

EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS EN
CORRIENTE ALTERNA DE COMPUESTOS CEMENTANTES BASADOS EN
NANOPARTÍCULAS DE COBRE.

CARLOS ANDRÉS TORRES RAMÍREZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2025

EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS EN
CORRIENTE ALTERNA DE COMPUESTOS CEMENTANTES BASADOS EN
NANOPARTÍCULAS DE COBRE

Carlos Andrés Torres Ramírez

Trabajo de Grado para optar al título de
FÍSICA

Director

Daniel Andres Triana Camacho

Co-Director

Jorge Hernán Quintero Orozco

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2025

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mis padres, por brindarme la oportunidad de existir; a mi abuela y a mi tío, por su constante motivación e inspiración; y a mi pareja, Angie, por su amor incondicional y por acompañarme en cada noche de desvelo.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Daniel Andrés Triana Camacho y al Dr. Jorge Hernán Quintero Orozco, por su valiosa dirección en este trabajo y por las enseñanzas que han marcado profundamente mi crecimiento como investigador. A Leila, por sus acertadas sugerencias y por compartir conmigo este fascinante campo en la Universidad Industrial de Santander. A Natalia, por su apoyo incondicional en la fabricación de diversos compuestos, así como por su paciencia y dedicación. A David, Raúl y Lamar, por su constante motivación, apoyo durante mis responsabilidades académicas y por su amistad, que siempre ha sido un pilar fundamental. Finalmente, agradezco al grupo CIMBIOS y al semillero de Nanociencia y Nanotecnología, por brindarme las herramientas necesarias para llevar a cabo mis experimentos y por fomentar mi participación en diversos eventos académicos. A todos ustedes, muchas gracias por su invaluable apoyo.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	13
1. OBJETIVOS	19
1.1. OBJETIVO GENERAL	19
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
2. ESTADO DEL ARTE	20
2.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE	20
2.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE.	24
2.3. COMPONENTES DEL CEMENTO.	26
2.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELÉCTRICA EN CORRIENTE AL- TERNA APLICADA A COMPUESTOS DE CEMENTO	33
2.5. ELASTICIDAD MECÁNICA POR COMPRESIÓN Y ARREGLO MICRO- ESTRUCTURAL DE FASES EN COMPUESTOS DE CEMENTO.	37
3. METODOLOGÍA	40
3.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE.	41
3.2. FABRICACIÓN DE COMPUESTOS DE CEMENTO CON NANOPARTÍ- CULAS DE COBRE.	42
3.3. EVALUACIÓN Y ANÁLISIS DE LA EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS EN CORRIENTE ALTERNA DE COM- PUESTOS CEMENTANTES CON NANOPARTÍCULAS DE COBRE.	45

3.4. EVALUACIÓN Y ANÁLISIS DE LA ELASTICIDAD POR COMPRESIÓN MECÁNICA Y LAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES DE LOS COMPUESTOS DE CEMENTO CON NANOPARTÍCULAS DE COBRE.	47
4. RESULTADOS	48
4.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE	48
4.2. CARACTERIZACIÓN DE ELASTICIDAD MECÁNICA Y RASGOS MICROESTRUCTURALES	49
4.3. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS NANOCOMPUESTOS EN EL TIEMPO	53
5. CONCLUSIONES	60
6. PUBLICACIONES Y EVENTOS	62
BIBLIOGRAFÍA	63

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Esquema de montaje experimental de ablación por láser pulsado en medios líquidos.	22
Figura 2. Esquema de montaje experimental de la técnica de dispersión dinámica de la luz.	25
Figura 3. Esquema de montaje experimental de la técnica de microscopía electrónica de barrido.	26
Figura 4. Estructura del <i>C-S-H</i> basada en la toberomita bajo una relación de Ca/Si de 1.5.	29
Figura 5. Estructura atómica de una capa <i>C-H</i>	30
Figura 6. Estructura de un filamento de etringita	30
Figura 7. Representación de impedancia en diagrama de Nyquist para $R_l = 10 \Omega cm^2$, $R = 100 \Omega cm^2$, y $C = 20 \mu F/cm^2$.	35
Figura 8. Montaje experimental de ablación por láser pulsado para síntesis de nanopartículas de cobre.	41
Figura 9. Secuencia empleada para la fabricación de compuestos de Cu NPs/cemento.	44
Figura 10. Montaje experimental para la medición de impedancia en muestras de Cu NPs/cemento, bajo el uso de instrumentación electrónica del grupo de investigación CIMBIOS.	46
Figura 11. Distribuciones del tamaño de las partículas de CuNPs obtenidas mediante tiempos de ablación de 5 min, 10 min y 15 min.	48
Figura 12. Imágenes SEM de Cu NPs.	49

Figura 13. Variación del módulo de Young en función de las concentraciones de Cu NPs en compuestos de cemento.	51
Figura 14. Imágenes SEM a escala micrométrica de compuestos de cemento con Cu NPs en 7ppm.	53
Figura 15. Mediciones EIS a diferentes tiempos ($\Delta t \approx 28$ días) para probetas <i>a</i> , donde (a) <i>m0a</i> , (b) <i>m5a</i> , (c) <i>m10a</i> y (d) <i>m15a</i>	54
Figura 16. Línea temporal de las propiedades eléctricas: (a) Resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y (b) Parámetro de heterogeneidad (ϕ).	55
Figura 17. (a) Representación de caminos conductivos entre nanopartículas a lo largo de la matriz de cemento y (b) capas de capacitancia correspondientes al efecto de polarización sobre electrodos.	58

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Etiquetas de compuestos de Cu NPs/cemento.	45
Tabla 2. Módulo de elasticidad de los compuestos de Cu NPs/cemento.	50
Tabla 3. Parámetro de Resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}).	57
Tabla 4. Parámetro de Heterogeneidad (ϕ).	57

RESUMEN

TÍTULO: Evolución temporal de las propiedades eléctricas en corriente alterna de compuestos cementantes basados en nanopartículas de cobre. *

AUTOR: Carlos Andrés Torres Ramírez **

PALABRAS CLAVE: Pasta de Cemento, Nanopartículas de Cobre, Espectroscopía de Impedancia Eléctrica.

DESCRIPCIÓN: La investigación en el campo del cemento y la construcción ha destacado el creciente potencial de la nanotecnología para el desarrollo de materiales con propiedades avanzadas. En este contexto, materiales conductores como el cobre han facilitado la creación de compuestos cementantes con capacidades de aislamiento electromagnético y mejoras en el refuerzo mecánico. Este estudio se centra en evaluar el impacto de las nanopartículas de cobre (Cu NPs) en las propiedades eléctricas y mecánicas de compuestos cementantes.

Para ello, se fabricaron compuestos a base de cemento con diferentes concentraciones de Cu NPs (0 ppm, 1 ppm, 3 ppm y 7 ppm). Estos nanocompuestos incorporaron electrodos de cobre, empleándose la técnica de espectroscopía de impedancia eléctrica (EIS) para monitorizar la evolución de las propiedades eléctricas a lo largo de 140 días. Los resultados revelaron una contribución significativa de las Cu NPs en la mejora de las propiedades eléctricas en corriente alterna, mostrando una correlación positiva entre el incremento en la concentración del nanomaterial y las mejoras obtenidas. Adicionalmente, las muestras fueron sometidas a cargas cíclicas utilizando una máquina hidráulica para medir fuerza y deformación, permitiendo la caracterización del módulo de Young. Los resultados indicaron que la resistencia de los compuestos cementicios aumenta con la adición de Cu NPs. Paralelamente, se emplearon técnicas como la dispersión dinámica de luz (DLS) y la microscopía electrónica de barrido (SEM) para caracterizar tanto el nanomaterial como la interfaz microestructural de los compuestos Cu NPs/cemento. Estas técnicas permitieron establecer una relación clara entre las mejoras observadas en las propiedades eléctricas y mecánicas, y la inclusión de las Cu NPs.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física.

ABSTRACT

TITLE: Time evolution of AC electrical properties of cementitious composites based on copper nanoparticles. *

AUTHOR: Carlos Andrés Torres Ramírez **

KEYWORDS: Cement Pastes, Copper Nanoparticles, Electrical Impedance Spectroscopy.

DESCRIPTION:

Research in the field of cement and construction has highlighted the growing potential of nanotechnology for the development of materials with advanced properties. In this context, conductive materials such as copper have enabled the creation of cementitious composites with electromagnetic shielding capabilities and enhanced mechanical reinforcement. This study focuses on evaluating the impact of copper nanoparticles (Cu NPs) on the electrical and mechanical properties of cementitious composites. Cement composites were prepared with varying concentrations of Cu NPs (0 ppm, 1 ppm, 3 ppm, and 7 ppm). These nanocomposites incorporated copper electrodes, and electrical impedance spectroscopy (EIS) was employed to monitor the evolution of electrical properties over 140 days. Results revealed a significant enhancement in alternating current (AC) electrical conductivity associated with the incorporation of Cu NPs, demonstrating a positive correlation between nanoparticle concentration and electrical performance. Additionally, the samples were subjected to cyclic loading using a hydraulic testing machine to measure stress and strain, enabling the determination of Young's modulus. Findings showed that the hardness of cement composites increased with the addition of metallic nanoparticles. Furthermore, techniques such as dynamic light scattering (DLS) and scanning electron microscopy (SEM) were employed to physically characterize the nanoparticles and the microstructural interface within the Cu NPs/cement composites. These analyses established a clear relationship between the observed improvements in electrical and mechanical properties and the Cu NPs inclusions.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física.

INTRODUCCIÓN

La investigación en cemento y materiales de construcción ha evolucionado hacia un campo interdisciplinario significativo dentro de la ciencia y la ingeniería. Este avance ha sido impulsado por desarrollos teóricos y la implementación de metodologías experimentales innovadoras. Como resultado, se han explorado propiedades novedosas en materiales compuestos, con énfasis particular en aquellos derivados del cemento^{1,2,3}. En este contexto, la inclusión de nanomateriales ha transformado profundamente este ámbito, permitiendo modificaciones en la matriz cementicia que han dado lugar a una amplia gama de efectos y aplicaciones prácticas^{4,5,6}.

La integración de nanomateriales en compuestos cementantes ha mejorado nota-

-
- ¹ Flávia Regina Bianchi Martinelli et al. "A Review of the Use of Coconut Fiber in Cement Composites". En: *Polymers* 15.5 (2023). DOI: [10.3390/polym15051309](https://doi.org/10.3390/polym15051309).
 - ² Zhenhua Duan et al. "Upcycling of recycled plastic fiber for sustainable cementitious composites: A critical review and new perspective". En: *Cement and Concrete Composites* 142 (2023), pág. 105192. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105192>.
 - ³ Minghui Chen et al. "Electromagnetic interference shielding performance and piezoresistivity of multifunctional cement composites by adopting conductive aggregates". En: *Cement and Concrete Composites* 153 (2024), pág. 105697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105697>.
 - ⁴ Emmanuel E. Gdoutos et al. "Advanced cement based nanocomposites reinforced with MWCNTs and CNFs". En: *Frontiers of Structural and Civil Engineering* 10.2 (2016), págs. 142-149. DOI: [10.1007/s11709-016-0342-1](https://doi.org/10.1007/s11709-016-0342-1).
 - ⁵ Michelle Tiong, Raof Gholami y Muhammad Ekhlaur Rahman. "Cement degradation in CO₂ storage sites: a review on potential applications of nanomaterials". En: *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology* 9.1 (2019), págs. 329-340. DOI: [10.1007/s13202-018-0490-z](https://doi.org/10.1007/s13202-018-0490-z).
 - ⁶ Raju Goyal, Vinay Kumar Verma y Nakshatra Bahadur Singh. "Green slag cement with nano copper oxide and nano silica: Enhanced antimicrobial and structural properties". En: *Journal of Building Engineering* 97 (2024), pág. 110975. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2024.110975>.

blemente sus propiedades físicas y químicas, respondiendo a las crecientes demandas de la infraestructura moderna en términos de durabilidad, resiliencia ambiental y adaptabilidad⁷. Las mejoras en propiedades mecánicas, como la dureza, la resistencia a la compresión y la elasticidad, han extendido la vida útil de las estructuras y reducido los requisitos de mantenimiento, haciendo que estos materiales sean más rentables a largo plazo^{8,9}. Estos avances son particularmente apreciados en regiones expuestas a condiciones ambientales extremas, cargas pesadas o actividad sísmica, donde los materiales tradicionales a menudo no cumplen con los requisitos de rendimiento¹⁰.

Por otro lado, la mejora de las propiedades eléctricas en los compuestos cementantes mediante la incorporación de nano-agregados ha abierto un nuevo ámbito de funcionalidades avanzadas. Estas incluyen capacidades de almacenamiento

-
- ⁷ Rao Arsalan Khushnood Mati Ullah Shah Muhammad Usman y Asad Hanif. "Diagnosis of durability-related problems in concrete structures through comprehensive analysis and non-destructive testing: a case study". En: *Journal of Structural Integrity and Maintenance* 8.4 (2023), págs. 260-270. DOI: 10.1080/24705314.2023.2233812. eprint: <https://doi.org/10.1080/24705314.2023.2233812>.
- ⁸ Jue Li et al. "New Trends in Long-Life Road Infrastructures: Materials and Structures". En: *Applied Sciences* 14.17 (2024). DOI: 10.3390/app14177984.
- ⁹ Baoguo Han, Liqing Zhang y Jinping Ou. *Smart and Multifunctional Concrete Toward Sustainable Infrastructures*. 2017. DOI: 10.1007/978-981-10-4349-9.
- ¹⁰ Xinghuai Huang et al. "Advanced Composite Materials for Structure Strengthening and Resilience Improvement". En: *Buildings* 13.10 (2023). DOI: 10.3390/buildings13102406.

de energía, monitoreo de corrosión y aislamiento electromagnético^{11,12,13}. Algunos avances prometedores en este campo involucran nanomateriales basados en carbono, como nanotubos de carbono, grafeno y nanofibras de carbono, que han mejorado significativamente la resistencia mecánica, la durabilidad, la conductividad eléctrica y la funcionalidad de los compuestos de cemento^{14,15}.

Más allá de los nanomateriales basados en carbono, los óxidos metálicos a escala micro y nano, integrados en matrices de cemento, también han mostrado un gran potencial para mejorar tanto las propiedades mecánicas como eléctricas¹⁶. Por ejemplo, *Słosarczyk* y colaboradores¹⁷ informaron que las partículas nanométricas

-
- ¹¹ Dongming Yan et al. "Improving the electrochemical performance of cement-based supercapacitors through microstructure optimization". En: *Journal of Energy Storage* 96 (2024), pág. 112717. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112717>.
- ¹² Rajani Kant Rao y Saptarshi Sasmal. "Nanoengineered smart cement composite for electrical impedance-based monitoring of corrosion progression in structures". En: *Cement and Concrete Composites* 126 (2022), pág. 104348. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104348>.
- ¹³ Zhifang Liu et al. "Enhanced electromagnetic interference shielding of carbon fiber/cement composites by adding ferromagnetic oxide nanoparticles". En: *Construction and Building Materials* 151 (2017), págs. 575-581. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.017>.
- ¹⁴ Masoud Yaghobian y Gareth Whittleston. "A critical review of carbon nanomaterials applied in cementitious composites – A focus on mechanical properties and dispersion techniques". En: *Alexandria Engineering Journal* 61.5 (2022), págs. 3417-3433. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.08.053>.
- ¹⁵ Wengui Li et al. "Advances in multifunctional cementitious composites with conductive carbon nanomaterials for smart infrastructure". En: *Cement and Concrete Composites* 128 (2022), pág. 104454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104454>.
- ¹⁶ Ali M. Onaizi et al. "Effect of nanomaterials inclusion on sustainability of cement-based concretes: A comprehensive review". En: *Construction and Building Materials* 306 (2021), pág. 124850. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124850>.
- ¹⁷ Agnieszka Śłosarczyk, Anna Kwiecińska y Emilia Pełszyk. "Influence of Selected Metal Oxides in Micro and Nanoscale on the Mechanical and Physical Properties of the Cement Mortars". En: *Procedia Engineering* 172 (2017). Modern Building Materials, Structures and Techniques, págs. 1031-1038. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.02.155>.

de óxido de níquel mejoran significativamente la resistencia a la compresión y la durabilidad del cemento a través de un efecto de relleno, ocupando vacíos en la matriz y creando así una estructura más densa.

Adicionalmente, nanopartículas como el óxido de hierro, dióxido de titanio y dióxido de silicio mejoran las propiedades del cemento al potenciar los procesos de hidratación, reducir la porosidad y llenar vacíos, como reportaron *Shankar* y colaboradores¹⁸. Del mismo modo, se han introducido nanopartículas de oro en compuestos basados en cemento para mejorar las propiedades eléctricas y proporcionar funcionalidades avanzadas, como capacidades piezoeléctricas. Estas nanopartículas establecen caminos conductivos dentro de la matriz de cemento, mejorando significativamente la conductividad eléctrica y respaldando aplicaciones como el monitoreo de la salud estructural. A pesar de una posible reducción en la resistencia a la compresión debido a una débil unión y la aglomeración de nanopartículas, su estabilidad química y resistencia a la oxidación garantizan una durabilidad a largo plazo, lo que las convierte en una valiosa adición a los materiales de construcción multifuncionales¹⁹.

