UNIVERSIDAD EUROPEA DE MADRID

ESCUELA DE ARQUITECTURA, INGENIERÍA, CIENCIA Y COMPUTACIÓN (STEAM)

GRADO EN INGENIERÍA EN SISTEMAS INDUSTRIALES

MENCIÓN MECÁNICA

TRABAJO FIN DE GRADO

"OPTIMIZACIÓN DE MATERIALES ALTERNATIVOS CEMENTANTES CON NANOTUBOS DE CARBONO PARA SU DESEMPEÑO COMO SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA TÉRMICA"

Alumno:

D. ENRIQUE DANIEL PINTO DE ALMEIDA

Directores:

D. JOSÉ LUIS AGUILAR GARCÍA

Dª. IRENE RAMÓN ÁLVAREZ

JUNIO 2026

TÍTULO: “OPTIMIZACIÓN DE MATERIALES ALTERNATIVOS CEMENTANTES CON NANOTUBOS DE CARBONO PARA SU DESEMPEÑO COMO SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA TÉRMICA”

AUTOR:

D. Enrique Daniel Pinto De Almeida

DIRECTORES DEL PROYECTO:

D. José Luis Aguilar García

Dª. Irene Ramón Álvarez

FECHA: 07 de junio de 2026

RESUMEN

Este Trabajo de Fin de Grado aborda la optimización de materiales cementantes alternativos para su aplicación en sistemas de almacenamiento de energía térmica (TES) mediante la incorporación de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs). La investigación se centra en morteros de arcilla calcinada con piedra caliza (LC^3), una alternativa de bajo clínker capaz de reducir las emisiones de CO_2 hasta en un 40% frente al Cemento Portland convencional (PC). Con el propósito de mitigar la baja conductividad térmica intrínseca de estas matrices cementantes, se diseñaron morteros dopados con un 0,05% en peso de MWCNTs empleando un protocolo de dispersión ultrasónica. Los materiales fueron ensayados en estado de control (temperatura ambiente) y tras un régimen de fatiga térmica de 20 ciclos continuos entre 30 y 250 °C. La caracterización físico-mecánica integró ensayos de compresión uniaxial, la determinación de la conductividad térmica, densidad y calor específico, y el monitoreo en tiempo real de la cinética de transferencia de calor interna mediante termopares embebidos en bloques cúbicos.

La incorporación de MWCNTs produce efectos mecánicos distintos según la matriz y la temperatura. A temperatura ambiente, refuerzan eficazmente el sistema PC (+29,99%, hasta 55,65 MPa), mientras que en el LC^3 generan una leve reducción (-3,38%) por las dificultades de dispersión asociadas a la elevada área superficial de la arcilla calcinada. Tras 20 ciclos térmicos entre 30 y 250 °C, el comportamiento se invierte: el sistema PC MWCNTs colapsa con una pérdida del 40,84% por incompatibilidad de expansión térmica, en tanto que el LC^3 MWCNTs mantiene su integridad con una variación insignificante del -0,78%. La matriz LC^3 muestra una elevada estabilidad tras el ciclado térmico, ya que su microestructura experimenta transformaciones asociadas a la activación de la arcilla durante el tratamiento térmico, lo que favorece la densificación del material mediante la precipitación de nuevos productos de reacción.

Los MWCNTs mejoran significativamente el comportamiento térmico de las matrices cementantes al crear una red de percolación que actúa como puentes conductores, elevando la conductividad térmica un 25,64% en el PC y un 10,08% en el LC^3. En este último, además, aumentan la capacidad calorífica un 7,39%, incrementando la inercia térmica del sistema. Dinámicamente, contrarrestan la pérdida de calor por deshidratación inicial, logrando que el LC^3 MWCNTs retenga temperaturas un 15,1% superiores al PC de referencia en la descarga en el Ciclo 10, con una penalización en tiempos de carga de apenas un 5,71%.

En conjunto, la sinergia entre LC^3 y MWCNTs resuelve las dos principales limitaciones del LC^3 frente al PC, su menor conductividad térmica y su vulnerabilidad mecánica ante el ciclado térmico, consolidándose como una alternativa de vanguardia que iguala o supera la eficiencia del cemento convencional con una estabilidad termomecánica predecible y duradera.

Palabras clave:

Almacenamiento de energía térmica (TES); Cementos de arcilla calcinada y caliza (LC^3); Cemento Portland (PC), Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs); Ciclado Térmico.

ABSTRACT

This Bachelor's Thesis addresses the optimization of alternative cementitious materials for thermal energy storage (TES) systems through the incorporation of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). The research focuses on limestone calcined clay cement (LC^3) mortars, a low-clinker alternative capable of reducing CO_2 emissions by up to 40% compared to conventional Portland cement (PC). To mitigate the low intrinsic thermal conductivity of these cementitious matrices, composite mortars were designed and doped with 0.05 wt. % of MWCNTs using an ultrasonic dispersion protocol. The materials were tested in a control state (ambient temperature) and after a thermal fatigue regime consisting of 20 continuous cycles between 30 and 250 °C. The physical-mechanical characterization integrated uniaxial compression tests, the determination of thermal conductivity, density, and specific heat, and the real-time monitoring of internal heat transfer kinetics via thermocouples embedded in cubic blocks.

The incorporation of MWCNTs produces distinct mechanical effects depending on the matrix type and temperature conditions. At ambient temperature, they effectively reinforce the PC system (+29.99%, up to 55.65 MPa), whereas in the LC^3 matrix, they induce a slight reduction (-3.38%) due to dispersion challenges associated with the high surface area of the calcined clay. After 20 thermal cycles between 30 and 250 °C, this behavior is reversed: the PC MWCNTs system collapses with a 40.84% loss due to thermal expansion mismatch, while the LC^3 MWCNTs retains its integrity with an insignificant variation of only -0.78%. The LC^3 matrix exhibits high stability after thermal cycling, as its microstructure undergoes transformations linked to clay activation during heat treatment, which promotes material densification through the precipitation of new reaction products.

Furthermore, MWCNTs significantly improve the thermal behavior of the cementitious matrices by creating a percolation network that acts as conductive pathways, increasing thermal conductivity by 25.64% in the PC and 10.08% in the LC^3. In the latter, they also increase the specific heat capacity by 7.39%, enhancing the thermal inertia of the system. Dynamically, they counteract heat loss from initial dehydration, enabling the LC^3 MWCNTs to retain temperatures 15.1% higher than the reference PC during discharge in Cycle 10, with a charging time penalty of a subtle 5.71%.

Overall, the synergy between LC^3 and MWCNTs resolves the two main limitations of LC^3 compared to PC, its lower thermal conductivity and its mechanical vulnerability under thermal cycling, consolidating this binomium as a cutting-edge alternative that matches or exceeds the efficiency of conventional cement with a predictable and durable thermomechanical stability.

Keywords:

Thermal Energy Storage (TES); Limestone Calcined Clay Cement (LC^3); Portland Cement (PC); Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs); Thermal Cycling.

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

PC – Cemento Portland

LC^3 – Limestone Calcined Clay Cement (Cemento con arcilla calcinada y caliza)

PCM – Material de Cambio de Fase (Phase Change Material)

TES – Almacenamiento térmico de energía

CNTs – Carbon nanotubes (Nanotubos de carbono)

SWCNTs – Single-walled carbon nanotubes (Nanotubos de carbono de pared simple)

MWCNTs – Multi-walled carbon nanotubes (Nanotubos de carbono de pared multiple)

HTF – Fluido de Transferencia de Calor (Heat Transfer Fluid)

Cp – Capacidad calorífica específica

CASH – Hidrosilicatos de calcio y aluminio (Calcium–Aluminum–Silicate–Hydrate)

PCE – Éteres policarboxílicos (Polycarboxylate Ether)

LOI – Pérdida por calcinación (Loss on Ignition)

HM – Cementos Híbridos (Hibrid Materials)

AAM – Cementos activados alcalinamente

SCM – Material cementicio suplementario

FRX – Fluorescencia de rayos X (X-ray fluorescence)

SP – Superplastificante (Superplasticizer)

DSC – Calorimetría diferencial de barrido (Differential scanning calorimetry)

ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN....3
ABSTRACT....4
ÍNDICE DE ABREVIATURAS....5
ÍNDICE DE CONTENIDOS....6
ÍNDICE DE FIGURAS....8
ÍNDICE DE TABLAS....10
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN....11
1.1 Motivación del trabajo....11
1.2 Objetivos....13
Capítulo 2. ESTADO DEL ARTE....14
2.1 Problemática ambiental del cemento convencional....14
2.2 El Cemento Portland (PC) como medio de almacenamiento de energía térmica....15
2.3 Materiales cementantes sostenibles alternativos al PC....16
2.4 Cementos activados alcalinamente (AAM)....17
2.5 Cementos Híbridos (HM)....17
2.6 LC^3: arcilla calcinada con piedra caliza....18
2.7 Almacenamiento de Energía Térmica (TES)....19
2.7.1 Principios y mecanismos de integración....19
2.7.2 Criterios para la selección de materiales....20
2.7.3 Fundamentos de almacenamiento de energía térmica (TES)....21
2.7.4 Rol de los materiales cementantes como sistemas TES....25
2.8 Nanotubos de Carbono (CNTs) en matrices cementantes....27
2.8.1 Mecanismos de mejora térmica....28
2.8.2 Mecanismos de mejora mecánica....29
2.8.3 Dispersión....29
Capítulo 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL....31
3.1 Materiales....31
3.1.1 Precursores....31
3.1.2 Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs)....31
3.2 Formulación de morteros....35
3.2.1 Desafíos en el amasado y ajuste de la relación L/S....38

3.2.2 Fabricación de probetas....39
3.3 Equipamiento....41
3.3.1 Tratamiento de los morteros....41
3.3.2 Ensayos de caracterización....41
Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN....45
4.1 Comportamiento mecánico....45
4.2 Comportamiento térmico....48
4.2.1 Propiedades termofísicas: densidad, conductividad térmica y calor específico....48
4.2.2 Secado térmico y pérdida de masa....49
4.2.3 Análisis Comparativo de la cinética térmica transitoria: Ciclo 1 vs. Ciclo 10....51
4.2.4 Comportamiento dinámico de carga y descarga (Análisis de los ciclos 1, 5 y 10)....55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: **(a)** Representación esquemática de los mecanismos de transferencia de calor en el hormigón, y **(b)** Conductividad térmica de mezclas de hormigón expuestas a temperaturas elevadas [35]. 16

Figura 2: Familias de tecnologías de almacenamiento de energía térmica 22

Figura 3 – MWCNTs con alto grado de pureza 32

Figura 4 – MWCNTs en su estado original 32

Figura 5 – Nanotubos de Carbono de pared múltiples 32

Figura 6 – Balanza analítica de alta precisión.....32

Figura 7 – Vaso precipitado con las dosis de MWCNTs y H_2O 34

Figura 8 – Equipo sonificador Fisherbrand FB15051 35

Figura 9 – Ensayo de consistencia para definir la relación L/S adecuada en cada sistema 37

Figura 10 – Mezcladora planetaria Proeti empleada para la homogeneización de las distintas series de mortero objeto de estudio.....38

Figura 11 – Moldes rectangulares de 4 x 4 x 16 cm 39

Figura 12 – Probetas prismáticas PC 39

Figura 13 – Probetas prismáticas LC^3.....39

Figura 14 – Moldes cilíndricos de 50 mm de diámetro y 5 mm de espesor.....40

Figura 15 – Probetas discoidales PC.....40

Figura 16 – Moldes cúbicos de 7 x 7 x 7 cm. 40

Figura 17 – Termopar tipo K 40

Figura 18 – Probetas cúbicas PC y LC^3 40

Figura 19 – Máquina de ensayos universales Microtest, equipada con célula de carga de 200 kN.....42

Figura 20 – Analizador DTC-25 43

Figura 21 – equipo Ultrapyc 5000 (Anton Paar).....43

Figura 22 – DSC 822 (Mettler Toledo GmbH).....44

Figura 23 – Gráfica de ensayo de resistencia mecánica de los diferentes sistemas 45

Figura 24 – Gráfica de pérdida de masa por tratamiento térmico a 100 °C de los sistemas evaluados. 50

Figura 25 – Gráfica del sistema de referencia PC de los 10 ciclos. 51

Figura 26 – Comportamiento térmico cíclico del sistema PC (Ciclo 1 vs. Ciclo 10). 53

Figura 27 – Comportamiento térmico cíclico del sistema PC MWCNTs (Ciclo 1 vs. Ciclo 10). 53

Figura 28 – Comportamiento térmico cíclico del sistema LC^3 (Ciclo 1 vs. Ciclo 10).....53

Figura 29 – Comportamiento térmico cíclico del sistema LC^3 MWCNTs (Ciclo 1 vs. Ciclo 10).....53

Figura 30 – Gráfica detallada del Ciclo 1 para los diferentes sistemas.....56

Figura 31 – Gráfica detallada del Ciclo 5 para los diferentes sistemas.....56

Figura 32 – Gráfica detallada del Ciclo 10 para los diferentes sistemas.....56

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 – Composición química de los precursores (%WT) mediante FRX 31

Tabla 2 – Dosificación de los diferentes sistemas de morteros estudiados.....36

Tabla 3 – Propiedades termofísicas de los sistemas evaluados.....48

Tabla 4 – Temperaturas registradas en el núcleo de las probetas durante las etapas de carga y descarga del Ciclo 1, y variaciones relativas respecto al sistema de referencia PC.....58

Tabla 5 – Temperaturas registradas en el núcleo de las probetas durante las etapas de carga y descarga del Ciclo 5, y variaciones relativas respecto al sistema de referencia PC.....60

Tabla 6 – Temperaturas registradas en el núcleo de las probetas durante las etapas de carga y descarga del Ciclo 10, y variaciones relativas respecto al sistema de referencia PC.....60

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Motivación del trabajo

La descarbonización del sector energético y de la construcción representa uno de los desafíos más apremiantes del siglo XXI. La industria del cemento es responsable de una fracción significativa de las emisiones antropogénicas de CO_2, estimadas entre el 8% y el 10% de las emisiones globales [1], [2]. Esta realidad ha impulsado una intensa búsqueda de ligantes alternativos bajos en carbono, lo que incluye la optimización termodinámica de clínkers para cementos mezclados, el desarrollo de cementos de base caliza y la exploración de sistemas compuestos como el cemento de arcilla calcinada con piedra caliza (LC^3); destacando este último por su potencial de escalabilidad y sostenibilidad [1], [2], [3]. Ante la emergencia climática y los objetivos de descarbonización fijados en acuerdos internacionales, la ingeniería de materiales requiere urgentemente alternativas que minimicen la huella de carbono sin comprometer las prestaciones técnicas y mecánicas del material compuesto.

Simultáneamente, la transición hacia un modelo energético basado en fuentes renovables intermitentes, como la energía solar, exige el desarrollo de sistemas de Almacenamiento de Energía Térmica (TES, por sus siglas en inglés) que sean eficientes y económicamente escalables [4], [5]. Para el almacenamiento mediante calor sensible, los materiales cementantes se presentan como candidatos ideales debido a su alto calor específico, facilidad de moldeo, bajo coste y amplia disponibilidad a nivel global [6], [7]. En la actualidad, los materiales cementantes tradicionales, en particular el hormigón convencional formulado con Cemento Portland (PC), constituyen una opción técnicamente viable y ampliamente desarrollada en diversas investigaciones para este tipo de aplicaciones [6], [8], [9], [10], [11]. Lejos de ser una tecnología obsoleta, la comunidad científica continúa perfeccionando matrices basadas en PC para aplicaciones en entornos de alta exigencia térmica y estructural, como los pozos de inyección de CO_2 [12], hormigones de blindaje contra la radiación en centrales nucleares [13], y el desarrollo de hormigones de ultra-altas prestaciones (UHPC) mediante técnicas innovadoras de curado por carbonatación [14], [15].

Investigaciones como las de Paul, C. et al. y Torres-Ortega, R. et al. demuestran que la incorporación de Materiales Cementantes Suplementarios (SCMs) y subproductos industriales permite controlar el calor de hidratación y mejorar significativamente las propiedades mecánicas y microestructurales del PC [15], [16]. Históricamente, los mejores resultados de optimización termomecánica en estas matrices se han obtenido mediante la incorporación de escoria de alto horno [17], [18]. No obstante, la transición ineludible de las industrias siderúrgicas hacia modelos de producción más sostenibles y procesos de descarbonización de las acerías compromete a corto plazo la disponibilidad comercial de estas escorias. Por otra parte, la viabilidad de implementar Materiales Activados Alcalinamente (AAM) o cementos híbridos con porcentajes de sustitución de PC extremadamente elevados (en torno al 80%) encuentra barreras severas para su transferencia tecnológica, dado que la industria cementera tradicional rechaza estos sistemas debido al desplazamiento mayoritario del cemento como ligante principal. En este escenario, la tecnología LC^3 surge como una vía equilibrada y estratégicamente viable para el sector industrial, al limitar la sustitución a aproximadamente el 50% del PC utilizando arcillas y calizas, recursos minerales caracterizados por su inmensa abundancia geológica a nivel mundial [3], [19].

Pese al gran interés industrial que despierta el sistema LC^3, el conocimiento científico sobre sus propiedades térmicas y reológicas es todavía incipiente en comparación con su caracterización

estructural convencional [20]. El salto tecnológico hacia el LC^3 en aplicaciones de ingeniería térmica avanzada se enfrenta a desafíos críticos. Investigaciones previas, como la de Mañosa, J. et al. han evidenciado que las matrices de LC^3 pueden presentar desventajas frente al PC tradicional, específicamente una menor resistencia mecánica inicial, variaciones desfavorables en su porosidad capilar y una vulnerabilidad acusada ante condiciones de fatiga térmica y ciclos de carga y descarga en sistemas TES [21], [22], [23]. A estas limitaciones microestructurales se le suma la baja conductividad térmica intrínseca que heredan todos los materiales compuestos de base cementante, un factor crítico que restringe drásticamente la velocidad de transferencia de calor durante los procesos de carga y descarga de energía, reduciendo la eficiencia global del bloque de almacenamiento [24], [25].

Para superar esta doble barrera, la deficiente conductividad térmica general y la penalización de la porosidad y resistencia cíclica en el LC^3, la nanotecnología ofrece una estrategia potencialmente eficaz mediante la incorporación de Nanotubos de Carbono de pared múltiple (MWCNTs) [26], [27]. La introducción de dosificaciones óptimas y reducidas de MWCNTs en la matriz cementante permite el desarrollo de materiales compuestos avanzados de altas prestaciones, mejorando tanto su conductividad térmica como su resistencia mecánica y reología [26], [28], [29]. Estos nanorrefuerzos tienen el potencial de crear redes de percolación térmica que aceleran el flujo de calor en el interior del mortero y, simultáneamente, incrementan la resistencia mecánica mediante mecanismos de puenteo de microfisuras (*crack-bridging*) y la densificación de la matriz sólida a nivel nanométrico [27], [30], [31].

Por consiguiente, la presente investigación propone una solución sinérgica: la funcionalización de matrices cementantes sostenibles basadas en tecnología LC^3 mediante la incorporación de un 0,05% en peso de MWCNTs [32]. Se busca demostrar que el establecimiento de esta red nanométrica no solo optimizará la transferencia y conductividad térmica del sistema, sino que compensará las limitaciones mecánicas y de porosidad detectadas en el LC^3, actuando como un refuerzo a nanoescala capaz de mitigar la microfisuración inducida por la fatiga térmica (*spalling*) [21], [26]. De este modo, este trabajo se orienta a consolidar el diseño de un nuevo material compuesto que rompa con la barrera histórica de la transferencia de calor en hormigones, alineando la viabilidad técnica del almacenamiento energético con la sostenibilidad que exige la industria actual [8], [32].

1.2 Objetivos

El objetivo general de este Trabajo Fin de Grado es evaluar y optimizar, mediante la incorporación de nanotubos de carbono (CNTs), materiales cementantes alternativos más sostenibles que el cemento Portland (PC), basados en cementos de arcilla calcinada y caliza (LC^3), para su aplicación como sistemas de almacenamiento de energía térmica.

Para la consecución de este propósito principal, se establecen los siguientes objetivos específicos:

- Preparar y caracterizar probetas de referencia de PC y LC^3 sin dopar, estableciendo una base comparativa inicial de su desempeño mecánico y físico.
- Diseñar y fabricar formulaciones de PC y LC^3 dopadas con distintas concentraciones de MWCNTs, optimizando el proceso de dispersión para garantizar una distribución homogénea en la matriz cementante.
- Determinar las propiedades termofísicas fundamentales, tales como la conductividad térmica, densidad y el calor específico de las formulaciones desarrolladas, cuantificando la mejora en la transferencia de calor aportada por la red de percolación de los nanotubos.
- Caracterizar el comportamiento mecánico de las distintas matrices antes y después del ciclado térmico, evaluando la influencia de los MWCNTs en la resistencia a compresión y su capacidad de refuerzo microestructural.
- Evaluar el efecto del ciclado térmico en las propiedades mecánicas y térmicas, comparando materiales dopados y sin dopar, y determinar su idoneidad frente a soluciones convencionales.

Capítulo 2. ESTADO DEL ARTE

2.1 Problemática ambiental del cemento convencional

El Cemento Portland (PC) ha dominado la industria de la construcción durante más de un siglo debido a su robustez mecánica y disponibilidad global. Se produce mediante la calcinación de una mezcla de caliza y arcilla a temperaturas muy elevadas (1450 °C) para formar clínker, el cual se muele posteriormente con yeso [1].

Sin embargo, su producción conlleva una problemática ambiental severa y abarca el agotamiento de recursos, el consumo energético, las emisiones atmosféricas y la huella hídrica. La producción de cemento Portland (PC) es intensiva en energía y emisiones. Estudios recientes indican que producir una sola tonelada de PC requiere la extracción y procesamiento de entre 1.5 y 2.8 toneladas de materias primas, fundamentalmente piedra caliza y arcilla [2].

Además, para transformar estas materias primas en clínker, es necesario elevar la temperatura de los hornos hasta los 1450 °C. Este requisito térmico conlleva un consumo energético aproximado de 4 GJ por tonelada de cemento producido. Teniendo en cuenta la producción mundial anual (1 m^3 / habitante), este consumo representa entre el 12% y el 15% de la demanda energética industrial a nivel global [2].

Autores de referencia como Scrivener et al. señalan que las estrategias de eficiencia energética en hornos han alcanzado un límite termodinámico, siendo la reducción del factor clinker la opción más viable para disminuir la huella de carbono [1].

La huella de carbono del PC es una de las más altas del sector industrial. Por cada tonelada de clínker producido, se emiten aproximadamente entre 0,8 y 0,9 toneladas de CO_2 a la atmósfera, junto con la liberación de otros contaminantes como SO_2 y NOx. Estas emisiones provienen mayoritariamente (60%) de la descomposición química de la caliza ($CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$) y el resto de la quema de combustibles fósiles [23].

Un aspecto a menudo menos visibilizado, pero igualmente crítico, es el consumo de agua. El agua es un componente clave tanto en la fabricación del cemento como en el amasado y curado del hormigón. La gestión eficiente de este recurso ha adquirido una relevancia crucial, especialmente en regiones que enfrentan estrés hídrico severo. La dependencia del PC de grandes volúmenes de agua agrava su impacto ambiental colateral, impulsando la necesidad de buscar aglutinantes alternativos que optimicen no solo el carbono, sino también el ciclo del agua [20].

En consecuencia, el sector busca urgentemente minimizar estas emisiones apostando por materias primas más apropiadas y procesos ambientalmente responsables.

2.2 El Cemento Portland (PC) como medio de almacenamiento de energía térmica

Históricamente, el PC ha sido el material más investigado y empleado para el almacenamiento de energía térmica (TES) en forma de calor sensible. Su elección no es casual: combina una alta disponibilidad global, un bajo coste de producción y una facilidad de conformación que permite la construcción de grandes estructuras de almacenamiento *in situ*. Además, posee una capacidad calorífica específica aceptable (generalmente entre 0.8 y 1.0 kJ/kg·K), lo que le permite acumular cantidades significativas de energía sin cambios de fase [33].

Sin embargo, desde un punto de vista estrictamente térmico y de eficiencia operativa, el hormigón de PC presenta limitaciones intrínsecas que no pueden ser ignoradas. Posee una conductividad térmica relativamente baja (típicamente entre 1.0 y 2.0 W/m·K), sin embargo, dicha propiedad no ha impedido su implementación en prototipos y plantas experimentales. La ingeniería ha solventado esta característica mediante el diseño de intercambiadores de calor embebidos muy ramificados, que garantizan la transferencia de energía al fluido de caloportador [5].

A pesar de esto, esta solución geométrica introduce una desventaja económica considerable, ya que la instalación y el tendido de estos complejos sistemas de tubos metálicos densamente ramificados incrementan sustancialmente los costes de capital del bloque de almacenamiento, llegando a representar más del 50% del coste total del módulo TES, tal y como demuestran los análisis de optimización tecnoeconómica de Ramón-Álvarez et al [34].

