



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS
DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y
MATERIALES**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS EN METALURGIA Y
CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**“SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS BASADOS EN NTC:
FUNCIONALIZADOS CON NPs PARA APLICACIONES
CATALÍTICAS Y EN ALEACIONES Al-Mg PARA APLICACIONES
AUTOMOTRICES”**

**Tesis que para obtener el grado de Doctor en Ciencias en Metalurgia y
Ciencias de los Materiales presenta:**

M. en C. DAVID MENDOZA CACHÚ

DIRECTOR DE TESIS: DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO

CO-DIRECTORA: DRA. CECILIA MERCADO ZÚÑIGA

Morelia, Michoacán, febrero de 2019.

DEDICATORIA

A mi familia, mis padres y hermanos que me han apoyado en este viaje, por siempre creer en mí. Este triunfo es compartido. ¡Gracias!

A mis amigos del grupo de investigación. Gracias por hacer el tiempo más agradable.

A mi novia Fernanda, que siempre me apoya y es un motivo más para seguir adelante.

A todas las personas que de alguna manera contribuyeron a este logro.

AGRADECIMENTOS

Al Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo, por la confianza y el apoyo brindado a lo largo de este tiempo. Por ser un gran asesor.

A la Dra. Cecilia Mercado Zúñiga por su co-asesoría, por siempre aportar al desarrollo de este trabajo de investigación.

Al comité tutorial, por sus observaciones y consejos durante los seminarios de investigación, un apoyo para mejorar este trabajo.

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, por el acceso a sus instalaciones y a las herramientas necesarias para el adecuado desarrollo de la experimentación.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por abrirme sus puertas y permitir mi crecimiento, tanto profesional como personal.

Al CONACyT por el apoyo otorgado para la culminación en tiempo y forma de la presente investigación.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABLAS	xx
ABREVIATURAS	xxi
<i>Acrónimos.</i>	xxi
<i>Símbolos y fórmulas químicas.</i>	xxii
<i>Unidades.</i>	xxii
RESUMEN	xxiii
ABSTRACT	xxv
Capítulo I. Introducción.	1
1.1. Objetivo.	3
1.1.1. Objetivos particulares.	4
1.2. Justificación.	5
1.3. Hipótesis.	6
Capítulo II. Estado del Arte.	8
2.1. Nanotubos de carbono (NTC).	9
2.2. Síntesis de NTC.	11
2.2.1. Descarga por arco eléctrico.	11
2.2.2. Ablación láser.	13
2.2.3. Irradiación por microondas.	15
2.2.4. Deposición química de vapor (DQV).	16
2.2.5. Spray pirolisis.	18
2.3. Funcionalización de NTC.	25
2.3.1. Purificación.	25

2.3.2. Dispersión.	27
2.3.3. Decoración.	33
2.4. Aplicaciones de los NTC.	38
2.4.1. Electrónica.	38
2.4.2. Detección.	40
2.4.3. Celdas.	41
2.4.4. Degradación de colorantes.	42
2.5. Síntesis verde de NPs metálicas y nanoaleaciones.	44
2.6. Aleaciones nanoestructuradas de aluminio-magnesio (Al-Mg).	46
2.6.1. Colada convencional.	47
2.7.1. Metalurgia de polvos (aleado mecánico).	48
2.6.3. Aleaciones reforzadas con NTC.	50
2.7. Resumen del capítulo.	53
Capítulo III. Metodología Experimental.	56
3.1. Síntesis de NTC.	58
3.2. Purificación de NTC.	60
3.3. Dispersión de NTC empleando surfactantes.	61
3.3.1. Dispersión de NTC para su decoración.	62
3.3.2. Dispersión de NTC para su uso como refuerzo en aleaciones Al-Mg.	63
3.4. Decoración de NTC con NPs metálicas.	64
3.4.1. Preparación de los extractos.	65
3.4.2. Decoración con NPs monometálicas de Pt y Pd.	66
3.4.3. Decoración con NPs bimetálicas Ag-Pt y Ag-Pd.	67
3.4.4. Decoración con NPs bimetálicas Au-Pt y Au-Pd.	67
3.4.5. Decoración con NPs bimetálicas Ag-Au.	67

3.5. Fabricación de aleaciones Al-Mg.	68
3.6. Dispersión de NTC en la matriz Al-Mg.	69
3.7. Fabricación de piezas del material compuesto Al-Mg/NTC.	70
3.7.1. Consolidación de los polvos.	70
3.7.2. Sinterización.	71
3.8. Aplicaciones de los NTC.	72
3.8.1. NTC decorados para la remoción de colorantes.	72
3.8.2. NTC como refuerzo en aleaciones Al-Mg.	73
3.9. Técnicas de caracterización.	74
3.9.1. Difracción de rayos-X (DRX).	74
3.9.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).	75
3.9.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET).	75
3.9.4. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).	76
3.9.5. Espectroscopía Raman.	77
3.9.6. Espectroscopía UV-Vis.	77
3.9.7. Análisis térmico DSC-TGA.	78
3.10. Resumen del capítulo.	78
Capítulo IV. Resultados y discusión.	80
4.1. Síntesis de NTC.	81
4.2. Purificación de NTC.	85
4.3. Dispersión de NTC.	89
4.3.1. Dispersión de NTC en solución acuosa.	90
4.3.2. Dispersión de NTC en solución alcohólica.	96
4.4. Funcionalización de NTC.	104
4.4.1. NPs monometálicas Pt y Pd.	104

4.4.2. Nanoaleaciones Ag-Pt y Ag-Pd. _____	116
4.4.3. Nanoaleaciones Au-Pt y Au-Pd. _____	125
4.4.4. NPs bimetálicas Ag-Au. _____	138
4.4.5. Resumen de la decoración de NTC. _____	144
4.5. Fabricación de aleaciones nanoestructuradas Al-Mg. _____	145
4.5.1. Evaluación de los polvos de partida (Al-Mg). _____	145
4.5.2. Aleación Al-2Mg. _____	148
4.5.3. Aleación Al-10Mg. _____	154
4.6. Fabricación de compuestos Al-Mg/NTC. _____	160
4.6.1. Dispersión de los NTC en la matriz metálica. _____	160
4.6.2. Compactación de los compuestos Al-Mg/NTC. _____	162
4.6.3. Sinterización. _____	166
4.7. Evaluación de propiedades de los nanocompuestos basados en NTC. _____	174
4.7.1. Degradación de colorantes con diversas NPs. _____	175
4.7.2. Al-Mg/NTC: Evaluación de la microdureza Vickers. _____	183
4.8. Resumen del capítulo. _____	189
Capítulo V. Conclusiones. _____	195
6. REFERENCIAS _____	199

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Tipos de estructuras que conforman a los NTC: (a) de pared simple; (b) de pared múltiple [24].	9
Figura 2.2. Métodos de síntesis de NTC más utilizados en la actualidad.	11
Figura 2.3. Esquema del método de descarga por arco [29].	12
Figura 2.4. Esquema del proceso de ablación láser: montaje de horno y láser [40].	14
Figura 2.5. Arreglo experimental para la síntesis de NTC con el método de irradiación por microondas [43].	15
Figura 2.6. (a) Influencia de la temperatura-NTC obtenidos a 600 °C; (b) 900 °C; (c) arreglos de NTC alineados verticalmente obtenidos a 700, 750 y 800 °C; (d) diámetro promedio de los NTC; (e) espectros Raman de los NTC sintetizados a 750 y 800 °C; (f) NTC con diámetro promedio de 54 nm obtenidos a 700 °C; (g) NTC con diámetro promedio de 19 nm, obtenidos a 800 °C [59].	20
Figura 2.7. (a) Arreglos de NTC alineados verticalmente obtenidos usando 0.1, 0.5, 1, 2.5 y 5 % de ferroceno en xileno; (b) longitud promedio de los nanotubos; (c) diámetro promedio de los nanotubos [59].	21
Figura 2.8. (a y b) Imágenes de MEB de NTC crecidos sobre el sustrato CP; (c y d) imágenes de MEB de NTC crecidos sobre el sustrato SS; (e) imagen de MET de NTC crecidos en el sustrato SS; (f) espectros Raman de los NTC sintetizados sobre CP y SS [59].	22
Figura 2.9. Imágenes de MEB de las muestras preparadas a partir de diferentes tipos de alcanos saturados: (a), (b) n-pentano; (c), (d) n-hexano; (e), (f) n-heptano; y (g), (h) n-octano [62].	23
Figura 2.10. Espectros Raman de las muestras obtenidas a partir de: (a) n-pentano; (b) n-hexano; (c) n-heptano; (d) n-octano [62].	24
Figura 2.11. Imágenes de MET de NTC crecidos sobre el catalizador Co-Mo/MgO: (a) baja magnificación y, (b) alta magnificación. (c) Histograma de distribución del diámetro de NTC [64].	26
Figura 2.12. Imágenes de MET de NTC crecidos sobre el catalizador Co-Mo/MgO después de la purificación: (a) baja magnificación y, (b) alta magnificación [64].	27

- Figura 2.13.** Curvas TGA de (a) los nanotubos originales, (b) BDTA, (c) OCTS, (d) 40 % bms de BDTA-NTC, (e) 40 % bms de OCTS-NTC y, (f) 20 % bms de la mezcla de surfactantes [68]. _____ 29
- Figura 2.14.** Imágenes de MET de (a) los NTC originales, (b) NTC con BDTA, (c) NTC con OCTS y, (d) NTC con la mezcla de surfactantes [68]. _____ 30
- Figura 2.15.** Imágenes de MET de la solución acuosa 0.1 % en peso de NTC-0.15 % en peso de DSS después de diferentes tiempos de sonicación a 20 W: (a) 5 min, equivalente a una energía de sonicación de 6000J; (b) 90 min, equivalentes a una energía de sonicación de 100, 000 J. La solución ha sido diluida 10 veces antes del ensayo [69]. _____ 31
- Figura 2.16.** Imágenes de MET de la dispersión de NTC en (a) DSS, (b) Tween 80, (c) Tween 20 y, (d) Triton X-100 [70]. _____ 32
- Figura 2.17.** Imágenes de MEB del compuesto Au/NTC con: (a) 5 % peso y, (b) 10 % peso del índice de carga de Au [71]. _____ 34
- Figura 2.18.** Patrón de EDX representativo de los compuestos Au/NTC; (B) patrones de DRX de (a) NTC, (b) compuestos conteniendo 5 % en peso de oro y, (c) compuestos conteniendo 10 % en peso de oro [71]. _____ 34
- Figura 2.19.** Típicas imágenes de MET de los compuestos Au/NTC con relaciones de carga de Au de (a) 5 % en peso y, (b) 10 % en peso [71]. _____ 35
- Figura 2.20.** Imágenes de MEB de (a) NTC de pared simple y verticalmente alineados y, (b) decoración de los NTC verticalmente alineados con nanopartículas de ZnO [73]. _____ 36
- Figura 2.21.** Imagen de MET de alta resolución de las nanopartículas de ZnO recubriendo los NTC verticalmente alineados [73]. _____ 36
- Figura 2.22.** Gráfica de densidad de corriente de los NTC tal como fueron sintetizados (color negro) y de los NTC decorados con nanopartículas de ZnO (color rojo) [73]. ____ 37
- Figura 2.23.** Efecto de tiempo de contacto en la adsorción de RoB por los NTC: (a) muestra A, (b) muestra B; e igual para NM: (c) muestra A, (d) muestra B, con el correspondiente cambio de color mostrado en el recuadro interior [102]. ____ 43
- Figura 2.24.** Efecto del pH sobre la adsorción de colorante en la muestra A: (a) RoB y (b) NM (mostrando el correspondiente cambio de color en el recuadro interior) [102]. _ 44

