



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA CIVIL – GEOTECNIA

MODIFICACIÓN DE LA RESISTENCIA DE UNA ARCILLA PLÁSTICA CON
NANO-SÍLICE

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
OMAR GABRIEL RAMÍREZ CALDERÓN

TUTOR:
DRA. SILVIA RAQUEL GARCÍA BENÍTEZ, INSTITUTO DE INGENIERÍA

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO DEL 2017
CIUDAD UNIVERSITARIA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Rigoberto Rivera Constantino

Secretario: M. I. Agustín Deméneghi Colina

Vocal: Dra. Silvia Raquel García Benítez

1^{er.} Suplente: Dr. Francisco González Díaz

2^{do.} Suplente: Dr. Víctor Jiménez Argüelles

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO, INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dra Silvia Raquel García Benítez



Contenido

1.	Introducción.....	3
2.	Nanociencia y Nanotecnología	4
2.1	La escala nanométrica	4
2.2	¿Qué es un nanomaterial?	5
2.3	Historia de la Nanotecnología.....	6
2.4	Visión general de los nanomateriales.....	10
2.5	Métodos de Caracterización	11
3.	Uso seguro de Nanosustancias	14
3.1	Riesgos para la salud.....	20
3.2	Controles para el uso de la nano-sílice	24
4.	Aplicaciones de la Nanotecnología en Ingeniería Civil.....	30
4.1	Concreto.....	30
4.2	Composiciones Estructurales	32
4.3	Recubrimientos	32
4.4	Vidrio.....	33
4.5	Nanosensores.....	33
4.6	Celda Solar Plástica.....	34
4.7	Materiales inteligentes	34
5.	Fisicoquímica de las arcillas	35
5.1	Cristaloquímica de las arcillas.	36
5.2	Propiedades	43
5.3	Hidratación e hinchamiento.....	43



5.4	Plasticidad	44
6.	Resistencia de una arcilla nanomodificada	46
6.1	Planteamiento del problema	46
	Objetivo general	46
	<i>Objetivo específico</i>	46
6.2	Suelos ensayados.....	47
6.3	Ensayos de compresión simple: resultados	56
6.4	Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	64
7.	Conclusiones	69
8.	Referencias	70



1. Introducción

Este trabajo de tesis aborda la modificación de la resistencia de una arcilla de alta plasticidad por medio de la adición, en diferentes porcentajes, de nano-sílice (nano-SiO₂). La resistencia de los materiales arcillosos naturales no siempre responde a la creciente demanda de cimentaciones seguras y eficientes que la ingeniería moderna requiere, por lo que la investigación sobre el mejoramiento de algunas de sus propiedades (con materiales estabilizantes de todo tipo) tiene gran importancia y peso económico.

Los materiales para modificar a la arcilla pueden ser divididos en tres categorías en función de su composición: i) materiales aglutinantes inorgánicos, ii) estabilizadores iónicos, y iii) agentes compuestos. Sin embargo al momento no existe un material que satisfaga todos los requisitos de la práctica de la ingeniería, y los que tienen probada afectación sobre el estado de la arcilla, lo hacen de manera aún incierta y con poco control paramétrico.

En esta investigación se aborda la novedosa tendencia a estudiar el efecto de la modificación de los materiales en la nano-escala. Se estudia a la arcilla como un sistema complejo cuyas propiedades específicas dependen del tamaño de la escala de medición. Esta visión es radicalmente distinta de la tradicional manera de estudiar a los suelos, por lo que las evidencias del comportamiento de los materiales a escala nanoscópica desafía el conocimiento científico de un ingeniero geotecnista.

La propuesta de investigación utiliza muestras de suelos del ex Lago de Texcoco (Estado de México, México) para estudiar su resistencia (a la compresión simple) y propiedades índice, una vez que se agrega nano-SiO₂. Las respuestas obtenidas en este esfuerzo complementan las bases para que, en un futuro, seamos capaces de *diseñar* estratos con consistencias y permeabilidades específicas, lo que podría considerablemente revolucionar al diseño geotécnico e impactar en la determinación del tipo de superestructuras que somos capaces de desarrollar.



2. Nanociencia y Nanotecnología

Nanociencia se define comúnmente como el estudio de fenómenos y manipulación de materiales a escala *nano* (prefijo griego para la formación de nombres y adjetivos que significa 'muy pequeño' -generalmente se refiere sólo a medidas-) donde las propiedades difieren significativamente de las que se manifiestan a mayor escala. Los materiales (los "grandes" fragmentos que vemos a nuestro alrededor) poseen propiedades físicas continuas (macroscópicas) que aplican a cuerpos de tamaño micrométrico (por ejemplo, un grano de arena). Pero cuando las partículas asumen dimensiones nanométricas los principios de la física clásica ya no son capaces de describir su comportamiento (movimiento, energía, etc.) y es en estas dimensiones que los principios de la mecánica cuántica comienzan a aplicar. Un mismo material a nanoescala puede tener propiedades (por ejemplo, ópticas, mecánicas y eléctricas) muy diferentes e incluso opuestas a las propiedades que tiene el mismo material en la macroescala.

Nanotecnología trata con el diseño, la caracterización, la producción y la aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas que ejercen control de forma y de tamaño a escala nanométrica (Nouailhat, 2008). Con las nanotecnologías existe una determinación general de "hacerlo de manera diferente" en todos los niveles. Probablemente por primera vez en la historia de la innovación científica los investigadores, las organizaciones no gubernamentales, las sociedades de consumidores, los sindicatos y la industria participan en la elaboración de directrices, planes de acción, protocolos, códigos de conducta, reglamentos, etc., para asegurarse de que las nanotecnologías materialicen sus potencialidades con criterios éticamente sólidos, protegiendo a los consumidores y al medio ambiente (en términos de contaminación e impacto en ciclos de vida) (Menéndez, 2011).

2.1 La escala nanométrica

La escala nanométrica está definida convencionalmente entre 1 y 100 nanómetros o ηm . Un nanómetro es una billonésima parte de un metro (1×10^{-9} m). El rango de tamaño se establece normalmente en un mínimo de 1 ηm para evitar que átomos individuales o grupos muy pequeños de átomos sean designados como nano-objetos. La nanociencia y las nanotecnologías tratan con grupos de átomos de 1 ηm en al menos una dimensión (Figura 1).

La escala nanoscópica, escala nanométrica, o simplemente nanoescala, hace referencia a las estructuras con longitud aplicable a la nanotecnología (1 a 100 nanómetros). La escala nanoscópica está casi en el límite inferior de la escala mesoscópica, utilizada en la mayor parte de los sólidos. Por razones técnicas, la escala nanoscópica es la dimensión donde las fluctuaciones esperadas de las propiedades medias, debido al movimiento y comportamiento de las partículas individuales, no pueden reducirse por debajo de un cierto límite deseable (por lo general un pequeño porcentaje) y debe estrictamente establecerse dentro del contexto de cualquier problema particular (Díaz, 2012).

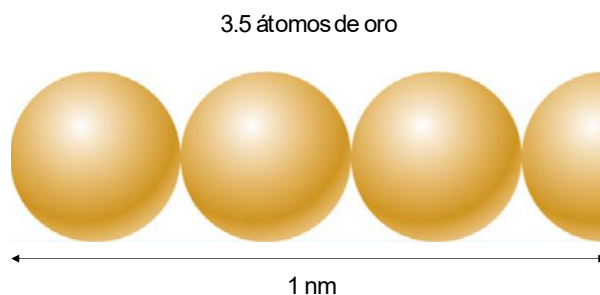


Figura 1. Tres átomos y medio de oro colocados en línea formando 1 nm (suponiendo un radio equivalente de 0.144 nm cada uno).

En algunas ocasiones la escala nanoscópica es marcada como el punto en donde cambian las propiedades de un material: por encima de este punto son causadas por efectos de la masa o del “volumen” (es decir por los átomos presentes, la forma en que están unidos y en qué proporciones) y por debajo de este punto (a pesar de que los átomos presentes y sus orientaciones relativas siguen siendo importantes) los efectos del área de superficie (también denominados como *efectos cuánticos*) se hacen más evidentes. Estos efectos dependen de la geometría del material (qué tan grueso es, qué tan amplio es, etc.) y comúnmente son drásticos.

La idea es sencilla: muchas de las propiedades de los materiales dependen de cómo se comportan los electrones que se mueven en su seno o de cómo están ordenados los átomos en la materia mientras que en un material nanométrico el movimiento de los electrones está muy limitado por las dimensiones del propio material. Además la proporción de átomos en la superficie con respecto al interior es con mucho, más alta que en materiales de tamaño más elevado. Por consiguiente, si se reducen las dimensiones de un material, se modifican sus propiedades y en consecuencia se pueden diseñar materiales con propiedades “a la carta” (Elices, 2012).

2.2 ¿Qué es una nanomaterial?

Un nanomaterial es un objeto que tiene al menos una dimensión en la escala nanométrica (aproximadamente de 1 a 100 nm). Los nanomateriales pueden clasificarse desde muy diversos puntos de vista. Basado en su tamaño, la tipificación es como la mostrada en la Tabla 1.

Los nanomateriales además, de acuerdo con su proceso de obtención, pueden ser de dos tipos:

- Nanomateriales no elaborados intencionalmente: se refieren a partículas o materiales de tamaño nanométrico que pertenecen *naturalmente* al medio ambiente (por ejemplo, proteínas, virus, nanopartículas producidas durante erupciones volcánicas, etc.) o producidos sin intención por la actividad humana (por ejemplo nanopartículas producidas por combustión del diésel) y,
- Nanomateriales intencionalmente fabricados: se refieren a los nanomateriales producidos



deliberadamente a través de un proceso de fabricación definido.

Tabla 1: Dimensiones de nanomateriales y su clasificación

Dimensión del nanomaterial	Ejemplo
Tres dimensiones < 100 nm	Nanopartículas, puntos cuánticos, nanocápsulas, nanoanillos, microcápsulas.
Dos dimensiones <100 nm	Nanotubos, fibras, nanocables
Una dimensión <100 nm	Películas delgadas, capas y revestimientos

La Agencia del Medio Ambiente (EPA; *Environmental Protection Agency*) de EUA ha clasificado a los nanomateriales en cuatro tipos (EPA, 2016):

Basados en carbono. Estos nanomateriales están compuestos mayoritariamente por carbono y suelen adoptar formas de esferas huecas, elipsoides o tubos. Los nanomateriales de carbono con forma elipsoidal o esférica se conocen como fullerenos, mientras que los cilíndricos reciben el nombre de nanotubos. Estas partículas tienen muchas aplicaciones posibles, incluido el desarrollo de recubrimientos y películas mejoradas, materiales más ligeros y resistentes y diversas aplicaciones en el campo de la electrónica.

Basados en metales. Estos nanomateriales incluyen puntos cuánticos, nanopartículas de oro y plata y óxidos metálicos como el dióxido de titanio.

Dendrímeros. Estos nanomateriales son polímeros de tamaño nanométrico contruidos a partir de unidades ramificadas. La superficie de un dendrímero tiene numerosos extremos de cadena, que se pueden adaptar para desempeñar funciones químicas específicas. Esta propiedad se podría utilizar también para catálisis. Además, debido a que los dendrímeros tridimensionales contienen cavidades interiores en las que se pueden introducir otras moléculas, pueden ser útiles para la administración de fármacos.

Compuestos. Los compuestos combinan nanopartículas con otras nanopartículas o con materiales de mayor tamaño. Las nanopartículas (como arcilla a nanoescala) ya se están añadiendo a numerosos productos para mejorar sus propiedades mecánicas, térmicas, protectoras, etc. (Filipponi et al, 2013).

2.3 Historia de la Nanotecnología

El concepto de nanotecnología se atribuye al ganador del Premio Nobel Richard Feynman quien en 1959 (publicado en 1960 por *Caltech Engineering and Science*) pronunció las famosas palabras visionarias: *There is plenty of room at the bottom (Hay mucho más espacio en el fondo)*, refiriéndose al ventajoso estudio de los objetos en una escala extraordinariamente pequeña. A pesar de que las ideas de Feynman fueron recibidas como ciencia ficción, hoy la humanidad cuenta con instrumentos que permiten precisamente lo que Feynman había predicho: crear



estructuras moviendo átomos individualmente (Filipponi et al, 2013).

El desarrollo de las nanotecnologías ha sido posible gracias a la invención de dos herramientas analíticas que han revolucionado la imagen (y la manipulación, mover átomos individuales) de las superficies a nanoescala: el Microscopio de barrido de efecto túnel (*Scanning tunneling microscope* o STM) y el Microscopio de Fuerza Atómica (*Atomic Force Microscope* o AFM).

¿Qué ocurre en la nanoescala?

Las propiedades físicas macroscópicas de una sustancia (punto de fusión, punto de ebullición, conductividad, etc.) se determinan estudiando una muestra pura en cantidades suficientemente grandes como para ser medidas en condiciones normales de laboratorio. Sin embargo, el mismo material podría mostrar propiedades totalmente diferentes en la nanoescala, en la que no se sigue la física newtoniana sino más bien la mecánica cuántica (Figura 2).

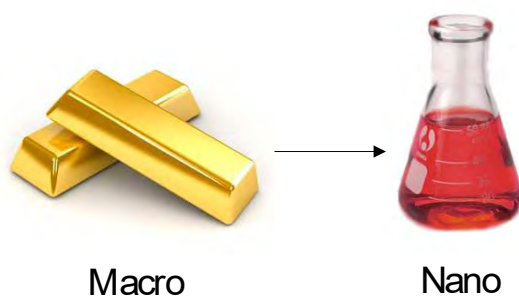


Figura 2. El color del oro depende de su tamaño

Los nanomateriales tienen un tamaño intermedio entre átomos aislados y moléculas y materiales en macroescala. A esta escala, con propiedades excepcionales, se tienen dos interesantes posibilidades para el uso de los nanomateriales (Molins, 2008):

- se pueden utilizar para mejorar los materiales actuales o crear nuevos que tengan mejores propiedades y
- como los nanomateriales tienen dimensiones en el rango de las moléculas más grandes encontradas en el mundo natural, es posible integrarlas e interactuar activamente con ellas en un mismo dispositivo.

Física en la nanoescala

Los nanomateriales tienen un tamaño más cercano a los átomos y moléculas individuales y para explicar su comportamiento es necesario utilizar la mecánica cuántica. La mecánica cuántica es un modelo científico que se desarrolló para describir el movimiento y la energía de los átomos y



electrones. A continuación los más destacados efectos cuánticos en la nanoescala (Noguez, 2013):

- La masa de los nanomateriales es extremadamente pequeña y las fuerzas gravitatorias se vuelven insignificantes, en su lugar las fuerzas electromagnéticas son dominantes en el comportamiento de los átomos y las moléculas.
- La dualidad onda-corpúsculo, también llamada dualidad onda-partícula es un fenómeno cuántico (comprobado empíricamente) en el que las partículas pueden exhibir comportamientos típicos de ondas mientras aparecen como corpúsculos compactos y localizados. Así, las partículas exhiben comportamiento de onda y su posición se representa por una función de la onda (probabilidad).
- Se presenta el fenómeno llamado tuneleo. En términos simples el túnel de electrones (o cuántico) se logra cuando una partícula (un electrón) con menor energía cinética puede existir en el otro lado de una barrera de energía con mayor energía potencial, desafiando así una ley fundamental de la mecánica clásica. El tuneleo es la penetración de un electrón en una región de energía que está clásicamente prohibida.
- Aumento de la relación superficie/volumen: una de las propiedades distintivas de los nanomateriales es que tienen un área superficial aumentada.

Química en la nanoescala

Ya se ha dicho que un nanomaterial está formado por al menos un grupo de átomos, a menudo un grupo de moléculas. Se deduce que todos los tipos de unión que son importantes en la química también son importantes en la nanociencia. Generalmente estas uniones se clasifican como:

- enlace intramolecular (interacciones químicas): son enlaces que implican cambios en la estructura química de las moléculas e incluyen enlaces iónicos, covalentes y metálicos;
- enlace intermolecular (interacción física): son enlaces que no implican cambios en la estructura química de las moléculas e incluyen interacciones ion-ion e ion-dipolo, interacciones de Van der Waals, enlaces de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas, fuerzas repulsivas (repulsiones estéricas).

Los nanomateriales a menudo surgen de una serie de moléculas unidas o de moléculas grandes que asumen estructuras tridimensionales específicas a través de la unión intermolecular (macromoléculas). Por lo tanto, la nanociencia también se ocupa de la química supramolecular. En estas macromoléculas la unión intermolecular juega a menudo un papel crucial (Hutchison et al, 1996).

- Las uniones intermoleculares, como el enlace de hidrógeno y la unión de Van der Waals, son interacciones débiles, pero en gran número pueden tener una energía total que puede ser bastante significativa. Este punto adquiere especial relevancia en la nanociencia, donde los materiales pueden tener áreas superficiales muy grandes y, por consiguiente, se pueden aplicar pequeñas fuerzas a lo largo de áreas muy grandes.



- Las uniones intermoleculares a menudo sostienen macromoléculas (como proteínas) juntas en estructuras tridimensionales específicas con las cuales se asocian funciones biológicas precisas. La interrupción de estas interacciones en una proteína afecta irreversiblemente su estructura 3D (estructura cuaternaria) y conduce a una pérdida total de función (desnaturalización de proteínas).
- Un tipo de enlace intermolecular particularmente significativo en la nanociencia es el efecto hidrófobo. Este es un proceso básicamente impulsado por la entropía y que tiene un papel importante en los materiales biológicos. En términos simples, es la propiedad por la que las moléculas no polares (por ejemplo, aceite) tienden a formar agregados de moléculas similares (por ejemplo aceite en agua).

Propiedades de la superficie

Independientemente de si consideramos un material en todo su volumen o un material a nanoescala, sus propiedades físicas y químicas dependen principalmente de sus propiedades superficiales. En este contexto a menudo se utiliza el término interfaz en lugar de “superficie” para enfatizar el hecho de que es una frontera entre dos fases: el material y el ambiente circundante (líquido, sólido o gas). Si un material a granel se subdivide en un conjunto de nanomateriales individuales, el volumen total permanece igual, pero la superficie colectiva se incrementa considerablemente, la consecuencia es que se incrementa la relación superficie/volumen del material en comparación con la del material total (Figura 3) (Pool, 2003).

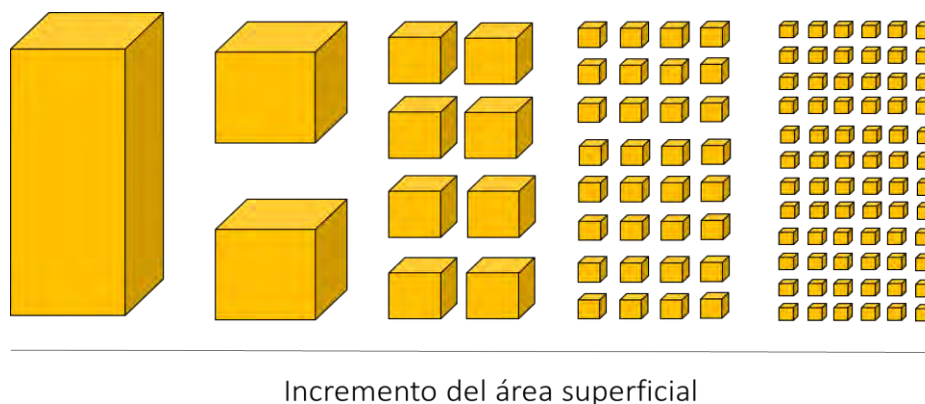


Figura 3. Dibujo esquemático que muestra cómo aumenta la superficie con respecto al volumen a medida que disminuye el tamaño (imagen sin escala).

Energía de superficie

Los nanomateriales son inherentemente inestables por lo que hay varios métodos para minimizar su inherente alta energía superficial. Una de las maneras de reducir la energía superficial en nanopartículas es la aglomeración (Figura 4). Las nanopartículas tienen una fuerte tendencia intrínseca a aglomerarse. Para evitar esto, se pueden usar tensioactivos. Esto también explica por qué cuando las nanopartículas se utilizan en la investigación y la industria, a menudo se inmoviliza



en un soporte sólido o mezclado dentro de una matriz (Wolf, 2004).

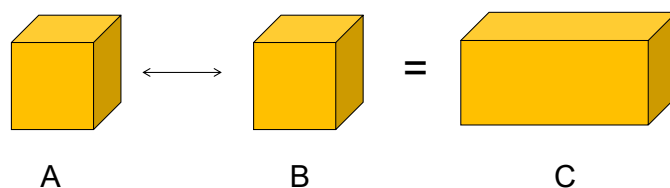


Figura 4. La energía superficial de dos cubos separados es mayor que la energía superficial de los dos cubos aglomerados.

Propiedades mecánicas

Los nanomateriales también se pueden utilizar para mejorar las propiedades mecánicas de materiales existentes formando nanocompuestos. Un ejemplo son los materiales nanocristalinos, que son policristalinos (es decir, hechos de muchos cristales que son idénticos pero conectados sin orientación) y definidos como materiales con tamaños de grano desde unos pocos nanómetros hasta 100 nm (Figura 5). Por el contrario, el tamaño de grano en materiales metálicos industriales es aproximadamente 10 000 nm o mayor. Estos materiales generalmente muestran propiedades mecánicas mejoradas (tenacidad, dureza, etc.).

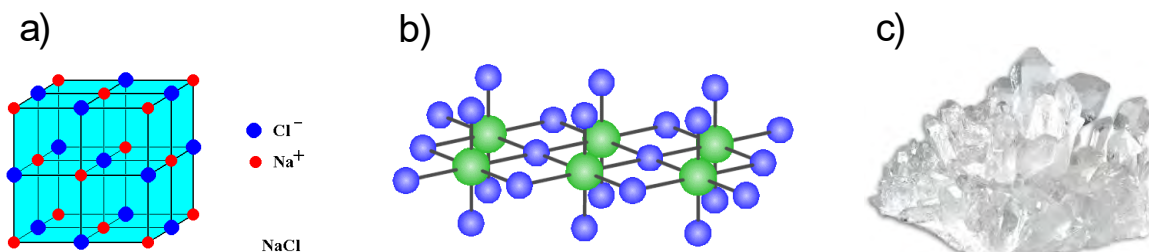


Figura 5. (a) Estructura de NaCl, donde la gran mayoría de átomos de sodio y cloro están organizados a una distancia fija entre sí y siempre alternativamente (ejemplo de un solo cristal); (b) estructura de un material policristalino como el hierro - grandes paquetes regulares se ven en un "mar" de átomos que no están ordenados (los átomos verdes se organizan en pequeños cristales individuales, mientras que el "mar" consiste en los átomos azules donde no hay red cristalina); (c) Cristal de SiO₂ (cuarzo) que tiene la superficie de fractura típica de cristales individuales (tomada de Filipponi, 2013).

2.4 Visión general de los nanomateriales

Los materiales nanoestructurados son sólidos o semisólidos (por ejemplo hidrogeles o cristales líquidos) caracterizados por una estructura interna de tamaño nanométrico. Varían de los materiales cristalinos, microestructurales y sólidos amorfos en el orden de la escala. En los sólidos cristalinos los átomos están ordenados cuidadosamente en una rejilla donde la distancia entre átomos vecinos está bien definida y este orden se extiende a dimensiones macroscópicas. En los materiales nanoestructurados, el orden espacial está en la nanoescala, que está entre la escala



microscópica y la escala atómica (Filipponi et al, 2013).

Materiales cerámicos y vítreos

Por definición, los materiales cerámicos están unidos iónicamente; Son materiales duros, tanto eléctricamente como térmicamente muy estables. Las cerámicas se caracterizan por ser duras pero quebradizas, por lo tanto, en muchos casos, se utilizan como compuestos en los que se mezclan con otros materiales (por ejemplo metales) para aumentar su rendimiento mecánico.