Es precisamente en este desafío económico e ingenieril donde radica la justificación del presente trabajo. En lugar de encarecer la instalación incrementando la cantidad de tuberías internas, la incorporación de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) surge como una estrategia de optimización intrínseca del propio material. Al dopar la matriz con nanorefuerzos, se busca generar redes de percolación térmica que aumenten de forma efectiva la conductividad y difusividad del bloque cementante, logrando una transferencia de calor eficiente hacia el fluido caloportador sin necesidad de sobredimensionar la infraestructura del intercambiador.

Por otra parte, aunque el hormigón optimizado basado en PC ha demostrado ser un medio de almacenamiento técnicamente viable y una base tecnológica madura para aplicaciones comerciales, su proyección a futuro enfrenta una contradicción de sostenibilidad crítica. Como se ha mencionado anteriormente, la obtención de su ligante primario, el clínker de Portland, genera un extraordinario impacto medioambiental debido a que su descarbonización y calcinación a 1450 °C, siendo responsable del 8% al 10% de las emisiones antropogénicas globales de CO_2. Esta elevada huella de carbono mitiga parcialmente el propósito ecológico intrínseco de las plantas de energía renovable o de los sistemas de recuperación de calor residual donde se pretenden implementar.

Adicionalmente, cuando el PC se expone a temperaturas superiores a los 100 ºC comienza a sufrir procesos de deshidratación física y química (pérdida de agua evaporable y descomposición del gel C-S-H), lo que deriva en una pérdida progresiva de prestaciones mecánicas [11], [21]. Este deterioro microestructural no solo compromete la integridad física del material, sino que penaliza severamente su desempeño termofísico. Tal y como se evidencia en la Figura 1 (b), la conductividad térmica de diversas matrices cementantes experimenta una caída drástica y sostenida a medida que se incrementa la

temperatura de exposición. Este fenómeno se explica directamente por la alteración de los mecanismos de transferencia de calor a nivel microescala, ilustrados en la Figura 1 (a): la evaporación del agua, el aumento de la porosidad y la formación de microfisuras interrumpen las vías de conducción de fonones a través de la matriz sólida, incrementando la resistencia térmica del bloque. Por tanto, aunque el PC es la referencia actual, existe un margen significativo para la optimización mediante el uso de materiales que ofrezcan mayor estabilidad térmica y mejores propiedades de transporte de calor [17].

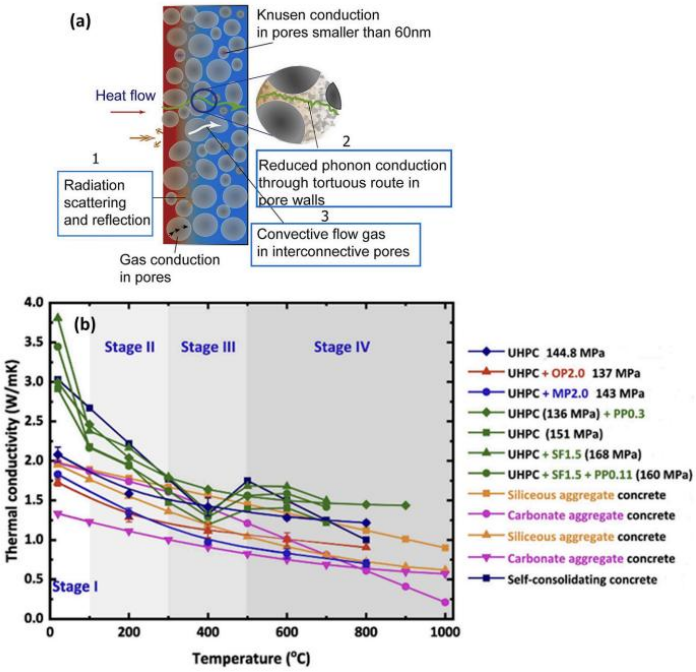


*Figura 1: **(a)** Representación esquemática de los mecanismos de transferencia de calor en el hormigón, y **(b)** Conductividad térmica de mezclas de hormigón expuestas a temperaturas elevadas [35].*

2.3 Materiales cementantes sostenibles alternativos al PC

Ante las limitaciones ambientales del PC, la estrategia principal de la industria ha sido la incorporación de Materiales Cementantes Suplementarios (SCMs). Los SCMs son aluminosilicatos que pueden sustituir parcial o totalmente al PC, permitiendo reducir las emisiones netas de CO_2 al disminuir el factor clínker en la mezcla. Entre los SCMs más destacados se encuentran las escorias de alto horno, las cenizas volantes y, más recientemente, las arcillas calcinadas [18], [36].

El uso masivo de estos SCMs ha propiciado el desarrollo de dos grandes familias de materiales alternativos que han demostrado ser altamente efectivos para aplicaciones de almacenamiento térmico:

- **Materiales Activados Alcalinamente (AAM):** Sistemas en los que el PC se sustituye totalmente por un precursor, que puede ser de un aluminosilicato de origen natural o un subproducto industrial (como la escoria de alto horno o la ceniza volante), el cual se activa químicamente por medio de una disolución alcalina. Dichos sistemas han demostrado una estabilidad térmica superior a la del sistema PC convencional [36].

- **Materiales Híbridos (HM):** Sistemas que combinan un bajo porcentaje de PC con un alto contenido de precursores alternativos, ofreciendo un equilibrio entre sostenibilidad y prestaciones mecánicas sin requerir curados térmicos complejos [18].

2.4 Cementos activados alcalinamente (AAM)

Los Materiales Activados Alcalinamente (AAM), conocidos comúnmente como geopolímeros, constituyen una clase de ligantes que prescinden totalmente del clínker de Portland. Se obtienen mediante la reacción química de un precursor aluminosilicato (subproductos ricos en silicio y aluminio; como cenizas volantes, metacaolín o la escoria de alto horno) con una solución activadora de alto pH, generalmente compuesta por silicatos e hidróxidos alcalinos. Desde el punto de vista medioambiental, estudios recientes han reportado que los AAM pueden alcanzar huellas de carbono tan bajas como 406 kg CO_2/m^3, lo que representa una reducción drástica en comparación con el hormigón convencional. Además, presentan una elevada resistencia mecánica y durabilidad [36].

Sin embargo, su mayor atractivo para aplicaciones TES reside en su estabilidad térmica superior. A diferencia del PC, los AAM no generan portlandita (hidróxido de calcio) durante su hidratación, el componente más vulnerable a la degradación térmica. Esto permite que los morteros activados alcalinamente, especialmente los basados en escoria, mantengan una integridad mecánica notable tras ser expuestos a temperaturas de hasta 500 ºC, superando ampliamente el rendimiento del hormigón tradicional. Asimismo, se ha observado que presentan una capacidad de almacenamiento térmico y una conductividad térmica comparables o incluso superiores a las del PC, favoreciendo la eficiencia del sistema [36].

A pesar de sus excelentes prestaciones, su implementación masiva enfrenta barreras logísticas y de seguridad. El uso de activadores líquidos, viscosos y corrosivos (como el hidróxido de sodio y el silicato de sodio), complica su manejo en obra y representa un riesgo para los operarios. Además, la producción industrial de estos activadores químicos es energéticamente intensiva, emitiendo una cantidad considerable de CO_2 (aprox. 1.5 kg CO_2 por kg de silicato), lo que penaliza parcialmente la sostenibilidad global del material [18].

2.5 Cementos Híbridos (HM)

Como evolución tecnológica para mitigar las limitaciones de manejo de los AAM, surgen los Cementos Híbridos (HM). Estos materiales se diseñan combinando un bajo porcentaje de PC (típicamente entre un 20% y un 30%) con un alto volumen de SCMs (70-80%), como escorias de alto horno o cenizas volantes. La innovación clave de los HM radica en su mecanismo de activación. La presencia de la fracción de clínker y el uso de activadores sólidos (principalmente sulfato de sodio o carbonatos) permiten formular un material que solo requiere la adición de agua para su amasado, de forma idéntica al hormigón convencional [17].

En el ámbito de los sistemas de almacenamiento, los HM han demostrado ser una solución robusta. Se han documentado emisiones tan bajas como 253 kg CO_2/m^3 y, crucialmente, una reducción de la huella

hídrica superior al 40% respecto a otras alternativas, un factor decisivo en zonas áridas donde suelen instalarse las plantas termosolares [17].

Estudios comparativos de fatiga térmica han validado que los morteros híbridos basados en escoria soportan eficazmente ciclos repetidos de carga y descarga en el rango de operación de 200 ºC a 400 ºC manteniendo sus propiedades mecánicas residuales dentro de márgenes operativos seguros para la construcción de bloques de almacenamiento [17].

La distinción fundamental de este sistema en comparación con los AAM, radica en la presencia de clinker y la intensidad de la activación química. Mientras que los AAM prescinden totalmente del PC y requieren activadores de alto pH para iniciar la reacción del precursor, los HM integran una fracción minoritaria de clinker que facilita la formación de un entorno alcalino. Esta pequeña cantidad de PC permite que los sistemas híbridos desarrollen geles mixtos complejos, combinando la facilidad de hidratación del cemento convencional con la estabilidad térmica y durabilidad propias de los sistemas activados. Por lo tanto, el cemento híbrido actúa como un puente tecnológico, simplificando la puesta en obra al reducir la dependencia de activadores líquidos corrosivos y costosos.

Es importante precisar que, si bien algunos autores incluyen al sistema LC^3 dentro de esta categoría debido a su naturaleza y al uso de diversos precursores, este trabajo opta por una distinción técnica rigurosa. Mientras que los HM requieren una activación alcalina para complementar la hidratación del clinker, el LC^3 se basa en una sinergia termodinámica específica entre la arcilla calcinada con la piedra caliza. Por tanto, dado que el enfoque central de este trabajo de fin de grado es el estudio y optimización del sistema LC^3, este se analizará en profundidad de forma independiente en el siguiente apartado debido a su relevancia y especificidades técnicas.

2.6 LC^3: arcilla calcinada con piedra caliza

A pesar de las ventajas técnicas expuestas en los apartados anteriores sobre los materiales activados e híbridos, el panorama de los SCMs tradicionales, basados en subproductos industriales, enfrenta un desafío logístico inminente. Si bien la escoria de alto horno ha demostrado un excelente desempeño térmico y mecánico, su suministro futuro está comprometido por el cierre progresivo de centrales térmicas y la transición de la industria siderúrgica hacia procesos más sostenibles, como los hornos de arco eléctrico, lo que reduce drásticamente la generación de estos residuos [31].

Esta previsible escasez obliga a la ingeniería a pivotar hacia tecnologías basadas en materias primas de disponibilidad geológica global, donde el sistema LC^3 se posiciona como la solución más prometedora y escalable. Más allá de los factores logísticos, la viabilidad del LC^3 destaca por su alta aceptabilidad en el sector productivo, ya que, a diferencia de los AAM que sustituyen íntegramente el clínker, este sistema propone una sustitución parcial del 50%, mediante una combinación sinérgica de arcilla calcinada deshidroxilada y piedra caliza.

Esta composición permite reducir drásticamente el impacto ambiental como un ligante bajo en carbono prometedor, al mismo tiempo que facilita su integración en los procesos industriales existentes sin necesidad de desplazar por completo el producto principal de las cementeras [1], [3]. A nivel microestructural, la reacción química clave entre la alúmina reactiva de la arcilla y el carbonato de la caliza genera fases hidratadas adicionales (carboaluminatos) que densifican la matriz del material [19].

Además, la viabilidad de utilizar residuos, como el hormigón de caliza procedente de demoliciones (CDW) para producir estos cementos ternarios, refuerza aún más su perfil de sostenibilidad [37]. Por tanto, este equilibrio entre sostenibilidad, disponibilidad de recursos y compatibilidad industrial convierte al LC^3 en el eje central de este estudio para su optimización como sistema de almacenamiento térmico.

A diferencia de las escorias de alto horno o las cenizas volantes, las arcillas y la caliza son materiales extremadamente abundantes. Estudios como el de Ghazy, M. et al. sobre el sistema LC^3, han destacado sus beneficios ambientales, desafíos y oportunidades futuras, confirmando su potencial para sustituir parcialmente el clínker sin comprometer el rendimiento [2].

Desde el punto de vista químico y mecánico, estudios comparativos han demostrado que la hidratación y el desarrollo de resistencia de los cementos con bajo factor de clínker (<50%) son competitivos frente a las puzolanas naturales [38]. La activación térmica de las arcillas (700-850 °C) es crucial; investigaciones sobre las propiedades físico-químicas de arcillas calcinadas de diversas procedencias confirman la reactividad necesaria para formar productos de hidratación rápidamente [39]. Asimismo, se ha validado el rendimiento de sistemas LC^3 basados en lodos de lavado de arena calcinados, demostrando su impacto positivo en la hidratación y el desempeño ambiental [40].

2.7 Almacenamiento de Energía Térmica (TES)

El almacenamiento de energía térmica (TES) es clave para corregir el desajuste temporal entre demanda y generación en plantas de energía renovable [4]. La transición hacia sistemas energéticos más sostenibles es un desafío prioritario en el contexto actual, impulsado por la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y limitar el incremento de la temperatura global. En este escenario, el TES adquiere un papel fundamental como solución a la intermitencia de las energías renovables y como herramienta clave para la descarbonización del consumo térmico en la industria [41].

El calor industrial representa una fracción mayoritaria de la demanda energética mundial, estimada en torno al 90%, por lo que su descarbonización puede generar reducciones significativas de emisiones de CO_2 y otros contaminantes. Los sistemas TES permiten mejorar la eficiencia energética en un amplio rango de aplicaciones, desde procesos industriales hasta edificaciones residenciales [42]. Un ejemplo relevante es el uso de estructuras de hormigón convencional con PC como TES sensible en sistemas de calefacción y refrigeración pasiva en edificios [43]. En este tipo de aplicaciones, el hormigón actúa como masa térmica, absorbiendo el calor durante los periodos de mayor disponibilidad energética y liberándolo de forma gradual cuando la temperatura ambiente desciende, contribuyendo a la reducción del consumo energético y a la mejora del confort térmico interior [36].

2.7.1 Principios y mecanismos de integración

La capacidad de almacenar energía térmica y liberarla en momentos distintos a su generación resulta esencial para una gestión eficiente de fuentes renovables como la solar o la eólica, cuya variabilidad supone un reto para la estabilidad de la red eléctrica [44]. El almacenamiento energético permite aprovechar los excedentes generados en periodos de baja demanda y reutilizarlos cuando el consumo lo

requiere, facilitando una integración más fiable de las energías renovables y maximizando su potencial de reducción de emisiones. Diversos estudios indican que la incorporación de sistemas de almacenamiento puede incrementar las reducciones de CO_2 desde valores cercanos al 90% en escenarios de descarbonización profunda [4].

Sin embargo, la aplicabilidad de los sistemas TES no se limita exclusivamente a la generación renovable de alta temperatura (como las centrales termosolares, que operan frecuentemente por encima de los 400 ºC), sino que juega un papel fundamental en la recuperación de calor residual industrial. Una fracción significativa de la energía consumida en el sector industrial se disipa al ambiente en forma de calor residual [42].

La implementación de sistemas de almacenamiento permite capturar esta energía para su reincorporación al proceso productivo o para sistemas de calefacción de distrito. Esta aplicación es de especial relevancia para materiales cementantes alternativos como los LC^3, cuyo rango de estabilidad térmica se ajusta idóneamente a las temperaturas medias-bajas (inferiores a 300 ºC típicas de muchos efluentes industriales, evitando así los problemas de degradación que estos materiales presentarían en aplicaciones de mayor exigencia térmica [36].

2.7.2 Criterios para la selección de materiales

El diseño y la viabilidad técnica de un TES exigen una evaluación rigurosa de las propiedades termofísicas del medio de acumulación, ya que estas determinan directamente la capacidad, eficiencia y cinética del sistema.

En el ámbito del almacenamiento por calor sensible, mecanismo principal en los medios sólidos cementantes, resulta imperativo que el material posea un elevado calor específico, una alta densidad en estado endurecido y una alta conductividad térmica. Una densidad energética volumétrica maximizada permite reducir significativamente la cantidad de material requerido, optimizando el volumen total de la infraestructura y abaratando los costes del contenedor o intercambiador [45].

Sin embargo, la selección de materiales de construcción implica enfrentar un desafío técnico inherente: las propiedades termofísicas a menudo presentan comportamientos antagónicos. Por ejemplo, los materiales cerámicos o cementantes convencionales con buena capacidad de almacenamiento térmico exhiben, por naturaleza, una conductividad térmica deficiente. Esta limitación actúa como un cuello de botella durante las fases de carga y descarga, ralentizando la transferencia de calor y reduciendo el rendimiento dinámico de la planta. Esta restricción justifica y fomenta el desarrollo de materiales compuestos avanzados, donde la inclusión de aditivos altamente conductores (como los MWCNTs) se vuelve crucial para crear redes de percolación que aceleren el flujo de calor interno sin sacrificar la capacidad de almacenamiento [10], [45].

Paralelamente al desempeño termofísico, la estabilidad termo-mecánica a largo plazo constituye un criterio excluyente para garantizar la vida útil de los sistemas TES. Los materiales seleccionados deben soportar regímenes de exposición prolongada a altas temperaturas y severos ciclos de calentamiento y enfriamiento sin experimentar degradación microestructural. En las matrices sólidas, es fundamental controlar los cambios volumétricos y la expansión térmica para evitar tensiones mecánicas internas que deriven en la figuración progresiva o, en casos extremos, en el colapso por desintegración explosiva

(*spalling*). Asimismo, se requiere una alta estabilidad química que garantice la compatibilidad con los fluidos caloportadores (HTF) y prevenga la corrosión de los elementos metálicos embebidos en el sistema [45], [46].

Finalmente, más allá de las exigencias puramente ingenieriles, la implementación a escala industrial está condicionada por la viabilidad socioeconómica y medioambiental. Los criterios de selección contemporáneos exigen que los materiales provengan de materias primas abundantes, presenten bajos costes de manufactura, garanticen la seguridad operativa (nula inflamabilidad y toxicidad) y posean una reducida huella de carbono. Por consiguiente, la elección del medio de almacenamiento se consolida como un proceso de optimización multifactorial, donde la tecnología debe equilibrar el máximo rendimiento termo-mecánico con la sostenibilidad medioambiental y la rentabilidad económica.

2.7.3 Fundamentos de almacenamiento de energía térmica (TES)

Los sistemas TES se basan en los principios fundamentales de la termodinámica que gobiernan la absorción, acumulación y liberación de energía en forma de calor. En términos generales, el almacenamiento se produce mediante el aumento de la energía interna de un material, de acuerdo con el principio de conservación de la energía.

Para comprender estos mecanismos, su alcance y la selección de materiales en la presente investigación, para el diseño y la optimización de sistemas TES eficientes, resulta fundamental contextualizar las distintas tecnologías de acumulación energética disponibles a nivel industrial. Los sistemas TES se clasifican principalmente en función del mecanismo físico o químico que rige la captación y liberación del calor. Existen tres mecanismos físicos principales para almacenar energía térmica, diferenciados por la densidad energética y el fenómeno fisicoquímico involucrado: el calor sensible (STS), el calor latente (LTS) y el almacenamiento termoquímico (TCS) [5], [7]. La Figura 2 muestra el espectro tecnológico de estas tres grandes ramas fundamentales:

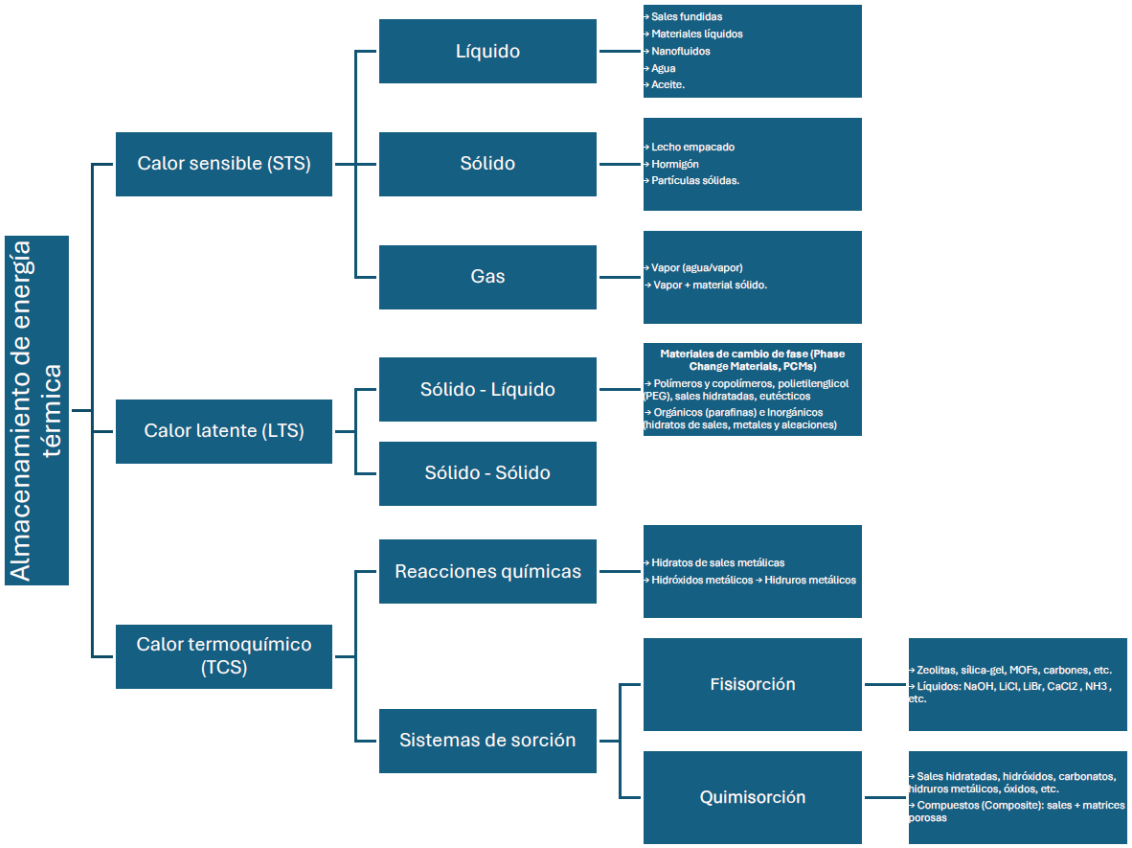


Figura 2: Familias de tecnologías de almacenamiento de energía térmica

Actualmente, los sistemas basados en calor sensible y latente se encuentran ampliamente desarrollados y aplicados a nivel industrial, mientras que el almacenamiento termoquímico permanece en una fase más temprana de investigación, aunque ofrece densidades de almacenamiento que pueden ser hasta un orden de magnitud superiores a las del calor sensible. La elección del mecanismo depende de la aplicación y del rango de temperaturas de operación, ya que la eficiencia de conversión de energía térmica en electricidad aumenta con la temperatura, favoreciendo el uso de sistemas TES en aplicaciones de media y alta temperatura.

2.2.1.1 Almacenamiento por Calor Sensible

Esta tecnología almacena energía térmica mediante el aumento de la temperatura de un material de almacenamiento sin que se produzca un cambio de fase. La energía almacenada es proporcional a la masa del material, su capacidad calorífica y la variación de temperatura entre los procesos de carga y descarga.

La cantidad de energía almacenada (Q) depende intrínsecamente de las propiedades termofísicas del material y del rango de operación, rigiéndose por la Ecuación 1:

$$Q = m \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT \qquad \textit{(Ecuación 1)}$$

Donde:

- Q: Energía térmica almacenada (J).
- m: Masa del material de almacenamiento (kg).
- C_p: Calor específico del material a presión constante $\left(\frac{J}{kg \cdot K}\right)$.
- ΔT: Diferencia de temperatura entre el estado final y el inicial $(T_f - T_i)$ $(K\ o\ ºC)$.

En aplicaciones de ingeniería civil, el hormigón y los morteros se utilizan principalmente debido a su bajo coste económico y estabilidad estructural. Sin embargo, la eficiencia de carga y descarga depende críticamente de la difusividad térmica del material. Aumentar estos parámetros permite transferir la misma cantidad de energía en menos tiempo (mayor potencia), lo cual es vital para aplicaciones industriales [10].

En este tipo de aplicaciones y almacenamiento en estado sólido (como bloques de hormigón), resulta especialmente relevante expresar esta capacidad en función del volumen (V) y la densidad (ρ) del material. Esto da lugar al concepto de densidad energética volumétrica, como se puede ver en la Ecuación 2, determinante para dimensionar el tamaño del sistema:

$$Q = \rho \cdot V \cdot C_p \cdot \Delta T \qquad \textit{(Ecuación 2)}$$

De esta expresión se deduce que, para maximizar la eficiencia de un sistema TES de volumen limitado, es crucial desarrollar materiales que maximicen tanto la densidad como el calor específico.