Figura 2.25. Microestructuras ópticas de la aleación (a) tal como fue colada y, (b) después del tratamiento de homogeneización [134].	48
Figura 2.26. Micrografías de MET mostrando la diferencia de tamaño de grano y anisotropía entre las muestras: (a) mayor temperatura de extrusión, (b) menor temperatura de extrusión, (c) micrografía de campo oscuro de la sección longitudinal a la extrusión a mayor temperatura y su PDAS y, (d) a menor temperatura y su PDAS [140].	49
Figura 2.27. Patrones de DRX de los compuestos Mg puro/NTC fabricados con: (a) y (b) el surfactante anfotérico, (c) polvos de Mg tal como fueron recibidos y, (d) surfactante a base de agua [146].	51
Figura 2.28. Comportamiento a tensión del Mg puro: (a) con 0.27 % vol. de NTC, y (b) sin adición de NTC [146].	52
Figura 2.29. Comportamiento a tensión de la aleación AZ61Mg: antes del tratamiento térmico (a-1) con 0.74 % vol. de NTC y, (b-1) sin NTC; después del tratamiento térmico (a-2) con 0.74 % vol. de NTC y, (b-2) sin NTC [146].	53
Figura 3.1. Diagrama de flujo general del procedimiento experimental (Parte 1).	57
Figura 3.2. Diagrama de flujo general del procedimiento experimental (Parte 2).	58
Figura 3.3. Esquema general de la configuración del equipo empleado para la síntesis de NTC.	59
Figura 3.4. Procedimiento para la purificación de NTC empleando un tratamiento con ácidos.	61
Figura 3.5. Desarrollo experimental para la dispersión de NTC empleando diferentes surfactantes.	62
Figura 3.6. Cambio en el color de la suspensión de NTC después de la dispersión: (a) antes del ultrasonido; (b) después del ultrasonido.	63
Figura 3.7. Preparación de los extractos para la síntesis verde de NPs.	65
Figura 3.8. Proceso de molienda mecánica para la obtención de las aleaciones Al-2Mg y Al-10Mg.	69
Figura 3.9. Geometría de la pastilla para ensayo de dureza.	70
Figura 3.10. Equipo para consolidación de los polvos de aleación Al-Mg: (a) prensa hidráulica TRUPER; (b) dado de acero inoxidable con 10 mm de diámetro.	71
Figura 4.1. Patrón de DRX de los NTC tal como fueron sintetizados.	81

Figura 4.2. Imágenes de MEB de los NTC tal como fueron sintetizados: (a) baja y (b) alta magnificación; (c) espectro EDS mostrando la presencia de elementos C, Fe y O (nanotubos e impurezas).	82
Figura 4.3. Imágenes de MET de los NTC tal como fueron sintetizados: (a) campo claro, (b) campo oscuro, (c) alta resolución mostrando la estructura y, (d) alta resolución de una partícula contaminante de Fe.	84
Figura 4.4. Espectros FTIR de los NTC antes y después del tratamiento de purificación con ácidos.	86
Figura 4.5. Patrón de DRX de los NTC después del tratamiento de purificación con ácidos, observando reflexiones de los NTC (JCPDS 03-065-6212) y del Fe (JCPDS 01-089-4186).	87
Figura 4.6. (a) Micrografía de MEB de los NTC antes del tratamiento con ácidos y, (b) su correspondiente espectro EDS; (c) imagen de MEB de los NTC después de la purificación y, (d) su correspondiente espectro EDS.	88
Figura 4.7. Imágenes representativas de la dispersión de NTC empleando surfactantes: (a) y (b) buena dispersión; (c) y (d) dispersión deficiente.	89
Figura 4.8. Espectros UV-Vis de la dispersión de NTC empleando LSS en solución acuosa, con diferentes concentraciones de surfactante: 0.2, 0.6 y 1.0 mg/mL.	91
Figura 4.9. Micrografías de MEB de los NTC dispersos empleando diferentes concentraciones del surfactante LSS: (a) 0.2 mg/mL, (b) 0.6 mg/mL y, (c) 1.0 mg/mL.	91
Figura 4.10. Espectros UV-Vis de la dispersión de NTC empleando PVP en solución acuosa, con diferentes concentraciones de surfactante: 0.2, 0.6 y 1.0 mg/mL.	92
Figura 4.11. Micrografías de MEB en baja magnificación de la dispersión de NTC empleando concentraciones de PVP de. (a) 0.2 mg/mL y, (b) 0.6 mg/mL; donde se observa un elevado grado de empaquetamiento.	93
Figura 4.12. Micrografías de MEB de la dispersión de NTC empleando una concentración de PVP de 1.0 mg/mL en: (a) baja y, (b) alta magnificación.	94
Figura 4.13. Espectros UV-Vis de la dispersión de NTC empleando LSS en solución acuosa, con diferentes concentraciones de surfactante: 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 mg/mL.	95

Figura 4.14. Micrografías de MEB de los NTC dispersos empleando diferentes concentraciones del surfactante LSS en solución acuosa: (a) 0.2 mg/mL, (b) 0.3 mg/mL, (c) 0.4 mg/mL y, (d) 0.5 mg/mL. _____	96
Figura 4.15. Espectros UV-Vis de la dispersión de NTC empleando LSS en solución con alcohol isopropílico, con diferentes concentraciones: 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50 y 0.80 mg/mL. _____	97
Figura 4.16. Imágenes de MEB de la dispersión de NTC empleando LSS como surfactante y bajo diferentes concentraciones: (a) 0.05, (b) 0.10, (c) 0.20, (d) 0.30, (e) 0.50 y, (f) 0.80 mg/mL. _____	99
Figura 4.17. Espectros UV-Vis de la dispersión de NTC empleando AETA en solución con alcohol isopropílico, con concentraciones de: 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50 y 0.80 mg/mL. _____	100
Figura 4.18. Imágenes de MEB de la dispersión de NTC empleando AETA como surfactante y bajo diferentes concentraciones: (a) 0.05, (b) 0.10, (c) 0.20, (d) 0.30, (e) 0.50 y, (f) 0.80 mg/mL. _____	101
Figura 4.19. Imágenes de MEB de la dispersión de NTC: (a) con LSS y una concentración de 0.20 mg/mL; (b) con AETA y concentración de 0.05 mg/mL. _____	102
Figura 4.20. Espectros Raman de los NTC: (a) tal como fueron sintetizados, (b) dispersos con AETA y, (b) dispersos con LSS. _____	104
Figura 4.21. Espectros UV-Vis de: NTC dispersos con LSS en solución acuosa (espectro en color negro); NTC decorados con NPs de Pt, empleando una molaridad 0.25 mM de la sal H ₂ PtCl ₆ (espectro en color rojo). _____	105
Figura 4.22. Espectros UV-Vis de la decoración de NTC con Pt, empleando diferentes molaridades de la sal H ₂ PtCl ₆ : 0.25, 0.50 y 0.75 mM. _____	106
Figura 4.23. Imágenes de MEB de la decoración de NTC con Pt, empleando diferentes molaridades de la sal precursora: (a) 0.50 y, (b) 0.75 mM. _____	107
Figura 4.24. Imágenes de MET de los NTC decorados empleando una molaridad 0.50 mM de sal precursora: (a) y (b) diferentes magnificaciones mostrando la presencia de NPs; (c) imagen de campo claro y, (d) su correspondiente imagen de campo oscuro. _____	108

- Figura 4.25.** Imágenes de HRTEM con su correspondiente FFT: (a) de la estructura del grafito propia de los NTC, planos (002); (b) de las estructuras tanto del grafito, así como del Pt, planos (002) y (200), respectivamente. _____109
- Figura 4.26.** Imágenes de MET de la decoración de NTC con Pt, empleando una molaridad 0.75 mM de sal precursora: (a) y (b) campo claro; (c) campo oscuro. _____110
- Figura 4.27.** Imágenes de HRTEM con su correspondiente FFT: (a) de las estructuras del grafito propia de los NTC, planos (002), así como los (200) del Pt; (b) únicamente de la estructura fcc del Pt. _____111
- Figura 4.28.** Espectros UV-Vis de: NTC dispersos con PVP en solución acuosa (espectro en color negro); NTC decorados con NPs de Pd, empleando una molaridad 2.0 mM de la sal K_2PdCl_4 (espectro en color rojo). _____112
- Figura 4.29.** Espectros UV-Vis de la decoración de NTC con Pd, empleando diferentes molaridades de la sal K_2PdCl_4 : 2.0, 2.5 y 3.0 mM. _____113
- Figura 4.30.** Imágenes de MEB de la decoración de NTC con Pd, empleando una molaridad de 2.5 mM: (a) baja y, (b) alta magnificación. _____114
- Figura 4.31.** Imágenes de MET de la decoración de NTC con Pd, empleando una molaridad 2.5 mM de sal precursora: (a) y (b) campo claro; (c) campo oscuro. _____115
- Figura 4.32.** Imagen de HRTEM con su correspondiente FFT: de las estructuras del grafito propia de los NTC, planos (002), así como los (200) del Pd. _____115
- Figura 4.33.** Espectros UV-Vis de la decoración de NTC con NPs bimetálicas Ag-Pt: (a) para la formación de las semillas empleando una molaridad 2.5 mM de la sal $AgNO_3$; (b), (c) y (d) síntesis de las NPs bimetálicas empleando molaridades 0.25, 0.50 y 0.75 mM de la sal H_2PtCl_6 , respectivamente. _____117
- Figura 4.34.** Imágenes de MEB de la decoración de NTC con NPs bimetálicas Ag-Pt, empleando una molaridad 2.5 mM de sal de Ag, y 0.50 mM de sal de Pt: (a) y (b) baja magnificación; (c) y (d) alta magnificación. _____118
- Figura 4.35.** Imágenes de MET de la decoración de NTC con NPs Ag-Pt: (a-c) campo claro; (d) y (e) campo claro con su correspondiente campo oscuro; (f) imagen obtenida a través de contraste por número atómico, las zonas más iluminadas corresponden a las NPs. _____119

- Figura 4.36.** Imágenes HRTEM de la decoración de NTC con NPs de Ag-Pt: (a) ilustrando una zona que contiene distancias interplanares correspondientes al grafito (002), y al Pt (111) y (200); (b) mostrando una sola NP de Pt como lo indica la distancia 0.226 perteneciente a sus planos (111). _____120
- Figura 4.37.** Espectros UV-Vis de la decoración de NTC con NPs bimetálicas Ag-Pd: (a) para la formación de las semillas empleando una molaridad 2.5 mM de la sal AgNO_3 ; (b), (c) y (d) síntesis de las NPs bimetálicas empleando molaridades 2.0, 2.5 y 3.0 mM de la sal K_2PdCl_4 , respectivamente. _____122
- Figura 4.38.** Imágenes de MEB de la decoración de NTC con NPs bimetálicas Ag-Pd empleando diferentes molaridades de la sal de Pt: (a) y (b) 2.5 mM; (c) y (d) 3.0 mM; en baja y alta magnificación, respectivamente. _____123
- Figura 4.39.** Imágenes de MET en campo claro de la decoración de NTC con Ag-Pd: (a) baja magnificación mostrando los NTC con encadenamientos y partículas superiores a los 100 nm; (b) y (c) mayores magnificaciones haciendo constar la presencia de encadenamientos formados por NPs. _____123
- Figura 4.40.** Imágenes de MET de la decoración de NTC con NPs Ag-Pd: (a) campo claro y, (b) campo oscuro; imágenes de HRTEM de las NPs decorando NTC: (c) mostrando un encadenamiento de NPs y parte de un nanotubo, (d) parte de dos partículas con su estructura de Pd. _____124
- Figura 4.41.** Espectros UV-Vis de la decoración de NTC con NPs bimetálicas Au-Pt: (a) para la formación de las semillas empleando una molaridad 2.5 mM de la sal HAuCl_4 ; (b), (c) y (d) síntesis de las NPs bimetálicas empleando molaridades 0.25, 0.50 y 0.75 mM de la sal H_2PtCl_6 , respectivamente. _____127
- Figura 4.42.** Imágenes de MEB de la decoración de NTC con NPs Au-Pt, usando diferentes molaridades de la sal H_2PtCl_6 : (a) y (b) 0.25 mM; (c) y (d) 0.50 mM; (e) y (f) 0.75 mM. _____128
- Figura 4.43.** Imágenes de MET de la decoración de NTC con NPs bimetálicas Au-Pt empleando una solución 0.25 mM de la sal H_2PtCl_6 : (a) baja magnificación; (b) y (c) alta magnificación mostrando NPs decorando un nanotubo y NPs en la periferia del mismo. _____129

