electroelastic equations cubic in the small field variables». En: *The Journal of the Acoustical Society of America* 57.3 (1975), págs. 660-666. DOI: 10.1121/1.380490.

— «On the nonlinear equations of thermo-electroelasticity». En: *International Journal of Engineering Science* 9.7 (1971), págs. 587-604. ISSN: 0020-7225. DOI: [https://doi.org/10.1016/0020-7225\(71\)90062-0](https://doi.org/10.1016/0020-7225(71)90062-0).

TRIANA-CAMACHO, Daniel A; QUINTERO-OROZCO, Jorge y PEREZ-TABORDA, Jaime A. «Cement-Based Piezoelectricity Application: A Theoretical Approach». En: *Cement Industry-Optimization, Characterization and Sustainable Application*. IntechOpen, 2021.

TRIANA-CAMACHO, Daniel A.; MIRANDA, David A.; GARCÍA-MACÍAS, Enrique; REALES, Oscar A. Mendoza y QUINTERO-OROZCO, Jorge H. «Effective medium electrical response model of carbon nanotubes cement-based composites». En: *Constr. Build. Mater.* 344 (2022), pág. 128293. ISSN: 0950-0618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.128293.

TRUONG, Quynh Chau; EL SOUEIDY, C. P.; LI, Yue y B. A., Emilio. «Probability-based maintenance modeling and planning for reinforced concrete assets subjected to chloride ingress». En: *J. Build. Eng.* 54 (2022), pág. 104675. DOI: 10.1016/j.jobe.2022.104675.

UWASU, Michinori; HARA, Keishiro y YABAR, Helmut. «World cement production and environmental implications». En: *Environmental Development* 10 (2014), págs. 36-47. ISSN: 2211-4645. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2014.02.005>.

VALIZADEH KIAMAHALLEH, Meisam; GHOLAMPOUR, Aliakbar; TRAN, Diana N.H.; OZBAKKALOGLU, Togay y LOSIC, Dusan. «Physiochemical and mechanical properties of reduced graphene oxide–cement mortar composites: Effect of reduced graphene oxide particle size». En: *Constr. Build. Mater.* 250 (2020), pág. 118832. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118832.

WANG, Liguó; ZHANG, Shupeng; ZHENG, Dapeng; YANG, Haibin; CUI, Hongzhi; TANG, Waiching y LI, Dongxu. «Effect of graphene oxide (GO) on the morphology and microstructure of cement hydration products». En: *Nanomater.* 7.12 (2017), pág. 429. DOI: 10.3390/nano7120429.

WANG, Wenting; FAN, Xiaojian; XU, Shenghao; DAVIS, Jason J. y LUO, Xiliang. «Low fouling label-free DNA sensor based on polyethylene glycols decorated with gold nanoparticles for the detection of breast cancer biomarkers». En: *Biosensors and Bioelectronics* 71 (2015), págs. 51-56. ISSN: 0956-5663. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.04.018>.

WEN, Sihai y CHUNG, D. D. L. «Electric polarization in carbon fiber-reinforced cement». En: *Cem. Concr. Res.* 31.1 (2001), págs. 141-147. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00382-3.

WEN, Sihai y CHUNG, D.D.L. «The role of electronic and ionic conduction in the electrical conductivity of carbon fiber reinforced cement». En: *Carbon* 44.11 (2006), págs. 2130-2138. ISSN: 0008-6223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.013>.

XING, Feng; DONG, Biqin y LI, Zongjin. «Impedance spectroscopic studies of cement - based piezoelectric ceramic composites». En: *Compos. Sci. Technol.* 68.12 (2008), págs. 2456-2460. DOI: [10.1016/j.compscitech.2008.04.024](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.04.024).

XU, Jiaming y ZHANG, Dong. «Pressure-sensitive properties of emulsion modified graphene nanoplatelets/cement composites». En: *Cem. Concr. Compos.* 84 (2017), págs. 74-82. DOI: [10.1016/j.cemconcomp.2017.07.025](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.025).

XU, Jing; ZHONG, Wenhui y YAO, Wu. «Modeling of conductivity in carbon fiber-reinforced cement-based composite». En: *J. Mater. Sci.* 45.13 (2010), págs. 3538-3546. DOI: [10.1007/s10853-010-4396-5](https://doi.org/10.1007/s10853-010-4396-5).

XU, Xianyang y WANG, Zhou. «Study on dynamic properties of 1-3 cement-based piezoelectric composites». En: *Constr. Build. Mater.* 316 (2022), pág. 125797. ISSN: 0950-0618. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2021.125797](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125797).

YANG, Jiashi. «Differential derivation of momentum and energy equations in electro-elasticity». En: *Acta Mechanica Solida Sinica* 30.1 (2017), págs. 21-26. ISSN: 0894-9166. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.camss.2016.05.001>.

YAPHARY, Yohannes L.; HU, Shuhuan; LAU, Denvi y LAM, Raymond H. W. «Piezoelectricity of Portland cement hydrates cured under the influence of electric field». En: *2016 IEEE 16th international conference on nanotechnology (IEEE-NANO)*. IEEE. 2016, págs. 911-914. DOI: [10.1109/NANO.2016.7751344](https://doi.org/10.1109/NANO.2016.7751344).

ZHANG, Liqing; DING, Siqi; LI, Linwei; DONG, Sufen; WANG, Danna; YU, Xun y HAN, Baoguo. «Effect of characteristics of assembly unit of CNT/NCB composite fillers on properties of smart cement-based materials». En: *Compos. Part A Appl. Sci.* 109 (2018), págs. 303-320. ISSN: 1359-835X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.03.020>.

ZHANG, Ning; SHE, Wei; DU, Fengyin y XU, Kaili. «Experimental study on mechanical and functional properties of reduced graphene Oxide/Cement composites». En: *Mater.* 13.13 (2020), pág. 3015. DOI: [10.3390/ma13133015](https://doi.org/10.3390/ma13133015).

ZHANG ET AL., Jianchao. «Nondestructive monitoring on hydration behavior of cement pastes via the electrochemical impedance spectroscopy method». En: *Meas.* 185 (2021), pág. 109884. ISSN: 0263-2241. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.109884>.

ZHAO, Li; GUO, Xinli; SONG, Luguang; SONG, Yang; DAI, Guozhong y LIU, Jiaping. «An intensive review on the role of graphene oxide in cement-based materials». En: *Construction and Building Materials* 241 (2020), pág. 117939. ISSN: 0950-0618. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117939>.

ZHAO, Wenlong; SUN, Jialin y HUANG, Zhifu. «Three-dimensional graphene-carbon nanotube reinforced ceramics and computer simulation». En: *Ceram. Int.* 47.24 (2021), págs. 33941-33955. ISSN: 0272-8842. DOI: [10.1016/j.ceramint.2021.08.304](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.304).

ZHDANOV, Michael. «Generalized effective-medium theory of induced polarization». En: *Geophysics* 73.5 (2008), F197-F211. DOI: <https://doi.org/10.1190/1.2973462>.

ZHU, Yu; ZHANG, Haibo; ZHANG, Zhaocai y YAO, Yan. «Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of hydration process and drying shrinkage for cement paste

with W/C of 0.25 affected by high range water reducer». En: *Constr. Build. Mater.* 131 (2017), págs. 536-541. ISSN: 0950-0618. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.099>.

ANEXO. TEORÍA CLÁSICA PARA LA PIEZOELECTRICIDAD

En este capítulo se muestra el desarrollo de las ecuaciones constitutivas para la piezoelectricidad de medios continuos deformados en proporción infinitesimal mediante una aproximación diferencial que no utiliza funcionales para la energía libre¹, que a su vez, generan campos eléctricos débiles con carácter cuasiestático. Dichas ecuaciones constitutivas parten de la idea de la conservación de la energía y su relación con las otras leyes de conservación; tales como la masa, la carga eléctrica, y las cantidades de movimiento lineal y angular. De manera que aquí se presenta un desarrollo de las leyes de conservación en un sistema coordinado que ha evolucionado en el tiempo junto con el continuo (sistema de referencia actual). Pero en el caso de nuestro material de estudio, el cemento, conocemos sus observables en el estado de referencia antes que en su estado actual. Por lo tanto, es necesario retornar la expresión para la conservación de la energía a las coordenadas de referencia. Para después deducir las expresiones canónicas o generatrices de las ecuaciones constitucionales para la piezoelectricidad. Durante el desarrollo, se notará que las expresiones generatrices dependen totalmente de la forma que tenga la función de la energía libre χ , que en general dependerá de la deformación que sufra el material y el campo eléctrico producido por el efecto piezoeléctrico².

A continuación en la tabla 19 se presenta la notación que se usará en el anexo para expresar las cantidades físicas usadas en la teoría lineal de la piezoelectricidad. En el estado actual, tanto la red como la carga electrónica mantienen el mismo volumen v .

¹Triana-Camacho; Quintero-Orozco y Perez-Taborda, «Cement-Based Piezoelectricity Application: A Theoretical Approach», óp.cit.

²Ibíd.

Tabla 19: Notación de las cantidades físicas e índices empleados en este anexo.