2.2.1.2 Almacenamiento por Calor Latente

El almacenamiento por calor latente implica la absorción o liberación de energía durante un cambio de fase, que tiene lugar a una temperatura prácticamente constante. En este caso, la cantidad de energía almacenada depende de la masa del material y de su calor latente de fusión o vaporización.

Esta tecnología aprovecha la energía involucrada en el cambio de estado de agregación de la materia, denominados Materiales de Cambio de Fase (PCMs, por sus siglas en inglés). El proceso más común en aplicaciones de almacenamiento es la transición sólido-líquido. A diferencia del calor sensible, permite acumular grandes cantidades de energía en un rango de temperatura muy estrecho (prácticamente isotérmico). Varias investigaciones, como las desarrolladas por A. Ruiz Hernandez et al. [22] y F. T. Martínez [47] han caracterizado PCMs para rangos de temperatura entre 270 ºC y 400 ºC, evaluando su integración en matrices de construcción.

La energía almacenada durante este proceso (Q) es proporcional a la masa y a la entalpía de fusión del material, tal como describe la Ecuación 3:

$$Q = m \cdot \Delta H_f \qquad \textit{(Ecuación 3)}$$

Donde:

- Q: Energía térmica almacenada (J).
- m: Masa del material de almacenamiento (kg).

- ΔH_f: Entalpía latente de fusión o calor latente ($\frac{J}{kg}$).

Es importante destacar que, en una aplicación real donde el material sufre un calentamiento desde una temperatura inicial (T_i) hasta una final (T_f), pasando su temperatura de fusión (T_m), la energía total almacenada es la suma del calor sensible del sólido, el calor latente de fusión y el calor sensible del líquido, utilizando la Ecuación 4:

$$Q = m \cdot [C_{p,s} \cdot (T_m - T_i) + \Delta H_f + C_{p,l} \cdot (T_f - T_m)] \qquad \textit{(Ecuación 4)}$$

Esta elevada densidad energética permite reducir significativamente el volumen de los sistemas de almacenamiento en comparación con los sistemas de calor sensible, aunque su implementación en matrices cementantes presenta desafíos técnicos relacionados con la contención del PCM en estado líquido y su posible interacción química con la matriz.

2.2.1.3 Almacenamiento Termoquímico

El almacenamiento termoquímico se fundamenta en reacciones químicas reversibles. Aunque ofrece densidades de almacenamiento superiores, permanece en una fase más temprana de investigación en comparación con los sistemas sensibles y latentes, que se encuentran ampliamente desarrollados a nivel industrial [5].

Este método se basa en el aprovechamiento de la energía involucrada en reacciones químicas reversibles. El principio de funcionamiento consiste en utilizar una fuente de calor para disociar un compuesto químico (reacción endotérmica) en dos o más reactivos, los cuales pueden almacenarse por separado a temperatura ambiente sin pérdidas de energía. Posteriormente, cuando se requiere recuperar el calor, se combinan nuevamente los reactivos para que ocurra la reacción inversa (exotérmica).

Durante la fase de carga, una reacción endotérmica absorbe calor para disociar un compuesto químico, mientras que en la fase de descarga se produce la reacción exotérmica inversa, liberando la energía almacenada. La capacidad de almacenamiento está determinada por la entalpía de reacción y la cantidad de reactivo involucrado.

El proceso se puede representar mediante la Ecuación 5 de equilibrio general:

$$C + Energía\,Térmica \rightleftharpoons A + B \qquad \textit{(Ecuación 5)}$$

Donde:

- **Carga (→):** Se suministra calor para descomponer el compuesto C en los productos A y B.
- **Descarga (←):** Los productos A y B reaccionan para regenerar C, liberando la energía almacenada.

La densidad energética de este sistema (Q) depende de los moles de reactivo transformados (n) y de la entalpía de reacción (ΔH_r), a partir de la Ecuación 6:

$$Q = n \cdot \Delta H_r \qquad \textit{(Ecuación 6)}$$

A diferencia de los sistemas de calor sensible y latente, el almacenamiento termoquímico presenta dos ventajas teóricas superiores:

1. Posee una densidad energética mucho mayor (entre 5 y 10 veces superior a la del calor sensible).
2. Permite el almacenamiento estacional sin pérdidas térmicas, ya que la energía se conserva en forma de potencial químico y no como temperatura, siempre que los componentes A y B se mantengan separados.

2.7.4 Rol de los materiales cementantes como sistemas TES

El almacenamiento de energía térmica mediante calor sensible ha sido ampliamente estudiado como una estrategia viable para aplicaciones industriales y energéticas que operan en amplios rangos de temperatura. Dentro de este contexto, los materiales cementantes han adquirido un papel relevante debido a su capacidad para combinar función estructural y capacidad de almacenamiento térmico en un mismo elemento.

Las estrategias de integración de materiales cementantes en sistemas TES pueden clasificarse principalmente en:

I. Almacenamiento en bloques macizos,
II. Almacenamiento en tanques rellenos de material sólido,
III. Almacenamiento termoactivo en elementos estructurales.

En los sistemas basados en bloques macizos, el hormigón se utiliza como medio sólido de acumulación térmica a través de ciclos de calentamiento y enfriamiento inducidos por aire o fluidos térmicos. Esta configuración destaca por su simplicidad constructiva y robustez mecánica. La capacidad térmica volumétrica del hormigón lo convierte en un candidato competitivo frente a otros sólidos cerámicos en aplicaciones de media temperatura [48], [49]. No obstante, su conductividad térmica relativamente baja limita la potencia de carga y descarga, lo que ha motivado investigaciones centradas en la modificación de la matriz para incrementar la difusividad térmica [35], [50].

En los sistemas de almacenamiento en tanques, el material cementante actúa como medio de relleno sólido, mientras que el fluido térmico circula a través de conductos o intersticios internos. Esta estrategia permite desacoplar parcialmente la función estructural de la térmica y optimizar el intercambio de calor mediante configuraciones geométricas específicas [56], [57]. Sin embargo, uno de los principales desafíos identificados en la literatura es la aparición de gradientes térmicos internos que pueden inducir tensiones térmicas, microfisuración y degradación progresiva tras múltiples ciclos térmicos [51], [52], [53], [54], [55], [56].

Por otra parte, el concepto de almacenamiento termoactivo en elementos estructurales integra directamente la función TES en forjados, muros o cimentaciones. En este enfoque, el propio elemento constructivo actúa como masa térmica, permitiendo la acumulación y liberación controlada de energía. Investigaciones como la de J. Lind et al. [57] y J. Jürgensen et al. [58] han demostrado que esta solución resulta especialmente atractiva en edificios de alta eficiencia energética. No obstante, estos estudios subrayan que su rendimiento operativo depende de parámetros críticos como la conductividad térmica (cuya mejora se ha explorado mediante el uso de tubos de calor o "*heat pipes*" como refuerzo), la

capacidad calorífica del material y la estabilidad dimensional del material frente a ciclos térmicos repetidos [59], [60], [61], [62].

En cuanto a los materiales empleados, el PC convencional ha sido el punto de partida en numerosos estudios, como los de M. Rahjoo et al. [36], debido a su disponibilidad y comportamiento estructural conocido. No obstante, también se han investigado matrices basadas en escoria de alto horno como las estudiadas por A. Wang et al. [63], sistemas activados alcalinamente investigadas por I. Ramón et al. [8], [17], [18], y hormigones de altas prestaciones como los estudios de H. Elmahdy et al. [64] y H. Lee et al. [65], evaluando su estabilidad térmica, resistencia residual tras ciclos térmicos y evolución microestructural. Algunos trabajos como el de R. Piao et al. [66], han explorado incluso matrices de ultra altas prestaciones reforzadas con fibras minerales o adiciones nanoestructuradas con el objetivo de mejorar simultáneamente la conductividad térmica y la resistencia mecánica a temperaturas elevadas. Si bien estas soluciones pueden incrementar la capacidad de transferencia térmica y reducir la fisuración inducida por choque térmico, también pueden generar mayores tensiones internas debido a la densificación microestructural y a la reducción de la porosidad, lo que afecta la disipación de esfuerzos térmicos.

El hormigón y los morteros se utilizan principalmente para almacenamiento de calor sensible debido a su bajo coste económico y estabilidad estructural, sin embargo, la eficiencia de carga y descarga en estos sistemas depende críticamente de la conductividad térmica y, en consecuencia, de la difusividad del material. Aumentar estos parámetros permite transferir la misma cantidad de energía en menos tiempo (mayor potencia), lo cual es vital para aplicaciones industriales y edificios energéticamente eficientes [6]. En este contexto, diversos estudios, como el de I. Ramón-Álvarez et al. [18], han analizado la viabilidad de materiales cementantes alternativos como sistemas TES, especialmente aquellos basados en escorias de alto horno activadas alcalinamente y materiales híbridos, demostrando que no solo presentan un comportamiento térmico competitivo, sino también ventajas medioambientales asociadas a la reducción del contenido de clinker.

En particular, los sistemas basados en escoria granulada de alto horno activada alcalinamente han mostrado propiedades térmicas adecuadas para aplicaciones de almacenamiento de calor sensible, manteniendo estabilidad estructural tras ciclos térmicos repetidos y ofreciendo una alternativa sostenible frente al PC convencional [18].

Asimismo, los materiales híbridos que combinan PC con precursores activados alcalinamente permiten ajustar tanto las propiedades mecánicas como las térmicas, optimizando la difusividad térmica sin comprometer la resistencia mecánica, lo que resulta especialmente relevante para aplicaciones estructurales con función de almacenamiento energético [17].

Adicionalmente, investigaciones sobre materiales cementantes ecoeficientes como la de I. Ramón-Álvarez, et al. [8], destacan que la incorporación de subproductos industriales, como la escoria de alto horno, no solo reduce la huella de carbono del sistema, sino que puede mejorar la estabilidad térmica y el comportamiento frente a ciclos de calentamiento-enfriamiento, factores determinantes para la durabilidad en sistemas TES de media y alta temperatura. En conjunto, estas investigaciones evidencian que los materiales cementantes alternativos constituyen una línea de investigación consolidada y técnicamente viable para el desarrollo de soluciones de almacenamiento térmico estructural, ampliando el campo de aplicación del hormigón más allá de su función portante tradicional.

Los sistemas TES mediante calor sensible en materiales cementantes permite combinar la función estructural con la capacidad de acumulación energética en un mismo elemento. Tradicionalmente, el PC ha sido el material de referencia por su disponibilidad y comportamiento estructural conocido [25]. No obstante, la eficiencia de estos sistemas depende críticamente de la conductividad térmica y la difusividad del material, parámetros que en el PC convencional suelen limitar la potencia de carga y descarga del sistema [6], [35].

En la búsqueda de alternativas más sostenibles y eficientes, se han investigado ampliamente los sistemas AAM y los HM, mencionados anteriormente, los cuales presentan un comportamiento térmico competitivo y estabilidad estructural tras ciclos térmicos repetidos [18]. Sin embargo, como se ha expuesto previamente, la viabilidad futura de estos sistemas, basados mayoritariamente en subproductos industriales, se ve comprometida por una inminente escasez logística, lo que compromete el suministro de estos subproductos a largo plazo.

Considerando la problemática de recursos ya analizada, el sistema LC^3 reafirma su idoneidad como sustituto del cemento convencional en aplicaciones TES. Su potencial radica en el aprovechamiento de materias primas ubicuas y en un balance de emisiones optimizado. Desde una perspectiva microestructural, la combinación de arcilla calcinada y piedra caliza genera fases de carboaluminatos que permiten alcanzar prestaciones mecánicas competitivas, validando su uso frente a los ligantes tradicionales [38]**.**

No obstante, a pesar de sus ventajas ambientales, el LC^3 presenta limitaciones intrínsecas para su aplicación en sistemas TES de alto rendimiento. Investigaciones como la de L. Betancor-Cazorla, et al. [67], señalan que estas matrices suelen presentar una mayor porosidad que el PC convencional, lo que afecta negativamente a su conductividad térmica y puede comprometer su durabilidad mecánica ante solicitaciones térmicas extremas. Asimismo, la morfología de las arcillas calcinadas incrementa la demanda de agua y aditivos, dificultando un diseño de mezcla que equilibre la sostenibilidad con la compacidad necesaria para la transferencia de calor eficiente [20].

Por consiguiente, para superar esta barrera de porosidad y baja conductividad, resulta indispensable optimizar la microestructura del LC^3. En este contexto, la nanotecnología ofrece una solución estratégica mediante la incorporación de CNTs.

2.8 Nanotubos de Carbono (CNTs) en matrices cementantes

Los nanotubos de carbono (CNTs) son estructuras cilíndricas formadas por láminas de grafeno enrolladas, clasificándose en nanotubos de pared simple (SWCNTs) y de pared múltiple (MWCNTs). Estos nanomateriales se caracterizan por una elevada relación longitud/diámetro (relación de aspecto), una superficie específica elevada y una alta conductividad eléctrica y térmica en comparación con los materiales cementantes convencionales [26]. Estas propiedades favorecen su interacción a escala nanométrica con los productos de hidratación del cemento o de los geopolímeros, pudiendo influir en la nucleación de fases hidratadas, en la densificación microestructural y en la modificación de determinadas propiedades físicas y mecánicas del material compuesto [68].

La incorporación de CNTs se ha investigado para dotar a los morteros de nuevas propiedades multifuncionales. Jiríckova et al. [69] destacan que los CNTs oxidados pueden mejorar la resistencia a

la flexión y modificar las propiedades térmicas, aunque su principal desafío radica en lograr una dispersión homogénea debido a las fuertes fuerzas de Van der Waals que tienden a aglomerarlos.

De este modo, la presente investigación propone la funcionalización de matrices sostenibles LC^3 mediante MWCNTs para consolidar un material que combine el máximo desempeño técnico con la sostenibilidad requerida para la transición energética actual.

La integración de estos nanomateriales busca actuar en una doble vertiente:

- **Refuerzo mecánico:** Los MWCNTs funcionan como puentes de transferencia de carga (*crack-bridging*) a nanoescala, mitigando la microfisuración inducida por la fatiga térmica y compensando la porosidad de la matriz LC^3 [26].
- **Optimización térmica:** La elevada conductividad intrínseca de los nanotubos permite alcanzar un "umbral de percolación", creando redes tridimensionales que facilitan un flujo de calor eficiente a través de la matriz aislante del cemento [66].

Bajo esta misma premisa de optimización, la sostenibilidad del sistema LC^3 puede potenciarse aún más mediante la integración de subproductos y agregados reciclados que fomenten la economía circular, demostrando resultados muy positivos en el desempeño técnico y cerrando el ciclo de vida de los materiales de construcción [70], [71]. Sin embargo, a pesar de sus ventajas ambientales, este cemento ternario presenta ciertos desafíos técnicos. Su comportamiento reológico puede verse afectado por la elevada finura y reactividad de la arcilla calcinada, lo que incrementa la demanda de agua y de aditivos superplastificantes, exigiendo un diseño de mezcla muy controlado para evitar problemas de retracción y fisuración a largo plazo [72], [73]. A pesar de estas limitaciones, el estado actual de la investigación demuestra que el papel del LC^3 como sistema TES depende de un equilibrio crítico entre sus propiedades mecánicas bajo ciclos térmicos y, de manera crucial, sus propiedades de transferencia de calor [3], [25].

Es precisamente en la necesidad de optimizar este equilibrio térmico y potenciar la conductividad de la matriz sin comprometer su estructura donde cobra sentido la incorporación de nanomateriales. En este contexto, los MWCNTs surgen como la solución más prometedora para funcionalizar el sistema LC^3. Debido a su extraordinaria conductividad térmica intrínseca y su elevada relación de aspecto, la integración de los MWCNTs permite crear redes de percolación dentro de la matriz cementante, transformando un material tradicionalmente aislante en un medio altamente eficiente para la transferencia y el almacenamiento de energía térmica.

2.8.1 Mecanismos de mejora térmica

Los MWCNTs presentan una conductividad térmica axial elevada (superior a 2000 W/m·K), considerablemente mayor que la de las matrices cementantes convencionales. Al incorporarse en el material, pueden favorecer la transferencia de calor a través de la matriz, especialmente cuando se alcanza una red de percolación adecuada. Diversos estudios indican que una dispersión homogénea y una conectividad suficiente entre nanotubos pueden incrementar la conductividad térmica efectiva del compuesto, mejorando su comportamiento en aplicaciones de TES [26].

Asimismo, se ha observado que la incorporación de MWCNTs puede influir a la estabilidad térmica del material cuando es sometido a temperaturas elevadas. La mejora en la redistribución térmica y el posible

refinamiento microestructural pueden contribuir a reducir concentraciones locales de tensiones térmicas y presiones internas de vapor. Este fenómeno resulta relevante en relación con el *spalling* (colapso o desprendimiento explosivo del material debido a elevados gradientes térmicos internos), mecanismo asociado al estallido térmico descrito previamente. En esta línea, investigaciones como las de L. Boquera et al. [21], analizan el comportamiento de morteros modificados con MWCNTs a temperaturas de hasta 800 °C, señalando una mejora en la estabilidad térmica residual, evidenciada en una menor pérdida de masa y una mayor conservación de la integridad estructural tras la exposición térmica. No obstante, estos efectos dependen en gran medida de factores como la dosificación, el grado de dispersión y la compatibilidad interfacial entre los nanotubos y la matriz cementante.

2.8.2 Mecanismos de mejora mecánica

Mecánicamente, los MWCNTs actúan mediante el efecto de puenteo de grietas (*crack-bridging*), transfiriendo tensiones a través de las microfisuras y retrasando su propagación. Además, funcionan como sitios de nucleación para los productos de hidratacióin del cemento (C-S-H) y geopolímeros, promoviendo una microestructura más densa y resistente [74]. Estudios como el de D. Hwangbo [28], reportan aumentos significativos, de hasta un 50%, en resistencia a compresión con adiciones muy bajas de MWCNTs oxidados (0.05% en peso).

La rigidez de los MWCNTs, con módulos de Young teóricos superiores a 1 TPa, es la clave para estos refuerzos, aunque su eficacia depende intrínsecamente de la quiralidad y el espesor de la pared del nanotubo [27]. Para optimizar este efecto, Du, Y. et. al. [75] han propuesto sistemas de refuerzo multiescala que combinan MWCNTs con fibras de carbono de mayor tamaño, logrando así una sinergia donde los nanotubos actúan a nivel microscópico y las fibras a nivel macroscópico, mejorando tanto la resistencia estática como la dinámica mediante la reducción de la porosidad y la inhibición de la coalescencia de grietas. Este refuerzo a nanoescala también juega un papel crucial en la mitigación de la contracción por secado y la contracción autógena, ya que los nanotubos restringen las deformaciones internas de la matriz durante el proceso de endurecimiento.

2.8.3 Dispersión

El principal desafío es la tendencia de los MWCNTs a aglomerarse debido a las fuertes fuerzas de Van der Waals, ya que una mala dispersión crea defectos en el material en lugar de refuerzos, actuando como concentradores de tensiones que debilitan el compuesto. Para evitarlo, se emplean técnicas como la sonicación y el uso de MWCNTs funcionalizados (oxidados) que mejoran la afinidad química con el agua y el cemento [29], [68].

Es crucial seleccionar el método de dispersión adecuado, ya que estudios comparativos, como el de Redaelli, E. et al. [76] entre agitación mecánica y sonicación revelan que, si bien la sonicación mejora la distribución de los MWCNTs y reduce la porosidad de la matriz, un exceso de energía puede fragmentar los nanotubos disminuyendo su relación de aspecto, por lo que se recomienda un control estricto de los tiempos y potencias de mezclado para maximizar la resistencia a tracción y compresión.

Además, la capacidad de los MWCNTs para formar redes eléctricas conductivas permite monitorizar la integridad estructural en tiempo real, detectando daños internos mediante cambios en la resistividad eléctrica. Esta funcionalidad de "autodetección" (*self-sensing*) ha sido ampliamente documentada en matrices de PC, en morteros de emulsión bituminosa, y en compuestos de hormigón con fibras recubiertas de MWCNTs para detectar la propagación de grietas [30], [77]. Esta propiedad es esencial para la conservación de estructuras, habiéndose aplicado incluso como sensores para monitorizar la integridad de epístilos de mármol restaurados [78].

Capítulo 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El presente capítulo describe de manera sistemática los materiales empleados, la metodología experimental adoptada y el equipamiento utilizado para el desarrollo de esta investigación. Se detalla el proceso completo, desde el diseño y formulación de los morteros hasta la evaluación final de sus prestaciones.

3.1 Materiales

3.1.1 Precursores

En el marco del programa experimental se diseñaron dos tipos de morteros (el sistema PC de referencia y un sistema LC^3) empleando dos precursores. Para el sistema PC de referencia se empleó únicamente PC CEM I 42,5R como precursor, suministrado por la empresa Cementos Portland Valderrivas. Mientras que, en el caso de la alternativa LC^3, además de dicho CEM I 42,5R, se empleó una arcilla caolinítica (previamente calcinada a 815 °C durante 1 h para provocar su deshidroxilación) proporcionada por EUROARCE. Las composiciones químicas de estos dos precursores, estudiadas mediante fluorescencia de rayos X (FRX), se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1 – Composición química de los precursores (%WT) mediante FRX

%wt	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	SO_3	Na_2O	K_2O	*LoI
PC CEM I 42.5R	61.9	21.3	6.5	<0.003	2.5	5.9	<0.01	1.01	2.4
Arcilla calcinada	0.5	71.7	48.1	1.2	8.7	0.2	1.1	3.6	2.4

**LoI: perdida por ignición*

Como se puede observar, el PC muestra un alto contenido de CaO, mientras que la arcilla calcinada presenta proporciones significativas de SiO_2 y Al_2O_3. Estos óxidos son los principales responsables del comportamiento hidráulico y puzolánico de los sistemas estudiados. En concreto, la alta concentración de CaO aportada por el PC y la fracción de clínker resulta fundamental para desencadenar las reacciones de hidratación iniciales y la formación de los geles cementantes primarios [12], [79]. Simultáneamente, el aporte de sílice y alúmina en estado reactivo (SiO_2 y Al_2O_3) por parte de la arcilla calcinada potencia las reacciones puzolánicas secundarias, responsables del refinamiento progresivo de la porosidad y la densificación progresiva de la matriz [38], [80], [81]. Esta sinergia química no solo garantiza una resistencia mecánica temprana adecuada, sino que genera una matriz densificada y compacta, condición técnica indispensable para optimizar la transferencia de calor a través de los MWCNTs integrados en el sistema.

3.1.2 Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs)

Para este proyecto se seleccionaron nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) funcionalizados con grupos de ácido carboxílico (COOH, 4-8 wt%), adquiridos a través de Sigma-Aldrich (Referencia: 755125). Este material presenta un elevado grado de pureza (≥95% en base a trazas

de metales), una geometría optimizada con un diámetro exterior promedio de 9,5 nm y una longitud de 1,5 µm. Estas dimensiones le confieren una alta relación de aspecto, una característica idónea para actuar eficazmente tanto en el refuerzo mecánico (*crack-bridging*) [27], [82] como en la creación de redes de conectividad térmica [26], [83].

En su estado original, las nanopartículas se presentan en forma de un polvo negro con una densidad aparente de apenas 0,07 a 0,16 g/cm³ y un área superficial de entre 250 y 300 m²/g (Figura 3 y Figura 4), correspondientes a las especificaciones técnicas nominales provistas por el fabricante. Debido a esta baja densidad volumétrica y a la extrema finura de sus dimensiones nanométricas, el material es altamente volátil y propenso a pérdidas por corrientes de aire. Por este motivo, su manipulación exige el uso estricto de balanzas analíticas de alta precisión equipadas con una cámara de pesaje cerrada (Figura 5 y Figura 6) asegurando así una dosificación exacta al miligramo antes de proceder a su dispersión.

