

SENSOR PIEZORESISTIVO BASADO EN PASTA DE CEMENTO CON
INCLUSIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO PARA MONITOREO
ESTRUCTURAL

LEILA BRIGGITE VILLAMIZAR PEÑA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2024

SENSOR PIEZORESISTIVO BASADO EN PASTA DE CEMENTO CON
INCLUSIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO PARA MONITOREO
ESTRUCTURAL

Leila Briggite Villamizar Peña

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
2024

DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico a mis padres, Fanny Peña y Jairo Villamizar, por su amor incondicional, su apoyo constante y sus infinitos sacrificios. Esta tesis es un reflejo del esfuerzo y los valores que me han inculcado. Gracias por creer siempre en mí y por ser mi mayor fuente de inspiración. Sin ustedes, este logro no habría sido posible. A mis hermanos, Julieth Tatiana y Juan Manuel, por su cariño, por ser una motivación constante en mi vida, y por estar para mí en los momentos en los que más los he necesitado.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que, de una u otra forma, hicieron posible la culminación de este trabajo.

En primer lugar, agradezco profundamente a mi director, el Dr. Daniel Andrés Triana Camacho, y a mi codirector, el Dr. Jorge Hernán Quintero Orozco, por su invaluable guía, paciencia y apoyo durante todo este proceso. Sus conocimientos y sugerencias fueron fundamentales para llevar a buen término esta investigación.

Al profesor Enrique García Macías, mi más sincero agradecimiento por proporcionarme una fuente clave para la implementación del algoritmo MCMC y por tomarse el tiempo de explicarme los conceptos involucrados, lo cual fue de gran ayuda para comprender y aplicar el método.

A mis amigas Luisa y Gina por ser un fuerte apoyo emocional durante este proceso. Sus palabras de ánimo y su confianza en mí fueron esenciales en los momentos más desafiantes. En particular, agradezco profundamente a Luisa, quien me acompañó durante las últimas etapas de la escritura, estando siempre presente y brindando un constante apoyo.

Quiero agradecer también al grupo CIMBIOS y, en especial, al semillero Nanociencia y Nanotecnología, cuyos aportes y discusiones enriquecieron este trabajo y me ayudaron a mejorar mis habilidades de investigación.

A todos, gracias por su apoyo y contribuciones. Sin ustedes, este trabajo no habría sido posible.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	12
1. OBJETIVOS	15
1.1. OBJETIVO GENERAL	15
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
2. ESTADO DEL ARTE	16
2.1. DISPERSIÓN DE NTC	16
2.2. CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DE CEMENTO CON NTC	19
2.3. MODELO GEMTIP	23
2.4. MÉTODOS BAYESIANOS	25
3. METODOLOGÍA	29
3.1. DISPERSIONES Y ELABORACIÓN DE LOS ESPECÍMENES	29
3.2. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS	32
3.3. MODELADO DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS	33
4. RESULTADOS	35
4.1. MODELO MIXTO	37
4.2. RESULTADOS SEM	45
4.3. RESULTADOS ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELÉCTRICA	47
5. CONCLUSIONES	52
BIBLIOGRAFÍA	53

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Ilustración de la inferencia bayesiana de parámetros para un modelo simple de regresión lineal de la forma: $y(x, w) = w_0 + w_1x$. Tomado del libro de Bishop y coautores ¹ .	27
Figura 2. Moldes cúbicos realizados por medio de impresión 3D.	30
Figura 3. Instrumentación usada para la realización de la dispersión. (a) Agitador magnético. (b) Punta ultrasónica.	31
Figura 4. Instrumentación utilizada para la preparación de las muestras. (a) Mesa vibratoria. (b) Montaje para la aplicación del campo eléctrico. En la fotografía se muestran las intensidades de 12 kV/m y 20 kV/m, medidas con un multímetro.	32
Figura 5. Electrodo externo para la aplicación de EIS. (a) Muestra de cemento dopada con nanotubos de carbono al 0.5 % y (b) configuración experimental de la muestra para mediciones de impedancia eléctrica.	33
Figura 6. Ejes de referencia y dirección del campo eléctrico aplicado a las muestras.	35
Figura 7. Tamaño de partícula obtenida con dispersión dinámica de la luz (DLS).	37

¹ Christopher M Bishop y Nasser M Nasrabadi. *Pattern recognition and machine learning*. Vol. 4. Springer, 2006.

- Figura 8. Distribuciones posteriores asociadas a cada uno de los parámetros, ML_i , τ_i y c_i , donde $i=1, 2, 3, 4, 5$. Organizados de forma matricial, siendo la primera fila los parámetros M_L , la segunda fila los tau (τ) y la tercera fila los coeficientes c . 45
- Figura 9. Imágenes SEM del espécimen S0. (a) Vista general del espécimen con barra de escala de $10\ \mu\text{m}$. (b) Acercamiento a los nanotubos de carbono, con flechas que indican la orientación. 46
- Figura 10. Imágenes SEM del espécimen S1. (a) Vista general del espécimen con barra de escala de $5\ \mu\text{m}$. (b) Acercamiento a los nanotubos de carbono, con flechas que indican la orientación. 47
- Figura 11. Espectro de impedancia real (Z') e imaginaria (Z'') de la muestra S0c, que no fue sometida a campo eléctrico. (a) medición realizada en el eje x y (b) en el eje y . 48
- Figura 12. Espectro de impedancia real (Z') e imaginaria (Z'') de la muestra S1c, que fue sometida a campo eléctrico de $4\ \text{kV/m}$. (a) medición realizada en el eje x y (b) en el eje y . 49
- Figura 13. Espectro de impedancia real (Z') e imaginaria (Z'') de la muestra S2b, que fue sometida a campo eléctrico de $12\ \text{kV/m}$. (a) medición realizada en el eje x y (b) en el eje y . 50
- Figura 14. Espectro de impedancia real (Z') e imaginaria (Z'') de la muestra S3b, que fue sometida a campo eléctrico de $20\ \text{kV/m}$. (a) medición realizada en el eje x y (b) en el eje y . 51

LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1.	Muestras preparadas para llevar a cabo el experimento; se realizaron tres muestras para cada intensidad de campo aplicada y se organiza la notación de las muestras según su eje de medición. Las muestras fueron preparadas con una concentración de NTC del 0.5 % respecto a la masa de cemento.	36
----------	--	----

LISTA DE FRAGMENTOS DE CÓDIGO

4.1. Parámetros modelo GEMTIP para inclusiones cilíndricas	38
4.2. Lectura del archivo de datos	39
4.3. Selección del intervalo para los parametros	40
4.4. Inferencia Bayesiana en combinación con MCMC y Metropolis Adap- tativa	42
4.5. Función de error	43

RESUMEN

TÍTULO: Sensor piezoresistivo basado en pasta de cemento con inclusión de nanotubos de carbono para monitoreo estructural *

AUTOR: Leila Briggite Villamizar Peña **

PALABRAS CLAVE: Espectroscopia de Impedancia Eléctrica, Nanotubos de Carbono, Métodos Bayesianos, Modelo de Medio Efectivo, Pasta de Cemento.

DESCRIPCIÓN: El cemento es uno de los principales materiales usados por el hombre para la construcción de infraestructuras necesarias para el desarrollo humano. De manera que, es de especial interés el desarrollo de materiales duraderos, inteligentes y con capacidades sensoras para el monitoreo de salud estructural (SHM). Tal que, se pueda disminuir el impacto ambiental generado por dichas construcciones. Es así como en este trabajo se desarrollaron sensores de cemento con inclusión de nanotubos de carbono de capa múltiple (NTC) con posible aplicación en SHM. Para lograr este objetivo, se realizó una dispersión de NTC en agua ultrapura mezclada previamente con un agente dispersante (EUCON-37), la cual fue sonicada mediante una punta ultrasónica. Posteriormente, la dispersión se mezcló con el cemento para crear el compuesto de cemento basado en NTC. Un aspecto destacable de la metodología fue el fraguado y curado de las muestras bajo la influencia de un campo eléctrico externo constante. Seguidamente, se llevó a cabo el estudio de las propiedades eléctricas de las muestras en corriente alterna, mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Finalmente, las propiedades eléctricas exhibidas por los sensores fueron modeladas utilizando el modelo general de medio efectivo por polarización inducida (GEMTIP) y métodos bayesianos para la optimización de parámetros. Adicionalmente, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), se confirmó que las inclusiones de NTC obtuvieron una orientación preferencial, la cual influye en el comportamiento eléctrico de las muestras.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física.

ABSTRACT

TITLE: Cement-based piezoresistive sensor including carbon nanotubes for structure monitoring. *

AUTHOR: Leila Briggite Villamizar Peña **

KEYWORDS: Bayesian Methods, Carbon Nanotubes, Electrical Impedance Spectroscopy, Generalized effective-medium.

DESCRIPTION:

Cement is the primary material used to build infrastructures for mankind's development. Furthermore, researchers hold particular interest in this raw material to incorporate self-sensing capabilities, which allow real-time monitoring of civil engineering structures and reduce environmental impact. Therefore, this research proposes developing cement-based sensors by dispersing multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) in ultrapure water. To mediate this process, the superplasticizer (EUCON 37) was added to the ultrapure water, and then these three components were mixed using an ultrasonic tip. Finally such dispersions were mixed with cement. A notable aspect of the methodology was the setting and curing of the samples under the influence of an external electric field. Next, the electrical properties of the samples were studied in alternating current (AC) through electrical impedance spectroscopy (EIS). Finally, the electrical properties exhibited by the sensors were modeled using the general effective model by induced polarization (GEMTIP) and the Bayesian approach was implemented for parameter optimization. Additionally, scanning electron microscopy (SEM) confirmed that the MWCNT inclusions obtained a preferential orientation, which influences the electrical behavior in AC of these samples, depending of the electric cured.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física.

INTRODUCCIÓN

El concreto representa alrededor del 40 % de la masa creada por el ser humano y se utiliza en la construcción de una gran cantidad de infraestructuras, siendo el cemento tipo Portland el más utilizado en este ámbito. Gracias a su bajo costo y fácil preparación, es un material insustituible para el desarrollo sostenible en la construcción ¹. Es por esto que es de especial importancia estudiar compuestos basados en cemento con adición de nanomateriales que permitan potenciar ciertas características del material, tal que a futuro nos sea posible mejorar dichas infraestructuras. En la revisión realizada por Paul y colaboradores ², se presentan distintos nanomateriales y el efecto que tienen al añadirlos a una base de cemento, por ejemplo, los óxidos de silicio, titanio, hierro y aluminio cuya adición mejora propiedades reológicas del cemento como la reducción del asentamiento y del tiempo de ajuste; o el óxido de grafeno, nanotubos de carbono (NTC), nanofibras de carbono (NFC), la zeolita y la nano-arcilla que mejoran las propiedades mecánicas, entre otros.

En el presente trabajo se hará énfasis en el uso de nanotubos de carbono (NTC), los cuales, además de mejorar las propiedades mecánicas de las muestras de cemento, también contribuyen a mejorar sus propiedades eléctricas. Un ejemplo de esto se puede ver en el estudio de Wei-wen Li et al. ³, que empleó la espectroscopía

¹ Xinyue Wang et al. "Intrinsic self-sensing concrete to energize infrastructure intelligence and resilience: A review". En: *Journal of Infrastructure Intelligence and Resilience* 3.2 (2024), pág. 100094.

² Suvash Chandra Paul et al. "Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review". En: *Construction and Building Materials* 189 (2018), págs. 1019-1034.

³ Wei-wen Li et al. "Electrochemical impedance interpretation for the fracture toughness of carbon nanotube/cement composites". En: *Construction and Building Materials* 114 (2016),

de impedancia eléctrica (EIS) para medir las propiedades mecánicas y eléctricas de compuestos de cemento con NTC. Los resultados indicaron que, con el aumento de NTC en la muestra, se logra reducir la resistencia de transferencia de carga debido a la formación de caminos percolados por los NTC, lo que a su vez se relaciona con un incremento en la resistencia a la fractura.