- Figura 4.44.** Imágenes de MET de la decoración de NTC con NPs bimetálicas Au-Pt empleando una solución 0.25 mM de la sal H_2PtCl_6 : (a) campo claro y, (b) su correspondiente campo oscuro; (c) y (d) HRTEM mostrando distancias interplanares de los NTC y del Pt. _____ 130
- Figura 4.45.** Espectros UV-Vis de la decoración de NTC con NPs bimetálicas Au-Pd: (a) para la formación de las semillas empleando una molaridad 2.5 mM de la sal $HAuCl_4$; (b), (c) y (d) síntesis de las NPs bimetálicas empleando molaridades 2.0, 2.5 y 3.0 mM de la sal K_2PdCl_4 , respectivamente. _____ 132
- Figura 4.46.** Imágenes de MEB en bajas magnificaciones de la decoración de NTC con NPs de Au-Pd, con las diferentes molaridades: (a) 2.0, (b) 2.5 y (c) 3.0 mM. _____ 133
- Figura 4.47.** Imágenes de MEB de la decoración de NTC con NPs Au-Pd, usando diferentes molaridades de la sal K_2PdCl_4 : (a) y (b) 2.0 mM; (c) y (d) 2.5 mM; (e) y (f) 3.0 mM. _____ 134
- Figura 4.48.** Imágenes de campo claro de la decoración de NTC con NPs Au-Pd: (a) mostrando poca o nula decoración, el recuadro en rojo señala la presencia de partículas con menores tamaños; (b) y (c) una adecuada decoración con partículas cercanas a los 100 nm. _____ 135
- Figura 4.49.** Imágenes de MET de la decoración de NTC con NPs de Ag-Pd: (a) campo claro; (b) campo oscuro; (c) HRTEM mostrando distancias de 0.332 y 0.225 nm, del carbón grafito y Pd, respectivamente; (d) HRTEM mostrando distancias de 0.332 y 0.234 nm, del carbón grafito y Au, respectivamente. _____ 136
- Figura 4.50.** Imágenes de MEB de las NPs obtenidas en el proceso de decoración y que no se encuentran adheridas a los NTC: (a) campo claro; (b) y (c) HRTEM de partículas individuales y con distancias interplanares correspondientes a los planos (111) de la estructura fcc del Pd. _____ 138
- Figura 4.51.** Espectros UV-Vis de la decoración de NTC con NPs Ag-Au. La curva en negro corresponde a la formación de las semillas de Ag. El espectro en rojo presenta los cambios característicos de la formación de las NPs bimetálicas Ag-Au. La línea en azul ofrece un comportamiento similar, pero con la variación en la concentración de LSS. _____ 140

- Figura 4.52.** Micrografías de MEB de la decoración de NTC con NPs Ag-Au, usando nanotubos dispersos con concentraciones de LSS de: (a) 0.2 mg/mL y, (b) 0.4 mg/mL. ____140
- Figura 4.53.** Micrografías de MEB de la decoración de NTC con NPs Ag-Au, usando nanotubos dispersos con una concentración de LSS de 0.2 mg/mL: (a) baja y, (b) alta magnificación. _____141
- Figura 4.54.** Imágenes de MET en campo claro de la decoración de NTC con NPs Ag-Au, después de la aplicación de agitación por 30 minutos: (a) cuando se utiliza una concentración de LSS de 0.2 mg/mL; (b) cuando la concentración de LSS se incrementa a 0.4 mg/ml. _____142
- Figura 4.55.** (a) Imagen de HRTEM de la decoración de NTC con NPs Ag-Au, señalando dos zonas con características estructurales propias; (b) patrón FFT de la zona 1, con los planos (002) del carbón grafito; (c) patrón FFT de la zona 2, con los planos (002) del carbón grafito y (200) del Au. _____143
- Figura 4.56.** Patrones de DRX de los polvos de Al y Mg tal como fueron adquiridos. ____146
- Figura 4.57.** (a-c) Micrografías de MEB en diferentes magnificaciones, de los polvos de Al, tal como fueron adquiridos; (d) espectro EDS mostrando una señal intensa de Al, que corrobora la pureza de los polvos. _____147
- Figura 4.58.** (a-c) Micrografías de MEB en diferentes magnificaciones, de los polvos de Mg, tal como fueron adquiridos; (d) espectro EDS mostrando una señal intensa de Mg, que corrobora la pureza de los polvos. _____147
- Figura 4.59.** Patrones de DRX de los polvos de aleación Al-2Mg, fabricada por molienda mecánica de baja energía y tomados en diferentes tiempos del proceso. ____149
- Figura 4.60.** Gráficas de la evolución del tamaño de cristal y esfuerzo en la red en función del tiempo de molienda, obtenidos mediante el análisis de los datos obtenidos por DRX, aleación Al-2Mg. Software utilizado: XPowder. _____150
- Figura 4.61.** Micrografías de MEB de la aleación Al-2Mg durante los diferentes tiempos de molienda para la evaluación de la evolución morfológica de los polvos obtenidos: (a) 0, (b) 24, (c) 48, (d) 68, (e) 96, (f) 129, (g) 148 y, (h) 168 h. _____152
- Figura 4.62.** Imágenes de MET de la aleación Al-2Mg: (a) campo claro, (b) campo oscuro; (c) patrón de difracción de electrones formado por anillos, cada uno representando planos de la estructura fcc del Al, con sus correspondientes índices de Miller. _153

- Figura 4.63.** Imágenes de HRTEM de la aleación Al-2Mg: (a) y (b) observando distancias interplanares con valor de 0.202 nm, propias de los planos (200) de la estructura fcc del Al; el recuadro interior corresponde al patrón FFT de la zona analizada. _____154
- Figura 4.64.** Patrones de DRX de los polvos de aleación Al-10Mg, fabricada por molienda mecánica en molino planetario y tomados en diferentes tiempos del proceso.____155
- Figura 4.65.** Gráficas de la evolución del tamaño de cristal y esfuerzo en la red en función del tiempo de molienda, obtenidos mediante el análisis de los datos obtenidos por DRX, aleación Al-10Mg. Software utilizado: XPowder. _____157
- Figura 4.66.** Micrografías de MEB de la aleación Al-10Mg durante los diferentes tiempos de molienda para la evaluación de la evolución morfológica de los polvos obtenidos: (a) 0, (b) 12, (c) 24 y (d) 48 h. _____158
- Figura 4.67.** Imágenes de MET de la aleación Al-10Mg: (a) campo claro, (b) campo oscuro; (c) patrón de difracción de electrones formado por anillos, cada uno representando planos de la estructura fcc del Al, con sus correspondientes índices de Miller. _159
- Figura 4.68.** Imágenes de HRTEM de la aleación Al-10Mg: (a) y (b) observando distancias interplanares con valor de 0.233 nm, propias de los planos (111) de la estructura fcc del Al; el recuadro interior corresponde al patrón FFT de la zona analizada. _____160
- Figura 4.69.** (a), (b), (c) y (d) Micrografías de MEB de la dispersión de NTC en la matriz Al-Mg, con diferentes ampliificaciones; (e) espectro EDS mostrando la presencia de los elementos Al, Mg y C, de la aleación y los nanotubos. _____161
- Figura 4.70.** Imagen de las piezas en verde obtenidas por prensado uniaxial de los polvos de molienda Al-Mg reforzados con NTC. _____162
- Figura 4.71.** Imagen de MEB de las piezas en verde obtenidas por prensado uniaxial de los polvos de molienda reforzados con NTC: (a) y (b) aleación Al-2Mg; (c) y (d) aleación Al-10Mg. _____163
- Figura 4.72.** Gráficos correspondientes a los especímenes obtenidos a partir de los polvos de aleación Al-2Mg y Al-10Mg: (a) densidad geométrica y densidad real; (b) porcentaje de densificado en verde. _____166

Figura 4.73. Curvas DSC de las aleaciones: (a) Al-2Mg, con un solo evento endotérmico en 662 °C; (b) Al-10Mg, con dos eventos térmicos, uno de cristalización en 425 °C y otro endotérmico en 643 °C. _____	168
Figura 4.74. Diagrama de fase Al-Mg [193]. _____	169
Figura 4.75. Patrones de DRX de los polvos de aleación después del tratamiento térmico a 850 °C: (a) Al-2Mg; (b) Al-10Mg. _____	171
Figura 4.76. Imágenes de MEB de las muestras obtenidas después del proceso de sinterización: (a) Al-2Mg; (b) Al-10Mg. _____	172
Figura 4.77. Patrones de DRX de los especímenes Al-Mg sinterizados a diferentes temperaturas: (a) Al-2Mg a 440 °C; (b) Al-10Mg a 400 °C; (c) Al-10Mg a 430 °C. _____	173
Figura 4.78. Porcentaje de densificación alcanzado después de la aplicación del proceso de sinterización a diferentes temperaturas. _____	174
Figura 4.79. Espectros UV-Vis de la degradación de colorantes con NTC decorados: (a) AM con Pt y (b) Pd; (c) RoB con Pt y (d) Pd; (e) IC con Pt y (f) Pd. _____	176
Figura 4.80. Espectros UV-Vis de la degradación de colorantes con NTC decorados: (a) AM con Ag-Pt y (b) Ag-Pd; (c) RoB con Ag-Pt y (d) Ag-Pd; (e) IC con Ag-Pt y (f) Ag-Pd. _____	178
Figura 4.81. Espectros UV-Vis de la degradación de colorantes con NTC decorados: (a) AM con Au-Pt y (b) Au-Pd; (c) RoB con Au-Pt y (d) Au-Pd; (e) IC con Au-Pt y (f) Au-Pd. _____	180
Figura 4.82. Espectros UV-Vis de la degradación del colorante AM en función del tiempo, usando: (a) NTC dispersos con NPs Ag-Au y una concentración de surfactante de 0.2 mg/mL; (b) NTC dispersos con NPs Ag-Au y una concentración de surfactante de 0.4 mg/mL. _____	183
Figura 4.83. Micrografías de MEB de las huellas obtenidas a partir del ensayo de dureza Vickers: (a) Al-2Mg; (b) Al-10Mg a 400 °C; (c) Al-10Mg a 430 °C. _____	186
Figura 4.84. Valores promedio de la dureza Vickers e incremento obtenido con la inclusión de un 0.25 % en peso de NTC. _____	188

Figura 4.85. Micrografías de MEB de las huellas obtenidas a partir del ensayo de dureza Vickers en compuestos: (a) Al-2Mg/NTC; (b)Al-10Mg/NTC a 400 °C; (c) Al-10Mg/NTC a 430 °C. _____189

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. <i>Propiedades importantes de SWCNT y MWCNT.</i>	10
Tabla 2.2. <i>Artículos científicos publicados con respecto a la síntesis de NTC empleando la técnica de descarga por arco.</i>	13
Tabla 2.3. <i>Propiedades de emisión de campo de los NTC, para su aplicación en microscopía [78].</i>	39
Tabla 2.4. <i>Síntesis verde de NPs metálicas empleando extractos de plantas.</i>	45
Tabla 3.1. <i>Diferentes molaridades de las sales empleadas para la decoración de NTC con NPs de Pt y Pd.</i>	66
Tabla 3.2. <i>Molaridades de las soluciones de AM, IC y RoB, empleados para el análisis de remoción.</i>	73
Tabla 4.1. <i>Cuantificación del % en peso de los elementos presentes en la muestra de NTC, antes y después del tratamiento con ácidos.</i>	88
Tabla 4.2. <i>Resumen del proceso de decoración de NTC con las diferentes NPs, de acuerdo a las condiciones que ofrecieron los mejores resultados.</i>	144
Tabla 4.3. <i>Valores de absorbancia máximos y mínimos, así como porcentaje de remoción de los colorantes AM, RoB e IC, empleando NPs de Pt y Pd.</i>	177
Tabla 4.4. <i>Valores de absorbancia máximos y mínimos, así como porcentaje de remoción de los colorantes AM, RoB e IC, empleando NPs de Ag-Pt y Ag-Pd.</i>	179
Tabla 4.5. <i>Valores de absorbancia máximos y mínimos, así como porcentaje de remoción de los colorantes AM, RoB e IC, empleando NPs de Au-Pt y Au-Pd.</i>	182
Tabla 4.6. <i>Valores de dureza Vickers medidos en las muestras obtenidas a partir de los polvos de aleación Al-2Mg y Al-10Mg.</i>	185
Tabla 4.7. <i>Valores de dureza Vickers medidos en las muestras obtenidas a partir de los polvos de aleación Al-2Mg y Al-10Mg, reforzadas con NTC.</i>	187

ABREVIATURAS

Acrónimos.