Cantidad física	Notación en el estado de referencia	Notación en el estado actual
Volumen	V	v
Masa	M	m
Densidad volumétrica de masa	ρ_0	ρ
Carga eléctrica total	Q	q
Carga electrónica	Q^e	q^e
Carga de la red	Q^l	q^l
Densidad de carga negativa	μ_0^e	μ^e
Densidad de carga positiva	μ_0^l	μ^l
Desplazamiento infinitesimal	-	η_i
Vector o tensor	X_{KL}, X_K	y_i, y_{ij}
Velocidad del continuo	u_k	u_k
Derivada parcial	$X_{K,L}$	$y_{i,i}$

LEYES DE CONSERVACIÓN DESDE UNA APROXIMACIÓN DIFERENCIAL

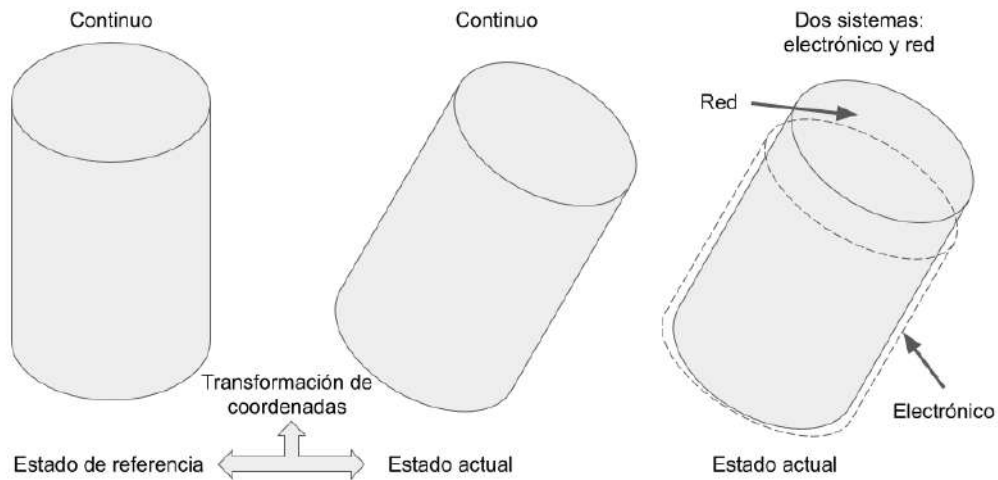
La piezoelectricidad se define como la polarización eléctrica o deformación de un material luego de aplicar una perturbación externa. Cuando la perturbación externa es un esfuerzo mecánico, y este genera una polarización eléctrica en el material, se le llama efecto piezoeléctrico directo. Por el contrario, cuando al material se le aplica una diferencia de potencial y este se deforma, se le llama efecto piezoeléctrico inverso. Luego, en esta sección se desarrollará la teoría de la piezoelectricidad por efecto directo, considerando un material deformable y polarizable que en adelante será denominado “el continuo”.

El continuo será modelado como dos sistemas, uno conformado por la carga positiva (denominado la red) y otro por la carga negativa (denominado carga electrónica). Los

sistemas estarán superpuestos en una región del espacio. Tal como se observa en la figura 45, el continuo se estudiará en los tres estados descritos a continuación³.

- a En su posición inicial o estado de referencia.
- b En su posición o estado actual.
- c En su estado actual con un desplazamiento infinitesimal.

Figura 45: Estados de un continuo piezoeléctrico



El estado actual hace referencia a un continuo que se encuentra deformado y se desplaza a una velocidad.

³En las posiciones inicial y actual la red y la carga electrónica están superpuestas en la misma región del espacio, mientras que en otro caso, la carga electrónica será la única que puede experimentar un desplazamiento infinitesimal respecto a la red.

Conservación de la masa. Considerando el caso general, durante su traslación, deformación y polarización eléctrica, el continuo no cambiará su masa, es decir, $M = m$. Por lo tanto:

$$\int_V \rho_0 dV = \int_v \rho dv. \quad (8.1)$$

Además, teniendo en cuenta que los volúmenes de los estados de referencia y actual están relacionados mediante el Jacobiano J , a través de $dv = JdV$.

$$\begin{aligned} \int_V \rho_0 dV &= \int_V \rho J dV, \\ \int_V (\rho_0 - \rho J) dV &= 0, \\ \rho_0 &= \rho J. \end{aligned} \quad (8.2)$$

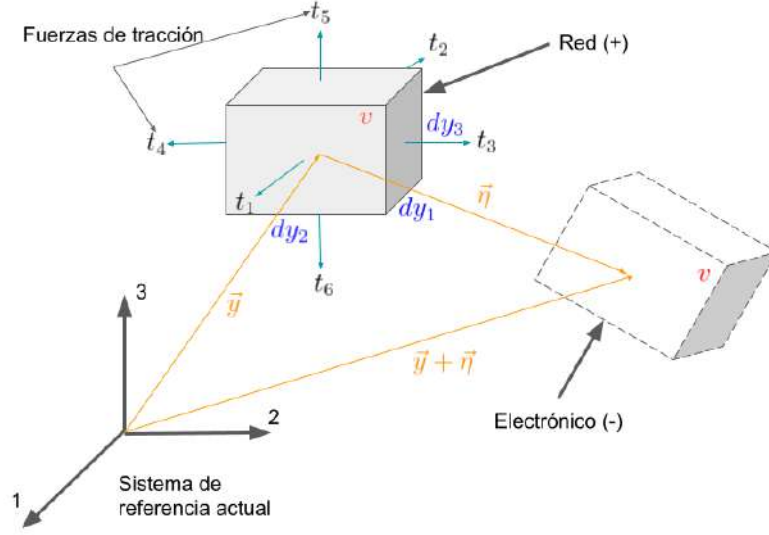
También es posible demostrar que la masa será invariante en el tiempo a partir de su derivada.

$$\begin{aligned} \frac{dm}{dt} &= \frac{d}{dt}(\rho dv) = \dot{\rho} dv + \rho \frac{d}{dt}(dv) = 0, \\ \dot{\rho} dv + \rho u_{i,i} dv &= 0, \\ \dot{\rho} + \rho u_{i,i} &= 0. \end{aligned} \quad (8.3)$$

La ecuación 8.3 constituye la conservación de la masa del continuo en relación con el gradiente de velocidad $u_{i,i}$ del continuo.

Conservación de la carga eléctrica. El estudio de la conservación de la carga eléctrica del continuo tiene mayor relevancia en el estado actual con un desplazamiento infinitesimal. Por ese motivo, a este modelo para la polarización se le conoce como el de dos continuos refiriéndose a la carga electrónica y de la red, por separado.

Figura 46: Desplazamiento entre los elementos de volumen del continuo electrónico y de la red



El continuo electrónico ha sufrido un desplazamiento infinitesimal respecto a la red, debido a la deformación del continuo (ver figura 46). Asumiendo que el volumen de la red y del continuo electrónico son iguales, cualquier variación del desplazamiento infinitesimal debe ser nulo

$$\eta_{k,k} = \frac{\partial \eta_k(y)}{\partial y_k} = 0. \quad (8.4)$$

La ecuación 8.4 y la condición de neutralidad de la carga en el estado actual con un desplazamiento infinitesimal, $\mu^l(y_i) + \mu^e(y_i + \eta_i) = 0$; son suficientes para explicar la polarización del continuo:

$$P_i = \mu^l(y_i) [-\eta(y_i)] = \mu^e(y_i + \eta_i) \eta_i \approx \mu^e(y_i) \eta_i, \quad (8.5)$$

Bajo la aproximación $\mu^e(y_i) \approx \mu^e(y_i + \eta_i)$. A partir de la conservación de la carga entre los estados de referencia y actual

$$Q = q, \quad (8.6)$$

$$\int_V [\mu^l(X_K) + \mu^e(X_K)] dV = \int_v [\mu^l(y_i) + \mu^e(y_i + \eta_i)] dv,$$

al igual que para la conservación de la masa, los volúmenes de los estados de referencia y actual están relacionados mediante el jacobiano J . A través de $v = JdV$. Entonces, partiendo de la ecuación 8.6 se obtiene:

$$\int_V [\mu^l(X_K) - \mu^l(y_i)J + \mu^e(X_K) - \mu^e(y_i + \eta_i)J] dV = 0, \quad (8.7)$$

$$\mu^l(X_K) - \mu^l(y_i)J + \mu^e(X_K) - \mu^e(y_i + \eta_i)J = 0.$$

En la ecuación 8.7, cuando se separa el continuo electrónico y la red en los estados de referencia y actual se obtiene:

$$\begin{aligned} \mu^l(X_K) - \mu^l(y_i)J &= 0, \\ \mu^e(X_K) - \mu^e(y_i + \eta_i)J &= 0. \end{aligned} \quad (8.8)$$

Bajo la condición que la carga eléctrica de la red q^l y del continuo electrónico q^e serán invariantes en el tiempo, para la red resulta:

$$\begin{aligned} \frac{dq^l}{dt} &= \frac{d}{dt} [\mu^l(y_i)dv] = 0, \\ \dot{\mu}^l(y_i)dv + \mu^l(y_i)\frac{d}{dt}(dv) &= 0, \\ \dot{\mu}^l(y_i)dv + \mu^l(y_i)u_{i,i}dv &= 0, \end{aligned} \quad (8.9)$$

y para el continuo electrónico resulta:

$$\begin{aligned}\frac{dq^e}{dt} &= \frac{d}{dt} [\mu^e(y_i + \eta_i)dv] = 0, \\ \dot{\mu}^e(y_i + \eta_i)dv + \mu^e(y_i + \eta_i)\frac{d}{dt}(dv) &= 0, \\ \dot{\mu}^e(y_i + \eta_i)dv + \mu^e(y_i + \eta_i)(u_{i,i} + \dot{\eta}_{i,i})dv &= 0.\end{aligned}\tag{8.10}$$

De la ecuación 8.4 se puede deducir que también una variación de la velocidad del desplazamiento infinitesimal será nula $\dot{\eta}_{i,i}$. Entonces, las ecuaciones 8.9 y 8.10 se reducen a:

$$\dot{\mu}^l(y_i) + \mu^l(y_i)u_{i,i} = 0,\tag{8.11}$$

$$\dot{\mu}^e(y_i + \eta_i) + \mu^e(y_i + \eta_i)u_{i,i} = 0,\tag{8.12}$$

respectivamente. Luego, para que la carga de la red y del continuo electrónico se conserven, se deben cumplir las ecuaciones 8.11 y 8.12. Ambas relacionadas con el gradiente de la velocidad del continuo.

Conservación de la cantidad de movimiento lineal. Una vez se ha deformado, sobre las cargas eléctricas del continuo electrónico y de la red actúa un campo eléctrico cuasiestático, en los trabajos de Tiersten^{4,5} lo denominan campo eléctrico Maxwelliano. Luego, para obtener la expresión para la conservación de la cantidad de movimiento lineal se debe considerar dicho campo eléctrico Maxwelliano E_k ; la fuerza de tracción t_k entre las caras de los elementos de volumen adyacentes en la red (ver figura 46), que puede ser escrita en términos del tensor de esfuerzo de Cauchy τ_{jk} , como $t_k = n_j\tau_{jk}$,

⁴Tiersten, H. F. «On the nonlinear equations of thermo-electroelasticity». En: *International Journal of Engineering Science* 9.7 (1971), págs. 587-604. ISSN: 0020-7225. DOI: [https://doi.org/10.1016/0020-7225\(71\)90062-0](https://doi.org/10.1016/0020-7225(71)90062-0).