Materiales compuestos

Como definición general un nanocompuesto es un material convencional reforzado por partículas o nanoestructuras a nanoescala que se dispersan a través del mismo material. El propio material de base se compone generalmente de matrices que no son de nanoescala. Los nanocompuestos consisten típicamente en un sólido inorgánico (huésped) que contiene un componente orgánico o viceversa o dos (o más) fases inorgánicas/orgánicas en alguna combinación. Al menos un componente debe tener un tamaño nano. En general, los materiales nanocompuestos pueden demostrar diferentes propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, electroquímicas, catalíticas y estructurales que son diferentes de las de los componentes individuales.

Nanocompuestos estructurales

Recientemente se ha considerado el concepto de nanocompuestos donde se insertan dispersiones de segunda fase de tamaño nanométrico en matrices cerámicas. A menudo se pueden lograr grandes mejoras tanto en la resistencia a la fractura como en la resistencia de una cerámica con partículas de rango nanométrico incrustadas en una matriz de granos más grandes en sus límites de grano.

2.5 Métodos de Caracterización

En general, existen dos tipos fundamentales de métodos de caracterización: imágenes por microscopía y análisis por espectroscopia (Vargas et al, 2013).

Microscopía

Los microscopios de electrones tienen mucho mayor poder de resolución que los microscopios de luz que utilizan radiación electromagnética y pueden obtener aumentos mucho más altos de hasta dos millones de veces, mientras que los mejores microscopios de luz se limitan a aumentos de 2 000 veces. Existen varios tipos de microscopios electrónicos, tales como el microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope SEM*) y el microscopio electrónico de transmisión (*Transmission Electron Microscopy TEM*). Conceptualmente, estos microscopios son similares a un microscopio óptico en el sentido de que utilizan radiación para visualizar una muestra: fotones en el caso de un microscopio óptico y electrones (es decir, partículas) en el caso de microscopios



electrónicos.

El *Microscopio electrónico de barrido*, SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ($\sim 1 \text{ nm}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras (CIMAV, 2016).

El *Scanning tunneling microscope* STM es una herramienta fundamental en nanociencia y nanotecnologías. Se utiliza en investigaciones tanto industriales como básicas para obtener imágenes a escala atómica de superficies metálicas y semiconductoras. Proporciona un perfil tridimensional de la rugosidad superficial, permitiendo la observación de defectos superficiales y la determinación del tamaño y conformación de moléculas y agregados. Otra propiedad asombrosa del STM es que se puede utilizar para manipular (mover) átomos individuales, desencadenar reacciones químicas y realizar espectroscopía electrónica.

Microscopio de fuerza atómica

El Microscopio de Fuerza Atómica (*Atomic Force Microscope* AFM) fue desarrollado específicamente para superar las limitaciones intrínsecas del STM, que no es adecuado para la obtención de imágenes de superficies recubiertas con entidades biológicas como ADN o proteínas. El AFM funciona en aire y no bajo vacío. Algunas versiones del instrumento también permiten el funcionamiento en líquido, lo cual es muy ventajoso cuando se forman imágenes de muestras biológicas que a menudo necesitan que los tampones permanezcan biológicamente activos.

Métodos de Fabricación

Los métodos para la fabricación de nanomateriales pueden subdividirse en dos grupos: métodos de arriba hacia abajo y métodos de abajo hacia arriba (Filipponi et al, 2013).

- De arriba hacia abajo. - Una manera simple de ilustrar un método de arriba hacia abajo es pensar en tallar una estatua de un gran bloque de mármol. Los métodos de impresión también pertenecen a esta categoría.
- De abajo hacia arriba. - Los métodos ascendentes se pueden dividir en métodos en fase



gaseosa y métodos en fase líquida. En ambos casos, el nanomaterial se fabrica a través de una ruta de fabricación controlada que parte del átomo o moléculas.



3. Uso seguro de Nanosustancias

El propósito de esta sección es aclarar las informaciones y las recomendaciones de protección a la salud y al ambiente ante la exposición a nanomateriales. La seguridad y salud en el trabajo con nanomateriales se enfrenta a lagunas de conocimiento sobre todo por la limitada información sobre la toxicología, los efectos a largo plazo para la salud, la eficacia de los sistemas de ventilación y equipos de protección individual, falta de Límites de Exposición Profesional (LEP) y la ineficacia en la definición de la métrica de exposición. Debe ser destacado que el estudio de los nanomateriales se está desarrollando muy rápidamente por lo que cualquier nueva declaración relevante sobre el manejo de estos materiales, disponible después de la publicación de este documento, deberá tomarse en cuenta para decidir los enfoques más adecuados para la evaluación y mitigación de los riesgos.

Durante la fabricación y el uso o manipulación profesional en las diferentes etapas de la vida del nanomaterial se pueden liberar al ambiente partículas nanométricas (en estado libre, como aglomerados o agregados) que pueden dar lugar a situaciones de trabajo peligrosas cuyos riesgos potenciales dependerán de las propiedades y forma del nanomaterial, de las condiciones de utilización y de las medidas preventivas implementadas. En cuanto a normativa se refiere, aunque en la legislación mexicana no hay aún un marco concluyente para los nanomateriales, sí existen adecuaciones de otras reglamentaciones sobre situaciones de uso y características de peligrosidad. En este trabajo de investigación se tomaron los más completos y aceptados lineamientos a nivel mundial: i) el manual de la Comisión Europea, *European Commission* (COM 2008 y 2012) y ii) la documentación del Occupational Safety and Health Administration (OSHA, 2011) como pautas de seguridad.

Hay que indicar que este documento se refiere únicamente a los nanomateriales producidos intencionadamente a nivel industrial o en laboratorios de investigación y que pueden encontrarse en los lugares de trabajo en su forma original, incorporados en otros materiales o como productos liberados. No se hace referencia ni es aplicable a la seguridad de los usuarios finales de productos que pueden incorporar nanomateriales en su composición.

A continuación se presenta una breve descripción de las divisiones y características básicas de los nanomateriales. El lector investigador así podrá identificar al nanomaterial y decidir sobre los particulares riesgos a los que se enfrenta durante su uso y/o explotación.

Los nanomateriales

La Comisión Europea adoptó en 2011 una definición de nanomaterial entendiéndose como: un material natural, accidental o fabricado que contenga partículas, sueltas o formando un agregado o aglomerado, en el que el 50% o más de las partículas en la granulometría numérica presente una o más de las dimensiones externas en el intervalo de tamaños comprendido entre un nanómetro y 100 nanómetros. En casos específicos y cuando se justifique por preocupaciones de medio



ambiente, salud, seguridad o competitividad, el umbral de la granulometría numérica del 50% puede sustituirse por un umbral comprendido entre el 1% y el 50%. La recomendación de la Comisión Europea también indica que no obstante lo dispuesto en el párrafo anterior, los fullerenos, los copos de grafeno y los nanotubos de carbono de pared simple con una o más dimensiones externas inferiores a 1 μm deben ser considerados como nanomateriales.

Un material debe considerarse incluido en la definición europea cuando la superficie específica por unidad de volumen del material sea superior a $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ aunque si un material según su granulometría numérica es un nanomaterial debe considerarse de esta manera aún si su superficie específica es inferior a $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.

Los nanomateriales se pueden presentar de forma natural, por ejemplo las cenizas generadas por un volcán, o como subproducto no intencionado de un proceso industrial, por ejemplo los humos de soldadura o los productos de combustión, denominándose en estos casos nanomateriales incidentales o accidentales, tradicionalmente conocidos como partículas ultrafinas. El término nanomaterial también incluye los nanomateriales manufacturados diseñados intencionadamente. En la Figura 6 se muestra un esquema comparativo de diferentes tamaños de estructuras biológicas y agentes químicos que se presentan en forma de partículas.

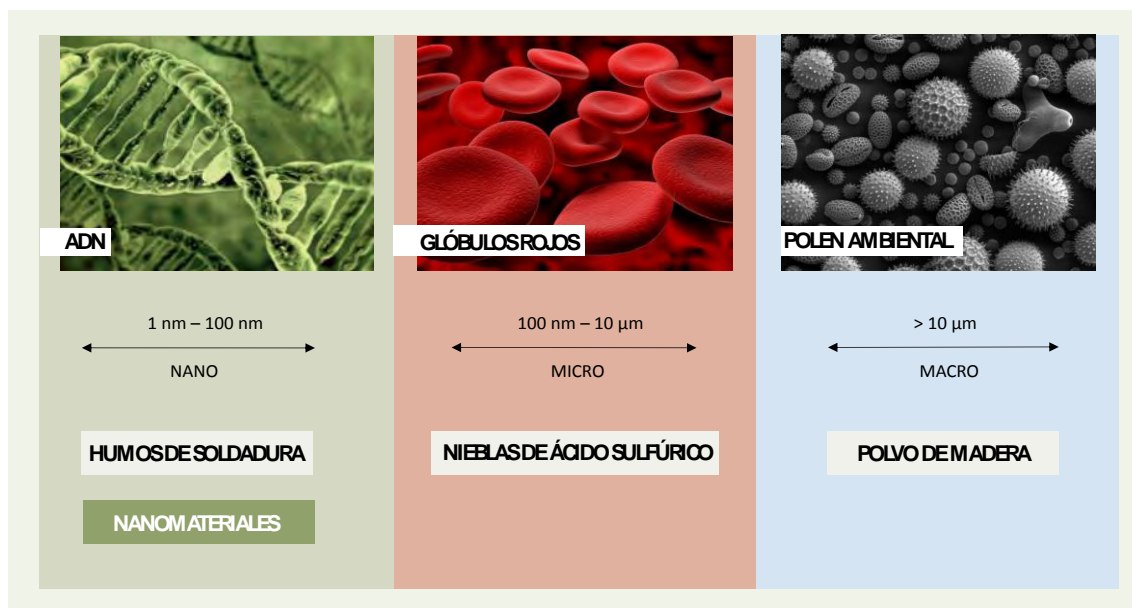


Figura 6. Esquema comparativo en las distintas escalas de tamaños (modificada de INSH, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, 2015).

Los nanomateriales manufacturados (ISO/TS 80004-1, 2010) pueden presentarse en forma de nano-objetos, materiales que se caracterizan por tener una, dos o tres dimensiones externas en la nanoescala, o de material nanoestructurado que se caracteriza por tener la estructura interna o la estructura superficial en la nanoescala (véase la Figura 7). Los nano-objetos (UNE-CEN ISO/TS 27687, 2010) se denominan nanoplaca, nanofibra o nanopartícula dependiendo de si tienen una,



dos o tres dimensiones externas, respectivamente, en la nanoescala. Normalmente, durante el proceso de producción de los nano-objetos, las partículas primarias, que son aquellas que se generan inicialmente en el proceso, tienden a unirse unas con otras para dar lugar a aglomerados o agregados en los que las dimensiones externas pueden alcanzar tamaños superiores a 100 nm.

En los aglomerados las partículas están débilmente unidas y la superficie externa resultante es próxima a la suma de las áreas superficiales de los componentes individuales. Por el contrario, en los agregados las partículas están fuertemente enlazadas o fusionadas y la superficie externa resultante puede ser significativamente menor que la suma de las áreas superficiales calculadas de los componentes individuales. Los materiales nanoestructurados se caracterizan por tener la estructura interna o la estructura superficial en la nanoescala. Estos materiales pueden presentar una distribución de tamaño de grano en la cual una fracción significativa del material está en la nanoescala, o tener espacios y poros en la nanoescala o precipitados en la nanoescala (normalmente nano-objetos incorporados en una matriz sólida). También se incluyen en este grupo las superficies que han sido intencionadamente modificadas para tener heterogeneidades morfológicas o químicas en la nanoescala. Los nanomateriales nanoestructurados (ISO/TS 80004-4, 2011) pueden presentarse en forma de polvo nanoestructurado, nanocompuesto, nanoespuma sólida, material nanoporoso y nanodispersión fluida.

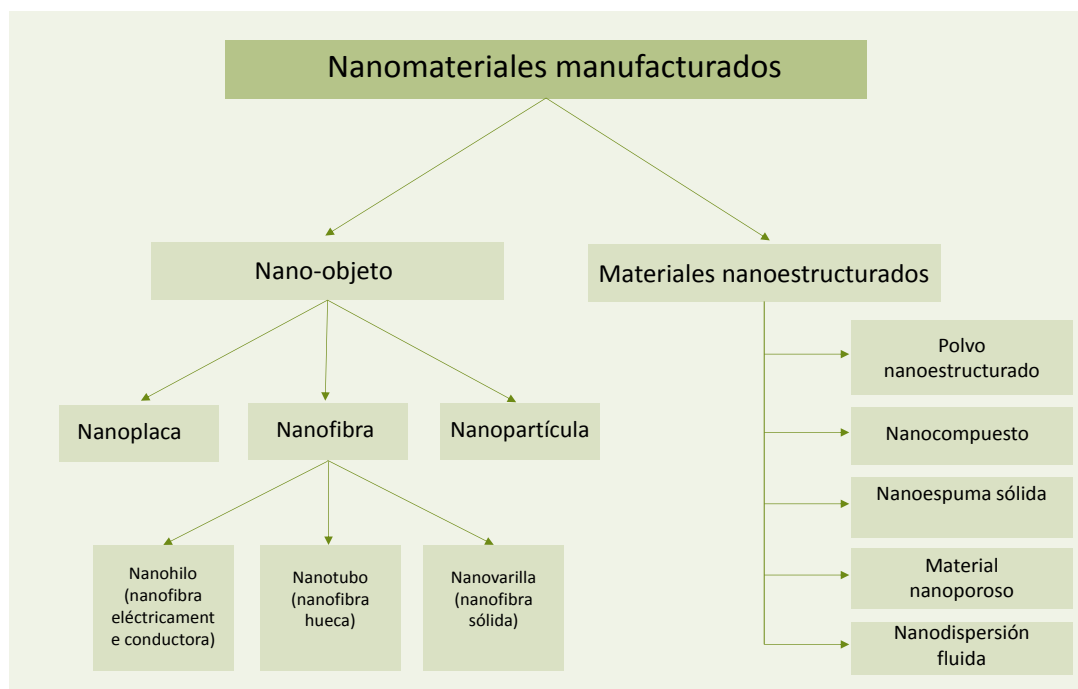


Figura 7. Esquema representativo de nanomateriales manufacturados según ISO (modificada de INSHT, 2015).

Sin pretender ser exhaustivos, a continuación se describen algunos de los tipos de nanomateriales manufacturados más comunes, basándose en la clasificación propuesta en el documento de



trabajo de la Comisión de la Unión Europea SWD (SWD, 2012).

Nanomateriales inorgánicos no metálicos

Este grupo incluye un amplio número de nanomateriales que principalmente son óxidos de elementos no metálicos. Los nanomateriales inorgánicos no metálicos de mayor producción son: la sílice amorfa sintética con propiedades antideslizantes y gran resistencia al rayado y a la abrasión; el óxido de aluminio que también presenta gran resistencia al rayado y a la abrasión; el dióxido de titanio utilizado por sus propiedades eléctricas, fotocatalíticas, de protección frente a radiación ultravioleta y por su actividad antimicrobiana; el óxido de cerio utilizado por sus propiedades ópticas; y el óxido de zinc utilizado por sus propiedades filtrantes de la luz ultravioleta y antimicrobiana.

Metales y aleaciones

La mayoría de los metales y sus aleaciones pueden producirse en dimensiones nanométricas (por ejemplo, nanohilos, nanopartículas), siendo las de oro, las de plata y las aleaciones de platino y paladio las de mayor producción. Todos ellos presentan una elevada actividad catalítica, propiedades antimicrobianas, fototérmicas, fotoeléctricas y ópticas.

Nanomateriales con base de carbono

Fullerenos. Los fullerenos están constituidos únicamente por átomos de carbono y tienen un número par variable de átomos de carbono, que puede oscilar desde 28 hasta más de 100 átomos, adoptando la forma de una esfera hueca. Tienen una estructura de anillos hexagonales de carbono similar al grafito, aunque también tienen anillos pentagonales y heptagonales que son los que permiten que se formen estructuras tridimensionales. La forma más conocida de los fullerenos es la que contiene 60 átomos de carbono, C₆₀, denominada fullereno Buckminster o Buckyball. Los fullerenos son materiales químicamente estables e insolubles en disoluciones acuosas.

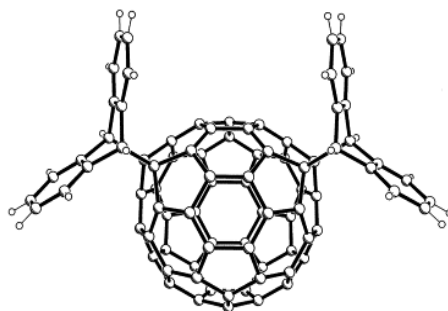


Figura 8. Ilustración del fullereno C₆₀ (tomada de Ruiz, 2001).

Grafeno. El grafeno es un material con estructura bidimensional que se presenta en forma de nanoplacas. Las nanoplacas son láminas constituidas por una red hexagonal de átomos de carbono dispuestos en un mismo plano, como en el grafito, cuyo espesor es del orden del nanómetro.



Presenta elevada dureza (similar a la del diamante), elasticidad, flexibilidad y densidad, además de alta conductividad térmica y eléctrica. El grafeno es un material muy ligero y resistente a las radiaciones ionizantes.

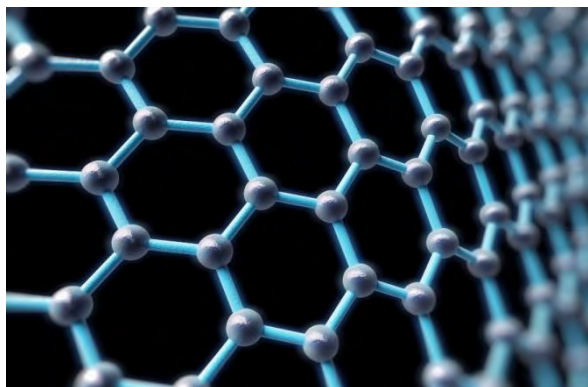


Figura 9. Ilustración esquemática del grafeno.

Nanotubos de carbono CNT. Los nanotubos de carbono poseen estructura cilíndrica y están compuestos por una o más láminas tubulares similares al grafeno, denominándose nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) o de pared múltiple (MWCNT), respectivamente. El diámetro puede variar entre aproximadamente 1 nm para los de pared simple hasta más de 100 nm para los de pared múltiple, mientras que la longitud puede sobrepasar algunos centenares de micrómetros. Los nanotubos son materiales química y térmicamente muy estables, que presentan una elevada elasticidad, conductividad eléctrica y térmica, alta relación resistencia-peso y baja densidad. Asimismo, presentan una gran resistencia a la deformación y al estiramiento.

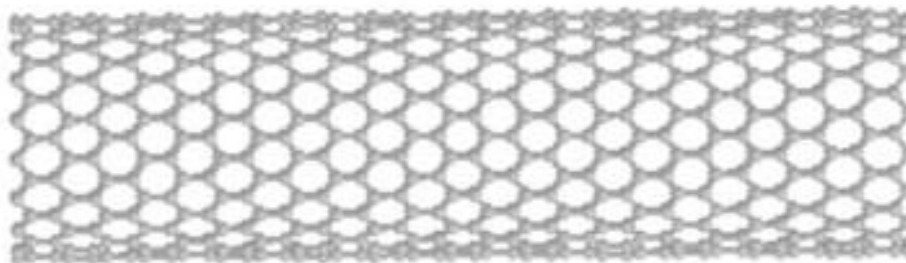


Figura 10. Ilustración esquemática de un nanotubo de carbono.

Nanofibras de carbono. Al igual que los nanotubos de carbono, las nanofibras de carbono están formadas por láminas de grafeno. Presentan una estructura en forma de copa por lo que algunas propiedades mecánicas y eléctricas serán diferentes a las de los nanotubos de carbono. Presentan elevada conductividad eléctrica y resistencia al fuego.

Carbón negro. El carbón negro es prácticamente carbono puro elemental en forma de partículas que se producen por combustión incompleta o descomposición térmica de los hidrocarburos en condiciones controladas. Sus partículas primarias son de tamaño inferior a 100 nm, aunque



tienden a agruparse dando lugar a aglomerados y agregados de tamaño superior a este valor. Como la mayor parte de los nanomateriales con base de carbono, presenta elevada conductividad y resistencia mecánica.

Nanopolímeros y Dendrimeros

Los nanopolímeros son materiales poliméricos que pueden presentar una o varias dimensiones en la escala nano. Estos materiales son conductores con alta superficie específica y presentan propiedades catalíticas al disponer de grupos periféricos funcionalizables. Las propiedades de algunos tipos de nanopolímeros pueden cambiar en función de las condiciones ambientales. Los dendrimeros son macromoléculas de tamaño nanométrico que se caracterizan por tener una estructura ramificada tridimensional compuesta por un núcleo, unas ramificaciones que forman la matriz dendrítica y la periferia constituida por un gran número de grupos funcionales. Al igual que los nanopolímeros, poseen una superficie específica alta (INSHT, 2015).

Puntos cuánticos

Los puntos cuánticos son nanocristales de materiales semiconductores con tamaños de 2 nm a 10 nm. Estos nanocristales son semiconductores con propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y catalíticas.



Figura 11. Puntos cuánticos (tomada de Petrosko, 2013).

Nanoarcillas

Las nanoarcillas son materiales cerámicos de silicatos minerales en forma de láminas. Pueden existir de forma natural o ser sintetizadas para que tengan propiedades específicas. Presentan alta resistencia mecánica y efecto barrera frente a la humedad y el oxígeno.

Utilización profesional de productos que contienen nanomateriales

En general, es necesario considerar que el uso profesional de productos que contienen nanomateriales podría dar lugar a una liberación de partículas de tamaño nanométrico. La



liberación de nanopartículas dependerá de cómo estén unidos los nanomateriales a la matriz del producto y de las operaciones realizadas.

Eliminación de residuos

Es recomendable que los productos que han llegado al final de su vida útil, los que van a ser desechados por cualquier otro motivo, los materiales contaminados durante el proceso (como los Equipos de Protección Individual (EPI) y los filtros de sistemas de extracción, el material de limpieza, etc.) se traten como residuos peligrosos, cumpliendo con los requisitos de la legislación aplicable de residuos. La exposición a partículas nanométricas puede producirse tanto durante las operaciones realizadas sobre el residuo en el propio centro de producción (envasado, etiquetado y almacenamiento), como en las etapas de gestión del residuo (reutilización, reciclado, otras operaciones de valorización o eliminación), especialmente en aquellas actividades que supongan generación de polvo procedente de estos residuos (INSHT, 2015).

3.1 Riesgos para la salud

Los nanomateriales manufacturados presentan propiedades específicas que los hacen de gran interés para la industria, sin embargo, debe reconocerse que para algunos de ellos aún no se conocen con certeza los efectos que pueden tener para la salud de los seres vivos.

A. Factores que influyen en los efectos toxicológicos de los nanomateriales

Los efectos toxicológicos de los nanomateriales en el organismo dependen principalmente de los siguientes factores (Tabla 2):

- i. Factores relacionados con la exposición: vías de entrada en el organismo, duración y frecuencia de la exposición y concentración ambiental.
- ii. Factores relacionados con el trabajador expuesto: susceptibilidad individual, actividad física en el lugar de trabajo, lugar de depósito y ruta que siguen los nanomateriales una vez que penetran en el organismo.
- iii. Factores relacionados con los nanomateriales: toxicidad intrínseca del mismo.