% vol.: porcentaje en volumen	IC: índigo carmín
1D: estructuras uno dimensionales	JCPDS: Joint Committee on Powder
ADN: ácido desoxirribonucleico	Dffraction Standards
AETA: ácido etilendiamino tetra-acético	LSS: lauril sulfato de sodio
Al-2Mg: aleación de Al con 2% en peso de Mg	MCMM: materiales compuestos de matriz metálica
Al-10Mg: aleación de Al con 10% en peso de Mg	MEB: microscopía electrónica de barrido
AM: azul de metileno	MM: molienda mecánica
BDTA: bromuro de dodecil-trimetilamonio	MWCNT: nanotubos de carbono de pared múltiple
CP: papel carbón	NM: naranja de metilo
DQV: deposición química de vapor	NPs: nanopartículas
DRX: difracción de rayos-X	NTC: nanotubos de carbono
DSC: calorimetría diferencial de barrido	OCTS: octanoato de sodio
DSS: dodecil sulfato de sodio	PDAS: patrón de difracción de área selecta
EDS: espectroscopía de energía dispersiva	PVP: polivinil-pirrolidona
EDX: espectroscopía de energía dispersiva de rayos-x	RBM: modo de respiración radial
fcc: estructura cúbica centrada en las caras	RoB: rodamina B
FET: transistores de emisión de campo	SPR: resonancia del plasmón superficial
FFT: rápida transformada de Fourier	SS: acero inoxidable
FTIR: espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier	SWCNT: nanotubos de carbono de pared simple
hcp: estructura hexagonal compacta	T_m: temperatura de fusión
HRTEM: microscopía electrónica de transmisión por alta resolución	T_s: temperatura de snterización
	UV-Vis: espectroscopía ultravioleta-visible

Símbolos y fórmulas químicas.

Ag: plata

AgNO₃: nitrato de plata

Al: aluminio

Ar: argón

Au: oro

C: carbono

Co: cobalto

Cu: cobre

Fe: hierro

Fe₂O₃: óxido de hierro

H₂PtCl₆: ácido cloro-platínico

HAuCl₄: ácido cloro-áurico

HCl: ácido clorhídrico

HNO₃: ácido nítrico

K₂PdCl₄: tetra-cloropaldato de potasio

Mg: magnesio

MgO: óxido de magnesio

Mo: molibdeno

NaBH₄: boro-hidruro de sodio

NH₃: amoníaco

NO₂: dióxido de nitrógeno

O: oxígeno

Pd: paladio

Pt: platino

Si: silicio

TiO₂: dióxido de titanio

Zn: zinc

ZnO: óxido de zinc

Unidades.

°C: grados centígrados

µm: micrómetros

bms: base en masa seca

cps/eV: cuentas por segundo/electrón Volts

g: gramos

g/cm³: gramos por centímetro cúbico

h: horas

HV: dureza Vickers

keV: kilo-electrón Volts

Kg: kilogramos

L/min: litros por minuto

mg: miligramos

mg/L: miligramos por litro

min: minutos

mL: mili-litros

mM: mili-molar

mm: milímetros

MPa: mega-Pascales

nm: nanómetros

RPM: revoluciones por minuto

Ton: toneladas

u.a.: unidades arbitrarias

RESUMEN

El presente proyecto de investigación se enfoca en el estudio de los NTC, sus propiedades y aplicaciones. Se inicia con la síntesis de estas nanoestructuras de carbono, a partir de un método derivado de la DQV, conocido como spray pirolisis, que ofrece la ventaja de producir grandes cantidades de nanotubos, en comparación con otras técnicas aplicadas, además de que el consumo de energías, aunque elevado, no excede aquellos consumidos en métodos como la evaporación láser, entre otros. Los NTC obtenidos poseen un diámetro promedio alrededor de los 80 nm y varios μm de longitud, además, tienen un alto grado de empaquetamiento y se encuentran alineados, observaciones que se lograron mediante MEB y MET; estas características son propias del método empleado. A pesar de la eficiencia del proceso, también se incluyen impurezas, las cuales pueden influir en las propiedades, como carbón amorfo y, sobre todo, partículas residuales del catalizador de Fe utilizado para la síntesis de los nanotubos, esto fue corroborado por DRX. Con la finalidad de eliminar dicha contaminación, se aplicó un tratamiento de purificación con ácidos, el cual demostró ser eficiente de acuerdo a los resultados obtenidos por DRX, donde se observó una disminución considerable en las reflexiones del Fe; por otra parte, a través de las micrografías adquiridas por MEB, se establece que los ácidos no causan daño considerable en la superficie de los nanotubos.

Se ha demostrado que la funcionalización por diversos métodos ayuda a incrementar el campo de aplicación de los NTC; por lo que se aplicaron dos procesos diferentes. El primero consistió en la dispersión y estabilización, mediante el uso de diversos agentes surfactantes como el LSS, PVP y AETA. Entre ellos, el LSS demostró su eficiencia, ya sea utilizando agua destilada o alcohol isopropílico como solventes; por su parte, el PVP actuó adecuadamente en solución acuosa y el AETA en solución con alcohol isopropílico.

Para determinar las condiciones óptimas para la estabilización de los NTC, se emplearon varias técnicas de caracterización como la espectroscopía UV-Vis, que ofrece un primer argumento para señalar la mejor dispersión; MEB y MET, fueron ideales para ilustrar las principales características obtenidas con cada uno de los compuestos que se seleccionaron.

Un segundo método de funcionalización empleado fue la decoración de NTC con varias NPs metálicas. Para ello, se utilizó un procesamiento mediante síntesis verde, el cual es óptimo para la producción de NPs de metales nobles.

Se emplearon dos extractos de plantas para la decoración con NPs: (a) *S. molle*, que demostró ser adecuado para la funcionalización de los nanotubos con partículas tanto monometálicas (Pt y Pd), como bimetálicas (Ag-Pt, Ag-Pd, Au-Pt y Au-Pd), encontrando resultados interesantes, siendo la mayoría una decoración con NPs, aunque también con encadenamientos de las mismas; (b) *A. triphylla*, para la síntesis de NPs bimetálicas Ag-Au. Todos los experimentos fueron evaluados por UV-Vis, MEB y MET. Posteriormente, los mejores especímenes fueron analizados en función de su capacidad para degradar diversos colorantes, como fueron: azul de metileno, rodamina B e índigo carmín. Para este análisis se desarrolló un estudio de la cinética de degradación, es decir, la remoción de los colorantes con respecto al tiempo. Para ello, se empleó la técnica de espectroscopía UV-Vis.

¿Con qué fin se dispersan y estabilizan los NTC? Una de las principales funciones de los nanotubos cuando se encuentra dispersos, es fungir como refuerzo en diversas matrices. En el presente trabajo, se fabricaron aleaciones Al-Mg con diferentes porcentajes peso de Mg (2 y 10%), mediante molienda mecánica de baja y alta energía. En ambos casos los resultados fueron exitosos, aunque se observa que, cuando se aplica un método de baja energía, los tiempos de procesamiento se extienden considerablemente. Además, la solubilidad del Mg en Al, usando los dos porcentajes señalados fue efectiva, de acuerdo a lo establecido por DRX. La morfología y tamaño de partícula se evaluó mediante MEB y MET. Una vez obtenidos los polvos de aleación, se dispersaron los NTC estabilizados con LSS, siguiendo un paso de molienda mecánica por 5 minutos, donde el producto final fue analizado por MEB. Las aleaciones se compactaron uniaxialmente y se sometieron a densificación por sinterización. Los compactos fueron estudiados por MEB y su densidad se calculó, aplicando el método de Arquímedes. Finalmente, se midió la dureza Vickers de las piezas fabricadas, demostrando que la inclusión de NTC en la matriz metálica, efectivamente ayuda a mejorar esta propiedad.

Palabras clave: Nanotubos de carbono, decoración, degradación, nanocompuestos, dureza.

ABSTRACT

The main focus of the present investigation project resides on the study of CNTs, their properties, and applications. It starts with the synthesis of this carbon nanostructures, using a method derived from the conventional CVD, which is known as spray pyrolysis. This technique offers the advantage of producing larger amounts of nanotubes, in comparison with other processes; besides, the energy consumption, although elevated, does not exceed the ones presented with various methods such as laser-evaporation, among others. With the spray pyrolysis technique, CNTs with a mean diameter of 80 nm and several μm in length were obtained. Also, they possess a high packing and alignment degree, which is usual behavior for nanotubes synthesized through this method. The latter observations are a product of developing studies by SEM and TEM. Despite the efficiency of the process, some impurities that may influence the properties of the products were found, including amorphous carbon and residual particles from the Fe catalyst employed during the synthesis, this was corroborated by means of XRD. In order to avoid these contamination, a purification treatment using acids was applied, which demonstrated its efficiency according to the acquired XRD patterns, showing a considerable decrease in Fe reflections. Moreover, from SEM micrographs, it was observed that the acids do not cause significant harm to the CNTs surface.

The use of different functionalization methods have demonstrated to be helpful in increasing the application field of the CNTs, which leads to the study of two processes. The first one, consists of the dispersion and stabilization of the nanotubes, through the usage of surfactant agents such as SDS, PVP, and EDTA. Among them, SDS proved its effectiveness with either distilled water or isopropyl alcohol as solvents. Furthermore, PVP was useful in aqueous solution and EDTA in isopropyl alcohol.

With the premise of establishing the optimal conditions for the stabilization of the CNTs, different characterization techniques were applied, such as UV-Vis spectroscopy, which builds the first argument to mark out the better dispersion and, SEM and TEM were ideal to illustrate the best characteristics obtained with each of the selected compounds.

A second functionalization method was the decoration of CNTs with several metallic NPs. For this end, a green synthesis method was developed, since this is optimal for the production of noble metals NPs.