⁵Tiersten, H. F. «Nonlinear electroelastic equations cubic in the small field variables». En: *The Journal of the Acoustical Society of America* 57.3 (1975), págs. 660-666. DOI: 10.1121/1.380490.

donde n_j es el vector normal a la superficie y f_k , la fuerza sobre el cuerpo por unidad de volumen que actúa sobre el continuo.

Introduciendo las tres fuerzas que actúan sobre los elementos de volumen vistos en la figura 46, en la segunda ley de Newton. La variación de la cantidad de movimiento lineal en términos de la densidad de masa toma la forma:

$$\frac{d}{dt}(u_k \rho dv) = \mu^l(y_k) E_k(y_k) dv + \mu^e(y_k + \eta_k) E_k(y_k + \eta_k) dv + t_k ds + \rho f_k dv. \quad (8.13)$$

Primero se desarrollará el término de la variación del momento lineal. Resolviendo la derivada de producto se obtiene:

$$\frac{d}{dt}(u_k \rho dv) = u_k \frac{d}{dt}(\rho dv) + \rho dv \frac{d}{dt}(u_k). \quad (8.14)$$

La conservación de la masa implica que $\frac{d}{dt}(\rho dv) = 0$. Luego la variación de la cantidad de movimiento lineal da como resultado:

$$\frac{d}{dt}(u_k dv) = \rho dv \frac{du_k}{dt}. \quad (8.15)$$

A continuación, se resuelve el lado derecho de la igualdad en la ecuación 8.13, iniciando con la fuerza eléctrica sobre el continuo electrónico, se hará una expansión en serie de Taylor del campo eléctrico Maxwelliano $E_k(y_k + \eta_k)$ en función de η_k .

$$E_k(y_k + \eta_k) \approx E_k(y_k) + \eta_k E_{k,j}(y_k). \quad (8.16)$$

De manera que la fuerza eléctrica de interacción entre los dos continuos y el campo

eléctrico Maxwelliano se puede simplificar como se observa a continuación:

$$\begin{aligned} \mu^l(y_k)E_k(y_k)dv + \mu^e(y_k + \eta_k)E_k(y_k + \eta_k)dv = \\ \mu^l(y)E_k(y_k)dv + \mu^e(y_k + \eta_k) [E_k(y_k) + \eta_k E_{k,j}(y_k)] dv. \end{aligned} \quad (8.17)$$

Bajo la condición de neutralidad de la carga eléctrica de los dos continuos $\mu^e(y_k + \eta_k) = -\mu^l(y_k)$. El lado derecho de la igualdad en la ecuación 8.17 se reduce a:

$$\begin{aligned} \mu^l(y_k)E_k(y_k)dv - \mu^l(y_k) [E_k(y_k) + \eta_k E_{k,j}(y_k)] dv = \\ \mu^l(y_k)E_k(y_k)dv - \mu^l(y_k)E_k(y_k) - \mu^l(y_k)\eta_k E_{k,j}(y_k)dv = \\ -\mu^l(y_k)\eta_k E_{k,j}(y_k)dv. \end{aligned} \quad (8.18)$$

Reemplazando la ecuación 8.5, la ecuación 8.18 se obtiene:

$$P_k E_{k,j}(y_k)dv = f_k^E dv, \quad (8.19)$$

donde el término no lineal $P_k E_{k,j}$ es equivalente al vector fuerza eléctrica f_k^E sobre el continuo. Ahora se resolverá el término de la fuerza de tracción por unidad de área en la ecuación 8.13, el cual será escrito en términos del tensor de Cauchy τ_{mk} .

$$\begin{aligned} t_k ds = \tau_{mk} n_m ds = \\ \tau_{1k} \left(y_k + \frac{1}{2} dy_1 \hat{i}_1 \right) dy_2 dy_3 - \tau_{1k} \left(y_k - \frac{1}{2} dy_1 \hat{i}_1 \right) dy_2 dy_3 \\ + \tau_{2k} \left(y_k + \frac{1}{2} dy_2 \hat{i}_2 \right) dy_3 dy_1 - \tau_{2k} \left(y_k - \frac{1}{2} dy_2 \hat{i}_2 \right) dy_3 dy_1 \\ + \tau_{3k} \left(y_k + \frac{1}{2} dy_3 \hat{i}_3 \right) dy_1 dy_2 - \tau_{3k} \left(y_k - \frac{1}{2} dy_3 \hat{i}_3 \right) dy_1 dy_2. \end{aligned} \quad (8.20)$$

Ahora, se hará una expansión de Taylor del tensor de Cauchy τ_{1k} en función de y_1 . Se

tomará una aproximación hasta el término de orden 1 de la expansión.

$$\tau_{1k} \left(y_k \pm \frac{1}{2} dy_1 \hat{i}_1 \right) \approx \left[\tau_{1k}(y_k) \pm \tau_{1k,1}(y_k) \frac{1}{2} dy_1 \right], \quad (8.21)$$

luego,

$$\tau_{1k} \left(y_k + \frac{1}{2} dy_1 \hat{i}_1 \right) - \tau_{1k} \left(y_k - \frac{1}{2} dy_1 \hat{i}_1 \right) = \tau_{1k,1}(y_k) dy_1, \quad (8.22)$$

de manera semejante para τ_{2k} y τ_{3k} , se obtiene:

$$\tau_{2k} \left(y_k + \frac{1}{2} dy_2 \hat{i}_2 \right) - \tau_{2k} \left(y_k - \frac{1}{2} dy_2 \hat{i}_2 \right) = \tau_{2k,1}(y_k) dy_2, \quad (8.23)$$

$$\tau_{3k} \left(y_k + \frac{1}{2} dy_3 \hat{i}_3 \right) - \tau_{3k} \left(y_k - \frac{1}{2} dy_3 \hat{i}_3 \right) = \tau_{3k,1}(y_k) dy_3. \quad (8.24)$$

Por lo tanto, la ecuación 8.20 en combinación con las ecuaciones 8.22, 8.23 y 8.24 se reduce a:

$$\begin{aligned} t_k ds &= \tau_{1k,1}(y_k) dy_1 dy_2 dy_3 + \tau_{2k,2}(y_k) dy_1 dy_2 dy_3 + \tau_{3k,3}(y_k) dy_1 dy_2 dy_3, \\ t_k ds &= [\tau_{1k,1}(y_k) + \tau_{2k,2}(y_k) + \tau_{3k,3}(y_k)] dv, \\ t_k ds &= \tau_{mk,m}(y_k) dv. \end{aligned} \quad (8.25)$$

A partir de las operaciones realizadas sobre las tres fuerzas (fuerza eléctrica, fuerza de tracción y fuerza sobre el cuerpo), la ecuación 8.13 se transforma en:

$$\rho \dot{u}_k = f_k^E + \tau_{mk,m} + \rho f_k. \quad (8.26)$$

La ecuación 8.26 proviene de una derivación diferencial o local introducida por Yang en su trabajo de 2017⁶. Y representa la conservación de la cantidad de movimiento lineal del continuo.

Conservación de la cantidad de movimiento angular. La conservación del momento angular también se construye a partir de las fuerzas: eléctrica Maxwelliana, interna o de tracción y fuerza externa sobre el continuo. La variación en el tiempo del momentum angular escrita en términos de la densidad de masa se plantea como sigue:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(\varepsilon_{ijk}y_ju_k\rho dv) = \\ \varepsilon_{ijk}y_j\mu^l(y_j)E_k(y_j)dv + \varepsilon_{ijk}[y_j + \eta_j]\mu^e(y_j + \eta_j)E_k(y_j + \eta_j)dv \\ + \varepsilon_{ijk}\left[y_j + \frac{1}{2}dy_m\delta_{mj}\right]t_kds \\ + \varepsilon_{ijk}y_j\rho f_kdv. \end{aligned} \quad (8.27)$$

Al momento angular en función de la densidad de masa se le aplica la derivación del producto.

$$\frac{d}{dt}(\varepsilon_{ijk}y_ju_kdv) = \varepsilon_{ijk}y_j\rho dv \frac{d}{dt}(u_k) + \varepsilon_{ijk}\rho dv \frac{d}{dt}(y_j) + \varepsilon_{ijk}y_ju_k \frac{d}{dt}(\rho dv). \quad (8.28)$$

Considerando el segundo término de la ecuación 8.28, y cambiando el índice j por k en el tensor de permutación, se obtiene:

$$\varepsilon_{ijk}u_k\rho dv \frac{d}{dt}(y_j) = \varepsilon_{ikk}u_ku_k\rho dv = 0. \quad (8.29)$$

⁶Yang, Jiashi. «Differential derivation of momentum and energy equations in electroelasticity». En: *Acta Mechanica Solida Sinica* 30.1 (2017), págs. 21-26. ISSN: 0894-9166. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.camss.2016.05.001>.