Tabla 2. Principales factores relacionados con la toxicidad intrínseca del nanomaterial (modificada de INSHT, 2015).

Factores Químicos	
Composición química	En general, cuanto más tóxico sea el material en la escala no nano, mayor será también su toxicidad a tamaño nanométrico. Además, la presencia de otros compuestos químicos adheridos a la superficie, tales como impurezas de síntesis, puede afectar a la toxicidad. Por ejemplo: los nanotubos de carbono de pared simple, que contienen más de un 20% en peso de hierro, inducen una inflamación pulmonar mayor que si están purificados (UNE-ISO/TR, 2010).
Solubilidad en fluidos biológicos	Dependiendo de su composición química algunas nanopartículas pueden disolverse más rápidamente que otras en los fluidos biológicos. Al disolverse se pierde la estructura del nanomaterial y las propiedades toxicológicas específicas de estos, siguiendo entonces consideraciones toxicológicas similares a las de cualquier otro contaminante con efectos sistémicos. Las nanopartículas insolubles o poco solubles en los fluidos biológicos mantendrán las características toxicológicas relacionadas con su forma nano. Por este motivo, las partículas de mayor interés son las insolubles o poco solubles ya que serán las de mayor peligrosidad.
Factores Físicos	
Tamaño y área superficial específica	A medida que el tamaño de la partícula disminuye, se produce un aumento considerable del área superficial por unidad de masa y del número de átomos en su superficie, lo cual conlleva a una mayor reactividad de la partícula.
Forma	En general se asume que la toxicidad parece ser mayor para nanomateriales de forma tubular o de fibra, seguida de los de forma irregular y, por último, de los de forma esférica (Oberdörster, 2005).
Estructura cristalina	Las distintas estructuras cristalinas de un nanomaterial pueden tener diferentes comportamientos toxicológicos.
Estado de aglomeración	Cuando las partículas forman aglomerados o agregados, puede variar el lugar de depósito en el tracto respiratorio así como su toxicidad, al crearse estructuras de mayor tamaño relativamente compactas con un área superficial próxima o menor que la suma de las áreas superficiales de los componentes individuales.

B. Toxicocinética

Los procesos que sufren las partículas en el organismo son:

- Absorción de las partículas mediante inhalación, contacto con la piel o ingestión.
- Distribución en el organismo.
- Metabolización.
- Eliminación total o parcial por diferentes vías.

La distribución a los distintos órganos puede verse afectada por una propiedad específica y exclusiva que presentan algunos nanomateriales denominada translocación, que consiste en la capacidad de atravesar las barreras biológicas sin perder su integridad. Así, a través de los vasos linfáticos, los vasos sanguíneos y los nervios sensoriales, los nanomateriales pueden alcanzar



diferentes partes del cuerpo a las que no tendrían acceso las partículas de mayor tamaño (Oberdörster, 2004, 2005, 2007).

C. Vías de entrada al organismo

La vía inhalatoria es la principal vía de entrada de los nanomateriales en el organismo, como lo es en general para la gran mayoría de los agentes químicos, y desde el punto de vista de salud laboral, es la más preocupante. Asimismo, una vez que son inhalados, pueden depositarse en las diferentes regiones del tracto respiratorio o ser exhalados. La deposición de las partículas en el tracto respiratorio no es uniforme sino que depende de su tamaño. El principal mecanismo de deposición de las partículas de tamaño nanométrico (<100 ηm) es la difusión, mientras que para tamaños superiores a 300 ηm predominan los mecanismos de sedimentación, impacto inercial e interceptación.

En la Figura 12 se muestra la deposición prevista de las partículas, total y por regiones, relacionada con el tamaño de partícula, utilizando el modelo IRPC 66. La fracción depositada considera la probabilidad de las partículas de ser inhaladas (inhalabilidad). Se considera que el sujeto respira por la nariz y lleva a cabo un trabajo estándar. Como se aprecia en la Figura 12, la probabilidad de deposición total en los pulmones considerando todo el intervalo de tamaños representado (de 1 ηm a 100 μm) presenta un mínimo para las partículas en suspensión en el aire con un diámetro de aproximadamente 300 ηm . Esto es debido a que las partículas de este tamaño son demasiado grandes para que la deposición por difusión sea eficaz y demasiado pequeñas para que ésta se produzca mediante impacto inercial o interceptación. Para diámetros inferiores a 300 ηm , el mecanismo de deposición predominante es la difusión, la cual aumenta al disminuir el diámetro de la partícula. Las de diámetros superiores a 10 ηm se depositan principalmente en la región alveolar mientras que las menores de 10 ηm tienen una deposición importante en la región nasofaríngea y, en menor medida, en la región traqueobronquial.

Considerando la probabilidad de deposición de las partículas de tamaño nanométrico en las diferentes regiones del tracto respiratorio, en la gráfica se puede observar cómo, por ejemplo, el 80% de las partículas de 1 ηm de tamaño se depositan en la región nasofaríngea o región de la cabeza, mientras que sólo el 20% de esas partículas se deposita en la región traqueobronquial y prácticamente ninguna en la región alveolar. Por otro lado, las partículas de 5 ηm de tamaño se depositan casi en la misma proporción en las tres regiones; las de 20 ηm se depositan mayoritariamente en la región alveolar, mientras que en las regiones traqueobronquial y torácica se depositan con aproximadamente un 15% de eficacia (Oberdörster, 2005).

La vía dérmica es una posible vía de entrada de los nanomateriales en el organismo. Los factores a considerar son la zona y las condiciones de la piel expuesta así como las propiedades fisicoquímicas del nanomaterial. Algunos estudios muestran que partículas de tamaño igual o inferior a 40 nm pueden penetrar el estrato córneo de una piel íntegra. Por otra parte, las partículas de forma esférica tienen mayor capacidad de penetración que las de forma de elipse (Gautam, 2011).

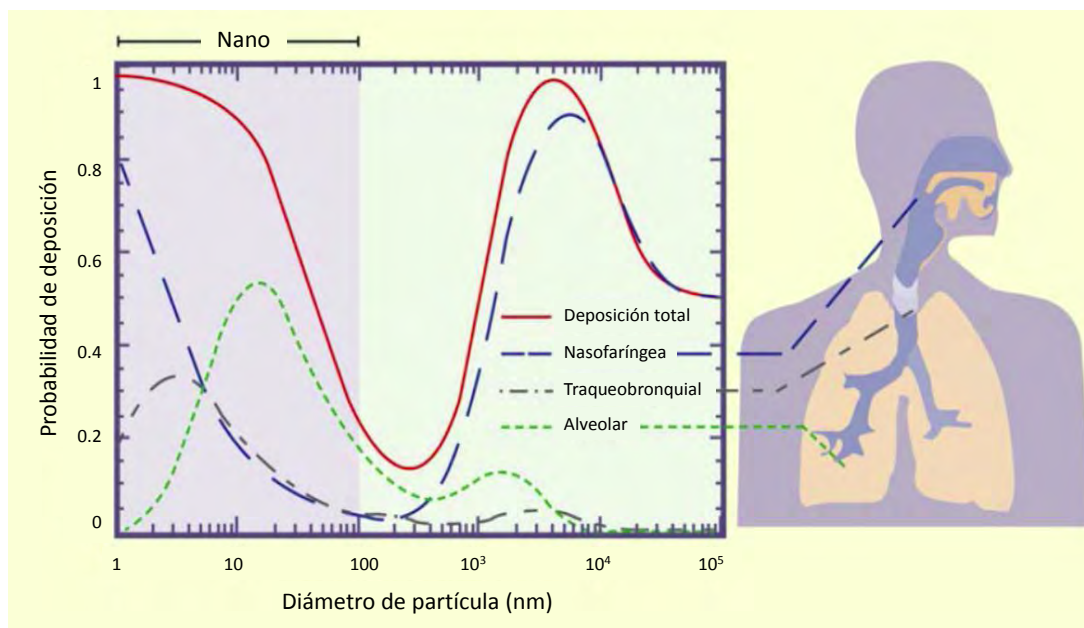


Figura 12. Depósitos de nanopartículas en el Sistema respiratorio humano adulto (modificada de norma UNE-ISO/TR 12885:2010 IN12885:2010 IN).

La vía digestiva es la vía de entrada menos probable y principalmente está asociada a la falta de medidas higiénicas durante la manipulación de nanomateriales. También, las partículas depositadas en las vías superiores del sistema respiratorio pueden pasar al sistema digestivo por un mecanismo de aclaramiento mucociliar y posterior deglución.

D. Distribución y eliminación de las partículas nanométricas inhaladas

La distribución y eliminación de las partículas inhaladas están afectadas principalmente por su solubilidad en los fluidos biológicos y por la zona del tracto respiratorio en la que se encuentren depositadas. En este sentido, las partículas solubles de tamaño nanométrico se comportan igual que las partículas solubles de mayor tamaño, disolviéndose en los fluidos biológicos del tracto respiratorio. Una vez disueltos sus constituyentes, estos se distribuyen en el organismo y se eliminan a través de las vías habituales, dependiendo de si se acumulan o no. Las partículas insolubles o poco solubles depositadas en las vías respiratorias superiores o en la región traqueobronquial se pueden eliminar mediante transporte mucociliar, mientras que las depositadas en la zona alveolar se pueden eliminar mediante fagocitosis. La fagocitosis varía en



función del tamaño y la forma de la partícula. Algunos estudios sugieren que las inferiores a 70 nm (IRSST, 2008) no son eficientemente fagocitadas, dando lugar a una mayor acumulación de partículas en los alveolos así como a una mayor interacción de estas con las células alveolares. Por otra parte, los nanomateriales que se presentan en forma de fibra, cuya longitud es superior a 15 μm (UK Nanosafety Partnership group, 2012) y se depositan en la zona distal del pulmón, no pueden ser fagocitados y pueden generar efectos adversos similares a los relacionados con otras fibras nocivas.

Además, las partículas nanométricas insolubles o poco solubles, a diferencia de las partículas de mayor tamaño, presentan la característica singular de que debido a su pequeño tamaño pueden atravesar las membranas biológicas manteniendo su integridad y migrar a diferentes partes del organismo. En estudios con ratas, se ha observado que ciertos nanomateriales pueden penetrar en el organismo por diferentes vías y alcanzar distintos órganos y tejidos. Si penetran por vía inhalatoria, pueden atravesar el epitelio pulmonar y entrar en el sistema circulatorio o bien alcanzar el cerebro a través del nervio olfativo (Oberdöster, 2007), y, en caso de penetrar por vía digestiva pueden atravesar el epitelio intestinal y alcanzar el sistema circulatorio.

E. Efectos para la salud

La información de la que se dispone sobre los efectos de los nanomateriales para la salud en humanos es limitada. Los estudios toxicológicos con animales realizados hasta la fecha no permiten alcanzar resultados concluyentes y los datos epidemiológicos relacionados con los efectos toxicológicos de los nanomateriales en condiciones reales son escasos a pesar de que algunos nanomateriales se vienen utilizando desde hace tiempo.

Aunque los mecanismos de toxicidad no están suficientemente estudiados para la mayoría de los nanomateriales, se considera que el principal mecanismo es la formación de especies reactivas de oxígeno, que liberan radicales libres tóxicos y desarrollan estrés oxidativo. Los efectos adversos más importantes de los nanomateriales observados en estudios in-vivo realizados en animales y a altas dosis, se manifiestan en los pulmones e incluyen entre otros, inflamación, daños en los tejidos, fibrosis y generación de tumores. Asimismo, también se describen efectos en el sistema cardiovascular.

Además, diversos estudios realizados en ratas indican que algunos nanomateriales pueden alcanzar otros órganos y tejidos, como el hígado, los riñones, el corazón, el cerebro, el esqueleto y diversos tejidos blandos (European Commission, 2012) (Niwa, 2007) (EU-OSHA, 2009) (Oberdörste, 2004).

3.2 Controles para el uso de la nano-sílice

Utilice soluciones o sustratos. Para minimizar la liberación aérea de nanomateriales diseñados al medio ambiente, los nanomateriales deben ser manejados en soluciones o adheridos a sustratos



para que el material seco no se libere.

Use letreros y etiquetas. Restrinja el acceso y coloque las señales en el área indicando el trabajo de ENM. Cuando deje operaciones desatendidas, use un juicio prudente: 1) Ponga señales para comunicar las advertencias y precauciones apropiadas, 2) Anticipe fallas potenciales de equipo e instalaciones, y 3) Proporcione contención apropiada para la liberación accidental de productos químicos peligrosos.

Limpiar y mantener. Limpie el área de trabajo con almohadilla absorbente. Cuando trabaje con polvos, utilice papel antiestático y esterillas pegajosas. Trapee las superficies de trabajo con barrido húmedo y / o HEPA-vacío potencialmente contaminadas con nanopartículas (por ejemplo, bancos, cristalería, aparatos) al final de cada operación.

Para acotar lo concerniente a la sustancia que se usó en esta investigación, en las Tablas 3, 4 y 5 se resume el nivel de riesgo de la sustancia, los controles necesarios para manejarlos y el equipo de protección personal necesario.

Tabla 3. Nivel de Riesgo del nano-SiO₂

Nivel de riesgo	Estado del material o tipo de uso	Ejemplos
Categoría 1 Bajo potencial de exposición	Estado del material No existe potencial para la liberación de aire (al usar el material) Sólido: Unido a un sustrato o matriz Líquido: Líquido a base de agua, suspensiones o geles.	Manejo no destructivo de compuestos de nanopartículas sólidas o nanopartículas permanentemente unidas a un sustrato.

Tabla 4. Controles para manejo de nano-SiO₂

Categoría 1. Bajo potencial de exposición	Diseñado	Gabinete de Bioseguridad. Realice el trabajo con recipientes abiertos de nanomateriales en suspensión líquida o geles en una campana extractora de laboratorio o gabinete de bioseguridad, según sea lo más práctico.
	Prácticas de trabajo	Almacenamiento y etiquetado. Almacene en contenedores sellados y contenedores secundarios con otros productos químicos compatibles. Etiquete el contenedor de productos químicos con la identidad del contenido (incluir el término "nano" en la descripción). Preparación. Limpiar el espacio de trabajo con materiales absorbentes. Gestión interna. Limpie todas las superficies potencialmente contaminadas con nanopartículas (es decir, bancos, cristalería y aparatos) al final de cada operación usando métodos de limpieza en húmedo. NO barra e seco ni use aire comprimido. Higiene. Lávese las manos frecuentemente. Al salir del área de trabajo, retire cualquier EPP y lávese las manos, los antebrazos, la cara y el cuello.
	EPP	Protección para los ojos. Use anteojos de seguridad adecuados con protectores laterales (para polvos o líquidos con baja probabilidad de dispersión en el aire). Protección facial. Use escudo facial donde exista potencial de salpicadura. Guantes. Use guantes desechables que coincidan con el peligro, incluyendo la consideración de otros químicos usados junto con los nanomateriales. Protección del cuerpo. Use bata de laboratorio y pantalones largos (sin puños) y zapatos de dedo cerrado.



Tabla 5. Comparativo de Equipo de protección personal

Manipulación directa de materiales peligrosos					
<i>EPP</i>	<i>Equipo de Protección Personal (PPE for ENP's Fact Sheet 2015)</i>	<i>Programa de salud y seguridad en nanotecnología (Nano Technology safety and Health program 2015)</i>	<i>Exposición a nanopartículas en el lugar de trabajo (Workplace exposure to nanoparticles)</i>	<i>Normatividad para la práctica de investigación segura (Guidelines for Safe Research Practice)</i>	<i>Equipo de herramientas nano (Nanotoolkit)</i>
Respirador	Mascarilla filtrante, elastómero medio de careta facial, elastómero de careta completa, purificador de aire, línea aérea o autónomo breathing apparatus	Respiradores, incluyendo los respiradores N-95, pueden proporcionar cierta protección.	Filtros tradicionales hechos de fibras de vidrio	Respirador con filtros aprobados por NIOSH que están clasificados como N-, R- o P-100 (HEPA)	Use anteojos de seguridad adecuados con protectores laterales (para polvos o líquidos con baja probabilidad de dispersión en el aire).
Protección para los ojos	Se recomiendan gafas de seguridad ajustadas a prueba de polvo (es decir, sin ventilación) para situaciones de riesgo más alto, escenarios potenciales de mayor exposición	/	/	Gafas de seguridad o googles	Use un escudo facial donde exista el potencial de salpicaduras.
Guantes	Para muchas tareas de manipulación, pueden ser adecuados guantes de polímero desechables de un solo uso de buena calidad (por ejemplo, de neopreno, nitrilo, látex u otro material resistente a los productos químicos)	Guantes a base de polímeros (Por ejemplo, nitrilo)	Nitrilo, Látex, Neopreno, cuando la exposiciones por pocos minutos	Dobles guantes de nitrilo	Nitrilo, Látex, Neopreno
Ropa de protección contra químicos	La ropa de protección química debe estar hecha de una tela de baja retención de polvo / baja emisión de polvo. Los textiles no tejidos (por ejemplo, polietileno de alta densidad/hermético al aire) pueden proporcionar un alto nivel de protección	/	El textil de polietileno de alta densidad parece ser mejor que el algodón y el papel.	Bata de laboratorio con mangas totalmente extendidas a la muñeca	Use bata de laboratorio y pantalones largos (sin puños).



Eliminación, reutilización y remoción de equipos de protección personal

Los procedimientos para retirar el EPP, incluyendo la secuencia y la técnica, deben adaptarse a la combinación específica de desgaste del EPP y el nivel de contaminación del EPP para evitar exponer al trabajador o contaminar el área de trabajo. El EPP usado debe ser removido cuidadosamente en el área designada. Los trabajadores que usen EPP potencialmente contaminado deben evitar tocar superficies que sean tocadas por otros que no usen EPP. El trabajador debe evitar el contacto de la piel con las superficies contaminadas del EPP y evitar el estiramiento y "arrancar" los guantes o los puños/cierres elásticos para evitar la liberación de contaminación de ENP en el aire o en otras superficies. Cuando los respiradores están desgastados deben ser removidos después de otro EPP externo. A continuación se muestra un ejemplo de la eliminación de EPP:

1. Quite los guantes externos desechables. Retire el primer guante de adentro hacia afuera lentamente; sosténgalo con la mano con doble guante y luego retire el guante exterior de la otra mano girándolo de adentro hacia afuera y depositarlo sobre el primer guante retirado para contenerlo como si estuviera en una "bolsa".
2. Desechar en el recipiente de desecho.
3. Quite las gafas y colóquelas en el recipiente de limpieza, según sea necesario.
4. Retire la bata del laboratorio. Si se sabe que está contaminado, gírelo de adentro hacia afuera mientras que se retira, doblar suavemente adentro en sí mismo para guardar la contaminación contenida, y depositar en el recipiente para residuos.
5. Quite el respirador y colóquelo en un recipiente de desecho o de limpieza. Retire los guantes interiores (como en el punto # 1), deséchelos y luego lávese las manos y los antebrazos.

Para los EPP (por ejemplo, batas de laboratorio u overoles) sin contaminación sospechosa o visible que se reutilice debe colgarse en un gancho individual para que el exterior de una capa no contamine el interior de otra. Para artículos desechables, asegúrese de que los EPP contaminados se eliminan en el flujo de desechos adecuado de acuerdo con las regulaciones federales, estatales o locales. Si se produce una contaminación grave de los EPP reutilizables, considere la eliminación en lugar de la limpieza. La contaminación secundaria del EPP usado puede prevenirse (ya sea antes del lavado o eliminación) recolectando artículos en una bolsa de plástico etiquetados apropiadamente u otro recipiente sellable a medida que se retiran.

Residuos

Las nanopartículas pueden ser inusualmente reactivas o más tóxicas que las formas de tamaño macro (grandes) del mismo material. Cualquier residuo que contenga nanopartículas debe ser asegurado en contenedores y manejado como desecho químico. Los desechos químicos que contienen nanopartículas no deben ser eliminados como basura regular o vertidos por el desagüe. Los desechos que contengan nanopartículas sólo deben abrirse y manipularse en una campana extractora de humos u otro dispositivo de ventilación aprobado. Los guantes contaminados, o materiales de limpieza de derrames deben ser doblados en bolsa, bien cerrada, etiquetada y



también entregados a los contratistas de desechos químicos para su eliminación. Etiquetar los residuos como "residuos de nanopartículas". Escriba en la etiqueta de residuos químicos adjunta cuáles son los productos químicos contenidos, incluyendo todos los componentes que no son nanopartículas y las concentraciones aproximadas de todos los componentes en los residuos. Si los desechos de nanopartículas son "residuos peligrosos" regulados por la EPA se debe basar en la normativa vigente para las formas de tamaño macro de los mismos productos químicos.



4. Aplicaciones de la Nanotecnología en Ingeniería Civil

Las características únicas en la escala nano pueden solucionar significativamente los problemas actuales de obras civiles e incluso pueden cambiar los requisitos y la organización de los procesos constructivos (Ganesh, 2012). Algunas de sus aplicaciones más exitosas se examinan a continuación.

4.1 Concreto

El concreto es uno de los materiales de construcción más comunes y ampliamente utilizados en todo el mundo. Actualmente es un elemento ampliamente estudiado por los nanotecnólogos para modificar, principalmente, sus propiedades durante la reacción de hidratación, la reacción silicato-alcalino (ASR) y la reactividad de las cenizas volátiles (Balaguru, 2005).

Se ha reconocido que la adición de nano-sílice conduce a la densificación resultando en propiedades mecánicas mejoradas (particularmente en etapas en curado acelerado). Para el concreto que contiene cenizas volantes en gran volumen, la nano-sílice puede mejorar la distribución del tamaño del poro llenando los espacios entre cenizas volantes y partículas de cemento a escala nanométrica. La dispersión/suspensión de nano-SiO₂ amorfo se utiliza para mejorar la resistencia a la segregación del concreto autocompactante (Lau, 2002). La adición de una pequeña cantidad de nanotubos de carbono (1%) en peso se ha demostrado aumenta tanto la resistencia a la compresión como a la flexión (Mann, 2006).

El agrietamiento es una preocupación importante en la mayoría de las estructuras. Los trabajos pioneros de la Universidad de Illinois Urbana-Champaign se concentraron en el microencapsulado como agentes de curación (Shah, 1976). Cuando las microcápsulas se rompen por una grieta, el agente curativo se libera y entra en contacto con un catalizador. La polimerización ocurre y une las caras de la grieta. Por otro lado, la fibra de refuerzo en el concreto es bastante común para aumentar la resistencia de elementos estructurales de concreto ya construidos. Un avance en estos procedimientos implica el uso de una hoja de fibra (matriz) que contiene partículas de nano-sílice y endurecedores. Estas nanopartículas penetran y cierran pequeñas grietas en la superficie del concreto y se convierten en aplicaciones de refuerzo, las matrices forman una fuerte unión entre la superficie del concreto y el refuerzo de fibra. Es evidente, a partir de resultados como el mostrado en la Figura 13, que la columna SCCNFC (concreto autoconsolidado con nanofibra) resistió cargas más altas que las sostenidas por la columna SCRC (concreto con acero de refuerzo), observándose además que la columna SCCNFC tiene mejores propiedades para disipar energía.

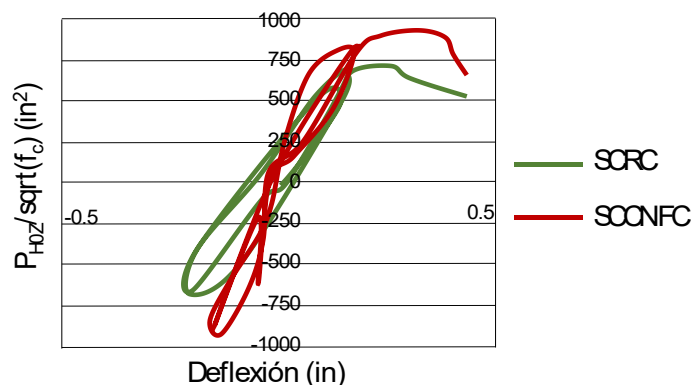


Figura 13. Fuerza horizontal P_{Hoz} vs. deflexión (modificada de Ganesh, 2012).