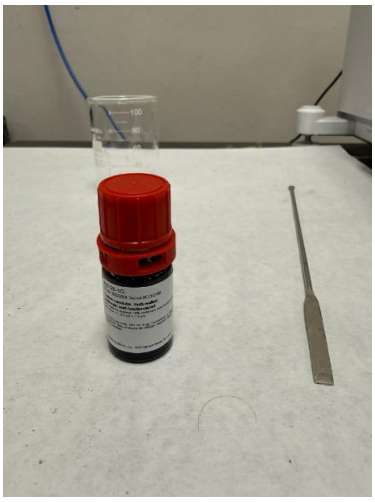


Figura 3 – MWCNTs con alto grado de pureza



Figura 4 – MWCNTs en su estado original

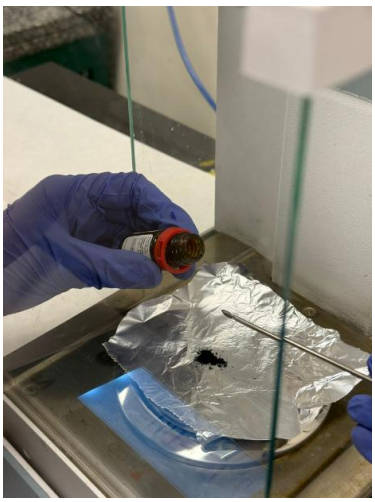


Figura 5 – Nanotubos de Carbono de pared múltiples

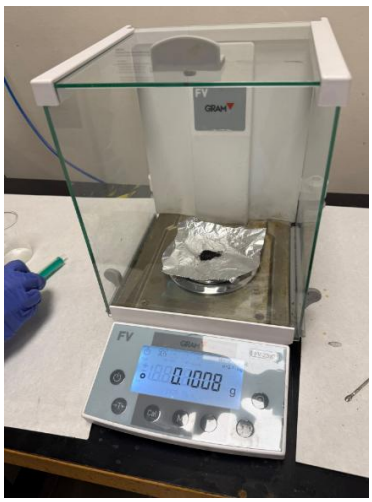


Figura 6 – Balanza analítica de alta precisión

La adición de MWCNTs se llevó a cabo tanto en el sistema PC de referencia como en la alternativa LC^3. Asimismo, con el fin de evaluar su efecto, se fabricaron también los mismos sistemas sin incorporación de MWCNTs, permitiendo así realizar una comparación directa entre ambas formulaciones (con y sin adición). En concreto, los sistemas PC y LC^3 fueron reforzados con un 0,05% wt. de MWCNTs respecto al peso del precursor. Dicho porcentaje se escogió debido a que en la literatura se vio que las dosificaciones reducidas (entre el 0,05% y el 0,5% wt.) minimizan la pérdida drástica de fluidez y el incremento de la viscosidad plástica en estado fresco [82]. Este fenómeno de rigidización ocurre debido a la elevadísima área superficial específica de los nanotubos, la cual absorbe gran parte del agua de amasado libre que de otro modo lubricaría los componentes sólidos [84]. Normalmente, para no elevar la relación agua/cemento (w/c), acción que incrementaría la porosidad interna y destruiría la densidad de la matriz, la pérdida de trabajabilidad se compensa estrictamente mediante el ajuste con aditivos superplastificantes [28].

Con el fin de garantizar una trabajabilidad óptima y un diámetro de extendido en mesa de sacudidas (tamaño de torta de referencia) comparable entre todas las mezclas, se adoptaron criterios de dosificación diferenciadas según el sistema analizado. Para la matriz de referencia LC^3, cuya morfología laminar y elevada área superficial específica incrementan la demanda de agua, se fijó la relación líquido/sólido (L/S) en un valor inicial de 0,50, equivalente al del PC de referencia, compensando la pérdida de trabajabilidad mediante la adición estricta de aditivo superplastificante [2], [20]. Por otra parte, para el acondicionamiento de los sistemas modificados con MWCNTs, el ajuste de la consistencia se realizó incrementando la relación agua/cemento (w/c), pasando de 0,50 a 0,52 en el sistema PC y hasta 0,54 en el sistema LC_3 [3]. Teóricamente, se asume que este incremento en el agua de amasado, si bien permitió una correcta homogeneización, podría inducir un aumento intrínseco en la porosidad capilar de la matriz, alterando la densidad basal y comprometiendo potencialmente el desarrollo de las propiedades mecánicas iniciales, de acuerdo con los mecanismos de hidratación descritos en estudios como los de Adhikary et al. y Malumyan et al [82], [85].

Bajo esta premisa metodológica, la dosificación de MWCNTs se fijó deliberadamente en un rango bajo del 0,05% wt. con el fin de mitigar estos efectos. De acuerdo con investigaciones como la de Rongzhen Piao et al.[86], mantener la adición en estos márgenes permite trabajar lejos del límite crítico (estimado entre el 0,4% y 0,5% wt.), a partir del cual las mezclas experimentan una pérdida severa de trabajabilidad que dificulta su correcto moldeado e induce defectos estructurales macroscópicos que degradarían la resistencia final del composite [76].

Con el fin de optimizar la eficiencia de la dispersión ultrasónica y asegurar una distribución homogénea de los 225 mg de MWCNTs requeridos por amasada, evitando la saturación de la mezcla, se fraccionó la masa de MWCNTs en dos vasos de precipitados distintos: el primero contenía una dosificación de 100 mg de MWCNTs en 50 g de agua destilada, mientras que el segundo albergaba los 125 mg restantes en otros 50 g de agua destilada, como se puede observar en la Figura 7 . Este fraccionamiento de la carga nanométrica en volúmenes reducidos de líquido favorece una transmisión más eficiente y uniforme de la energía ultrasónica, mejorando así la dispersión de los nanotubos en el agua y reduciendo la formación de aglomerados.

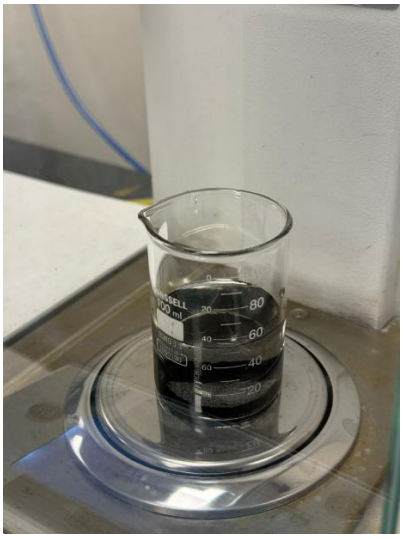


Figura 7 – Vaso precipitado con las dosis de MWCNTs y H_2O

Esta metodología de "dividir para dispersar", establecida mediante prueba y error en el laboratorio, se fundamenta en la necesidad de minimizar la formación de aglomerados densos que son difíciles de disgregar en volúmenes mayores. Una vez preparada esta suspensión fraccionada, se procedió al tratamiento de sonicación mediante un protocolo que se describirá a continuación, logrando una suspensión estable que, en consonancia con lo observado por Silvestro et al. [32] y Torabian et al. [76] es esencial para que los MWCNTs actúen eficazmente como sitios de nucleación y puentes térmicos en la matriz endurecida.

Para alcanzar el grado de homogeneidad pretendido sin comprometer la integridad estructural de los nanomateriales, se empleó un protocolo de dispersión optimizado utilizando un sonificador Fisherbrand FB15051, como se puede observar en la Figura 8. En concreto, se realizaron sonicaciones a 37 kHz, siguiendo la metodología descrita en la literatura [31], distribuidas en cuatro ciclos de 15 minutos con el fin de evitar el sobrecalentamiento de los MWCNTs. Tras cada ciclo, se renovaba el agua del sonicador para reducir nuevamente la temperatura hasta aproximadamente 22 °C, ya que durante la sonicación esta alcanzaba valores cercanos a 36 °C. Este enfoque experimental se apoyó en las directrices de diversos estudios que advierten sobre los riesgos de una sonicación excesiva o ininterrumpida:

1. **Control térmico y cinética de hidratación:** Se optó por el fraccionamiento del tiempo de sonicación para evitar incrementos excesivos de temperatura en la suspensión. Este control térmico es vital, ya que, como indican MacLeod et al. [79], un aumento incontrolado de la temperatura no solo puede degradar los agentes dispersantes, sino que acelera prematuramente la cinética de hidratación al entrar en contacto con el cemento, reduciendo drásticamente el tiempo de trabajabilidad [32].

   La fragmentación de la energía de sonicación en ciclos intermitentes de 15 minutos se implementó para mitigar el sobrecalentamiento excesivo de la suspensión acuosa, registrándose una temperatura máxima de 37 ºC durante todo el proceso. Este control permitió preservar las condiciones operativas de la mezcla y evitar alteraciones en la estabilidad química de los agentes dispersantes empleados.

2. **Preservación de la relación de aspecto:** El protocolo de tandas permitió desaglomerar los MWCNTs minimizando su fragmentación. Mantener la longitud original de los nanotubos (relación de aspecto) es esencial para que puedan actuar como sitios de nucleación y puentes de refuerzo, un fenómeno documentado por Zhou et al. [87]. Una sonicación continua y excesiva, sin periodos de enfriamiento, podría haber provocado la ruptura de los MWCNTs y acortado los filamentos, perdiendo su efectividad en la red térmica y mecánica.



Figura 8 – Equipo sonificador Fisherbrand FB15051

Una vez se dispersan los 225 mg de MWCNTs, se procede a la fabricación de los morteros, cuya formulación se describe en la próxima sección (Sección 3.2).

3.2 Formulación de morteros

Como se ha mencionado anteriormente, el trabajo experimental se fundamenta en la dosificación y fabricación de diversas matrices de mortero (con y sin adición de MWCNTs), con el propósito de analizar su desempeño térmico y mecánico en aplicaciones de sistemas TES. Para ello, se seleccionaron dos sistemas de matriz: el sistema de referencia basado en PC y la alternativa LC^3, los cuales fueron preparados siguiendo la metodología descrita por Ramón-Álvarez et al. [88]:

- **Sistema PC:** Esta matriz de referencia se dosificó utilizando una relación aglomerante/árido de 1:3 en peso, empleando cemento Portland tipo CEM I y arena estandarizada, utilizando exclusivamente agua para su proceso de hidratación.

- **Sistema LC^3:** El aglomerante de este sistema alternativo se constituyó mediante la sustitución parcial del cemento por adiciones minerales, empleando un 55% de CEM I, un 30% de arcilla calcinada (deshidroxilada) y un 15% de caliza (carbonato cálcico $CaCO_3$). Aunque las composiciones nominales de los cementos LC^3 comerciales suelen incluir un 50% de clínker, 30% de arcilla calcinada, 15% de caliza y 5% de yeso, en este trabajo se optó por emplear directamente un 55% de cemento CEM I debido a que este ya incorpora el contenido de yeso regulador necesario en su fabricación, evitando así nuevas adiciones de sulfatos. Debido a la

mayor demanda de agua de este sistema, se incorporó un aditivo reductor de agua de alta actividad de tipo éter policarboxilato (suministrado por CHRYSO España). Con el fin de garantizar una correcta homogeneización y dispersión de las fases, el amasado de este sistema se realizó en dos etapas consecutivas, dividiendo el agua de hidratación en fracciones del 80% y 20%: en la primera etapa se incorporó el 80% del agua junto con los componentes sólidos y la arena, posteriormente, durante la pausa técnica de 90 segundos establecida en el ciclo de mezclado normativo, se adicionó el 20% del agua restante previamente homogeneizada con el superplastificante (SP), procediendo finalmente al batido de alta velocidad para estabilizar el comportamiento reológico del material.

Partiendo de estos morteros base (PC y LC^3), para analizar el impacto termomecánico de los MWCNTs como optimizadores de materiales cementantes, dichos morteros fueron modificados para crear la serie dopada "MWCNT-0,05%". Estas formulaciones, tanto sobre base PC como LC^3, incorporan un 0,05% de MWCNTs respecto al peso del precursor. Para asegurar la correcta desaglomeración de las nanopartículas, estas se integraron en la fracción líquida (en la primera adición de agua para el LC^3) mediante dispersión ultrasónica. En cuanto a la adición de MWCNTs, la incorporación de un 0,05 wt% (equivalente a 225 mg por amasada) supuso un reto técnico significativo en la fase de amasado de los morteros (explicado en detalle en la Sección 3.2.1). A diferencia de los sistemas de referencia, la presencia de nanotubos altera drásticamente la reología y el tiempo de fraguado inicial del mortero, lo que obligó a un incremento en la relación líquido/sólido (L/S) como se puede observar la Tabla 2. Específicamente, la Tabla 2 muestra la composición detallada de estas mezclas (PC y LC^3 con y sin adición de MWCNTs), así como las relaciones entre sus componentes y las dosificaciones de aditivos químicos.

Tabla 2 – Dosificación de los diferentes sistemas de morteros estudiados

Material	Binder (precursor)	Arena/MWCNTs	Líquido hidratante	Ratio B/A	Relación L/S	Slump (mm)
PC	CEM I = 450g	1350g	H_2O = 225g	1/3	0.5	192±2
PC – 0,05 wt% MWCNTs	CEM I = 450g	1350g / 225mg	H_2O = 225g	1/3	0.52	195.2±4.8
LC^3	CEM I = 247.5g Arcilla = 135g $CaCO_3$ = 67.5g	1350g	H_2O = 172.8g (80%) – 43.2g (20%) Superplastificante = 4.05g	1/3	0.5	185.4±2.4
LC^3 – 0,05 wt% MWCNTs	CEM I = 247.5g Arcilla = 135g $CaCO_3$ = 67.5g	1350g / 225mg	H_2O = 172.8g (80%) – 43.2g (20%) Superplastificante = 4.05g	1/3	0.54	180.6±1.7

Con el objetivo de garantizar condiciones hidrodinámicas comparables, la relación L/S de las mezclas se ajustó individualmente para homogeneizar la trabajabilidad de todos los sistemas en estado fresco. Este procedimiento se llevó a cabo en conformidad con las directrices de la norma UNE-EN 1015-6, la

cual estipula que los morteros evaluados deben presentar una consistencia plástica estandarizada, definida por un diámetro de escurrimiento en la mesa de sacudidas comprendido entre los 140 mm y los 200 mm [88].

Al analizar el comportamiento reológico del sistema LC^3, la marcada finura, la morfología laminar y la elevada reactividad puzolánica de la arcilla calcinada (metacaolín) provocan un incremento sustancial en la demanda de agua de amasado en comparación con las matrices tradicionales de PC. De acuerdo con las investigaciones de Betancor-Cazorla et al. [67], si se mantiene estrictamente constante la relación agua/conglomerante en estos sistemas ternarios, la trabajabilidad experimenta una drástica reducción; este fenómeno está íntimamente ligado a los mecanismos de adsorción hídrica superficial y a las interacciones electrostáticas tempranas que restringen la movilidad intrínseca de la suspensión cementante.

Por ello, para asegurar la comparabilidad entre las mezclas y cumplir con las exigencias normativas, se fijó una relación agua/conglomerante inicial de 0,5 en los materiales base (PC y LC^3), ajustando la relación L/S de manera individualizada en las demás formulaciones para mantener una trabajabilidad constante y un diámetro de escurrimiento equivalente en todas las mezclas. Con el fin de mitigar la alta demanda de agua de la arcilla calcinada, la cual incrementaría la porosidad capilar y perjudicaría drásticamente las propiedades mecánicas y térmicas del sistema, se incorporó un SP de tipo éter policarboxilato (PCE) únicamente en la matriz LC^3, siguiendo los criterios de dosificación reportados en la literatura [81]. Esta adición de SP se restringió al sistema LC^3 para evitar un aumento controlado de la relación L/S en las mezclas con nanotubos de carbono mediante un uso generalizado de aditivos poliméricos, minimizando así el impacto ambiental del material compuesto.

La fluidez se evaluó mediante el ensayo de escurrimiento en mesa de sacudidas (*slump test*), como se puede observar en la Figura 9, bajo las prescripciones de la normativa UNE-EN 1015-3. El protocolo incluyó llenar el molde en dos capas compactadas con 10 golpes cada una, seguidas de 15 impactos de manivela, lo que permitió verificar que los ajustes en el aditivo SP y la relación L/S garantizaban una trabajabilidad estandarizada, estableciendo como requisito óptimo la obtención de una consistencia plástica con un diámetro de esparcimiento de entre 140 y 200 mm [18].

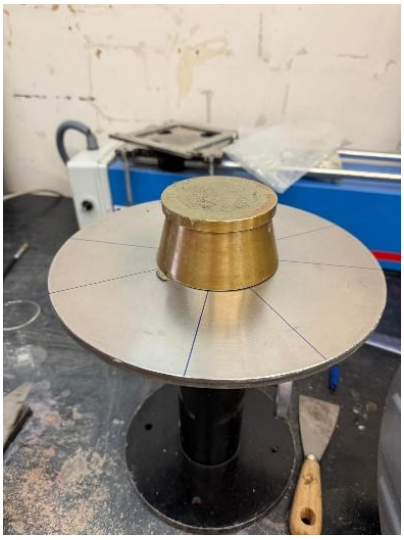


Figura 9 – Ensayo de consistencia para definir la relación L/S adecuada en cada sistema

Establecidas las formulaciones, el procedimiento de fabricación de los morteros se realiza mediante una amasadora mecánica automática (Figura 10) siguiendo la norma UNE-EN 196-1 [89]. En primer lugar, se introduce el precursor y la fase líquida en el recipiente. Tras los primeros 30 segundos de amasado de la pasta a baja velocidad, la máquina abre automáticamente la tolva para incorporar el árido de manera constante, garantizando así la homogeneización total de la mezcla.



Figura 10 – Mezcladora planetaria Proeti empleada para la homogeneización de las distintas series de mortero objeto de estudio.

Una vez realizada la amasada, el mortero en estado fresco se vierte en los moldes correspondientes (Sección 3.2.2) y se mantiene en reposo durante 24 horas para permitir el fraguado inicial. Transcurrido este periodo, las probetas se desmoldan y se trasladan a una cámara húmeda en condiciones controladas (22 °C y 99% de humedad relativa) durante 28 días. Este régimen de curado favorece el desarrollo progresivo de las fases hidratadas, la estabilización de la microestructura y la consolidación de las propiedades mecánicas y térmicas del material [88].

3.2.1 Desafíos en el amasado y ajuste de la relación L/S

Durante las fases experimentales iniciales para la matriz de PC con MWCNTs, se observó que el método convencional de ajuste incremental de agua, que consistente en re-amasar y repetir el ensayo de la torta si la fluidez era insuficiente, resultó ineficaz. Al intentar ajustar una mezcla partiendo de una relación L/S = 0,50, el material alcanzó una consistencia crítica (torta de 16 cm) que no aumentó significativamente a pesar de añadir agua hasta alcanzar una relación de 0,61.

Este fenómeno se atribuye a que la cinética de fraguado se acelera de tal manera que la energía mecánica de la amasadora planetaria es incapaz de romper la estructura interna ya formada. En consecuencia, se determinó que para las mezclas con MWCNTs es imperativo acertar con la dosificación desde el primer contacto del agua con el cemento. Tras este aprendizaje, se establecieron las relaciones definitivas que permitieron igualar la trabajabilidad de las muestras de referencia:

- **Matriz PC + MWCNTs:** Se fijó una relación L/S = 0,52 para alcanzar el diámetro de escurrimiento objetivo (19,2 cm).

- **Matriz LC^3 + MWCNTs:** Debido a la alta demanda hídrica de la arcilla calcinada, se ajustó a una relación L/S = 0,54 apoyada por el uso de superplastificantes para evitar una porosidad excesiva que degradara las propiedades térmicas y mecánicas.

3.2.2 Fabricación de probetas

La diversificación geométrica de los distintos moldes responde a los requisitos técnicos de los distintos ensayos de caracterización mecánica y térmica. Las configuraciones empleadas fueron las siguientes:

- **Probetas Prismáticas (4 x 4 x 16 cm):** Se fabricaron 3 probetas de cada sistema (Figura 11, Figura 12 y Figura 13) para determinar la resistencia mecánica.



Figura 11 – Moldes rectangulares de 4 x 4 x 16 cm



Figura 12 – Probetas prismáticas PC



Figura 13 – Probetas prismáticas LC^3

- **Probetas Discoidales (50 mm ø x 5 mm):** Se realizaron 2 probetas por sistema (Figura 14 y Figura 15) para determinar la conductividad térmica. Tras el curado, estas probetas se desbastaron superficialmente para asegurar caras plano-paralelas, garantizando una interfaz de acoplamiento perfecta con el analizador DTC-25.



Figura 14 – Moldes cilíndricos de 50 mm de diámetro y 5 mm de espesor



Figura 15 – Probetas discoidales PC

- **Probetas Cúbicas (7 x 7 x 7 cm):** Se fabricaron cubos (Figura 16) instrumentados con un termopar tipo K embebido en su centro geométrico (Figura 17 y Figura 18), con el fin de evaluar la transferencia de calor dentro del mortero. Esta geometría asegura que el frente de calor avance de forma simétrica desde las seis caras exteriores hacia el núcleo, permitiendo evaluar la transferencia de calor volumétrica real.



Figura 16 – Moldes cúbicos de 7 x 7 x 7 cm.

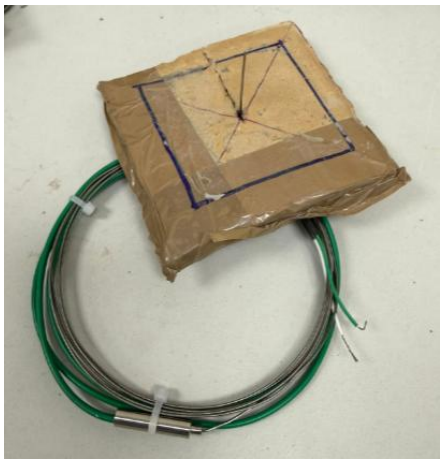


Figura 17 – Termopar tipo K



Figura 18 – Probetas cúbicas PC y LC[3]

Todas las tipologías geométricas se han reproducido para los sistemas basados en PC y en LC^3, tanto en su versión de referencia como en su versión modificada con MWCNTs, estableciendo así un marco experimental comparativo que permite analizar la influencia del tipo de aglomerante y de la adición nanométrica sobre el rendimiento del material en aplicaciones TES.

3.3 Equipamiento

3.3.1 Tratamiento de los morteros.

Para evaluar la durabilidad y estabilidad de los sistemas PC y LC^3 (con y sin MWCNTs), frente a las condiciones de operación de un sistema TES, se determinaron las propiedades mecánicas (resistencias a compresión) de las probetas antes y después del tratamiento térmico de ciclado. Asimismo, las probetas cúbicas fueron sometidas a los mismos tratamientos térmicos con el objetivo de analizar la transferencia de calor durante las distintas etapas del proceso. Primeramente, se realizó un protocolo de acondicionamiento térmico de los materiales (etapa de secado) y, posteriormente, las probetas fueron sometidas a un proceso de fatiga térmica mediante ciclos térmicos controlados:

- **Secado y prevención de *spalling*:** Previo a cualquier ensayo dinámico, las probetas se secaron a 100 °C durante 24 h. El objetivo primordial de este paso es la eliminación del agua libre o evaporable de los poros, evitando así que la presión de vapor interna durante calentamientos rápidos provoque el estallido térmico o *spalling*, fenómeno que comprometería la integridad física de las muestras.

- **Protocolo de fatiga térmica (Ciclado):** Para simular el régimen de carga y descarga de un bloque de almacenamiento real, se aplicaron 20 ciclos térmicos continuos en una estufa de laboratorio programable. El rango de temperatura se fijó entre los 25 °C (ambiente) y los 250 °C, intervalo que se alinea con las demandas de recuperación de calor residual industrial de media temperatura.

    - **Ciclo operativo:** Cada ciclo consistió en una rampa de calentamiento controlada hasta los 250 °C, seguida de una meseta de mantenimiento (isoterma) de 2 h. Esta meseta es crítica para asegurar la homogeneización térmica total en el núcleo de la probeta, permitiendo que las posibles reacciones de deshidratación de las fases hidratadas (C-S-H y C-A-S-H) ocurran de forma uniforme en todo el volumen. Finalmente, se procedió a un enfriamiento controlado hasta los 30 °C.

3.3.2 Ensayos de caracterización

La influencia de los MWCNTs se evaluó tanto en las propiedades mecánicas como en las térmicas:

a) Propiedades mecánicas

- **Resistencia mecánica:** La caracterización mecánica se realizó mediante ensayos de compresión uniaxial en una máquina de ensayos universales Microtest (Figura 19), equipada con una célula de carga de 200 kN. El procedimiento se realizó aplicando una velocidad de carga constante (5

mm/min) hasta el colapso. Este ensayo permite cuantificar la capacidad de refuerzo (*crack-bridging*) de los nanotubos antes y después del estrés térmico cíclico.



Figura 19 – Máquina de ensayos universales Microtest, equipada con célula de carga de 200 kN

b) Comportamiento térmico: para analizar, comprender y comparar las curvas de carga y descarga registradas por los termopares tipo K embebidos en las probetas cúbicas, resulta fundamental estudiar las propiedades que gobiernan la transferencia de calor en el material. Este comportamiento está determinado principalmente por la difusividad térmica (α), descrita en la Ecuación 7:

$$\alpha = \frac{k}{\rho \cdot C_p} \qquad \textit{(Ecuación 7)}$$

Donde:

- k: Conductividad térmica $[\mathrm{W/(m \cdot K)}]$.
- ρ: Densidad del sistema $[\mathrm{kg/m^3}]$.
- C_p: Calor específico del material a presión constante$\left[\frac{J}{kg \cdot K}\right]$.
- La difusividad térmica se expresa en [m²/s].