El tercer término de la ecuación 8.28 corresponde con la conservación de la masa. Luego, $\varepsilon_{ijk}y_j u_k \frac{d}{dt}(\rho dv) = 0$. El segundo y tercer término de la ecuación 8.28 son cero, y la variación del momento angular, resulta en:

$$\frac{d}{dt}(\varepsilon_{ijk}y_j u_k \rho dv) = \varepsilon_{ijk}y_j \rho dv \frac{d}{dt}(u_k) = \varepsilon_{ijk}y_j \dot{u}_k \rho dv. \quad (8.30)$$

El campo eléctrico, en el segundo término de la fuerza Maxwelliana en la ecuación 8.27 se reemplaza por la expansión de Taylor de la ecuación 8.16. y se obtiene:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ijk}(y_j + \eta_j)\mu^e(y_j + \eta_j)E_k(y_j + \eta_j)dv = \\ \varepsilon_{ijk}(y_j + \eta_j)\mu^e(y_j + \eta_j)[E_k(y_j) + \eta_k E_{k,j}(y_j)]dv. \end{aligned} \quad (8.31)$$

Con la condición de neutralidad de la carga la ecuación 8.31 se expande a:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ijk}(y_j + \eta_j)\mu^e(y_j + \eta_j)E_k(y_j + \eta_j)dv = \\ -\varepsilon_{ijk}(y_j + \eta_j)\mu^l(y_j)[E_k(y_j) + \eta_k E_{k,j}(y_j)]dv \\ = -\varepsilon_{ijk}y_j\mu^l(y_j)[E_k(y_j) + \eta_k E_{k,j}(y_j)]dv - \eta_j\varepsilon_{ijk}\mu^l(y_j)[E_k(y_j) + \eta_k E_{k,j}(y_j)]dv \\ = -\varepsilon_{ijk}y_j\mu^l(y_j)E_k(y_j)dv - \varepsilon_{ijk}y_j\mu^l(y_j)\eta_k E_{k,j}(y_j)dv \\ -\varepsilon_{ijk}\eta_j\mu^l(y_j)E_k(y_j)dv - \varepsilon_{ijk}\eta_j\mu^l(y_j)\eta_k E_{k,j}(y_j)dv. \end{aligned} \quad (8.32)$$

Luego, el término completo de la fuerza Maxwelliana de la ecuación 8.27 se reduce a:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ijk}y_j\mu^l(y_j)E_k(y_j)dv + \varepsilon_{ijk}(y_j + \eta_j)\mu^e(y_j + \eta_j)E_k(y_j + \eta_j)dv = \\ \varepsilon_{ijk}y_j\mu^l(y_j)E_k(y_j)dv - \varepsilon_{ijk}y_j\mu^l(y_j)E_k(y_j)dv - \\ \varepsilon_{ijk}y_j\mu^l(y_j)\eta_k E_{k,j}(y_j)dv - \varepsilon_{ijk}\eta_j\mu^l(y_j)E_k(y_j)dv - \\ \varepsilon_{ijk}\eta_j\mu^l(y_j)\eta_k E_{k,j}(y_j)dv. \end{aligned} \quad (8.33)$$

Los dos primeros términos al lado derecho de la igualdad, en la ecuación 8.33, se anulan:

$$\begin{aligned} & \varepsilon_{ijk} y_j \mu^l(y_j) E_k(y_j) dv + \varepsilon_{ijk} (y_j + \eta_j) \mu^e(y_j + \eta_j) E_k(y_j + \eta_j) dv = \\ & -\varepsilon_{ijk} y_j \mu^l(y_j) \eta_k E_{k,j}(y_j) dv - \varepsilon_{ijk} \eta_j \mu^l(y_j) E_k(y_j) dv - \varepsilon_{ijk} \eta_j \mu^l(y_j) \eta_k E_{k,j}(y_j) dv. \end{aligned} \quad (8.34)$$

Por otro lado, el tercer término de la ecuación 8.34 también es nulo, debido a el producto vectorial del desplazamiento infinitesimal η_j con él mismo. Como consecuencia, el término de la fuerza Maxwelliana de la ecuación 8.27 da como resultado:

$$\begin{aligned} & \varepsilon_{ijk} y_j \mu^l(y_j) E_k(y_j) dv + \varepsilon_{ijk} (y_j + \eta_j) \mu^e(y_j + \eta_j) E_k(y_j + \eta_j) dv = \\ & \varepsilon_{ijk} y_j P_k E_{k,j}(y_j) dv + \varepsilon_{ijk} P_j E_k(y_j) dv = \\ & \varepsilon_{ijk} y_j f_k^E dv + c_i^E dv. \end{aligned} \quad (8.35)$$

El producto vectorial de la polarización P_j con el campo eléctrico E_k se expresa como el acoplamiento eléctrico c_i^E sobre el continuo, dividido a su vez en la red y el continuo electrónico, es decir, el campo eléctrico Maxwelliano no uniforme interactúa con estas componentes de carga positiva y negativa estableciendo un toque entre los elementos de volumen con cargas opuestas. Finalmente, la fuerza de tracción se reemplaza por el tensor de Cauchy τ_{mk} , el cual se refiere al segundo término de la ecuación 8.27.

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{ijk} \left[y_j + \frac{1}{2} dy_m \delta_{mj} \right] t_k ds &= \varepsilon_{ijk} \left[y_j + \frac{1}{2} dy_m \delta_{mj} \right] \tau_{mk} n_m ds = \\
&\varepsilon_{ijk} \left[y_j + \frac{1}{2} dy_1 \delta_{1j} \right] \tau_{1k} \left(y_j + \frac{1}{2} dy_1 \hat{i}_1 \right) dy_2 dy_3 \\
&- \varepsilon_{ijk} \left[y_j + \frac{1}{2} dy_1 \delta_{1j} \right] \tau_{1k} \left(y_j - \frac{1}{2} dy_1 \hat{i}_1 \right) dy_2 dy_3 \\
&+ \varepsilon_{ijk} \left[y_j + \frac{1}{2} dy_2 \delta_{2j} \right] \tau_{2k} \left(y_j + \frac{1}{2} dy_2 \hat{i}_2 \right) dy_3 dy_1 \\
&- \varepsilon_{ijk} \left[y_j + \frac{1}{2} dy_2 \delta_{2j} \right] \tau_{2k} \left(y_j - \frac{1}{2} dy_2 \hat{i}_2 \right) dy_3 dy_1 \\
&+ \varepsilon_{ijk} \left[y_j + \frac{1}{2} dy_3 \delta_{3j} \right] \tau_{3k} \left(y_j + \frac{1}{2} dy_3 \hat{i}_3 \right) dy_1 dy_2 \\
&- \varepsilon_{ijk} \left[y_j + \frac{1}{2} dy_3 \delta_{3j} \right] \tau_{3k} \left(y_j - \frac{1}{2} dy_3 \hat{i}_3 \right) dy_1 dy_2.
\end{aligned} \tag{8.36}$$

Usando la expansión en serie de Taylor de la ecuación 8.21, para los términos τ_{mk} del tensor de Cauchy, resulta en:

$$\begin{aligned}
&\varepsilon_{ijk} \left[y_j + \frac{1}{2} dy_m \delta_{mj} \right] t_k ds = \\
&\varepsilon_{ijk} \left[y_j + \frac{1}{2} dy_1 \delta_{1j} \right] \left[\tau_{1k}(y_j) \pm \frac{1}{2} dy_1 \tau_{1k,1}(y_j) \right] dy_2 dy_3 \\
&- \varepsilon_{ijk} \left[y_j + \frac{1}{2} dy_1 \delta_{1j} \right] \left[\tau_{1k}(y_j) \pm \frac{1}{2} dy_1 \tau_{1k,1}(y_j) \right] dy_2 dy_3 \\
&+ \varepsilon_{ijk} \left[y_j + \frac{1}{2} dy_2 \delta_{2j} \right] \left[\tau_{2k}(y_j) \pm \frac{1}{2} dy_2 \tau_{2k,2}(y_j) \right] dy_3 dy_1 \\
&- \varepsilon_{ijk} \left[y_j + \frac{1}{2} dy_2 \delta_{2j} \right] \left[\tau_{2k}(y_j) \pm \frac{1}{2} dy_2 \tau_{2k,2}(y_j) \right] dy_3 dy_1 \\
&+ \varepsilon_{ijk} \left[y_j + \frac{1}{2} dy_3 \delta_{3j} \right] \left[\tau_{3k}(y_j) \pm \frac{1}{2} dy_3 \tau_{3k,3}(y_j) \right] dy_1 dy_2 \\
&- \varepsilon_{ijk} \left[y_j + \frac{1}{2} dy_3 \delta_{3j} \right] \left[\tau_{3k}(y_j) \pm \frac{1}{2} dy_3 \tau_{3k,3}(y_j) \right] dy_1 dy_2.
\end{aligned} \tag{8.37}$$

Resolviendo los paréntesis en la ecuación 8.37, y como ejemplo se presenta el desarrollo de para la superficie $dy_2 dy_3$ resultando en:

$$\begin{aligned} & \varepsilon_{ijk} \left[y_j + \frac{1}{2} dy_1 \delta_{1j} \right] \left[\tau_{1k}(y_j) + \frac{1}{2} dy_1 \tau_{1k,1}(y_j) \right] dy_2 dy_3 \\ & - \varepsilon_{ijk} \left[y_j - \frac{1}{2} dy_1 \delta_{1j} \right] \left[\tau_{1k}(y_j) - \frac{1}{2} dy_1 \tau_{1k,1}(y_j) \right] dy_2 dy_3. \end{aligned} \quad (8.38)$$

Factorizando el tensor de permutación ε_{ijk} y el diferencial de área $dy_2 dy_3$ en la ecuación 8.38, se obtiene:

$$\begin{aligned} & [y_j dy_1 \tau_{1k,1}(y_j) + dy_1 \delta_{1j} \tau_{1k}(y_j)] \varepsilon_{ijk} dy_2 dy_3 = \\ & \varepsilon_{ijk} y_j \tau_{1k,1}(y_j) dv + \varepsilon_{ijk} \delta_{1j} \tau_{1k}(y_j) dv. \end{aligned} \quad (8.39)$$

En consecuencia, el segundo término de la ecuación 8.27 da como resultado:

$$\varepsilon_{ijk} \left[y_j + \frac{1}{2} dy_m \delta_{mj} \right] t_k ds = \varepsilon_{ijk} y_j \tau_{mk,m}(y_j) dv + \varepsilon_{ijk} \delta_{mj} \tau_{mk}(y_j) dv, \quad (8.40)$$

y la ecuación 8.27 se reduce a:

$$\begin{aligned} & \varepsilon_{ijk} y_j \dot{u}_k \rho dv = \\ & \varepsilon_{ijk} y_j f_k^E dv + c_i^E dv + \varepsilon_{ijk} y_j \tau_{mk,m}(y_j) dv + \varepsilon_{ijk} \delta_{mj} \tau_{mk}(y_j) dv + \varepsilon_{ijk} y_j \rho f_k dv. \end{aligned} \quad (8.41)$$

Agrupando los términos y factorizando el tensor de permutación ε_{ijk} y la posición del elemento de volumen de la red en el estado actual y_j , se obtiene:

$$\varepsilon_{ijk} y_j \left[\rho \dot{u}_k - f_k^E - \tau_{mk,m}(y_j) - \rho f_k \right] = c_i^E + \varepsilon_{ijk} \delta_{mj} \tau_{mk}(y_j). \quad (8.42)$$