Por otra parte, Triana-Camacho y colaboradores ⁴ propusieron mejoras a los modelos circuitales utilizados por Li ³ y los desarrollados por Dong ⁵. Además, introdujeron un modelo físico-matemático basado en la teoría generalizada de medio efectivo con polarización inducida (GEMTIP) para describir las propiedades físicas del cemento con inclusión de NTC, aplicable a nanopartículas con geometría cilíndrica, logrando modelar las curvas de impedancia eléctrica de los nanocompuestos que contenían diferentes tipos de agentes dispersantes. Sin embargo, este modelo no considera la orientación de los nanotubos de carbono dentro de la matriz de cemento, lo cual representa un gran reto, ya que, tras la dispersión y la mezcla final, dichas orientaciones son completamente aleatorias. En este estudio, se manipuló la orientación de las inclusiones mediante la aplicación de un campo eléctrico externo durante la etapa de secado y fraguado de las muestras. Esto se observó en los resultados obtenidos por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), destacando la influencia del campo en la respuesta eléctrica de las mismas. Además, se aplicaron métodos de inferencia bayesiana en combinación con el método de Monte Carlo con cadenas de Markov (MCMC) al modelo GEMTIP para inclusiones cilíndricas ⁴,

págs. 499-505.

⁴ Daniel A. Triana-Camacho et al. "Effective medium electrical response model of carbon nanotubes cement-based composites". En: *Construction and Building Materials* 344 (2022), pág. 128293.

⁵ Biqin Dong et al. "Electrochemical impedance interpretation of the carbonation behavior for fly ash-slag-cement materials". En: *Construction and Building Materials* 93 (2015), págs. 933-942.

lo que permitió obtener los parámetros necesarios para ajustar el modelo a los datos experimentales, basándose en las distribuciones de probabilidad de los eventos.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

- Desarrollar un sensor en base de pasta de cemento con inclusión de nanotubos de carbono para monitoreo estructural.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Fabricar sensores piezoresistivos en base de pasta de cemento con inclusión de nanotubos de carbono.
- Estudiar las propiedades eléctricas de los sensores en corriente alterna y continua ante cargas mecánicas cíclicas.
- Modelar las propiedades electromecánicas de los sensores de cemento con inclusión de nanotubos de carbono.

2. ESTADO DEL ARTE

2.1. DISPERSIÓN DE NTC

De la literatura se conoce que los nanotubos de carbono tienden a aglomerarse con gran facilidad, de aquí que nazca la necesidad de realizar una dispersión apropiada para su posterior adición a la matriz de cemento, autores como Marcondes y colaboradores resaltan la importancia del uso de ondas ultrasónicas para la dispersión de NTC, en su trabajo ⁶. Ellos realizaron una comparación entre muestras de cemento a las que les fue agregado los NTC directamente en su presentación en polvo, y muestras con una dispersión de NTC en solución acuosa más un superplastificante basado en policarboxilatos, realizada con el uso de ondas ultrasónicas. Donde se concluyó que con la dispersión de NTC, por medio de ondas ultrasónicas, se obtienen mejores resultados que potencian las propiedades mecánicas del compuesto, tales como la resistencia a la compresión y a la tracción por compresión diametral, entre otros.

En adición, otro factor que mejora la eficiencia en la inclusión de NTC a la pasta de cemento es realizar su dispersión con el uso de agentes dispersantes, como se menciona en el trabajo de de Almeida Carísio y coautores ⁷. En ese trabajo se concluye que los superplastificantes a base de naftalina de segunda generación son

⁶ CGN Marcondes et al. "Nanotubos de carbono en concreto de cemento Portland. Influencia de la dispersión en las propiedades mecánicas y en la absorción de agua". En: *Revista Alconpat* 5.2 (2015), págs. 97-114.

⁷ Pedro de Almeida Carísio et al. "Dispersion of Carbon Nanotubes with Different Types of Superplasticizer as a Dispersing Agent for Self-Sensing Cementitious Materials". En: *Applied Sciences* 11.18 (2021). DOI: 10.3390/app11188452.

agentes dispersantes más eficientes que los superplastificantes a base de éter de policarboxilato de tercera generación, para la dispersión de los NTC. En el presente trabajo se propone utilizar como agente dispersante el Eucon 37, un superplastificante aniónico que también ha dado buenos resultados en la dispersión de NTC según la literatura disponible, como en el caso del trabajo de Triana Camacho y co-autores ⁴, donde además se muestra que el uso de este disminuye notoriamente el tamaño de los poros en la matriz de cemento.

Otro motivo del uso del superplastificante Eucon 37 está relacionado a su costo-beneficio, ya que como se describe en el trabajo de Avery y colaboradores ⁸ al ser comparado con otros agentes dispersantes como el Eucon WR y el Plastoll 6200 EXT (policarboxilato) resulta tener mayores beneficios en su uso por un precio menor.

Por otra parte, dichas dispersiones pueden ser caracterizadas por diferentes métodos fisicoquímicos, entre ellos se encuentran espectroscopia ultravioleta-visible o simplemente UV-Vis, potencial Z y dispersión dinámica de la luz de sus siglas en inglés (DLS). En la espectroscopia UV-Vis se usa radiación electromagnética comprendida entre el ultravioleta (≈ 200 nm) y el visible incluyendo un poco del infrarrojo cercano (≈ 1000 nm) para irradiar suspensiones que generalmente usan como solvente el agua. Un detector determina la cantidad de radiación absorbida en cada longitud de onda, la cual se relaciona con la radiación incidente a través de un coeficiente de extensión molar como lo indica la ley de Lambert-Beer ⁹.

⁸ Timothy S Avery y Daniel G Millette. "Price and Performance Comparison of Three Commercially Available Superplasticizers". En: *Grouting and Deep Mixing 2012*. 2012, págs. 1731-1738.

⁹ Francesco De Nicola et al. "Controlling the thickness of carbon nanotube random network films by the estimation of the absorption coefficient". En: *Carbon 95* (2015), págs. 28-33. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.041>

Está comprobada la eficacia de la espectroscopia UV-Vis para caracterizar las propiedades en muestras de cemento con adición de nanotubos de carbono, un ejemplo de ello es el trabajo de Alafogianni y colaboradores ¹⁰, en el que se compara con un método más complejo y analítico de difractometría, el *Liquid Mode Laser Diffractometry* (LMLD), al ser usados para investigar la calidad de dispersión de las suspensiones de NTC sonicadas con una punta ultrasónica en función del tiempo y la energía, de lo cual los autores concluyen que la espectroscopia UV-Vis es tan eficaz como la LMLD para analizar la calidad de las dispersiones en la línea de tiempo. Por otra parte, al realizar la interpretación del espectro de absorción obtenido por UV-Vis se puede concluir que a mejor calidad de la dispersión se obtiene una mayor amplitud en el pico de absorbancia del π -plasmón relacionado con los NTC, como se indica en el trabajo de Sharif y coautores ¹¹.

Continuando con los métodos de caracterización, el potencial Z es una técnica que permite conocer la interacción entre las partículas de una dispersión con el componente líquido de esta, así se obtiene información de la estabilidad de la dispersión. La repulsión (o atracción) electrostática entre sus componentes define la estabilidad de la dispersión, tal que entre mayor sea el valor del potencial Z, mayor será la fuerza repulsiva entre partículas de la dispersión. Por el contrario, si el potencial Z es bajo se puede decir que las partículas están aglomeradas ¹². Sin embargo,

://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.07.096.

¹⁰ P Alafogianni et al. "On the efficiency of UV-vis spectroscopy in assessing the dispersion quality in sonicated aqueous suspensions of carbon nanotubes". En: *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects* 495 (2016), págs. 118-124.

¹¹ M Sharif Sh et al. "Dispersion and stability of carbon black nanoparticles, studied by ultraviolet-visible spectroscopy". En: *Journal of the Taiwan Institute of chemical Engineers* 40.5 (2009), págs. 524-527.

¹² JS Kim. "Enhanced effects of carbon-based conductive materials on the piezoresistive cha-

del trabajo de Echeverry-Cardona y coautores ¹³ se puede concluir que no siempre un valor mayor de potencial Z representa una mejor dispersión, pues al trabajar con NTC estos pueden presentar fragmentaciones aportando cargas electrostáticas adicionales que resultan en fuerzas repulsivas mayores, lo cual puede estar relacionado con altas energías de sonicación.

Finalmente, la técnica de dispersión dinámica de la luz (DLS) es usada para determinar el tamaño medio de las partículas y su distribución cuando estas se encuentran en una suspensión. En ese sentido, esta técnica es muy popular en trabajos relacionados con la adición de nanocompuestos a la pasta de cemento. Los trabajos de Triana-Camacho et al. ⁴, Silvestro et al. ¹⁴ y Kaur et al. ¹⁵, son un ejemplo del uso de DLS para determinar la naturaleza nanométrica de estos nanocompuestos.

2.2. CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DE CEMENTO CON NTC

El monitoreo de salud estructural de sus siglas en inglés (SHM, Structural Health Monitoring), se puede describir como la recopilación de datos de manera no invasiva que reflejan la condición y permiten evaluar la integridad de una estructura en ingeniería civil en función del tiempo. Es así que, la interpretación de dichos datos

racteristics of cementitious composites". En: *Construction and Building Materials* 341 (2022), pág. 127804.

¹³ Laura M Echeverry-Cardona et al. "Time-Stability Dispersion of MWCNTs for the Improvement of Mechanical Properties of Portland Cement Specimens". En: *Materials* 13.18 (2020), pág. 4149.

¹⁴ Laura Silvestro et al. "Evaluation of different organosilanes on multi-walled carbon nanotubes functionalization for application in cementitious composites". En: *Journal of Building Engineering* 51 (2022), pág. 104292.

¹⁵ Ramanjit Kaur, NC Kothiyal e Himanshu Arora. "Studies on combined effect of superplasticizer modified graphene oxide and carbon nanotubes on the physico-mechanical strength and electrical resistivity of fly ash blended cement mortar". En: *Journal of Building Engineering* 30 (2020), pág. 101304.

permiten corregir de manera oportuna posibles fallos estructurales, prevenir el impacto económico y ecológico que puede causar dicho problema ¹⁶. Se ha estudiado por diferentes autores la aplicación de compuestos basados en cemento como sensores de deformación tales como NTC ¹⁷, titanato circonato de plomo (PZT) ¹⁸, óxido de grafeno reducido (rGO) ¹⁹, entre otros, para aplicaciones de SHM. Aunque, estos compuestos son ensayados normalmente en entornos controlados de laboratorio. En el trabajo de Siahkouhi y coautores ²⁰ se menciona el uso de compuestos de cemento - NTC para monitoreo de traviesas ferroviarias en la detección de defectos tales como la iniciación y propagación de grietas. Por otra parte, en este mismo trabajo, se muestran los resultados de una prueba de impacto con martillo en un compuesto con un sensor de cemento - NTC donde se concluye que dicho sensor es apto para la identificación de frecuencias naturales en respuesta al impacto.

Por otro lado, en el trabajo de García-Macías y coautores ¹⁷, se destaca la necesidad de modelar las variaciones en las propiedades eléctricas - asociadas a su carácter piezoresistivo - de muestras de cemento con adición de NTC como respuesta a

¹⁶ César Garita. "Enfoques de integración de información para sistemas de monitoreo de salud estructural de puentes". En: *Revista Tecnología en Marcha* 29.1 (2016), págs. 96-107.

¹⁷ Enrique García-Macías et al. "Micromechanics modeling of the uniaxial strain-sensing property of carbon nanotube cement-matrix composites for SHM applications". En: *Composite Structures* 163 (2017), págs. 195-215.