La difusividad térmica es un parámetro clave que relaciona la rapidez con la que el calor se propaga a través de un material con su capacidad para almacenar energía térmica. Por este motivo, las propiedades involucradas en este comportamiento se determinaron a temperatura ambiente, con el objeto de interpretar las curvas de carga y descarga obtenidas mediante los procedimientos descritos a continuación.

- Cabe señalar que dichas propiedades se midieron únicamente antes del tratamiento térmico, dado que estudios previos han demostrado que estos sistemas solo se ven significativamente afectados cuando su temperatura supera los 400 °C [18]. Si bien el tratamiento térmico influye sobre estas propiedades, no se ha considerado necesario medirlas tras los ciclados térmicos a la vista de dicha evidencia.

- **Conductividad térmica**: Se utilizó un analizador DTC-25 (Figura 20), equipo perteneciente a las instalaciones del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC). Este equipo impone un gradiente térmico de ±15 °C a través de las probetas discoidales (previamente desbastadas para garantizar caras plano-paralelas). La conductividad se determina transduciendo el flujo de calor axial en una señal de voltaje, permitiendo evaluar si la red de percolación de los MWCNTs mejora la transferencia de energía.



Figura 20 – Analizador DTC-25

- **Análisis de propiedades físicas y estabilidad:**
    - **Densidad teórica:** La medición se realizó mediante desplazamiento de gas por picnometría de helio empleando el equipo Ultrapyc 5000 (Anton Paar) (Figura 21). Este método utiliza la capacidad del helio para penetrar en la porosidad abierta y accesible del material, de modo que dicho volumen poroso queda excluido del cálculo, permitiendo determinar con exactitud el volumen del esqueleto sólido y, a partir de él, la densidad esquelética real del material. Este enfoque permite evaluar cómo afecta la adición de MWCNTs y arcilla calcinada a la densificación microestructural y a la masa volumétrica del sistema [90].



Figura 21 – equipo Ultrapyc 5000 (Anton Paar)

- **Pérdida de masa:** La variación de masa se registró mediante pesada antes y después del secado. Este parámetro constituye un indicador del grado de deshidratación de la matriz, ya que refleja tanto la pérdida del agua alojada en los poros [18].

- **Capacidad calorífica (Cp):** El calor específico a presión constante se midió de forma directa mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) (Figura 22), utilizando un calorímetro modelo DSC 822 (Mettler Toledo GmbH). Para el ensayo, las muestras de mortero fueron previamente pulverizadas hasta obtener una masa representativa de aproximadamente 15 mg, la cual se confinó en crisoles de aluminio de 40 µL. El barrido térmico se programó en un rango de temperatura de 0 a 400 ºC bajo una atmósfera inerte con un flujo de purga de nitrógeno de 35 mL/min, empleando nitrógeno líquido como fluido de refrigeración del sistema. Con el fin de aislar la respuesta térmica intrínseca del material y evitar distorsiones provocadas por los efectos endotérmicos de la humedad, se ejecutaron dos rampas consecutivas de calentamiento a una velocidad constante de 10 ºC/min; de este modo, el cálculo final del Cp se realizó sobre la segunda rampa en el rango de temperatura de 30 a 250 ºC, garantizando la completa evaporación previa del agua libre y térmicamente inestable dentro de la matriz [88].



Figura 22 – DSC 822 (Mettler Toledo GmbH)

Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados experimentales derivados del programa de esta investigación. El análisis se centra en recopilar las propiedades mecánicas y térmicas más significativas, estableciendo un contraste directo entre los sistemas cementantes de referencia (matrices PC y LC^3 puras) y aquellos morteros modificados con MWCNTs, con el propósito de evaluar la evolución y estabilidad de su comportamiento tras ser sometidos a fatiga por ciclado térmico.

4.1 Comportamiento mecánico

La evaluación de la resistencia a la compresión uniaxial constituye un indicador fundamental para determinar la viabilidad estructural y la durabilidad de las matrices cementantes propuestas frente a las severas solicitaciones térmicas operativas de los sistemas TES. En la Figura 23 se recopilan los valores medios de resistencia a la compresión y sus respectivas desviaciones estándar para los sistemas PC y LC^3, analizados tanto en estado de control inicial (20 °C) como tras sufrir fatiga térmica mediante 20 ciclos continuos de calentamiento y enfriamiento en el rango de 30 °C a 250 °C.

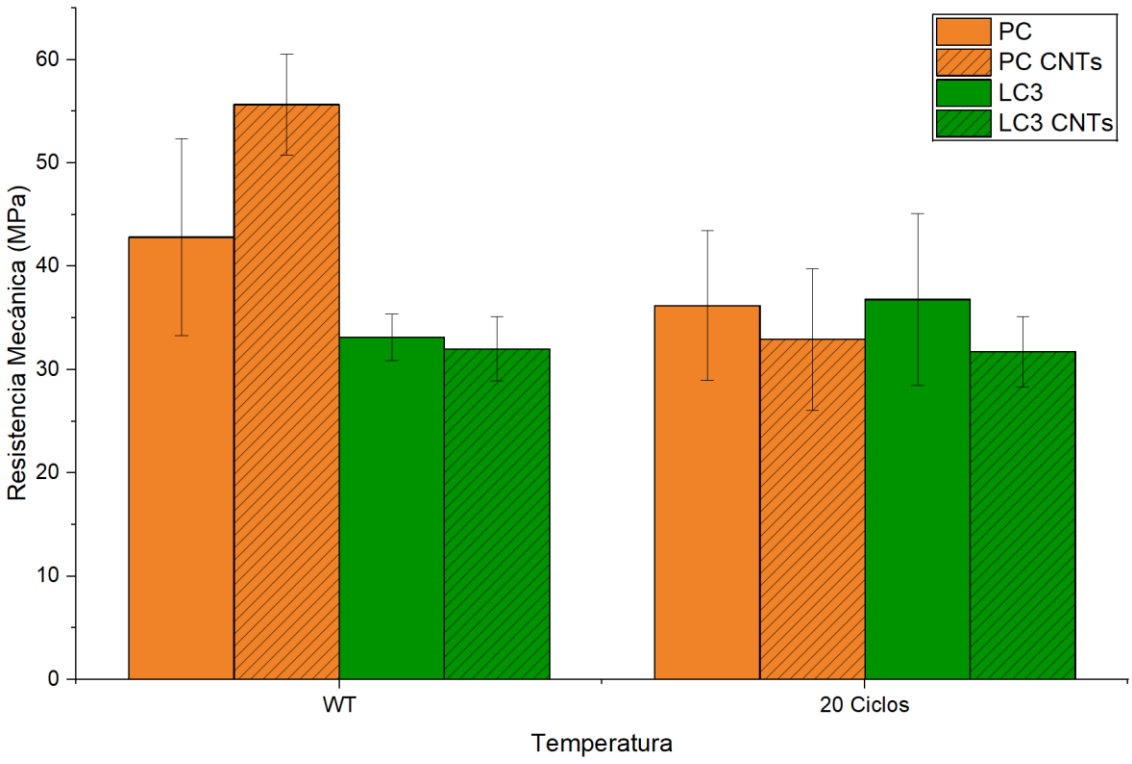


Figura 23 – Gráfica de ensayo de resistencia mecánica de los diferentes sistemas

En el estado de control sin histórico térmico, el comportamiento de las matrices de referencia PC y LC^3 exhibe tendencias mecánicas marcadamente diferenciadas tras la incorporación del 0,05% wt. MWCNTs. Para la matriz de referencia de PC, la adición del nanomaterial indujo un incremento sobresaliente en la resistencia a la compresión, ascendiendo de 42,81 MPa a 55,65 MPa, lo que representa una ganancia mecánica neta del 29,99%.

Este incremento ratifica la efectividad del protocolo de dispersión ultrasónica empleado y se correlaciona de forma directa con los mecanismos de refuerzo físico reportados en la literatura científica [18], [91]. La red nanométrica de MWCNTs actúa eficientemente rellenando los espacios interparticulares a nanoescala (*filler effect*), promoviendo la densificación microestructural y sirviendo como sitios de nucleación temprana para el crecimiento de los geles silicato cálcico hidratado (C-S-H) [87], [91]. Además, la reducción en la dispersión de los resultados experimentales (disminución de la desviación estándar de 9,53 a 4,91 MPa) evidencia una mayor homogeneización estructural y una disminución en la presencia de defectos críticos internos debido al puenteo de microfisuras (*crack-bridging*) a nivel nanométrico [86], [87].

Por el contrario, el sistema alternativo de bajo carbono LC^3 exhibió una respuesta disímil en estado inicial. La matriz LC^3 pura registró una resistencia de 33,11 MPa, lo que representa un valor inferior del 22,66% respecto al sistema PC debido a la cinética de reacción puzolánica más lenta y al menor contenido inicial de clínker (55% en peso) intrínseco de esta tecnología ternaria [80]. Tras la adición de un 0,05% wt. de MWCNTs, la resistencia media experimentó una ligera disminución de un 3,38% respecto al LC^3, situándose en 31,99 MPa.

De acuerdo con estudios reológicos y microestructurales previos de estos sistemas con adiciones de arcilla calcinada (metacaolín), este comportamiento restrictivo se explica por la interacción entre la morfología laminar y la elevada área superficial específica del metacaolín, que altera drásticamente el balance del agua libre de amasado y compite con los agentes dispersantes, dificultando la dispersión efectiva de los MWCNTs [85], [91]. Cuando la dispersión es deficiente, ya sea por insuficiencia del dispersante o por el exceso de finos reactivos, los MWCNTs tienden a aglomerarse por fuerzas de Van der Waals, formando agregados que actúan como defectos microestructurales y limitan el desarrollo de la resistencia mecánica inicial. Este fenómeno se acentúa en sistemas con contenidos de clínker por debajo del 50% o próximos a este umbral, donde la alta demanda de superficie y la menor disponibilidad de productos de hidratación tempranos reducen la eficacia del refuerzo nanométrico en matrices con contenidos de clinker por debajo del 50% o cercanos a este límite crítico [80].

La exposición al proceso de fatiga térmica (20 ciclos continuos entre 30 °C y 250 °C) indujo transformaciones mecánicas contundentes en las probetas, alterando los perfiles de resistencia de ambos sistemas.

Para el sistema de referencia PC puro, la resistencia se degradó un 15,44%, cayendo de 42,81 MPa a 36,20 MPa. Esta pérdida de capacidad portante es un indicador directo del daño estructural inducido por las tensiones internas originadas debido al gradiente térmico diferencial entre la superficie y el núcleo de las probetas durante los ciclos dinámicos de carga y descarga [18], [92]. A nivel microestructural, este rango térmico (hasta 250 °C) provoca la evaporación total del agua libre y capilar, desencadenando la deshidratación parcial del gel C-S-H y la consiguiente contracción de la matriz sólida, lo que genera una densificación defectuosa caracterizada por una red de microfisuras internas que facilitan el colapso uniaxial bajo carga [93].

Una tendencia severamente crítica se observó en el sistema PC dopado con MWCNTs (PC CNTs) tras el tratamiento térmico, cuya resistencia sufrió un desplome drástico del 40,84%, cayendo desde sus óptimos 55,65 MPa iniciales hasta 32,92 MPa. Este fenómeno de degradación acelerada se asocia a la incompatibilidad de los coeficientes de expansión térmica lineal entre la matriz cementante mineral y los nanotubos de carbono individuales [18], [86]. Al someterse a ciclos repetitivos de temperatura alta,

la red de MWCNTs experimenta expansiones y contracciones volumétricas diferenciales respecto al esqueleto de cemento hidratado. Este desajuste térmico local induce esfuerzos de cizallamiento en la interfaz nanotubo-matriz, destruyendo la adherencia (*bond strength*) y provocando la nucleación de grietas perimetrales que anulan por completo los mecanismos de *crack-bridging*, degradando la integridad estructural final del mortero de manera más acusada que en los materiales sin MWCNT [86], [93].

Sorprendentemente, la matriz LC^3 exhibió una tendencia opuesta al PC, incrementando su resistencia a la compresión en un 11,05% tras el ciclado térmico, al pasar de 33,11 MPa a 36,77 MPa. Este fenómeno de ganancia mecánica residual en sistemas ternarios bajo estrés térmico moderado (hasta 250 °C) no se asocia a una reacción puzolánica convencional, sino a un efecto combinado de curado a alta temperatura y densificación microestructural [67], [81].

A los 28 días, el proceso de hidratación inicial de los precursores se encuentra típicamente incompleto. La exposición térmica en las etapas iniciales del ensayo promueve la disolución de las fases anhidras remantes mediante un mecanismo de curado al vapor interno (*internal steam curing*), estimulando una hidratación adicional del ligante y la potencial aparición de fases estables como la katoíta [38], [80].

Simultáneamente, la evaporación del agua libre e interlaminar alojada entre las láminas de los geles cementantes induce una contracción capilar que aproxima dichas capas entre sí. En matrices ricas en aluminio como el LC^3, este empaquetamiento molecular incrementa de forma sustancial las fuerzas de Van der Waals y fomenta la policondensación de las redes tetraédricas de aluminosilicato, traduciéndose en una densificación efectiva del gel C-A-S-H [18], [20]. Este reordenamiento estructural y el desarrollo de nuevos productos de hidratación compensan holgadamente el daño físico derivado de las microfisuras térmicas capilares, bloqueando de manera eficiente la propagación de fisuras internas y consolidando la ganancia portante del bloque [93].

Finalmente, el sistema LC^3 dopado con MWCNTs (LC^3 CNTs) mantuvo un perfil mecánico prácticamente estático frente al tratamiento térmico, registrando 31,99 MPa en estado inicial y 31,74 MPa tras el ciclado, lo que representa una disminución despreciable de un 0,78%. Estos resultados demuestran que, si bien la adición del nanomaterial no potenció la resistencia absoluta en la matriz LC^3 debido a las restricciones de dispersión iniciales discutidas [85], [91], la interacción conjunta entre la red de nanotubos y la activación de la arcilla calcinada tras el tratamiento térmico confirió una excelente estabilidad estructural intrínseca. La activación térmica de la reacción puzolánica latente y el consiguiente desarrollo compensatorio de fases C-A-S-H contrarrestaron tanto los esfuerzos de cizallamiento interfacial por expansión diferencial como la activación de defectos microestructurales asociados a los aglomerados residuales de MWCNTs. De este modo, esta composición LC^3 MWCNTs tras la exposición térmica derivó en una respuesta mecánica prácticamente invariante, lo que posiciona a este sistema como un material con un comportamiento altamente predecible y estable a largo plazo para sistemas TES [18], [92].

4.2 Comportamiento térmico

4.2.1 Propiedades termofísicas: densidad, conductividad térmica y calor específico

Para comprender la cinética de transferencia de calor y los perfiles dinámicos de carga y descarga registrados por los termopares embebidos en las probetas, resulta indispensable evaluar las propiedades termofísicas intrínsecas que gobiernan el transporte de energía en la matriz sólida. Estas variables (conductividad térmica (k), densidad real (ρ) y capacidad calorífica específica (C_p)) determinan de forma combinada la difusividad térmica nominal (α) del material a temperatura ambiente, descrita mediante la Ecuación 7, descrita en la sección 3.3.2.

En la Tabla 3 se presentan los valores experimentales medidos para cada sistema y el cálculo de su difusividad térmica resultante.

Tabla 3 – Propiedades termofísicas de los sistemas evaluados

SISTEMAS	CONDUCTIVIDAD TÉRMICA[k] (W/m·K)	DENSIDAD [ρ] (g/cm^3)	CALOR ESPECÍFICO [C_p] (J/kg·K)	DIFUSIVIDAD TÉRMICA [α] (m^2/s)
PC	3,12	2,52	1710,03	7,22 x 10^{-7}
PC MWCNTS	3,92	2,40	833,83	1,96 x 10^{-6}
LC^3	2,48	2,50	1045,5	9,49 x 10^{-7}
LC^3 MWCNTS	2,73	2,31	1122,74	1,05 x 10^{-6}

Los resultados experimentales revelan variaciones estructurales significativas provocadas por la adición de los MWCNTs y el cambio de matriz ligante.

En lo que respecta a la conductividad térmica, la incorporación de un 0,05% en peso de MWCNTs indujo un incremento del 25,64% en la matriz de PC (pasando de 3,12 a 3,92 W/m·K) y del 10,08% en la matriz ternaria LC^3 (de 2,48 a 2,73 W/m·K). Este incremento confirma el establecimiento de una red de percolación nanométrica efectiva donde los nanotubos, caracterizados por una conductividad térmica axial ultrafina, actúan como puentes que mitigan la dispersión de fonones interfaciales dentro de la matriz mineral [18], [88]. La menor ganancia en el sistema LC^3 se asocia a la distorsión del empaquetamiento, a fenómenos microscópicos de autoaglomeración inducidos por la elevada área superficial del metacaolín, y a una mayor relación L/S que, por consiguiente, genera una mayor porosidad y una menor conductividad térmica, lo cual resulta consistente con las limitaciones mecánicas iniciales discutidas previamente [83], [85].

Con respecto a la densidad real, los datos obtenidos mediante el picnómetro de helio revelan que la inserción de los MWCNTs disminuye la masa volumétrica neta del esqueleto sólido en ambos sistemas

(reducción del 4,90% en PC y del 7,50% en LC^3). Este fenómeno se atribuye a la baja densidad intrínseca del nanomaterial de carbono en comparación con las fases minerales hidratadas densas, a la inducción de una ligera porosidad adoptada a nanoescala durante el proceso de dispersión ultrasónica y, fundamentalmente, al inevitable aumento de porosidad derivado de emplear una mayor relación L/S en ambos casos. De hecho, este efecto físico genera un mayor impacto en el sistema LC^3 debido a que la demanda de agua para mantener la trabajabilidad tras introducir los nanotubos requirió incorporar una cantidad de agua significativamente superior respecto a su correspondiente matriz de referencia que en el caso del sistema PC [88], [91].

Al evaluar el comportamiento de la difusividad térmica nominal (α), el sistema PC MWCNTs exhibió el valor más elevado del conjunto de estudio, alcanzando los $1{,}96 \times 10^{-6}$ m²/s y prácticamente triplicando la velocidad de propagación de ondas térmicas de la matriz PC de referencia ($7{,}22 \times 10^{-7}$ m²/s). De acuerdo con la formulación matemática que gobierna el transporte transitorio, este incremento responde a la confluencia de tres factores: el aumento de la conductividad térmica (k) por la red de percolación de los MWCNTs, la reducción de la densidad real (ρ) asociada a la mayor relación L/S del sistema dopado, y una acusada disminución registrada en el calor específico (Cp).

En el sistema PC MWCNTs, el Cp experimentó una disminución drástica del 51,24% respecto a su referencia limpia (cayendo a 833,83 J/kg·K). No obstante, la magnitud de la variación medida para el Cp requiere una interpretación extremadamente cautelosa. El ensayo mediante DSC exige la molienda del material y el empleo de pequeñas cantidades de muestra (aproximadamente 15 mg), un procedimiento que destruye la red de porosidad capilar del sólido y compromete la representatividad volumétrica del compuesto, pudiendo inducir errores por heterogeneidad local en la masa del crisol. De hecho, estudios como los de Chousidis et al. [26] y Jiříčková et al. [26], [69], indican que la adición de MWCNTs en matrices cementantes no induce reducciones drásticas en la capacidad calorífica, manteniéndose estable o experimentando ligeros incrementos.

Por el contrario, el sistema LC^3 CNTs reflejó una respuesta más consistente y en línea con las tendencias bibliográficas, situando su Cp en los 1122,74 J/kg·K (+7,39% frente a LC^3 puro) y consolidando una difusividad térmica controlada de 1,05 x 10^{-6} m^2/s. Esta estabilidad en la retención de calor sensible en la matriz LC^3 MWCNTs se asocia a la alta inercia térmica intrínseca de los geles ricos en aluminio (C-A-S-H) y al agua estructuralmente ligada a las fases puzolánicas estables de la arcilla calcinada a temperatura ambiente [94].

4.2.2 Secado térmico y pérdida de masa

Con el propósito de mitigar de forma rigurosa el riesgo de *spalling* (estallido térmico por acumulación de presión de vapor interna), las probetas fueron sometidas a un protocolo previo de acondicionamiento físico consistente en un secado a 100 °C durante 24 horas, tal como se detalló en el procedimiento experimental. Este paso preventivo resulta crítico en materiales cementantes densos expuestos a gradientes de temperatura, ya que la evacuación controlada del agua líquida previene tensiones hidrostáticas destructivas en los poros capilares.

De este modo, para validar de forma concluyente las tendencias cinéticas observadas en las curvas de carga y descarga, resulta imperativo analizar el comportamiento de pérdida de masa acumulada tras el tratamiento térmico a 100 °C, cuyos valores se exponen en la Figura 24.

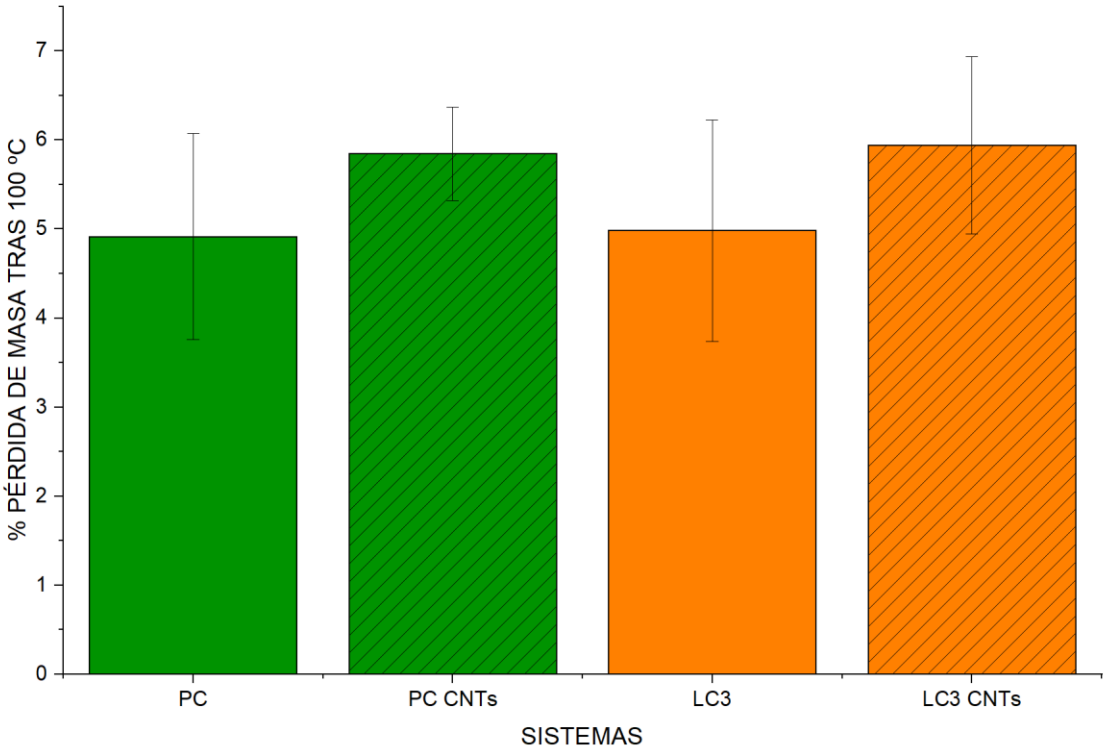


Figura 24 – Gráfica de pérdida de masa por tratamiento térmico a 100 °C de los sistemas evaluados.

Los resultados experimentales revelan que los sistemas de referencia sin adición de MWCNTs exhiben magnitudes de pérdida de peso prácticamente equivalentes, registrando un 4,91% para la matriz PC y un 4,98% para la matriz alternativa LC^3, resultando coherente debido al uso de la misma relación L/S. A este umbral térmico de 100 °C, este desprendimiento ponderal responde de forma exclusiva a la evaporación del agua libre y capilar alojada en el esqueleto poroso [21].

Esta similitud analítica permite ratificar que la ganancia de resistencia mecánica residual manifestada por el LC^3 puro tras el ciclado no se deriva de una menor pérdida de masa, sino de un mecanismo de optimización microestructural autógeno. Mientras que en el PC la desocupación del espacio capilar por el agua libre induce esfuerzos de contracción que fisuran la matriz, en el sistema ternario el calor suministrado actúa como un catalizador energético que acelera la reacción puzolánica latente entre la alúmina/sílice reactiva del metacaolín y el $Ca(OH)_2$ libre [3], [38]. La formación tardía de geles C-A-S-H de mayor densidad refina la estructura interna, contrarrestando el daño físico por secado y bloqueando la propagación de microfisuras [81], [94].