En la ecuación 8.42, el término en corchete esta relacionado con la conservación de la

cantidad de movimiento lineal (ecuación 8.26). Entonces, el término que acompaña a $\varepsilon_{ijk}y_j$ es nulo. Además, cambiando el índice m por j al lado derecho de la ecuación 8.42, resulta la ecuación que describe la conservación del momento angular de un continuo electroelástico:

$$c_i^E + \varepsilon_{ijk}\tau_{jk}(y_j) = 0. \quad (8.43)$$

Adicionalmente, sabemos que el acoplamiento o torque eléctrico c_i^E está definido como un producto vectorial entre la polarización y el campo eléctrico, de manera que, la ecuación 8.43 se puede reescribir como sigue:

$$\varepsilon_{ijk}P_jE_k + \varepsilon_{ijk}\tau_{jk}(y_j) = 0. \quad (8.44)$$

Factorizando el tensor de permutación. La suma $P_jE_k + \tau_{jk}$ es un tensor simétrico que se puede escribir:

$$\tau_{jk}^S = P_jE_k + \tau_{jk}. \quad (8.45)$$

El término P_jE_k , se reduce al tensor de estrés de Maxwell T_{jk}^E considerando una aproximación cuasiestática sin corrientes de desplazamiento⁷. Por otra parte, es posible demostrar que el tensor de Cauchy es antisimétrico multiplicando la ecuación 8.43 por el tensor de permutación ε_{iqr} .

$$\begin{aligned} \varepsilon_{iqr}c_i^E + \varepsilon_{iqr}\varepsilon_{ijk}\tau_{jk}(y_j) &= 0 \\ \delta_{jq}\delta_{kr}\tau_{jk}(y_j) - \delta_{jr}\delta_{kq}\tau_{jk}(y_j) &= -\varepsilon_{iqr}c_i^E \\ \tau_{qr}(y_q) - \tau_{rq}(y_r) &= -\varepsilon_{iqr}c_i^E. \end{aligned} \quad (8.46)$$

⁷Griffiths, David J. *Introduction to electrodynamics*. Prentice Hall New Jersey, 1999.

En conclusión, la demostración presentada en la ecuación 8.46 implica que el tensor de Cauchy es antisimétrico.

Conservación de la energía. La energía total sobre los continuos será una combinación de la energía cinética $\frac{1}{2}u_k u_k \rho$ y su energía interna ε^{in} , ambas por unidad de masa. Luego, la planteamiento para la conservación de la energía toma la forma:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{2} u_k u_k \rho dv + \varepsilon^{in} \rho dv \right] = \\ = \mu^l(y_j) E_k(y_j) u_k(y_j) dv + \mu^e(y_j + \eta_j) E_k(y_j + \eta_j) [u_k(y_j) + \dot{\eta}_k] dv \\ + t_k u_k ds \\ + \rho f_k u_k dv. \end{aligned} \quad (8.47)$$

La variación de la energía total (cinética más interna) respecto al tiempo es descrita a través de la suma de potencias en términos de la fuerza eléctrica sobre los continuos electrónico y la red, la tracción sobre las paredes del diferencial de volumen de la figura 46 y la fuerza externa sobre el continuo, tal como se expreso en la ecuación 8.47. A continuación, se aplica la regla del producto al término de la energía total.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{2} u_k u_k \rho dv + \varepsilon^{in} \rho dv \right] = \\ \rho dv \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{2} u_k u_k + \varepsilon^{in} \right] + \left[\frac{1}{2} u_k u_k + \varepsilon^{in} \right] \frac{d}{dt} [\rho dv]. \end{aligned} \quad (8.48)$$

El término $\frac{d}{dt} [\rho dv]$ representa la conservación de la masa; por lo tanto, este término es nulo, simplificando la expresión anterior como sigue:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{1}{2} u_k u_k \rho dv + \varepsilon^{in} \rho dv \right] = \rho dv \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{2} u_k u_k + \varepsilon^{in} \right]. \quad (8.49)$$

A continuación, se resuelve la suma de derivadas de la energía cinética y la energía interna:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{1}{2} u_k u_k dv + \varepsilon^{in} dv \right] = \rho dv u_k \frac{d}{dt} u_k + \rho dv \frac{d}{dt} \varepsilon^{in}. \quad (8.50)$$

Luego, se realizará el desarrollo para el término de la potencia eléctrica, aplicando la expansión de Taylor presentada en la ecuación 8.16.

$$\begin{aligned} & \mu^l(y_j) E_k(y_j) u_k(y_j) dv + \mu^e(y_j + \eta_j) E_k(y_j + \eta_j) [u_k(y_j) + \dot{\eta}_k] dv \approx \\ & \mu^l(y_j) E_k(y_j) u_k(y_j) dv + \mu^e(y_j + \eta_j) [E_k(y_j) + E_{k,j}(y_j) \eta_j] [u_k(y_j) + \dot{\eta}_k] dv. \end{aligned} \quad (8.51)$$

En la ecuación 8.51. Se resolverá el producto escalar de los binomios de campo eléctrico, derivada direccional del campo y velocidades de la red y el continuo electrónico.

$$\begin{aligned} & \mu^l(y_j) E_k(y_j) u_k(y_j) dv \\ & + \mu^e(y_j + \eta_j) [E_k(y_j) u_k(y_j) + E_k(y_j) \dot{\eta}_k + E_{k,j}(y_j) \eta_j u_k(y_j) + E_{k,j}(y_j) \eta_j \dot{\eta}_k] dv. \end{aligned} \quad (8.52)$$

El término de segundo orden en el desplazamiento infinitesimal $\eta_j \dot{\eta}_k = \eta_j \dot{\eta}_j = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \eta_j^2 \approx 0$ se supone nulo. Luego se aplica el factor común $E_k(y_j) u_k(y_j) dv$ para obtener:

$$\begin{aligned} & \left[\mu^l(y_j) + \mu^e(y_j + \eta_j) \right] E_k(y_j) u_k(y_j) dv \\ & + \mu^e(y_j + \eta_j) [E_k(y_j) \dot{\eta}_k + E_{k,j}(y_j) \eta_j u_k(y_j)] dv. \end{aligned} \quad (8.53)$$

Nuevamente, debido a la neutralidad de la carga eléctrica, el término $\mu^l(y_j) + \mu^e(y_j + \eta_j)$ es nulo. Además, aplicando la ecuación $P_j = \mu^e(y_j + \eta_j) \eta_j$ sobre la ecuación 8.53, se obtiene:

$$\mu^e(y_j + \eta_j)E_k(y_j)\dot{\eta}_k dv + P_i E_{k,j}(y_j)u_k(y_j)dv. \quad (8.54)$$

Al primer término $\mu^e(y_j + \eta_j)E_k(y_j)\dot{\eta}_k$ se le denomina potencia eléctrica del cuerpo w^E y al producto $P_j E_{k,j}$ se le conoce como fuerza eléctrica sobre el continuo, la cual fue previamente definida en la subsección 8.

$$\begin{aligned} \mu^l(y_j)E_k(y_j)u_k(y_j)dv + \mu^e(y_j + \eta_j)E_k(y_j + \eta_j)[u_k(y_j) + \dot{\eta}_k]dv = \\ w^E dv + f_k^E u_k(y_j)dv. \end{aligned} \quad (8.55)$$

Finalmente, se reemplaza la fuerza de tracción por el tensor de Cauchy siguiendo un procedimiento semejante al presentado en la sección 8. Entonces, la Potencia debido a la la fuerza de tracción toma la forma:

$$\begin{aligned} t_k u_k ds = \tau_{mk} n_m u_k ds = \\ \tau_{1k} \left(y_j + \frac{1}{2} dy_1 \hat{i}_1 \right) u_k \left(y_j + \frac{1}{2} dy_1 \hat{i}_1 \right) dy_2 dy_3 \\ - \tau_{1k} \left(y_j - \frac{1}{2} dy_1 \hat{i}_1 \right) u_k \left(y_j - \frac{1}{2} dy_1 \hat{i}_1 \right) dy_2 dy_3 \\ + \tau_{2k} \left(y_j + \frac{1}{2} dy_2 \hat{i}_2 \right) u_k \left(y_j + \frac{1}{2} dy_2 \hat{i}_2 \right) dy_3 dy_1 \\ - \tau_{2k} \left(y_j - \frac{1}{2} dy_2 \hat{i}_2 \right) u_k \left(y_j - \frac{1}{2} dy_2 \hat{i}_2 \right) dy_3 dy_1 \\ + \tau_{3k} \left(y_j + \frac{1}{2} dy_3 \hat{i}_3 \right) u_k \left(y_j + \frac{1}{2} dy_3 \hat{i}_3 \right) dy_1 dy_2 \\ - \tau_{3k} \left(y_j - \frac{1}{2} dy_3 \hat{i}_3 \right) u_k \left(y_j - \frac{1}{2} dy_3 \hat{i}_3 \right) dy_1 dy_2. \end{aligned} \quad (8.56)$$

Ahora se aplica expansión en serie de Taylor al tensor de Cauchy τ_{1k} y a la velocidad u_k . Luego, se replica el desarrollo realizado para la coordenada 1, en las coordenadas 2 y 3 en el estado actual.

$$\begin{aligned}
t_k u_k ds &= \tau_{mk} n_m u_k ds = \\
&\tau_{1k} \left(y_j + \frac{1}{2} dy_1 \hat{i}_1 \right) u_k \left(y_j + \frac{1}{2} dy_1 \hat{i}_1 \right) dy_2 dy_3 \\
&- \tau_{1k} \left(y_j - \frac{1}{2} dy_1 \hat{i}_1 \right) u_k \left(y_j - \frac{1}{2} dy_1 \hat{i}_1 \right) dy_2 dy_3 \approx \\
&\left[\tau_{1k}(y_j) + \frac{1}{2} dy_1 \tau_{1k,1}(y_j) \right] \left[u_k(y_j) + \frac{1}{2} dy_1 u_{k,1}(y_j) \right] dy_2 dy_3 \\
&- \left[\tau_{1k}(y_j) - \frac{1}{2} dy_1 \tau_{1k,1}(y_j) \right] \left[u_k(y_j) - \frac{1}{2} dy_1 u_{k,1}(y_j) \right] dy_2 dy_3,
\end{aligned} \tag{8.57}$$

resolviendo el producto de los corchetes en la ecuación 8.57, resulta:

$$\begin{aligned}
&\left[\tau_{1k} u_k + \tau_{1k} \frac{1}{2} dy_1 u_{k,1} + \frac{1}{2} dy_1 \tau_{1k,1} u_k + \frac{1}{4} dy_1^2 \tau_{1k,1} u_{k,1} \right] dy_2 dy_3 \\
&- \left[\tau_{1k} u_k - \tau_{1k} \frac{1}{2} dy_1 u_{k,1} - \frac{1}{2} dy_1 \tau_{1k,1} u_k + \frac{1}{4} dy_1^2 \tau_{1k,1} u_{k,1} \right] dy_2 dy_3 = \\
&[\tau_{1k}(y_j) u_{k,1}(y_j) + \tau_{1k,1}(y_j) u_k(y_j)] dy_1 dy_2 dy_3 = \\
&\tau_{1k}(y_j) u_{k,1}(y_j) dv + \tau_{1k,1}(y_j) u_k(y_j) dv.
\end{aligned} \tag{8.58}$$