¹⁸ Huang Hsing Pan y Jia-Cing Guan. "Stress and strain behavior monitoring of concrete through electromechanical impedance using piezoelectric cement sensor and PZT sensor". En: *Construction and Building Materials* 324 (2022), pág. 126685.

¹⁹ Ayman I Madbouly, MM Mokhtar y MS Morsy. "Evaluating the performance of rGO/cement composites for SHM applications". En: *Construction and Building Materials* 250 (2020), pág. 118841.

²⁰ Mohammad Siahkouhi et al. "Utilization of carbon nanotubes (CNTs) in concrete for structural health monitoring (SHM) purposes: A review". En: *Construction and Building Materials* 309 (2021), pág. 125137.

deformaciones mecánicas de las mismas, de manera que dicho compuesto pueda ser usado como un sistema de detección de deformaciones para aplicaciones de monitoreo estructural (SHM). En relación con lo anterior, es posible usar sensores basados en materiales conductores tradicionales o sensores basados en cemento para monitoreo estructural, sin embargo los sensores basados en materiales conductores tradicionales para SHM pueden producir problemas al alterar las estructuras, son susceptibles a las condiciones del entorno y tienen corta vida útil, debido a estas desventajas los sensores basados en cemento han ganado gran popularidad, teniendo en cuenta que un compuesto de cemento adquiere propiedades de auto detección en relación con su propiedad piezoresistiva, siendo así considerado un auto-sensor²¹.

Dicho esto, es de gran importancia caracterizar las muestras tal que podamos afirmar que estas son aptas para uso en SHM. Una forma de comprobar esto es determinando sus propiedades piezoresistivas mediante el cambio fraccional en la resistencia de sus siglas en ingles (FCR, Fractional Change in Resistance), al aplicar una carga mecánica sobre el sensor. Dicho parámetro se determina a partir de la ecuación (1), como se muestra en los trabajos de Dinesh ²² y Jang ²³. El FCR ha sido usado para medir la respuesta eléctrica de un material a una carga cíclica, en general, cuando dicho material presenta propiedades piezoresistivas se puede ob-

²¹ A Dinesh, ST Sudharsan y S Haribala. "Self-sensing cement-based sensor with carbon nanotube: Fabrication and properties—A review". En: *Materials Today: Proceedings* 46 (2021), págs. 5801-5807.

²² A Dinesh, D Suji y Moorthi Pichumani. "Self-sensing cementitious composite sensor with integrated steel fiber and carbonaceous powder for real-time application in large-scale infrastructures". En: *Sensors and Actuators A: Physical* 353 (2023), pág. 114209.

²³ Daeik Jang et al. "Influence of water ingress on the electrical properties and electromechanical sensing capabilities of CNT/cement composites". En: *Journal of Building Engineering* 42 (2021), pág. 103065.

servar que al graficar FCR contra los ciclos de carga, se obtienen curvas que siguen el mismo comportamiento de las curvas de fuerza contra desplazamiento, como se puede observar del trabajo realizado por Seo y coautores ²⁴.

$$FCR = \frac{R_{carga} - R_{inicial}}{R_{inicial}} = \frac{\Delta R}{R_{inicial}} \quad (1)$$

La microscopia electrónica de barrido de sus siglas en inglés (SEM, Scanning Electron Microscopy) es usada para escanear la superficie con un aumento de 1 μm a 1 nm, con esto se pueden obtener imágenes que proporcionan información sobre el tamaño y la morfología de las muestras, dependiendo del hardware utilizado para producir el haz de electrones con varias lentes y sistema de vacío ^{25,26}. Ejemplos del uso de SEM son el trabajo de Herrera y coautores ²⁷ en el que se usa SEM para estimar la relación de aspecto (basada en la medida de la longitud y el diámetro exterior) para NTC en diferentes tipos de dispersiones; el trabajo de Triana-Camacho y coautores ⁴ donde se usa para estimar el tamaño de los poros en muestras de cemento con adición de NTC usando diferentes tipos de agentes dispersantes, entre otros. Otra forma de medir el tamaño promedio de los poros es el uso de poroimetría por intrusión de mercurio siglas en inglés (MIP), con esta técnica se agrega

²⁴ Joonho Seo et al. "Material characterization and piezoresistive sensing capability assessment of thin-walled CNT-embedded ultra-high performance concrete". En: *Cement and Concrete Composites* 134 (2022), pág. 104808.

²⁵ Vesna Nikolić et al. "Chapter 21 - Administration Routes for Nano Drugs and Characterization of Nano Drug Loading". En: *Characterization and Biology of Nanomaterials for Drug Delivery*. Ed. por Shyam S. Mohapatra et al. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2019, págs. 587-625.

²⁶ Mukesh Kumar Singh y Annika Singh. "Chapter 17 - Scanning electron microscope". En: *Characterization of Polymers and Fibres*. Ed. por Mukesh Kumar Singh y Annika Singh. The Textile Institute Book Series. Woodhead Publishing, 2022, págs. 387-419.

²⁷ Raúl Herrera-Basurto, Ángela Inmaculada López-Lorente y Miguel Valcárcel. "Scanning electron microscopy of carbon nanotubes dispersed in ionic liquid: Solvent influence study". En: *Microchemical Journal* 122 (2015), págs. 137-143.

mercurio metálico a las muestras sabiendo que la cantidad de este que entra en los poros es diferente según la presión, así pues, se mide bajo diferentes presiones tal que el volumen de poro en el tamaño de poro correspondiente se puede medir ²⁸.

2.3. MODELO GEMTIP

La teoría generalizada de medio efectivo por polarización inducida de sus siglas en inglés (GEMTIP) fue propuesta por Zhdanov ²⁹, en su trabajo se realiza la introducción de la polarización inducida a la teoría de medio efectivo teniendo en cuenta los efectos de la inducción electromagnética y la polarización inducida relacionados con la relajación de las cargas polarizadas en las formaciones rocosas, con lo cual logra considerar las inclusiones arbitrarias en un medio no homogéneo dando a las mismas una geometría esférica o elíptica. Esta teoría permite calcular la conductividad y resistividad en corriente alterna (AC) de un material multifásico, con una aproximación a bajas frecuencias (≤ 10 MHz).

En la ecuación (2) se muestra el resultado obtenido por Zhdanov ²⁹ para la conductividad de un medio efectivo homogéneo, donde σ_o representa la conductividad del medio *anfitrión*, p_l el tensor de polarizabilidad superficial asociado a inclusiones con la misma forma y tamaño (a las cuales nos referiremos como l), σ_l la conductividad de la l -ésima inclusión, $\Delta\sigma_l = \sigma_l - \sigma_o$, Γ_l es el tensor de despolarización de volumen de la l -ésima inclusión, f_l la fracción de volumen de la l -ésima inclusión y N hace referencia al número de inclusiones con diferentes geometrías.

²⁸ Guansheng Han et al. "Carbon nanotubes assisted fly ash for cement reduction on the premise of ensuring the stability of the grouting materials". En: *Construction and Building Materials* 368 (2023), pág. 130476.

²⁹ Michael Zhdanov. "Generalized effective-medium theory of induced polarization". En: *Geophysics* 73.5 (2008), F197-F211.

$$\sigma_e = \sigma_o + \sum_{l=1}^N [1 - (1 + p_l) \Delta \sigma_l \Gamma_l]^{-1} \Delta \sigma_l f_l \quad (2)$$

Pese a que este modelo es usado para inclusiones esféricas y/o elípticas, en el trabajo de Triana-Camacho y coautores ⁴ se presenta un nuevo modelo basado en el GEMTIP para inclusiones cilíndricas, lo que permite usarlo para caracterizar la respuesta eléctrica en AC de sensores de cemento con inclusión de NTC. Además, con datos experimentales de impedancia eléctrica provenientes de dichos sensores en combinación con algoritmos de optimización lograron extraer algunos parámetros físicos como los coeficientes de polarizabilidad superficial de los poros, NTC y la fracción de volumen de los poros en la matriz de cemento. En conclusión, es posible encontrar el aporte a la conductividad eléctrica de inclusiones cilíndricas σ_{cil} a partir del modelo de Triana-Camacho y colaboradores, como se muestra en la ecuación (3).

$$\sigma_{cil} = \frac{1}{\rho_o} f_l M_l \left[1 - \frac{1}{1 + (j\omega\tau_l)^{C_l}} \right], \quad (3)$$

siendo f_l la fracción de volumen de los NTC, ρ_o la resistividad eléctrica del medio, la polarizabilidad $M_l = 2 \frac{\rho_o - \rho_l}{\rho_o + \rho_l}$, ρ_l la resistividad de los NTC, el tiempo de relajación $\tau_l = [a_l \alpha_l^{-1} (\rho_o + \rho_l)]^{1/C_l}$, α_l el coeficiente de polarizabilidad superficial, C_l , a_l , ρ_l el coeficiente de relajación, el radio y la resistividad de los NTC, respectivamente.

En adición, Triana y coautores ⁴ hallaron la contribución a la conductividad eléctrica efectiva de los poros presentes en la matriz de cemento a partir del modelo GEMTIP al considerarlos como inclusiones esféricas ($\Delta \sigma_b$), así a partir de estos dos aportes lograron encontrar la expresión para la conductividad efectiva (σ_e) como se muestra

en la ecuación (4).

$$\sigma_e = \frac{1}{\rho_o} + \sigma_{cil} + \Delta\sigma_b \quad (4)$$

Así mismo, al tomar $\rho_e = 1/\sigma_e$ se halló la impedancia eléctrica $Z_e = \frac{L}{A}\rho_e$ usada para la caracterización de los sensores de cemento con NTC, donde L representa la distancia entre electrodos y A la superficie circular transversal de los sensores (cilíndricos) ⁴.

Los datos experimentales usados por Triana-Camacho y colaboradores ⁴ fueron tomados por medio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), el cual es un método no destructivo que permite obtener información sobre las características fisicoquímicas de las muestras y es ampliamente utilizado en trabajos de compuestos basados en cemento con inclusiones de nanomateriales, como lo son el trabajo de Qian et al. ³⁰ y de Wu et al. ³¹, entre otros. El uso de EIS permite obtener los valores de la impedancia real e imaginaria en función de la frecuencia, la cual se establece en el rango de 0.1 [Hz] a 1 [MHz], en concordancia con el modelo GEMTIP.

2.4. MÉTODOS BAYESIANOS

Los métodos bayesianos, tal como el teorema de Bayes (ecuación 5), pueden ser usados para inferir los parámetros necesarios para el funcionamiento de modelos matemáticos basándose en la probabilidad condicional de sucesos $p(X|Y)$, teniendo en cuenta los sucesos anteriores a la hora de calcular el siguiente lo que permite disminuir el valor de la función de error asociada a dicho modelo al ser comparada

³⁰ Cheng Qian et al. "Effect of nano-SiO₂ on sulfate attack resistance of cement pastes by electrochemical impedance spectroscopy". En: *Journal of Building Engineering* 72 (2023), pág. 106742.

³¹ Duo Wu et al. "Evaluation of hydration behavior of cement-stabilized macadam via electrochemical impedance spectroscopy". En: *International Journal of Electrochemical Science* 19.8 (2024), pág. 100640.

con datos experimentales obtenidos ³².

$$p(Y|X) = \frac{p(X|Y)p(Y)}{p(X)} \quad (5)$$

En la figura 1, tomada del libro de Bishop et al.³², se muestra como ejemplo una regresión lineal realizada aplicando el teorema de Bayes para inferir los parámetros w_0 y w_1 de la función $y(x)$. Se observa que inicialmente se parte de una distribución de probabilidad previa poco informativa, ya que no se dispone de información sobre los datos experimentales asociados a la función a evaluar, lo que da como resultado un espacio de posibles soluciones muy amplio, como se muestra en la primera fila de la imagen.