Algunos ejemplos de prototipos y exitosas aplicaciones se enlistan a continuación.

- Haruehansapong y colaboradores (Haruehansapong et al, 2014)
Esta investigación presenta las resistencias a la compresión de morteros de cemento que contienen nano-silica (NS) de diferentes tamaños (12, 20 y 40 nm) y se comparan con los resultados de un mortero de cemento con sílice (SF). Los resultados indican que la NS mejoró significativamente la resistencia a la compresión del mortero de cemento (dependiendo del tamaño de partícula de la NS). El mortero de cemento que contiene NS 40 nm presentó mayor resistencia a la compresión en comparación con NS 12 y 20 nm . Las partículas de NS presentaron una alta actividad puzolánica, llenaron poros y dieron lugar a microestructuras homogéneas, densas y compactas.
- Maghsoudi y sus colaboradores (Maghsoudi et al, 2009)
En este estudio se probaron mezclas de concreto auto-compactante (SCC): 1. SCC con nano-sílice, 2. SCC con micro-sílice, 3. SCC con micro-sílice y nano-sílice y 4. SCC puro - mezcla de control. Los resultados mostraron que las propiedades ingenieriles de las mezclas SCC no se podían mejorar añadiendo sólo nano-sílice o únicamente micro-sílice, siendo la adición de micro-sílice + nano-sílice la que derivó en las mejores propiedades en comparación con la mezcla de control.
- Yu y sus colaboradores (Yu et al, 2014)
Este artículo presenta el efecto de la nano-sílice en la hidratación y el desarrollo de microestructuras de concreto de alto rendimiento (UHPC) con una baja cantidad de aglutinante. Debido al efecto de nucleación de la nano-sílice, el efecto retardante del superplastificante puede compensarse significativamente. Además, con la adición de nano-sílice, la viscosidad de UHPC aumenta significativamente, lo que hace que más aire sea atrapado en las mezclas. Además la nucleación de la nano-sílice promueve la hidratación del cemento y se genera más gel C-S-H.
- Berra y sus colaboradores (Berra et al, 2012)
Se aborda el efecto de nanopartículas de sílice amorfo (nano-sílice) sobre el comportamiento reológico y el desarrollo de la resistencia mecánica de mezclas cementosas. Se realizaron ensayos de mini-deformación y reometría en pastas de



cemento con nano-sílice con diferentes relaciones agua/aglutinante. La trabajabilidad de la pasta de cemento resultó ser significativamente menor de lo esperado para las relaciones agua/aglutinante adoptadas, como consecuencia de las interacciones instantáneas entre la nano-sílice y la fase líquida de las pastas de cemento, lo que evidenció la formación de geles caracterizados por una significativa capacidad de retención de agua. No se observó una mejora apreciable en el desarrollo de la resistencia a la compresión de mezclas cementosas por adición de nano-sílice, en contraste con algunos resultados de la literatura. Esto confirma la experiencia conflictiva sobre el problema, pero algunos parámetros que afectan el desarrollo de la resistencia fueron identificados y discutidos.

4.2 Composiciones Estructurales

El acero es un importante material de construcción. La Administración Federal de Carreteras (Federal Highway Administration, FHWA) junto con el Instituto Americano del Fierro y el Acero y la Marina de los Estados Unidos desarrollaron un acero de alto rendimiento (HPS) de bajo carbono para puentes con mayor resistencia a la corrosión y mejores capacidades de soldadura mediante la incorporación de nanopartículas de cobre (ASCE, 2005). Hay propuestas en el mercado de acero nanomodificados con resistencias a la corrosión, deformabilidad y desgaste que incrementan notablemente los costos del ciclo de vida (Sobolev, 2005). Además se ha verificado que ciertos arreglos de nanotubos de carbono son más de 100 veces más fuertes que el acero y sólo tienen una sexta parte del peso, además de sus altas conductividades térmicas y eléctricas.

4.3 Recubrimientos

Los recubrimientos que incorporan nanopartículas o capas nano han sido desarrollados para diversos fines: recubrimientos protectores o anticorrosivos, auto-limpieza, control térmico, ahorro de energía, recubrimientos anti-reflexión (vidrios/ventanas), recubrimientos antibacterianos fáciles de limpiar (superficies de trabajo), pinturas más duraderas y revestimientos antigraffiti para edificios y estructuras.

Entre los ejemplos más sobresalientes están las ventanas que se auto-limpian (Pilkington, 2016). Este revestimiento funciona en dos etapas: i) por medio de un proceso "fotocatalítico" las partículas de TiO_2 nanométricas en el revestimiento reaccionan con los rayos ultravioleta de la luz natural para descomponer y desintegrar la suciedad orgánica y ii) el revestimiento superficial es hidrófilo, lo que permite que el agua de lluvia se extienda uniformemente sobre la superficie y "lamina" el vidrio para lavar la suciedad aflojada. Esto reduce los contaminantes atmosféricos cuando se aplica a superficies exteriores. En nuestro país se ha desarrollado con éxito un nuevo tipo de pintura anti-graffiti mediante la funcionalización de nanopartículas y polímeros para formar un repelente de recubrimiento de agua y aceite al mismo tiempo (Figura 14). La superficie revestida es antiadherente o muy fácil de limpiar y capaz de soportar ataques repetidos de graffiti. Existen además revestimientos nanoestructurados para reflejar y transmitir de forma selectiva la luz en diferentes bandas de ondas (Goddard III, 2004). La investigación se centra en materiales



inteligentes y sensibles capaces de detectar y adaptarse al entorno y cambiar su apariencia, como el cambio de color en función de la temperatura y el revestimiento que responde al calor ya la luz para minimizar el consumo de energía en los edificios.

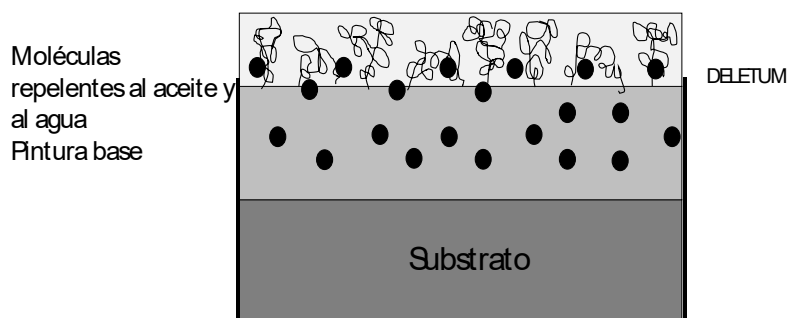


Figura 14. Estratigrafía del recubrimiento anti-graffiti Deletum (modificada de Ganesh, 2012).

4.4 Vidrio

El vidrio de protección contra incendios es otra aplicación de la nanotecnología. Esto se consigue usando una capa transparente intercalada entre paneles de vidrio (una capa intermedia). La capa, formada por nanopartículas de sílice, se convierte en un escudo de fuego rígido y opaco cuando se calienta. Se están desarrollando recubrimientos electrocrómicos que reaccionan a los cambios en el voltaje usando una capa de óxido de tungsteno; haciéndose más opaca al tacto de un botón. Debido a las propiedades hidrófobas del TiO_2 , puede aplicarse en recubrimientos anti-vaho en ventanas que se autolimpian (Mann, 2006). Los recubrimientos de Nano- TiO_2 también se pueden aplicar a los exteriores del edificio para prevenir el pegado de contaminantes, y así reducir los costos de mantenimiento de una instalación (Beatty, 2006).

4.5 Nanosensores

Los sensores/dispositivos habilitados para la nanotecnología también ofrecen un gran potencial para el desarrollo de materiales inteligentes y estructuras con capacidades de "auto-detección" y de "auto-actuación". Se han desarrollado y utilizado en la construcción sistemas mecánico-eléctricos Nano y Micro (NEMS & MEMS) para monitorear y/o controlar las condiciones ambientales (por ejemplo, temperatura, humedad, humo, ruido, etc.), deformación, vibración, agrietamiento y corrosión durante la vida de la estructura. El sensor nano oscila entre los 10^{-9} m y los 10^{-5} m y pueden incrustarse en la estructura durante el proceso de construcción. Entre los más exitosos aparatos están los rastreadores electrónicos basados en una serie de diferentes polímeros-sensores de nanopelícula fina (PCI, 2003). El agregado inteligente, por ejemplo, es un dispositivo multifuncional de base piezocerámica de bajo costo que se ha aplicado para monitorear propiedades del concreto de edades tempranas tales como la humedad, la temperatura, la humedad relativa y el desarrollo de la resistencia en los primeros días de trabajo (PCI, 2003) y lo más importante, ofrece indicaciones tempranas ante fallo estructural.



4.6 Celda Solar Plástica

La nano-aplicación más prometedora en las áreas de energía y medio ambiente, que conduce a la construcción sostenible, es el desarrollo de celdas de combustible y fotovoltaicas. En los últimos años se han realizado esfuerzos considerables para desarrollar celdas solares plásticas (Figura 15), sistemas mucho más simples y más baratos de producir que las celdas solares de semiconductor de silicio convencionales.

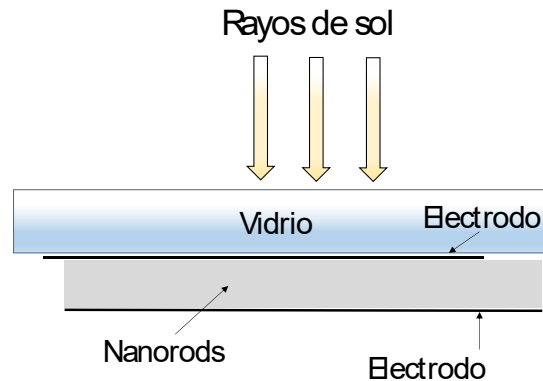


Figura 15. Diagrama esquemático de una celda solar "plástica" híbrida con una capa nanorod/polímero intercalada entre dos electrodos. La capa media, de apenas 200 nm de espesor, es una mezcla de nanorods incrustada en el polímero semiconductor (modificada de Ganesh, 2012).

4.7 Materiales inteligentes

Los materiales inteligentes son materiales con propiedades diseñadas para cambiar de forma controlada bajo la influencia de estímulos externos como temperatura, fuerza, humedad, carga eléctrica, campos magnéticos y pH. Ejemplos de estos materiales son: piezoeléctricos, termorreactivos, aleaciones de memoria de forma (SMA), materiales policromáticos, cromógenos, etc. Al igual que los piezoeléctricos que alteran su forma bajo la influencia del campo eléctrico, SMA cambia de forma debido a campos magnéticos. La estructura inteligente de concreto reforzado (IRCS) se conceptualiza sobre ellos. El IRCS tiene múltiples funciones que incluyen la auto-rehabilitación, la amortiguación de la auto-vibración y la supervisión de salud auto-estructural.



5. Fisicoquímica de las arcillas

Las arcillas son probablemente los materiales geológicos más contradictorios desde el punto de vista de su utilidad en la Ingeniería Civil. Son fuente inagotable de problemas de estabilidad pero constituyen por sí mismas un material de valiosas propiedades ingenieriles.

Las propiedades que determinan el comportamiento de un suelo pueden determinarse a partir de ensayos estandarizados de laboratorio para evaluar parámetros tales como el contenido de humedad, permeabilidad, porosidad, densidad, forma y tamaño de las partículas (granulometría), estructura, plasticidad, capacidad de expansión, etc. En la mayoría de los retos constructivos es importante comprender por qué un suelo se comporta de la manera que lo hace antes de aplicar una solución geotécnica adecuada. Cuando se trata de las arcillas conocer al material desde el punto de vista macroestructural parece no ser suficiente. La mirada entonces se dirige hacia la microestructura, esto es, su mineralogía, composición y las interacciones con los fluidos de su entorno, principalmente el agua (Juárez, 2005).

Terminología.

El término arcilla puede ser empleado desde puntos de vista muy diversos: 1) en sentido petrográfico (como una roca en sí misma); 2) en sentido mineralógico (como un conjunto de minerales que comparten características químico-estructurales y 3) en sentido granulométrico (referido a la fracción de una roca en la que el tamaño de sus granos constituyentes satisface un determinado rango de medida) (Heras, 1992).

En general, el término arcilla se aplica a un material natural, terroso, de tamaño de grano fino y que muestra plasticidad cuando es mezclado con una cierta proporción de agua. Su composición química está caracterizada por la presencia de Si, Al y H₂O, junto con cantidades variables de Mg, Mn, Fe, Ca y K, principalmente. Es un término que no posee connotaciones genéticas, esto es, no nos indica nada respecto del origen de la roca (continental o marino, sedimentario o hidrotermal, etc.). El pequeño tamaño de los cristales de la arcilla entrañó durante muchos años una barrera infranqueable al conocimiento de estos materiales dado que las técnicas de caracterización y análisis se restringían al uso del microscopio petrográfico. Con el descubrimiento de los rayos X y el desarrollo de los primeros difractómetros de rayos x, se empezaron a desvelar los misterios de tales materiales. Recientemente el microscopio de fuerza atómica ha servido para hacer observaciones más minuciosas ya que se trata de un instrumento cuya resolución es de menos de 1nm y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones de veces (Figura16) (Cruz, 2005).

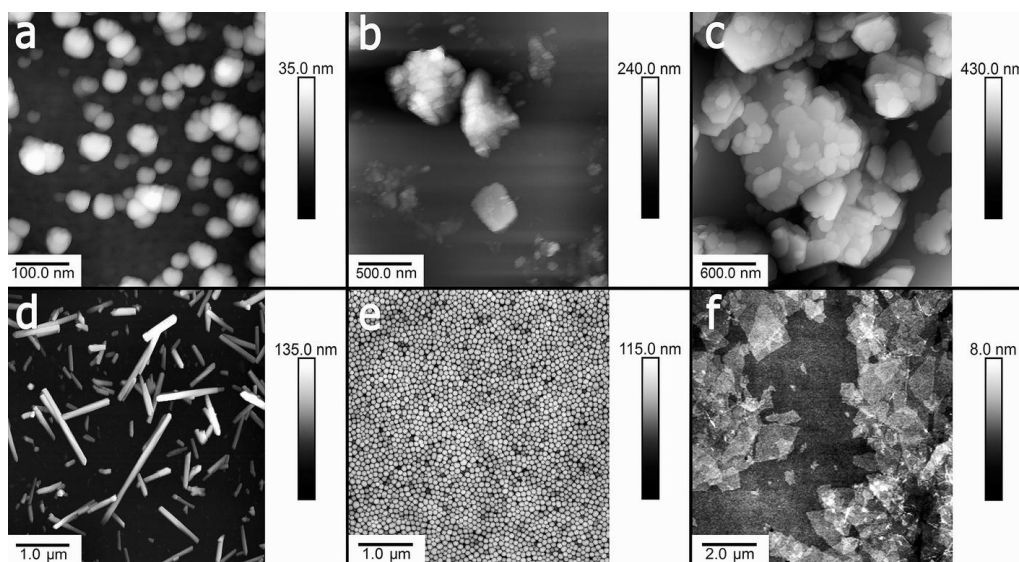


Figura 16. Imágenes típicas AFM, microscopio de fuerza atómica de a) bentonita, b) montmorillonita, c) caolín, d) halloysite, e) sílice y f) nanopartículas de óxido de grafeno (tomada de Kryuchkova, 2016).

La más recientes técnicas de análisis (Difracción de rayos X DRX, Microscopía Electrónica de Barrido-Detector de Energía Dispersiva SEM-EDS, Espectrometría de Dispersión de Longitud de Onda de Rayos X WDS, Espectrometría Infrarroja FTIR, Análisis Térmico Diferencial-Termogravimetría ATD-TG, Espectrometría Raman, etc.) han generado caracterizaciones químico-estructurales muy precisas sobre partículas tan pequeñas como los cristales individuales de arcilla (Figura 17) aunque debe reconocerse que a pesar de estos avances se está lejos de comprender completamente el complejo entramado físico-químico que gobierna las interacciones agua-arcilla.

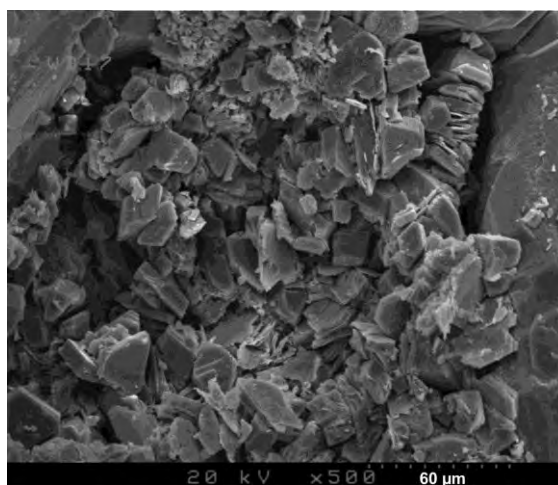


Figura 17. Micrografía SEM de arcilla (tomada de Mahmood, 2016)

5.1 Cristaloquímica de las arcillas.

La cristaloquímica es la parte de la mineralogía que se encarga de relacionar la estructura cristalina



de los minerales con su composición química y las propiedades derivadas. Las arcillas pertenecen a una clase particular de minerales denominados silicatos. Los silicatos son, desde un punto de vista práctico, el conjunto de minerales de mayor importancia de la naturaleza puesto que constituyen el 25% de los minerales conocidos y cerca del 40% de los más comunes. Si se hace un promedio del porcentaje en peso de los principales elementos de la corteza terrestre vemos que el 46.6% es oxígeno, el 27.72% silicio, el 8.13% aluminio, el 5.0% hierro, el 3.63% calcio, el 2.83% sodio, el 2.59% potasio y el 2.09% magnesio; es decir, que las arcillas están hechas de los mismos elementos químicos que la propia corteza terrestre. Lo cual es lógico pues las arcillas no son más que una de las etapas en el devenir de estos elementos a lo largo de los ciclos geológicos (Besoain, 1985).

Silicatos

Todos los silicatos están caracterizados por la presencia de una unidad estructural fundamental, cuya forma idealizada es un tetraedro. Este tetraedro está constituido por cuatro átomos de oxígeno rodeando a uno de silicio. Como la valencia de los átomos de silicio en los silicatos es 4+ y la del oxígeno 2-, cada unidad estructural tetraédrica posee un déficit de carga negativo de 4 cargas: $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Las diferentes formas de combinación de estos tetraedros entre sí y con otros iones da lugar a la formación de los 6 grupos de silicatos existentes: *neosilicatos*, *sorosilicatos*, *ciclosilicatos*, *inosilicatos*, *filosilicatos* y *tectosilicatos*.

Los minerales de arcilla pertenecen al grupo de los filosilicatos, o silicatos en hojas, dada su morfología característica: hábitos tabulares y una exfoliación basal perfecta. Antes de describir su estructura de forma detallada, vale la pena indicar algunos aspectos terminológicos importantes.

- *Plano atómico (plane)*: Se dice de aquella superficie que contiene alineaciones de átomos.
- *Hojas (sheets)*: Conjunto de planos atómicos definidos por la presencia de unidades estructurales básicas. Por ejemplo, una hoja tetraédrica es aquella definida por dos planos de átomos (uno en la base y otro en el ápice) correspondientes a tetraedros unidos lateralmente a lo largo de grandes distancias.
- *Capas o Láminas (layer)*: Apilamiento de varias hojas.

La estructura de todos los filosilicatos puede entenderse a partir de la combinación de hojas tetraédricas (T) y octaédricas (O). Tanto los tetraedros como los octaedros que constituyen estas capas son poliedros idealizados, es decir, no existen en la realidad pero su dibujo nos ayuda a visualizar mejor la estructura. Sin embargo, los átomos de silicio y oxígeno así como los respectivos cationes y aniones en las hojas tetraédricas (Figura 18) y octaédricas (Figura 19) están unidos (coordinados) mediante enlaces covalentes, energicamente muy fuertes.

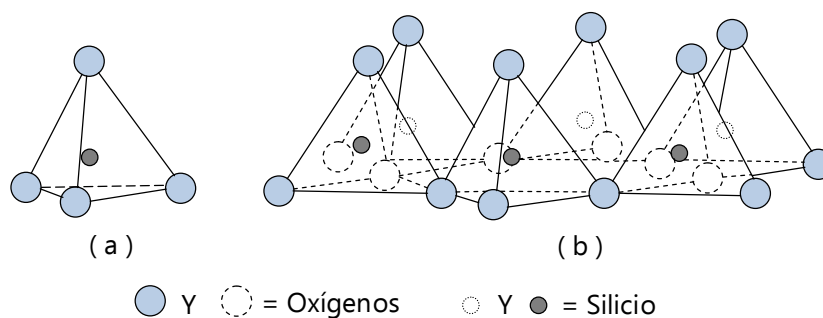


Figura 18. Representación esquemática de las capas tetraédricas (modificada de Arenivar, 2012)

Una hoja tetraédrica está constituida por una disposición bidimensional de tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$ yaciendo sobre una de sus caras y compartiendo 3 de los 4 oxígenos que poseen. El plano que contiene los tres oxígenos de la cara sobre la que yace el tetraedro recibe el nombre de *plano basal* mientras que el cuarto oxígeno se denomina *apical* y se encuentra desplazado una cierta distancia sobre el plano basal (4.63 \AA). Suponiendo que en la hoja tetraédrica sólo entre el silicio, la fórmula ideal de la misma sería $n[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$. La disposición de los tetraedros en la hoja es tal que quedan libres unos huecos de forma hexagonal. En el centro de esas cavidades y a una altura correspondiente a la de los oxígenos apicales se ubican grupos OH. Cualquier catión externo que se enlace con la hoja tetraédrica lo hará con dos oxígenos y el OH que quedan por coordinar. El triángulo formado por los dos oxígenos y el OH es casi igual al correspondiente a la cara triangular de un octaedro XO_6 (donde X es, en general Mg o Al) con lo que es posible enlazar con la hoja tetraédrica una nueva hoja de octaedros abatidos sobre una de sus caras (que será formada por los 2 oxígenos y el OH), unidos lateralmente (capa TO) (Franco, 2009).

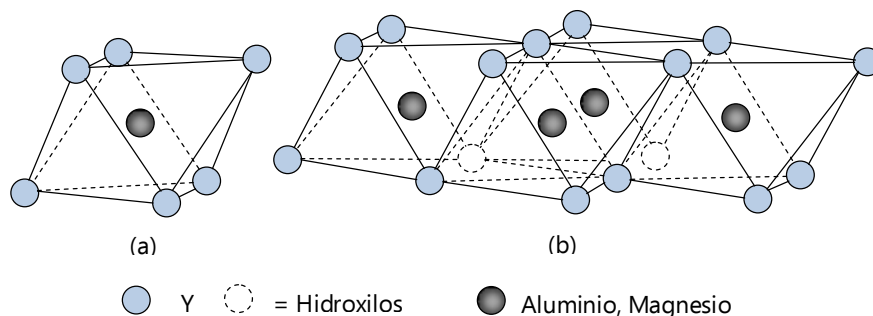


Figura 19. Representación esquemática de las capas octaédricas (modificada de Arenivar, 2012)

Para entender mejor la geometría de la hoja octaédrica y cómo se combina esta con la hoja tetraédrica, hemos de hacer algunas consideraciones sobre otro grupo de minerales importantes: los hidróxidos.