Se realiza el mismo procedimiento para las componentes τ_{2k} y τ_{3k} , resultando en la suma de tres componentes del tensor de Cauchy, como se observa a continuación:

$$\begin{aligned}
&\tau_{1k}(y_j) u_{k,1}(y_j) dv + \tau_{1k,1}(y_j) u_k(y_j) dv \\
&+ \tau_{2k}(y_j) u_{k,2}(y_j) dv + \tau_{2k,2}(y_j) u_k(y_j) dv \\
&+ \tau_{3k}(y_j) u_{k,3}(y_j) dv + \tau_{3k,3}(y_j) u_k(y_j) dv.
\end{aligned} \tag{8.59}$$

Cada componente del tensor de Cauchy contiene información de dos caras opuestas del elemento de volumen, antes visto en la figura 46. Luego, agregando el índice m se reduce la expresión 8.59 a un solo término.

$$t_k u_k ds = \tau_{mk}(y_j) u_{k,m}(y_j) dv + \tau_{mk,m}(y_j) u_k(y_j) dv. \tag{8.60}$$

Luego de las reducciones aplicadas a cada uno de los términos de la ecuación 8.47, la conservación de la energía toma la forma:

$$\begin{aligned}
\rho dv u_k \frac{d}{dt} u_k + \rho dv \frac{d}{dt} \varepsilon^{in} = \\
w^E dv + f_k^E u_k(y_j) dv \\
+ \tau_{mk}(y_j) u_{k,m}(y_j) dv + \tau_{mk,m}(y_j) u_k(y_j) dv \\
+ \rho f_k u_k dv.
\end{aligned} \tag{8.61}$$

Factorizando los términos que contienen $u_k(y_j)dv$ del lado izquierdo de la igualdad, y los términos que contienen el diferencial de volumen dv del lado derecho de la igualdad, resulta:

$$\begin{aligned}
\left[\rho \frac{d}{dt} u_k + f_k^E + \tau_{mk,m}(y_j) + \rho f_k \right] u_k(y_j) dv = \\
\left[w^E - \rho \frac{d}{dt} \varepsilon^{in} + \tau_{mk}(y_j) u_{k,m}(y_j) \right] dv.
\end{aligned} \tag{8.62}$$

El término en el corchete rectangular del lado izquierdo de la igualdad representa la conservación de la cantidad de movimiento lineal. Es decir, al implementar la ecuación 8.26, el término en el corchete al lado izquierdo de la igualdad se anula. A continuación, se obtiene la ecuación para la conservación de la energía en términos de la energía interna ε^{in} .

$$\rho \varepsilon^{in} = w^E + \tau_{mk}(y_j) u_{k,m}(y_j). \tag{8.63}$$

Por otra parte, la potencia eléctrica se puede reescribir:

$$\begin{aligned}
w^E &= \mu^e(y_j + \eta_j) E_m(y_j) \frac{d}{dt} \eta_m = \\
E_m(y_j) \left\{ \frac{d}{dt} [\mu^e(y_j + \eta_j) \eta_m] - \frac{d}{dt} [\mu^e(y_j + \eta_j)] \eta_m \right\} &= \\
E_m(y_j) \left\{ \dot{P}_m - \dot{\mu}^e(y_j + \eta_j) \eta_m \right\}. &
\end{aligned} \tag{8.64}$$

Con la ecuación para la conservación de la carga 8.12, se simplifica la ecuación 8.64 en:

$$w^E = E_m(y_j) \dot{P}_m + E_m(y_j) \mu^e(y_j + \eta_j) u_{j,j} \eta_m. \tag{8.65}$$

Aplicando la ecuación 8.3 para la conservación de la masa al gradiente de velocidad $u_{j,j}$ y teniendo en cuenta que $P_m = \mu^e(y_j + \eta_j) \eta_m$, la ecuación 8.65 da como resultado:

$$\begin{aligned}
w^E &= E_m(y_j) \dot{P}_m + E_m(y_j) \mu^e(y_j + \eta_j) \frac{-\dot{\rho}}{\rho} \eta_m = \\
E_m \dot{P}_m - \frac{\dot{\rho}}{\rho} E_m P_m &= \\
\frac{E_m}{\rho} [\rho \dot{P}_m - \dot{\rho} P_m]. &
\end{aligned} \tag{8.66}$$

Luego, reemplazando el resultado anterior en la ecuación 8.63 se transforma en:

$$\rho \varepsilon^{in} = E_m \dot{P}_m - \dot{\rho} E_m \frac{P_m}{\rho} + \tau_{mk} u_{k,m}. \tag{8.67}$$

Tiersten⁸, mediante una transformación de Legendre reemplazó la energía interna ε^{in} por la energía libre χ , como se muestra a continuación:

⁸Tiersten, «On the nonlinear equations of thermo-electroelasticity», óp.cit.

$$\chi = \varepsilon^{in} - E_m \frac{P_m}{\rho}, \quad (8.68)$$

la transformación, además de disminuir el número de ecuaciones constitucionales permitió dar una interpretación cuantitativa a través de un observable termodinámico. Como se verá más adelante, la energía libre χ dependerá del gradiente del potencial en las coordenadas de referencia y del tensor de deformación. Derivando respecto al tiempo la ecuación 8.68, resulta:

$$\dot{\chi} = \dot{\varepsilon}^{in} - \dot{E}_m \frac{P_m}{\rho} - E_m \frac{\dot{P}_m}{\rho} + E_m \frac{P_m}{\rho^2} \dot{\rho}, \quad (8.69)$$

despejando la energía interna ε^{in} , se obtiene:

$$\rho \dot{\varepsilon}^{in} = \rho \dot{\chi} + \dot{E}_m P_m + E_m \dot{P}_m - E_m \frac{P_m}{\rho} \dot{\rho}. \quad (8.70)$$

Luego, reemplazando la ecuación 8.70 en la ecuación 8.67, resulta:

$$\begin{aligned} \rho \dot{\chi} + \dot{E}_m P_m + E_m \dot{P}_m - E_m \dot{\rho} \frac{P_m}{\rho} = \\ \frac{E_m}{\rho} [\rho \dot{P}_m - \dot{\rho} P_m] + \tau_{mk} u_{k,m} = \\ E_m \dot{P}_m - E_m \dot{\rho} \frac{P_m}{\rho} + \tau_{mk} u_{k,m}, \end{aligned} \quad (8.71)$$

los términos semejantes en ambos lados de la igualdad $E_m \dot{P}_m$ y $-E_m \dot{\rho} \frac{P_m}{\rho}$ se anulan, y se obtiene una nueva expresión para la conservación de la energía en términos de la energía libre:

$$\rho\dot{\chi} = \tau_{mk}u_{k,m} - \dot{E}_m P_m. \quad (8.72)$$

COORDENADAS DE REFERENCIA

Hay dos razones para considerar dos coordenadas para el continuo, antes llamadas: estado de referencia y estado actual. No es práctico describir el movimiento de cada partícula que compone un continuo, lo adecuado es plantear un sistema coordinado que describa el estado en el que se encuentra el continuo. La otra razón está relacionada con el comportamiento del material, que puede ser afectado por las características del estado en el que se encuentra el continuo. Por ejemplo, ciertos fluidos y sólidos pueden cambiar su comportamiento conforme asumen una nueva forma (cambian su geometría)⁹. De manera que para un sólido deformable como la pasta de cemento, se conoce cada punto del continuo en su estado de referencia X_L , mientras que en el estado actual y_j , no. Ahora, para describir el comportamiento del material se deben incluir cantidades físicas medidas respecto al estado de referencia, como la posición X_L , el gradiente del potencial $\mathcal{W}_K$, el campo eléctrico $\mathcal{E}_L$, la polarización $\mathcal{P}_L$, el vector desplazamiento eléctrico $\mathcal{D}_L$, la densidad de carga libre por unidad de volumen ρ^E , la densidad de masa ρ^0 y el segundo tensor de esfuerzo de Piola-Kirchhoff $\mathcal{T}_{KL}^S$. El segundo tensor $\mathcal{T}_{KL}^S$ surge de una transformación a las coordenadas de referencia del tensor simétrico τ_{KL}^S ; y relaciona la fuerza de tracción con las áreas, ambas en el estado de referencia. Mientras que, los primeros tensores de Piola-Kirchhoff relacionan la fuerza de tracción y la fuerza eléctrica en el estado actual con las áreas en el estado de referencia. Entonces, aquí se describirá la transformación de la conservación de la energía desde el estado actual hacia el estado de referencia. Usando la ecuación 8.45 el tensor simétrico modifica la ecuación 8.72, como sigue:

$$\rho\dot{\chi} = \tau_{mk}^S u_{k,m} - P_m E_k u_{k,m} - \dot{E}_m P_m. \quad (8.73)$$

⁹Abeyaratne, Rohan y Knowles, James K. «A continuum model of a thermoelastic solid capable of undergoing phase transitions». En: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 41.3 (1993), págs. 541-571. ISSN: 0022-5096. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(93\)90048-K](https://doi.org/10.1016/0022-5096(93)90048-K).