Por otra parte, la incorporación del nanorrefuerzo indujo un incremento sistemático en el porcentaje de pérdida de peso para ambos compuestos, situándose en un 5,84% para el sistema PC MWCNTs y alcanzando un valor máximo de 5,93% en el sistema LC^3 MWCNTs. Esta tendencia guarda una correlación directa con los criterios de diseño adoptados en el procedimiento experimental, donde la elevada demanda de agua de los MWCNTs obligó a elevar las relaciones L/S hasta 0,52 y 0,54, respectivamente [31], [95]. La mayor presencia de agua de amasado inicial se traduce de forma inequívoca en un mayor volumen de agua capilar evaporable al alcanzar los 100 °C [20].

En el caso específico del sistema PC MWCNTs, la confluencia de este desalojo masivo de humedad junto con los severos esfuerzos de cizallamiento interfacial debidos al desajuste de expansión térmica destruye la adherencia del nanomaterial, justificando el desplome del 40,84% en su capacidad portante y la pérdida de sus caminos de percolación térmica [83], [93]. En contraposición, la notable estabilidad exhibida por el binomio sostenible LC^3 MWCNTs frente a la fatiga térmica demuestra que las fases puzolánicas estables acomodan eficientemente esta porosidad capilar remanente, confiriéndole al bloque una excelente durabilidad y un comportamiento altamente predecible para su aplicación en sistemas TES [18], [67].

4.2.3 Análisis Comparativo de la cinética térmica transitoria: Ciclo 1 vs. Ciclo 10

Para evaluar el comportamiento dinámico y la respuesta transitoria de los morteros desarrollados, se monitorizó de manera continua la temperatura en el núcleo de las celdas cúbicas instrumentadas. En la Figura 25 se presenta la evolución térmica global a lo largo de los 10 ciclos térmicos continuos programados para este ensayo, tomando como referencia base el perfil de la matriz de PC puro por constituir el estándar tecnológico actual.

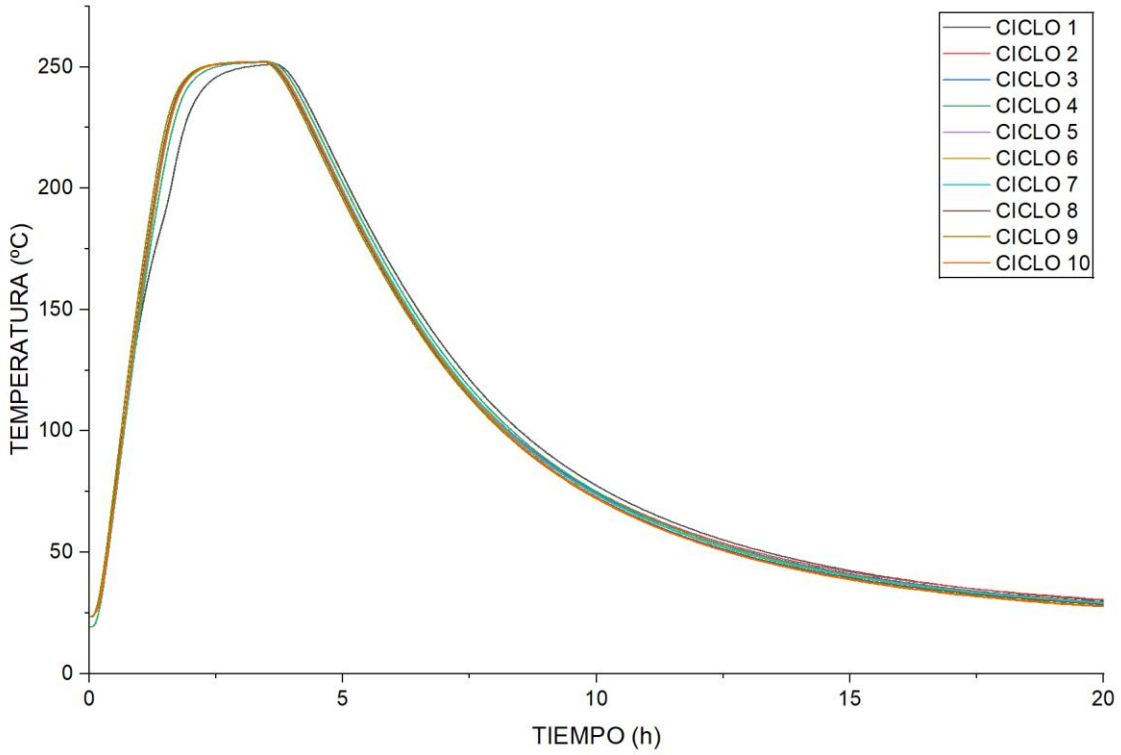


Figura 25 – Gráfica del sistema de referencia PC de los 10 ciclos.

Para comprender las transformaciones físico-químicas que experimentan los bloques antes y durante el ciclado térmico dinámico, es imperativo analizar la evolución de su peso. En una primera fase de acondicionamiento experimental en estufa a 100 °C (cuyos resultados se recopilaron en la sección 4.2.2 Secado térmico: Pérdida de masa), todas las matrices registraron una pérdida de peso inicial asociada estrictamente a la desocupación y evaporación del agua libre y capilar [21]. Los sistemas PC y LC^3 se

estabilizaron en torno al 4,9% - 5,0%, mientras que los sistemas nano-reforzados PC MWCNTs y LC^3 MWCNTs alcanzaron pérdidas cercanas al 5,8% - 5,9% debido a la mayor relación L/S requerida para ajustar su consistencia en el laboratorio [20], [31].

Sin embargo, una deshidratación más significativa de la matriz cementante tiene lugar durante los ciclos dinámicos, en los que la temperatura de operación alcanza los 250 °C, promoviendo la liberación de agua químicamente ligada y la transformación parcial de los productos de hidratación. Como se puede apreciar en el perfil térmico global de los diez ciclos consecutivos (Figura 25), el sistema experimenta un comportamiento asintótico y estabilizado a partir de las secuencias intermedias. Esta estabilización de las curvas se correlaciona directamente con dos fenómenos termodinámicos secuenciales que ocurren al superar el umbral del secado previo:

1. **Etapa de secado e higroscopicidad (Ciclos 1-3):** Liberación del agua libre alojada en los poros capilares y del agua evaporable unida físicamente por fuerzas de adsorción a las superficies del gel hidratado.

   Al alcanzar los 250 °C por primera vez, la energía del sistema es suficiente para romper los enlaces químicos más fuertes. En esta ventana se produce la deshidratación parcial o total de la etringita y la descomposición del agua químicamente ligada a las capas interlaminares de los geles C-S-H y C-A-S-H. Esta liberación de agua químicamente ligada actúa como un sumidero de calor latente, justificando el retraso cinético y el desfase temporal observado exclusivamente durante el Ciclo 1.

2. **Etapa de deshidratación mineral (Ciclos 4-10):** Una vez evacuada de forma irreversible la humedad químicamente combinada en las primeras carreras térmicas, la matriz mineral se consolida en un estado anhidro estable. Al no existir más reacciones de deshidratación ni fases volátiles, el flujo térmico se transmite de manera puramente sensible, lo que permite la perfecta reproducibilidad y superposición de las pendientes de carga y descarga observadas hacia el Ciclo 10.

Es imperativo señalar un criterio metodológico fundamental respecto al diseño experimental: mientras que las probetas destinadas a la caracterización mecánica residual se sometieron a un régimen extendido de 20 ciclos de fatiga para forzar el colapso estructural (Sección 4.1), el monitoreo de la transferencia de calor se acotó a 10 ciclos. Como se constata macroscópicamente en el perfil cinético global, a partir del ciclo 5 se alcanza una estabilización termodinámica, siendo las temperaturas prácticamente invariantes respecto al ciclo anterior. Al alcanzarse un estado cíclico donde la evolución del calor dentro del sistema se repite de forma casi idéntica, se puede considerar el comportamiento observado entre los ciclos 5 y 10 como representativo y extrapolable a fases operativas posteriores.

Al evaluar de manera directa la superposición de los perfiles térmicos entre el Ciclo 1 y el Ciclo 10, se evidencia una variación notable en los porcentajes de cambio de temperatura y en las pendientes de transferencia de calor de los bloques. Estas tendencias y variaciones cinéticas se pueden observar detalladamente en las gráficas que se exponen a continuación:

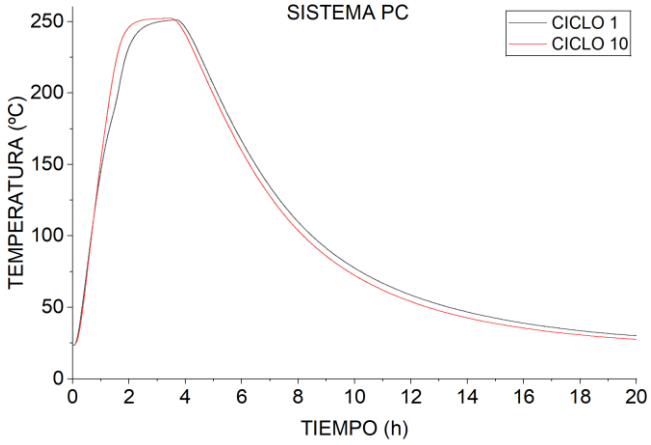


Figura 26 – Comportamiento térmico cíclico del sistema PC (Ciclo 1 vs. Ciclo 10).

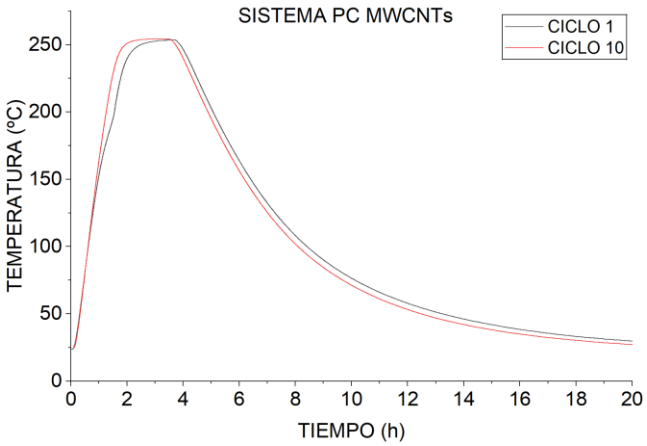


Figura 27 – Comportamiento térmico cíclico del sistema PC MWCNTs (Ciclo 1 vs. Ciclo 10).

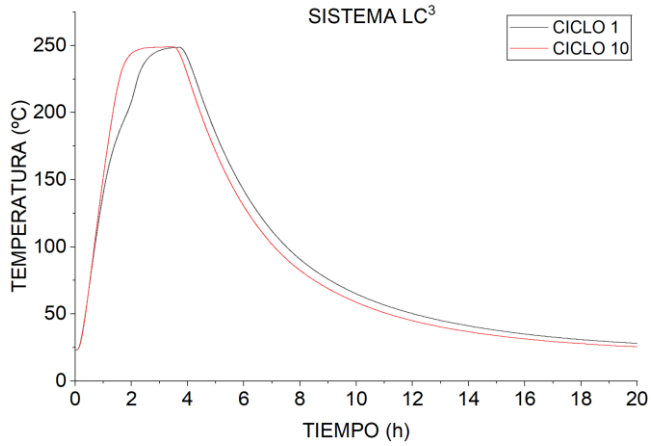


Figura 28 – Comportamiento térmico cíclico del sistema LC^3 (Ciclo 1 vs. Ciclo 10).

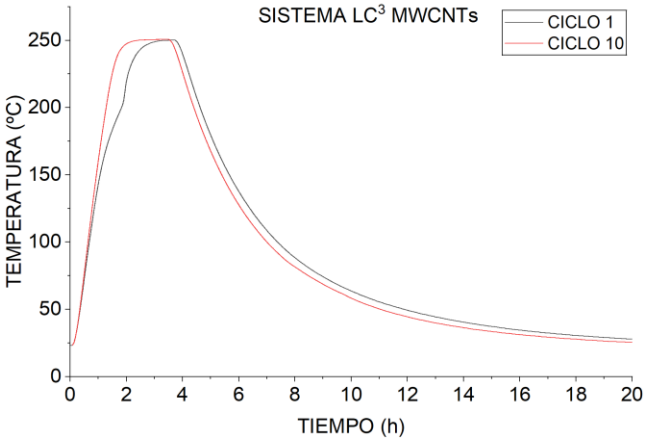


Figura 29 – Comportamiento térmico cíclico del sistema LC^3 MWCNTs (Ciclo 1 vs. Ciclo 10).

Al analizar de forma global los perfiles térmicos transitorios desde el inicio hasta la finalización del ensayo, se evidencia un patrón evolutivo común en la cinética de calentamiento de todas las matrices cementantes evaluadas. Durante el Ciclo 1, los sistemas experimentan un retraso cinético inicial, manifestado un desfase temporal más amplio para alcanzar la temperatura máxima de consigna de 250 °C. La razón científica subyacente a esta inercia térmica basal es el consumo de calor latente requerido para la deshidratación mineral y la evacuación del agua químicamente ligada. En esta primera carrera térmica, la energía inyectada al sistema no se emplea exclusivamente como calor sensible para elevar la temperatura de la matriz sólida, sino que una fracción considerable se destina a romper los enlaces de hidrógeno del agua molecular adsorbida físicamente en las capas interlaminares de los geles de hidratación; específicamente del gel C-S-H en el caso de la matriz PC, o de la combinación de geles C-S-H y C-A-S-H característicos de la matriz ternaria LC^3 [18].

En contraposición, una vez que el material progresa y alcanza la estabilización higrotérmica a partir del Ciclo 5, las curvas dinámicas muestran un incremento en la tasa de transferencia por unidad de tiempo; es decir, los bloques se calientan con mayor velocidad y reproducibilidad geométrica hacia el Ciclo 10.

Este comportamiento confirma la estabilización termodinámica del esqueleto mineral. Tras sucesivos procesos de carga y descarga, los canales de porosidad capilar han permitido liberar por completo el agua remanente, erradicando de forma definitiva la barrera endotérmica del calor latente por cambio de fase. En consecuencia, en el Ciclo 10, la respuesta térmica del sistema queda controlada únicamente por mecanismos de calor sensible [18], [21]

Este desfase higrotérmico inicial se ve alterado significativamente al introducir el nanorrefuerzo de carbono, tal como se detalla en los perfiles correspondientes a los sistemas compuestos PC MWCNTs (Figura 27) y LC^3 MWCNTs (Figura 29). Durante el Ciclo 1, ambas matrices dopadas exhiben una reducción drástica del retraso cinético en comparación con sus respectivas referencias limpias, permitiendo que la temperatura en el núcleo de las celdas responda con mayor velocidad al flujo térmico externo. La razón científica de esta aceleración transitoria radica en la elevada relación de aspecto y la excelente conductividad térmica axial de los MWCNTs, cuyas propiedades permiten establecer redes de percolación térmica altamente efectivas dentro de la matriz aglomerante [18], [21]. Estas nanoestructuras actúan como puentes balísticos interconectores que facilitan el transporte de fonones a través de los poros capilares, disminuyendo la resistencia térmica interna del material compuesto y logrando mitigar de manera eficiente el efecto amortiguador provocado por la evaporación del agua interlaminar residual [83].

Sin embargo, al progresar el ciclado hacia el Ciclo 10, se manifiesta una divergencia crítica en el comportamiento dinámico de ambos compuestos reforzados. Mientras que el sistema PC MWCNTs sufre una paulatina alteración geométrica en sus pendientes de carga, manifestada como una ralentización de la velocidad de calentamiento y un ensanchamiento de las curvas de descarga debido a la fatiga térmica y a la microfisuración por desajuste de expansión lineal entre el nanotubo y la matriz PC [21], el sistema compuesto sostenible LC^3 MWCNTs clava sus perfiles térmicos de forma simétrica e invariable. Una vez alcanzado el régimen de calor sensible a partir del Ciclo 5, la impedancia térmica del bloque LC^3 MWCNTs se estabiliza de forma definitiva. Al no existir desprendimientos gaseosos ni degradación interfacial microestructural, la red de percolación nanométrica se mantiene espacialmente inalterada, consolidando caminos estables de transferencia de fonones que garantizan un funcionamiento dinámico predecible a largo plazo [18], [88].

Finalmente, la comparación cruzada entre los cuatro sistemas bajo estudio confirma las ventajas competitivas de las matrices de bajo clínker frente al estándar industrial tradicional. Al contrastar las matrices de referencia limpias, el sistema LC^3 puro (Figura 28) demuestra una estabilidad térmica marcadamente superior a la del PC puro (Figura 26). Esta estabilidad estructural puede atribuirse a la naturaleza termodinámica de los productos de hidratación desarrollados en el cemento ternario. Los geles C-A-S-H y las fases cementantes derivadas de la reacción puzolánica de la arcilla calcinada presentan una elevada estabilidad química y estructural en el intervalo de operación evaluado (30 – 250 °C) [67], [80], [96]. Aunque durante las carreras iniciales ocurren reajustes menores por la evacuación de la humedad interlaminar, estos fenómenos no inducen microagrietamientos destructivos en la matriz LC^3, manteniendo la continuidad física del esqueleto poroso [38], [94].

Esta resiliencia se potencia exponencialmente al confrontar los sistemas reforzados PC MWCNTs (Figura 27) y LC^3 MWCNTs (Figura 29). El PC modificado se revela como una opción altamente vulnerable bajo condiciones operativas TES en rangos de temperatura media debido al colapso de su adherencia interfacial, que aísla térmicamente los filamentos de carbono. Por el contrario, la matriz LC^3 no solo tolera el desajuste de expansión de las nanoestructuras, sino que se beneficia del calor

suministrado; el gradiente térmico actúa como un activador de la matriz que compensa localmente la contracción de secado mediante el refinamiento de la red porosa capilar [83]. En consecuencia, la interacción sinérgica del binomio sostenible LC^3 MWCNTs maximiza la eficiencia de almacenamiento por calor sensible y la velocidad de transferencia, coronándose como la solución óptima, de alta inercia y térmicamente inalterable para celdas de almacenamiento energético a escala industrial [18].

4.2.4 Comportamiento dinámico de carga y descarga (Análisis de los ciclos 1, 5 y 10)

Con el fin de analizar en detalle la evolución del comportamiento térmico de los materiales durante el ciclado, la discusión de este apartado se basa en la comparación de tres ventanas temporales representativas correspondientes a los intervalos ampliados del Ciclo 1, el Ciclo 5 y el Ciclo 10, presentados a continuación:

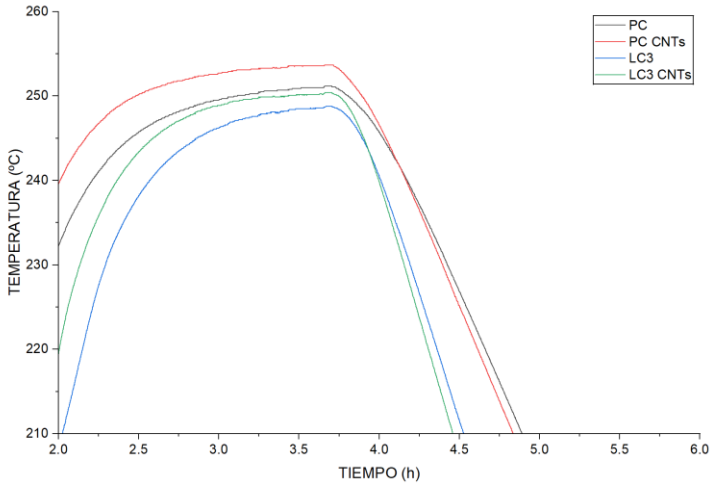


Figura 30 – Gráfica detallada del Ciclo 1 para los diferentes sistemas.

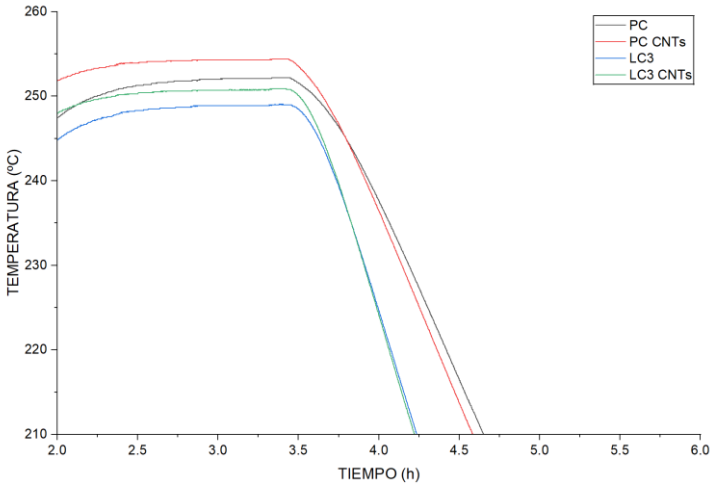


Figura 31 – Gráfica detallada del Ciclo 5 para los diferentes sistemas.

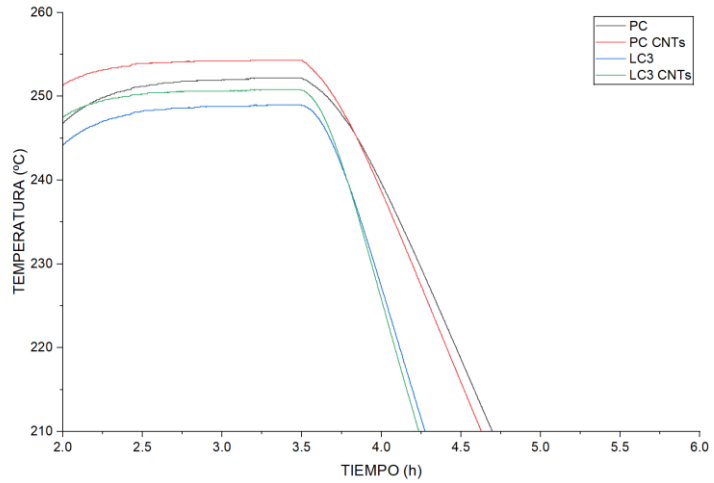


Figura 32 – Gráfica detallada del Ciclo 10 para los diferentes sistemas.

Para iniciar el análisis del comportamiento térmico dinámico, en la Figura 30 se presentan los perfiles de temperatura en función del tiempo registrados en el núcleo de las celdas cúbicas durante el Ciclo 1 de tratamiento. Al evaluar de manera global estas curvas de transferencia, se evidencia que la inserción de MWCNTs en ambos tipos de matrices cementantes (PC y LC^3) agiliza de forma sistemática la respuesta transitoria, permitiendo cinéticas de carga sensible significativamente más rápidas en comparación con sus respectivas muestras de referencia limpias.

Un aspecto metodológico y operativo relevante que se observa en los perfiles es que las curvas térmicas de los sistemas base PC logran estabilizarse ligeramente por encima de los 250 °C. Este comportamiento responde a que, aunque la mufla se encuentra programada a una temperatura de consigna fija de 250 °C, el algoritmo de control PID (Proporcional-Integral-Derivativo) del equipo inyecta un flujo de calor adicional para contrarrestar las pérdidas periféricas y garantizar una atmósfera térmica completamente homogénea en todos los puntos de la estufa, provocando este sutil desfase o *overshoot* en los bloques.

Dentro de esta dinámica, el sistema PC MWCNTs describe la cinética de calentamiento más acelerada de todo el estudio. Durante la fase inicial de carga, esta muestra exhibe una pendiente ascendente notablemente pronunciada que le permite aproximarse a la temperatura de consigna más rápidamente. Esto se debe directamente a su elevada difusividad térmica basal ($1{,}96 \times 10^{-6}$ m^2/s), la cual minimiza la resistencia interna al transporte de calor y maximiza el área dinámico-temporal bajo la curva en este régimen transitorio [18]. Por el contrario, las matrices alternativas basadas en arcilla calcinada manifiestan una inercia térmica muy superior; de hecho, durante este primer ciclo, los sistemas LC^3 y LC^3 MWCNTs se ven penalizados por las reacciones endotérmicas de deshidratación inicial, revelando pendientes mucho más atenuadas que ni siquiera les permiten alcanzar el valor de consigna de la mufla al término de la ventana temporal de carga.

Con el fin de complementar el análisis de los perfiles térmicos, la Tabla 4 mostrada a continuación, presenta las temperaturas registradas en el núcleo de las probetas en diferentes momentos característicos de las etapas de carga y descarga. Durante la fase de carga, se consideran los tiempos de 0,5, 1,5, 2,5 y 3,5 horas, correspondiendo este último instante a la temperatura máxima alcanzada por los distintos sistemas. A continuación, se incluyen las temperaturas registradas durante la fase de descarga a las 4, 5, 6 y 7 horas de ensayo, equivalentes a 0,5, 1,5, 2,5 y 3,5 horas desde el inicio del enfriamiento, respectivamente. Esta etapa comienza tras la desconexión del calentamiento de la mufla, manteniéndose únicamente la ventilación y la trampilla abierta para favorecer la disipación térmica. La información recopilada permite comparar la respuesta de los distintos materiales tanto durante el calentamiento como durante el enfriamiento. Asimismo, la tabla incluye las variaciones relativas de temperatura de cada sistema con respecto al sistema de referencia PC, lo que facilita la cuantificación de las mejoras o deterioros en el comportamiento térmico asociados a la incorporación de nanotubos y al empleo de matrices cementantes alternativas.