La integración de nanopartículas de cobre (Cu NPs) en matrices de cemento Portland ha emergido como una estrategia innovadora para mejorar las propiedades mecánicas y funcionales de estos materiales. En el trabajo de *Shankar* y colaboradores¹⁸, por ejemplo, se evidenció que la adición de hasta un 1 % en peso de Cu NPs incrementa significativamente la resistencia a la compresión después de 28 días de curado. Este efecto se atribuye principalmente a una hidratación más eficiente y a la

¹⁸ A. N. Shankar y P. Mandal. "Mechanical and Photocatalytic Properties of Cement Composites Containing Metal and Oxide Nanoparticles". En: *Journal of Materials Engineering and Performance* 33.7 (2024), págs. 3559-3569. DOI: 10.1007/s11665-023-08237-1.

¹⁹ Daniel A. Triana-Camacho, Oscar A. Mendoza Reales y Jorge H. Quintero-Orozco. "Low Concentrations of Gold Nanoparticles as Electric Charge Carriers in Piezoelectric Cement-Based Materials". En: *Materials* 17.3 (2024). DOI: 10.3390/ma17030615.

reducción de la porosidad en la matriz cementicia, lo que contribuye a una estructura interna más compacta y homogénea.

Por otro lado, el uso de subproductos industriales como la escoria de cobre, empleada como agregado fino, ha mostrado resultados prometedores en la mejora de las propiedades eléctricas y la durabilidad de los materiales a base de cemento. En este contexto, *Hemalatha* y colaboradores²⁰ destacaron que este material es capaz de conferir propiedades avanzadas, como pisos antiestáticos y sistemas de protección catódica, lo que resalta su potencial como una alternativa sostenible y funcional en aplicaciones de construcción. Además, investigaciones como las realizadas por *Ren* y colaboradores²¹ han subrayado el papel fundamental de las Cu NPs como agentes conductores en compuestos cementantes, en donde se expone que estas partículas no solo reducen la resistividad eléctrica del material, sino que también contribuyen a una mayor compactación de la microestructura. Como resultado, se observan incrementos significativos en la resistencia a la compresión y flexión, posicionando a las Cu NPs como un componente clave en el diseño de materiales multifuncionales. No obstante, a pesar de estos avances prometedores, aún se identifican importantes vacíos en la literatura, particularmente en lo referente a la evolución de las propiedades eléctricas durante el envejecimiento y al impacto de diferentes concentraciones de Cu NPs en la elasticidad mecánica de los compuestos cementantes.

En este contexto, este estudio busca abordar estas brechas mediante una combinación de técnicas experimentales avanzadas, incluyendo Ablación Láser Pulsada en

²⁰ T Hemalatha, Bhaskar Sangoju y G Muthuramalingam. "A study on copper slag as fine aggregate in improving the electrical conductivity of cement mortar". En: *Sādhanā* 47.3 (2022). DOI: 10.1007/s12046-022-01903-5.

²¹ Zhenhua Ren et al. "Research on the electrical conductivity and mechanical properties of copper slag multiphase nano-modified electrically conductive cementitious composite". En: *Construction and Building Materials* 339 (2022), pág. 127650. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127650>.

Líquidos (PLAL) para la síntesis de nanopartículas, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para el análisis microestructural, Dispersión Dinámica de Luz (DLS) para el análisis de distribución del tamaño de partículas, Espectroscopía de Impedancia Eléctrica (EIS) para la evaluación de propiedades eléctricas en corriente alterna, y pruebas cíclicas de resistencia a la compresión para evaluar el desempeño mecánico.

En función de lo expuesto, este trabajo se estructura en cinco secciones principales. La primera sección presenta los objetivos generales y específicos de la investigación. La segunda aborda el estado del arte, cubriendo temas como la síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre, los componentes del cemento, y las técnicas empleadas para la evaluación de propiedades, tales como la espectroscopía de impedancia eléctrica y la elasticidad mecánica. La tercera sección describe la metodología experimental, incluyendo la síntesis de nanopartículas, la elaboración de compuestos cementicios y las pruebas realizadas para evaluar sus propiedades eléctricas y mecánicas. La cuarta sección expone los resultados obtenidos, entre ellos la caracterización física de las nanopartículas, el análisis de la elasticidad mecánica y microestructura, así como las propiedades eléctricas de los nanocompuestos. Finalmente, la quinta sección presenta las conclusiones del estudio, junto con las publicaciones, eventos derivados de la investigación y la bibliografía consultada.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

- Caracterizar y analizar la evolución temporal de las propiedades eléctricas en corriente alterna de nanocompuestos de cemento con inclusiones de nanopartículas de cobre.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas de cobre bajo el método de ablación por láser pulsado en medio líquido.
- Fabricar compuestos de cemento con inclusión de nanopartículas de cobre.
- Evaluar y analizar las propiedades eléctricas en el tiempo de los compuestos de Cu NPs/cemento a través de espectroscopía de impedancia eléctrica.
- Evaluar y analizar la elasticidad mecánica de los compuestos de Cu NPs/cemento fabricados.

2. ESTADO DEL ARTE

2.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE

La síntesis de nanopartículas metálicas ha despertado un interés significativo en la comunidad científica debido a su amplia gama de aplicaciones en diversas áreas. En el campo médico, estas nanopartículas metálicas destacan por su efectividad como recubrimientos antimicrobianos en equipos médicos, prótesis y superficies de contacto²². En la industria electrónica, desempeñan un papel crucial como conductores en circuitos impresos, tintas conductivas y componentes esenciales en dispositivos de almacenamiento de energía, tales como baterías y supercapacitores²³. Asimismo, en el ámbito ambiental, actúan como catalizadores altamente eficaces en la remediación de agua, facilitando la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos²⁴. En el sector de la construcción, las nanopartículas metálicas y de óxidos, como las de hierro, titanio, sílice y cobre, han demostrado ser aditivos clave para mejorar las propiedades mecánicas y funcionales de los materiales cementantes. Su incorporación en proporciones óptimas no solo incrementa la resistencia a la compresión y flexión, sino que también permite el desarrollo de materiales multifuncionales con capacidades fotocatalíticas, ideales para aplicaciones sostenibles en la

²² Tamara V. Basova et al. "The use of noble metal coatings and nanoparticles for the modification of medical implant materials". En: *Materials & Design* 204 (2021), pág. 109672. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109672>.

²³ Shrabani De y Rashmi Madhuri. "Chapter 11 - Functionalized nanomaterials for electronics and electrical and energy industries". En: *Handbook of Functionalized Nanomaterials for Industrial Applications*. Ed. por Chaudhery Mustansar Hussain. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2020, págs. 269-296. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816787-8.00011-9>.

²⁴ A. Saravanan et al. "A review on biosynthesis of metal nanoparticles and its environmental applications". En: *Chemosphere* 264 (2021), pág. 128580. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128580>.

construcción¹⁸.

La síntesis de nanopartículas de cobre, metal noble elegido en este trabajo, ha sido objeto de estudio mediante diversas técnicas químicas y físicas, diseñadas para explorar y analizar sus propiedades. Entre las técnicas químicas más empleadas destacan la reducción química, la deposición química en fase vapor y la síntesis por sol-gel, las cuales ofrecen variedad en el tamaño y la morfología de las nanopartículas mediante ajustes en las condiciones de reacción y los reactivos utilizados²⁵. Por otro lado, las técnicas físicas, como la evaporación-condensación y la ablación láser, ofrecen ventajas significativas, como un control preciso del tamaño del nanomaterial y la eliminación del uso de reactivos químicos. Esto garantiza la obtención de nanopartículas puras y libres de contaminantes, adecuadas para aplicaciones en las que la calidad y la estabilidad son esenciales²⁶.

Entre estas técnicas, la ablación por láser pulsado en líquidos (PLAL, por sus siglas en inglés) se ha consolidado como un método altamente versátil y eficaz para la síntesis física de nanopartículas metálicas. Este procedimiento utiliza pulsos de láser de alta energía para vaporizar material de un blanco sólido sumergido en un medio líquido, generando nanopartículas con composiciones controladas y distribuciones de tamaño homogéneas^{27,28} (ver Fig. 1).

²⁵ Mehrab Pourmadadi et al. "Copper nanoparticles from chemical, physical, and green synthesis to medicinal application: A review". En: *Plant Nano Biology* 8 (2024), pág. 100070. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.plana.2024.100070>.

²⁶ Michaela Corina Crisan, Mocan Teodora y Mocan Lucian. "Copper Nanoparticles: Synthesis and Characterization, Physiology, Toxicity and Antimicrobial Applications". En: *Applied Sciences* 12.1 (2022). DOI: [10.3390/app12010141](https://doi.org/10.3390/app12010141).

²⁷ M.F. Becker et al. "Metal nanoparticles generated by laser ablation". En: *Nanostructured Materials* 10.5 (1998). Selected Papers from the Conference on Microstructure and its Effects on Amorphous, Nanophase and Nanocrystalline Materials TMS Annual Meeting and Exposition, págs. 853-863. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(98\)00121-4](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(98)00121-4).

²⁸ Ajay Vasudeo Rane et al. "Chapter 5 - Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication

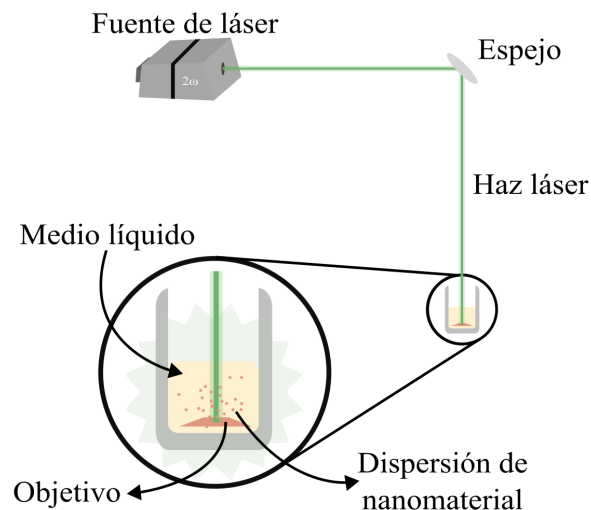


Figura 1. Esquema de montaje experimental de ablación por láser pulsado en medios líquidos.

La efectividad de este método depende de varios parámetros críticos, como la duración e intensidad de los pulsos láser, la geometría del blanco y las propiedades del medio líquido, incluyendo su presión y temperatura. Estos factores influyen en la dinámica del plasma inducido por el láser, la formación y colapso de burbujas de cavitación y el proceso de enfriamiento, que en conjunto determinan las características finales de las nanopartículas. Por ejemplo, intensidades más altas del láser generan plasmas más densos y calientes, lo que favorece una nucleación más eficiente, mientras que el control de la presión del medio regula simultáneamente la dispersión y estabilidad de las nanopartículas en la solución²⁹.

of Nanocomposites". En: *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*. Ed. por Sneha Mohan Bhagyaraj et al. Micro and Nano Technologies. Woodhead Publishing, 2018, págs. 121-139. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1>.

²⁹ M. Dell'Aglío et al. "Mechanisms and processes of pulsed laser ablation in liquids during nanoparticle production". En: *Applied Surface Science* 348 (2015), págs. 4-9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.082>.

En el caso específico de las Cu NPs, *Al-Jumaili* y colaboradores³⁰ investigaron la ablación láser pulsado en agua destilada utilizando un láser Nd:YAG de 532 nm, con una energía de 30 mJ por pulso y tiempos de ablación de 15 a 60 minutos. Se observó que mayores tiempos de ablación reducían el tamaño promedio de las nanopartículas, desde 37 nm (15 minutos) hasta 24 nm (60 minutos), debido a la fragmentación inducida por el láser. Además, las nanopartículas obtenidas presentaron también una fase monoclinica de óxido de cobre y propiedades ópticas mejoradas, evidenciadas por un desplazamiento al azul en sus bandas de absorción.

En estudios complementarios, *Pryakhina* y colaboradores³¹ analizaron cómo la temperatura durante el envejecimiento coloidal afecta la morfología de las Cu NPs sintetizadas mediante PLAL en agua. Emplearon un láser de fibra de iterbio de 1064 nm, con 1 mJ de energía por pulso, duración de 100 ns y una frecuencia de repetición de 21 kHz. Inicialmente obtuvieron nanopartículas esféricas con un diámetro promedio de 14 nm. Sin embargo, durante el envejecimiento a temperaturas entre 25 y 85°C, estas partículas experimentaron transformaciones morfológicas significativas. A 25°C, se observaron esferas (210 nm), mientras que a temperaturas superiores a 45°C, se formaron nanoespigas alargadas (~240 nm de longitud y ~50 nm de ancho). Dichas transformaciones fueron atribuidas a la maduración de *Ostwald*³² y al crecimiento orientado, procesos acelerados por la temperatura, que también promovieron la oxidación y la autoorganización en estructuras más complejas.

³⁰ Batool Eneaze B. Al-Jumaili et al. "Impact of ablation time on Cu oxide nanoparticle green synthesis via pulsed laser ablation in liquid media". En: *Applied Physics A* 124.9 (2018), pág. 577. DOI: 10.1007/s00339-018-1995-5.

³¹ V.I. Pryakhina et al. "Temperature controlled morphology transformation during aging of colloidal copper nanoparticles produced by laser ablation in water". En: *Materials Today Communications* 35 (2023), pág. 105939. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105939>.

³² A. Baldan. "Review Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys Part I: Ostwald ripening theories". En: *Journal of Materials Science* 37.11 (2002), págs. 2171-2202. DOI: 10.1023/A:1015388912729.

De tal forma, la técnica de ablación por láser pulsado en medios líquidos no solo representa un enfoque eficiente y controlado para la síntesis de Cu NPs, sino que también proporciona un marco versátil para estudiar y optimizar las interacciones físico-químicas involucradas en su formación.

2.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE.

La caracterización física de las Cu NPs es esencial para evaluar sus propiedades estructurales y morfológicas, debido a que estas características pueden estar ligadas a sus propiedades eléctricas, así como su influencia en el medio en el que se encuentren³³. Para ello, se utilizan una variedad de técnicas que permiten obtener información detallada sobre el tamaño, la distribución, la forma y la composición de las nanopartículas. Estas técnicas pueden incluir microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), espectroscopia de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés) y difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés)³⁴, de los cuales destacan DLS y SEM por su practicidad, precisión y capacidad para proporcionar información complementaria clave sobre propiedades físicas a nivel nanométrico³⁵.

El método de DLS (ver Fig. 2) permite determinar la distribución del tamaño de par-

³³ Muhammad Imran Din y Rida Rehan. "Synthesis, Characterization, and Applications of Copper Nanoparticles". En: *Analytical Letters* 50.1 (2017), págs. 50-62. DOI: 10.1080/00032719.2016.1172081. eprint: <https://doi.org/10.1080/00032719.2016.1172081>.

³⁴ Ping-Chang Lin et al. "Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials". En: *Biotechnology Advances* 32.4 (2014). Biotechnology in Nanomedicine, págs. 711-726. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.11.006>.

³⁵ Ahmed Barhoum y M. Luisa García-Betancourt. "Chapter 10 - Physicochemical characterization of nanomaterials: size, morphology, optical, magnetic, and electrical properties". En: *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*. Ed. por Ahmed Barhoum y Abdel Salam Hamdy Makhlouf. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2018, págs. 279-304. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00010-5>.

tículas en suspensión al analizar las fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersada provocadas por su movimiento Browniano. Estas fluctuaciones se relacionan con el coeficiente de difusión de las partículas, y mediante la ecuación de *Stokes-Einstein*, se calcula su tamaño hidrodinámico³⁶.

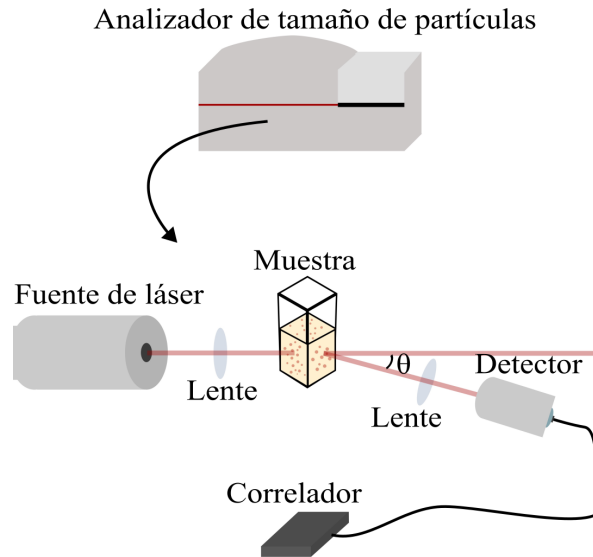


Figura 2. Esquema de montaje experimental de la técnica de dispersión dinámica de la luz.