Campo y gradiente del potencial. La transformación del campo eléctrico a las coordenadas de referencia en términos del gradiente del potencial $\mathcal{W}_K$ es:

$$\mathcal{W}_K = E_m y_{m,K}, \quad (8.74)$$

multiplicando ambos lados de la igualdad en la ecuación 8.74 por $X_{K,m}$, se obtiene:

$$\mathcal{W}_K X_{K,m} = E_m y_{m,K} X_{K,m} = E_m \frac{\partial y_m}{\partial X_K} \frac{\partial X_K}{\partial y_m}, \quad (8.75)$$

de manera que;

$$E_m = \mathcal{W}_K X_{K,m}, \quad (8.76)$$

la derivada respecto al tiempo de E_m resulta en:

$$\dot{E}_m = \frac{d}{dt} [\mathcal{W}_K X_{K,m}] = \frac{d}{dt} [\mathcal{W}_K] X_{K,m} + \mathcal{W}_K \frac{d}{dt} X_{K,m}. \quad (8.77)$$

Desarrollando el término $X_{K,m}$ en la expresión anterior, resulta:

$$X_{K,m} = \delta_{KL} X_{L,m} = \frac{\partial y_k}{\partial X_L} \frac{\partial X_K}{\partial y_k} X_{L,m}. \quad (8.78)$$

Ahora, derivando respecto al tiempo la derivada parcial respecto al estado actual de la posición en el estado de referencia, obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} X_{K,m} &= \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial y_k}{\partial X_L} \frac{\partial X_K}{\partial y_k} X_{L,m} \right] = \frac{d}{dt} [y_{k,L} X_{K,k} X_{L,m}] = \\ &= \frac{d}{dt} [y_{k,L}] X_{K,k} X_{L,m} + \frac{d}{dt} [X_{K,k}] y_{k,L} X_{L,m} + \frac{d}{dt} [X_{L,m}] y_{k,L} X_{K,k}. \end{aligned} \quad (8.79)$$

Los productos de las derivadas parciales se reducen a los deltas de Kronecker, para luego intercambiar los índices, debido a los delta de Kronecker, como se observa a continuación:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} X_{K,m} &= u_{k,L} X_{K,k} X_{L,m} + \frac{d}{dt} X_{K,k} \delta_{km} + \frac{d}{dt} X_{L,m} \delta_{KL} = \\ &= u_{k,L} X_{K,k} X_{L,m} + \frac{d}{dt} X_{K,m} + \frac{d}{dt} X_{K,m}. \end{aligned} \quad (8.80)$$

Se elimina el término $\frac{d}{dt} X_{K,m}$ que está en ambos lados de la igualdad y despejando $\frac{d}{dt} X_{K,m}$

$$\frac{d}{dt} X_{K,m} = -u_{k,L} X_{K,k} X_{L,m}. \quad (8.81)$$

En el paso siguiente, el resultado 8.81 se reemplaza en la ecuación 8.77, para obtener:

$$\dot{E}_m = \frac{d}{dt} [\mathcal{W}_K X_{K,m}] = \dot{\mathcal{W}}_K X_{K,m} - u_{k,L} X_{K,k} X_{L,m} \mathcal{W}_K. \quad (8.82)$$

A continuación, se reemplaza la ecuación 8.82 en la ecuación 8.73:

$$\rho \dot{\chi} = \tau_{mk}^S u_{k,m} - P_m E_k u_{k,m} - P_m [\dot{\mathcal{W}}_K X_{K,m} - u_{k,L} X_{K,k} X_{L,m} \mathcal{W}_K]. \quad (8.83)$$

Se intercambia el índice L por k en $u_{k,L}$, debido a $X_{L,m}$, como se muestra a continuación:

$$\rho\dot{\chi} = \tau_{mk}^S u_{k,m} - P_m E_k u_{k,m} - P_m \left[\dot{\mathcal{W}}_K X_{K,m} - u_{k,m} X_{K,k} \mathcal{W}_K \right]. \quad (8.84)$$

El término $X_{K,k} \mathcal{W}_K$ es el campo eléctrico respecto a la coordenada actual, lo que permite eliminar el término $P_m E_k u_{k,m}$, actualizando la expresión para la conservación de la energía con el gradiente del potencial en el estado de referencia:

$$\rho\dot{\chi} = \tau_{mk}^S u_{k,m} - P_m \dot{\mathcal{W}}_K X_{K,m}. \quad (8.85)$$

Polarización. En este apartado, se realizará la transformación del vector polarización en la expresión para la conservación de la energía, a las coordenadas de referencia. Teniendo en cuenta que:

$$\mathcal{P}_L = J X_{L,i} P_i. \quad (8.86)$$

Multiplicando a ambos lados de la igualdad por $J^{-1} y_{m,L}$.

$$J^{-1} y_{m,L} \mathcal{P}_L = J^{-1} y_{m,L} J X_{L,i} P_i = \delta_{mi} P_i. \quad (8.87)$$

Se obtiene el resultado:

$$P_m = J^{-1} y_{m,L} \mathcal{P}_L, \quad (8.88)$$

reemplazando la ecuación 8.88 en la ecuación 8.85, se modifica la expresión para la conservación de la energía como sigue:

$$\begin{aligned}
\rho\dot{\chi} &= \tau_{mk}^S u_{k,m} - J^{-1} y_{m,L} \mathcal{P}_L \dot{\mathcal{W}}_K X_{K,m} = \\
&\tau_{mk}^S u_{k,m} - J^{-1} \mathcal{P}_L \dot{\mathcal{W}}_K \delta_{K,L} = \\
&\tau_{mk}^S u_{k,m} - J^{-1} \mathcal{P}_K \dot{\mathcal{W}}_K.
\end{aligned} \tag{8.89}$$

Segundo tensor de Piola-Kirchhoff. El tensor simétrico τ_{mk}^S está relacionado con el segundo tensor de Piola-Kirchhoff $\mathcal{T}_{KL}^S$ mediante la transformación inversa:

$$\tau_{mk}^S = J^{-1} y_{m,K} y_{k,L} \mathcal{T}_{KL}^S. \tag{8.90}$$

Finalmente se transformará el tensor simétrico de Cauchy a las coordenadas de referencia, sustituyendo la ecuación 8.90 en la ecuación 8.89.

$$\rho\dot{\chi} = J^{-1} y_{m,K} y_{k,L} \mathcal{T}_{KL}^S u_{k,m} - J^{-1} \mathcal{P}_K \dot{\mathcal{W}}_K. \tag{8.91}$$

El gradiente de la velocidad $u_{k,m}$ se puede descomponer en la suma de tensores: antisimétrico $\omega_{mk} = \frac{1}{2} [u_{k,m} - u_{m,k}]$ y simétrico $d_{mk} = \frac{1}{2} [u_{k,m} + u_{m,k}]$, transformado la expresión anterior en:

$$\rho\dot{\chi} = J^{-1} y_{m,K} y_{k,L} \mathcal{T}_{KL}^S \omega_{mk} + J^{-1} y_{m,K} y_{k,L} \mathcal{T}_{KL}^S d_{mk} - J^{-1} \mathcal{P}_K \dot{\mathcal{W}}_K. \tag{8.92}$$

En la expresión anterior, el producto entre el tensor antisimétrico ω_{mk} y el tensor simétrico $\mathcal{T}_{KL}^S$ resulta ser cero. Entonces,

$$\rho\dot{\chi} = J^{-1} y_{m,K} y_{k,L} \mathcal{T}_{KL}^S d_{mk} - J^{-1} \mathcal{P}_K \dot{\mathcal{W}}_K, \tag{8.93}$$

y por lo tanto, solo resta resolver el término $y_{m,K}y_{k,L}d_{mk}$ en términos del gradiente de velocidad.

$$\begin{aligned}
y_{m,K}y_{k,L}d_{mk} &= y_{m,K}y_{k,L}\frac{1}{2}[u_{k,m} + u_{m,k}] = \\
&\frac{1}{2}[u_{k,m}y_{m,K}y_{k,L} + u_{m,k}y_{m,K}y_{k,L}] = \\
&\frac{1}{2}[u_{k,K}y_{k,L} + u_{m,L}y_{m,K}],
\end{aligned} \tag{8.94}$$

a continuación, se cambiará el índice k por m , resultando en:

$$\begin{aligned}
y_{m,K}y_{m,L}d_{mk} &= \frac{1}{2}[u_{m,K}y_{m,L} + u_{m,L}y_{m,K}] = \\
&\frac{1}{2}[\dot{y}_{m,K}y_{m,L} + \dot{y}_{m,L}y_{m,K}] = \\
&\frac{1}{2}\frac{d}{dt}[y_{m,K}y_{m,L} + cte] = \\
\frac{d}{dt}\left\{\frac{1}{2}[y_{m,K}y_{m,L} + \delta_{KL}]\right\} &= \\
\frac{d}{dt}E_{KL} &= \dot{E}_{KL}.
\end{aligned} \tag{8.95}$$

La constante puede tomar el valor de δ_{KL} , y al término $\frac{1}{2}[y_{m,K}y_{m,L} - \delta_{KL}]$ se conoce como el tensor de deformación finito E_{KL} en el estado de referencia, y no se debe confundir con E_K , quien representa el vector campo eléctrico en el estado de referencia. Finalmente, sustituyendo el resultado anterior en la ecuación 8.93:

$$\begin{aligned}
\rho\dot{\chi} &= J^{-1}\mathcal{T}_{KL}^S\dot{E}_{KL} - J^{-1}\mathcal{P}_K\dot{W}_K = \\
&J^{-1}[\mathcal{T}_{KL}^S\dot{E}_{KL} - \mathcal{P}_K\dot{W}_K].
\end{aligned} \tag{8.96}$$

Multiplicando a ambos lados por el Jacobiano:

$$J\rho\dot{\chi} = JJ^{-1} \left[\mathcal{T}_{KL}^S \dot{E}_{KL} - \mathcal{P}_K \dot{\mathcal{W}}_K \right]. \quad (8.97)$$

Usando la ecuación 8.2 en la expresión anterior, se obtiene una nueva ecuación para la conservación de la energía en términos de las cantidades físicas principales: tensor simétrico $\mathcal{T}_{KL}^S$, tensor de deformación finita $\mathcal{E}_{KL}$, polarización $\mathcal{P}_K$ y gradiente del potencial $\mathcal{W}_K$, todos medidos respecto al estado de referencia.

$$\rho^0 \dot{\chi} = \mathcal{T}_{KL}^S \dot{E}_{KL} - \mathcal{P}_K \dot{\mathcal{W}}_K. \quad (8.98)$$

En resumen, respecto a la ecuación 8.68 para la conservación de la energía respecto al estado actual, se realizaron las siguientes transformaciones desde el estado actual hacia el estado de referencia (ecuación 8.98):

1. Tensor de Cauchy por el tensor simétrico $\tau_{mk} \longrightarrow \mathcal{T}_{KL}^S$.
2. Gradiente de velocidad por el tensor de deformación finita $u_{k,m} \longrightarrow E_{KL}$.
3. Polarización por Polarización del material $P_m \longrightarrow \mathcal{P}_K$.
4. Campo eléctrico por gradiente del potencial $E_m \longrightarrow \mathcal{W}_K$.
5. Densidad de masa en el estado actual por densidad de masa en el estado de referencia $\rho \longrightarrow \rho^0$.