La estructura de muchos hidróxidos y en particular la de dos de ellos, la brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, y la gibbsita, $\text{Al}(\text{OH})_3$, se caracteriza por estar constituida por una serie indefinida de octaedros abatidos sobre una de sus caras. En los vértices de cada octaedro se encuentran grupos OH, en la



cantidad de 6 por cada octaedro. Cuando el catión coordinado con los OH es divalente (caso de la brucita), cada hidroxilo es compartido por 3 octaedros por lo que la carga equivalente de cada OH es de $-1/3$. El balance de cargas para cada octaedro en el caso de que este corresponda a un catión divalente es:

$$6 X \left(-\frac{1}{3}\right) + 2 = 0 \quad (1)$$

con lo que la estructura es eléctricamente neutra. Esta es una condición *sine qua non* para que un sólido cristalino sea estable.

En el caso de que el catión del octaedro sea trivalente (p. ej. el caso de la gibbsita), para mantener la neutralidad de cargas es necesario que 1 de cada 3 posiciones catiónicas quede desocupada. A efectos de la compartición de OH entre tetraedros eso quiere decir que cada hidroxilo será compartido por 2 octaedros y no 3, y la carga equivalente de cada hidroxilo pasa a ser de $-1/2$. El balance de cargas resulta entonces:

$$6 X \left(-\frac{1}{2}\right) + 3 = 0 \quad (2)$$

La similitud estructural existente entre filosilicatos e hidróxidos no es resultado de la casualidad. Se ha comprobado experimentalmente que los embriones cristalinos de la mayor parte de los minerales de la arcilla son hidróxidos que evolucionan hasta dar, superados unos ciertos condicionantes cinéticos, verdaderos filosilicatos (Arenivar, 2012).

La hoja octaédrica de los filosilicatos suele denominarse hoja de *brucita* o de *gibbsita* en función del tipo de catión (di o trivalente) que ocupa el centro de cada octaedro y, de hecho, constituye la primera gran dicotomía que puede establecerse entre los diferentes filosilicatos. Cuando cada grupo OH de la hoja octaédrica de un filosilicato está rodeado de tres cationes, se dice este es *trioctaédrico* y los cationes que ocupan los huecos octaédricos son *divalentes*. Cuando, por otro lado, cada OH es rodeado por sólo 2 cationes, el filosilicato se denomina *dioctaédrico*, siendo los cationes *trivalentes*.

Antes de proceder a la descripción de las diferentes estructuras de los principales filosilicatos, es interesante ver como se produce el enlace entre las hojas tetraédrica y octaédrica, para alcanzar el necesario equilibrio de cargas. Ya que en el centro de cada hueco hexagonal de la hoja tetraédrica y a una altura correspondiente a la de los oxígenos apicales, se encuentran grupos OH, la unión de la hoja tetraédrica y octaédrica se verifica mediante el OH de la cavidad hexagonal y la compartición entre octaedro y tetraedros de 2 oxígenos apicales. Es decir, que del octaedro ideal de los hidróxidos, son substituidos dos OH por oxígenos. Los octaedros se disponen abatidos sobre una de sus caras y el balance de cargas se realiza de la siguiente manera.



En el caso de que el catión sea divalente (estructura trioctaédrica), cada OH es compartido por 3 octaedros con lo que la valencia equivalente de cada uno de ellos es $-1/3$. Como quiera que cada octaedro solo tiene 4 OH, la carga total de los vértices del octaedro ocupados por OH es $-4/3$. Los dos vértices restantes del octaedro están ocupados por los oxígenos compartidos de la hoja tetraédrica. Si recordamos la fórmula de la hoja tetraédrica ($n[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$) vemos que a cada oxígeno apical le corresponde una carga equivalente tetraédrica de -1 . Ahora bien, cada uno de los oxígenos apicales es compartido a la vez por tres octaedros por lo que la carga equivalente tetraédrica ha de ser dividida por 3. La carga total de los oxígenos apicales será entonces $-2/3$. El balance neto de carga en el conjunto de hojas tetraédrica y octaédrica es:

$$\left(-\frac{4}{3}\right) + \left(-\frac{2}{3}\right) + 2 = 0 \quad (3)$$

Si en lugar de ser un catión divalente, se tratara de un catión trivalente, una de cada tres posiciones catiónicas estaría libre para mantener la neutralidad de cargas.

Todos los enlaces establecidos entre oxígeno, OH y cationes, tanto en la hoja tetraédrica como en la octaédrica son de tipo covalente y no pueden ser rotos con facilidad, salvo que se suministre una elevada energía para deshacer el enlace. Los filosilicatos y, en particular, los minerales de la arcilla, son extraordinariamente estables bajo condiciones ambientales (Besoain, 1985).

Los grupos OH presentes en la estructura de los filosilicatos suelen agruparse bajo el nombre de agua estructural. Esta 'agua' sólo puede ser movilizada a temperaturas muy elevadas y cuando es extraída de la estructura el filosilicato se desestabiliza, transformándose en otro mineral. Los minerales de la arcilla raramente desarrollan cristales macroscópicos. Su tamaño habitual es del orden de 1 a 2 μm de longitud y un grosor que puede oscilar entre los 10 y los 200 Å. Cuando las partículas son tan pequeñas, las fuerzas que actúan sobre su superficie pasan a tener un muy importante papel a la hora de entender su comportamiento.

Isomorfismo

Se denomina isomorfismo a aquella propiedad que presentan determinadas sustancias mediante la cual se produce la substitución, en proporciones variables, de determinados elementos químicos que la componen. Los filosilicatos pueden presentar elevados grados de solución sólida por lo que el balance de carga particular de cada mineral ha de establecerse mediante análisis detallados (Barbeta, 2000).

Una de las propiedades más destacables derivada a partir del diferente grado de substitución que pueden presentar las arcillas es la denominada capacidad de intercambio catiónico o CEC. Como hemos dicho anteriormente, las arcillas suelen presentar un grado variable de isomorfismo el cual puede afectar tanto a la hoja tetraédrica como a la octaédrica. En sustancias de bajo índice de cristalinidad, las vacantes también pueden jugar un papel significativo en este respecto. Las



substituciones suelen implicar cambios de Si por otros cationes de menor valencia (Al) o del Al de la hoja octaédrica por cationes divalentes. Ello conduce a la circunstancia de que casi todas las arcillas poseen un déficit estructural de carga positiva, es decir, sus cristales suelen estar cargados negativamente.

Cualquier estructura cristalina puede soportar un limitado desequilibrio eléctrico pero, sobrepasado un cierto umbral, la estructura deja de ser viable y colapsa. Para compensar ese desequilibrio de cargas, las arcillas incorporan cationes a su estructura en los huecos dejados entre los apilamientos de capas TO o TOT. A veces esos cationes pueden ser fácilmente movilizados o intercambiados por otros presentes en una solución acuosa. Se denominan entonces cationes de cambio y la CEC es la medida de la capacidad de intercambio catiónico que posee una arcilla, que suele medirse en meq/100 gr de arcilla (meq: Abreviación de miliequivalente). Cuando esos cationes interlaminares no pueden ser movilizados porque, en función del tipo de sustitución, se establecen enlaces más fuertes con la estructura, se habla de micas y no de arcillas (Vicente, 2006).

Aquellas arcillas más descompensadas eléctricamente serán las que posean mayor valor en su CEC. Asimismo, no todos los cationes quedan igualmente retenidos dado que es función de la energía de enlace que se establece entre el catión y la estructura, lo que a la vez está relacionado con el lugar donde se produce la sustitución isomórfica (hoja tetraédrica u octaédrica).

Los cationes en cualquier solución acuosa tienden a estar *solvatados* (rodeados de un determinado número de moléculas de agua), por lo que al incorporarse a la arcilla también se incorpora una cierta cantidad de agua a la misma. Asimismo, la propia molécula de agua posee una estructura polar y dado que las partículas de arcillas actúan como condensadores planos cargados negativamente, tienden a atraer las moléculas de agua que son dispuestas de manera ordenada en la superficie de las partículas.

Los iones en la proximidad de las partículas de arcilla también poseen una disposición condicionada por la presencia de fuerzas electrostáticas operando en sus inmediaciones. La distribución de los mismos suele explicarse a partir de modelos de complejidad superficial del que la doble capa difusa es un ejemplo. Este modelo, sin entrar en excesivos detalles, considera que la densidad catiónica decrece exponencialmente con la distancia a la superficie de la partícula de arcilla, hasta alcanzar un nivel de referencia que es el de la concentración de la solución acuosa no afectada por la carga superficial de la partícula. Este modelo no refleja otra cosa que el efecto de dos fuerzas actuando en sentido contrario: por un lado la atracción electrostática y por otro la tendencia de los cationes a difundirse para tener así concentraciones iguales en toda la solución (Johns, 1954).

Clasificación sistemática

Los filosilicatos estructuralmente más sencillos son aquellos que consisten en el apilamiento



indefinido de capas formadas por hojas tetraédricas (T) y octaédricas (O) Los dos minerales característicos de este tipo de filosilicatos son la *antigorita* (trioctaédrica) y la *caolinita* (dioctaédrica). Las capas TO son eléctricamente neutras pero los enlaces entre las mismas se verifican mediante enlaces de Van der Waals (débiles) al ser anisótropa la distribución de la energía de enlace dentro de las hojas. La baja energía de enlace de las uniones de Van der Waals es responsable de la exfoliación perfecta que presentan todos los filosilicatos.

Cuando cada hoja octaédrica está rodeada de dos hojas tetraédricas, tenemos un nuevo miembro del grupo de los filosilicatos, representado por el talco (trioctaédrico) y la pirofilita (dioctaédrico). Los bocadillos TOT se enlazan entre sí mediante fuerzas de Van der Waals.

Si dentro de la hoja tetraédrica el Si es substituido por Al, se crea un déficit de carga negativo en la estructura. Si se substituye 1 átomo de Si de cada 4, el equilibrio de cargas de la estructura se mantiene mediante la incorporación de cationes monovalentes que ocupan el hueco dejado entre dos capas TOT. De esta manera la estructura se mantiene más fuertemente unida y la dureza del mineral crece. Estos minerales se denominan micas reales y cuando el catión monovalente es K, tenemos la *flogopita* (trioctaédrica) y la *moscovita* (dioctaédrica). Cuando el catión monovalente es Na, tenemos la *paragonita* (dioctaédrica) (Porta, 2013).

Si la mitad de los átomos de Si de la hoja tetraédrica es substituida por Al, el déficit de carga generado es mayor y los cationes intercapa pasan a ser divalentes. Este conjunto de minerales se denomina micas frágiles, dada su mayor dureza y fragilidad. *Xantofilita* (trioctaédrica) y *margarita* (dioctaédrica) serían un ejemplo de este grupo. Tanto en el caso de los iones divalentes como en el anterior de los monovalentes, estos ocupan posiciones interlaminares fijas, no intercambiables y su estructura es eléctricamente neutra.

Si la substitución del Si tetraédrico por Al se produce al azar, es posible que no se pueda formar una estructura ordenada tipo mica, con todas las posiciones de cationes monovalentes intercapa ocupadas, pero algunas de ellas quizá sí. Estos minerales poseen propiedades intermedias de mica y arcilla y se conocen como el grupo de la *illita*.

El importante grupo de las *cloritas* consiste en capas TOT mezcladas con capas de brucita o de *gibbsita* y el de las *esmeclitas*, del que nos ocuparemos a continuación, se deriva de la inserción de una o varias capas de moléculas de H₂O (y cationes) entre cada capa TOT (SEA, 2006).

En la naturaleza, no obstante, es relativamente raro encontrar estas especies minerales como fases estrictamente puras. Dado el tipo de estructura que presentan los filosilicatos, es muy habitual que se formen lo que se denominan *interestratificados* de filosilicatos, es decir paquetes de grosor variable formados por fragmentos de estructura asimilable a la de diversas micas y/o arcillas. Se trata en realidad de un mezcla de minerales y ello condiciona que las propiedades del conjunto sean mixtas y no la de las fases puras. Por ejemplo, es normal que la esmeclita no se encuentre en forma pura sino que en realidad sea un interestratificado de la fase illita con la fase



esmectita. La expansividad del conjunto, por ilustrar un ejemplo, es inferior a la que tendría si fuera una esmectita pura.

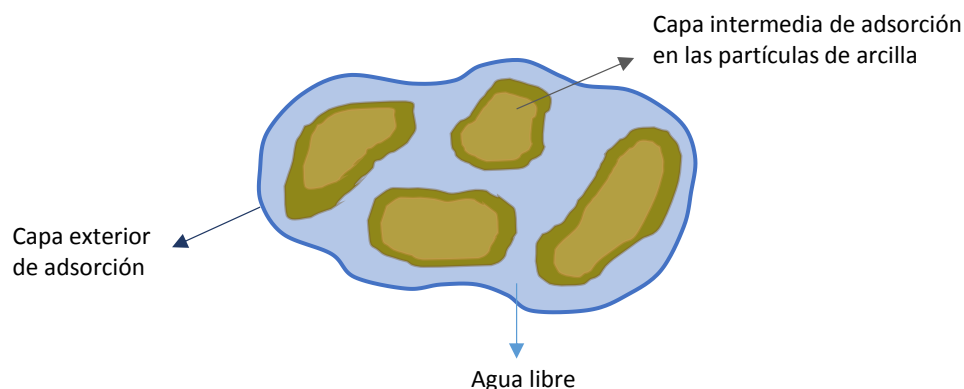
A continuación son descritas con más detalle algunas de las propiedades más importantes de las arcillas. Cabe destacar que, debido a la diferencia estructural entre los diferentes tipos de arcillas, algunas de estas son más versátiles en unos minerales que en otros, por lo que en cada aplicación unos minerales de arcilla son más deseables que otros.

5.2 Propiedades

Capacidad de adsorción

Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los adsorbentes ya que pueden adsorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar (esmectitas) o en los canales estructurales (sepiolita y plagorskita). La capacidad de adsorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad). La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa y depende, para una misma arcilla, de la sustancia con la que se trate.

Si la otra sustancia es el agua, ésta puede alojarse fácilmente en los diferentes huecos de la estructura, así como en el espacio interlaminar. Cuantos más huecos tenga la estructura de la arcilla, mayor será su capacidad de adsorción, la absorción de agua de las arcillas adsorbentes es



mayor del 100% con respecto al peso (Figura 20).

Figura 20. Adsorción de agua en un sistema de arcilla-agua

5.3 Hidratación e hinchamiento

El fenómeno de hinchamiento (expansión) de arcillas es característico de las arcillas esmectitas



(montmorillonita). Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina. La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta (Figura 21), las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras (Carretero, 2007).

Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Ca^{+2} o Mg^{+2} como cationes de cambio, su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida.

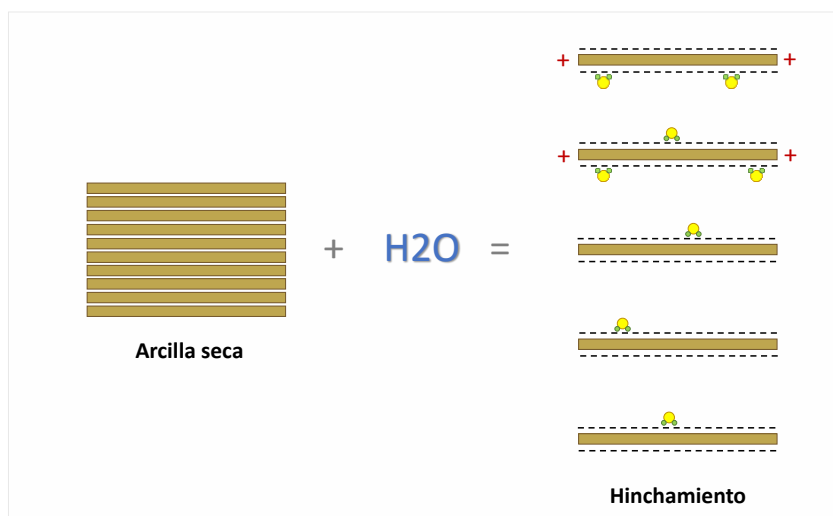


Figura 21. Adsorción de agua en un sistema de arcilla-agua

5.4 Plasticidad

Las arcillas son eminentemente plásticas, una de sus características físicas más significativas. Esta propiedad se define como la capacidad de deformarse sin agrietarse ante un esfuerzo mecánico conservando la deformación al retirarse la carga (no se produce rebote elástico). En las arcillas depende fundamentalmente del contenido de agua, si está seca no es plástica y se disgrega, por el contrario con exceso de agua se separan las láminas (Figura 22) (esto depende también del tamaño de partícula y de la estructura laminar). Cuando esta convenientemente humedecida puede adoptar cualquier forma, esto se debe a que el agua forma una "envoltura" sobre las partículas laminares, produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas



partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas (Fernández, 1962).

La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y capacidad de hinchamiento. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material. También el espesor de la película húmeda dependerá de la separación entre las partículas de arcilla y, en consecuencia, su movilidad. Por eso, cuando el contenido de agua es relativamente elevado, la envoltura acuosa es más gruesa y puede haber flujo viscoso. Por el contrario, si la proporción de agua es baja, las partículas de arcilla se encuentran más próximas y aumenta la cohesión entre ellas. Esto explica que los cationes pequeños sin solvatar, adsorbidos alrededor de una partícula de arcilla, proporcionen una mayor plasticidad que los cationes grandes solvatados.

La viscosidad de la fase líquida también influye sobre la cohesión entre las partículas. Los líquidos muy móviles, de baja viscosidad, no pueden utilizarse para preparar masas plásticas por ser poco adherentes las películas que forman. El agua, al tener una viscosidad moderada, se puede emplear satisfactoriamente (Fernández, 1962).

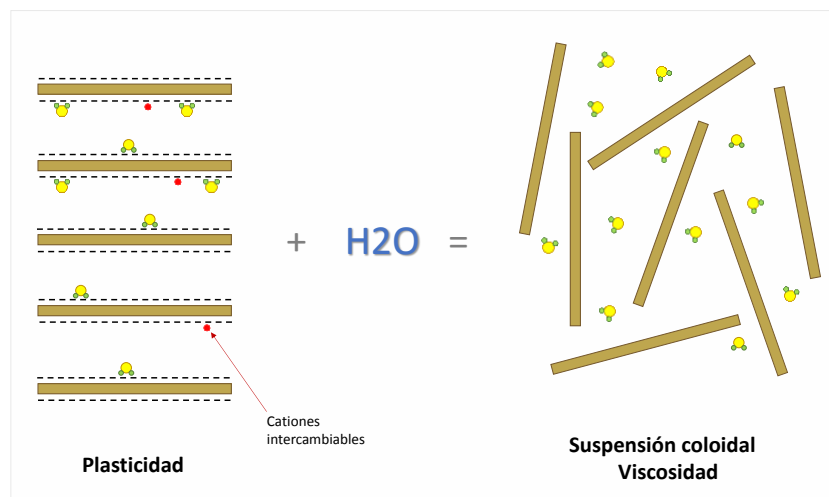


Figura 22. Plasticidad de arcillas



6. Resistencia de una arcilla nanomodificada

El contar con estudios de zonificación y caracterización geotécnica en el ex-Lago de Texcoco facilita la presentación de los resultados sobre las pruebas a la arcilla de este sitio, una vez que es modificada con nano-sílice. Es importante tomar este suelo como sujeto de estudio por la trascendencia de las obras civiles proyectadas en el área en combinación con la escala de los problemas geotécnicos que deben ser resueltos. Alternativas como la que a continuación se presenta podría llamar la atención de inversionistas y diseñadores para soportar proyectos que estudien la generación de estratigrafías “a modo”.

En esta tesis se presentan los resultados de la primera mitad de la Etapa I de una investigación que está proyectada en cinco fases a ser desarrolladas en un mínimo de 5 años.

6.1 Planteamiento del problema

Las condiciones geotécnicas de las arcillas lacustres del Valle de México presentan una seria limitante para la construcción de grandes obras civiles. Estas arcillas plásticas son altamente compresibles con bajas capacidades de carga y de resistencia al esfuerzo cortante, por lo que es necesario experimentar con adiciones que transformen estas propiedades.

Objetivo general

Analizar el comportamiento de algunas propiedades geotécnicas de un suelo arcilloso una vez que se agrega nano-SiO₂.

Objetivo específico

Caracterizar al suelo arcilloso de la zona lacustre elegida.

Determinar las condiciones de entrada y efectos que la nano-SiO₂ tiene sobre los suelos arcillosos plásticos elegidos.

Hipótesis

- La adición de nano-SiO₂ mejora la resistencia a la compresión de los suelos arcillosos plásticos muy compresibles elegidos.
- La proporción de nano-SiO₂ que transforma la resistencia a la compresión es dependiente del contenido de agua del suelo arcilloso en estudio.



Aunque alcanzar los objetivos de este proyecto de investigación permitirá a la geotecnia local contar con bases sólidas para evaluar la aplicabilidad de las nanotransformaciones, en términos de sus alcances y limitaciones, en suelos arcillosos del valle de México, no se pretende categorizar estos resultados como definitivos. Además, dada la juventud de esta tecnología en todo el mundo, este documento intenta facilitar, orientar y ordenar las acciones y criterios de proyectos futuros relacionados con el tema y se espera sea modificado y enriquecido con enfoques multidisciplinarios y de otros investigadores con el paso del tiempo.

6.2 Suelos ensayados.

Los suelos se obtuvieron de muestras de diferentes sondeos en el ex-Lago de Texcoco, Estado de México, México. El suelo utilizado No. 1 se tomó a una profundidad de 25.5-26.1 m (tubo Shelby en la Figura 23). Los límites líquido y plástico del suelo se estiman en 232% y 86%, respectivamente. Según el sistema unificado de clasificación de suelos (SUCS) es un suelo limo-arcilloso de alta plasticidad (MH), con un límite líquido relativamente alto, Figura 24. El peso específico de la muestra del suelo es $\gamma_m = 1.3 \text{ Ton/m}^3$ y su contenido de agua es de $w=185\%$. El resumen de estas características se muestra en la Tabla 6.



Figura 23. Tubo Shelby de la muestra de suelo No. 1, MH (limo arcilloso de alta plasticidad)

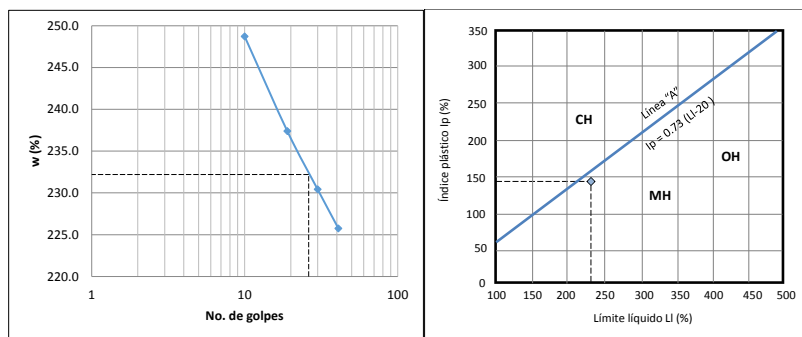


Figura 24. Límite líquido del suelo No.1 y ubicación en la carta de plasticidad



Tabla 6 Características físicas del suelo limo arcilloso de alta plasticidad (MH)

Suelo No.1	
Procedencia	NAICM Texcoco
Sondeo	TBH-202
Profundidad	25.5m – 26.1m
γ_m	1.3 g/cm ³
w	185 %
S _s	3.2
LL	232
-LP	86
IP	146
SUCS	MH

El suelo No. 2 se tomó a una profundidad de 12.0-12.6 m (tubo Shelby en la Figura 25). Los límites líquido y plástico del suelo se estiman en 207% y 70%, respectivamente. Según el sistema unificado de clasificación de suelos (SUCS) es un suelo arcilloso de alta plasticidad (CH), con un límite líquido relativamente alto Figura 26. El peso específico de la muestra del suelo es $\gamma_m = 1.26 \text{ Ton/m}^3$ y su contenido de agua es de $w = 245\%$. El resumen de estas características se muestra en la Tabla 4.