Two different plant extracts were used for decorating the nanotubes: (a) *S. molle*, which showed good results in functionalizing nanotubes with monometallic particles (Pt and Pd), as well as bimetallic (Ag-Pt, Ag-Pd, Au-Pt y Au-Pd), showing different results, with a majority of NPs in touch with the surface, although chains of them were also present; (b) *A. triphylla*, for the synthesis of Ag-Au bimetallic NPs. All the experiments were evaluated employing UV-Vis, SEM, and TEM. Afterwards, the better specimens were studied according to its capacity to degrade various colorants, such as methylene blue, rhodamine B and indigo carmine. For this analysis, a degradation kinetics study was developed, which consists of a comparison of colorants removal as a function of time. For this, UV-Vis spectroscopy was used.

Finally, one question arises, ¿why to disperse and stabilize the CNTs? One of the primary functions of nanotubes under this conditions is to act as a reinforcement of various matrixes. In the present research, the fabrication of Al-Mg alloys with different weight percentages of Mg (2% and 10%), proceeded through low and high energy mechanical milling techniques. For both cases, the alloying was successful, although it was observed that, when using a low energy process, the milling time considerably increases. Besides, regardless the used percentage of Mg, the solubility of Mg in the Al lattice was achieved, according to the results from XRD. The morphology and particle size of the powders was evaluated by microscopy, both SEM and TEM. Once the alloy powders were collected, they were mixed with the CNTs, by applying 5 minutes of mechanical milling. The dispersion of CNTs in the metallic matrix was studied by SEM. After this, a uniaxial compaction method helped to form the final specimens, that finally got densified by sintering. The compacted samples were evaluated by obtaining SEM micrographs, and its density was calculated using the Archimedes method. At last, the Vickers hardness of the specimens was measured, demonstrating that the inclusion of CNTs in the Al-Mg matrix, effectively helps to improve this property.

Keywords: Carbon nanotubes, decoration, removal, nanocomposites, hardness.

Capítulo I. Introducción.

En este primer capítulo se procede con la presentación del trabajo de investigación, mencionando conceptos importantes que se desarrollarán en apartados posteriores.

Aspectos notables que constituyen este capítulo, son aquellos referentes a conocer el porqué de este trabajo y hasta donde se extienden sus expectativas. Además, se presenta la hipótesis fundamental, a partir de la cual se plantea el desarrollo del proyecto.

Previo al análisis y desarrollo de la investigación, es preciso que el lector se familiarice con los aspectos esenciales que se proponen, con la finalidad de que, conforme se avanza en este documento, se vaya teniendo una idea clara de lo que se trata de expresar.

En las últimas décadas, los avances tecnológicos han llegado a niveles que anteriormente parecían imposibles. La ciencia de materiales no ha sido la excepción y ha tratado de mantenerse a la par con esta evolución masiva, aunque es más bien una necesidad dado que muchas áreas de la tecnología requieren de materiales avanzados para poder mantener su crecimiento. Algunas áreas de la ciencia e industria que se han beneficiado gracias a la constante innovación en los materiales son: electrónica, optoelectrónica, industria automotriz, aeronáutica, biomédica, ambiental e incluso segmentos del área ingenieril más comunes como la metalurgia y la construcción [1-8].

Entre los materiales que han adquirido mayor atención en las últimas décadas se encuentran aquellos dentro del rango nanométrico (1-100 nm), lo cual se debe a las excelentes propiedades que presentan al encontrarse en estas dimensiones, producidas por efectos cuánticos. Una de sus principales clasificaciones se determina en función de las dimensiones que exceden la escala nanométrica [9], siendo esta de la siguiente manera: (a) 0D, todas sus dimensiones por debajo de 100 nm, pueden ser quantum dots, nanopartículas; (b) 1D, 1 dimensión fuera, usualmente su longitud como nanotubos, nanorodillos, entre otros; (c) 2D, dos dimensiones fuera de la escala, solo su espesor es menor de 100 nm, siendo las películas delgadas el ejemplo más claro; y por último (d) 3D, ensambles y materiales nanoestructurados con todas sus dimensiones fuera del rango nanométrico pero formados por bloques de construcción que sí cumplen con las características establecidas para esta escala. Cada una de las estructuras nanométricas que pueden sintetizarse poseen ciertas características que permiten su aplicación en áreas determinadas. Tomando un ejemplo más específico, las estructuras 2D a menudo son empleadas como refuerzo en diversos materiales, con el fin de promover mejoras en propiedades específicas [10, 11]. Sin embargo, no se limitan a cumplir esta función ya que, en la actualidad, se ha determinado que poseen otras propiedades aprovechables en áreas como la electrónica, catálisis, etc. [12, 13]. Dentro de esta clasificación (2D), se encuentran los nanotubos de carbono (NTC), uno de los materiales que mayor impacto han causado en las últimas décadas, dadas sus extraordinarias propiedades como alta resistencia, módulo elástico, flexibilidad, entre otras; además de su capacidad para ser aplicados en diversas áreas.

Por ejemplo, algunas industrias como la automotriz, requieren materiales estructurales de bajo peso y elevada resistencia. Una vez logrado lo anterior se pueden conseguir aumentos en la

carga útil y mejoras en la eficiencia del consumo de combustible. Aleaciones ligeras basadas en aluminio (Al) y magnesio (Mg) pueden considerarse entre las más importantes para la elaboración de elementos estructurales de bajo peso, ya que ellas son denominadas aleaciones ligeras. No obstante, un aspecto que aún limita la confiabilidad de los fabricantes para su uso en elementos sometidos a desgaste, es la baja dureza de las mismas que, a su vez, produce una baja resistencia a la abrasión. Una aproximación efectiva para tratar de solventar esta problemática, es la inclusión de NTC como refuerzo en estas aleaciones debido a que son considerados como unas de las fibras más fuertes conocidas por la humanidad [14], permitiendo superar ciertos obstáculos en cuanto a la obtención de materiales con propiedades mejoradas. Sin embargo, aún se presentan retos en cuanto a la dispersión homogénea del refuerzo, dado que ellos tienden a mantenerse aglomerados por las fuerzas electrostáticas producto de su interacción. Sin embargo, cuando se logran vencer estas limitantes, mediante la inclusión de NTC en una matriz metálica como puede ser una aleación Al-Mg, es posible incrementar la dureza del producto final, así como su capacidad de mantener un bajo peso.

Pero la aplicación de los NTC no se limita al refuerzo de aleaciones. Desde que fueron obtenidos por primera vez en el hollín producto de un proceso de descarga por arco eléctrico, los NTC han venido aumentando su campo de aplicación gracias al desarrollo de diversos procesos que permiten modificarlos superficialmente. Entre ellos, la decoración de NTC es una alternativa ampliamente utilizada, que permite mejorar y/o modificar ciertas propiedades, de tal manera que puedan ser empleados en aplicaciones específicas. Algunas de las propiedades que pueden mejorarse, dependiendo del tipo de nanopartículas que decoran a los NTC son: propiedades ópticas, así como de conducción térmica y eléctrica [15-17]. De esta manera, estos nanocompuestos NTC/NPs, pueden ser aplicados a diversas áreas como: semiconductores, fotocátalisis, baterías, entre otras [18-20].

1.1. Objetivo.

Fabricar nanocompuestos basados en NTC, los cuales poseerán propiedades superiores para su uso en diversas aplicaciones como la remediación de aguas y la fabricación de elementos estructurales en industrias como la automotriz y aeronáutica. Asimismo, someter a los NTC a

tratamientos superficiales de purificación y funcionalización (dispersión y decoración), de tal manera que cumplan con las especificaciones necesarias para ser empleados como: (1) refuerzo en materiales compuestos de matriz metálica (Al-Mg) mejorando su propiedad mecánica de dureza; (2) como componentes activos en conjunto con NPs metálicas para la degradación de colorantes en función de su mejorada actividad fotocatalítica.

1.1.1. Objetivos particulares.

- 1) Sintetizar NTC de pared múltiple por el método de spray pirolisis y obtener productos con un elevado grado de pureza.
- 2) Determinar las condiciones óptimas para la dispersión de NTC empleando agentes surfactantes como son: lauril sulfato de sodio (LSS), ácido etilendiamino tetra-acético (AETA) y polivinil pirrolidona (PVP); además, evaluar la influencia del solvente sobre el grado de dispersión.
- 3) Obtener una solución sólida de Mg en Al, con diferentes porcentajes del elemento aleante (2 y 10% peso), mediante técnicas de aleado mecánico. Asimismo, establecer la influencia de la energía del proceso sobre la eficiencia en la fabricación de las aleaciones.
- 4) Fabricar un material nanocompuesto mediante la dispersión de NTC en la matriz metálica Al-Mg, empleando molienda mecánica de bolas de baja energía. Además, determinar el tiempo de molienda adecuado para conseguir una dispersión homogénea y evitar daño significativo en los nanotubos.
- 5) Conocer el comportamiento térmico de las aleaciones de Al con diferentes contenidos de Mg, el cual se determinará a través de análisis de calorimetría diferencial por barrido (DSC). A partir de él, establecer la temperatura de sinterización óptima en función de su punto de fusión y de eventos térmicos secundarios como transiciones de fase.
- 6) Fabricar los especímenes con y sin adición de refuerzo para la evaluación de la propiedad mecánica de dureza, efectuando ensayos de compactación uniaxial y desarrollando procesos de sinterización de acuerdo a las temperaturas determinadas.

- 7) Determinar las características microestructurales y morfológicas de los compactos a través de diversas técnicas de caracterización. Asimismo, medir la propiedad de Dureza Vickers logrando resultados superiores mediante la inclusión de NTC en la matriz metálica.
- 8) Evaluar por microscopía electrónica de barrido, los compactos ensayados y establecer las características estructurales de los mismos.
- 9) Realizar la decoración de NTC con nanopartículas tanto monometálicas, así como bimetalicas, mediante un proceso de síntesis verde, y obtener una distribución homogénea de las nanopartículas en la superficie de los nanotubos, con bajo grado de aglomeración de las mismas.
- 10) Caracterizar por medio de diversas técnicas espectroscópicas y de microscopía la decoración de los NTC, para determinar las mejores condiciones en función de las NPs seleccionadas.
- 11) Evaluar la actividad fotocatalítica de los NTC decorados mediante su capacidad para degradar compuestos como azul de metileno, rodamina B e índigo carmín. Por lo tanto, realizar un estudio de la cinética del proceso mediante la técnica UV-Vis.

1.2. Justificación.

En las últimas décadas, el factor ambiental se ha convertido en un aspecto crítico para el desarrollo de las actividades humanas, ya que siempre debe tomarse en cuenta durante la planeación. El consumo excesivo de los combustibles fósiles (que se constituye como uno de los principales elementos responsables de la degradación de la capa de ozono), el uso de pesticidas y diversos compuestos que contaminan la tierra y las aguas subterráneas, la disminución excesiva de la calidad de los cuerpos de agua dulce, así como el desarrollo tecnológico, han generado una serie de problemas, a los cuales se ha hecho frente mediante diversos procesos. Por ejemplo, ¿cómo disminuir el consumo de combustibles fósiles? Una opción viable es mejorar la eficiencia en el consumo de combustible, sobre todo en la industria automotriz y aeronáutica. La fabricación de elementos estructurales que sean de bajo peso, pero sin sacrificar resistencia, puede ser una aproximación para conseguir lo anterior. De esta manera, aleaciones ligeras como aquellas de Al y Mg con propiedades de resistencia mejoradas,

mediante el uso de nanoestructuras de carbono como refuerzo, pueden ser aplicadas en estas industrias mejorando la eficiencia en el consumo de combustible, sobre todo en automóviles. Además, una razón más para el desarrollo de este tipo de aleaciones reforzadas es la tendencia de la industria para usar estos elementos con el objetivo de proteger al usuario de colisiones a gran velocidad, ya que son capaces de absorber la energía de impacto.