En la segunda fila, al añadir una primera observación (punto azul) en el espacio de datos y obtener la probabilidad asociada a este punto, se puede actualizar la distribución previa, obteniendo una distribución posterior más precisa. Ahora todas las rectas ajustadas pasan por este punto, lo que mejora la aproximación a la función. Finalmente, en la última fila, se muestra que al seguir añadiendo nuevas observaciones y actualizando la probabilidad asociada a los nuevos datos, la distribución de probabilidad a priori se ajusta progresivamente, obteniendo resultados más precisos. Este proceso ilustra, de manera sencilla, el funcionamiento del teorema de Bayes.

Para modelos más complejos, el cálculo exacto de las distribuciones posteriores puede ser problemático. En estos casos, se pueden utilizar métodos como el Método de Monte Carlo con Cadenas de Markov (MCMC). El funcionamiento de este

³² Christopher M Bishop y Nasser M Nasrabadi. *Pattern recognition and machine learning*. Vol. 4. Springer, 2006.

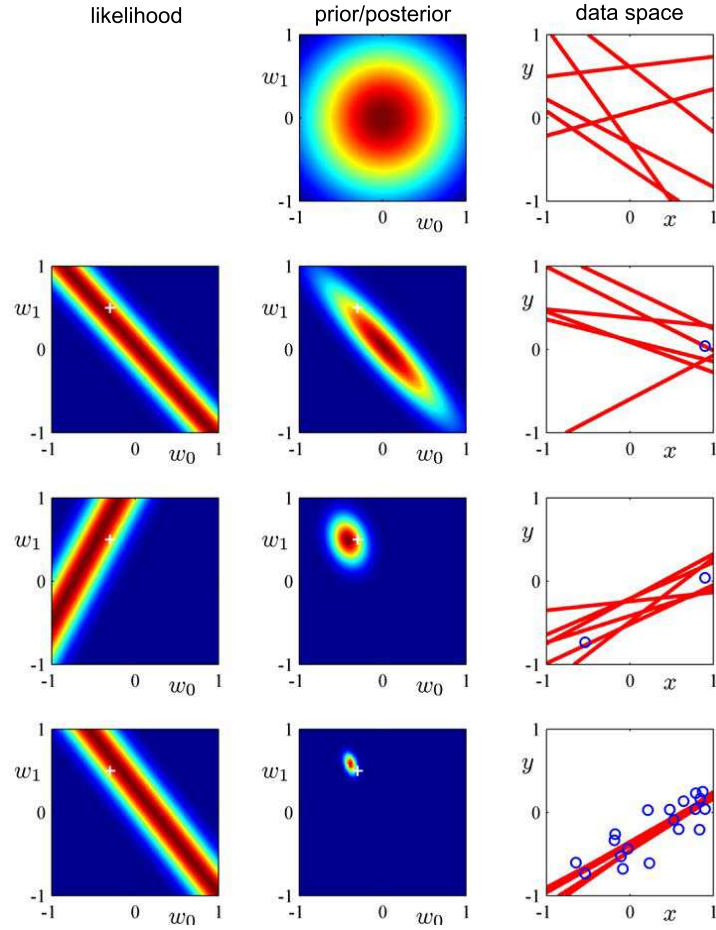


Figura 1. Ilustración de la inferencia bayesiana de parámetros para un modelo simple de regresión lineal de la forma: $y(x, w) = w_0 + w_1x$. Tomado del libro de Bishop y coautores ³³.

método se explica en el libro de Gelman y colaboradores ³⁴. A partir de esta explicación, se entiende que una cadena de Markov se refiere a la dependencia de la distribución posterior asociada a una variable específica únicamente de la distribución inmediatamente anterior a ella, eliminando así la necesidad de información de distribuciones previas más antiguas. En este sentido, el método MCMC permite aproximar distribuciones posteriores de una variable que puede tomar valores

³⁴ Andrew Gelman et al. *Bayesian data analysis*. Chapman y Hall/CRC, 1995.

aleatorios (una propiedad clave del método Monte Carlo), reduciendo la necesidad de realizar cálculos computacionalmente costosos. Posteriormente, se corrigen los parámetros o variables relacionadas para aproximarse con éxito a la distribución objetivo.

Asimismo, en el libro de Gelman y colaboradores ³⁴, se explica el algoritmo de Metropolis-Hastings, que forma parte del método MCMC, y es útil para examinar distribuciones de probabilidad posteriores bayesianas. Se entiende que una de las características principales de este algoritmo es que el paso o salto en el espacio de parámetros durante el muestreo no es constante. Además, los valores de los parámetros son aceptados o rechazados según cómo afectan a la distribución posterior. No obstante, en ciertas ocasiones, el algoritmo acepta valores que no mejoran dicha distribución, lo que evita que el algoritmo se estanque en la vecindad de máximos locales y permite explorar el espacio de parámetros de manera más eficiente.

Así, utilizando estos métodos en combinación y aplicándolos al modelo GEMTIP para inclusiones cilíndricas, ecuación 3, es posible determinar de manera eficiente los parámetros M_l , τ_l y c_l , basándose en una distribución de probabilidad previa derivada de la información obtenida en el trabajo de Triana-Camacho y colaboradores ⁴. Esta metodología se refina continuamente mediante la actualización del algoritmo con datos experimentales obtenidos a través de EIS.

3. METODOLOGÍA

Para este proyecto, la metodología se dividió en tres etapas, (i) en la primera, se realizó la dispersión de nanotubos de carbono en medio acuoso, la cual se mezcló, posteriormente, con el cemento para continuar los procesos de fraguado y curado bajo un campo eléctrico; en (ii) la segunda etapa se realizó el estudio de las propiedades eléctricas de los sensores por medio de espectroscopía de impedancia eléctrica (EIS); en la (iii) tercera etapa se implementó el uso de inferencia bayesiana de parámetros y el modelo GEMTIP para inclusiones cilíndricas, con el objetivo de modelar e identificar diferencias en las propiedades eléctricas debido a la orientación inducida durante la etapa de secado.

3.1. DISPERSIONES Y ELABORACIÓN DE LOS ESPECÍMENES

Las muestras de cemento con adición de NTC se fabricaron siguiendo el estándar **ASTM C349-18**, de tal manera que las muestras tienen forma cúbica con dimensiones 1 in x 1 in x 1 in ³⁵, para esto se usaron moldes plásticos impresos como se muestran en la figura 2. Para comenzar, se preparó la dispersión de nanotubos de carbono tomando una fracción de volumen de 0.5 % con respecto a la masa de cemento. La solución acuosa está compuesta de agua ultra pura mezclada con el agente dispersante (EUCON-37). Este proceso se realiza durante 5 minutos a 350 rpm en un agitador magnético, como se muestra en la figura 3a. Se usaron nanotubos de carbono de capa múltiple (NTC) con conductividad en el orden de $10^{-4} [\Omega m]$, diámetro y longitud promedio de 9.5 [nm] y 1.5 [μm], respectivamente. Estos nano-

³⁵ ASTM International. *ASTM Standard C 349-18: Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic-Cement Mortars (Using Portions of Prisms Broken in Flexure)*. 2018.

tubos fueron fabricados por la empresa *Nanocyl* bajo el nombre comercial NC7000.



Figura 2. Moldes cúbicos realizados por medio de impresión 3D.

La dispersión se realizó con una punta ultrasónica (figura 3b), modelo Vibra-Cell VCX750, con una potencia de salida máxima de 750 W, configurada al 40 % de amplitud, en ciclos de 1 segundo de actividad y 1 segundo de descanso, para evitar el sobrecalentamiento. La punta ultrasónica se programó para operar durante 45 minutos efectivos para 150 g de dispersión, resultando en una energía de sonicación final de 45 J/g. Aunque no se alcanzó el valor de energía deseado, este nivel de energía fue suficiente para evitar daños a la estructura de los nanotubos de carbono, de acuerdo con resultados de dispersión de NTC reportados en estudios de otros autores ¹³.



(a)



(b)

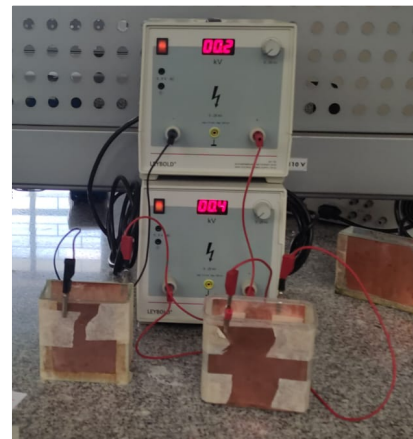
Figura 3. Instrumentación usada para la realización de la dispersión. (a) Agitador magnético. (b) Punta ultrasónica.

Posteriormente, se mezcló el cemento con la dispersión realizada de MWCNTs, con una relación de dispersión/cemento de 0.47, esta pasta se pasó a los moldes y se agitó en una mesa vibratoria por 10 minutos ⁴, como se muestra en la figura 4a. Luego de dejar secar las muestras de cemento por 24 horas (fraguado) , estas se extrajeron de los moldes y fueron sumergidas en agua ultrapura durante 28 días (curado), además, durante estos procesos las muestras fueron sometidas a la presencia de un campo eléctrico externo en una dirección preferente, con intensidades de 0 kV/m, 4 kV/m, 12 kV/m y 20 kV/m, esto con el objetivo de estudiar si se logra una orientación preferente de las inclusiones de NTC. Para finalizar, las muestras pasaron por un secado en horno durante 24 horas a una temperatura de 50 °C. Para cada intensidad de campo aplicada fueron producidas tres muestras de cemento con adición de NTC ⁴. Se usaron moldes no metálicos para evitar interferencias con el campo eléctrico aplicado, una vez llenos con la pasta de cemento, estos se pusieron dentro de una pecera de vidrio con dos placas de cobre en el exterior conectadas a una fuente de voltaje, con esto se genera una diferencia de potencial entre

las placas dando lugar al campo eléctrico, este montaje se muestra en la figura 4b.



(a)



(b)

Figura 4. Instrumentación utilizada para la preparación de las muestras. (a) Mesa vibratoria. (b) Montaje para la aplicación del campo eléctrico. En la fotografía se muestran las intensidades de 12 kV/m y 20 kV/m, medidas con un multímetro.

3.2. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS

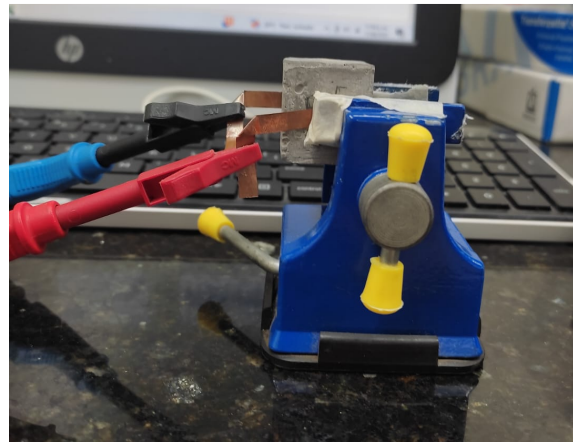
Se realizaron mediciones de espectroscopia de impedancia eléctrica (EIS) de las muestras utilizando un potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT204 y el software NOVA 2.0, generando gráficas de impedancia real e imaginaria en función de la frecuencia con el objetivo de analizar el comportamiento eléctrico de los sensores y su relación con el campo aplicado. Además, se asume que el campo aplicado influye en la orientación de los NTC presentes en la matriz de cemento, y se espera que esta organización interna se refleje en los resultados de impedancia. Se aplicó un voltaje armónico con amplitud de 10 mV para 71 valores de frecuencia, dentro del rango de 0.1 Hz a 1 MHz, en concordancia con el trabajo de Triana-Camacho et al. ⁴. Para la toma de datos, se seleccionaron dos ejes de medición para cada muestra, comparando un eje en la dirección del campo y otro perpendicular a este. Esta convención para la notación de las mediciones se explica con

mayor detalle en la sección de resultados.