El método de SEM (ver Fig. 3) es una técnica utilizada para la caracterización de nanopartículas, basada en la interacción de un haz de electrones primarios con la superficie de una muestra. Este haz genera electrones secundarios y retrodispersados, que proporcionan imágenes de alta resolución. Los electrones secundarios, debido a su baja energía, permiten capturar detalles finos de la morfología superficial, mientras que los electrones retrodispersados, con mayor energía, revelan con-

³⁶ Frank Babick. "Chapter 3.2.1 - Dynamic light scattering (DLS)". En: *Characterization of Nanoparticles*. Ed. por Vasile-Dan Hodoroaba, Wolfgang E.S. Unger y Alexander G. Shard. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2020, págs. 137-172. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00010-9>.

trastes composicionales en la muestra. El SEM opera con voltajes de aceleración de hasta 30 kV, y mediante detectores especializados, permite reconstruir formas tridimensionales con alta precisión. Esta técnica combina rapidez en la adquisición de imágenes con una versatilidad que la hace ideal para medir tamaño, forma y distribución de nanopartículas³⁷.

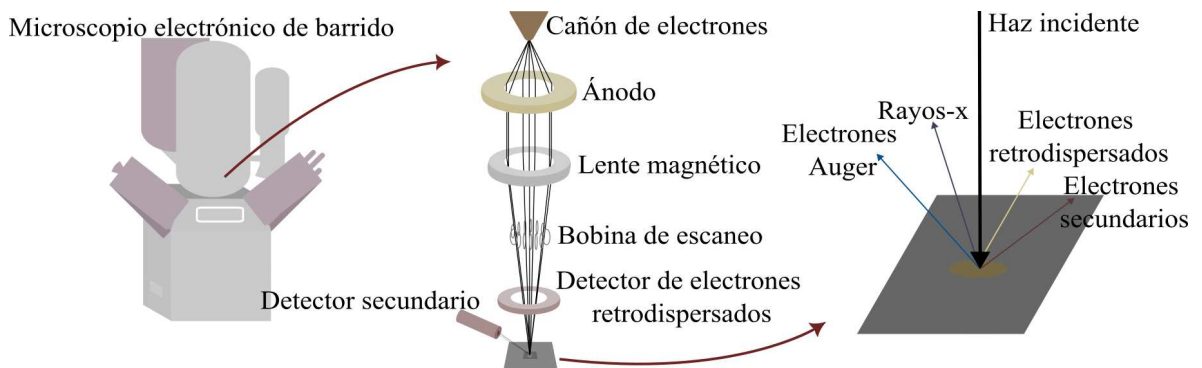


Figura 3. Esquema de montaje experimental de la técnica de microscopía electrónica de barrido.

2.3. COMPONENTES DEL CEMENTO.

El cemento, como material esencial en la construcción, tiene raíces históricas que se remontan a las civilizaciones antiguas, donde egipcios y romanos utilizaron mezclas de cal, arena y puzolana para crear estructuras duraderas, como acueductos y monumentos. Su redescubrimiento en el siglo XVIII por *John Smeaton*, quien usó cal hidráulica para construir el faro de *Eddystone*, marcó el inicio de su desarrollo moderno. Posteriormente, *Joseph Aspdin* patentó el cemento Portland en 1824, producido mediante la calcinación de piedra caliza y arcilla, ofreciendo mayor resistencia y versatilidad. Con la introducción del horno rotatorio en el siglo XIX, su

³⁷ Andrés E. Vladár y Vasile-Dan Hodoroaba. "Chapter 2.1.1 - Characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy". En: *Characterization of Nanoparticles*. Ed. por Vasile-Dan Hodoroaba, Wolfgang E.S. Unger y Alexander G. Shard. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2020, págs. 7-27. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00002-X>.

producción se industrializó, permitiendo su expansión global. En Estados Unidos, pioneros como *David O. Saylor* establecieron la industria del cemento Portland en 1872, consolidándolo como un material clave para el progreso de la ingeniería y la construcción moderna³⁸. El cemento Portland está compuesto principalmente de clinker, un material granulado que se obtiene al calcinar una mezcla de piedra caliza y arcilla a altas temperaturas (aproximadamente 1450°C)³⁹. Este clinker contiene cuatro compuestos principales. El primero es el silicato tricálcico (C_3S), que constituye entre el 50 % y el 70 % del clinker⁴⁰ y es el principal responsable del fraguado y endurecimiento del cemento. Su rápida hidratación genera un gel de silicato cálcico hidratado ($C-S-H$) y libera hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$)⁴¹. El segundo compuesto es el silicato dicálcico (C_2S), que representa entre el 20 % y el 40 % en peso del clinker. El β - C_2S , su polimorfo⁴² hidráulicamente relevante, reacciona lentamente en las fases iniciales de hidratación, pero contribuye significativamente al desarro-

³⁸ John F. Ryan. "The story of Portland cement". En: *Journal of Chemical Education* 6.11 (1929), pág. 1854. DOI: 10.1021/ed006p1854.

³⁹ P.-C. Aïtcin. "3 - Portland cement". En: *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Ed. por Pierre-Claude Aïtcin y Robert J Flatt. Woodhead Publishing, 2016, págs. 27-51. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00003-5>.

⁴⁰ G Kakali et al. "Hydration products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO₃". En: *Cement and Concrete Research* 30.7 (2000), págs. 1073-1077. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00292-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00292-1).

⁴¹ James Beaudoin e Ivan Odler. "5 - Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement". En: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fifth Edition)*. Ed. por Peter C. Hewlett y Martin Liska. Fifth Edition. Butterworth-Heinemann, 2019, págs. 157-250. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00005-8>.

⁴² M. A. BREDIG. "Polymorphism of Calcium Orthosilicate". En: *Journal of the American Ceramic Society* 33.6 (1950), págs. 188-192. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1950.tb12789.x>. eprint: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1151-2916.1950.tb12789.x>.

llo de la resistencia del cemento endurecido a largo plazo⁴³. El tercer compuesto es el aluminato tricálcico (C_3A), cuya hidratación es mucho más rápida que la del C_3S , provocando el endurecimiento instantáneo de la pasta mediante la formación de hidroaluminatos de calcio y otras fases, como el hidroaluminato-ferrita de calcio (AFm) y la ferrita de aluminato de calcio trisustituída (AFt)⁴⁴. Por último, el ferri-toaluminato tetracálcico (C_4AF) forma una fase continua que rodea a los demás cristales minerales del cemento. Los compuestos con hierro actúan como agentes fundentes en el horno rotatorio durante la producción, solidificándose al final y siendo responsables del color gris parduzco característico del cemento. Los cementos blancos, que contienen bajos niveles de C_4AF , se emplean comúnmente con fines estéticos⁴⁵. Además de estos compuestos, se añade yeso durante el proceso de molienda para regular el tiempo de fraguado del cemento y evitar reacciones demasiado rápidas. Al entrar en contacto con agua, el cemento Portland experimenta una serie de reacciones químicas, conocidas como hidratación, que generan compuestos responsables de las propiedades y estructura del material endurecido. Los productos principales resultantes de la hidratación y más reconocibles en imágenes microscópicas son:

- Fase $C-S-H$ (Gel de silicato cálcico hidratado): A pesar de que la estequiometría variable dificulta la caracterización precisa de la naturaleza exacta de su

⁴³ Shaumik Ray et al. "Tracking the Acceleration of Hydration of β -C2S Due to Nanosilica Incorporation Using THz Spectroscopy". En: *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* 41.11 (2020), págs. 1393-1410. DOI: 10.1007/s10762-019-00652-7.

⁴⁴ Alexandra Quennoz y Karen L. Scrivener. "Hydration of C3A-gypsum systems". En: *Cement and Concrete Research* 42.7 (2012), págs. 1032-1041. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.04.005>.

⁴⁵ Hosam M. Saleh y Rehab O. Abdel Rahman. "Introductory Chapter: Properties and Applications of Cement- Based Materials". En: *Cement Based Materials*. Ed. por Hosam El-Din M. Saleh y Rehab O. Abdel Rahman. Rijeka: IntechOpen, 2018. Cap. 1. DOI: 10.5772/intechopen.73784.

nanoestructura, se ha reportado que los geles de *C-S-H* presentan una estructura atómica tridimensional comparable a la de la tobermorita natural⁴⁶(ver Fig. 4). Asimismo, algunas imágenes SEM en la literatura muestran a esta fase como una especie de cáscaras u hojas amorfas, como en el trabajo de *Wang* y colaboradores⁴⁷. Este compuesto es el principal responsable de la resistencia mecánica del cemento, y su alta densidad y baja porosidad contribuyen a la durabilidad del material⁴⁸.

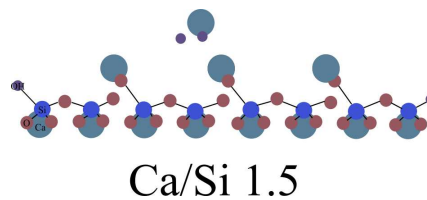


Figura 4. Estructura del *C-S-H* basada en la toberomorita bajo una relación de Ca/Si de 1.5.

- Fase *C-H* (Hidróxido de calcio): El hidróxido de calcio, conocido como "Portlandita", presenta una estructura cristalina hexagonal⁴⁹ (ver Fig. 5), y es una fase de gran interés la cual contribuye a mantener la alta alcalinidad del cemento, protegiendo al acero de refuerzo contra la corrosión⁵⁰.

⁴⁶ Harry FW Taylor et al. *Cement chemistry*. Vol. 2. Thomas Telford London, 1997.

⁴⁷ Yazhou Wang et al. "Effect of C/S Ratio on Microstructure of Calcium Silicate Hydrates Synthesised By Solution Reaction Method". En: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 472.1 (2019), pág. 012003. DOI: 10.1088/1757-899X/472/1/012003.

⁴⁸ Rouhollah Alizadeh, James J. Beaudoin y Laila Raki. "Mechanical properties of calcium silicate hydrates". En: *Materials and Structures* 44.1 (2011), págs. 13-28. DOI: 10.1617/s11527-010-9605-9.

⁴⁹ Y. Aierken et al. "Portlandite crystal: Bulk, bilayer, and monolayer structures". En: *Phys. Rev. B* 91 (24 2015), pág. 245413. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.245413.

⁵⁰ Lutz Franke y Kritsada Sisomphon. "A new chemical method for analyzing free calcium hydroxide content in cementing material". En: *Cement and Concrete Research* 34.7 (2004),

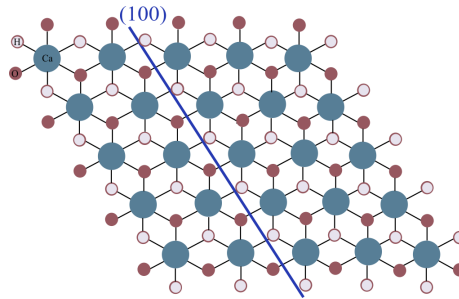


Figura 5. Estructura atómica de una capa $C-H$

- Fase AFt (etringita): comprende de cristales aciculares, o en forma de aguja (ver Fig. 6), con una estructura hexagonal, los cuales mejoran la trabajabilidad y contribuyen al fraguado del compuesto de cemento.

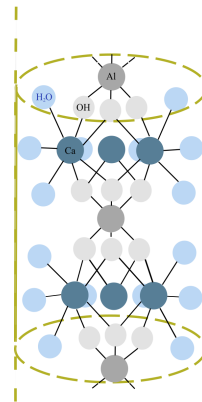


Figura 6. Estructura de un filamento de etringita

En la elaboración de muestras cementantes, la relación entre la cantidad de agua y cemento es un parámetro crucial que influye en las propiedades finales del mate-

rial⁵¹⁵². Una relación agua-cemento adecuada es esencial para garantizar una mezcla homogénea y una adecuada capacidad de endurecimiento. Una proporción excesiva de agua puede debilitar la estructura y reducir la resistencia del cemento, mientras que una proporción insuficiente puede dificultar la manipulación y el proceso de fraguado⁵³.

El cemento Portland suele mezclarse con agregados como la arena y grava para formar concreto; un material que combina resistencia a la compresión, trabajabilidad y durabilidad. Sin embargo, las propiedades del cemento pueden modificarse mediante el uso de varios agregados sólidos. Los agregados, como arena fina, grava y escorias, se utilizan para alterar las propiedades mecánicas, térmicas y de trabajabilidad del concreto⁵⁴⁵⁵. También, el uso de fibras de acero o vidrio pueden mejorar

⁵¹ Vladimír Živica. "Effects of the very low water/cement ratio". En: *Construction and Building Materials* 23.12 (2009), págs. 3579-3582. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.03.014>.

⁵² Sandor Popovics y Janos Ujhelyi. "Contribution to the Concrete Strength versus Water-Cement Ratio Relationship". En: *Journal of Materials in Civil Engineering* 20.7 (2008), págs. 459-463. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2008\)20:7\(459\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2008)20:7(459)).

⁵³ Sidney M. Levy. "Section 5 - Calculations Relating to Concrete and Masonry". En: *Construction Calculations Manual*. Ed. por Sidney M. Levy. Boston: Butterworth-Heinemann, 2012, págs. 211-264. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382243-7.00005-X>.

⁵⁴ Tsung-Chin Hou et al. "Effects of coarse aggregates on the electrical resistivity of Portland cement concrete". En: *Construction and Building Materials* 133 (2017), págs. 397-408. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.044>.

⁵⁵ D.X. Xuan et al. "Mechanical properties of cement-treated aggregate material – A review". En: *Materials & Design* 33 (2012), págs. 496-502. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.04.055>.

otras propiedades como la resistencia a la tracción y flexión^{56,57}.

En los últimos años, los avances en nanotecnología han permitido el desarrollo de materiales cementantes modificados con nanoagregados⁵⁸. Los nanomateriales pueden mejorar diversas propiedades del cemento, como la resistencia mecánica, la durabilidad y la conductividad térmica^{59,60}. Sin embargo, también es importante considerar que ciertos nanomateriales pueden influir en la tasa de reacción química o en la microestructura del cemento⁶¹, lo que puede tener un impacto en sus propiedades finales.

-
- ⁵⁶ Job Thomas y Ananth Ramaswamy. "Mechanical Properties of Steel Fiber-Reinforced Concrete". En: *Journal of Materials in Civil Engineering* 19.5 (2007), págs. 385-392. DOI: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2007)19:5(385). eprint: <https://ascelibrary.org/doi/pdf/10.1061/%28ASCE%290899-1561%282007%2919%3A5%28385%29>.
- ⁵⁷ Zhu Yuan y Yanmin Jia. "Mechanical properties and microstructure of glass fiber and polypropylene fiber reinforced concrete: An experimental study". En: *Construction and Building Materials* 266 (2021), pág. 121048. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121048>.
- ⁵⁸ Alamry Ali y Andri Andriyana. "Properties of multifunctional composite materials based on nanomaterials: a review". En: *RSC Adv.* 10 (28 2020), págs. 16390-16403. DOI: 10.1039/C9RA10594H.
- ⁵⁹ Decheng Feng et al. "Portland Cement Paste Modified by TiO₂ Nanoparticles: A Microstructure Perspective". En: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013), págs. 11575-11582. DOI: 10.1021/ie4011595.
- ⁶⁰ N.B. Singh. "2 - Properties of cement and concrete in presence of nanomaterials". En: *Smart Nanoconcretes and Cement-Based Materials*. Ed. por Mohd Shahir Liew et al. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2020, págs. 9-39. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817854-6.00002-7>.
- ⁶¹ Zhifang Zhao et al. "A review on the properties, reinforcing effects, and commercialization of nanomaterials for cement-based materials". En: *Nanotechnology Reviews* 9.1 (2020), págs. 303-322. DOI: [doi:10.1515/ntrev-2020-0023](https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0023).

2.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELÉCTRICA EN CORRIENTE ALTERNA APLICADA A COMPUESTOS DE CEMENTO

La espectroscopía de impedancia eléctrica (EIS) es una técnica utilizada para analizar la respuesta eléctrica de un sistema en función de la frecuencia de la corriente alterna aplicada. Se basa en la medida de la impedancia, que es la resistencia total que ofrece un sistema a la corriente eléctrica, teniendo en cuenta tanto la resistencia (componente real) como la reactancia (componente imaginaria) debidas a la capacitancia e inductancia⁶². El instrumento que hace posible esta medición es el potencióstato, que permite controlar y registrar señales eléctricas aplicadas entre un conjunto de electrodos. Dependiendo del modo de operación, el equipo puede trabajar de manera potencióstática, donde se controla el potencial entre el electrodo de trabajo (WE) y el de referencia (RE), o en modo galvanostático, donde se regula la corriente suministrada. En ambos casos, se analiza la respuesta del sistema frente a una perturbación sinusoidal superpuesta a una condición de equilibrio, permitiendo así determinar su comportamiento dinámico.

Como ya se ha mencionado, el objetivo de las mediciones de impedancia suele ser capturar la respuesta de frecuencia del sistema bajo estudio. Para ello, el rango de frecuencia medido debe incluir frecuencias suficientemente grandes y frecuencias suficientemente pequeñas para alcanzar límites asintóticos en los que la impedancia imaginaria tiende a cero. Si bien los experimentadores suelen basar habitualmente el rango de frecuencia en los límites del instrumento, es importante elegir un rango

⁶² Kigno Ariyoshi et al. "Electrochemical Impedance Spectroscopy Part 1: Fundamentals". En: *Electrochemistry* 90 (2022), págs. 102007-102007. DOI: 10.5796/electrochemistry.22-66071.

de frecuencia que cumpla con la respuesta dinámica del sistema en estudio⁶³.