La contaminación de los cuerpos de agua dulce y las aguas subterráneas, la mayoría de ellas por compuestos químicos derivados de las actividades humanas, es otra problemática grave en donde las propiedades de los NTC pueden aprovecharse. La remediación de las mismas es un campo de estudio en crecimiento. Ciertos materiales capaces de degradar estos compuestos tienen abierto este campo de aplicación. Así, el uso de nanocompósitos basados en NTC que soportan nanopartículas metálicas con gran actividad fotocatalítica, pueden ser aplicados para afrontar este problema que se hace cada vez más grave.

Los nanotubos de carbono poseen propiedades físicas y mecánicas superiores a la mayoría de los componentes que se usan como refuerzo en materiales compuestos. Dichas propiedades dependen, en gran medida, de la técnica empleada para su producción, ya que ésta determina tanto su estructura (de pared simple o múltiple), así como el grado de empaquetamiento de los mismos. Para ciertas aplicaciones, los NTC deben ser sometidos a diversos procesos de funcionalización, de tal manera que cumplan con las características requeridas de acuerdo a su uso final.

1.3. Hipótesis.

Los NTC funcionalizados mediante las rutas propuestas cumplirán con los requerimientos necesarios para su aplicación en diferentes áreas de los materiales. Por ejemplo, un proceso de dispersión con surfactantes, permitirá promover la desaglomeración de los nanotubos, de tal manera que estos podrán ser aplicados como refuerzo en materiales de matriz metálica (Al-Mg), mejorando sus propiedades mecánicas de dureza. Una dispersión eficiente tendrá como consecuencia una mejor distribución de los NTC en toda la matriz, promoviendo un mejor conformado del material compuesto y evitando la anisotropía en sus propiedades. Además, el hecho de que la superficie de los NTC se modifique con un agente desaglomerante evitará la

reacción química con la matriz metálica, disminuyendo la posibilidad de formación de interfaces no deseadas.

Por otro lado, la funcionalización de los NTC a través de su decoración con nanopartículas metálicas, mejorará sus propiedades fotocatalíticas, siendo al menos similares a aquellas ofrecidas por las nanopartículas en su estado individual.

Además, un proceso de síntesis verde será eficaz para la decoración de los nanotubos, obteniendo una distribución de las partículas en la superficie de los NTC y con una estabilidad adecuada. De esta manera, se desarrolla un proceso de decoración de NTC de bajo costo, relativamente sencillo y a baja temperatura.

Capítulo II. Estado del Arte.

El presente Capítulo trata de mostrar el panorama actual con respecto al trabajo realizado por varios grupos de investigación, empleando NTC para diversas aplicaciones y con algunos procesos de funcionalización.

En primer lugar, se establecen los métodos de síntesis de NTC y las características de los productos obtenidos. Se hace énfasis en la técnica de “Spray Pirolisis”, presentando varios trabajos en los que se utilizan diferentes precursores, se hacen variaciones en los parámetros del proceso y se obtienen nanotubos con características variadas.

Posteriormente, se abordan dos de los principales procesos de funcionalización de NTC: (1) La dispersión empleando agentes surfactantes, proceso mediante el cual se puede evitar, en cierto grado, la aglomeración de los nanotubos y, (2) la decoración, que consiste en recubrir (decorar) a los NTC con nanopartículas que pueden ser de diferente naturaleza (cerámicas o metálicas).

Por último, se muestran posibles aplicaciones de los NTC funcionalizados, ya sea por cualquiera de los dos métodos mencionados anteriormente, todo esto de acuerdo a investigaciones representativas para cada uno de ellos.

2.1. Nanotubos de carbono (NTC).

Los nanotubos de carbono (NTC), fueron observados por primera vez por Sumio Iijima [21], en el hollín producto de la reacción generada en un proceso de arco eléctrico. A partir de entonces, han adquirido gran importancia en el área de la ciencia de materiales y, en la actualidad, es posible encontrar un gran número de artículos científicos con respecto a la síntesis y aplicaciones de los mismos. Conocidos como los “magos minúsculos” [22], presentan propiedades físicas y mecánicas únicas, por lo que su campo de aplicación es bastante amplio.

Pero, ¿qué son los nanotubos de carbono? Se trata de estructuras nanométricas 1D, que son aquellas en las que todas sus dimensiones se encuentran dentro del rango nanométrico (<100 nm) excepto una, en este caso, su longitud. Los NTC están formados por una capa de carbón grafito, enrollada hasta formar un cilindro con diámetro dentro del rango nanométrico y longitudes que pueden llegar hasta milímetros. En sus extremos se encuentran cerrados por una semi-esfera con estructura de fullereno [23]. Actualmente se conocen dos tipos de estructuras en NTC: (a) Nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT) y (b) Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT); tal como se muestra en la Figura 2.1. La principal diferencia entre estas es su conformación; mientras los nanotubos de pared sencilla están formados por una sola capa enrollada a lo largo de un eje, los NTC de pared múltiple están constituidos por varias de ellas ordenadas en forma concéntricas [24].

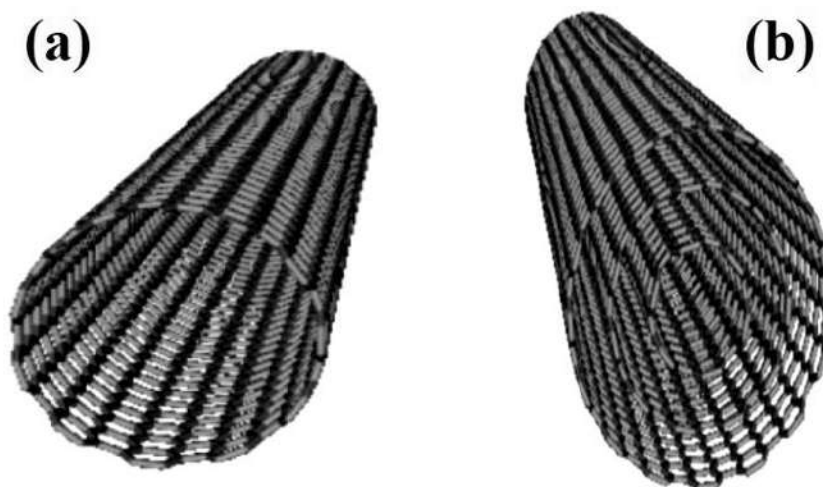


Figura 2.1. Tipos de estructuras que conforman a los NTC: (a) de pared simple; (b) de pared múltiple [24].

Por otro lado, los nanotubos de carbono son los materiales con mayor relación de aspecto que pueden ser encontrados en la naturaleza. Este factor, en conjunto con su alta simetría, proporciona a los NTC sus excepcionales propiedades físicas, que se encuentran gobernadas por efectos cuánticos, entre ellas, eficiente conductividad térmica y propiedades eléctricas únicas (conductividad metálica y semiconductividad). Además, en cuanto a sus propiedades mecánicas poseen elevada resistencia, tanto en compresión como tensión. Algunos datos numéricos respecto a las características de los NTC se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. *Propiedades importantes de SWCNT y MWCNT.*

Propiedades	Valores
<i>Propiedades mecánicas</i>	
Módulo de Young de MWCNT [25]	~1-1.2 TPa
Módulo de Young de cuerdas de MWCNT [25]	~1 TPa
Resistencia a la tensión de cuerdas de SWCNT [25]	~60 GPa
Resistencia a la tensión de SWCNT [26]	30 GPa promedio
Resistencia a la tensión de MWCNT [27]	3.6 GPa
<i>Propiedades térmicas a temperatura ambiente</i>	
Conductividad térmica de SWCNT [25]	1750-5800 W/mK
Conductividad térmica de SWCNT [26]	3000 W/mK
Conductividad térmica de SWCNT [28]	200 W/mK
<i>Propiedades eléctricas</i>	
Resistividad típica de SWCNT y MWCNT [25]	$10^{-6} \Omega\text{m}$
Máxima densidad de corriente típica de NTC [25]	$10^7\text{-}10^8 \text{ Acm}^2$
Conductancia cuantificada de NTC (teórica y medida) [25]	$6.5 \text{ k}\Omega^{-1}$ y $12.9 \text{ k}\Omega^{-1}$
<i>Propiedades electrónicas</i>	
Band-Gap de SWCNT [25]	
Cuyo n-m es divisible por 3 [25]	0 eV (metálico)
Cuyo n-m no es divisible por 3 [25]	0.4-0.7 eV (semiconductor)
MWCNT [25]	~0 eV (no-semiconductor)

Datos obtenidos de N. Yahya [22].

2.2. Síntesis de NTC.

Los NTC han sido sintetizados mediante diferentes métodos, esto con la finalidad de obtener productos con las características específicas, dependiendo de la aplicación deseada. La Figura 2.2, presenta un esquema donde se incluyen algunos de los procesos que han sido reportados para la obtención de NTC. Entre ellos, las técnicas de descarga por arco eléctrico y deposición química de vapor (DQV), están dentro de los más utilizados.

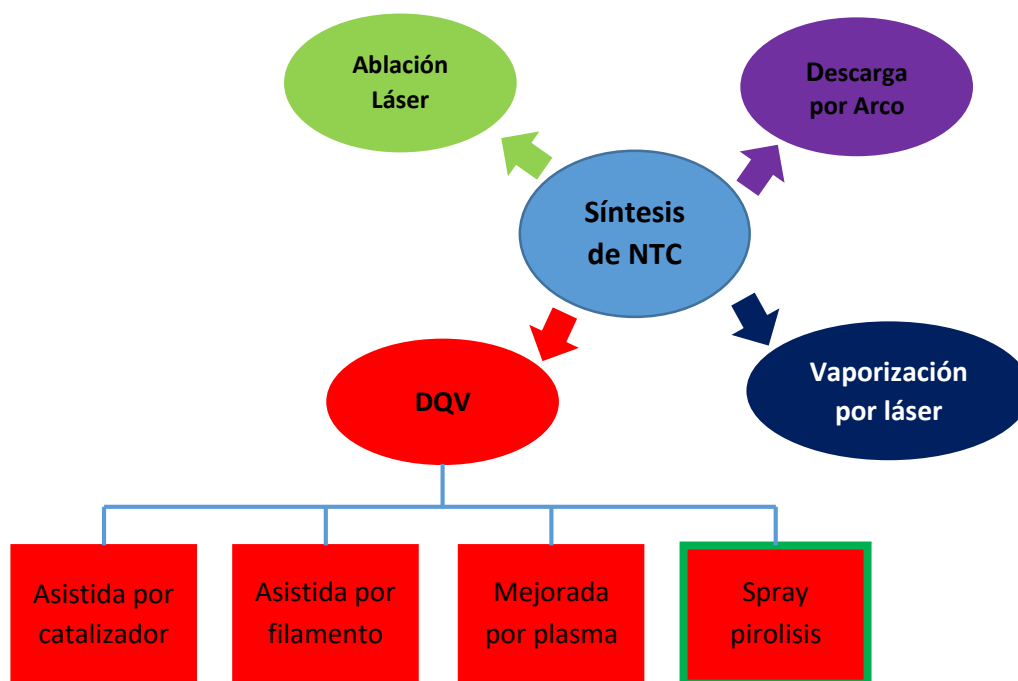


Figura 2.2. *Métodos de síntesis de NTC más utilizados en la actualidad.*

Cada método ofrece la posibilidad de obtener NTC con ciertas particularidades, ya sean estructurales (de pared simple o múltiple), de pureza y tamaño (diámetro y longitud), así como variaciones en cuanto a propiedades, tanto físicas como mecánicas.