Figura 25. Tubo Shelby de la muestra de suelo No. 2, CH (arcilla de alta plasticidad)

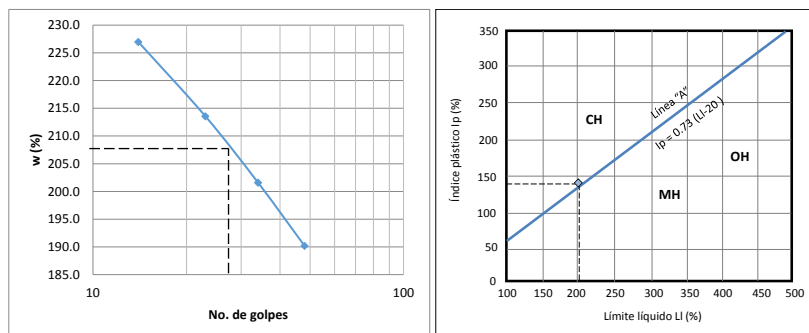


Figura 26. Límite líquido del suelo No.2 y ubicación en la carta de plasticidad



Tabla 7 Características físicas del suelo arcilloso de alta plasticidad (CH)

Suelo No.2	
Procedencia	NAICM Texcoco
Sondeo	TBH-205
Profundidad	12.0m – 12.6m
γ_m	1.26 g/cm ³
w	245 %
S _s	3
LL	207
LP	70
IP	137
SUCS	CH

El suelo utilizado No. 3 se tomó a una profundidad de 7.0m-8.6 m (tubo Shelby en la figura 27). Los límites líquido y plástico del suelo se estiman en 206% y 65%, respectivamente. Según el sistema unificado de clasificación de suelos (SUCS) es un suelo arcilloso de alta plasticidad (CH), con un límite líquido relativamente alto Figura 28. El peso específico de la muestra del suelo es $\gamma_m= 1.2$ Ton/m³ y su contenido de agua es de w=90%. El resumen de estas características se muestra en la Tabla 8.



Figura 27. Tubo Shelby de la muestra de suelo No. 3, CH (arcilla de alta plasticidad)

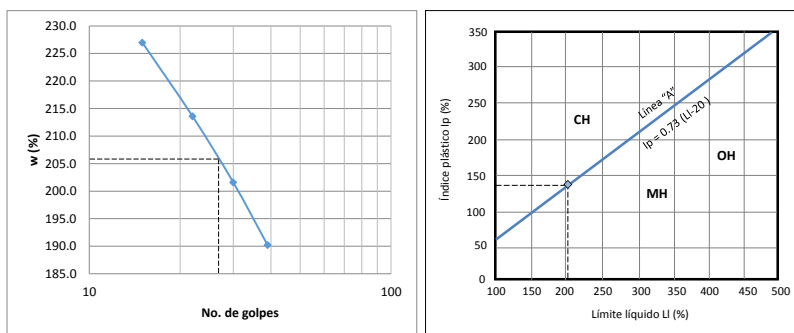


Figura 28. Límite líquido del suelo No.3 y ubicación en la carta de plasticidad

*Tabla 8 Características físicas del suelo arcilloso de alta plasticidad (CH)*

Suelo No.3	
Procedencia	NAICM Texcoco
Sondeo	TBH-206
Profundidad	7.0m – 8.6m
γ_m	1.2 g/cm ³
w	90 %
S_s	2.9
LL	206
LP	68
IP	137
SUCS	CH

En esta primera etapa de la investigación se eligió el ensayo de compresión no confinada, también conocido con el nombre de ensayo de compresión simple CS o ensayo de compresión uniaxial, para obtener el valor de carga última del suelo, ya que es una prueba simple, directa, relacionable con la resistencia al corte del suelo. La CS entrega un valor de carga que puede utilizarse en proyectos que no requieran de un valor más preciso ya que genera resultados de resistencia muy conservadores (Figura 29).

*Figura 29. Ensayo de compresión simple*

Aun cuando existen otros métodos para determinar la resistencia de los suelos más representativos que la compresión simple, como el ensayo triaxial, el elegido cumple con el objetivo de esta etapa sin tener que desarrollar procesos complejos sobre el material ni usar equipo inaccesible. Es necesario recordar que este método de ensayo es aplicable sólo a materiales cohesivos que no expulsan agua durante la etapa de carga y que mantienen su resistencia intrínseca después de remover las presiones de confinamiento, como las arcillas o los suelos cementados (Figura 30).



Figura 30. Muestra de suelo a ensayar en compresión simple

La CS tiene por finalidad determinar la resistencia a la compresión no confinada q_u (ó $\sigma_{m\acute{a}x}$), de un cilindro de suelo cohesivo o semi-cohesivo, e indirectamente la resistencia al corte (c), por la expresión: $c = q_u/2$. Este cálculo se basa en el hecho de que el esfuerzo principal menor es cero (ya que al suelo lo rodea sólo la presión atmosférica) y que el ángulo de fricción interna (ϕ) del suelo se supone cero.

En esta investigación se ensayó con control de velocidad de avance de la plataforma del equipo a razón de 1mm/min. Primero se cargaron muestras no perturbadas, extraídas directamente del tubo Shelby (Figura 31). Después este mismo material se usó para la preparación de las muestras remoldeadas, para los suelos 1 y 2. El material en estado remoldeado se colocó hasta llenar 1/5 del alto del molde Harvard (Figura 32) y se compactó. Esta operación se repitió hasta llenar el molde. Con un extractor se retiró la probeta escuadrando cuidadosamente los extremos para comprimir la muestra.



Figura 31. Extracción de la muestra del tubo Shelby



Figura 32. Molde para la reconstitución de las probetas a ensayar a compresión simple

Los resultados de la prueba de compresión simple sobre el suelo No. 1 se muestran en la Figura 33.

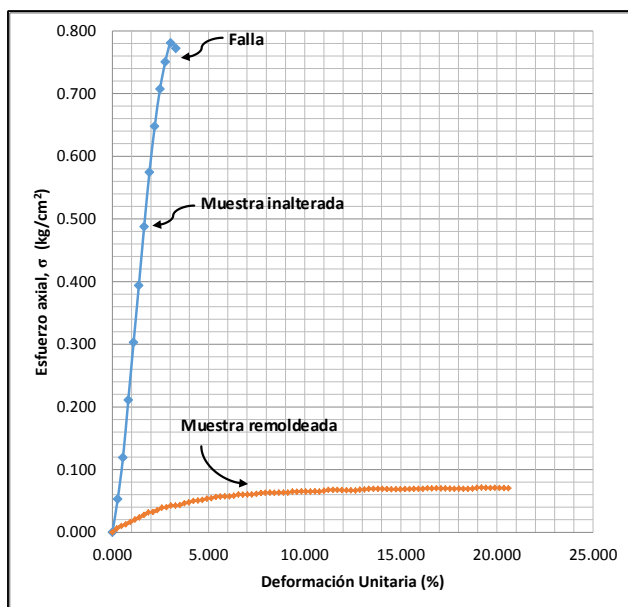


Figura 33. Pruebas de compresión simple. Esfuerzos-deformaciones en muestras inalteradas y remodeladas, suelo No.1 MH.

Al igual que el suelo No.1 se ensayó el material No 2 en su estado inalterado y remodelado (siguiendo el procedimiento descrito para el suelo No.1). Los resultados de la prueba de compresión simple se muestran en la Figura 34.

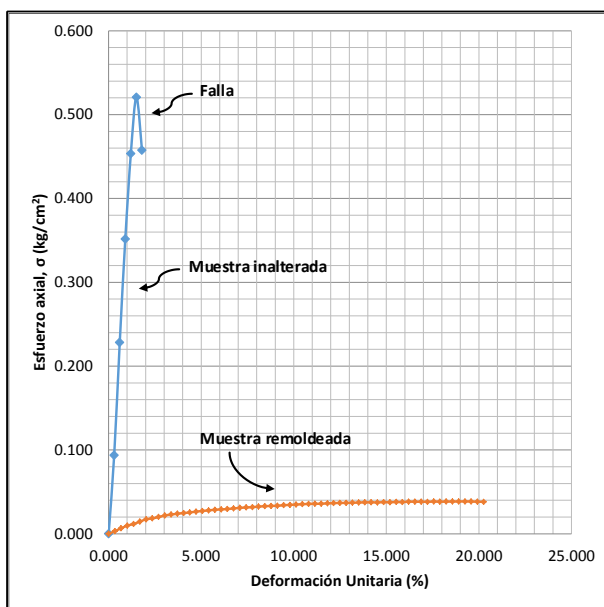


Figura 34. Pruebas de compresión simple. Esfuerzos-deformaciones en muestras inalteradas y remodeladas, suelo No.2 CH.

Sensibilidad del suelo en estudio

Para muchos suelos arcillosos, depositados en forma natural, la resistencia a la compresión simple es mucho menor cuando los suelos son probados después de ser remodelados (sin cambiar el contenido de agua $w\%$), como se muestra esquemáticamente en la Figura 35. Esta propiedad se llama *sensibilidad* S_t . El grado de sensibilidad es la proporción de la resistencia a compresión simple en estado inalterado entre la del estado remodelado, o bien:

$$S_t = \frac{q_u(\text{inalterado})}{q_u(\text{remoldeado})} \tag{1}$$

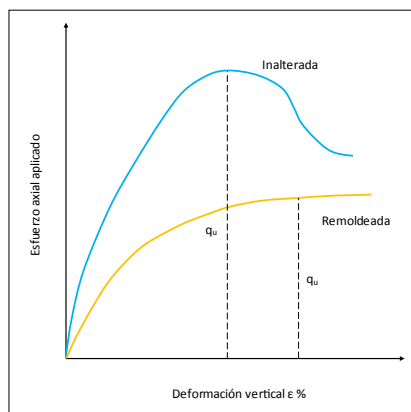


Figura 35. Resistencia a la compresión simple de una arcilla inalterada y remodelada



La tasa de sensibilidad (Tabla 9) de la mayoría de las arcillas varía entre 1 y 8; sin embargo, depósitos marinos altamente flocculentos pueden llegar a tener valores entre 10 y 80. Algunas arcillas se convierten en líquidos viscosos al remoldearlas y se les llama “licuables”. La pérdida de resistencia de los suelos arcillosos por remoldeo es causada principalmente por la destrucción de la estructura de partículas de la arcilla que se formó en el proceso original de sedimentación.

Tabla 9 Sensibilidad de la arcilla (tomada de Das 1997)

Sensibilidad	Descripción
1-2	Ligeramente sensitiva
2-4	Medianamente sensitiva
4-8	Muy sensitiva
8-16	Ligeramente activa
16-32	Medianamente activa
32-64	Muy activa
>64	Extra activa

De acuerdo con los resultados mostrados en las Figuras 33y 34, el valor de sensibilidad es ≈ 13 por lo que los suelos ensayados (No.1 y No.2) son ligeramente activos.

Para colocar los resultados y las características del material ensayado dentro de la experiencia nacional con suelos *virgenes*, se presentan las gráficas de pruebas ejecutadas sobre muestras de depósitos considerados “blandos” de la Ciudad de México hace más de 50 años. Un primer ejemplo es el de la Unidad Modelo (en la Figura 36 punto etiquetado como Pc 66 -Zona de Lago, suelos no sometidos a sobrecargas en la superficie ni a pérdidas de presión importantes en los acuíferos del subsuelo-).

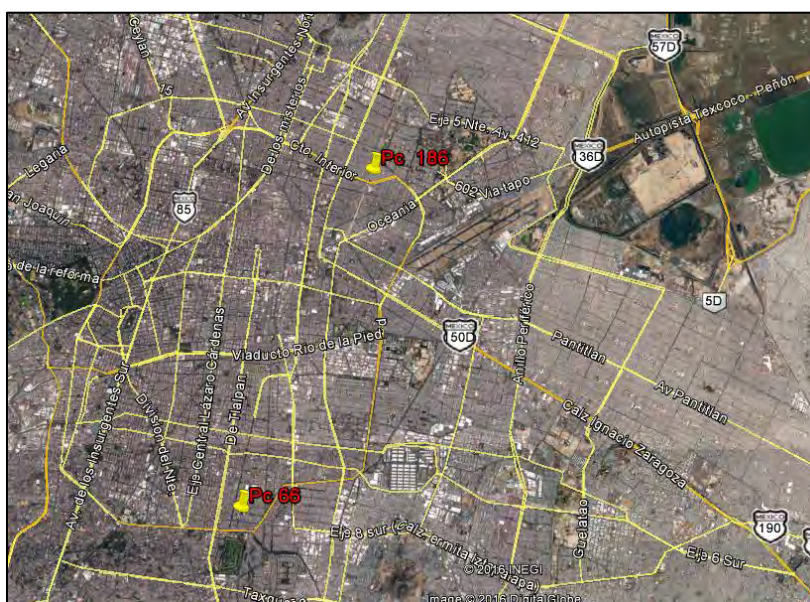


Figura 36. Ubicación de los sondeos Pc66 y Pc 186 en la Ciudad de México



La profundidad a la cual se tomó la muestra fue de 4.43m, contenido de agua $w=113\%$, relación de vacíos $e=3.3$, límite líquido $LL=105\%$, límite plástico $LP=53\%$ -Índice plástico $IP=52\%$ - clasificación SUCS= MH (limo de alta plasticidad) (Tabla 10). Una segunda muestra (etiquetada como Pc 186 en la Figura 36), de la Avenida Gran Canal, igualmente Zona de Lago con construcciones ligeras e importantes pérdidas de presión en los acuíferos del subsuelo (bombeo). La profundidad de muestreo fue 11.73m, contenido de agua $w=300\%$, relación de vacíos $e=7.23$, límite líquido $LL=370\%$, límite plástico $LP=114\%$ -Índice plástico $IP=256\%$, clasificación SUCS CH (arcilla de alta plasticidad) (Tabla 11).

Los resultados de las pruebas de compresión simple ejecutadas en ambas muestras se muestran en las Figuras 37 y 38. Como se observa la sensibilidad de las muestras ensayadas en esta investigación (suelos del ex Lago de Texcoco) es bastante mayor que la de los suelos del valle, aun cuando parece que sus propiedades índice son bastante relacionables.

Tabla 10 Características físicas del suelo MH

Pc 66	
Profundidad	4.43m
w	113%
e	3.3
LI	105
Lp	53%
SUCS	MH

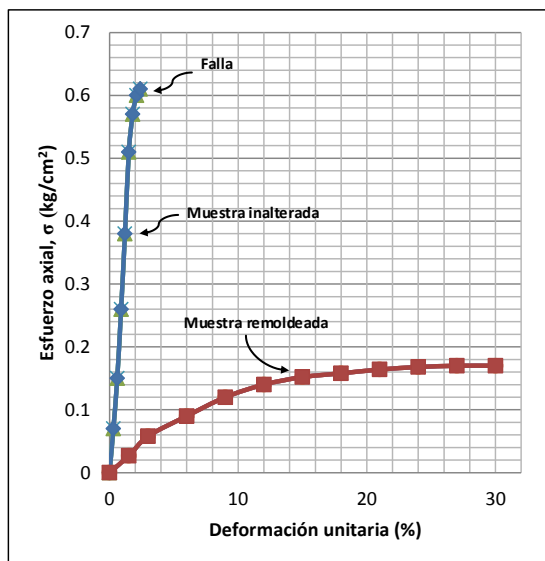


Figura 37. Pruebas de compresión simple. Esfuerzos-deformaciones en muestras inalteradas y remoldeadas (modificada de Marsal&Mazari, 1960)



Tabla 11 Características físicas del suelo CH

Pc 186	
Profundidad	11.73m
w	300%
e	7.23
LI	370
Lp	114%
SUCS	CH

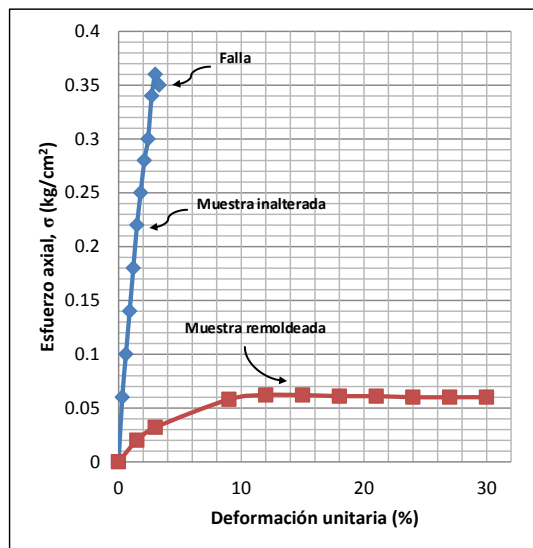


Figura 38. Pruebas de compresión simple. Esfuerzos-deformaciones en muestras inalteradas y remoldeadas (modificada de Marsal&Mazari, 1960).

6.3 Ensayos de compresión simple: resultados

Con el fin de evaluar el efecto de la nano-SiO₂ en los parámetros de resistencia de los especímenes, tres grupos de muestras arcilla+nano-SiO₂ y un conjunto de especímenes naturales, fueron sujetos a la prueba de compresión no confinada. Las pruebas de laboratorio se llevaron a cabo con adiciones de nano-SiO₂ a las muestras naturales que variaron en un 0.5%, 0.7%, 1% y 3% del peso seco del suelo muestreado. Estos porcentajes fueron elegidos por ser los que en la literatura se reportan como los que evidencian cambios en las propiedades de los suelos arcillosos cuando se someten a procesos de nanomodificación (Changizi y Haddad, 2015).

Preparación de las muestras.

En el laboratorio el suelo fue remoldeado en una primera etapa con espátula metálica (Figura 39). Se recuerda que en toda etapa de trabajo se trabajó con el equipo de protección recomendado (Figura 40).



Figura 39. Remoldeo del suelo por medio de espátulas



Figura 40. Equipo de seguridad recomendado

Para preparar las muestras estabilizadas con nano-SiO₂ el suelo se roció con la cantidad prescrita de nanosustancia y se sometió a mezclado con una batidora mecánica en recipiente sellado (evita transpiración y derrames) durante 300 segundos (Figura 41) a velocidad máxima (cps del aparato de acuerdo con norma). La consideración de integración (número de ciclos de batido/tiempo) sigue las recomendaciones en la literatura para materiales compuestos relacionables (To et al., 2011). El suelo nano-estabilizado se sometió a curado de 1 día.



Figura 41. Muestra de suelo natural + rocío de nanosílice



Resultados a la compresión simple de una arcilla nanomodificada

El ensayo se realizó de acuerdo con la norma ASTM D2166-87 (Figura 42). La tasa de deformación se mantuvo a 1 mm/min. En total, 36 grupos de ensayos de compresión no confinada se llevaron a cabo para diferentes contenidos de nano-SiO₂. Para cada combinación de mezcla se prepararon tres muestras y se obtuvo el valor medio de los datos resultados de cada prueba.



Figura 42. Probeta de suelo ensayada en la máquina de compresión simple

El primer suelo ensayado fue el No.1, MH (w 185%, LL 232%, LP 86%), las curvas esfuerzo-deformación se presentan en la Figura 43. El patrón de respuesta indica que, con el aumento del contenido de nano-SiO₂ se incrementa la resistencia a la compresión simple del suelo MH. El incremento de $\sigma_{m\acute{a}x}$ (ó q_u) de la muestra modificada con 3% de nano-SiO₂, con respecto al valor de la muestra natural, es del 50%. Parece haber una separación de comportamiento entre los materiales nanomodificados: la tendencia de incremento se mantiene en los niveles de 0.5, 0.7 y 1% siendo el 3% el contenido que marca la diferencia más clara en el incremento de resistencia.

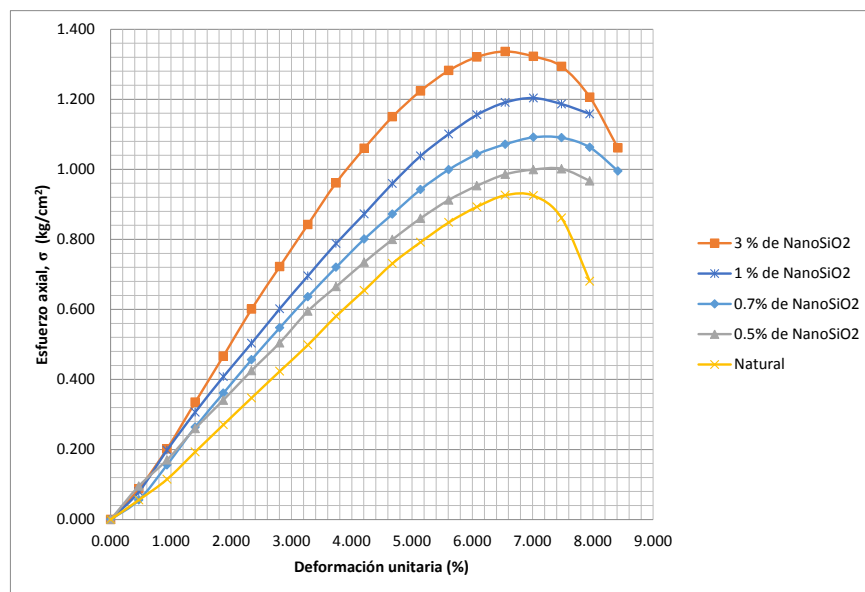


Figura 43. Curvas esfuerzo-deformación estabilizadas con nano-sílice obtenidas del ensaye de compresión simple, $w=185\%$, suelo MH

Al suelo No. 2 (w 245%, LL 207%, LP 70%), al igual que con el suelo No.1, se le añadieron distintos porcentajes de nano-SiO₂ (0.5%, 0.7%, 1% y 3% del peso seco del suelo). Las curvas esfuerzo-deformación se presentan en la Figura 44. Lo que de inmediato se verifica es el cambio de patrón de crecimiento de las curvas entre el limo de alta plasticidad (suelo No.1) y la arcilla plástica además de la diferencia entre los niveles de incremento de resistencia alcanzados. A diferencia de los resultados con el limo, la arcilla plástica con contenido de agua de 245% resultó más susceptible a la rigidización conforme se incrementan los porcentajes de nanosustancia adicionada. Es muy evidente que el contenido de nano-SiO₂ que más incrementa la resistencia a la compresión simple de la arcilla es el 3%. El valor de resistencia máxima para la arcilla nanomodificada con 3% de nano-SiO₂ es el doble del alcanzado con la muestra natural. No parece haber una tendencia a detener el efecto de rigidez conforme los porcentajes aumentan: la tendencia de incremento se mantiene en los niveles de 0.5, 0.7 y 1%.