Los datos de impedancia pueden representarse en distintos formatos (como impedancia compleja $Z(\omega) = Z' + jZ''$, admitancia $Y(\omega) = 1/Z(\omega)$, o módulo y fase) para analizar comportamientos específicos del sistema bajo estudio. Por ejemplo, la representación en impedancia (diagrama de Nyquist) es útil para destacar fenómenos a bajas frecuencias, como procesos controlados por transferencia de masa o cinética de reacción en sistemas electroquímicos. En cambio, el formato de admitancia resalta mejor los efectos capacitivos a altas frecuencias, como los observados en sistemas de estado sólido o dispositivos con fuertes contribuciones dieléctricas.

Los diagramas de Nyquist, donde se grafica la parte imaginaria de la impedancia ($-Z''$) frente a la parte real (Z'), son una herramienta común para visualizar espectros de impedancia, asignando cada punto a una frecuencia específica (ver Fig. 7, extraída del libro 'Electrochemical Impedance Spectroscopy' de Orazem⁶⁴, Capítulo 16, p. 321).

⁶³ "Electrochemical Instrumentation". En: *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd, 2008. Cap. 6, págs. 97-105. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470381588.ch6>.

⁶⁴ "Methods for Representing Impedance". En: *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd, 2008. Cap. 16, págs. 307-331. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470381588.ch16>.

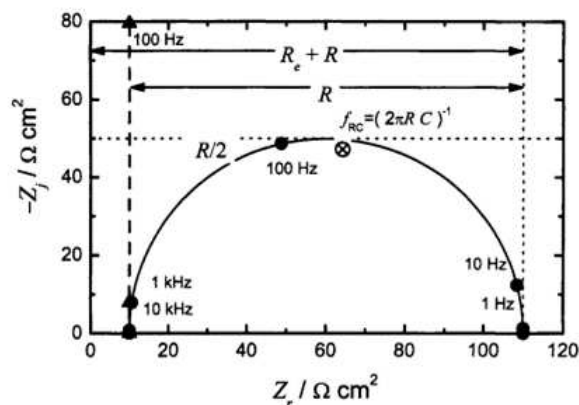


Figura 7. Representación de impedancia en diagrama de Nyquist para $R_l = 10 \Omega cm^2$, $R = 100 \Omega cm^2$, y $C = 20 \mu F/cm^2$.

Si la curva de estos diagramas traza un semicírculo perfecto sugiere idealmente un único proceso controlado por energía de activación (modelable con un circuito RC simple), pero esto solo aplica en sistemas homogéneos sin efectos de difusión; un semicírculo deprimido indica heterogeneidades que requieren modelos con elementos de fase constante (CPE), mientras que múltiples semicírculos revelan procesos concurrentes con distintas constantes de tiempo^{63,65}.

Esta técnica ha despertado un notable interés en el estudio de las propiedades de los materiales basados en cemento, destacándose por su capacidad para revelar detalles clave sobre su comportamiento. En particular, la espectroscopia de impedancia eléctrica aplicada a pastas de cemento Portland durante el proceso de hidratación ha permitido identificar características únicas en el espectro de frecuencia. Específicamente, se observa un arco deprimido en la región de alta frecuencia y una porción de un segundo arco deprimido en la región de baja frecuencia. Para comprender esta complejidad, se ha desarrollado un modelo de circuito equivalente

⁶⁵ Bing-Ang Mei et al. "Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices". En: *The Journal of Physical Chemistry C* 122 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b10582.

que representa la pasta de cemento en hidratación. Este modelo incluye una combinación en serie de un resistor y un CPE, junto con un resistor en paralelo que captura los efectos del cemento. Además, se incorpora una configuración en paralelo de un resistor y un CPE para modelar los efectos asociados a los electrodos. Los cambios en la microestructura de la pasta de cemento a lo largo de su hidratación están directamente relacionados con variaciones en las resistencias, la capacitancia y el tiempo crítico de relajación⁶⁶.

En el estudio de Cabeza y colaboradores⁶⁷ sobre la relación entre la estructura porosa y las propiedades dieléctricas de la pasta de cemento, se destaca que las propiedades dieléctricas ofrecen una clara indicación del desarrollo de la estructura porosa y del grado de ocupación de los poros por el electrolito. Las mediciones de la impedancia realizadas en el rango de alta frecuencia (10 kHz–15 MHz) revelaron patrones distintivos en muestras con variada ocupación porosa. En el caso de las pastas de cemento con una estructura porosa completamente desarrollada (tiempo de curado superior a 28 días), caracterizada por la saturación de todas las familias de poros con electrolito, el factor principal es la asimetría observada en los gráficos de Cole–Cole. Sin embargo, en muestras secas o con estructura porosa no completamente desarrollada (tiempo de curado menor a 15 días), la asimetría disminuye y la dispersión simétrica adquiere mayor importancia. La relación entre las

⁶⁶ Hyun-Chul Kim, S. Kim y S. Yoon. "Electrical Properties of Cement Paste Obtained from Impedance Spectroscopy". En: *Journal of Materials Science* 30 (1995), págs. 3768-3772. DOI: 10.1007/BF01153933.

⁶⁷ M. Cabeza et al. "Impedance spectroscopy to characterize the pore structure during the hardening process of Portland cement paste". En: *Electrochimica Acta* 51.8 (2006). Electrochemical Impedance Spectroscopy, págs. 1831-1841. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.125>.

dispersiones en los gráficos de Cole–Cole y la distribución de tamaños de poros se demuestra mediante simulaciones bidimensionales.

También, se puede destacar el trabajo de *Gallardo* y colaboradores⁶⁸, el cual aborda específicamente el diseño de celdas electroquímicas y la respuesta de impedancia durante la hidratación del cemento, mostrando la reducción de efectos parásitos mediante un diseño óptimo de celdas y correcciones en las mediciones. Aquí se menciona, por ejemplo, que estas mejoras facilitan la correlación precisa entre las mediciones de impedancia y aspectos específicos del proceso de hidratación del cemento. Sin embargo, persisten desafíos, especialmente en la eliminación total de efectos parásitos en pastas de cemento frescas o en etapas tempranas de endurecimiento, debido al desarrollo microestructural limitado y la alta conductividad de las pastas de cemento en grados bajos de hidratación.

2.5. ELASTICIDAD MECÁNICA POR COMPRESIÓN Y ARREGLO MICROESTRUCTURAL DE FASES EN COMPUESTOS DE CEMENTO.

El módulo de Young, también conocido como el módulo de elasticidad o el módulo de tracción, es una propiedad mecánica fundamental de los materiales que mide su rigidez o capacidad para deformarse elásticamente bajo carga. En otras palabras cuantifica la relación entre la tensión aplicada a un material y la deformación resultante en la dirección de la carga.

El módulo de Young se representa con la letra '*E*' y se expresa en Pascales (Pa) en

⁶⁸ Aldo Sosa Gallardo y John Provis. "Electrochemical cell design and impedance spectroscopy of cement hydration". En: *Journal of Materials Science* 56 (2021), págs. 1-18. DOI: 10.1007/s10853-020-05397-6.

el sistema internacional de unidades. Se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$E = \frac{\text{Stress}}{\text{Strain}} \quad (1)$$

Donde la tensión *-stress-* (σ) se define como la fuerza (F) aplicada sobre el área (A) del material, es decir, $\sigma = \frac{F}{A}$, y la deformación *-strain-* (ε) se define como el cambio en longitud (Δl) dividido por la longitud original (l_0), es decir, $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$.

Cuanto mayor es el valor del módulo de Young de un material, mayor es su rigidez y menor su capacidad para deformarse bajo carga. Por otro lado, materiales con un módulo de Young más bajo son más flexibles y deformables⁶⁹. La aplicación principal del módulo de Young es en el diseño y análisis de estructuras y componentes en ingeniería y ciencia de materiales^{70,71}. Se utiliza para predecir cómo los materiales responderán a cargas y fuerzas, y para determinar si un material es adecuado para una aplicación específica. Por ejemplo, en la industria de la construcción y la ingeniería civil, el módulo de Young se utiliza para calcular la deformación y la resistencia de materiales estructurales, como concreto y acero, en edificios y puentes⁷². El análisis de esta propiedad en compuestos cementantes es fundamental para conocer

-
- ⁶⁹ Sergey Zharebtsov et al. "Chapter 6 - Advanced mechanical properties". En: *Nanocrystalline Titanium*. Ed. por Halina Garbacz et al. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2019, págs. 103-121. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814599-9.00006-7>.
- ⁷⁰ Ankur Vaidya y Kamla Pathak. "17 - Mechanical stability of dental materials". En: *Applications of Nanocomposite Materials in Dentistry*. Ed. por Abdullah M. Asiri, Inamuddin y Ali Mohammad. Woodhead Publishing Series in Biomaterials. Woodhead Publishing, 2019, págs. 285-305. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813742-0.00017-1>.
- ⁷¹ C AKSEL y F L RILEY. "14 - Magnesia-spinel (MgAl2O4) refractory ceramic composites". En: *Ceramic-Matrix Composites*. Ed. por I.M. Low. Woodhead Publishing, 2006, págs. 359-399. DOI: <https://doi.org/10.1533/9781845691066.4.359>.
- ⁷² Guoqiang Li et al. "Effective Young's modulus estimation of concrete". En: *Cement and Concrete Research* 29.9 (1999), págs. 1455-1462. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00119-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00119-2).

el comportamiento mecánico que tiene una muestra al ser dopada con diferentes concentraciones de nanomaterial^{73,74,75}.

⁷³ Elzbieta Horszczaruk et al. "Mechanical properties cement based composites modified with nano-Fe₃O₄/SiO₂". En: *Construction and Building Materials* 251 (2020), pág. 118945. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118945>.

⁷⁴ Keerthipati Sreeja y T. Naresh Kumar. "Effect of graphene oxide on fresh, hardened and mechanical properties of cement mortar". En: *Materials Today: Proceedings* 46 (2021). ICMN-2020, págs. 2235-2239. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.574>.

⁷⁵ Olaf Lahayne et al. "Influence of nanoadditives on the Young's modulus of cement". En: *Materials Today: Proceedings* 62 (2022). 37th Danubia Adria Symposium on Advances in Experimental Mechanics, págs. 2488-2494. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.626>.

3. METODOLOGÍA

Para evaluar el impacto de las nanopartículas de cobre en las propiedades del cemento, se diseñó un experimento de un solo factor, correspondiente a la concentración de nanopartículas (partes por millón), con cuatro niveles: sin nanopartículas, concentración baja, media y alta. Este diseño experimental permitió analizar de manera sistemática cómo las distintas concentraciones de nanopartículas afectan las características eléctricas y mecánicas del cemento.

Se llevaron a cabo cinco etapas fundamentales para alcanzar los objetivos propuestos. En la primera etapa, se realizó la **síntesis de nanopartículas de cobre** mediante la técnica de ablación láser en medio líquido, seguida de su caracterización física utilizando dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés) y microscopía electrónica de barrido (SEM, también por sus siglas en inglés). La segunda etapa consistió en la **fabricación de muestras de cemento con inclusiones del nanomaterial** sintetizado. En la tercera etapa, se evaluaron y analizaron las **propiedades eléctricas de las muestras mediante la técnica de espectroscopía de impedancia eléctrica** (EIS). Posteriormente, en la cuarta etapa, las muestras se sometieron a **ensayos cíclicos de compresión para determinar su elasticidad mecánica**, complementando este análisis con el uso de SEM para observar y analizar el arreglo de fases en la matriz cementante bajo la inclusión de nanopartículas de cobre.

3.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE.

Las nanopartículas de cobre se sintetizaron en agua tipo 1 utilizando la técnica de ablación por láser pulsado en líquidos (PLAL) descrita por Triana y colaboradores⁷⁶ para la síntesis de nanopartículas de oro. El montaje experimental incluyó un láser pulsado de Nd:YAG (Quantel Q-smart 850) con una longitud de onda armónica de 532 nm y un tamaño de apertura láser de 12.6 mm^2 , controlado mediante un pad Q-Touch. Junto a esto, se dispuso de una consola medidora de energía (serie C) la cual midió la energía del pulso del láser, en julios, mediante un sensor piroeléctrico. Además, la configuración utilizó bases y soportes de poste (soportes ópticos) y un espejo NB1-K13 para desviar el haz láser a 90° (Ver Fig. 8).

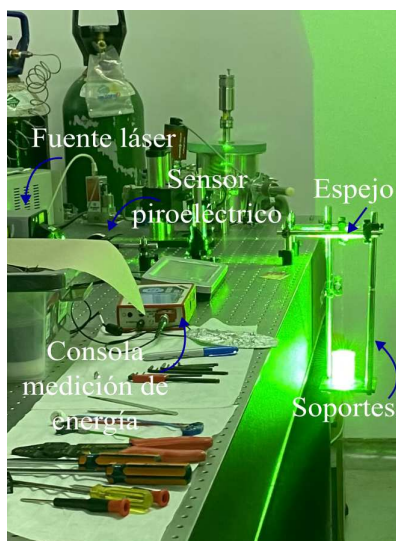


Figura 8. Montaje experimental de ablación por láser pulsado para síntesis de nanopartículas de cobre.

⁷⁶ Daniel A. Triana-Camacho, Rogelio Ospina-Ospina y Jorge H. Quintero-Orozco. "Method for fabricating self-powered cement sensors based on gold nanoparticles". En: *MethodsX* 11 (2023), pág. 102280. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mex.2023.102280>.

Para el procedimiento, una lámina de cobre fue sumergida en agua tipo 1 y sometida al láser pulsado. El agua fue extraída del deionizador Milli-Q IQ 7000 cuya conductividad fue de $0.055 \mu\text{S}/\text{cm}$. El volumen de agua se mantuvo constante en 50 ml, y la ablación se realizó durante los tiempos de 5, 10 y 15 minutos para obtener distintas concentraciones de Cu NPs^{77,78}. La masa del blanco de cobre se pesó cuidadosamente tres veces, tanto antes como después del PLAL, utilizando una balanza de precisión Radwag AS 220 R2 Plus.

La distribución del tamaño de nanopartículas sintetizadas se analizó mediante DLS utilizando un Anton Paar Litesizer 500, con datos procesados por el software Kalliope (versión 2.8.3). También se utilizó la técnica de SEM, mediante un Helios 5 PFIB CXe, para caracterizar el tamaño y la morfología del nanomaterial sintetizado.

3.2. FABRICACIÓN DE COMPUESTOS DE CEMENTO CON NANOPARTÍCULAS DE COBRE.

La metodología descrita por *Triana* y colaboradores⁷⁶ fue considerada en esta investigación para la fabricación de compuestos de Cu NPs/cemento, como se ilustra en la figura 9. (a) muestra el proceso de síntesis a través del láser pulsado, con el cual se obtuvieron los 4 soluciones; una de control (agua tipo 1 sin nanopartículas) y 3 dispersiones con baja, media, y alta concentración de nanopartículas. Los materiales utilizados (b) incluyeron dispersiones de Cu NPs, cemento EcoPlanet de Holcim, moldes cilíndricos de plástico con proporciones que cumplen con la norma

⁷⁷ H. Dizajghorbani Aghdam et al. "Ablation time and laser fluence impacts on the composition, morphology and optical properties of copper oxide nanoparticles". En: *Optical Materials* 91 (2019), págs. 433-438. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.03.027>.

⁷⁸ A A Antipov et al. "Synthesis of copper nanoparticles by laser ablation". En: *Journal of Physics: Conference Series* 2316.1 (2022), pág. 012004. DOI: [10.1088/1742-6596/2316/1/012004](https://doi.org/10.1088/1742-6596/2316/1/012004).

ASTM C470/C470M⁷⁹ (60 mm de altura y 30 mm de diámetro) y alambre de cobre para desoldar de 3 mm de ancho (ref. ZD-180) empleado como electrodos.

De acuerdo con la norma ASTM C109/C109M⁸⁰, se estableció una relación agua-cemento (w/c) promedio de 0.47. Según la relación w/c y el volumen de los moldes, cada muestra requirió 60 g de cemento y 28.2 mL (o ~28.2 g) de dispersión.

Las pastas de cemento dopadas con Cu NPs se vertieron (c) en moldes cilíndricos que tenían dos orificios de 3 mm de diámetro, espaciados a 2 cm entre sí. A través de estas aberturas se insertaron los electrodos de cobre formando un plano paralelo a las caras del cilindro. Posteriormente, los moldes se colocaron en una mesa vibratoria durante 15 minutos para eliminar burbujas de aire (d) y homogeneizar la mezcla.

Tras 24 horas de secado a temperatura ambiente, las muestras fueron desmoldadas y sometidas a un proceso de (e) curado en agua tipo 1 durante 28 días. Luego, se transfirieron a un (f) horno a 50 °C durante 24 horas para eliminar el agua residual, obteniéndose los compuestos Cu NPs/cemento (g).

⁷⁹ ASTM International. *Standard Specification for Molds for Forming Concrete Test Cylinders Vertically*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2023.

⁸⁰ ASTM International. *Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens)*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2024.