ECUACIONES CONSTITUTIVAS DESDE LAS FUNCIONES PRINCIPALES

Las ecuaciones de conservación son leyes físicas válidas para cualquier piezoeléctrico. Sin embargo, un comportamiento piezoeléctrico particular de un material está determinado por las funciones que describen las cantidades físicas principales en estas leyes. La

implementación de estas funciones en las leyes de conservación da como resultado un conjunto de ecuaciones llamadas, ecuaciones constitutivas. De la ecuación 8.98 se puede sugerir las siguientes formas para las funciones:

$$\chi = \chi(\mathbf{E}_{KL}, \mathcal{W}_K), \quad (8.99)$$

$$\mathcal{T}_{KL}^S = \mathcal{T}_{KL}^S(\mathbf{E}_{KL}, \mathcal{W}_K), \quad (8.100)$$

$$\mathcal{P}_K = \mathcal{P}_K(\mathbf{E}_{KL}, \mathcal{W}_K). \quad (8.101)$$

Derivando respecto al tiempo la función de la energía libre (ecuación 8.99), se obtiene:

$$\dot{\chi} = \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{E}_{KL}} \dot{\mathbf{E}}_{KL} + \frac{\partial \chi}{\partial \mathcal{W}_K} \dot{\mathcal{W}}_K. \quad (8.102)$$

Reemplazando la ecuación 8.102 en la ecuación 8.98, resulta:

$$\rho^0 \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{E}_{KL}} \dot{\mathbf{E}}_{KL} + \rho^0 \frac{\partial \chi}{\partial \mathcal{W}_K} \dot{\mathcal{W}}_K = \mathcal{T}_{KL}^S \dot{\mathbf{E}}_{KL} - \mathcal{P}_K \dot{\mathcal{W}}_K. \quad (8.103)$$

Comparando los términos de ambos lados de la igualdad en la ecuación 8.103, se deduce: el tensor simétrico $\mathcal{T}_{KL}^S$ y la polarización $\mathcal{P}_K$ pueden generarse a partir de derivadas parciales de la energía libre, respecto al tensor de deformación finito $\mathbf{E}_{KL}$ y el gradiente del potencial $\mathcal{W}_K$, como se observa a continuación:

$$\mathcal{T}_{KL}^S = \rho^0 \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{E}_{KL}}, \quad (8.104)$$

$$\mathcal{P}_K = -\rho^0 \frac{\partial \chi}{\partial \mathcal{W}_K}. \quad (8.105)$$

De manera que, las ecuaciones 8.104 y 8.105 son generatrices de las ecuaciones cons-

titutivas, es decir, dependiendo de la estructura de la función para la energía libre se obtendrán las ecuaciones constitutivas. Los modelos más comunes van desde orden 1 hasta orden 3¹⁰. A continuación se muestra un ejemplo de función para la energía libre de orden 3:

$$\begin{aligned}
\rho^0 \chi = & \frac{1}{2} c_{ABCD} E_{AB} E_{CD} - e_{ABC} \mathcal{W}_A E_{BC} - \frac{1}{2} \chi_{AB}^E \mathcal{W}_A \mathcal{W}_B + \\
& \frac{1}{6} c_{ABCDEF} E_{AB} E_{CD} E_{EF} + \frac{1}{2} d_{ABCDE} \mathcal{W}_A E_{BC} E_{DE} - \\
& \frac{1}{2} b_{ABCD} \mathcal{W}_A \mathcal{W}_B E_{CD} - \frac{1}{6} \chi_{ABC}^E \mathcal{W}_A \mathcal{W}_B \mathcal{W}_C + \\
& + \frac{1}{24} c_{ABCDEFGH} E_{AB} E_{CD} E_{EF} E_{GH} + \frac{1}{6} d_{ABCDEF} \mathcal{W}_A E_{BC} E_{DE} E_{FG} + \\
& + \frac{1}{4} a_{ABCDEF} \mathcal{W}_A \mathcal{W}_B E_{CD} E_{EF} + \frac{1}{6} d_{ABCDE} \mathcal{W}_A \mathcal{W}_B \mathcal{W}_C E_{DE} - \\
& \frac{1}{24} \chi_{ABCD}^E \mathcal{W}_A \mathcal{W}_B \mathcal{W}_C \mathcal{W}_D + \dots,
\end{aligned} \tag{8.106}$$

las constantes se denominan, c parámetro de elasticidad, e parámetro piezoeléctrico, χ^E permeabilidad eléctrica, d parámetro electroelástico impar, b parámetro electrostrictivo, y a parámetro electroelástico par.

Teoría lineal para la piezoelectricidad. Con los primeros tres términos del lado derecho de la igualdad, en la ecuación 8.106, y las ecuaciones generatrices 8.104 y 8.105, es posible plantear ecuaciones constitucionales para la piezoelectricidad:

$$\mathcal{T}_{AB}^S = \frac{\partial}{\partial E_{AB}} \left[\frac{1}{2} c_{ABCD} E_{AB} E_{CD} - e_{ABC} \mathcal{W}_A E_{BC} - \frac{1}{2} \chi_{AB}^E \mathcal{W}_A \mathcal{W}_B \right], \tag{8.107}$$

$$\mathcal{P}_A = -\frac{\partial}{\partial \mathcal{W}_A} \left[\frac{1}{2} c_{ABCD} E_{AB} E_{CD} - e_{ABC} \mathcal{W}_A E_{BC} - \frac{1}{2} \chi_{AB}^E \mathcal{W}_A \mathcal{W}_B \right]. \tag{8.108}$$

Se debe recordar que tal aproximación lineal para la energía libre es posible al consi-

¹⁰Tiersten, «Nonlinear electroelastic equations cubic in the small field variables», óp.cit.

derar deformaciones infinitesimales para el material electroelástico, campos eléctricos débiles una vez ocurre la deformación y movimientos de baja amplitud alrededor del estado de referencia; sin embargo, aún se considera un material anisotrópo y los parámetros de orden lineal que aún se mantienen tienen carácter tensorial. Luego, estas aproximaciones implican un cambio en la notación de las cantidades físicas para describir la teoría lineal, y en la notación de letras mayúsculas y minúsculas usadas para diferenciar los estados de referencia y actual. En tal sentido, el segundo tensor simétrico de Piola-Kirchhoff será reemplazado por el tensor infinitesimal de Cauchy $\mathcal{T}_{KL}^S \rightarrow T_{ij}$; el tensor de deformación finito se cambiará por el tensor de deformación infinitesimal $E_{KL} \rightarrow S_{kl}$; el gradiente del potencial, polarización y vector desplazamiento eléctrico son aproximadamente iguales en ambas coordenadas (referencia y actual), por lo tanto $\mathcal{W}_K \rightarrow E_k$, $\mathcal{P}_L \rightarrow P_i$ y $\mathcal{D}_L \rightarrow D_i$. Entonces, las ecuaciones 8.107 y 8.108 se pueden reescribir de la siguiente forma:

$$T_{ij} = \frac{\partial}{\partial S_{ij}} \left[\frac{1}{2} c_{ijkl} S_{ij} S_{kl} - e_{ijk} E_i S_{jk} - \frac{1}{2} \chi_{ij}^E E_i E_j \right], \quad (8.109)$$

$$P_i = -\frac{\partial}{\partial E_i} \left[\frac{1}{2} c_{ijkl} S_{ij} S_{kl} - e_{ijk} E_i S_{jk} - \frac{1}{2} \chi_{ij}^E E_i E_j \right]. \quad (8.110)$$

El resultado de las derivadas en las ecuaciones 8.109 y 8.110 dan origen a las ecuaciones constitucionales para la piezoelectricidad. Considerando simetría para los tensores elásticos c_{ijkl} , piezoeléctricos e_{kij} , y eléctricos χ_{ik}^E ; ante permutaciones pares de sus índices, resulta:

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl} - e_{kij} E_k, \quad (8.111)$$

$$P_i = e_{ikl} S_{kl} + \chi_{ik}^E E_k. \quad (8.112)$$

Además, la polarización se puede escribir en términos del vector desplazamiento eléctrico:

$$P_i = D_i - \varepsilon_0 E_i. \quad (8.113)$$

Reemplazando la ecuación 8.113 en la ecuación para la polarización 8.112, se obtiene:

$$D_i - \varepsilon_0 E_i = e_{ikl} S_{kl} + \chi_{ik}^E E_k, \quad (8.114)$$

despejando el vector desplazamiento eléctrico D_i :

$$\begin{aligned} D_i &= e_{ikl} S_{kl} + \varepsilon_0 E_i + \chi_{ik}^E E_k = \\ &e_{ikl} S_{kl} + \varepsilon_0 \delta_{ik} E_i + \chi_{ik}^E E_k, \end{aligned} \quad (8.115)$$

a continuación se agrupa el término E_k ,

$$D_i = e_{ikl} S_{kl} + \left[\varepsilon_0 \delta_{ik} + \chi_{ik}^E \right] E_k, \quad (8.116)$$

y se obtiene la ecuación constitucional en términos del vector desplazamiento eléctrico. Luego de definir $\varepsilon_{ik} = \varepsilon_0 \delta_{ik} + \chi_{ik}^E$, como la constante dieléctrica ε_{ik} :

$$D_i = e_{ikl} S_{kl} + \varepsilon_{ik} E_k. \quad (8.117)$$

Como se ha visto en las ecuaciones 8.112 y 8.117 hay diversas maneras de presentar las ecuaciones constitucionales lineales para la piezoelectricidad.