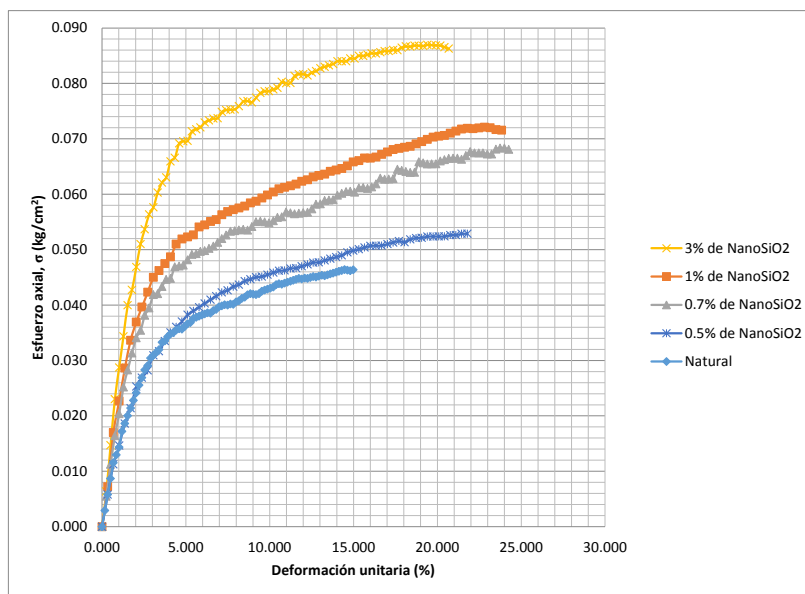


Figura 44. Curvas esfuerzo-deformación estabilizadas con nano-sílice obtenidas del ensaye de compresión simple $w=245\%$, suelo CH

El tercer suelo probado, suelo No. 3, nuevamente una arcilla de alta plasticidad (w 90%, LL 206%, LP 68%), fue modificada con los mismos porcentajes de nano-SiO₂. Las curvas esfuerzo-deformación se presentan en la Figura 45. Se verifica nuevamente que el patrón de crecimiento de las curvas difieren de las registradas para el limo arcilloso (suelo No.1) siendo importante apuntar que los niveles de incrementos de resistencia son menores que los alcanzados con la arcilla plástica No.2 y casi tres veces menores que las generadas por el limo arcilloso. A diferencia de los resultados la arcilla plástica con contenido de agua de 185% esta arcilla resultó menos susceptible a la rigidización conforme se incrementan los porcentajes de nanosustancia adicionada. Es muy evidente que el contenido de nano-SiO₂ que más incrementa la resistencia a la compresión simple de la arcilla es el 3% sin embargo para este material no se alcanzó a doblar el valor de $\sigma_{m\acute{a}x}$ (ó q_u) de la muestra natural pero se consiguió un importante incremento del 60% entre la arcilla natural y la arcilla nanomodificada (nano-SiO₂ al 3%). De nueva cuenta no parece haber una tendencia a detener el efecto de rigidización conforme los porcentajes aumentan, como algunos autores lo han señalado (Changizi y Haddad, 2015 y Hareesh y Vinothkumar, 2016) ya que la tendencia de incremento se mantiene en los niveles de 0.5, 0.7 y 1%.

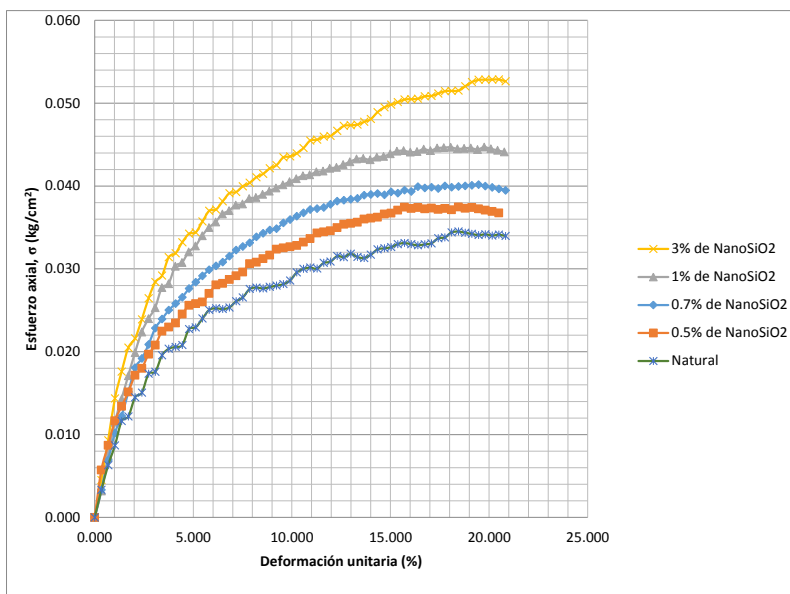
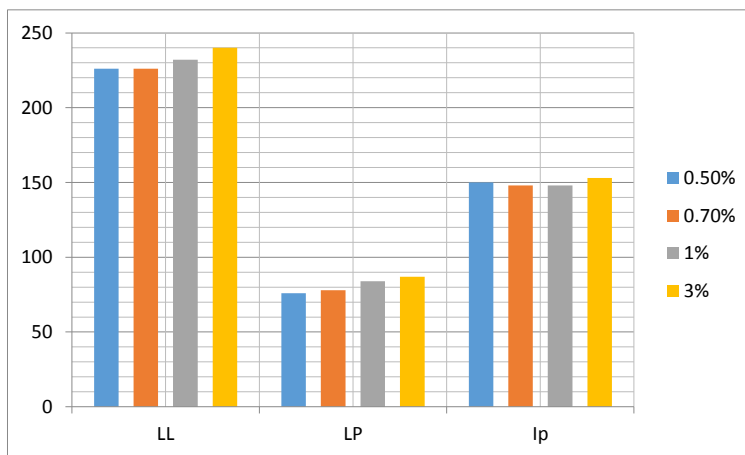
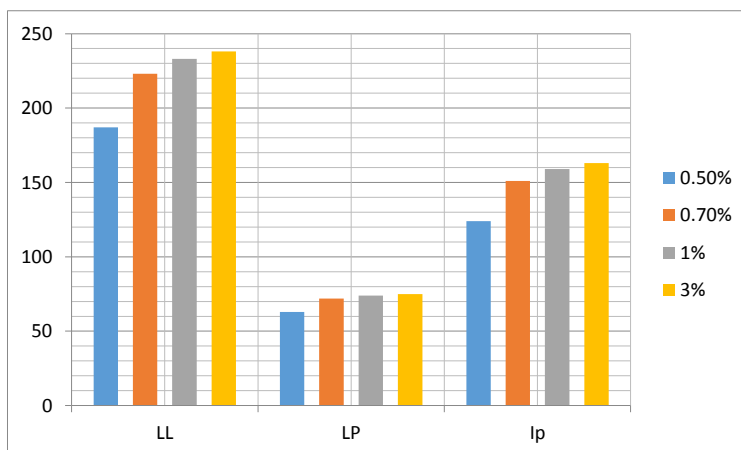


Figura 45. Curvas esfuerzo-deformación estabilizadas con nano-sílice obtenidas del ensaye de compresión simple $w=90\%$, suelo CH.

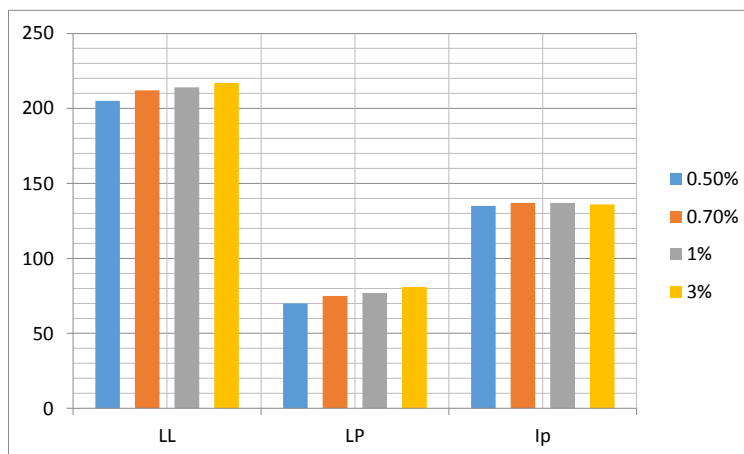
La variación de los límites de consistencia con la adición de Nano-SiO₂ se muestra en la Figura 46. Es importante presentar estos resultados porque conducen las explicaciones sobre la modificación de las propiedades sin modificar al material en su escala *natural*.



(a)



(b)



(c)

Figura 46. Variación de los límites de consistencia estabilizados con nano-sílice. (a) Suelo No.1 $w=185\%$, (b) Suelo No.2 $w=245\%$ y (c) Suelo No.3 $w=90\%$

Con los resultados mostrados anteriormente, hay suficiente evidencia para decir que estos suelos de la Zona de Lago ensayados tienen una tendencia a aumentar la resistencia mientras que los límites líquidos y plásticos sufren alteraciones mínimas con la adición de nano-sílice.

Uno de los pocos estudios a la fecha que ha tratado con arcillas y nanosílice es el de Hareesh y Vinothkumar (2016). Los investigadores mezclaron nano-sílice y nano-zeolita con dos muestras de suelo (CH y CL) en proporciones variables de (0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8%, 1,0% y 2,0%) para estudiar algunas propiedades geotécnicas de estos suelos. Los resultados mostraron que la naturaleza expansiva del suelo se reduce y los límites de Atterberg y la resistencia a la compresión simple de los suelos aumentan ligeramente con el aumento en los porcentajes de nano-sílice (Figura 47). Los materiales no son arcillas de plasticidad y contenidos de agua tan altos como los del ex Lago de Texcoco y esto parece influir en el nivel de incremento en la resistencia a la compresión simple (Figura 48).

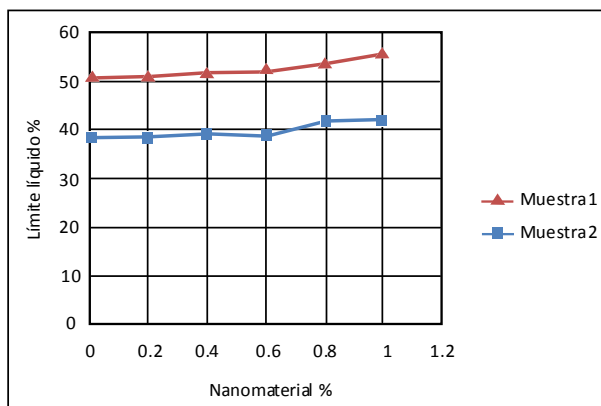


Figura 47. Variación del límite líquido con respecto al porcentaje de nanosílice. Muestra 1 (CH), Muestra 2 (CL) (modificada de Hareesh y Vinothkumar, 2016)

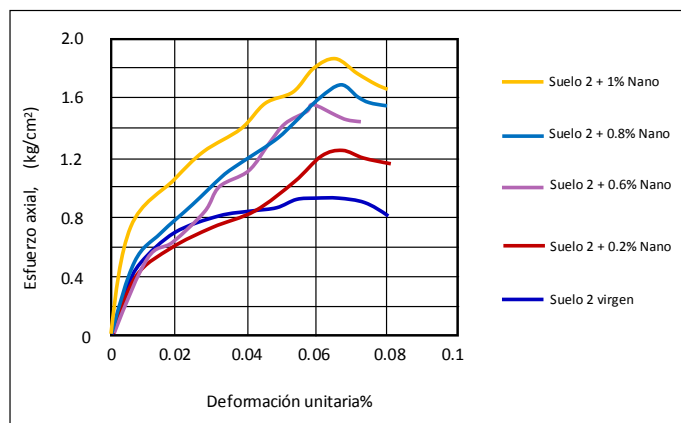


Figura 48. Resultados del ensaye de compresión simple con diferentes porcentajes de nanosílice para el suelo CL (modificada de Hareesh y Vinothkumar, 2016)

En el trabajo desarrollado por Changizi y Haddad (2015), estabilizaron un suelo arcilloso de baja plasticidad (CL), con $LI=30$ y $Lp=22$, por medio de la adición de nano-sílice en diferentes porcentajes (0.5%, 0.7% y 1% del peso seco del suelo). Los resultados del ensaye de compresión simple (Figura 49) muestran que, con el aumento del contenido de nano- SiO_2 , la resistencia pico de la arcilla estabilizada aumenta, pero la resistencia residual de la arcilla estabilizada disminuye. Los aumentos de la resistencia se dan con el aumento del contenido de nano- SiO_2 hasta 0.7%, más allá del cual disminuyen. Así, el contenido óptimo de nano- SiO_2 se encuentra en 0.7% para el suelo analizado. Estos resultados están por debajo de los alcanzados en los suelos analizados en este trabajo.

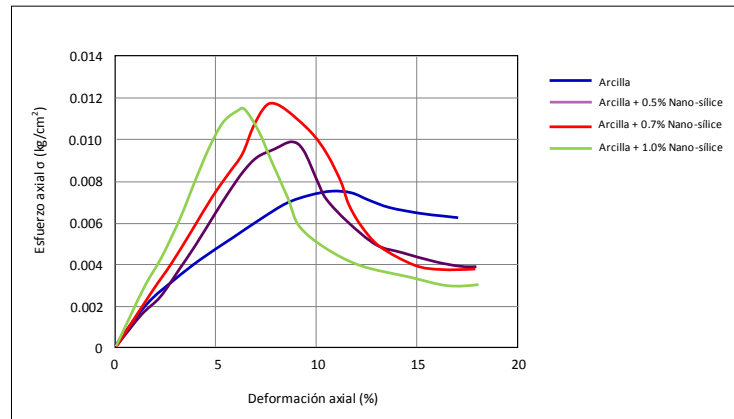


Figura 49. Resultados del ensayo de compresión simple con diferentes porcentajes de nanosilíce para el suelo CL (modificada de Changizi y Haddad, 2015)

6.4 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Por medio del microscopio electrónico de barrido marca SUPRA 55VP, adscrito al Departamento de Materiales de la UAM-Azcapotzalco, (Figura 50), se pudieron obtener las imágenes microestructurales de las muestras ensayadas con diferentes porcentajes de nano-silíce.



Figura 50. Microscopio electrónico de barrido marca SUPRA 55VP

La Figura 51 muestra la micrografía correspondiente al material natural de referencia, con contenido de agua de $w=185\%$ del suelo limo-arcilloso de alta plasticidad.

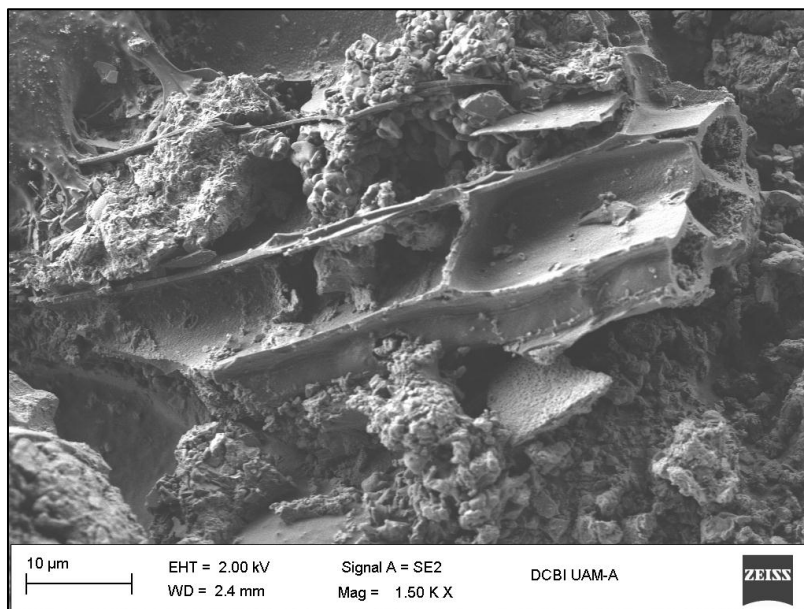
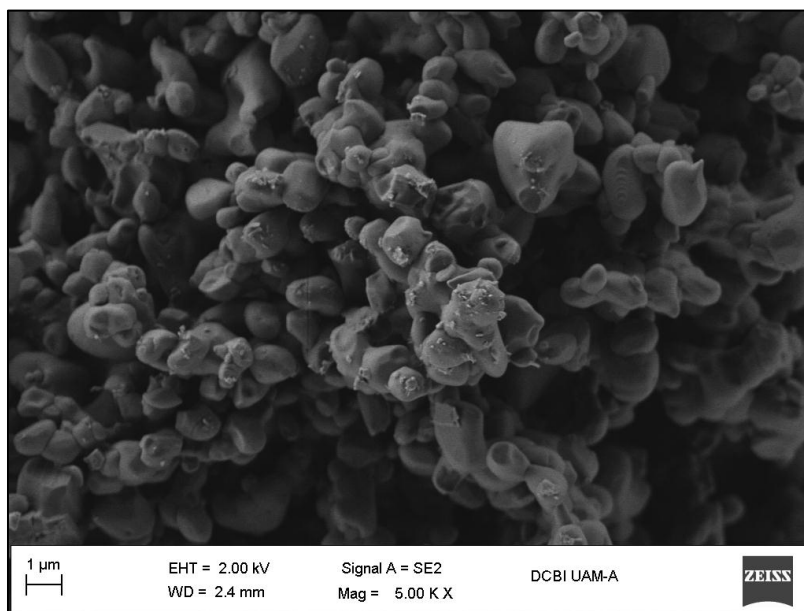
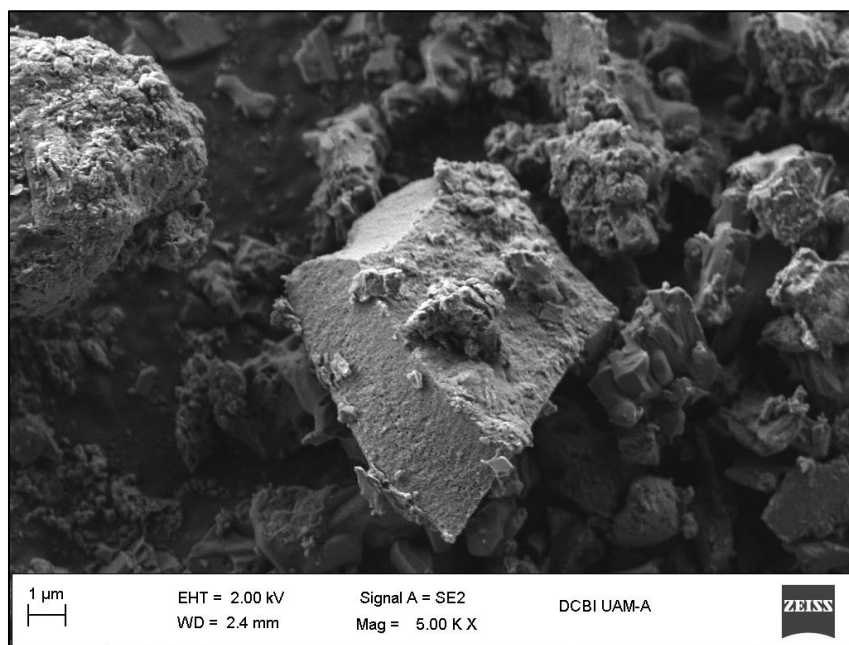


Figura 51. Microscopía del limo-arcilloso de alta plasticidad con $w=185\%$ y 0% de nano- SiO_2

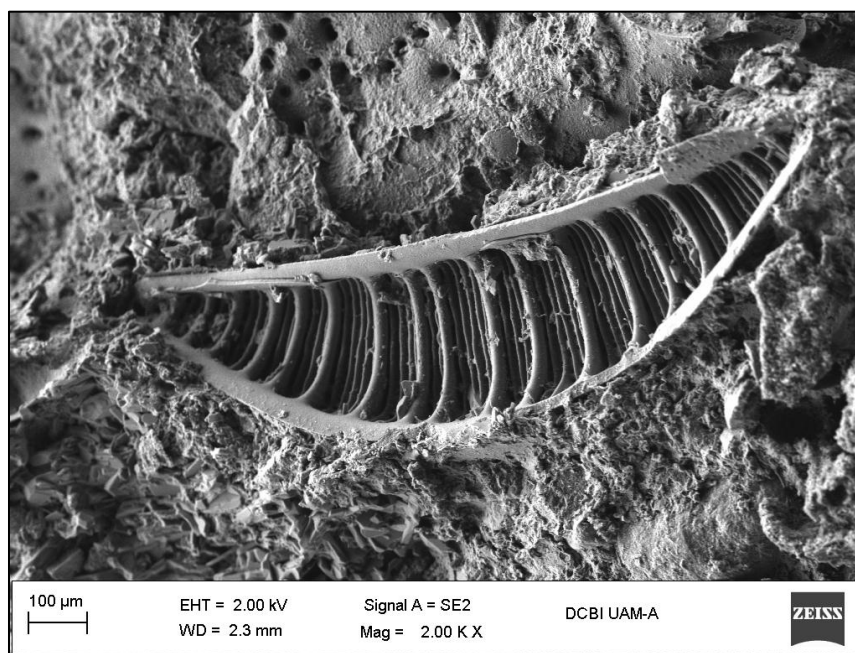
Las imágenes del suelo reforzado con nano-silice en diferentes porcentajes, correspondientes al suelo arcilloso de alta plasticidad con $w=245\%$, por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) se muestran en la Figura 52.



(a)



(b)



(c)

Figura 52. Microscopía del suelo CH, con $w=245\%$ estabilizado con nano- SiO_2 : (a) 0.7% de nano- SiO_2 , (b) 1% de nano- SiO_2 , (c) 3% de nano- SiO_2

Está claro que la resistencia a la compresión simple aumenta con el aumento del contenido de



nano-SiO₂. El mecanismo que representa este aumento de la resistencia no está del todo comprendido, pero probablemente existen dos mecanismos. En el primer mecanismo, mediante la adición de agua a la arcilla, la nano-SiO₂ produce un gel viscoso en conjunción con el agua. Este gel viscoso produce el contacto entre las partículas de arcilla. La cohesión entre las partículas de arcilla debido al gel viscoso, probablemente es más fuerte que la que existe entre las partículas de arcilla debido al agua adsorbida. El gel viscoso lleva a un aumento de la fuerza de fricción entre las partículas de arcilla (Figura 53).

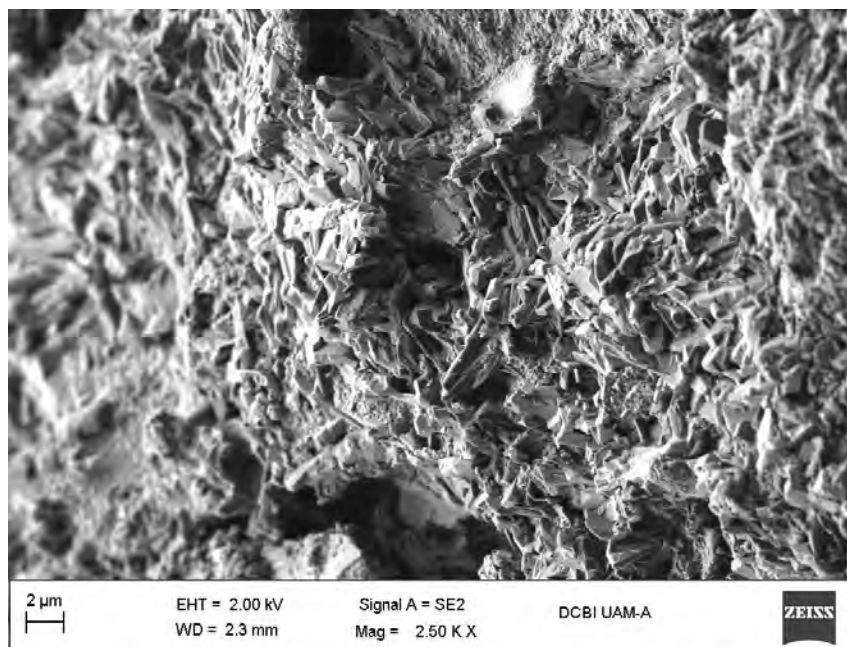


Figura 53. Gel viscoso en conjunción con el agua

En el segundo mecanismo, la nano-SiO₂ hace que la distancia entre las partículas de arcilla sean más pequeñas y hacen que un gran número de partículas de arcilla estén en contacto entre sí. Debido al hecho de que el área de contacto entre las partículas de arcilla aumenta con el aumento de nano-SiO₂, la fuerza de fricción aumenta (Figura 54).