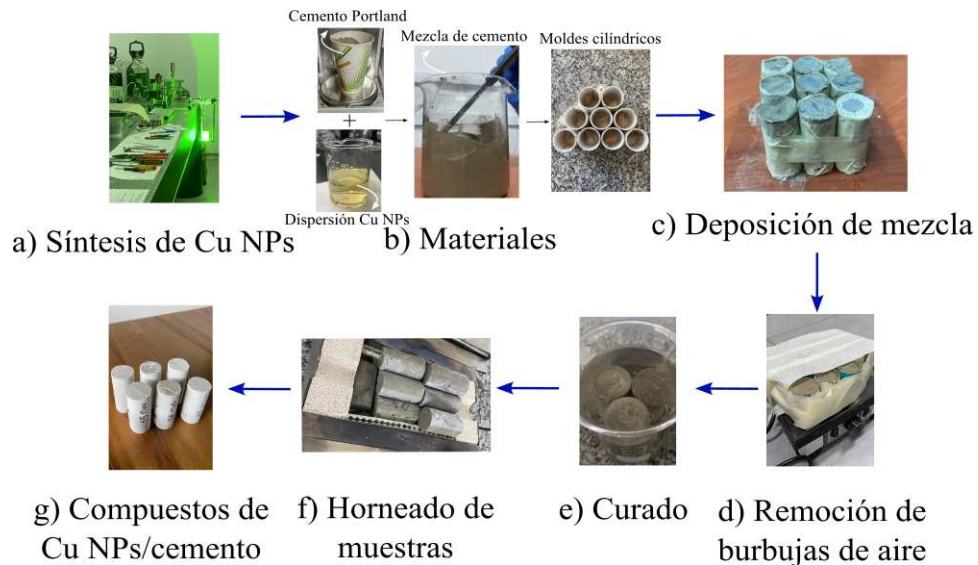


Figura 9. Secuencia empleada para la fabricación de compuestos de Cu NPs/cemento.

Cada muestra fue etiquetada utilizando una letra '*m*' minúscula seguida del tiempo de ablación en minutos. Por ejemplo, '*m0*' corresponde a las muestras de referencia, mientras que '*m15*' identifica las muestras que contienen Cu NPs obtenidas tras 15 minutos de ablación. Recordando que los especímenes se fabricaron por triplicado, las muestras en cada grupo se denotaron adicionalmente con las letras '*a*', '*b*' y '*c*'. Se calculó la concentración de Cu NPs presente en las mezclas de cemento mediante la ecuación 2, usando la masa del nanomaterial sintetizado y las masas empleadas en la elaboración de cada muestra.

$$\text{ppm} = \left(\frac{\text{Masa de Cu NPs (g)}}{\text{Masa total de pasta de cemento (g)}} \right) \times 10^6. \quad (2)$$

Finalmente, la nomenclatura de las muestras y sus concentraciones se detallan en la Tabla 1.

Probeta	Muestras	Concentración de Cu NPs (ppm)
<i>m0</i>	<i>m0a, m0b, m0c</i>	0
<i>m5</i>	<i>m5a, m5b, m5c</i>	1
<i>m10</i>	<i>m10a, m10b, m10c</i>	3
<i>m15</i>	<i>m15a, m15b, m15c</i>	7

Tabla 1. Etiquetas de compuestos de Cu NPs/cemento.

3.3. EVALUACIÓN Y ANÁLISIS DE LA EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS EN CORRIENTE ALTERNA DE COMPUESTOS CEMENTANTES CON NANOPARTÍCULAS DE COBRE.

La caracterización eléctrica en corriente alterna se realizó mediante EIS con un potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT204 (ver Fig. 10a). Las muestras se midieron en una configuración de dos electrodos y se aplicó una señal con amplitud de 10 mV con un barrido de frecuencias de 1 MHz a 100 mHz con 71 puntos en escala logarítmica. Los datos de impedancia de las muestras se recogieron en 5 ocasiones durante un periodo de 140 días para controlar la progresión temporal de la resistencia de transferencia de carga R_{ct} y el parámetro de heterogeneidad ϕ . El parámetro ϕ surge de la definición de la impedancia asociada a un elemento de fase constante $Z(\omega)_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^\phi Q}$, donde Q corresponde a una pseudocapacitancia, mientras que ϕ es un parámetro adimensional que va de 0 a 1⁸¹. Cuando ϕ es igual a 1 el sistema se comporta como un capacitor, mientras que cuando ϕ es igual a 0, se comporta como una resistencia, y los valores intermedios se representan como una dispersión de capacitancias⁸².

⁸¹ Samantha Michelle Gateman et al. "On the use of a constant phase element (CPE) in electrochemistry". En: *Current Opinion in Electrochemistry* 36 (2022), pág. 101133. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101133>.

⁸² Andrzej Lasia. "The Origin of the Constant Phase Element". En: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 13.2 (2022), págs. 580-589. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.1c03782.

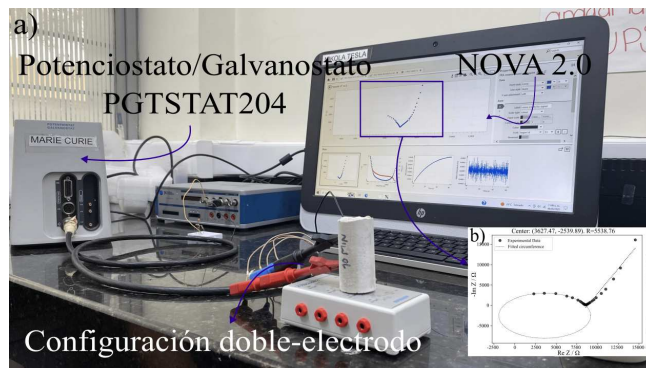


Figura 10. Montaje experimental para la medición de impedancia en muestras de Cu NPs/cemento, bajo el uso de instrumentación electrónica del grupo de investigación CIMBIOS.

Los parámetros R_{ct} y ϕ se determinaron ajustando los gráficos de Nyquist mediante una descomposición geométrica en Python 3 (ver Fig. 10b). Esto implicó dividir los espectros de impedancia en frecuencias altas, medias y bajas, donde se reconoce la impedancia del elemento de fase constante (CPE) en el segundo arco de semicírculo que refleja físicamente el comportamiento interfacial electrodo-cemento⁸³. Para facilitar este proceso, se utilizó el script "semiCirclesEISModel()⁸⁴, que permitió hallar la intercepción en el eje de impedancia real, correspondiente a la resistencia de transferencia de carga, y el factor adimensional ϕ del CPE, asumido como parámetro de heterogeneidad⁸⁵.

⁸³ Lin Chi et al. "Development of mathematical models for predicting the compressive strength and hydration process using the EIS impedance of cementitious materials". En: *Construction and Building Materials* 208 (2019), págs. 659-668. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.056>.

⁸⁴ David A. Miranda y edited by Daniel A. Triana. "*SemiCircleEISModel.py*". <https://github.com/dantrica/cement-based-composites/blob/main/scripts/semiCirclesEISModel.py>. 2023.

⁸⁵ Timur Aslyamov. "Properties of electrolyte near rough electrodes: Capacity and impedance". En: *Current Opinion in Electrochemistry* 35 (2022), pág. 101104. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101104>.

3.4. EVALUACIÓN Y ANÁLISIS DE LA ELASTICIDAD POR COMPRESIÓN MECÁNICA Y LAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES DE LOS COMPUESTOS DE CEMENTO CON NANOPARTÍCULAS DE COBRE.

Se aplicaron cargas cíclicas de compresión uniaxial de 1.5 kN a una frecuencia de 1Hz a las probetas Cu NP/cemento utilizando una máquina hidráulica MTS Bionix Landmark 370. La tensión se calculó considerando el área de la sección transversal de las probetas, mientras que la deformación se midió a escala milimétrica durante los ciclos de carga. Estos datos se representaron en curvas de tensión-deformación (stress vs strain), bajo la consideración de los ciclos de carga efectuados, y el módulo de Young se determinó aplicando un algoritmo de regresión lineal sobre dichas mediciones.

Para evaluar la significancia estadística de las diferencias en los valores del módulo de Young obtenidos entre las distintas variantes de material compuesto, se realizó un análisis ANOVA, asegurando la fiabilidad de las comparaciones. Adicionalmente, mediante el uso de SEM, se identificaron las fases presentes en los compuestos de cemento Portland hidratado y se verificó la incorporación del nanomaterial, permitiendo establecer una correlación entre la incorporación de las Cu NPs y el arreglo de fases sobre la matriz cementante.

4. RESULTADOS

4.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE

Las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas mediante DLS se presentan en la figura 11. La dispersión correspondiente a 5 minutos reveló una distribución bimodal, con un pico principal de mayor intensidad alrededor de $19.54 \pm 0.8 \text{ nm}$ y un segundo pico de menor intensidad cercano a $306.8 \pm 46.4 \text{ nm}$. De manera similar, la dispersión a 10 minutos también mostró una distribución bimodal, con un pico dominante alrededor de $19.5 \pm 0.77 \text{ nm}$ y otro menos intenso próximo a $283 \pm 52.7 \text{ nm}$. Por último, la dispersión a 15 minutos presentó un único pico principal correspondiente a nanopartículas de $18 \pm 0.0 \text{ nm}$, acompañado de un pequeño pico adicional en torno a los 700 nm .

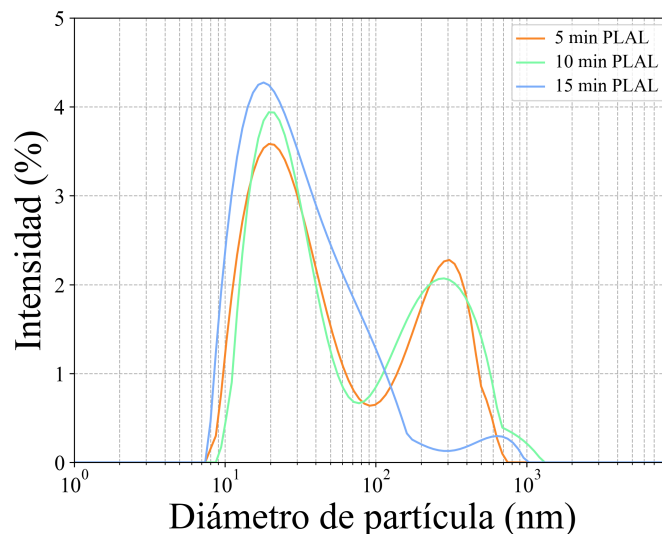


Figura 11. Distribuciones del tamaño de las partículas de CuNPs obtenidas mediante tiempos de ablación de 5 min, 10 min y 15 min.

La última dispersión se goteó sobre una pequeña película de silicio para obtener

las imágenes de SEM que se muestran en la figura 12. Estas imágenes revelaron la presencia de agrupaciones micrométricas de nanopartículas, junto con una población significativa de nanopartículas aglomeradas con un tamaño promedio de $23.64 \pm 8.02 \text{ nm}$; resultados que coincidieron en gran medida con las mediciones obtenidas mediante DLS para las dispersiones obtenidas.

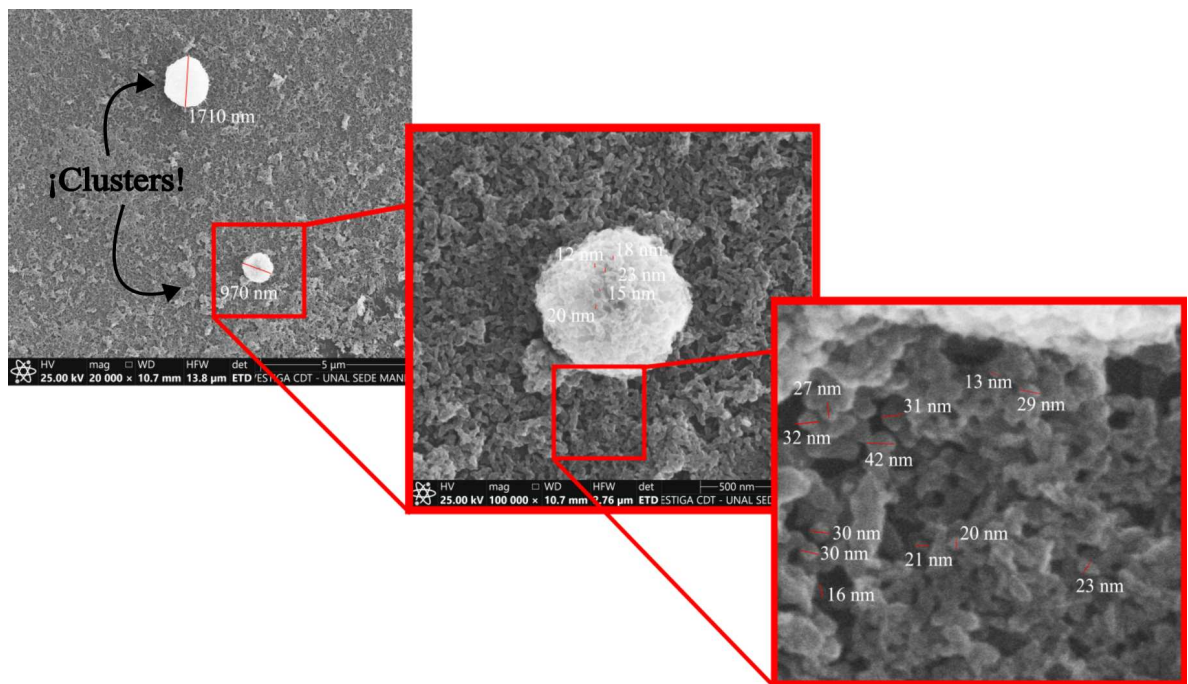


Figura 12. Imágenes SEM de Cu NPs.

4.2. CARACTERIZACIÓN DE ELASTICIDAD MECÁNICA Y RASGOS MICROESTRUCTURALES

En función de las mediciones realizadas para determinar el esfuerzo y la deformación, y mediante la aplicación de una regresión lineal para calcular la pendiente correspondiente al módulo de Young, se obtuvieron los valores asociados a cada tipo de material compuesto. Estos resultados se presentan en la Tabla 2, donde se destaca la relación entre este parámetro de elasticidad y las características de las

muestras fabricadas.

Probeta	<i>E</i> (GPa)
<i>m0</i>	2.291 ± 0.123
<i>m5</i>	2.843 ± 0.171
<i>m10</i>	2.903 ± 0.389
<i>m15</i>	3.086 ± 0.321

Tabla 2. Módulo de elasticidad de los compuestos de Cu NPs/cemento.

Esta tabla muestra que la incorporación de nanopartículas de Cu NPs a una concentración de 1 ppm (*m5*) incrementó el módulo de Young a 2.843 GPa, lo que representa un aumento de casi el 24 % en comparación con la muestra de referencia (*m0*). Esta diferencia resultó estadísticamente significativa ($p = 0.02$), según el análisis ANOVA de una vía. De manera similar, las muestras con la concentración más alta de Cu NPs (7 ppm en las muestras *m15*) alcanzaron un módulo de elasticidad promedio de 3.086 GPa, reflejando un incremento total aproximado del 35 %, con un valor de p significativo ($p = 0.03$).

Sin embargo, las comparaciones entre las muestras que contenían Cu NPs (*m5*, *m10* y *m15*) no mostraron diferencias estadísticamente significativas ($p = 0.72$), lo que indica que estas muestras pueden considerarse equivalentes. Esto se observa en la figura 13, donde la pendiente entre las concentraciones de *m5* a *m15* es prácticamente despreciable. Estos resultados sugieren que la concentración de 1 ppm (*m5*) podría representar la concentración más eficiente para mejorar la elasticidad de los compuestos cementantes, al menos dentro de este rango de bajas concentraciones. El cobre ha despertado un creciente interés debido a su capacidad para mejorar las propiedades mecánicas de los materiales cementantes. Estudios como los de *Khanzadi* y *Al-Jabri* y colaboradores han evidenciado que la incorporación de escoria de cobre como agregado grueso no solo incrementa la resistencia a la compresión, sino que también tiene el potencial de sustituir la arena en las mezclas de concreto,

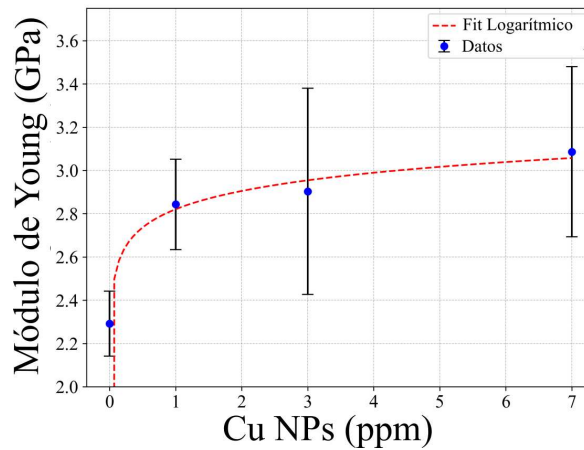


Figura 13. Variación del módulo de Young en función de las concentraciones de Cu NPs en compuestos de cemento.

ofreciendo una alternativa sostenible y eficiente^{86,87}.

Por otra parte, en el ámbito de los materiales a escala nanométrica, un estudio realizado por *Nazari* y colaboradores⁸⁸ revela una correlación directa entre la adición de nanopartículas de óxido de cobre (CuO NPs) y el aumento en la resistencia a la tracción por compresión indirecta de los compuestos cementantes, destacando su potencial como agregado avanzado en la ingeniería de materiales.