2.2.1. Descarga por arco eléctrico.

Esta técnica, originalmente usada para la producción de fullerenos, fue la primera en producir nanotubos de carbono (Iijima, 1991) [21]. La obtención de nanotubos de carbono de pared

múltiple con elevada calidad, puede llevarse a cabo mediante la aplicación de este método con atmósfera inerte. Las estructuras de carbono son obtenidas en el hollín producto de la reacción, por lo que contienen un grado considerable de carbón amorfo, así como residuos del catalizador metálico. De esta manera, un proceso de purificación es indispensable con la finalidad de obtener un grado de pureza adecuado de acuerdo a la aplicación final. Una desventaja es la necesidad de aplicar temperaturas elevadas ($\sim 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$) aunque, por otro lado, esto ofrece la capacidad de obtener nanotubos con pocos defectos estructurales, en comparación con otras técnicas. La Figura 2.3, presenta el arreglo general empleado para la obtención de NTC empleando descarga por arco.

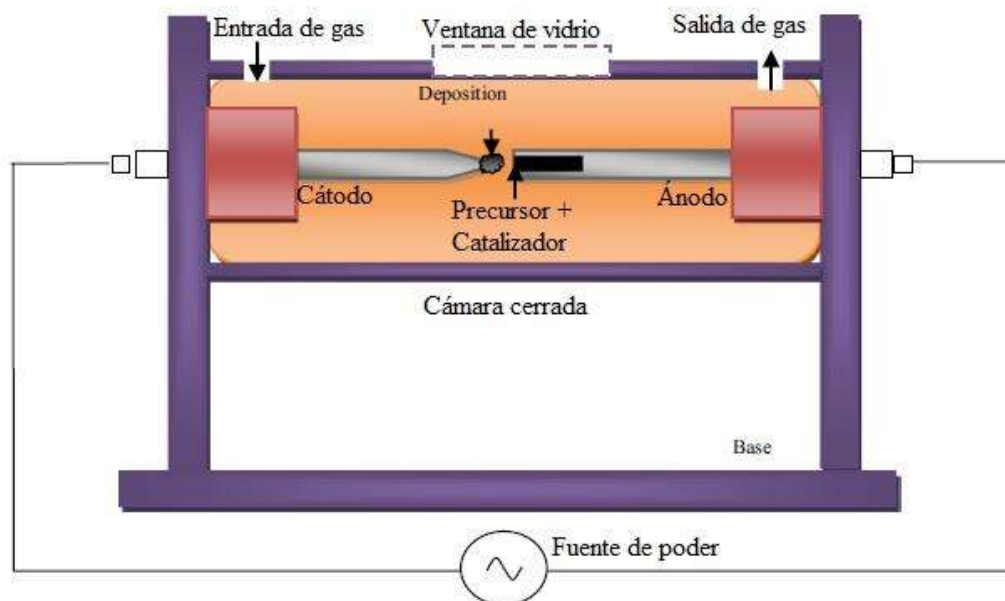


Figura 2.3. Esquema del método de descarga por arco [29].

Diversos trabajos han sido reportados en cuanto a la producción de nanotubos de carbono empleando esta técnica, con variantes en cuanto a calidad y estructura de los productos. La Tabla 2.2 presenta un resumen de artículos científicos, con respecto a la síntesis de nanotubos de carbono empleando esta técnica, así como las características del producto final.

Tabla 2.2. Artículos científicos publicados con respecto a la síntesis de NTC empleando la técnica de descarga por arco.

Referencia	Tipo de Técnica	Estructura	Diámetro (nm)	Catalizador
1991-Iijima [21]	Corriente continua	MWCNT	5-20	---
2000-Z. Shi, et. al. [30]	Corriente continua	SWCNT	1.3-1.5	Y/Ni
			0.9-1.1	CaC ₂ /Ni
2014-K.T. Chaudhary, et. al. [31]	Corriente continua	MWCNT	10-20	---
2012-Y. Su, et. al. [32]	Asistido por campo magnético	SWCNT	---	Fe-Mo
1992-Ebbesen y Ajayan [33]	Corriente alterna	NTC	2-20	---
2011-L.P. Biró, et. al. [34]	Corriente alterna	MWCNT	---	---
2013-Kia y Bonabi [35]	Corriente alterna	MWCNT	50-100	---
2000-T. Sugai, et. al. [36]	Corriente continua pulsante	SWCNT	---	Ni-Co
2008-Y.Y. Tsai, et. al. [37]	Corriente continua pulsante	MWCNT	---	Fe
2012-K. Takekoshi, et. al. [38]	Corriente continua pulsante	NTC	5	Catalizador metálico

Nota: La cantidad de referencias presentes en esta tabla no es total, simplemente es ejemplificativa.

2.2.2. Ablación láser.

Esta técnica posee la capacidad de producir tanto NTC de pared múltiple, así como de pared sencilla y fue primeramente reportado por Guo, et. al., (1995) [39]. El proceso consiste en producir un flujo de átomos e iones de carbón mediante la aplicación de pulsos láser sobre la superficie de un objetivo, formando una mezcla de carbón y gas (inerte, usualmente argón) en

la cámara de reacción. La Figura 2.4, muestra un esquema del proceso de ablación láser, de acuerdo al arreglo de Ando, et. al. [40].

Sin embargo, ¿cómo explicar el proceso de crecimiento de los nanotubos? En base a consideraciones cinéticas, una posible explicación acerca de este proceso puede ser el siguiente. En principio, el gas en la cámara de reacción se encuentra a temperatura ambiente. El flujo continuo de carbón caliente incrementa la temperatura de la mezcla hasta que, en algún punto, la temperatura del vapor de carbón y la densidad numérica alcanzan un nivel donde la probabilidad de que se presente la unión carbón-carbón es más significativa, promoviendo la formación de los nanotubos. Por otro lado, también es importante establecer como se limita el crecimiento excesivo. La velocidad de consumo del carbón para el crecimiento supera la velocidad de evaporación debido a la ablación láser, de tal manera que la densidad de carbón disminuye hasta terminar el proceso.

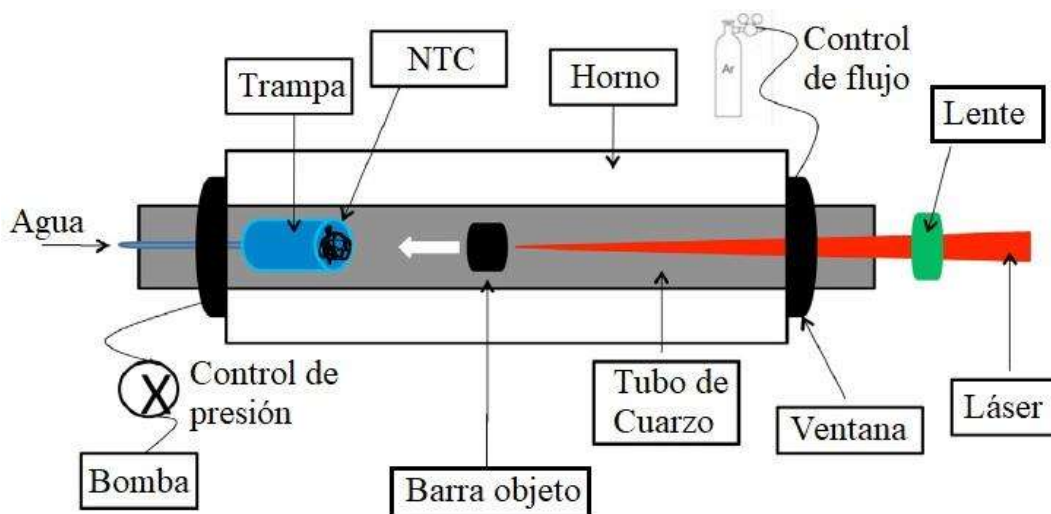


Figura 2.4. Esquema del proceso de ablación láser: montaje de horno y láser [40].

Finalmente, esta técnica produce nanotubos de carbono de una calidad cercana a la que ofrece el método de descarga por arco y, al igual que éste, se trata de procesos a elevada temperatura (en el rango de 1200-2000 °C). La principal desventaja de este método radica en el costo elevado que implica el uso de equipos láser.

2.2.3. Irradiación por microondas.

Este método ha adquirido interés en las últimas décadas para la síntesis de diversos materiales, sobre todo NPs metálicas [41, 42]. Sin embargo, su aplicación se ha extendido hasta la obtención de NTC, dado que diversas técnicas de calentamiento y elevadas temperaturas demostraron ser eficientes para este fin. La variación principal que se presenta al aplicar irradiación por microondas en comparación con otras técnicas, se obtiene del tipo de calentamiento que se presenta. En este caso, la energía de las microondas es transferida por interacciones moleculares del material con el campo electromagnético, por lo que se obtiene un calentamiento rápido, uniforme y en todo el volumen. Basándose en ello, Hong et. al., construyeron un arreglo como el ilustrado en la Figura 2.5, a partir del cual obtuvieron una mezcla de NTC, nanofibras, nanopartículas y carbón amorfo [43]. De acuerdo a estas observaciones, es importante señalar algunas ventajas que ofrece esta técnica, [22]:

- Se logra un calentamiento rápido por interacción directa con el material.

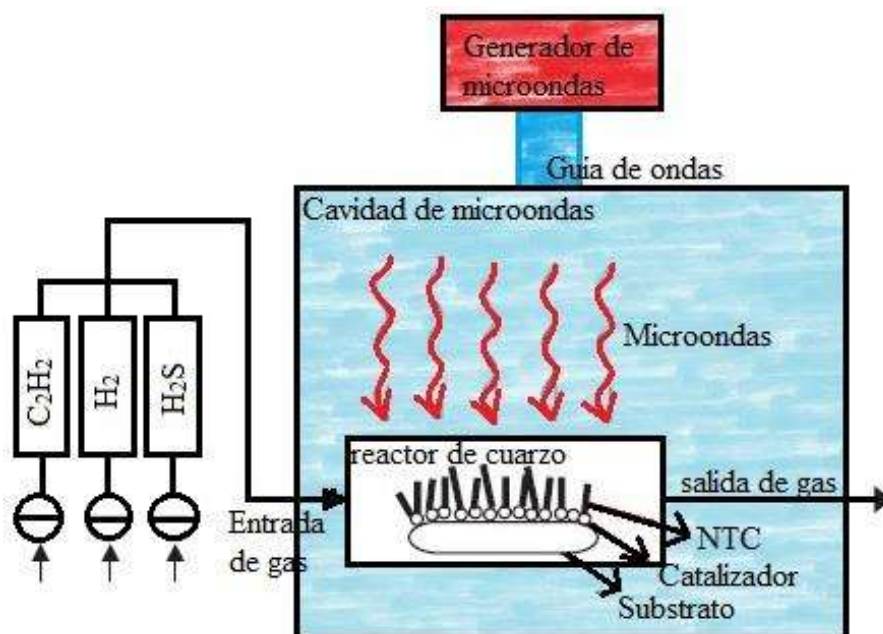


Figura 2.5. Arreglo experimental para la síntesis de NTC con el método de irradiación por microondas [43].

- Acumulación de energía en los materiales.
- Es rápido y limpio
- No hay contacto directo entre la fuente de energía y el material.

Además de la síntesis de NTC, también es posible encontrar bibliografía sobre la funcionalización de estos materiales a través de procedimientos asistidos por microondas [44, 45]. Este método puede considerarse altamente útil desde el punto de vista de la funcionalización de NTC y la importancia que estas ha adquirido para diversas aplicaciones. Finalmente, es importante destacar que, aunque hay diversos estudios reportados sobre la producción adecuada de NTC, aún es difícil tener un control sobre sus características, sobre todo su estructura, es decir, no se ha obtenido una manera de controlar el número de paredes.

2.2.4. Deposición química de vapor (DQV).

En general, el método de DQV empleado para la síntesis de NTC, se basa en un proceso establecido mucho antes de que los nanotubos se sintetizaran por primera vez, el cual fue desarrollado por Baker, et. al. [46], y que se ha ido modificando de acuerdo a las necesidades del proceso y al tipo de material que se va a sintetizar. Esta técnica se ha aplicado para la obtención de recubrimientos, fibras, polvos y otros tipos de materiales, entre ellos los NTC. También es posible obtener metales, algunos elementos no metálicos (C y Si) y varios compuestos como carburos, óxidos, entre otros.