Tabla 4 – Temperaturas registradas en el núcleo de las probetas durante las etapas de carga y descarga del Ciclo 1, y variaciones relativas respecto al sistema de referencia PC

	CICLO 1							
SISTEMAS	T ºC (0.5 h)	T ºC (1.5 h)	T ºC (2.5 h)	T max ºC (3.5 h)	T ºC (4.0 h)	T ºC (5.0 h)	T ºC (6.0 h)	T ºC (7.0 h)
PC	75.4	190.2	245.7	250.9	245.7	205.4	166.4	134.5
PC MWCNTs	80.9	195.1	250.2	253.6	246.6	203.0	163.9	132.5
LC^3	71.1	182.1	238.2	248.5	240.5	184.4	142	112
LC^3 MWCNTs	72.6	183.5	243.4	250.2	239.8	179.6	137.7	108.7

SISTEMAS RESPECTO AL PC	CICLO 1							
	CARGA				DESCARGA			
	T ºC (0.5 h)	T ºC (1.5 h)	T ºC (2.5 h)	T max ºC (3.5 h)	T ºC (0.5 h)	T ºC (1.5 h)	T ºC (2.5 h)	T ºC (3.5 h)
PC MWCNTs	7.3%	2.6%	1.8%	1.1%	0.4%	-1.2%	-1.5%	-1.5%
LC^3	-5.7%	-4.3%	-3.1%	-1.0%	-2.1%	-10.2%	-14.7%	-16.7%
LC^3 MWCNTs	-3.7%	-3.5%	-0.9%	-0.3%	-2.4%	-12.6%	-17.2%	-19.2%

Atendiendo a la etapa de carga, los sistemas de referencia sin incorporación de MWCNTs muestran diferencias moderadas en su respuesta térmica. En concreto, la matriz LC^3 pura describe la pendiente de calentamiento más suave y amortiguada, situándose un 1,0% por debajo del PC de referencia a las 3,5 horas (248,5 °C). Tras la adición del nanorrefuerzo, el sistema LC^3 MWCNTs optimiza su conductividad y mitiga este retraso cinético, incrementando la temperatura máxima hasta los 250,2 °C (es decir, únicamente una disminución del -0,3% respecto al PC). No obstante, es el mortero PC MWCNTs el que muestra la cinética de calentamiento más rápida de todo el estudio, alcanzando una temperatura máxima en su núcleo de 253,6 °C tras 3,5 horas de carga (un 1,1% superior al PC de referencia limpio, que registra 250,9 °C). Esto responde a su elevada difusividad, que agiliza la respuesta transitoria del bloque durante la exposición. Sin embargo, durante la fase de enfriamiento (a las 4,0 horas, que equivale a 0,5 horas desde el inicio de la descarga), su bajo calor específico provoca una disipación térmica acelerada hacia el ambiente.

Al avanzar en el proceso de descarga, se evidencia una respuesta térmica diferenciada según la naturaleza de la matriz. Durante la fase de descarga, el sistema PC con MWCNTs presenta la mayor velocidad de enfriamiento, mientras que las matrices basadas en arcilla calcinada muestran una mayor capacidad de retención térmica, ralentizando de forma apreciable la disipación del calor acumulado. Al evaluar la fase transitoria de descarga (a las 5,0 horas totales del ensayo, equivalentes a 1,5 horas desde el inicio del enfriamiento), se registran descensos térmicos relativos regulados, situándose las matrices en un -10,2% (LC^3) y en un -12,6% (LC^3 MWCNTs) respecto al patrón de PC de referencia.

Esta mayor retención del calor confirma que los geles puzolánicos estables del binomio LC^3 MWCNTs absorben y preservan una mayor cantidad de energía sensible que los sistemas PC tradicionales en este primer ciclo, garantizando una entrega de calor al fluido de transferencia mucho más estable, duradera y eficiente a largo plazo.

A medida que el bloque progresa hacia el Ciclo 5 (Figura 31) y el Ciclo 10 (Figura 32), se aprecia una alteración geométrica en los picos de los perfiles de carga del sistema PC MWCNTs. La pendiente de calentamiento comienza a ralentizarse sutilmente y las curvas de descarga se extienden. Este cambio cinético es una manifestación directa de la severa degradación estructural sufrida por el sistema PC MWCNTs debida a la fatiga por ciclado térmico. Como se demostró en el análisis mecánico, el desajuste en los coeficientes de expansión térmica lineal destruye el contacto interfacial nanotubo-matriz [21]. La aparición de microfisuras perimetrales actúa como barreras de resistencia térmica (huecos de aire aislantes) que dispersan los fonones, reduciendo la conductividad térmica efectiva del bloque y ralentizando su respuesta dinámica original de forma irreversible.

De manera análoga, la matriz de PC pura también experimenta una pérdida progresiva de eficiencia por fatiga, desencadenada por la contracción por secado irreversible y las tensiones térmicas internas que agrietan su estructura mineral rígida. En ambos sistemas tradicionales, la aparición de estas microfisuras perimetrales e internas actúa como barreras de resistencia térmica (huecos de aire aislantes) que dispersan los fonones, reduciendo la conductividad térmica efectiva del bloque y ralentizando su respuesta dinámica original de forma irreversible [93].

Por el contrario, los sistemas basados en LC^3 (especialmente LC^3 MWCNTs) demuestran un comportamiento dinámico extraordinariamente estable y amortiguado a lo largo de todo el ensayo. En el Ciclo 1 (Figura 30), las curvas del sistema LC^3 presentan una pendiente de calentamiento más suave, lo que indica una menor velocidad de incremento de temperatura y una respuesta térmica más lenta. En consecuencia, el sistema requiere un mayor tiempo para alcanzar el estado estacionario térmico. Al avanzar hacia los Ciclos 5 y 10 (Figura 31 y Figura 32), las curvas de cada respectivo sistema analizadas de forma individual se superponen en sus correspondientes gráficos casi de manera idéntica entre un ciclo y otro, manteniendo sus tiempos de respuesta y desfases térmicos inalterados. Esta excelente estabilidad corrobora que la activación puzolánica residual catalizada por el calor compensa la contracción de la matriz, refinando los poros gracias a la precipitación de nuevos productos de hidratación por la activación térmica de la arcilla (como se ha descrito detalladamente en la sección de propiedades mecánicas) e impidiendo la degradación de la conductividad térmica [94]. El binomio LC^3 MWCNTs logra mantener una velocidad de transferencia constante sin sufrir el decaimiento por fatiga que estrangula al sistema PC convencional.

Para fundamentar analíticamente las variaciones observadas en los picos de los gráficos, las temperaturas registradas en el núcleo de las probetas, recopiladas en la Tabla 5 y la Tabla 6, permiten cuantificar las condiciones térmicas durante las etapas de carga y descarga de los Ciclos 5 y 10, respectivamente, así como sus variaciones relativas respecto al sistema de referencia PC. En conjunto, estos resultados proporcionan una base cuantitativa para evaluar la evolución del comportamiento térmico de cada sistema, evidenciando posibles pérdidas de eficiencia o procesos de consolidación del material a lo largo de los ciclos.

Tabla 5 – Temperaturas registradas en el núcleo de las probetas durante las etapas de carga y descarga del Ciclo 5, y variaciones relativas respecto al sistema de referencia PC

	CICLO 5							
SISTEMAS	T ºC (0.5 h)	T ºC (1.5 h)	T ºC (2.5 h)	T max ºC (3.5 h)	T ºC (4.0 h)	T ºC (5.0 h)	T ºC (6.0 h)	T ºC (7.0 h)
PC	78.9	225.7	251.3	251.6	237.7	195.2	157.2	126.7
PC MWCNTs	87.1	234.5	253.9	253.6	236.4	192.1	154.5	124.6
LC^3	74.4	223.1	248.3	248.5	224.6	169.2	129.8	102.4
LC^3 MWCNTs	79.4	229.7	250.3	250.1	224.1	168.3	129.3	102.2

SISTEMAS RESPECTO AL PC	CICLO 5							
	CARGA				DESCARGA			
	T ºC (0.5 h)	T ºC (1.5 h)	T ºC (2.5 h)	T max ºC (3.5 h)	T ºC (0.5 h)	T ºC (1.5 h)	T ºC (2.5 h)	T ºC (3.5 h)
PC MWCNTs	10.4%	3.9%	1.0%	0.8%	-0.5%	-1.6%	-1.7%	-1.7%
LC^3	-5.7%	-1.2%	-1.2%	-1.2%	-5.5%	-13.3%	-17.4%	-19.2%
LC^3 MWCNTs	0.6%	1.8%	-0.4%	-0.6%	-5.7%	-13.8%	-17.7%	-19.3%

Tabla 6 – Temperaturas registradas en el núcleo de las probetas durante las etapas de carga y descarga del Ciclo 10, y variaciones relativas respecto al sistema de referencia PC

	CICLO 10							
SISTEMAS	T ºC (0.5 h)	T ºC (1.5 h)	T ºC (2.5 h)	T max ºC (3.5 h)	T ºC (4.0 h)	T ºC (5.0 h)	T ºC (6.0 h)	T ºC (7.0 h)
PC	77.4	222.1	251.2	252.2	239.7	197.1	158.1	126.8
PC MWCNTs	85.6	231.0	253.9	254.3	238.7	193.8	155.3	124.6
LC^3	73.0	219.4	248.2	248.9	227.3	170.4	129.9	101.8
LC^3 MWCNTs	78.0	226.1	250.3	250.7	225.8	167.4	127.5	99.9

SISTEMAS RESPECTO AL PC	CICLO 10							
	CARGA				DESCARGA			
	T ºC (0.5 h)	T ºC (1.5 h)	T ºC (2.5 h)	T max ºC (3.5 h)	T ºC (0.5 h)	T ºC (1.5 h)	T ºC (2.5 h)	T ºC (3.5 h)
PC MWCNTs	10.6%	4.0%	1.1%	0.8%	-0.4%	-1.7%	-1.8%	-1.7%
LC^3	-5.7%	-1.2%	-1.2%	-1.3%	-5.2%	-13.5%	-17.8%	-19.7%
LC^3 MWCNTs	0.8%	1.8%	-0.4%	-0.6%	-5.8%	-15.1%	-19.4%	-21.2%

Los datos de la tabla reflejan el decaimiento térmico del sistema PC MWCNTs, cuya diferencia de temperatura máxima respecto al PC puro se estanca en apenas un 0,8% tanto en el Ciclo 5 (253,6 ºC) como en el Ciclo 10 (254,3 ºC). Esto cuantifica la pérdida de conductividad por las microfisuras de aire generadas por la fatiga. Asimismo, en la fase intermedia de la descarga (a las 5,0 horas totales del ensayo, equivalentes a 1,5 horas cronometradas de enfriamiento), acentúa su enfriamiento rápido situándose un 1,6% (Ciclo 5) y un 1,7% (Ciclo 10) por debajo de la referencia de PC puro en ambos ciclos.

Al contrario, las propiedades del LC^3 reflejan una inercia constante y reproducible, manteniendo diferencias estables del -1,2% en el Ciclo 5 (248,5 ºC) y del -1,3% en el Ciclo 10 (248,9 ºC) frente al PC en la meseta de máxima carga, gracias a la nula aparición de fisuras y al desarrollo puzolánico latente estimulado por el calor.

Los valores del sistema LC^3 MWCNTs reflejan el éxito de esta sinergia, congelando su variación de carga a las 3,5 h en un fijo -0,6% tanto en el Ciclo 5 (250,1 ºC) como en el Ciclo 10 (250,7 ºC) con respecto al PC puro. Al avanzar en la fase de descarga y evaluar el comportamiento transitorio a la hora de enfriamiento (5,0 h totales del ensayo), la retención del calor sensible se optimiza drásticamente, registrando temperaturas un -13,8% (Ciclo 5) y un -15,1% (Ciclo 10) con respecto a la evolución térmica de la referencia limpia.

CONCLUSIONES

El presente Trabajo de Fin de Grado ha permitido abordar la optimización y caracterización avanzada de bloques cementantes para el almacenamiento de energía térmica (TES) en rangos de media temperatura (30 °C – 250 °C). A través de un riguroso programa experimental, se ha evaluado el impacto de la incorporación de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) en matrices convencionales de Cemento Portland (PC) y en una alternativa sostenible de bajo carbono basada en arcilla calcinada con piedra caliza (LC^3), analizando su evolución mecánica, termofísica y dinámica tras ser sometidas a fatiga por ciclado térmico.

Los ensayos realizados permiten concluir, de manera general, que la sustitución de matrices tradicionales por el sistema puzolánico LC^3, así como su combinación con MWCNTs, no solo reduce drásticamente la huella de carbono latente, sino que confiere una estabilidad estructural e inmunidad térmica sin precedentes frente al colapso por fatiga que sufren los sistemas PC comerciales. A continuación, se presentan las conclusiones más específicas extraídas de esta investigación:

- **Optimización mecánica selectiva en estado inicial:** La adición del 0,05% wt. de MWCNTs en estado de control (20 °C) demostró ser altamente efectiva en la matriz PC, induciendo un incremento del 29,99% en la resistencia a la compresión (alcanzando 55,65 MPa) y homogeneizando la estructura gracias a los efectos de nucleación temprana y puenteo de microfisuras (*crack-bridging*). Por el contrario, en el sistema LC_3, la elevadísima área superficial de la arcilla calcinada generó fenómenos de autoaglomeración por fuerzas de Van der Waals, restringiendo marginalmente la resistencia inicial (-3,38%), lo que evidencia que la dispersión de nanomateriales es altamente sensible al contenido de clínker y a la reología de la matriz.

- **Vulnerabilidad y degradación por fatiga térmica en sistemas PC:** La exposición a 20 ciclos térmicos continuos (30 °C – 250 °C) destapó una severa degradación en los sistemas basados en PC. Mientras la matriz pura se contrajo y fisuró por deshidratación del gel C-S-H perdiendo un 15,44% de su capacidad portante, el sistema PC MWCNTs sufrió un desplome drástico del 40,84%. Este fenómeno confirmó la incompatibilidad de los coeficientes de expansión térmica lineal entre el esqueleto mineral y los MWCNTs, provocando esfuerzos de cizallamiento interfacial que anularon el anclaje del nanomaterial y aceleraron la nucleación de grietas.

- **Comportamiento autógeno y estabilidad del binomio LC^3-MWCNTs:** Frente al estrés cíclico, la matriz LC_3 pura exhibió una ganancia mecánica residual del 11,05%. Este fenómeno responde a la activación térmica inicial que actúa como un curado al vapor interno, promoviendo la precipitación de nuevos productos de reacción que refinan el espacio capilar y sellan la microestructura. Por su parte, el mortero LC^3 MWCNTs demostró una inmunidad notable a la fatiga térmica, congelando su variación mecánica en un insignificante -0,78% (31,74 MPa residuales) pese a la mayor relación L/S de su diseño. La interacción sinérgica entre la red de nanotubos y la precipitación de nuevos productos de relación por activación térmica de estas fases hidratadas estimuladas por el calor logró contrarrestar eficientemente las tensiones por expansión térmica diferencial. Este comportamiento valida al sistema compuesto LC^3 MWCNTs como el sistema termomecánicamente más predecible, estable y duradero a largo plazo para sistemas TES.

- **Sintonización de las propiedades termofísicas y percolación:** Los ensayos de caracterización térmica ratificaron que los MWCNTs actúan como puentes que mitigan la dispersión de fonones, incrementando la conductividad térmica en un 25,64%. Paralelamente, el acoplamiento de una alta conductividad térmica, junto con la marcada disminución registrada en el calor específico (Cp), disparó la difusividad térmica nominal del sistema PC MWCNTs hasta los 1,96 x 10^{-6} m^2/s. En contraposición, el sistema LC^3 MWCNTs incrementó su capacidad calorífica aparente en un 7,39%, lo que teóricamente favorecería una mayor inercia térmica gracias al agua molecular ligada a sus fases hidratadas estables. Sin embargo, la notable divergencia observada en el impacto de los nanotubos sobre el Cp de ambas matrices exige una interpretación rigurosa y cautelosa. Esto se debe a las limitaciones intrínsecas del equipo DSC, la cual requiere la molienda del material y el empleo de pequeñas cantidades como se describió en el procedimiento experimental. Así, estos valores presentan una baja representatividad volumétrica del material compuesto real. La pérdida de la estructura porosa capilar y la susceptibilidad a la heterogeneidad local dentro del crisol (como la presencia aleatoria de fases anhidras o aglomeraciones nanométricas) sugieren que estas fluctuaciones en el Cp deben evaluarse como tendencias nominales del ensayo y no como alteraciones intrínsecas absolutas del compuesto en masa.

- **Eficiencia transitoria y estabilización termodinámica en celdas TES:** El monitoreo continuo de los flujos de carga y descarga demostró una estabilización de los sistemas en torno al ciclo 5, ligada a la evaporación completa del agua, lo que elimina la contribución del calor latente en el sistema. Dinámicamente, el bloque LC^3 MWCNTs optimizó de forma sobresaliente la entrega de energía sensible durante los ensayos de ciclado. Aunque el sistema presentó una ligera penalización en la velocidad de carga, requiriendo un 5,71% más de tiempo para alcanzar la temperatura de consigna en comparación con el PC de referencia, este comportamiento se asocia a una respuesta térmica más amortiguada del material. En contrapartida, el sistema logró retrasar de forma significativa el enfriamiento durante la fase de descarga, evidenciando una mayor estabilidad térmica en condiciones transitorias.

  Al evaluar el espectro global de los materiales ensayados, se evidencia una clara bifurcación en el comportamiento térmico transitorio. Mientras que los sistemas basados en PC experimentan una pérdida progresiva de eficiencia, sufriendo el PC de referencia un rápido enfriamiento por su baja capacidad calorífica y mostrando el sistema PC MWCNTs una distorsión geométrica en sus pendientes hacia el Ciclo 10 debido a la microfisuración por fatiga térmica, las matrices de bajo carbono consolidan una respuesta termocinética regular y predecible. El sistema LC^3 estabiliza sus tasas de transferencia una vez evacuada la humedad química inicial, pero es el compuesto nano-reforzado LC^3 MWCNTs el que corona el mejor desempeño de almacenamiento, gracias al efecto sinérgico entre la red de percolación de los nanotubos y los productos de hidratación adicionales estimulados por el calor, este bloque retiene de forma prolongada la energía, registrando temperaturas en la descarga entre un 10,6% (Ciclo 5) y un 11,4% (Ciclo 10) superiores al estándar de PC de referencia.

En conclusión, los hallazgos obtenidos en este trabajo confirman el cumplimiento del objetivo central de este Trabajo de Fin de Grado, logrando optimizar de manera efectiva el diseño y comportamiento de materiales cementantes alternativos al PC (sistemas LC^3) para su aplicación como medios TES. Mediante la incorporación estratégica del nanorrefuerzo de carbono, se ha conseguido resolver con éxito la principal limitación intrínseca de los materiales cementantes: su baja conductividad térmica. Esta

optimización se traduce en una mejora de la dinámica de transferencia de calor, lo que se refleja en una reducción de los tiempos de carga del sistema, constituyendo este uno de los principales objetivos de mejora de la tecnología.

Asimismo, los resultados demuestran que el diseño de bloques TES de alto rendimiento no debe priorizar únicamente la ganancia mecánica inicial, sino la estabilidad termomecánica bajo servicio. El binomio sostenible LC^3 MWCNTs se postula como una ruta de vanguardia para la ingeniería de materiales de almacenamiento energético, logrando romper el paradigma tradicional de degradación por fatiga térmica y abriendo las puertas hacia infraestructuras de descarbonización energética altamente eficientes, reproducibles y predecibles.

LÍNEAS FUTURAS

La culminación de esta investigación abre un amplio abanico de oportunidades científicas y tecnológicas para profundizar en el desarrollo de materiales cementantes nano-modificados destinados a la transición energética. Se proponen las siguientes líneas de investigación futuras de cara a dar continuidad a este trabajo:

- **Optimización de la formulación de sistemas LC^3 MWCNTs:** Evaluar la optimización química de los sistemas compuestos LC^3 MWCNTs mediante el uso de aditivos superplastificantes (como polímeros de policarboxilato modificados) específicos para sistemas con alto contenido en arcillas calcinadas. En lugar de incrementar la relación líquido/sólido (L/S) para compensar la alta demanda de agua intrínseca de los nanotubos y el metacaolín, el empleo de estos dispersantes químicos de alto rendimiento permitiría fijar relaciones L/S estrictamente bajas y controladas. Esta estrategia reológica reduciría sustancialmente el volumen de agua capilar evaporable, mitigando la porosidad residual tras el secado y potenciando de forma directa la conductividad térmica basal y la resistencia mecánica de los composites desde el ciclo inicial.

  Asimismo, una mayor adición de superplastificante, combinado con los protocolos de sonicación realizados, contribuiría a mitigar la autoaglomeración de los MWCNTs en el sistema LC^3 con alto contenido de metacaolín al romper las fuerzas atractivas de Van der Waals.

- **Simulación micromecánica y modelado térmico por elementos finitos (FEA):** Implementar modelos computacionales a escala nanométrica y mesométrica que permitan simular de forma matemática los esfuerzos de cizallamiento en la interfaz nanotubo-matriz originados por el desajuste de los coeficientes de expansión térmica lineal, prediciendo la densidad de microfisuración antes del ensayo físico.

- **Ensayos de fatiga térmica a largo plazo y durabilidad extendida:** Ampliar el espectro experimental de ciclado térmico desde los 20 ciclos actuales hasta regímenes operativos reales de escala piloto (100 a 500 ciclos continuos de carga y descarga) para monitorizar si el régimen asintótico de estabilización termodinámica y la inmunidad mecánica observada en el binomio LC^3 MWCNTs se mantienen inalterados en horizontes temporales prolongados.

- **Hibridación con Materiales de Cambio de Fase (PCMs) microencapsulados:** Evaluar la viabilidad técnica de incorporar PCMs térmicamente estables dentro de la matriz optimizada de LC^3 MWCNTs. Esta sinergia permitiría combinar la excelente conductividad y estabilidad cíclica de la matriz nano-reforzada con la alta densidad de almacenamiento por calor latente del PCM. Aunque la fusión del PCM prolongará de forma intrínseca los tiempos de carga del bloque debido al consumo de energía latente necesario para completar la transición de fase, su inclusión resulta crítica para optimizar la etapa de descarga. Durante el enfriamiento, la energía liberada mediante la solidificación exotérmica del PCM mitigará la caída abrupta de temperatura en el material, garantizando tasas de liberación de calor altamente controladas, estables y prolongadas en el tiempo, ideales para una entrega energética eficiente en sistemas TES de larga duración.

- **Análisis del Ciclo de Vida (ACV) y viabilidad económica:** Desarrollar un estudio comparativo cuantificable a escala industrial que incorpore el impacto del nanorrefuerzo en el balance ecológico de los bloques. Aunque la evaluación medioambiental preliminar de las matrices de referencia ya ha sido realizada en investigaciones previas, confirmando de manera rotunda la drástica reducción de la huella de carbono y el beneficio ecológico intrínseco del sistema LC^3 frente al PC, se requiere trazar un nuevo modelo de Análisis de Ciclo de Vida integral que contemple de forma específica la adición de los MWCNTs. Esta investigación futura permitirá ponderar con precisión científica si el sobresaliente incremento en la eficiencia termomecánica y la vida útil del bloque compuesto compensa el impacto ambiental y el coste económico asociados a la síntesis e introducción a gran escala de los nanomateriales de carbono, garantizando la viabilidad de su transferencia al mercado de las energías renovables.

BIBLIOGRAFÍA

[1] K. L. Scrivener, V. M. John, and E. M. Gartner, “Eco-e cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO2, cement-based materials industry”.

[2] M. F. Ghazy, E. S. A. Maaty, M. A. Elaty, and A. A. Alrwashdeh, “A comprehensive review of limestone calcined clay cement (LC3): Environmental and properties benefits, challenges, opportunities, and future directions”, Dec. 01, 2025, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.rineng.2025.108319.

[3] UN Enviroment, Karen L. Scrivener, Vanderley M. John, and Ellis M. Gartner, “Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO2 cement-based materials industry”, *Cem. Concr. Res.*, vol. 114, pp. 2–26, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.03.015.

[4] M. Arbabzadeh, R. Sioshansi, J. X. Johnson, and G. A. Keoleian, “The role of energy storage in deep decarbonization of electricity production”, *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-11161-5.

[5] P. Arévalo, D. Ochoa-Correa, and E. Villa-Ávila, “Advances in Thermal Energy Storage Systems for Renewable Energy: A Review of Recent Developments”, Sep. 01, 2024, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/pr12091844.