Niewiadomski y colaboradores⁸⁹ sugieren que las mejoras en las propiedades me-

⁸⁶ Mostafa Khanzadi y Ali Behnood. "Mechanical properties of high-strength concrete incorporating copper slag as coarse aggregate". En: *Construction and Building Materials* 23.6 (2009), págs. 2183-2188. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.12.005>.

⁸⁷ Khalifa S. Al-Jabri, Abdullah H. Al-Saidy y Ramzi Taha. "Effect of copper slag as a fine aggregate on the properties of cement mortars and concrete". En: *Construction and Building Materials* 25.2 (2011). Composite Materials and Adhesive Bonding Technology, págs. 933-938. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.06.090>.

⁸⁸ AH Nazari y Shadi Riahi. "Effects of CuO Nanoparticles on Microstructure, Physical, Mechanical and Thermal Properties of Self-Compacting Cementitious Composites". En: *Journal of Materials Science & Technology* 27.1 (2011), págs. 81-92. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60030-3](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60030-3).

⁸⁹ Paweł Niewiadomski, Damian Stefaniuk y Jerzy Hoła. "Microstructural Analysis of Self-

cánicas de los compuestos de cemento pueden estar relacionadas con la alta reactividad química de las nanopartículas. Esta alta reactividad es usualmente atribuida a la alta área superficial específica de los nanomateriales, como lo sugieren Li y colaboradores⁹⁰, quienes afirman que los productos de hidratación tienden a depositarse sobre las nanopartículas debido a su alta energía superficial durante el proceso de hidratación. Este fenómeno conduce a la formación de conglomerados, donde las nanopartículas actúan como "núcleos", sellando fisuras, llenando vacíos y uniendo los productos, mejorando así las propiedades mecánicas de los compuestos cementantes. De tal forma, en razón de ver la contribución física de las Cu NPs a la matriz de cemento, se dispuso de la figura 14). Allí se muestra la microestructura de la matriz cementante en una muestra tipo *m15* a los 140 días de edad. En esta imagen, se observan las principales fases del cemento Portland, como *C-S-H*, *C-H* y etringita (*Aft*), formadas a partir del crecimiento de los granos de clínker. Sin embargo, dentro de la matriz aparecen compuestos con forma de 'moco' que contribuyen a la conglomeración, señalada en verde, de las fases del cemento. Estos 'mocos' corresponden a los clusters de nanomaterial previamente identificados en la figura 12.

La imagen de SEM de la matriz cementante con Cu NPs revela, especialmente en el lado izquierdo, donde la aglomeración es más densa, una notable ausencia de poros y vacíos entre las fases. Esto sugiere que las Cu NPs efectivamente actúan como agentes de relleno, compactando la estructura de los productos hidratados.

compacting Concrete Modified with the Addition of Nanoparticles". En: *Procedia Engineering* 172 (2017). Modern Building Materials, Structures and Techniques, págs. 776-783. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.02.122>.

⁹⁰ Hui Li et al. "Microstructure of cement mortar with nano-particles". En: *Composites Part B: Engineering* 35.2 (2004). Nanocomposites, págs. 185-189. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-8368\(03\)00052-0](https://doi.org/10.1016/S1359-8368(03)00052-0).

Estas observaciones coinciden con los hallazgos de Ślosarczyk y colaboradores⁹¹, quienes informaron que las CuO NPs, a diversas concentraciones, contribuyen significativamente a la densificación de la matriz cementicia, particularmente en la zona de transición entre la pasta de cemento y los agregados, mejorando así la resistencia del compuesto.

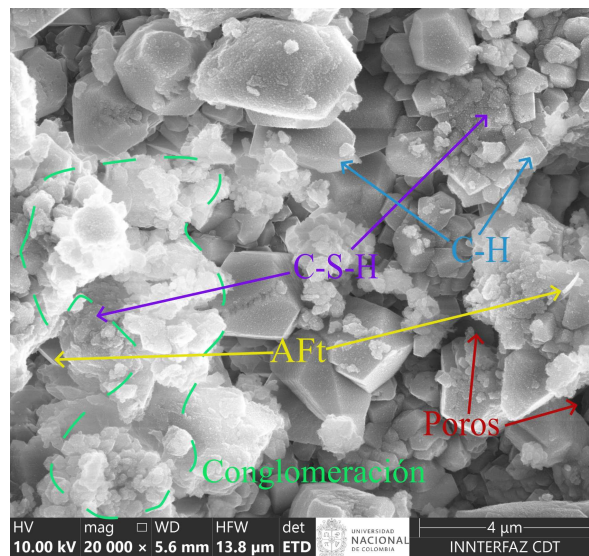


Figura 14. Imágenes SEM a escala micrométrica de compuestos de cemento con Cu NPs en 7ppm.

4.3. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS NANOCOMPUESTOS EN EL TIEMPO

Tras realizar las mediciones de EIS, se generaron diagramas de Nyquist para todas las muestras a lo largo del periodo de 140 días (ver Fig. 15). El primer arco, asociado al parámetro R_{ct} , mostró un incremento notable en los componentes real e imaginario de la impedancia a medida que avanzaba el tiempo. En cambio, el segundo

⁹¹ Agnieszka Ślosarczyk et al. "Antimicrobial action and chemical and physical properties of CuO-doped engineered cementitious composites". En: *Scientific Reports* 13.1 (2023), pág. 10404. DOI: 10.1038/s41598-023-37673-1.

arco, correspondiente al parámetro ϕ , presentó una variación mínima en su forma durante el periodo analizado. Consecuente a esto, los valores numéricos de estos parámetros eléctricos se determinaron aplicando el método de ajuste geométrico, promediándose por grupos de probetas y representándose en la figura 16.

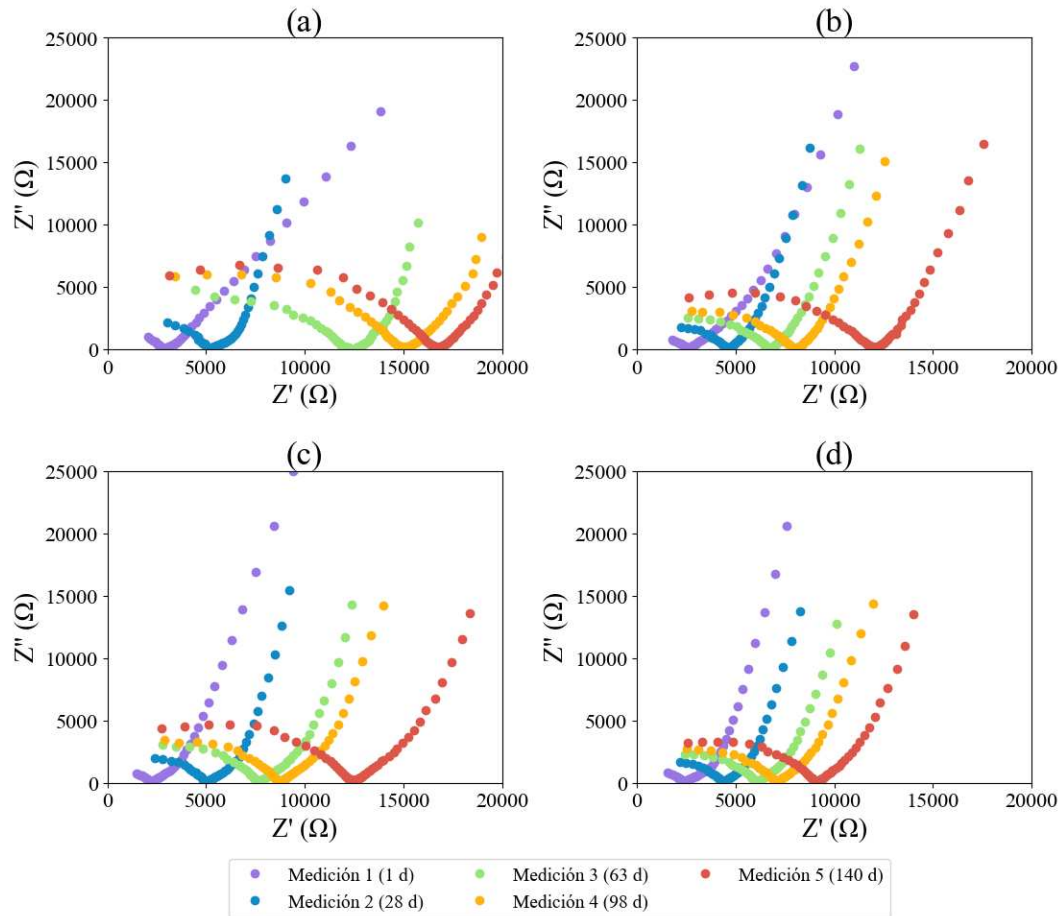


Figura 15. Mediciones EIS a diferentes tiempos ($\Delta t \approx 28$ días) para probetas a , donde (a) $m0a$, (b) $m5a$, (c) $m10a$ y (d) $m15a$

Al analizar la tendencia del parámetro R_{ct} a lo largo del tiempo (Fig. 16), se observa un aumento claro en todas las probetas, lo cual está fuertemente correlacionado con los efectos de envejecimiento comúnmente reportados en pastas de cemento

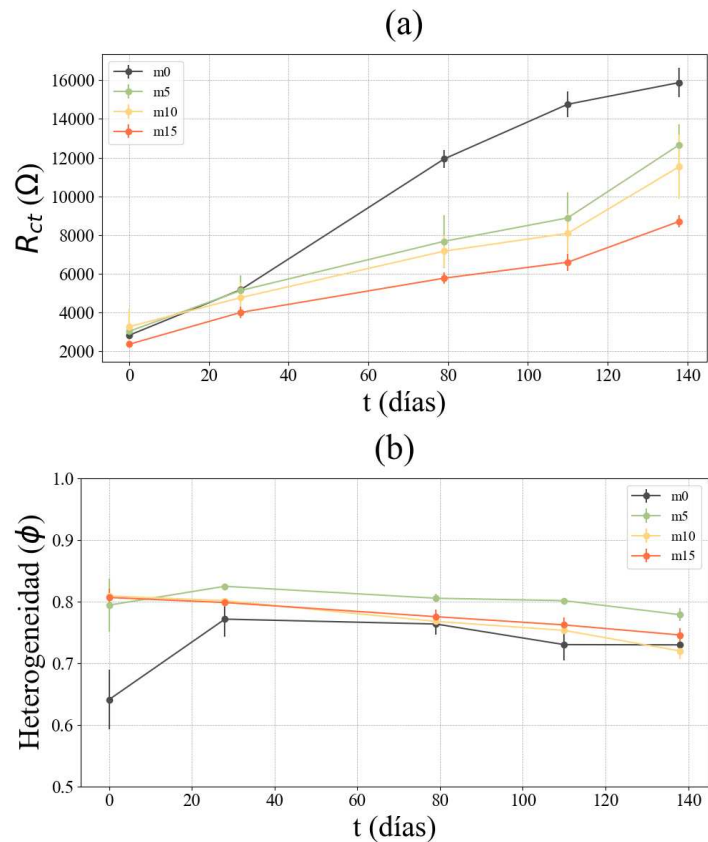


Figura 16. Línea temporal de las propiedades eléctricas: (a) Resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y (b) Parámetro de heterogeneidad (ϕ).

Portland^{92,93}. Es importante destacar que las diferencias en R_{ct} entre las probetas son evidentes desde la primera medición (día 1), lo que sugiere que la adición de nanopartículas de cobre probablemente ralentiza la tasa de incremento de R_{ct} , especialmente en comparación con la muestra de referencia (m_0). Este efecto se vuelve más notable con el envejecimiento de las muestras, particularmente a los 96

⁹² G. Dotelli y C.M. Mari. "The evolution of cement paste hydration process by impedance spectroscopy". En: *Materials Science and Engineering: A* 303.1 (2001), págs. 54-59. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01886-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01886-4).

⁹³ Jianchao Zhang et al. "Nondestructive monitoring on hydration behavior of cement pastes via the electrochemical impedance spectroscopy method". En: *Measurement* 185 (2021), pág. 109884. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.109884>.

y 140 días.

Al examinar los datos (ver Tab. 3), se observa que el R_{ct} de los compuestos cementantes está influenciado por la concentración de nanopartículas de cobre. A los 140 días, m_0 presenta el valor más alto de R_{ct} , con $15.88 \pm 0.61 \text{ k}\Omega$, sirviendo como línea base para las comparaciones. La muestra con una baja concentración de nanopartículas (m_5) muestra un valor de R_{ct} de $12.67 \pm 0.75 \text{ k}\Omega$, lo que representa una reducción del 20.21 % en la resistencia de transferencia de carga en comparación con m_0 . Asimismo, a medida que aumenta la concentración de nanopartículas, esta tendencia se vuelve más pronunciada. La muestra con una concentración media (m_{10}) alcanza un R_{ct} de $11.54 \pm 1.34 \text{ k}\Omega$, lo que refleja una reducción del 27.32 % en relación con m_0 . Finalmente, la muestra con la mayor concentración de nanopartículas de cobre (m_{15}) exhibe la disminución más significativa, con un R_{ct} de $8.71 \pm 0.26 \text{ k}\Omega$, representando una reducción del 45.15 % en comparación con m_0 . Esta notable disminución en la resistencia de transferencia de carga subraya el impacto significativo que tiene una mayor concentración de nanopartículas de cobre en las propiedades eléctricas del compuesto.

La mejora de las propiedades eléctricas en compuestos cementantes con nanopartículas metálicas sigue siendo un área activa de investigación debido a las complejas dinámicas químicas involucradas⁹⁴. Dado que el cobre no es un material inerte, se espera que ocurran procesos de reducción y oxidación de este nanomaterial a lo largo de la matriz cementante, facilitando el intercambio de carga con el medio circundante. Estos mecanismos podrían generar fenómenos electrónicos localiza-

⁹⁴ Yonathan Reches. "Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives". En: *Construction and Building Materials* 175 (2018), págs. 483-495. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.214>.

dos⁹⁵, promoviendo la formación de caminos conductores (ver Fig. 17a) y, en última instancia, mejorando las propiedades dieléctricas de los compuestos cementantes.

Probeta	R_{ct} (k Ω)				
	1 d	28 d	63 d	98 d	140 d
<i>m0</i>	2.83 ± 0.01	5.19 ± 0.08	11.93 ± 0.39	14.76 ± 0.54	15.88 ± 0.61
<i>m5</i>	3.04 ± 0.39	5.14 ± 0.56	7.68 ± 0.96	8.89 ± 0.95	12.67 ± 0.75
<i>m10</i>	3.28 ± 0.75	4.78 ± 0.66	7.17 ± 0.68	8.10 ± 0.84	11.54 ± 1.34
<i>m15</i>	2.37 ± 0.14	4.01 ± 0.25	5.78 ± 0.24	6.60 ± 0.35	8.71 ± 0.26

Tabla 3. Parámetro de Resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}).

Probeta	ϕ				
	1 d	28 d	63 d	98 d	140 d
<i>m0</i>	0.64 ± 0.04	0.77 ± 0.02	0.76 ± 0.01	0.73 ± 0.02	0.73 ± 0.01
<i>m5</i>	0.79 ± 0.03	0.82 ± 0.002	0.81 ± 0.01	0.80 ± 0.00	0.78 ± 0.01
<i>m10</i>	0.81 ± 0.003	0.80 ± 0.002	0.77 ± 0.01	0.75 ± 0.005	0.72 ± 0.01
<i>m15</i>	0.81 ± 0.01	0.80 ± 0.01	0.78 ± 0.01	0.76 ± 0.01	0.75 ± 0.01

Tabla 4. Parámetro de Heterogeneidad (ϕ).

Por otro lado, el parámetro ϕ mostró una ligera tendencia decreciente con el tiempo (ver Fig. 16). Este cambio mínimo sugiere que las interfaces dentro de los compuestos cementantes son menos afectadas por el envejecimiento, probablemente porque estos procesos alcanzan un estado de equilibrio temprano durante la hidratación. Es importante destacar que la presencia de Cu NPs a diferentes concentraciones tampoco tuvo un impacto significativo en el parámetro ϕ , y esta tendencia permaneció consistente durante todo el período de medición. Esta observación coincide con los hallazgos previos de *Triana* y colaboradores¹⁹, quienes reportaron una variabilidad mínima en el parámetro ϕ incluso con concentraciones crecientes de nanopartículas de oro en compuestos cementantes bajo condiciones de curado estándar.

⁹⁵ Allen C. Templeton, W. Peter Wuelfing y Royce W. Murray. "Monolayer-Protected Cluster Molecules". En: *Accounts of Chemical Research* 33.1 (2000), págs. 27-36. DOI: 10.1021/ar9602664.