En este trabajo se utilizaron electrodos externos, como se muestra en la figura 5, los cuales consisten en dos láminas delgadas de cobre que se adhieren a la superficie de la muestra utilizando pintura de plata conductiva. Estos electrodos se colocan en caras opuestas de la muestra, según el eje de medición seleccionado (figura 5a). Para garantizar un mejor contacto durante la toma de mediciones, se emplea una pequeña prensa mecánica que ejerce presión sobre los electrodos. Los extremos de la prensa que entran en contacto con los electrodos que fueron recubiertos con cinta aislante para evitar interferencias en la medición, como se observa en la figura 5b.



(a)



(b)

Figura 5. Electrodos externos para la aplicación de EIS.(a) Muestra de cemento dopada con nanotubos de carbono al 0.5 % y (b) configuración experimental de la muestra para mediciones de impedancia eléctrica.

3.3. MODELADO DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS

Durante esta etapa, se implementaron algoritmos de inferencia de parámetros en combinación con el modelo GEMTIP para inclusiones cilíndricas, con el fin de estimar los parámetros que describen las curvas de impedancia eléctrica de especíme-

nes de cemento con inclusión de NTC. Cada parámetro fue considerado como una variable aleatoria, a la cual se le asignó una distribución de probabilidad previa basada en la información disponible. De esta manera, se buscó utilizar la formulación bayesiana apoyada en el método de Monte Carlo con cadenas de Markov (MCMC) para la selección de los parámetros que integrarían una distribución válida ³⁶, mejorando así el algoritmo de ajuste propuesto por Triana-Camacho et al. ⁴. Este último utiliza el algoritmo de optimización basinhopping, que es un método basado en gradiente, el cual ajusta los parámetros de acuerdo con dicho gradiente y una tasa de variación hasta lograr resultados favorables mediante minimización local. Esta implementación se realizó utilizando la rutina Metropolis-Hastings MCMC de Marko Laine ³⁷, la cual se adaptó a los parámetros del modelo GEMTIP para inclusiones cilíndricas, estableciendo las condiciones asociadas a dichos parámetros mediante el uso del software MATLAB.

³⁶ Dave Higdon et al. "A Bayesian approach for parameter estimation and prediction using a computationally intensive model". En: *Journal of Physics G: Nuclear and Particle Physics* 42.3 (2015), pág. 034009.

³⁷ Marko Laine. *MCMCRUN: Metropolis-Hastings MCMC simulation for nonlinear Gaussian models*. Repositorio de Github. Accedido: 2024. 2021.

4. RESULTADOS

Como guía para entender la notación utilizada para las muestras, en la figura 6 se muestran los ejes de referencia empleados, donde la dirección del campo eléctrico aplicado $\vec{E}_x$ se asignó al eje x . Para realizar las mediciones eléctricas en corriente alterna (AC) mediante Espectroscopia de Impedancia Eléctrica (EIS), se adhirieron electrodos al exterior de la muestra utilizando pintura de plata conductiva, dispuestos de la siguiente manera: para la medición en la dirección del campo, los electrodos se colocaron en las caras correspondientes al plano yz , y las muestras se etiquetaron con la notación final x . De manera similar, para la medición en el eje y (perpendicular a la dirección del campo), los electrodos se ubicaron en las caras del plano xz ; en este caso, se agrega la notación final y , como se puede observar en la tabla 1. Por ejemplo, la medición S1ax representa los resultados de impedancia para la submuestra a, del grupo de muestras al que se aplicó un campo de 4 kV/m (S1), tomada con los electrodos ubicados en las caras del cubo que se encuentran en el plano yz .

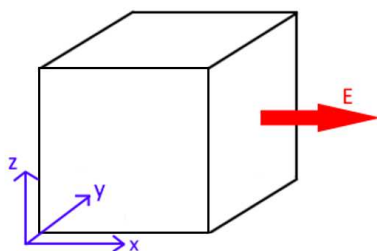


Figura 6. Ejes de referencia y dirección del campo eléctrico aplicado a las muestras.

Tabla 1. Muestras preparadas para llevar a cabo el experimento; se realizaron tres muestras para cada intensidad de campo aplicada y se organiza la notación de las muestras según su eje de medición. Las muestras fueron preparadas con una concentración de NTC del 0.5 % respecto a la masa de cemento.

Espécimen	$\vec{E}_x$ [kV/m]	Eje de Medición	Medición
S0	0	x	S0ax
			S0bx
			S0cx
		y	S0ay
			S0by
			S0cy
S1	4	x	S1ax
			S1bx
			S1cx
		y	S1ay
			S1by
			S1cx
S2	12	x	S2ax
			S2bx
			S2cx
		y	S2ay
			S2by
			S2cy
S3	20	x	S3ax
			S3bx
			S3cx
		y	S3ay
			S3by
			S3cy

En la figura 7, se muestran los picos obtenidos para el análisis de tamaño de partícula realizado mediante dispersión dinámica de la luz (DLS). Para esto se realizaron 3 series de mediciones y se obtuvieron los siguientes resultados:

- Primera medición (Measurement 1): Primer pico en 881,76 nm y segundo pico en 90,63 nm
- Segunda medición (Measurement 2): Primer pico en 1693,37 nm y segundo pico en 131,64 nm
- Tercera medición (Measurement 3): Primer pico en 2236,54 nm y segundo pico en 141,65 nm

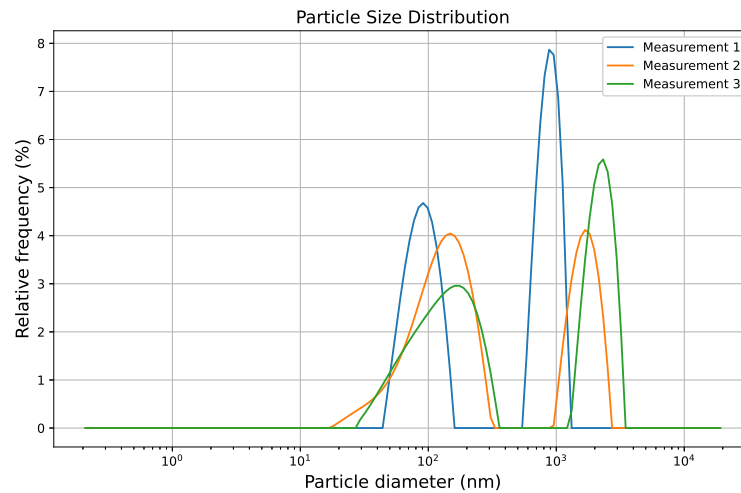


Figura 7. Tamaño de partícula obtenida con dispersión dinámica de la luz (DLS).

4.1. MODELO MIXTO

Con el objetivo de mejorar el ajuste del modelo propuesto por Triana-Camacho y colaboradores ⁴, basado en la teoría generalizada de medio efectivo por polarización inducida (GEMTIP) para inclusiones cilíndricas, se combinó este modelo con la inferencia de parámetros bayesiana, junto con cadenas de Markov Monte Carlo (MCMC) y el método de Metrópolis adaptativa (AM). Para cumplir este propósito, se usó una función desarrollada por Marko Laine ³⁷ en MATLAB, denominada `mcmcrun.m`, la cual fue posteriormente adaptada para el modelo GEMTIP aplicado a inclusiones cilín-

dricas. Esta combinación da lugar al Modelo Mixto, que se explica a continuación.

Inicialmente, se adaptó el modelo GEMTIP para inclusiones cilíndricas en el entorno de MATLAB como una función, de manera que los parámetros a inferir forman parte de un vector x , donde los primeros cinco valores corresponden a la polarizabilidad M_l multiplicada por la fracción de volumen f_l , los siguientes cinco valores representan T_l , el tiempo de relajación, y los últimos cinco valores representan C_l , el coeficiente de relajación, de la ecuación 3. Esto se puede observar en el código listado en listado 4.1.

```
1 function R = gemtip_cyl(x, Ro, experimento)
2     MI = x(1:5); %Parametros MI
3     tau = x(6:10); %Parametros tau
4     c = x(11:15); %Parametros c
5     w1 = experimento.freqz*2*pi; %Frecuencias
6     N = length(MI);
7     W = w1 * ones(1, N); %Matriz de Frecuencias
8     aux1 = MI .* (1 - 1 ./ (1 + (1i * W .* tau).^c));
9     R = Ro ./ (1 + sum(aux1, 2));
10 end
```

Fragmento de Código 4.1. Parámetros modelo GEMTIP para inclusiones cilíndricas

Para continuar, como se muestra en listado 4.2, se agrega la carpeta `MCMC_toolbox`, que contiene la función `mcmcrun.m`³⁷, con el comando `addpath(genpath('MCMC_toolbox'))`, el cual será utilizado más adelante para el modelo mixto. Además, se realiza la lectura del archivo de datos que contiene los resultados obtenidos para la impedancia a partir de espectroscopía de impedancia eléctrica (EIS). Con esta información, se establece el objeto *experimento*, el cual contiene los datos de frecuencia y las componentes real e imaginaria de la impedancia. Este objeto nos permitirá emplear los datos experimentales en el proceso de inferencia de los parámetros del modelo

dentro del entorno de MCMC.

```
1 addpath(genpath('MCMC_toolbox'));
2
3 rng('default')
4
5 % Cargar el archivo de datos EIS
6 fileID = fopen('s3cyInt3000_2.txt','r');
7 A = textscan(fileID, '%f %f %f %f %f %f %f', 'HeaderLines', 1);
8 fclose(fileID);
9
10 freqz = A{1, 2}; %Frecuencia
11 Zreal = A{1, 3}; %Parte real de la impedancia
12 Zimag = -A{1, 4}; %Parte imaginaria de la impedancia
13 Ro = A{1, 5}; % Magnitud de la impedancia
14 Ro = Ro(end);
15
16 experimento.freqz = freqz;
17 experimento.Zreal = Zreal;
18 experimento.Zimag = Zimag;
```

Fragmento de Código 4.2. Lectura del archivo de datos

Para la inferencia de los parámetros, se asignó un intervalo a cada uno, dentro del cual se espera encontrar el valor óptimo de dicho parámetro. Esto establece las condiciones iniciales para que el algoritmo de optimización realice la búsqueda de los parámetros. Así, para cada parámetro se asignan su valor esperado, el límite inferior y el límite superior del intervalo, como se muestra en listado 4.3. De esta manera, para los M_l , se define un rango que puede tomar valores negativos en el caso de dispersiones relacionadas con la presencia de poros en la muestra, y valores positivos para dispersiones relacionadas con las inclusiones cilíndricas. Para el tiempo de relajación τ_l , se establece un intervalo que puede ir desde 1×10^{-8} hasta 1×10^{-1} ,

y para los coeficientes C , un intervalo entre 1×10^{-1} y 1.

```
1  params = {
2      { 'theta1 ', 0.5, -1, 2}          % MI_1
3      { 'theta2 ', 0.2, 0, 3}          % MI_2
4      { 'theta3 ', 0.5, 0, 3}          % MI_3
5      { 'theta4 ', 0.4, -1, 2}          % MI_4
6      { 'theta5 ', 0.4, 0, 3}          % MI_5
7      { 'theta6 ', 1e-3, 1e-4, 1e-1} % tau_1
8      { 'theta7 ', 1e-3, 1e-4, 1e-1} % tau_2
9      { 'theta8 ', 1e-3, 1e-4, 1e-1} % tau_3
10     { 'theta9 ', 1e-4, 1e-6, 1e-1} % tau_4
11     { 'theta10 ', 1e-4, 1e-6, 1e-1} % tau_5
12     { 'theta11 ', 0.6, 1e-1, 1}      % c_1
13     { 'theta12 ', 0.6, 1e-1, 1}      % c_2
14     { 'theta13 ', 0.6, 1e-1, 1}      % c_3
15     { 'theta14 ', 0.7, 1e-1, 1}      % c_4
16     { 'theta15 ', 0.7, 1e-1, 1}      % c_5
17 };
```

Fragmento de Código 4.3. Selección del intervalo para los parametros

La elección de estos intervalos se realiza mediante una primera compilación del código con un intervalo de prueba inicial: para M_l , $[-5, 5]$, para τ_l , $[1 \times 10^{-8}, 1 \times 10^{-1}]$, y para C , $[0, 1]$. Una vez finalizada la ejecución del código, se observan las distribuciones de probabilidad de cada uno de los parámetros, lo que permite ajustar los intervalos a un rango más reducido para mejorar la precisión del ajuste.