[6] H. Zhang, J. Baeyens, G. Cáceres, J. Degrève, and Y. Lv, “Thermal energy storage: Recent developments and practical aspects”, Mar. 01, 2016, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.pecs.2015.10.003.

[7] C. K. Ho and A. Ambrosini, “DOE ESHB Chapter 12 Thermal Energy Storage Technologies”.

[8] I. Ramón-Álvarez, S. Shagñay, D. Serrano, A. Caggiano, M. Torres-Carrasco, and S. Sánchez-Delgado, “Manufacturing and performance of eco-efficient cementitious blocks for thermal cycling in thermal energy storage”, *Case Studies in Thermal Engineering*, vol. 61, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.csite.2024.104947.

[9] M. Martins, U. Villalobos, T. Delclos, P. Armstrong, P. G. Bergan, and N. Calvet, “New Concentrating Solar Power Facility for Testing High Temperature Concrete Thermal Energy Storage”, in *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2015, pp. 2144–2149. doi: 10.1016/j.egypro.2015.07.350.

[10] R. Mabrouk, H. Naji, A. C. Benim, and H. Dhahri, “A State of the Art Review on Sensible and Latent Heat Thermal Energy Storage Processes in Porous Media: Mesoscopic Simulation”, Jul. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/app12146995.

[11] S. Wang, C. Naito, S. Quiel, M. Suleiman, C. Romero, and S. Neti, “Experimental study and numerical simulation of a structural concrete column for building heating integration and energy storage”, *Journal of Building Engineering*, vol. 88, Jul. 2024, doi: 10.1016/j.jobe.2024.109229.

[12] T. K. T. Wolterbeek and S. J. T. Hangx, “The thermal properties of set Portland cements – a literature review in the context of CO2 injection well integrity”, Jun. 01, 2023, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.ijggc.2023.103909.

[13] B. Kanagaraj, N. Anand, S. Raj, and E. Lubloy, “Advancements and environmental considerations in portland cement-based radiation shielding concrete: Materials, properties, and applications in nuclear power plants– review”, *Clean. Eng. Technol.*, vol. 19, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.clet.2024.100733.

[14] J. Seo *et al.*, “Carbonation curing of ultra-high-performance concrete produced with Portland cement of varying belite content”, *Case Studies in Construction Materials*, p. e05875, Feb. 2026, doi: 10.1016/j.cscm.2026.e05875.

[15] M. S. Islam, S. C. Paul, and B. J. Mohr, “Hydration heat comparison of portland cement blends with commonly available supplementary cementitious materials (SCMs) by isothermal calorimetry”, *Next Sustainability*, vol. 7, p. 100258, Jun. 2026, doi: 10.1016/j.nxsust.2026.100258.

[16] R. Torres-Ortega, D. Torres-Sanchez, and T. Lopez-Lara, “Mechanical properties of hydraulic concretes with partial replacement of Portland cement by pozzolans obtained from agro-industrial residues: A review”, Jan. 15, 2025, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e41004.

[17] I. Ramón-Álvarez, E. Batuecas, D. Serrano, A. Caggiano, S. Sánchez-Delgado, and M. Torres-Carrasco, “Sustainable cementitious alternatives for thermal energy storage: slag-based alkali-activated and hybrid materials”, *Materiales de Construccion*, vol. 75, no. 357, Jan. 2025, doi: 10.3989/mc.2025.401224.

[18] I. Ramón-Álvarez, S. Sánchez-Delgado, and M. Torres-Carrasco, “Viability of hybrid and alkali-activated slag materials for thermal energy storage: Analysis of the evolution of mechanical and thermal properties”, *Journal of Building Engineering*, vol. 95, Oct. 2024, doi: 10.1016/j.jobe.2024.110073.

[19] J. Mañosa, A. Calderón, R. Salgado-Pizarro, A. Maldonado-Alameda, and J. M. Chimenos, “Research evolution of limestone calcined clay cement (LC3), a promising low-carbon binder – A comprehensive overview”, Feb. 15, 2024, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e25117.

[20] L. Ferrari, V. Bortolotti, N. Mikanovic, and M. Ben-Haha, “Relationship between the water state and the rheological behaviour 1 of limestone calcined clay cements 2”, [Online]. Available: https://ssrn.com/abstract=4736360

[21] L. Boquera *et al.*, “Thermal and mechanical performance of cement paste under high temperature thermal cycles”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 231, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.solmat.2021.111333.

[22] A. Ruiz Hernández, “Optimización de bloques de almacenamiento de energía térmica sostenibles mediante materiales de cambio de fase”, 2025.

[23] N. Ijaz, W. M. Ye, Z. ur Rehman, Z. Ijaz, and M. F. Junaid, “Global insights into micro-macro mechanisms and environmental implications of limestone calcined clay cement (LC3) for sustainable construction applications”, Jan. 10, 2024, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.167794.

[24] C. Fapohunda, B. Akinbile, and A. Shittu, “Structure and properties of mortar and concrete with rice husk ash as partial replacement of ordinary Portland cement – A review”, Dec. 01, 2017, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.ijsbe.2017.07.004.

[25] B. Kanagaraj, N. Anand, R. Samuvel Raj, and E. Lubloy, “Techno-socio-economic aspects of Portland cement, Geopolymer, and Limestone Calcined Clay Cement (LC3) composite systems: A-State-of-Art-Review”, Sep. 22, 2023, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.132484.

[26] N. Chousidis and C. Zeris, “Carbon nanotube reinforcement for cementitious Composites: Advancing thermal stability, mechanical strength and durability in fire-resistant concrete”, *Journal of Building Engineering*, vol. 111, Oct. 2025, doi: 10.1016/j.jobe.2025.113587.

[27] S. Kumar, K. Kumar, J. Jayant, C. Bhardwaj, D. Jain, and M. Singh, “A review on mechanical properties of carbon nanotubes (CNTs) using finite element modeling (FEM) method”, *Next Research*, vol. 3, p. 101097, Jan. 2026, doi: 10.1016/j.nexres.2025.101097.

[28] D. H. Son, D. Hwangbo, H. Suh, B. Il Bae, S. Bae, and C. S. Choi, “Mechanical properties of mortar and concrete incorporated with concentrated graphene oxide, functionalized carbon nanotube, nano silica hybrid aqueous solution”, *Case Studies in Construction Materials*, vol. 18, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.cscm.2022.e01603.

[29] O. Aurelio Mendoza Reales *et al.*, “Effect of temperature on the self-sensing behavior of carbon nanotubes/cement composites”, in *Procedia Structural Integrity*, Elsevier B.V., 2025, pp. 8–16. doi: 10.1016/j.prostr.2025.06.002.

[30] Z. Deng, A. H. Mahmood, W. Dong, D. Sheng, X. Lin, and W. Li, “Piezoresistive performance of self-sensing bitumen emulsion-cement mortar with multi-walled carbon nanotubes”, *Cem. Concr. Compos.*, vol. 153, Oct. 2024, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2024.105718.

[31] E. Reis *et al.*, “Carbon nanotube effects on low-cement mortar performance and eco-efficiency”, *Journal of Building Engineering*, vol. 109, p. 113068, 2025, doi: 10.1016/j.jobe.2025.113068ï.

[32] L. Silvestro *et al.*, “materials Influence of Ultrasonication of Functionalized Carbon Nanotubes on the Rheology, Hydration, and Compressive Strength of Portland Cement Pastes”, 2021, doi: 10.3390/ma.

[33] N. Hoivik *et al.*, “Demonstration of EnergyNest thermal energy storage (TES) technology”, in *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics Inc., Jun. 2017. doi: 10.1063/1.4984432.

[34] I. Ramón-Álvarez, S. Sánchez-Delgado, I. Peralta, A. Caggiano, and M. Torres-Carrasco, “Experimental and computational optimization of eco-friendly mortar blocks for high temperature thermal energy storage of concentrated solar power plants”, *J. Energy Storage*, vol. 71, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.108076.

[35] N. P. Tran and T. D. Ngo, “Concrete-based thermal energy storage (CTES) for concentrated solar power plants and built environment”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 230, Apr. 2026, doi: 10.1016/j.rser.2025.116692.

[36] M. Rahjoo, G. Goracci, J. J. Gaitero, P. Martauz, E. Rojas, and J. S. Dolado, “Thermal Energy Storage (TES) Prototype Based on Geopolymer Concrete for High-Temperature Applications”, *Materials*, vol. 15, no. 20, Oct. 2022, doi: 10.3390/ma15207086.

[37] M. Frías, A. Guerrero, M. Monasterio, Á. Insignares, and M. I. Sánchez de Rojas, “Viability of using limestone concrete waste from CDW to produce ternary cements type LC3”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 411, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.134362.

[38] F. Zunino and K. Scrivener, “Hydration and strength development of low-clinker (<50 %) factor limestone calcined clay cements (LC3): A comparative study with natural pozzolans”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 499, Nov. 2025, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2025.144075.

[39] J. M. Marangu, “Physico-chemical properties of Kenyan made calcined Clay -Limestone cement (LC3)”, *Case Studies in Construction Materials*, vol. 12, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.cscm.2020.e00333.

[40] Y. Wang, M. Bu, J. Peng, W. Chen, Y. Alrefaei, and Y. Wang, “Calcined sand-washing slurry-based LC3: hydration, performance, and environmental impact”, *Cleaner Materials*, vol. 18, Dec. 2025, doi: 10.1016/j.clema.2025.100360.

[41] E. E. Sevgi and A. Z. Figen, “Determination of Renewable Energy Growth Using Cluster Analysis and Multi-Criteria Decision-Making Methods”, 2025, doi: 10.3390/app.

[42] N. Tasmin, S. H. Farjana, M. R. Hossain, S. Golder, and M. A. P. Mahmud, “Integration of Solar Process Heat in Industries: A Review”, Mar. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/cleantechnol4010008.

[43] S. Li, Q. Xu, Y. Yang, Y. Xia, and K. Hua, “Study on distributed renewable energy generation aggregation application based on energy storage”, *International Journal of Electrical Power and Energy Systems*, vol. 158, Jul. 2024, doi: 10.1016/j.ijepes.2024.109935.

[44] Y. Gebreyohannes, M. Bayray, and J. Lauwaert, “A Review on Solar Thermal Utilization for Industrial Heating and Cooling Processes: Global and Ethiopian Perspective”, *Momona Ethiopian Journal of Science*, vol. 12, no. 2, pp. 232–256, May 2021, doi: 10.4314/mejs.v12i2.6.

[45] D. Bravo Hidalgo, “Una Revisión sobre Materiales para Almacenamiento de Energía Solar Térmica”, *Ingeniería*, vol. 23, no. 2, May 2018, doi: 10.14483/23448393.12510.

[46] L. F. Cabeza, F. R. Martínez, E. Borri, S. Ushak, and C. Prieto, “Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials in High-Temperature Industrial Applications: Multi-Criteria Selection of the Adequate Material”, *Materials*, vol. 17, no. 8, Apr. 2024, doi: 10.3390/ma17081878.

[47] F. R. Martínez, E. Borri, S. Ushak, S. Mani Kala, C. Prieto, and L. F. Cabeza, “Experimental characterization of phase change materials for thermal energy storage in the temperature range between 270 °C and 400 °C”, *Energy*, vol. 314, Jan. 2025, doi: 10.1016/j.energy.2024.134243.

[48] N. Hoivik *et al.*, “Long-term performance results of concrete-based modular thermal energy storage system”, *J. Energy Storage*, vol. 24, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.04.009.

[49] M. Rahjoo, E. Rojas, G. Goracci, J. J. Gaitero, P. Martauz, and J. S. Dolado, “A numerical study of geopolymer concrete thermal energy storage: Benchmarking TES module design and optimizing thermal performance”, *J. Energy Storage*, vol. 74, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.109389.

[50] P. D. Tagle-Salazar, L. F. Cabeza, and C. Prieto, “Advancing sensible heat storage: A novel transient heat transfer model for concrete-based TES modules for CSP applications”, *Renew. Energy*, vol. 256, Jan. 2026, doi: 10.1016/j.renene.2025.124558.

[51] R. Kothari *et al.*, “Numerical and experimental analysis of instability in high temperature packed-bed rock thermal energy storage systems”, *Appl. Energy*, vol. 358, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.apenergy.2023.122535.

[52] K. G. Allen, T. W. Von Backström, and D. G. Kröger, “Packed rock bed thermal storage in power plants: Design considerations”, in *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2014, pp. 666–675. doi: 10.1016/j.egypro.2014.03.072.

[53] Y. Muhammad, P. Saini, K. Knobloch, H. L. Frandsen, and K. Engelbrecht, “Rock bed thermal energy storage coupled with solar thermal collectors in an industrial application: Simulation, experimental and parametric analysis”, *J. Energy Storage*, vol. 67, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.107349.

[54] J. Ochmann, K. Rusin, M. Jurczyk, S. Rulik, and Ł. Bartela, “Theory of time constant correlation of a porous bed thermal energy storage tank - Experimental and numerical proof of concept”, *Energy*, vol. 308, Nov. 2024, doi: 10.1016/j.energy.2024.132956.

[55] P. Schwarzmayr, F. Birkelbach, H. Walter, and R. Hofmann, “Exergy efficiency and thermocline degradation of a packed bed thermal energy storage in partial cycle operation: An experimental study”, *Appl. Energy*, vol. 360, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.apenergy.2024.122895.

[56] Q. Luo *et al.*, “Thermodynamic modelling of a thermal energy storage packed bed tank: Exploring the influence of different particle sizes on overall performance”, *J. Energy Storage*, vol. 119, May 2025, doi: 10.1016/j.est.2025.116345.

[57] J. Lind and F. Ottermo, “Energy flexibility in multi-family houses heated by thermally activated building systems”, *Energy Build.*, vol. 330, Mar. 2025, doi: 10.1016/j.enbuild.2025.115345.

[58] J. Jürgensen, M. Marquardt, and K. Terheiden, “Energy-efficient cooling of non-residential buildings with multi-functional heat pipes in novel thermally activated building components”, *Build. Environ.*, vol. 282, Aug. 2025, doi: 10.1016/j.buildenv.2025.113240.

[59] M. Marquardt, J. Jürgensen, T. Boldt, R. Kulenovic, J. Starflinger, and K. Terheiden, “Novel thermally activated building system with bi-metal heat pipes as reinforcement for optimal passive heat transport”, *Energy Build.*, vol. 356, Apr. 2026, doi: 10.1016/j.enbuild.2026.117064.

[60] J. Reber, X. Kirschstein, and C. Hübler, “Evaluation of energy flexibility metrics for the design of thermally activated building systems”, *Energy Build.*, vol. 350, Jan. 2026, doi: 10.1016/j.enbuild.2025.116586.

[61] Y. Li, C. McLauchlan, X. Gong, and Z. Ma, “Experimental and modeling investigation of thermally activated building systems integrated with ground source heat pump systems”, *Energy Build.*, vol. 328, Feb. 2025, doi: 10.1016/j.enbuild.2024.115210.

[62] T. Vivek, C. Rakesh, K. Balaji, and A. Pai, “Experimental investigation of indoor convective and radiative heat transfer coefficient for a thermally activated building system in tropical climate conditions”, *Solar Compass*, vol. 14, Jun. 2025, doi: 10.1016/j.solcom.2025.100119.

[63] A. Wang *et al.*, “The Durability of Alkali-Activated Materials in Comparison with Ordinary Portland Cements and Concretes: A Review”, Jun. 01, 2020, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.eng.2019.08.019.

[64] H. Elmahdy, A. M. Tahwia, I. Elmasoudi, and O. Youssf, “Mechanical and Thermal Properties of Sustainable Low-Heat High-Performance Concrete”, *Sustainability (Switzerland)*, vol. 15, no. 23, Dec. 2023, doi: 10.3390/su152316139.

[65] H. J. Lee, J. S. Choi, S. H. Hong, J. L. M. Parr, and Y. S. Yoon, “Advanced performance-based fire design of hybrid fiber UHPC beams incorporating high-temperature thermal properties”, *Results in Engineering*, vol. 28, Dec. 2025, doi: 10.1016/j.rineng.2025.107641.

[66] Rongzhen Piao, Gi Woong Kim, Booki Chun, Taekgeun Oh, Jae-Weon Jeong, and Doo-Yeol Yoo, “Achieving thermoelectric properties of ultra-high-performance concrete using carbon nanotubes and fibers”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Jul. 2024, doi: 10.1016/j.rser.2024.114496.

[67] L. Betancor-Cazorla, C. A. Vielma, J. Mañosa, S. Dosta, J. M. Chimenos, and C. Barreneche, “Development of ternary blended cements (LC3) to be applied as thermal energy storage material in concentrated solar power plants”, *J. Energy Storage*, vol. 133, Oct. 2025, doi: 10.1016/j.est.2025.118023.

[68] T. Buasiri, K. Habermehl-Cwirzen, L. Krzeminski, and A. Cwirzen, “Sensing mechanisms of nanomodified Portland cement composites”, *Cem. Concr. Compos.*, vol. 151, Aug. 2024, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2024.105602.

[69] A. Jiříčková *et al.*, “Impact of oxidized carbon nanotubes on the mechanical, thermal, and hygric properties of Portland cement- and magnesium oxychloride cement-based mortars: A route to advanced building composites”, *Case Studies in Construction Materials*, vol. 22, Jul. 2025, doi: 10.1016/j.cscm.2025.e04902.

[70] H. Alghamdi, H. Shoukry, A. A. Abadel, and M. Khawaji, “Performance assessment of limestone calcined clay cement (LC3)-Based lightweight green mortars incorporating recycled waste aggregate”, *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 23, pp. 2065–2074, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.01.133.

[71] A. Jan, L. Ferrari, V. Bortolotti, N. Mikanovic, M. Ben-Haha, and E. Franzoni, “Enhancement of mortar’s properties by combining recycled sand and limestone calcined clay cement”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 442, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2024.137591.

[72] L. Wang, D. Zheng, S. Zhang, H. Cui, and D. Li, “Effect of nano-SiO2 on the hydration and microstructure of Portland cement”, *Nanomaterials*, vol. 6, no. 12, Dec. 2016, doi: 10.3390/nano6120241.

[73] K. Gayathiri and S. Praveenkumar, “Influence of Nano Silica on Fresh and Hardened Properties of Cement-based Materials – A Review”, Sep. 01, 2022, *Springer Science and Business Media B.V.* doi: 10.1007/s12633-021-01598-z.

[74] S. K. Adhikary *et al.*, “Enhancing microstructural integrity and mechanical strength of mortar containing incinerated ash using carbon nanotube, graphene nanoplatelet and nano silica reinforcements”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 446, Oct. 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2024.138061.

[75] Y. Du, Z. Wang, S. Lu, and H. Huang, “Mechanical characteristics of multi-scale carbon nanotube-carbon fiber reinforced concrete and a dynamic constitutive model within an EP damage framework”, *Case Studies in Construction Materials*, vol. 23, Dec. 2025, doi: 10.1016/j.cscm.2025.e05616.

[76] A. Bashiri Rezaie, M. Liebscher, G. Airom, M. Mohammadi, and V. Mechtcherine, “Self-sensing concrete composites using carbon nanotubes-coated PE fibers: Effect of matrix type on crack initiation and propagation monitoring”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 506, Jan. 2026, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2025.144958.

[77] Z. S. Metaxa, E. D. Pasiou, I. Dakanali, I. Stavrakas, D. Triantis, and S. K. Kourkoulis, “Carbon nanotube reinforced mortar as a sensor to monitor the structural integrity of restored marble epistyles under shear”, in *Procedia Structural Integrity*, Elsevier B.V., 2016, pp. 2833–2840. doi: 10.1016/j.prostr.2016.06.354.

[78] A. J. N. MacLeod, F. G. Collins, and W. Duan, “Effects of carbon nanotubes on the early-age hydration kinetics of Portland cement using isothermal calorimetry”, *Cem. Concr. Compos.*, vol. 119, May 2021, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2021.103994.

[79] J. Sun, F. Zunino, and K. Scrivener, “Hydration and phase assemblage of limestone calcined clay cements (LC3) with clinker content below 50%”, *Cem. Concr. Res.*, vol. 177, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.cemconres.2023.107417.

[80] J. Mañosa, S. Huete-Hernández, A. Alvarez-Coscojuela, A. Maldonado-Alameda, and J. M. Chimenos, “Comparative study of limestone calcined clay cement produced with mechanically activated kaolin and calcined kaolin”, *Journal of Building Engineering*, vol. 97, Nov. 2024, doi: 10.1016/j.jobe.2024.110748.

[81] S. K. Adhikary, Ž. Rudžionis, and R. Rajapriya, “The effect of carbon nanotubes on the flowability, mechanical, microstructural and durability properties of cementitious composite: An overview”, Oct. 02, 2020, *MDPI*. doi: 10.3390/su12208362.

[82] C. Feng, H. Liu, Z. Hang, Y. Su, X. Xia, and G. J. Weng, “Study on thermal conductivity of 0D/1D/2D carbon filler reinforced cement composites with phonon physical model”, *Cem. Concr. Compos.*, vol. 157, Mar. 2025, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2024.105917.

[83] M. H. F. de Medeiros, F. Dranka, A. J. Mattana, and M. do R. de M. M. da Costa, “Compósitos de cimento Portland com adição de nanotubos de carbono (NTC): Propriedades no estado fresco e resistência à compressão”, *Revista Materia*, vol. 20, no. 1, pp. 127–144, 2015, doi: 10.1590/S1517-707620150001.0014.

[84] S. A. Malumyan *et al.*, “Simultaneous Effect of Diameter and Concentration of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Mechanical and Electrical Properties of Cement Mortars: With and without Biosilica”, *Nanomaterials*, vol. 14, no. 15, Aug. 2024, doi: 10.3390/nano14151271.

[85] Z. C. J.-W. J. D.-Y. Y. Rongzhen Piao, “Optimal multi-walled carbon nanotube dosage for improving the mechanical and thermoelectric characteristics of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 462, Feb. 2025, doi: 139927.

[86] F. Torabian Isfahani, W. Li, and E. Redaelli, “Dispersion of multi-walled carbon nanotubes and its effects on the properties of cement composites”, *Cem. Concr. Compos.*, vol. 74, pp. 154–163, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2016.09.007.

[87] Q. Zhou, R. Cao, and X. Ma, “Effects of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Mechanical Properties and Microstructure of Ordinary Portland Cement–Sulfoaluminate Cement Repair Mortar”, *Materials*, vol. 18, no. 16, Aug. 2025, doi: 10.3390/ma18163748.

[88] I. Ramón-Álvarez, J. Martínez-Ramírez, M. Torres-Carrasco, and S. Sánchez-Delgado, “Polyamide 12 as a mid-temperature phase change material in low-CO2 cementitious systems for thermal energy storage”, *Journal of Building Engineering*, vol. 118, Jan. 2026, doi: 10.1016/j.jobe.2025.115120.

[89] “UNE-EN 196-1:2005 Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas”, UNE Normalización Española. Accessed: Feb. 19, 2026. [Online]. Available: https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0034791

[90] R. Yang, S. He, J. Yi, and Q. Hu, “Nano-scale pore structure and fractal dimension of organic-rich Wufeng-Longmaxi shale from Jiaoshiba area, Sichuan Basin: Investigations using FE-SEM, gas adsorption and helium pycnometry”, *Mar. Pet. Geol.*, vol. 70, pp. 27–45, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.marpetgeo.2015.11.019.

[91] E. A. O’Rear, S. Onthong, and T. Pongprayoon, “Mechanical Strength and Conductivity of Cementitious Composites with Multiwalled Carbon Nanotubes: To Functionalize or Not?”, Jan. 01, 2024, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/nano14010080.

[92] H. S. S. X. L. Y. Z. L. Zongli Li, “Effect of thermal fatigue on mechanical properties and microstructure of concrete in constant ambient humidity”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 368, Mar. 2023.

[93] Z. Y. H. S. S. L. H. L. Wenxiao Ji, “Mechanical properties deterioration and pore structure evolution of concrete under thermal fatigue cycles”, *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, vol. 15, 2026, doi: 10.1080/21650373.2025.2591113.

[94] H. Maraghechi, F. Avet, H. Wong, H. Kamyab, and K. Scrivener, “Performance of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) with various kaolinite contents with respect to chloride transport”, *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 51, no. 5, Oct. 2018, doi: 10.1617/s11527-018-1255-3.

[95] Y. Xie, A. Ahmed, and Y. X. Zhang, “Effects of recycled concrete powder on shrinkage, mechanical, and thermal behaviours of multi-walled carbon nanotubes-reinforced engineered

geopolymer composites", *Constr. Build. Mater.*, vol. 504, Dec. 2025, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2025.144603.

[96] M. Torabi and P. C. Taylor, "Hydration of portland cement and slag cement mixtures with insights on AFm phases and reaction mechanism", *CEMENT*, vol. 21, p. 100155, Sep. 2025, doi: 10.1016/j.cement.2025.100155.