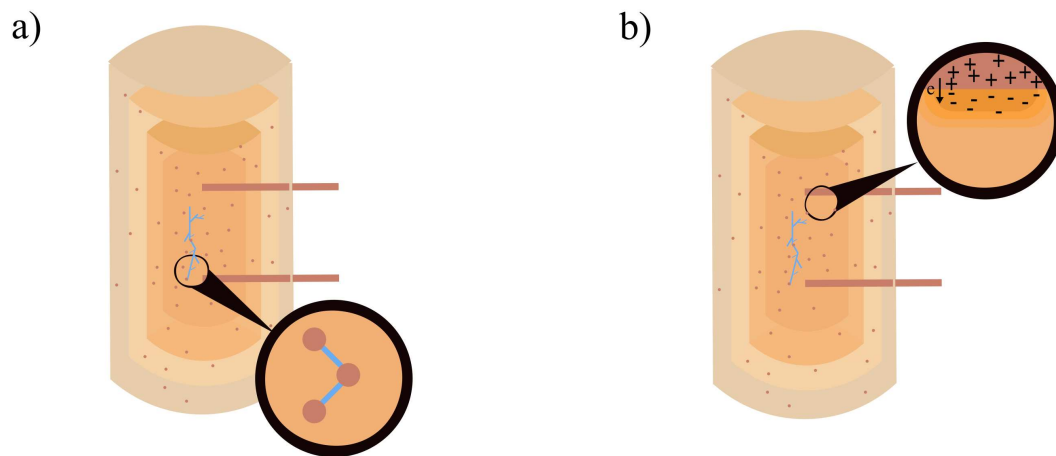


Figura 17. (a) Representación de caminos conductivos entre nanopartículas a lo largo de la matriz de cemento y (b) capas de capacitancia correspondientes al efecto de polarización sobre electrodos.

La medición inicial (1 día), presentada en la Tabla 4, mostró una diferencia notable en el parámetro ϕ entre los nanocompuestos con cobre fabricados y las muestras de referencia de pasta de cemento. Sin embargo, con el paso del tiempo, la heterogeneidad entre las muestras convergió, con valores que se estabilizaron en torno a $\phi = 0.7$, lo que indica un comportamiento capacitivo no ideal⁹⁶ (ver Fig. 17b). Estos valores son consistentes con los rangos típicos observados en sistemas basados en cemento (entre 0.7 y 0.9), como señalaron *Christensen* y colaboradores⁹⁷.

Asimismo, en diversos reportes científicos se han detectado los efectos característicos de la polarización interfacial y el desarrollo de capacitancias asociadas, origina-

⁹⁶ Aarón Rodríguez-López et al. "Effect of Introducing Nonideal Capacitance in the Estimation of the Solution Resistance for Accurate Electrolytic Conductivity Measurements". En: *ACS Omega* 5.7 (2020), págs. 3743-3748. DOI: 10.1021/acsomega.9b04471.

⁹⁷ Bruce J. Christensen et al. "Impedance Spectroscopy of Hydrating Cement-Based Materials: Measurement, Interpretation, and Application". En: *Journal of the American Ceramic Society* 77.11 (1994), págs. 2789-2804. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb04507.x>. eprint: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1151-2916.1994.tb04507.x>.

dos por la presencia de electrodos embebidos en la matriz^{85,98,99,100}. Calcular estos efectos y comprender su origen dentro del CPE es esencial para describir el comportamiento fisicoquímico de los compuestos cementantes mediante mediciones de impedancia¹⁰¹.

⁹⁸ G Levita et al. "Electrical Properties of Fluidified Portland Cement Mixes in the Early Stage of Hydration". En: *Cement and Concrete Research* 30 (2000), págs. 923-930. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00282-9.

⁹⁹ Paul Ben Ishai et al. "Electrode polarization in dielectric measurements: a review". En: *Measurement Science and Technology* 24.10 (2013), pág. 102001. DOI: 10.1088/0957-0233/24/10/102001.

¹⁰⁰ Aldo F. Sosa Gallardo y John L. Provis. "Electrochemical cell design and impedance spectroscopy of cement hydration". En: *Journal of Materials Science* 56.2 (2021), págs. 1203-1220. DOI: 10.1007/s10853-020-05397-6.

¹⁰¹ M. Keddad et al. "Impedance measurements on cement paste". En: *Cement and Concrete Research* 27.8 (1997), págs. 1191-1201. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00117-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00117-8).

5. CONCLUSIONES

- Con base en los resultados obtenidos sobre la distribución de tamaños de las nanopartículas de cobre sintetizadas mediante PLAL, se determinó que, bajo la configuración empleada, la variación en el tiempo de ablación no tuvo un impacto significativo en el tamaño de las nanopartículas. No obstante, se observó que un mayor tiempo de ablación incrementó directamente la masa obtenida, lo que evidencia que este método de síntesis es altamente viable para producir nanopartículas con un tamaño controlado y en distintas concentraciones.
- El análisis mediante DLS reveló una distribución bimodal de tamaños en todas las dispersiones. El pico principal correspondió a nanopartículas con un tamaño cercano a 20 nm , mientras que el segundo pico representó partículas entre 10 y 15 veces más grandes. De manera consistente, las imágenes de SEM mostraron dos familias de tamaños: una con nanopartículas de aproximadamente 23 nm y otra formada por conglomerados de dimensiones cercanas al micrómetro. Estos resultados coinciden con los obtenidos por DLS, evidenciando que las nanopartículas tienden a experimentar un fenómeno de conglomeración asociado al segundo pico de la distribución.
- El módulo de elasticidad aumentó significativamente con la incorporación de Cu NPs, pasando de $2.291 \pm 0.123 \text{ GPa}$ en probetas de referencia ($m0$) a $2.843 \pm 0.171 \text{ GPa}$ con 1 ppm ($m5$), lo que representó un incremento del 24 %. Con 7 ppm ($m15$), alcanzó $3.086 \pm 0.321 \text{ GPa}$, reflejando un aumento total del 35 %. Sin embargo, no se observaron diferencias relevantes entre las muestras con concentraciones de 1 a 7 ppm, lo que sugiere que 1 ppm fue la concentración más eficiente para mejorar la resistencia a la elasticidad.

- Las imágenes de SEM revelaron que la presencia de conglomerados del nanomaterial favorece la formación de uniones entre las fases del cemento, contribuyendo al sellado de poros y resultando en una matriz aparentemente más densa. Este efecto está directamente relacionado con el aumento en la dureza observado, reflejado en el incremento del módulo de Young en las muestras con nanopartículas en comparación con aquellas sin nanopartículas.
- En todos los grupos de probetas los parámetros eléctricos mostraron cambios a lo largo del tiempo, incluso después de realizar mediciones hasta los 140 días. Esto sugiere que las fases internas continúan experimentando variaciones significativas mucho tiempo después de la fabricación de las probetas, lo cual respalda evidencia experimental en otros reportes científicos.
- Se evidenció una clara correlación entre el incremento en la concentración de nanomaterial y la disminución del R_{ct} . A los 140 días de evaluación, las probetas con 1 ppm de Cu NPs alcanzaron un R_{ct} de $12.67 \pm 0.75 \text{ k}\Omega$, lo que representó una reducción del 20.21 % en comparación con las muestras de referencia. Por su parte, las probetas con 7 ppm presentaron un R_{ct} de $8.71 \pm 0.26 \text{ k}\Omega$, equivalente a una disminución del 45.15 %.
- El parámetro de heterogeneidad no mostró una variación relevante entre probetas, pues, en todas se utilizó el mismo tipo de electrodo. Sin embargo, al día 28, las muestras sin nanomaterial incrementaron este parámetro en un 20.31 % respecto al día 1, posiblemente debido a diferencias en el almacenamiento de agua. Según la literatura, las nanopartículas aceleran la hidratación de las fases, lo que explica que las muestras sin nanomaterial alcancen el máximo efecto de doble capa más tarde.

6. PUBLICACIONES Y EVENTOS

Como resultado de esta investigación se expusieron los resultados en la modalidad presencial en los eventos internacionales:

- *32nd International Materials Research Congress*, llevado a cabo de la ciudad de Cancún-México, y con nominación al mejor póster.
- *XXV Latin American Symposium on Solid State Physics*, llevado a cabo en la ciudad de Puerto Colombia.

Y en los eventos nacionales:

- *VII Congreso Nacional de Ingeniería Física - II Applied Physics, Engineering and Innovation Conference*, llevado a cabo de la ciudad de Manizales.
- *VI Jornadas Científicas de la Escuela de Física UIS*, llevada a cabo en la ciudad de Bucaramanga.

Asimismo, se realizó el envío de un artículo '*SLAFES 2024: Physical Synthesis of Copper Nanoparticles and Their Influence on the Elastic Properties of Cementitious Composites*' a la *Revista Mexicana de Física*, y actualmente se siguen consignando los resultados en otro artículo el cual se espera publicar en una revista de alto impacto.

BIBLIOGRAFÍA

- Aierken, Y. et al. "Portlandite crystal: Bulk, bilayer, and monolayer structures". En: *Phys. Rev. B* 91 (24 2015), pág. 245413. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.245413 (vid. pág. 29).
- AKSEL, C y F L RILEY. "14 - Magnesia–spinel (MgAl₂O₄) refractory ceramic composites". En: *Ceramic-Matrix Composites*. Ed. por I.M. Low. Woodhead Publishing, 2006, págs. 359-399. DOI: <https://doi.org/10.1533/9781845691066.4.359> (vid. pág. 38).
- Al-Jabri, Khalifa S., Abdullah H. Al-Saidy y Ramzi Taha. "Effect of copper slag as a fine aggregate on the properties of cement mortars and concrete". En: *Construction and Building Materials* 25.2 (2011). Composite Materials and Adhesive Bonding Technology, págs. 933-938. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.06.090> (vid. pág. 51).
- Al-Jumaili, Batool Eneaze B. et al. "Impact of ablation time on Cu oxide nanoparticle green synthesis via pulsed laser ablation in liquid media". En: *Applied Physics A* 124.9 (2018), pág. 577. DOI: 10.1007/s00339-018-1995-5 (vid. pág. 23).
- Ali, Alamry y Andri Andriyana. "Properties of multifunctional composite materials based on nanomaterials: a review". En: *RSC Adv.* 10 (28 2020), págs. 16390-16403. DOI: 10.1039/C9RA10594H (vid. pág. 32).
- Alizadeh, Rouhollah, James J. Beaudoin y Laila Raki. "Mechanical properties of calcium silicate hydrates". En: *Materials and Structures* 44.1 (2011), págs. 13-28. DOI: 10.1617/s11527-010-9605-9 (vid. pág. 29).

Antipov, A A et al. "Synthesis of copper nanoparticles by laser ablation". En: *Journal of Physics: Conference Series* 2316.1 (2022), pág. 012004. DOI: 10.1088/1742-6596/2316/1/ (vid. pág. 42).

Ariyoshi, Kigno et al. "Electrochemical Impedance Spectroscopy Part 1: Fundamentals". En: *Electrochemistry* 90 (2022), págs. 102007-102007. DOI: 10.5796/electrochemistry.22-66071 (vid. pág. 33).

Aslyamov, Timur. "Properties of electrolyte near rough electrodes: Capacity and impedance". En: *Current Opinion in Electrochemistry* 35 (2022), pág. 101104. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101104> (vid. págs. 46, 59).

ASTM International. *Standard Specification for Molds for Forming Concrete Test Cylinders Vertically*1. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2023 (vid. pág. 43).

– *Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens)*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2024 (vid. pág. 43).

Aïtcin, P.-C. "3 - Portland cement". En: *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Ed. por Pierre-Claude Aïtcin y Robert J Flatt. Woodhead Publishing, 2016, págs. 27-51. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00003-5> (vid. pág. 27).

Babick, Frank. "Chapter 3.2.1 - Dynamic light scattering (DLS)". En: *Characterization of Nanoparticles*. Ed. por Vasile-Dan Hodoroaba, Wolfgang E.S. Unger y Alexander G. Shard. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2020, págs. 137-172. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00010-9> (vid. pág. 25).

- Baldan, A. "Review Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys Part I: Ostwald ripening theories". En: *Journal of Materials Science* 37.11 (2002), págs. 2171-2202. DOI: 10.1023/A:1015388912729 (vid. pág. 23).
- Barhoum, Ahmed y M. Luisa García-Betancourt. "Chapter 10 - Physicochemical characterization of nanomaterials: size, morphology, optical, magnetic, and electrical properties". En: *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*. Ed. por Ahmed Barhoum y Abdel Salam Hamdy Makhlouf. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2018, págs. 279-304. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00010-5> (vid. pág. 24).
- Basova, Tamara V. et al. "The use of noble metal coatings and nanoparticles for the modification of medical implant materials". En: *Materials & Design* 204 (2021), pág. 109672. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109672> (vid. pág. 20).
- Beaudoin, James e Ivan Odler. "5 - Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement". En: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fifth Edition)*. Ed. por Peter C. Hewlett y Martin Liska. Fifth Edition. Butterworth-Heinemann, 2019, págs. 157-250. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00005-8> (vid. pág. 27).
- Becker, M.F. et al. "Metal nanoparticles generated by laser ablation". En: *Nanostructured Materials* 10.5 (1998). Selected Papers from the Conference on Microstructure and its Effects on Amorphous, Nanophase and Nanocrystalline Materials TMS Annual Meeting and Exposition, págs. 853-863. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(98\)00121-4](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(98)00121-4) (vid. pág. 21).

BREDIG, M. A. "Polymorphism of Calcium Orthosilicate". En: *Journal of the American Ceramic Society* 33.6 (1950), págs. 188-192. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1950.tb12789.x>. eprint: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1151-2916.1950.tb12789.x> (vid. pág. 27).

Cabeza, M. et al. "Impedance spectroscopy to characterize the pore structure during the hardening process of Portland cement paste". En: *Electrochimica Acta* 51.8 (2006). *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, págs. 1831-1841. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.125> (vid. pág. 36).

Chen, Minghui et al. "Electromagnetic interference shielding performance and piezoresistivity of multifunctional cement composites by adopting conductive aggregates". En: *Cement and Concrete Composites* 153 (2024), pág. 105697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105697> (vid. pág. 13).

Chi, Lin et al. "Development of mathematical models for predicting the compressive strength and hydration process using the EIS impedance of cementitious materials". En: *Construction and Building Materials* 208 (2019), págs. 659-668. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.056> (vid. pág. 46).

Christensen, Bruce J. et al. "Impedance Spectroscopy of Hydrating Cement-Based Materials: Measurement, Interpretation, and Application". En: *Journal of the American Ceramic Society* 77.11 (1994), págs. 2789-2804. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb04507.x>. eprint: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1151-2916.1994.tb04507.x> (vid. pág. 58).

Crisan, Michaela Corina, Mocan Teodora y Mocan Lucian. "Copper Nanoparticles: Synthesis and Characterization, Physiology, Toxicity and Antimicrobial Applications". En: *Applied Sciences* 12.1 (2022). DOI: 10.3390/app12010141 (vid. pág. 21).

De, Shrabani y Rashmi Madhuri. "Chapter 11 - Functionalized nanomaterials for electronics and electrical and energy industries". En: *Handbook of Functionalized Nanomaterials for Industrial Applications*. Ed. por Chaudhery Mustansar Hussain. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2020, págs. 269-296. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816787-8.00011-9> (vid. pág. 20).

Dell'Aglio, M. et al. "Mechanisms and processes of pulsed laser ablation in liquids during nanoparticle production". En: *Applied Surface Science* 348 (2015), págs. 4-9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.082> (vid. pág. 22).

Din, Muhammad Imran y Rida Rehan. "Synthesis, Characterization, and Applications of Copper Nanoparticles". En: *Analytical Letters* 50.1 (2017), págs. 50-62. DOI: [10.1080/00032719.2016.1172081](https://doi.org/10.1080/00032719.2016.1172081). eprint: <https://doi.org/10.1080/00032719.2016.1172081> (vid. pág. 24).

Dizajghorbani Aghdam, H. et al. "Ablation time and laser fluence impacts on the composition, morphology and optical properties of copper oxide nanoparticles". En: *Optical Materials* 91 (2019), págs. 433-438. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.03.027> (vid. pág. 42).

Dotelli, G. y C.M. Mari. "The evolution of cement paste hydration process by impedance spectroscopy". En: *Materials Science and Engineering: A* 303.1 (2001), págs. 54-59. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01886-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01886-4) (vid. pág. 55).

Duan, Zhenhua et al. "Upcycling of recycled plastic fiber for sustainable cementitious composites: A critical review and new perspective". En: *Cement and Concrete Composites* 142 (2023), pág. 105192. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105192> (vid. pág. 13).

- “Electrochemical Instrumentation”. En: *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd, 2008. Cap. 6, págs. 97-105. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470381588.ch6> (vid. págs. 34, 35).
- Feng, Decheng et al. “Portland Cement Paste Modified by TiO₂ Nanoparticles: A Microstructure Perspective”. En: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013), págs. 11575-11582. DOI: 10.1021/ie4011595 (vid. pág. 32).
- Franke, Lutz y Kritsada Sisomphon. “A new chemical method for analyzing free calcium hydroxide content in cementing material”. En: *Cement and Concrete Research* 34.7 (2004), págs. 1161-1165. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.12.003> (vid. pág. 29).
- Gallardo, Aldo F. Sosa y John L. Provis. “Electrochemical cell design and impedance spectroscopy of cement hydration”. En: *Journal of Materials Science* 56.2 (2021), págs. 1203-1220. DOI: 10.1007/s10853-020-05397-6 (vid. pág. 59).
- Gateman, Samantha Michelle et al. “On the use of a constant phase element (CPE) in electrochemistry”. En: *Current Opinion in Electrochemistry* 36 (2022), pág. 101133. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101133> (vid. pág. 45).
- Gdoutos, Emmanuel E. et al. “Advanced cement based nanocomposites reinforced with MWCNTs and CNFs”. En: *Frontiers of Structural and Civil Engineering* 10.2 (2016), págs. 142-149. DOI: 10.1007/s11709-016-0342-1 (vid. pág. 13).
- Goyal, Raju, Vinay Kumar Verma y Nakshatra Bahadur Singh. “Green slag cement with nano copper oxide and nano silica: Enhanced antimicrobial and structural properties”. En: *Journal of Building Engineering* 97 (2024), pág. 110975. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2024.110975> (vid. pág. 13).