Una vez definidos los intervalos para los parámetros a inferir, se establece la información previa necesaria para el uso de métodos bayesianos. Esto se muestra en listado 4.4, donde se define inicialmente `modelfun` como una función anónima de

MATLAB (`@(x,experimento)`) que llama al modelo GEMTIP para inclusiones cilíndricas (`gemtip_cyl`), utilizando los parámetros contenidos en el vector `x`. Este es el modelo principal al que aplicaremos la inferencia bayesiana. De manera similar, se define `ssfun`, que llama a la función `Fun_ss`, mostrada en listado 4.5, la cual mide el error entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo. Además, esta función de error se asigna como la métrica para ajustar el modelo dentro de la estructura `model` de MATLAB, tal como se muestra en la línea 5 de listado 4.4. Esta estructura reúne la información necesaria para aplicar el método MCMC al modelo `gemtip_cyl`.

Adicionalmente, se agrega a la estructura `model` la varianza de error inicial `sigma2`, la cual se establece en 3×10^{12} , ya que se asume que inicialmente habrá una diferencia muy alta entre los valores asignados al nuevo modelo y el valor óptimo de cada parámetro. Además, se tiene en cuenta que la escala de frecuencias de los datos experimentales varía entre 0.1 Hz y 1×10^6 Hz. Con el comando de la línea 7 en listado 4.4, se establece que esta varianza puede ser actualizada a lo largo del algoritmo de MCMC.

También se define la distribución de probabilidad previa en la línea 10 de listado 4.4 para los parámetros a inferir dentro del modelo. Esta distribución es uniforme y está definida por intervalos: cinco parámetros se encuentran en el intervalo $[1, 5]$, cinco en el intervalo $[1 \times 10^{-8}, 1 \times 10^{-2}]$, y cinco en el intervalo $[0, 1]$. Esta distribución previa no prioriza ningún valor dentro de los intervalos, lo que concuerda con la información inicial disponible sobre el modelo. Cabe señalar que, aunque los parámetros M_l podrían tomar valores negativos, estos no están contemplados en la distribución previa asignada. Sin embargo, esto no representa un problema, ya que dentro del entorno de MCMC la distribución se irá actualizando y podrá incluir valores negativos

si el algoritmo lo considera necesario.

```
1 p = numel(params); % Numero de parametros
2 modelfun = @(x,experimento) gemtip_cyl(x,Ro, experimento); % X: vector de
  parametros
3 ssfun = @(x,experimento) Fun_ss(experimento,x,Ro);
4
5 model.ssfun = ssfun;
6 model.sigma2 = 3e+12; % varianza de error inicial
7 options.updatesigma = 1;
8 model.N = numel(Zreal); %Numero total de observaciones
9 model.N0 = [50]; % exactitud previa para sigma2
10 model.priorfun = @(th,mu,sig) -2*log((1/(5-1))^5*(1/(1e-2-1e-8))
  ^5*(1/(1-0))^5);
11
12 options.nsimu = 12000; %numero total de iteraciones
13
14 tcov = 0.25*eye(15); %Matriz identidad escalada a 0.25
15 tcov(6:10,6:10) = diag(repmat(1e-11,[1,5]));
16 tcov(11:15,11:15) = diag(repmat(0.01,[1,5]));
17
18 options.qcov = tcov; % covarianza a partir del ajuste inicial
19 options.burnintime = 900;
20 options.method = 'am'; % am: Adaptive Metropolis
21 options.adaptint = 250; % Intervalo de adaptacion
22 [res,chain,s2chain,sschain] = mcmcrun(model,experimento,params,options);
```

Fragmento de Código 4.4. Inferencia Bayesiana en combinación con MCMC y Metropolis Adaptativa

Por otra parte, se establece la matriz de covarianza inicial `options.qcov`, definida como una matriz diagonal de 15×15, asumiendo inicialmente que los parámetros son independientes. Esta matriz controla los saltos que se realizan en la búsqueda

de los nuevos parámetros para el modelo. De manera similar a la varianza, se utiliza un modelo de Metrópolis Adaptativa mediante el comando `options.method='am'`, que se muestra en la línea 20 de listado 4.4. Este método permite que la covarianza se actualice a medida que se realizan las iteraciones, adaptando el tamaño y la dirección del salto en el espacio de distribución para cada parámetro. Esta actualización o adaptación se realiza cada 250 iteraciones.

Finalmente, en la línea 22 de listado 4.4, se llama al algoritmo `mcmcrun` de Laine³⁷, el cual recibe como entradas los datos del modelo, incluyendo su probabilidad a priori, los datos experimentales (`experimento`), los parámetros a inferir y el arreglo `options`, que contiene la covarianza y otros datos importantes que definen cómo se utilizará el algoritmo MCMC. Además, el algoritmo `mcmcrun` tiene como salidas: `res`, que contiene información estadística sobre los parámetros inferidos, como la media y la desviación estándar, entre otros; `chain`, que contiene la cadena de Markov generada para cada uno de los parámetros; `s2chain`, que contiene la cadena de Markov para la varianza `sigma2`; y `sschain`, que contiene la cadena de Markov para la función de error `ssfun`. A partir de los resultados obtenidos con el algoritmo MCMC, es posible generar gráficas de las distribuciones para cada parámetro, que, como se mencionó anteriormente, nos permiten ajustar los intervalos de los mismos. Además, los valores medios serán utilizados como el valor más probable para cada parámetro.

```
1 function ss = Fun_ss(experimento , x , Ro)
2 z = gemtip_cyl(x , Ro, experimento);
3 zreal_t = real(z);
4 zimag_t = imag(z);
5 hold on; plot(zreal_t); plot(experimento.Zreal); plot(zimag_t); plot(
    experimento.Zimag)
6 drawnow
```

```

7 | ss(1,1) = sum(( zreal_t-experimento.Zreal).^2+( zimag_t-experimento.Zimag)
   |           .^2);
8 | end

```

Fragmento de Código 4.5. Función de error

En listado 4.5, se muestra la función de error usada, la cual corresponde con la suma de cuadrados de las diferencias entre los valores predichos por el modelo y los datos observados, tanto para la parte imaginaria de la impedancia como para la real.

Una vez obtenidos los parámetros, estos se introducen en la función `gemtip_cyl` para calcular el valor de la impedancia, generando así los gráficos de Bode que se presentan en las figuras 11, 12, 13 y 14. En dichos gráficos, el eje izquierdo representa la parte real de la impedancia (Z'), en color azul, y el eje derecho la parte imaginaria (Z''), en color rojo. El ajuste realizado mediante el modelo se muestra como una línea continua, mientras que los datos experimentales se representan con puntos. Se observa que, en general, el modelo se ajusta eficientemente a los datos, con algunas excepciones en ciertos rangos de bajas frecuencias.

En la figura 8, se muestran las distribuciones obtenidas para cada parámetro a partir del modelo, con ayuda de estas se pueden ajustar los intervalos de los parámetros para obtener resultados más precisos.

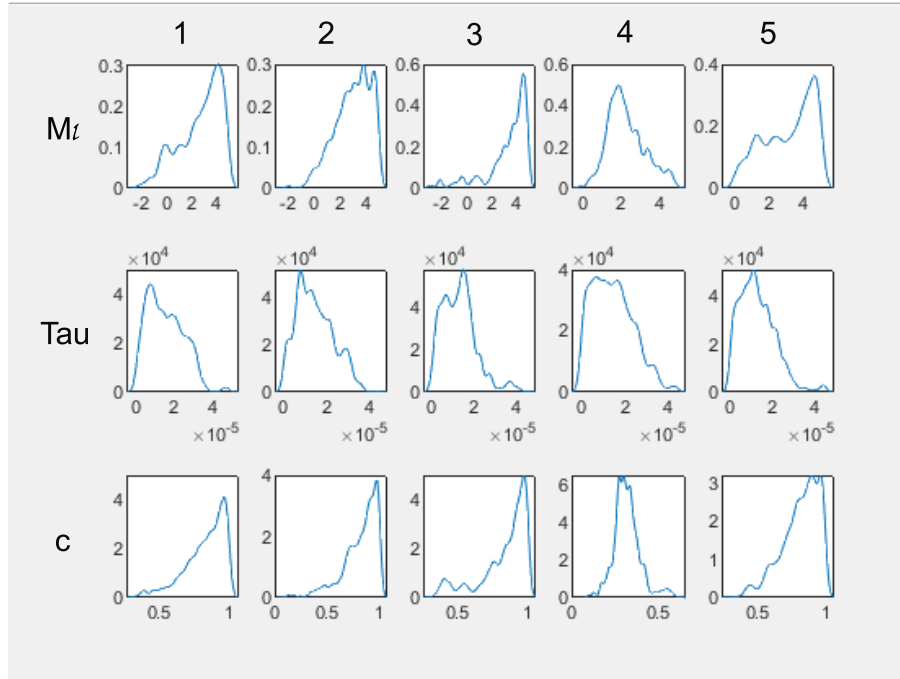


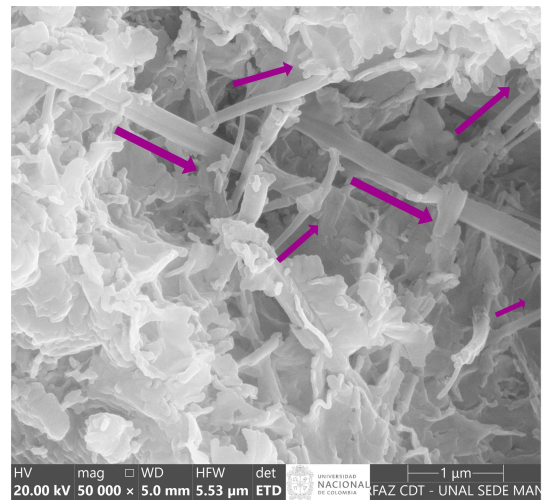
Figura 8. Distribuciones posteriores asociadas a cada uno de los parámetros, M_{l_i} , τ_{i_i} y c_{i_i} , donde $i=1, 2, 3, 4, 5$. Organizados de forma matricial, siendo la primera fila los parámetros M_{l_i} , la segunda fila los tau (τ) y la tercera fila los coeficientes c .

4.2. RESULTADOS SEM

En la figura 9 se presentan imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para el espécimen S0, que no fue sometido a un campo eléctrico externo. En la figura 9a se muestra una vista general, donde se observan dos zonas con presencia de nanotubos, encerradas en circunferencias rojas. En estas zonas se aprecia que las orientaciones de los nanotubos de carbono (NTC) son aleatorias, como era de esperarse. Esto se confirma en la figura 9b, donde se han señalado las orientaciones de los NTC presentes.



(a)



(b)

Figura 9. Imágenes SEM del espécimen S0. (a) Vista general del espécimen con barra de escala de 10 μm . (b) Acercamiento a los nanotubos de carbono, con flechas que indican la orientación.

Por otra parte, en la figura 10 se presentan imágenes obtenidas mediante espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) y SEM para el espécimen S1 (muestras sometidas a un campo de 4 kV/m). Al comparar la vista general de la figura 10a con la del espécimen S0, se observa una clara diferencia en la organización de las inclusiones de NTC. Como era de esperarse, se aprecia una orientación preferencial en el espécimen S1, lo cual se confirma en la figura 10b, donde dicha orientación se indica con flechas amarillas.