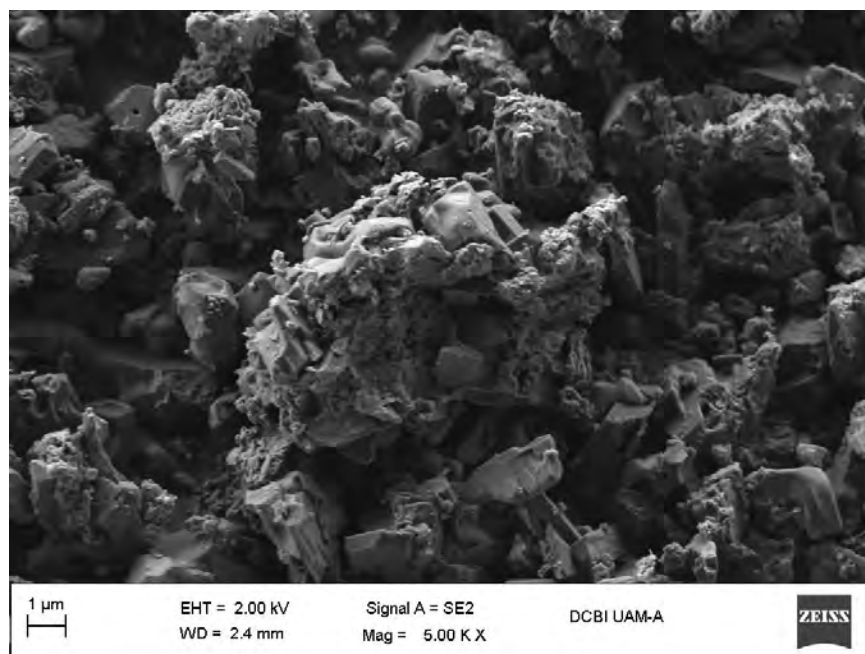


Figura 54. Partículas de arcilla en contacto entre sí

Mediante la adición de nano-SiO₂ a la arcilla, el gel viscoso ocupa los huecos, contribuyendo al aumento en el ángulo de fricción interna del material compuesto. En este aspecto, el aumento de la resistencia del compuesto está relacionado con la fricción creada entre las partículas del suelo, y la nano-SiO₂. Este fenómeno contribuye al aumento en el ángulo de fricción interna del compuesto.



7. Conclusiones

La adición de nanosustancias a suelos de baja capacidad de carga y muy compresibles es un tema fundamental desde diversos puntos de vista: ambiental, económico, desarrollo de comunidades, etc.

En este trabajo se investigó los efectos de la nano-SiO₂ en diferentes porcentajes, sobre las propiedades mecánicas de tres tipos de suelos (arcilla y limo de alta plasticidad), con contenidos de agua muy altos. Se concluye que:

- Las características de resistencia a la compresión simple de las muestras evaluadas se mejoran con la adición de nano-sílice.
- Con el aumento del contenido de nano-SiO₂ se incrementa la resistencia a la compresión simple del suelo limo arcilloso de alta plasticidad, MH (Suelo 1). El incremento de $\sigma_{m\acute{a}x}$ (ó q_u) de la muestra modificada con 3% de nano-SiO₂ es del 50% aproximadamente, con respecto a la muestra natural
- La arcilla plástica con contenido de agua de 245% (Suelo 2), resultó más susceptible a la rigidización conforme se incrementan los porcentajes de nanosustancia adicionada. Es muy evidente que el contenido de nano-SiO₂ que más incrementa la resistencia a la compresión simple de la arcilla es el 3%. El valor de $\sigma_{m\acute{a}x}$ (ó q_u) para la arcilla nanomodificada con 3% de nano-SiO₂ es el doble del alcanzado con la muestra natural.
- Los niveles de $\sigma_{m\acute{a}x}$ (ó q_u) para la arcilla CH (Suelo 3), son menores que los de la arcilla plástica No.2 y casi tres veces menores que las generadas por el limo (comparando únicamente los suelos muestra natural).. Es muy evidente que el contenido de nano-SiO₂ que más incrementa la resistencia a la compresión simple de la arcilla es el 3% sin embargo para este material no se alcanzó a doblar el valor de $\sigma_{m\acute{a}x}$ (ó q_u) de la muestra natural pero se consiguió un importante incremento del 60% entre la arcilla natural y la arcilla nanomodificada (nano-SiO₂ al 3%).
- Se observa que los límites de Atterberg aumentan ligeramente con el aumento de nano sílice, siendo más evidente el incremento en el suelo con mayor contenido de agua.
- Este estudio encontró que la alta reactividad de las partículas de nano-sílice con las partículas del suelo es debido al pequeño tamaño de las partículas podría conducir a mejorar las propiedades del suelo como la plasticidad, la compresión, el índice de expansión y la resistencia ante diversos esfuerzos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado con el apoyo del Laboratorio de Mecánica de Suelos del Instituto de Ingeniería de la UNAM, así como del Laboratorio de Geotecnia del Departamento de Materiales de la UAM-Azcapotzalco además de la colaboración del Ing. Fernando Almanza Hernández en el manejo del Microscopio electrónico de barrido de la misma institución.



8. Referencias

Capítulo 2 Nanociencia y Nanotecnologías

Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados, CIMAV, 2016, “Microscopía Electrónica de Barrido”, disponible en: <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>.

Díaz Felipe, 2012, “Introducción a los nanomateriales”, LECTURAS DE INGENIERÍA 20, pp. 82.

Elices Calafat Manuel , 2012, “Nanomateriales: el tamaño de los materiales tiene importancia”, Departamento de Ciencia de Materiales de la UPM , Universidad Politécnica de Madrid; Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

EPA, US Environmental Protection Agency, disponible en: <https://www.epa.gov/chemical-research/research-nanomaterials>.

Filipponi Luisa and Duncan Sutherland, 2013, “NANOTECHNOLOGIES: Principles, Applications, Implications and Hands-on Activities”, European Commission, pp. 416.

Hutchison J. C., R. Bissessur, and D.F. Shriver, “Conductivity Anisotropy of Polyphosphazene–

Menéndez Amador, 2011, “Una revolución en miniatura: Nanotecnología al servicio de la humanidad”, Sin Fronteras, Universidad de Valencia, pp. 176.

Molins Ricardo, 2008, “Oportunidades y Amenazas de la Nanotecnología Para la Salud, los Alimentos, la Agricultura y el Ambiente”, Innovación y Tecnología, IICA, pp. 52.

Montmorillonite Composite Electrolytes”, *Chemistry of Materials*, Vol.8, No.8, 1996, pp. 1597

Noguez Cecilia, 2013, “Fronteras de la Física en el Siglo XXI”, Instituto de Física, UNAM, México, CopIt-arXives, pp. 442.

Nouailhat Alain, 2008, “An Introduction to Nanoscience and Nanotechnology”, ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc., pp.229.

Oficina Internacional del Trabajo, 2009, “Normas de la OIT sobre seguridad y salud en el trabajo”, Informe/Conferencia Internacional del Trabajo, International Labour Organization, pp. 176.

Pool Jr Charles P.. and Frank J. Owens, 2003, “Introduction to Nanotechnology. John Wiley and Sons Inc. Publications.

Vargas Yolanda, Adolfo Eduardo Obaya Valdivia, Guadalupe Iveth Vargas Rodríguez, Virginia Gómez-Vidales, José Alvaro Chávez Carvayar, Arturo García Bórquez , 2013, “Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores”, Revista Digital Universitaria Vol 14 (5).

Wolf Edward L, 2004, “Nanophysics and Nanotechnology. An Introduction to Modern concepts in



Nanoscience". WILEY-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA.

Capítulo 3 Seguridad

Bakker Dr. M.I., 2010, "Development of an inventory for consumer products containing nanomaterials" www.ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/pdf/study_inventory.pdf

Comisión Europea COM (2008) 366 final. Aspectos reglamentarios de los nanomateriales.

Comisión Europea COM (2012) 572 final. Segunda revisión de la normativa sobre los nanomateriales.

Duarte-Ruiz Alvaro, Thomas Müller, Klaus Wurst, Bernhard Kräutler, 2001, "The *bis*-adducts of the [5,6]-fullerene C60 and anthracene", *Tetrahedron*, Volume 57, (17), Elsevier, pp. 3709-3714.

EU-OSHA (2009). Workplace exposure nanoparticles.

European Commission (2012). SWD 288 final, "Types and uses of nanomaterials, including safety aspects", Accompanying the Communication from the Commission to the European Parliament, the Council and the European Economic and Social Committee on the Second Regulatory Review on Nanomaterials.

European Commission (2012). SWD 288 final, Types and uses of nanomaterials, including safety aspects.

European Commission (2012). SWD 288 final. Types and uses of nanomaterials, including safety aspects.

European Commission (2014). Guidance on the protection of the health and safety of workers from the potential risks related to nanomaterials at work, <http://ec.europa.eu/>

Gautam, A. et al. (2011). Dermal exposure of nanoparticles: an understanding. *Journal of Cell Tissue Research*, vol 11, (1), 2703 – 2708.

Hongjie Dai, 2002, "Carbon nanotubes: opportunities and challenges", *Surface Science*, Volume 500, Issues 1–3, Elsevier, pp. 218-241.

HSE (2010). Fire and explosion properties of nanopowders.

Hurst Petrosko Sarah, Catherine A. Fromen, Evelyn Auyeung, Joseph M. DeSimone, and Chad A. Mirkin, 2013, "Nanotechnology An Enduring Bridge Between Engineering and Medicine", Fall Issue of *The Bridge on the Convergence of Engineering and the Life Sciences*, volume 43 (3), pp. 80.



Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), 2015, "Seguridad y salud en el trabajo con nanomateriales", Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), Madrid, pp. 62.

Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), 2015, "Riesgos derivados de la exposición a nanomateriales en distintos sectores: construcción", Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), Madrid, pp. 30.

International Agency for Research on Cancer, "Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans" <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol93/index.php>

IRSST (2008). R-589 Health effects of nanoparticles. Second edition.

ISO/TS 80004-1:2010. Nanotechnologies. Vocabulary. Part 1: Core terms.

ISO/TS 80004-4:2011. Nanotechnologies. Vocabulary. Part 4: Nanostructured materials.

Lam, C.W et al. (2004). Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation. *Toxicological Sciences*, 77, 126-134.

Nanotoolkit. Working Safely with Engineered Nanomaterials in Academic Research Settings. California Nanosafety Consortium of Higher Education 04/19/2012.

Niwa, Y. et al. (2007). Nano-sized carbon black exposure exacerbates atherosclerosis in LDL-receptor knockout mice, *Circulation Journal: Official Journal of the Japanese Circulation Society*, 71, 1157-1161.

Norma UNE-ISO/TR 12885:2010 IN "Nanotecnologías Prácticas de seguridad y salud en lugares de trabajo relacionados con las nanotecnologías. http://www.aenor.es/aenor/normas/normas/quees_norma.asp#.WDxtF32SmFw

Oberdörster, G., et al (2004). Translocation of Inhaled Ultrafine Particles to the Brain. *Inhalation Toxicology*, 16(6-7): p. 437-445.

Oberdörster, G., et al. (2004). Translocation of Inhaled Ultrafine Particles to the Brain. *Inhalation Toxicology*, 2004, (6-7): p. 437-445

Oberdörster, G., et al. (2007). Toxicology of nanoparticles: a historical perspective. *Nanotoxicology*.

Oberdörster, G., Oberdörster, E. (2005) "Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles". *Environmental Health Perspectives*. Vol. 113, number (7).

Oberdörster, G., Oberdörster, E. (2005) "Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving From



Studies of Ultrafine Particles". Environmental Health Perspectives. Vol. 113, number 7.

Oberdöster, G. (2007). Nanoparticles and the brain: cause for concern? Amino Acids, vol 33, (3): XXVIII – XXVIII.

OSHA. Nanotechnology Standards. Retrieved June 24, 2011 from http://www.osha.gov/dsg/nanotechnology/nanotech_standards.html

Poland, C.A et al. (2008). Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study. Nature Nanotechnology, 3, 423-428.

Recomendación de la Comisión Europea de 18 de octubre de 2011 relativa a la definición de nanomaterial (2011/696/UE). Pendiente de revisión.

Shvedova, A.A et al. (2005). Unusual inflammatory and fibrogenic pulmonary responses to single-walled carbon nanotubes in mice. Am. J. Physiol. Lung Cell Mol Physiol. L698-L708.

Takagi, A et al. (2008). Induction of mesothelioma in p53+/- mouse by intraperitoneal application of multi-wall carbon nanotube. The Journal of Toxicological Sciences, 33, 105-116.

UK Nanosafety Partnership group (2012). Working safely with nanomaterials in research and development.

UNE-CEN ISO/TS 27687:2010. Nanotecnologías. Terminología y definiciones para nano-objetos. Nanopartícula, nanofibra y nanopláca.

UNE-ISO/TR 12885 IN: 2010. Nanotecnologías. Prácticas de seguridad y salud en lugares de trabajo relacionados con las nanotecnologías.

Vance, M. E., Kuiken, T., Vejerano, E. P., McGinnis, S. P., Hochella, M. F., Jr., Rejeski, D. and Hull, M. S. (2015) Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6, 1769-1780.

Warheit, D.B et al. (2004). Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nanotubes in rats. Toxicological Sciences, 77, 117-125.

Capítulo 4 Aplicaciones

Akhra Georges (2000), "Smart Materials and Smart Systems for the Future", Canadian Military Journal, pp. 32.

Applications and Advances in Electronic-Nose Technologies, Alphas D. Wilson and Manuela Baietto Accepted 2009 Jun 25, Southern Research Station, USDA Forest Service, P.O. Box 227, Stoneville,



Mississippi, 38776, USA.

ASCE. (2005). "Report card for America's infrastructure. American society of civil engineers" "<http://www.asce.org>" (Mar. 8, 2008).

Balaguru, P. N., "Nanotechnology and Concrete: Background, Opportunities and Challenges." Proceedings of the International Conference – Application of Technology in Concrete Design, Scotland, UK, p.113-122, 2005.

BASF, <http://www.basf.de>.

Baughman, R. H., Zakhidov, A. A., and de Heer W. (2002). "Carbon nanotubes— the route toward applications." *Science*, 297(5582), 787–792.

Beatty, C. (2006). "Nanomodification of asphalt to lower construction temperatures." NSF Workshop on Nanotechnology, Material Science and Engineering, National Science Foundation, Washington, DC.

Berra M., F. Carassiti, T. Mangialardi, A.E. Paolini, M. Sebastiani, 2012, "Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes", pp.10.

Castano, V.M. and Rodriguez, R, 'A nanotechnology approach to high performance anti-graffiti coatings'. London, Oct. 2003

Goddard III, W.A., Brenner, D.W., Lyshevski, S.E. and Iafrate, G.J. "Properties of High-Volume Fly Ash Concrete Incorporating Nano-SiO₂." *Cement and Concrete Research*, vol.34, p.1043-1049, 2004.

Kin-Tak Lau, and David Hui. "The revolutionary creation of new advanced materials—carbon nanotube composites." *Composites: Part B* 33, no. 4 (2002): 263-277.

Maghsoudi A.A. and F. Arabpour Dahoei, 2009, "Application of Nanotechnology in Selfcompacting Concrete Design", pp.16.

Mann, S. (2006). "Nanotechnology and Construction," *Nanoforum Report*. www.nanoforum.org, May 30, 2008

PCI, TR-6-03. Interim Guidelines for the Use of Self-Consolidating Concrete in Precast/ Chicago: Concrete Institute, 2003.

Pilkington, <http://www.activglass.com/>.

R. Yu, P. Spiesz, H.J.H. Brouwers, 2014, "Effect of nano-silica on the hydration and microstructure development of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with a low binder amount", pp.11.

Sattawat Haruehansapong, Tawich Pulngern , Somchai Chucheepsakul, 2013, "Effect of the particle size of nanosilica on the compressive strength and the optimum replacement content of cement mortar containing nano-SiO₂", pp. 7.



Shah, S. P., and A. E. Naaman. "Mechanical Properties of Glass and Steel Fiber Reinforced Mortar." *ACI Journal* 73, no. 1 (Jan 1976): 50-53.

Sobolev, K. and Gutierrez, M. F. (2005). "How Nanotechnology can Change the Concrete World," *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 84, no. 10, p. 14-16.

V Kartik Ganesh (2012), "Nanotechnology in Civil Engineering", *European Scientific Journal (ESJ)*, pp. 10.

Capítulo 5 Físico Química de las Arcillas

Arenivar, B. A., Martínez, G. C. e Ivania, L. (2012). *Evaluación fisicoquímica de arcillas naturales existentes en el campo geotérmico de Berlín, Usulután y elaboración del diagnóstico de su comportamiento reológico durante perforación de pozos geotérmicos*, Tesis para obtener el grado de Ingeniera química, FIA-UES, El Salvador.

Barbeta Gabi Solà, 2000, "Antecedentes científicos. Propiedades de la Tierra como Material de Construcción", Tesis Doctoral, pp. 124.

Berra M., F. Carassiti, T. Mangialardi, A. E. Paolini, and M. Sebastiani. (2012). "Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes", *Construct. Build. Mater.*, 35, 666-675.

Besoain Eduardo, 1985, "Mineralogía de arcillas de suelos", Número 60 de Serie de libros y materiales educativos, Bib. Orton IICA / CATIE, 1205 páginas.

Carretero León María Isabel, Manuel Pozo Rodríguez, 2007, "Mineralogía Aplicada. Salud y Medio Ambiente", Paraninfo, España, pp. 406.

Fernández Navarro Jose M., 1962, "Plasticidad de las arcillas", Departamento de Silicatos del Patronato "Juan de la Cierva", de Investigación Técnica, Boletín Sociedad de Cerámica y Vidrio, Vol 1 (7), Pp. 449-473.

Franco Urquiza Edgar A. y María Lluïsa MasPOCH Rulduà, 2009, "Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de Nanocompuestos poliméricos", *Ingenierías*, Vol. XII (44), pp. 35-41.

Heras César M. y Martínez, 1992, "Glosario terminológico para el estudio de cerámicas arqueológicas.", *Revista Española de Antropología Americana* Vol 22, pp. 9-34.

Hou P. K., S. Kawashima, D. Y. Kong, D. J. Corr, J. S. Qian, and S. P. Shah. (2012). "Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property", *Compos. Part B-Eng.*, 45, 440-448.

Juárez Badillo Eulalio, Alfonso Rico Rodríguez, 2005, "Mecánica de Suelos" Tomo 1, Fundamentos de la Mecánica de Suelos, Limusa, 644 p.



Kong D. Y., Y. Su, X. F. Du, Y. Yang, S. Wei, and S. P. Shah. (2013). "Influence of nano-silica agglomeration on fresh properties of cement pastes", *Construct. Build. Mater.*, 43, 557-562.

Kryuchkova Marina, Anna Danilushkina, Yuri Lvov and Rawil Fakhrullin, 2016, "Evaluation of toxicity of nanoclays and graphene oxide in vivo: a Paramecium caudatum study", *Royal Society of Chemistry*, pp. 442-452.

Lorenzo Stievano Miguel A. Vicente, , and Jean-François Lambert, 2006, "Preparation of pillared clays using polycations preformed with a structuring agent", *Materiales Arcillosos: de la Geología a las Nuevas Aplicaciones*, Salamanca.

Marsal Raúl J., Marcos Mazari, 1959, "El Subsuelo de la Ciudad de México", *Primer Congreso Panamericano de Mecánica de Suelos y Cimentaciones*, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México.

Mustafa Mahmood Al-Iessa Mohammed, Universidad de Philadelphia, Faculty Members website, consultado: 2016, disponible en: <http://www.philadelphia.edu.jo/academics/maliessa/index.php>

Oltulu M. and R. Sahin. (2013). "Effect of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-Fe₂O₃ powders on compressive strengths and capillary water absorption of cement mortar containing fly ash: A comparative study", *Energy Build.*, 58, 292-301.

Reséndiz González Mary Cruz y Jesús Castrellón-Uribe, 2005, "Microscopio de Fuerza Atómica", *Encuentro de Investigación en Ingeniería Eléctrica*, México, pp. 13.

Senff L., D. Hotza, W. L. Repette, V. M. Ferreira, and J. A. Labrincha. (2010). "Mortars with nano-SiO₂ and micro-SiO₂ investigated by experimental design", *Construct. Build. Mater.*, 24, 1432-1437.

Senff L., J. A. Labrincha, V. M. Ferreira, D. Hotza, and W. L. Repette. (2009). "Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars", *Construct. Build. Mater.*, 23, 2487-2491.

Shakhmenko G., I. Juhneva, and A. Korjakins. (2013). "Influence of sol-gel nanosilica on hardening processes and physically-mechanical properties of cement paste", *Mod. Build. Mater., Struct. Techn.*, 57, 1013-1021.

Sociedad Española de Arcillas (SEA), 2006, "Materiales arcillosos: de la geología a las nuevas aplicaciones", Salamanca, pp. 319.

T. Meng, Y. C. Yu, X. Q. Qian, S. L. Zhan, and K. L. Qian. (2012). "Effect of nano-TiO₂ on the mechanical properties of cement mortar", *Construct. Build. Mater.*, 29, 241-245.

Taha M. R. and O. M. E. Taha. (2012). "Influence of nano-material on the expansive and shrinkage soil behavior", *J. Nanoparticle Res.*, 14, 13.

UDC (2016) *Apuntes para el curso de Geología aplicada de la carrera Tecnología en Ingeniería Civil*:



Unidad 2 Mineralogía, Universidade da Coruña, España.

Wang L. F.. (2011). "Experimental researches on microstructure of nanometer silicon and cement-stabilized soils", *Adv. Strut. Eng.*, 94-96, 358-364.

William D. Johns and Edward C. Jonas, 1954, "Some Observations on the Relation between Isomorphism and Properties of Clays", *The Journal of Geology* , Vol. 62, No. 2 (Mar., 1954), pp. 163-171.

Capítulo 6 Resultados

Braja M Das, 2013 "Fundamentals of Geotechnical Engineering, 5th Edition, Cengage Learning

Changizi y Haddad, 2015 "Strength properties of soft clay treated with mixture of nano-SiO₂ and recycled polyester fiber", *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 7 (2015) 367-378.

Domínguez y Almanza, 2001 "Manual de Prácticas de Laboratorio de Geotecnia", Departamento de Materiales, CBI, Uam Azcapotzalco.

Hamidi y Hooresfand, 2012 "Effect of fiber reinforcement on triaxial shear behavior of cement treated sand", *Geotextiles and Geomembranes*, 36 (2013) 1-9

Hareesh y Vinothkumar, 2016 "Assessment of nano materials on Geotechnical properties of Clayey soils", *International Conference on Engineering Innovations and Solutions (ICEIS – 2016)*

Marsal y Mazari, 1960 "El Subsuelo de la Ciudad de México", ICA

Mohammad y Bahari, 2013 "The Strength Characteristics of Silty Soil Stabilized Using NanoClay", *7thSASTech 2013*, Iran, Bandar-Abbas. 7-8 March, 2013

Mohammadi y Niazian, 2013 "Investigation of Nano-clay effect on geotechnical properties of rasht clay", *Issue 3 volume 3*, May-June 2013

Park, 2010 "Unconfined compressive strength and ductility of fiber-reinforced cemented sand", *Construction and Building Materials*, 25 (2011) 1134-1138

Taha, 2012 "Influence of nano-material on the expansive and shrinkage soil behavior", *J Nanopart Res* (2012) 14:1190.