Han, Baoguo, Liqing Zhang y Jinping Ou. *Smart and Multifunctional Concrete Toward Sustainable Infrastructures*. 2017. DOI: 10.1007/978-981-10-4349-9 (vid. pág. 14).

Hemalatha, T, Bhaskar Sangoju y G Muthuramalingam. "A study on copper slag as fine aggregate in improving the electrical conductivity of cement mortar". En: *Sādhana* 47.3 (2022). DOI: 10.1007/s12046-022-01903-5 (vid. pág. 17).

Horszczaruk, Elzbieta et al. "Mechanical properties cement based composites modified with nano-Fe₃O₄/SiO₂". En: *Construction and Building Materials* 251 (2020), pág. 118945. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118945> (vid. pág. 39).

Hou, Tsung-Chin et al. "Effects of coarse aggregates on the electrical resistivity of Portland cement concrete". En: *Construction and Building Materials* 133 (2017), págs. 397-408. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.044> (vid. pág. 31).

Huang, Xinghuai et al. "Advanced Composite Materials for Structure Strengthening and Resilience Improvement". En: *Buildings* 13.10 (2023). DOI: 10.3390/buildings13102406 (vid. pág. 14).

Ishai, Paul Ben et al. "Electrode polarization in dielectric measurements: a review". En: *Measurement Science and Technology* 24.10 (2013), pág. 102001. DOI: 10.1088/0957-02 (vid. pág. 59).

Kakali, G et al. "Hydration products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO₃". En: *Cement and Concrete Research* 30.7 (2000), págs. 1073-1077. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00292-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00292-1) (vid. pág. 27).

Keddam, M. et al. "Impedance measurements on cement paste". En: *Cement and Concrete Research* 27.8 (1997), págs. 1191-1201. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00117-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00117-8) (vid. pág. 59).

Khanzadi, Mostafa y Ali Behnood. "Mechanical properties of high-strength concrete incorporating copper slag as coarse aggregate". En: *Construction and Building Materials* 23.6 (2009), págs. 2183-2188. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.12.005> (vid. pág. 51).

Kim, Hyun-Chul, S. Kim y S. Yoon. "Electrical Properties of Cement Paste Obtained from Impedance Spectroscopy". En: *Journal of Materials Science* 30 (1995), págs. 3768-3772. DOI: [10.1007/BF01153933](https://doi.org/10.1007/BF01153933) (vid. pág. 36).

Lahayne, Olaf et al. "Influence of nanoadditives on the Young's modulus of cement". En: *Materials Today: Proceedings* 62 (2022). 37th Danubia Adria Symposium on Advances in Experimental Mechanics, págs. 2488-2494. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.626> (vid. pág. 39).

Lasia, Andrzej. "The Origin of the Constant Phase Element". En: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 13.2 (2022), págs. 580-589. DOI: [10.1021/acs.jpcl.1c03782](https://doi.org/10.1021/acs.jpcl.1c03782) (vid. pág. 45).

Levita, G et al. "Electrical Properties of Fluidified Portland Cement Mixes in the Early Stage of Hydration". En: *Cement and Concrete Research* 30 (2000), págs. 923-930. DOI: [10.1016/S0008-8846\(00\)00282-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00282-9) (vid. pág. 59).

Levy, Sidney M. "Section 5 - Calculations Relating to Concrete and Masonry". En: *Construction Calculations Manual*. Ed. por Sidney M. Levy. Boston: Butterworth-

- Heinemann, 2012, págs. 211-264. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382243-7.000>
(vid. pág. 31).
- Li, Guoqiang et al. “Effective Young’s modulus estimation of concrete”. En: *Cement and Concrete Research* 29.9 (1999), págs. 1455-1462. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00119-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00119-2) (vid. pág. 38).
- Li, Hui et al. “Microstructure of cement mortar with nano-particles”. En: *Composites Part B: Engineering* 35.2 (2004). Nanocomposites, págs. 185-189. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-8368\(03\)00052-0](https://doi.org/10.1016/S1359-8368(03)00052-0) (vid. pág. 52).
- Li, Jue et al. “New Trends in Long-Life Road Infrastructures: Materials and Structures”. En: *Applied Sciences* 14.17 (2024). DOI: [10.3390/app14177984](https://doi.org/10.3390/app14177984) (vid. pág. 14).
- Li, Wengui et al. “Advances in multifunctional cementitious composites with conductive carbon nanomaterials for smart infrastructure”. En: *Cement and Concrete Composites* 128 (2022), pág. 104454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104454> (vid. pág. 15).
- Lin, Ping-Chang et al. “Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials”. En: *Biotechnology Advances* 32.4 (2014). Biotechnology in Nanomedicine, págs. 711-726. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.11.006>
(vid. pág. 24).
- Liu, Zhifang et al. “Enhanced electromagnetic interference shielding of carbon fiber/cement composites by adding ferroferric oxide nanoparticles”. En: *Construction and Building Materials* 151 (2017), págs. 575-581. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.017> (vid. pág. 15).

Martinelli, Flávia Regina Bianchi et al. "A Review of the Use of Coconut Fiber in Cement Composites". En: *Polymers* 15.5 (2023). DOI: 10.3390/polym15051309 (vid. pág. 13).

Mati Ullah Shah Muhammad Usman, Rao Arsalan Khushnood y Asad Hanif. "Diagnosis of durability-related problems in concrete structures through comprehensive analysis and non-destructive testing: a case study". En: *Journal of Structural Integrity and Maintenance* 8.4 (2023), págs. 260-270. DOI: 10.1080/24705314.2023.2233812. eprint: <https://doi.org/10.1080/24705314.2023.2233812> (vid. pág. 14).

Mei, Bing-Ang et al. "Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices". En: *The Journal of Physical Chemistry C* 122 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b10582 (vid. pág. 35).

"Methods for Representing Impedance". En: *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd, 2008. Cap. 16, págs. 307-331. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470381588.ch16> (vid. pág. 34).

Miranda, David A. y edited by Daniel A. Triana. "*SemiCircleEISModel.py*". <https://github.com/dantrica/cement-based-composites/blob/main/scripts/semiCirclesEISModel.py>. 2023 (vid. pág. 46).

Nazari, AH y Shadi Riahi. "Effects of CuO Nanoparticles on Microstructure, Physical, Mechanical and Thermal Properties of Self-Compacting Cementitious Composites". En: *Journal of Materials Science & Technology* 27.1 (2011), págs. 81-92. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60030-3](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60030-3) (vid. pág. 51).

Niewiadomski, Paweł, Damian Stefaniuk y Jerzy Hoła. "Microstructural Analysis of Self-compacting Concrete Modified with the Addition of Nanoparticles". En: *Pro-*

- cedia Engineering* 172 (2017). Modern Building Materials, Structures and Techniques, págs. 776-783. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.02.122> (vid. pág. 51).
- Onaizi, Ali M. et al. “Effect of nanomaterials inclusion on sustainability of cement-based concretes: A comprehensive review”. En: *Construction and Building Materials* 306 (2021), pág. 124850. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124850> (vid. pág. 15).
- Popovics, Sandor y Janos Ujhelyi. “Contribution to the Concrete Strength versus Water-Cement Ratio Relationship”. En: *Journal of Materials in Civil Engineering* 20.7 (2008), págs. 459-463. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2008\)20:7\(459\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2008)20:7(459)) (vid. pág. 31).
- Pourmadadi, Mehrab et al. “Copper nanoparticles from chemical, physical, and green synthesis to medicinal application: A review”. En: *Plant Nano Biology* 8 (2024), pág. 100070. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.plana.2024.100070> (vid. pág. 21).
- Pryakhina, V.I. et al. “Temperature controlled morphology transformation during aging of colloidal copper nanoparticles produced by laser ablation in water”. En: *Materials Today Communications* 35 (2023), pág. 105939. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105939> (vid. pág. 23).
- Quennoz, Alexandra y Karen L. Scrivener. “Hydration of C3A–gypsum systems”. En: *Cement and Concrete Research* 42.7 (2012), págs. 1032-1041. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.04.005> (vid. pág. 28).

- Rane, Ajay Vasudeo et al. "Chapter 5 - Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites". En: *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*. Ed. por Sneha Mohan Bhagyaraj et al. Micro and Nano Technologies. Woodhead Publishing, 2018, págs. 121-139. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-> (vid. pág. 21).
- Rao, Rajani Kant y Saptarshi Sasmal. "Nanoengineered smart cement composite for electrical impedance-based monitoring of corrosion progression in structures". En: *Cement and Concrete Composites* 126 (2022), pág. 104348. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104348> (vid. pág. 15).
- Ray, Shaumik et al. "Tracking the Acceleration of Hydration of β -C2S Due to Nanosilica Incorporation Using THz Spectroscopy". En: *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* 41.11 (2020), págs. 1393-1410. DOI: [10.1007/s10762-019-00652-7](https://doi.org/10.1007/s10762-019-00652-7) (vid. pág. 28).
- Reches, Yonathan. "Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives". En: *Construction and Building Materials* 175 (2018), págs. 483-495. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.214> (vid. pág. 56).
- Ren, Zhenhua et al. "Research on the electrical conductivity and mechanical properties of copper slag multiphase nano-modified electrically conductive cementitious composite". En: *Construction and Building Materials* 339 (2022), pág. 127650. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127650> (vid. pág. 17).
- Rodríguez-López, Aarón et al. "Effect of Introducing Nonideal Capacitance in the Estimation of the Solution Resistance for Accurate Electrolytic Conductivity Measurements". En: *ACS Omega* 5.7 (2020), págs. 3743-3748. DOI: [10.1021/acsomega.9b04471](https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04471) (vid. pág. 58).

Ryan, John F. "The story of Portland cement". En: *Journal of Chemical Education* 6.11 (1929), pág. 1854. DOI: 10.1021/ed006p1854 (vid. pág. 27).

Saleh, Hosam M. y Rehab O. Abdel Rahman. "Introductory Chapter: Properties and Applications of Cement- Based Materials". En: *Cement Based Materials*. Ed. por Hosam El-Din M. Saleh y Rehab O. Abdel Rahman. Rijeka: IntechOpen, 2018. Cap. 1. DOI: 10.5772/intechopen.73784 (vid. pág. 28).

Saravanan, A. et al. "A review on biosynthesis of metal nanoparticles and its environmental applications". En: *Chemosphere* 264 (2021), pág. 128580. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128580> (vid. pág. 20).

Shankar, A. N. y P. Mandal. "Mechanical and Photocatalytic Properties of Cement Composites Containing Metal and Oxide Nanoparticles". En: *Journal of Materials Engineering and Performance* 33.7 (2024), págs. 3559-3569. DOI: 10.1007/s11665-023-08237-1 (vid. págs. 16, 21).

Singh, N.B. "2 - Properties of cement and concrete in presence of nanomaterials". En: *Smart Nanoconcretes and Cement-Based Materials*. Ed. por Mohd Shahir Liew et al. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2020, págs. 9-39. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817854-6.00002-7> (vid. pág. 32).

Sosa Gallardo, Aldo y John Provis. "Electrochemical cell design and impedance spectroscopy of cement hydration". En: *Journal of Materials Science* 56 (2021), págs. 1-18. DOI: 10.1007/s10853-020-05397-6 (vid. pág. 37).

Sreeja, Keerthipati y T. Naresh Kumar. "Effect of graphene oxide on fresh, hardened and mechanical properties of cement mortar". En: *Materials Today: Proceedings*

- 46 (2021). ICMN-2020, págs. 2235-2239. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.574> (vid. pág. 39).
- Taylor, Harry FW et al. *Cement chemistry*. Vol. 2. Thomas Telford London, 1997 (vid. pág. 29).
- Templeton, Allen C., W. Peter Wuelfing y Royce W. Murray. "Monolayer-Protected Cluster Molecules". En: *Accounts of Chemical Research* 33.1 (2000), págs. 27-36. DOI: 10.1021/ar9602664 (vid. pág. 57).
- Thomas, Job y Ananth Ramaswamy. "Mechanical Properties of Steel Fiber-Reinforced Concrete". En: *Journal of Materials in Civil Engineering* 19.5 (2007), págs. 385-392. DOI: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2007)19:5(385). eprint: <https://ascelibrary.org/doi/pdf/10.1061/%28ASCE%290899-1561%282007%2919%3A5%28385%29> (vid. pág. 32).
- Tiong, Michelle, Raof Gholami y Muhammad Ekhlaur Rahman. "Cement degradation in CO₂ storage sites: a review on potential applications of nanomaterials". En: *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology* 9.1 (2019), págs. 329-340. DOI: 10.1007/s13202-018-0490-z (vid. pág. 13).
- Triana-Camacho, Daniel A., Oscar A. Mendoza Reales y Jorge H. Quintero-Orozco. "Low Concentrations of Gold Nanoparticles as Electric Charge Carriers in Piezoelectric Cement-Based Materials". En: *Materials* 17.3 (2024). DOI: 10.3390/ma17030615 (vid. págs. 16, 57).
- Triana-Camacho, Daniel A., Rogelio Ospina-Ospina y Jorge H. Quintero-Orozco. "Method for fabricating self-powered cement sensors based on gold nanoparti-

- cles". En: *MethodsX* 11 (2023), pág. 102280. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mex.2023.102280> (vid. págs. 41, 42).
- Vaidya, Ankur y Kamla Pathak. "17 - Mechanical stability of dental materials". En: *Applications of Nanocomposite Materials in Dentistry*. Ed. por Abdullah M. Asiri, Inamuddin y Ali Mohammad. Woodhead Publishing Series in Biomaterials. Woodhead Publishing, 2019, págs. 285-305. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813742-0.0001> (vid. pág. 38).
- Vladár, András E. y Vasile-Dan Hodoroaba. "Chapter 2.1.1 - Characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy". En: *Characterization of Nanoparticles*. Ed. por Vasile-Dan Hodoroaba, Wolfgang E.S. Unger y Alexander G. Shard. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2020, págs. 7-27. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00002-X> (vid. pág. 26).
- Wang, Yazhou et al. "Effect of C/S Ratio on Microstructure of Calcium Silicate Hydrates Synthesised By Solution Reaction Method". En: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 472.1 (2019), pág. 012003. DOI: [10.1088/1757-899X/472/1/012003](https://doi.org/10.1088/1757-899X/472/1/012003) (vid. pág. 29).
- Xuan, D.X. et al. "Mechanical properties of cement-treated aggregate material – A review". En: *Materials & Design* 33 (2012), págs. 496-502. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.04.055> (vid. pág. 31).
- Yaghobian, Masoud y Gareth Whittleston. "A critical review of carbon nanomaterials applied in cementitious composites – A focus on mechanical properties and dispersion techniques". En: *Alexandria Engineering Journal* 61.5 (2022), págs. 3417-3433. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.08.053> (vid. pág. 15).

Yan, Dongming et al. "Improving the electrochemical performance of cement-based supercapacitors through microstructure optimization". En: *Journal of Energy Storage* 96 (2024), pág. 112717. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112717> (vid. pág. 15).

Yuan, Zhu y Yanmin Jia. "Mechanical properties and microstructure of glass fiber and polypropylene fiber reinforced concrete: An experimental study". En: *Construction and Building Materials* 266 (2021), pág. 121048. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121048> (vid. pág. 32).

Zhang, Jianchao et al. "Nondestructive monitoring on hydration behavior of cement pastes via the electrochemical impedance spectroscopy method". En: *Measurement* 185 (2021), pág. 109884. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.109884> (vid. pág. 55).

Zhao, Zhifang et al. "A review on the properties, reinforcing effects, and commercialization of nanomaterials for cement-based materials". En: *Nanotechnology Reviews* 9.1 (2020), págs. 303-322. DOI: [doi : 10 . 1515 / ntrev - 2020 - 0023](https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0023) (vid. pág. 32).

Zherebtsov, Sergey et al. "Chapter 6 - Advanced mechanical properties". En: *Nanocrystalline Titanium*. Ed. por Halina Garbacz et al. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2019, págs. 103-121. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814599-9.00006> (vid. pág. 38).

Ślosarczyk, Agnieszka, Anna Kwiecińska y Emilia Pelszyk. "Influence of Selected Metal Oxides in Micro and Nanoscale on the Mechanical and Physical Properties of the Cement Mortars". En: *Procedia Engineering* 172 (2017). Modern Building

Materials, Structures and Techniques, págs. 1031-1038. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.02.155> (vid. pág. 15).

Ślosarczyk, Agnieszka et al. “Antimicrobial action and chemical and physical properties of CuO-doped engineered cementitious composites”. En: *Scientific Reports* 13.1 (2023), pág. 10404. DOI: [10.1038/s41598-023-37673-1](https://doi.org/10.1038/s41598-023-37673-1) (vid. pág. 53).

Živica, Vladimír. “Effects of the very low water/cement ratio”. En: *Construction and Building Materials* 23.12 (2009), págs. 3579-3582. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.03.014> (vid. pág. 31).