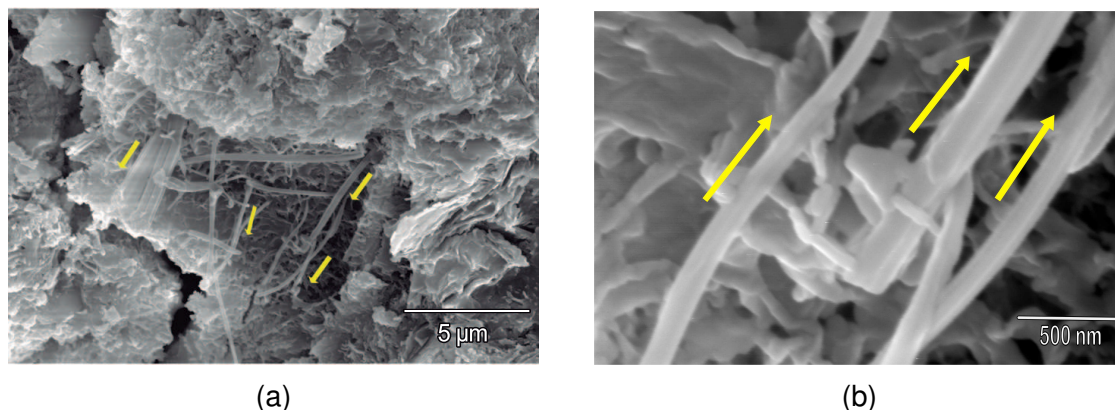


Figura 10. Imágenes SEM del espécimen S1. (a) Vista general del espécimen con barra de escala de 5 μm . (b) Acercamiento a los nanotubos de carbono, con flechas que indican la orientación.

4.3. RESULTADOS ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELÉCTRICA

En las figuras 11a, 11b, 12a, 14a y 14b se observa un pico en las curvas de impedancia imaginaria, lo cual está relacionado con el comportamiento capacitivo de las muestras en el rango de frecuencias donde se presenta dicho pico. Esto es concordante con el trabajo de Lin et al.³⁸, donde las gráficas de impedancia obtenidas para rocas minerales artificiales compuestas por partículas de pirita, siendo estas conductivas, exhiben un comportamiento similar al observado en las figuras mencionadas, tanto en la impedancia real (Z') como en la impedancia imaginaria (Z'') en función de la frecuencia. De manera similar, en el libro de Orazem y Tribollet³⁹,

³⁸ Wei Lin et al. "Effective-medium modeling of the induced-polarization effect in multiphase artificial mineral rocks". En: *SEG Technical Program Expanded Abstracts 2016*. Society of Exploration Geophysicists, 2016, págs. 1029-1033.

³⁹ Mark E Orazem y Bernard Tribollet. "Electrochemical impedance spectroscopy". En: *New Jersey* 1.906 (2008), págs. 38-42.

así como en el trabajo de Assar y colaboradores ⁴⁰, se menciona que la impedancia imaginaria puede considerarse inversamente proporcional a la capacitancia cuando el valor de la impedancia real tiende a anularse. Por lo tanto, la presencia del pico en $-Z''$ mientras la componente Z' tiende a cero, dentro del mismo rango de frecuencias, concuerda con lo descrito anteriormente.

En contraste, en las figuras 12b, 13a, y 13b se puede observar que Z'' tiende a cero conforme aumenta la frecuencia, mientras que Z' tiende a estabilizarse en un valor constante, lo que indica que a altas frecuencias el comportamiento de estas muestras es más resistivo. En cambio, a bajas frecuencias, el comportamiento de las muestras puede ser capacitivo o inductivo, ya que se observan valores elevados para ambas componentes de la impedancia.

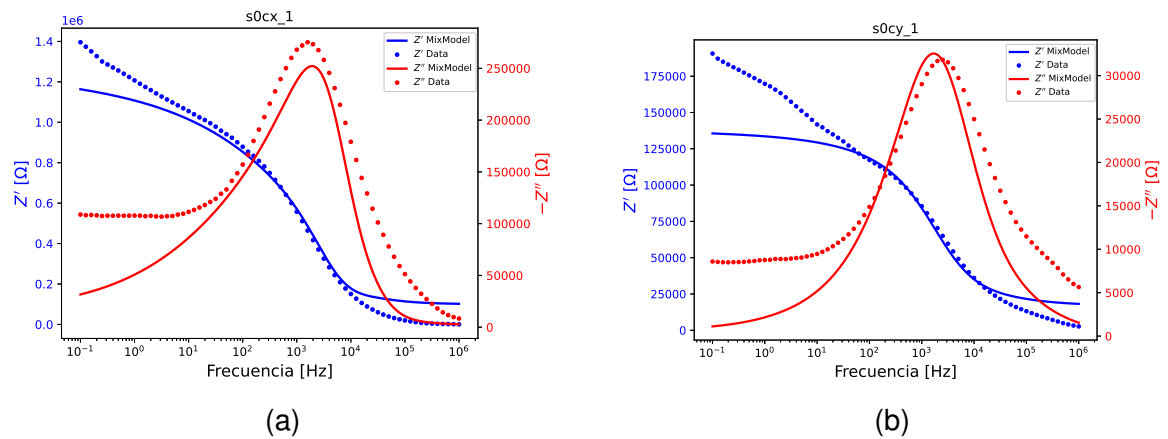


Figura 11. Espectro de impedancia real (Z') e imaginaria (Z'') de la muestra S0c, que no fue sometida a campo eléctrico. (a) medición realizada en el eje x y (b) en el eje y .

Las gráficas obtenidas para las muestras S0 (sin campo eléctrico) muestran dife-

⁴⁰ ST Assar, EH El-Ghazzawy y HF Abosheisha. "Study on dielectric properties, electric modulus, and impedance spectroscopy of Ni-Ca ferrite nanoparticles". En: *Materials Chemistry and Physics* 287 (2022), pág. 126336.

rentes comportamientos para cada una de las tres submuestras, lo cual está en concordancia con la aleatoriedad en la orientación de los nanotubos de carbono adicionados a las mismas. Sin embargo, al comparar los resultados obtenidos para cada submuestra en los dos ejes de medición seleccionados, no se observan diferencias significativas entre sí. Esto se puede apreciar en la figura 11, donde la submuestra S0c presenta un comportamiento similar tanto en el eje x 11a, como en el eje y 11b.

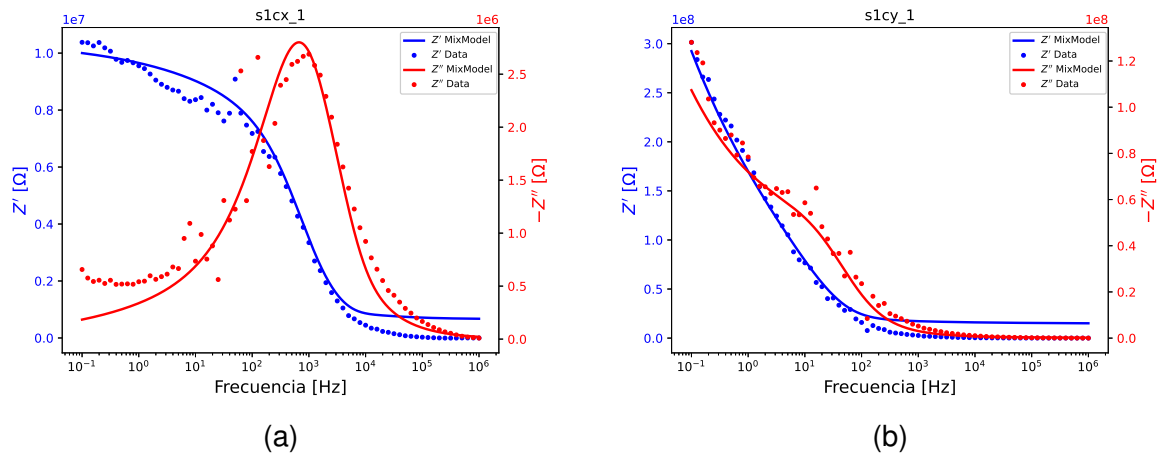


Figura 12. Espectro de impedancia real (Z') e imaginaria (Z'') de la muestra S1c, que fue sometida a campo eléctrico de 4 kV/m. (a) medición realizada en el eje x y (b) en el eje y .

A diferencia de las muestras sin campo, los resultados para las muestras S1 (campo de 4 kV/m) muestran una clara diferencia entre las curvas obtenidas en las mediciones realizadas en el eje x 12a, que presenta un comportamiento más capacitivo, y en el eje y 12b, donde a altas frecuencias tiende a ser más resistivo. Esto se relaciona con una organización en la distribución de los nanotubos dentro de la matriz de cemento, como se evidencia en los resultados de SEM y EDS 10, donde se observa una orientación predominante de los NTC. Este comportamiento se presenta en los resultados obtenidos para las 3 submuestras (a,b y c) que fueron sometidas a este campo.

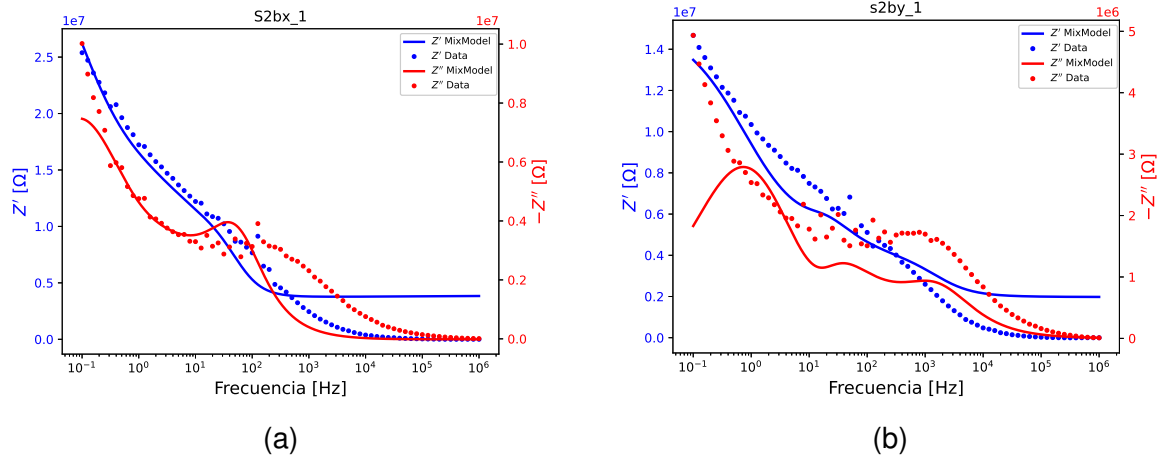
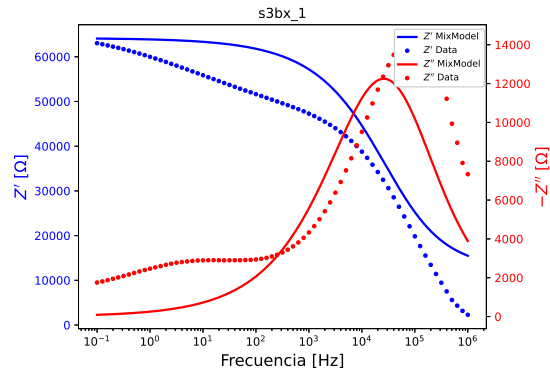
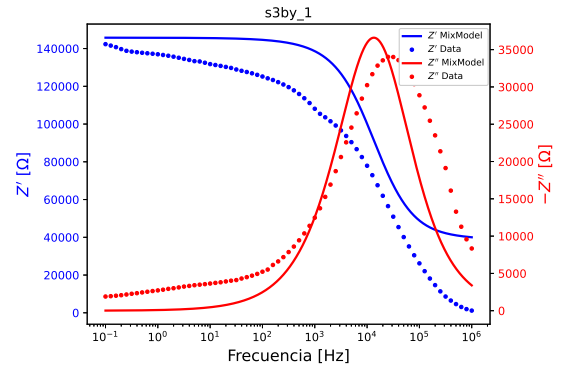


Figura 13. Espectro de impedancia real (Z') e imaginaria (Z'') de la muestra S2b, que fue sometida a campo eléctrico de 12kV/m. (a) medición realizada en el eje x y (b) en el eje y .

En el caso de las muestras S2 (campo de 12 kV/m), como se observa en la figura 13, el comportamiento tiende a ser resistivo a altas frecuencias, como se mencionó anteriormente. A diferencia de las muestras S1, estas muestras presentan este mismo comportamiento independientemente del eje de medición. Por otro lado, las muestras S3 (campo de 20 kV/m) exhiben un comportamiento capacitivo, al igual que las muestras S1, pero en un rango de frecuencias más alto. Además, al igual que las muestras S2, este comportamiento es consistente para ambos ejes de medición, como se puede observar en la figura 14. En concordancia con los resultados para las muestras S1 es razonable suponer que estos cambios significativos en el comportamiento eléctrico de las muestras S2 y s3 están asociados al grado de organización interna que adoptaron las inclusiones cilíndricas en función de la intensidad del campo aplicado.



(a)



(b)

Figura 14. Espectro de impedancia real (Z') e imaginaria (Z'') de la muestra S3b, que fue sometida a campo eléctrico de 20 kV/m. (a) medición realizada en el eje x y (b) en el eje y .

5. CONCLUSIONES

- A partir del modelo mixto presentado, que combina métodos bayesianos para la inferencia de parámetros y el método MCMC con el modelo GEMTIP para inclusiones cilíndricas, se logró una buena aproximación a los datos experimentales, aunque se observaron algunas inconsistencias en las bajas frecuencias.
- Mediante imágenes SEM, se evidenció una organización en la orientación de los nanotubos de carbono dentro de la matriz de cemento. Esta organización se atribuye al efecto del campo eléctrico aplicado, como era de esperarse.
- Se estableció una relación entre el comportamiento eléctrico de las muestras y la intensidad del campo aplicado. Se identificaron los siguientes comportamientos: un comportamiento capacitivo para la mayor intensidad aplicada (20 kV/m), un comportamiento que tiende a ser más resistivo para la intensidad media (12 kV/m), y un comportamiento dual para la intensidad más baja (4 kV/m), dependiendo de la dirección en la que se realiza la medición.

BIBLIOGRAFÍA

- Alafogianni, P et al. "On the efficiency of UV–vis spectroscopy in assessing the dispersion quality in sonicated aqueous suspensions of carbon nanotubes". En: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 495 (2016), págs. 118-124 (vid. pág. 18).
- Almeida Carísio, Pedro de et al. "Dispersion of Carbon Nanotubes with Different Types of Superplasticizer as a Dispersing Agent for Self-Sensing Cementitious Materials". En: *Applied Sciences* 11.18 (2021). DOI: 10.3390/app11188452 (vid. pág. 16).
- Assar, ST, EH El-Ghazzawy y HF Abosheisha. "Study on dielectric properties, electric modulus, and impedance spectroscopy of Ni–Ca ferrite nanoparticles". En: *Materials Chemistry and Physics* 287 (2022), pág. 126336 (vid. pág. 48).
- ASTM International. *ASTM Standard C 349-18: Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic-Cement Mortars (Using Portions of Prisms Broken in Flexure)*. 2018 (vid. pág. 29).
- Avery, Timothy S y Daniel G Millette. "Price and Performance Comparison of Three Commercially Available Superplasticizers". En: *Grouting and Deep Mixing 2012*. 2012, págs. 1731-1738 (vid. pág. 17).
- Bishop, Christopher M y Nasser M Nasrabadi. *Pattern recognition and machine learning*. Vol. 4. 4. Springer, 2006 (vid. págs. 26, 27).

De Nicola, Francesco et al. "Controlling the thickness of carbon nanotube random network films by the estimation of the absorption coefficient". En: *Carbon* 95 (2015), págs. 28-33. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.07.096> (vid. pág. 17).

Dinesh, A, ST Sudharsan y S Haribala. "Self-sensing cement-based sensor with carbon nanotube: Fabrication and properties—A review". En: *Materials Today: Proceedings* 46 (2021), págs. 5801-5807 (vid. pág. 21).

Dinesh, A, D Suji y Moorthi Pichumani. "Self-sensing cementitious composite sensor with integrated steel fiber and carbonaceous powder for real-time application in large-scale infrastructures". En: *Sensors and Actuators A: Physical* 353 (2023), pág. 114209 (vid. pág. 21).

Dong, Biqin et al. "Electrochemical impedance interpretation of the carbonation behavior for fly ash–slag–cement materials". En: *Construction and Building Materials* 93 (2015), págs. 933-942 (vid. pág. 13).

Echeverry-Cardona, Laura M et al. "Time-Stability Dispersion of MWCNTs for the Improvement of Mechanical Properties of Portland Cement Specimens". En: *Materials* 13.18 (2020), pág. 4149 (vid. págs. 19, 30).

García-Macías, Enrique et al. "Micromechanics modeling of the uniaxial strain-sensing property of carbon nanotube cement-matrix composites for SHM applications". En: *Composite Structures* 163 (2017), págs. 195-215 (vid. pág. 20).

Garita, César. "Enfoques de integración de información para sistemas de monitoreo de salud estructural de puentes". En: *Revista Tecnología en Marcha* 29.1 (2016), págs. 96-107 (vid. pág. 20).

- Gelman, Andrew et al. *Bayesian data analysis*. Chapman y Hall/CRC, 1995 (vid. págs. 27, 28).
- Han, Guansheng et al. "Carbon nanotubes assisted fly ash for cement reduction on the premise of ensuring the stability of the grouting materials". En: *Construction and Building Materials* 368 (2023), pág. 130476 (vid. pág. 23).
- Herrera-Basurto, Raúl, Ángela Inmaculada López-Lorente y Miguel Valcárcel. "Scanning electron microscopy of carbon nanotubes dispersed in ionic liquid: Solvent influence study". En: *Microchemical Journal* 122 (2015), págs. 137-143 (vid. pág. 22).
- Higdon, Dave et al. "A Bayesian approach for parameter estimation and prediction using a computationally intensive model". En: *Journal of Physics G: Nuclear and Particle Physics* 42.3 (2015), pág. 034009 (vid. pág. 34).
- Jang, Daeik et al. "Influence of water ingress on the electrical properties and electromechanical sensing capabilities of CNT/cement composites". En: *Journal of Building Engineering* 42 (2021), pág. 103065 (vid. pág. 21).
- Kaur, Ramanjit, NC Kothiyal e Himanshu Arora. "Studies on combined effect of superplasticizer modified graphene oxide and carbon nanotubes on the physico-mechanical strength and electrical resistivity of fly ash blended cement mortar". En: *Journal of Building Engineering* 30 (2020), pág. 101304 (vid. pág. 19).
- Kim, JS. "Enhanced effects of carbon-based conductive materials on the piezoresistive characteristics of cementitious composites". En: *Construction and Building Materials* 341 (2022), pág. 127804 (vid. pág. 18).

- Laine, Marko. *MCMCRUN: Metropolis-Hastings MCMC simulation for nonlinear Gaussian models*. Repositorio de Github. Accedido: 2024. 2021 (vid. págs. 34, 37, 38, 43).
- Li, Wei-wen et al. "Electrochemical impedance interpretation for the fracture toughness of carbon nanotube/cement composites". En: *Construction and Building Materials* 114 (2016), págs. 499-505 (vid. págs. 12, 13).
- Lin, Wei et al. "Effective-medium modeling of the induced-polarization effect in multiphase artificial mineral rocks". En: *SEG Technical Program Expanded Abstracts 2016*. Society of Exploration Geophysicists, 2016, págs. 1029-1033 (vid. pág. 47).
- Madbouly, Ayman I, MM Mokhtar y MS Morsy. "Evaluating the performance of rGO/-cement composites for SHM applications". En: *Construction and Building Materials* 250 (2020), pág. 118841 (vid. pág. 20).
- Marcondes, CGN et al. "Nanotubos de carbono en concreto de cemento Portland. Influencia de la dispersión en las propiedades mecánicas y en la absorción de agua". En: *Revista Alconpat* 5.2 (2015), págs. 97-114 (vid. pág. 16).
- Nikolić, Vesna et al. "Chapter 21 - Administration Routes for Nano Drugs and Characterization of Nano Drug Loading". En: *Characterization and Biology of Nanomaterials for Drug Delivery*. Ed. por Shyam S. Mohapatra et al. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2019, págs. 587-625 (vid. pág. 22).
- Orazem, Mark E y Bernard Tribollet. "Electrochemical impedance spectroscopy". En: *New Jersey* 1.906 (2008), págs. 38-42 (vid. pág. 47).
- Pan, Huang Hsing y Jia-Cing Guan. "Stress and strain behavior monitoring of concrete through electromechanical impedance using piezoelectric cement sensor and

- PZT sensor”. En: *Construction and Building Materials* 324 (2022), pág. 126685 (vid. pág. 20).
- Paul, Suvash Chandra et al. “Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review”. En: *Construction and Building Materials* 189 (2018), págs. 1019-1034 (vid. pág. 12).
- Qian, Cheng et al. “Effect of nano-SiO₂ on sulfate attack resistance of cement pastes by electrochemical impedance spectroscopy”. En: *Journal of Building Engineering* 72 (2023), pág. 106742 (vid. pág. 25).
- Seo, Joonho et al. “Material characterization and piezoresistive sensing capability assessment of thin-walled CNT-embedded ultra-high performance concrete”. En: *Cement and Concrete Composites* 134 (2022), pág. 104808 (vid. pág. 22).
- Sh, M Sharif et al. “Dispersion and stability of carbon black nanoparticles, studied by ultraviolet–visible spectroscopy”. En: *Journal of the Taiwan Institute of chemical Engineers* 40.5 (2009), págs. 524-527 (vid. pág. 18).
- Siahkouhi, Mohammad et al. “Utilization of carbon nanotubes (CNTs) in concrete for structural health monitoring (SHM) purposes: A review”. En: *Construction and Building Materials* 309 (2021), pág. 125137 (vid. pág. 20).
- Silvestro, Laura et al. “Evaluation of different organosilanes on multi-walled carbon nanotubes functionalization for application in cementitious composites”. En: *Journal of Building Engineering* 51 (2022), pág. 104292 (vid. pág. 19).
- Singh, Mukesh Kumar y Annika Singh. “Chapter 17 - Scanning electron microscope”. En: *Characterization of Polymers and Fibres*. Ed. por Mukesh Kumar Singh

y Annika Singh. The Textile Institute Book Series. Woodhead Publishing, 2022, págs. 387-419 (vid. pág. 22).

Triana-Camacho, Daniel A. et al. "Effective medium electrical response model of carbon nanotubes cement-based composites". En: *Construction and Building Materials* 344 (2022), pág. 128293 (vid. págs. 13, 17, 19, 22, 24, 25, 28, 31, 32, 34, 37).

Wang, Xinyue et al. "Intrinsic self-sensing concrete to energize infrastructure intelligence and resilience: A review". En: *Journal of Infrastructure Intelligence and Resilience* 3.2 (2024), pág. 100094 (vid. pág. 12).

Wu, Duo et al. "Evaluation of hydration behavior of cement-stabilized macadam via electrochemical impedance spectroscopy". En: *International Journal of Electrochemical Science* 19.8 (2024), pág. 100640 (vid. pág. 25).

Zhdanov, Michael. "Generalized effective-medium theory of induced polarization". En: *Geophysics* 73.5 (2008), F197-F211 (vid. pág. 23).