El proceso en general de síntesis de NTC empleando este método, involucra la presencia de un gas que actúa como precursor de carbono, el cual fluye hacia una cámara con atmósfera controlada, usualmente a elevada temperatura ($>800\text{ }^{\circ}\text{C}$). Dentro de él se coloca un sustrato conteniendo las partículas catalizadoras que, debido a la temperatura, se encuentran parcialmente fundidas, por lo que los átomos de carbono producto de la descomposición de los gases, forman una solución metal/carbón. Cuando se llega al punto de saturación, el carbono se precipita en la forma estructural que permite el crecimiento de los NTC.

La DQV se ha convertido en uno de los métodos más empleados para la síntesis de NTC, y una de las principales razones de ello es la capacidad de controlar las características de los productos

mediante la modificación de sus variables. Por ejemplo, con el uso de distintos catalizadores es posible controlar el diámetro, variando la temperatura se obtienen nanotubos con diferentes longitudes, entre otras. Además de lo anterior, esta técnica se considera única por el hecho de que se pueden aplicar diferentes variantes.

(a) DQV asistida por catalizador.

Se trata de la variante más común dentro de las posibilidades que ofrece la DQV para la síntesis de NTC, donde es posible encontrar una gran cantidad de artículos científicos referentes a ello. Aunque el proceso general sigue los pasos del método DQV convencional, en este caso el catalizador tiene una mayor importancia. La calidad de los NTC siempre será superior mientras las características del catalizador también sean mejoradas. Esto se debe a que las partículas catalizadoras actúan como sitios para el crecimiento de los NTC, además, es posible que la temperatura de descomposición de los gases fuente de carbono (hidrocarburos), se disminuya por su presencia en la reacción. La influencia del catalizador queda de manifiesto, sobre todo, en el diámetro y estructura de los productos obtenidos. Por ejemplo, un catalizador con un tamaño de pocos nanómetros produce NTC de diámetro menor, en comparación con catalizadores de tamaño superior. Además, catalizadores de unos cuantos nanómetros sirven para obtener NTC de pared simple, mientras aquellos de más decenas de nm son más adecuado para sintetizar NTC de pared múltiple.

Dada la importancia del catalizador, muchos investigadores se han dado a la tarea de encontrar aquellos que generen las mejores condiciones para la síntesis de NTC y que, a la vez, permitan un mayor control sobre las características del producto final. Entre ellos, los metales de transición han mostrado los mejores resultados como se puede observar por la gran cantidad de reportes disponibles [47-51].

(b) DQV asistida por filamento.

Esta técnica es ampliamente utilizada para la elaboración de películas delgadas de diamante. La característica principal de este proceso recae en la descomposición de la fuente de carbono mediante el uso de un filamento caliente, usualmente una mezcla de gases hidrógeno/hidrocarburo.

La aplicación de esta técnica ha permitido la obtención de NTC, ya sea de pared simple o múltiple [52, 53]. Esta característica estructural puede ser controlada, en cierto grado, mediante el uso de diferentes gases precursores de carbono. Por ejemplo, el monóxido de carbono es una opción viable para la síntesis de NTC de pared múltiple. Sin embargo, no es el mismo caso para la obtención de NTC de pared simple, en donde los mejores resultados se tienen con el uso de metano. Además, los diferentes gases que se utilizan pueden descomponerse más o menos fácilmente, dependiendo de su naturaleza, esto repercute en el tamaño de agregados de NTC que se obtienen. Una mayor velocidad de descomposición de los gases produce una sobresaturación rápida de las partículas catalizadoras, generando NTC de menor longitud, pero mayor pureza. Se ha reportado que, el número y espesor de los agregados se incrementa cuando la pureza de los NTC aumenta.

(c) DQV asistida por plasma.

Esta variante de la DQV ha sido efectivamente aplicada para la síntesis de NTC, encontrando diversos resultados en cuanto a la obtención de nanotubos de pared sencilla [54-56]. Este procedimiento se caracteriza porque el gas hidrocarburo se encuentra en un estado ionizado sobre el catalizador que, generalmente, se trata de metales de transición.

Por otro lado, y como su nombre lo indica, una de las características principales de este proceso es la presencia de un plasma, el cual puede ser obtenido mediante diversos métodos, entre los más comunes: Corriente directa, Radio-frecuencia y Microondas. Este plasma tiene la función de crear la energía necesaria para descomponer los gases y, de esta manera, producir la formación de los NTC, procedimiento que se desarrolla a menores temperaturas en comparación con otras variantes de la DQV, como es el caso de la asistida por catalizador. Finalmente, este método es altamente recomendable para la obtención de NTC con un elevado grado de alineamiento.

2.2.5. Spray pirolisis.

Como se mencionó anteriormente, la DQV es uno de los métodos más empleados para la síntesis de NTC. Sin embargo, una debilidad que puede encontrarse es la producción de pequeñas

cantidades de NTC, por lo que su uso a nivel industrial es un objetivo aún muy alejado de la realidad. Para solventar esta problemática, una alternativa conocida como spray pirolisis ha sido desarrollada en los últimos años para lograr la producción a gran escala de NTC. Esto se debe a la facilidad para escalar el proceso a nivel industrial, debido a que los reactivos pueden ser suministrados continuamente al horno de reacción.

Mediante el control de los parámetros del proceso es posible determinar las características básicas de los productos como son: estructura (de una o múltiples capas), morfología y grado de empaquetamiento [57, 58]. Por ejemplo, Ionescu, et. al. [59], realizaron un estudio de la influencia de los diversos parámetros del proceso sobre las características de los productos obtenidos, encontrando que la velocidad de crecimiento, tamaño y calidad de los NTC, tienen una fuerte dependencia con respecto a ellos. La Figura 2.6, presenta un análisis por MEB y espectroscopía Raman, de los experimentos realizados a diferentes temperaturas, en el rango de 600-900 °C. Como se puede observar, para los casos extremos no se obtuvieron NTC, presentando para 600 °C solo partículas del catalizador (Figura 2.6a), mientras que para la temperatura de 900 °C se tiene carbón amorfo.

Por otro lado, cuando se emplearon temperaturas intermedias (700, 750 y 800 °C), se tienen NTC con un elevado grado de alineamiento, tal como se observa en las Figuras 2.6c, aunque sus dimensiones varían en función de la temperatura, creciendo su longitud y disminuyendo el diámetro con respecto al incremento de la temperatura (Figuras 2.6d, f y g). Por otro lado, la Figura 2.6e, corresponde a los espectros Raman de los NTC sintetizados a 750 y 800 °C, mostrando las bandas D y G características, a partir de las cuales se obtiene la relación I_D/I_G , la cual es un indicativo del grado de cristalinidad de los productos. Para este caso, la relación con menor valor se presentó en los NTC sintetizados a 750 °C indicando un mayor orden estructural, en comparación con los productos obtenidos a 800 °C.

También se evaluó la influencia de la concentración del catalizador, usando ferroceno en xileno, con concentraciones en el rango de 0.1 % a 5 %, el resto de los parámetros se mantuvieron constantes. En todos los casos se obtuvieron arreglos de NTC alineados, sin embargo, el cambio más significativo se dio en su longitud, como se observa en la Figura 2.7a. La mayor longitud se obtuvo cuando se empleó una concentración de ferroceno de 1 % (138 nm). Para

concentraciones por debajo y arriba del 1 %, la longitud disminuyó, aunque es importante destacar que, usando 2.5 y 5 % de ferroceno se incrementó el grado de alineamiento. Estas variaciones en la longitud de los NTC obtenidos se presenta en la Figura 2.7b. Por otro lado, la Figura 2.7c, presenta un gráfico acerca de la variación del diámetro de los nanotubos, el cual tiende a aumentar con respecto al incremento de la concentración de ferroceno.

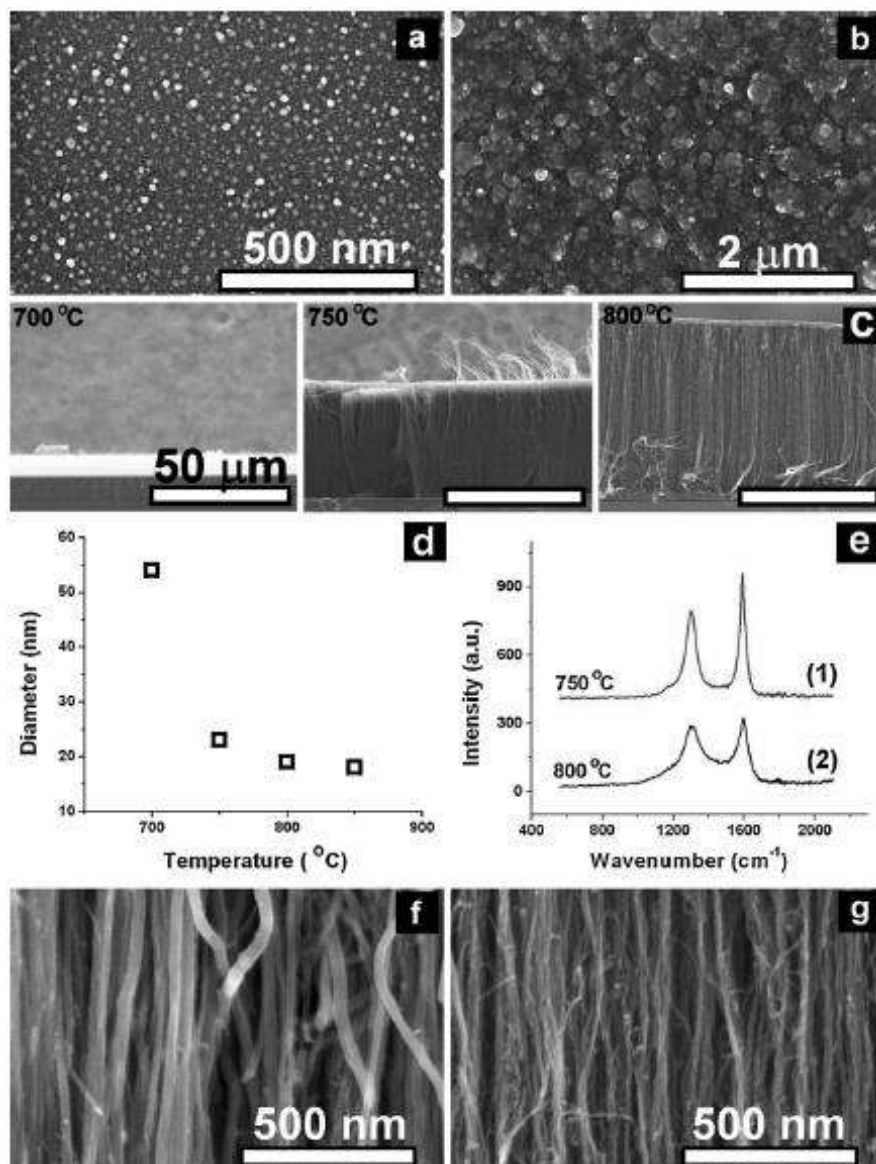


Figura 2.6. (a) Influencia de la temperatura-NTC obtenidos a 600 °C; (b) 900 °C; (c) arreglos de NTC alineados verticalmente obtenidos a 700, 750 y 800 °C; (d) diámetro promedio de los NTC; (e) espectros Raman de los NTC sintetizados a 750 y 800 °C; (f) NTC con diámetro promedio de 54 nm obtenidos a 700 °C; (g) NTC con diámetro promedio de 19 nm, obtenidos a 800 °C [59].

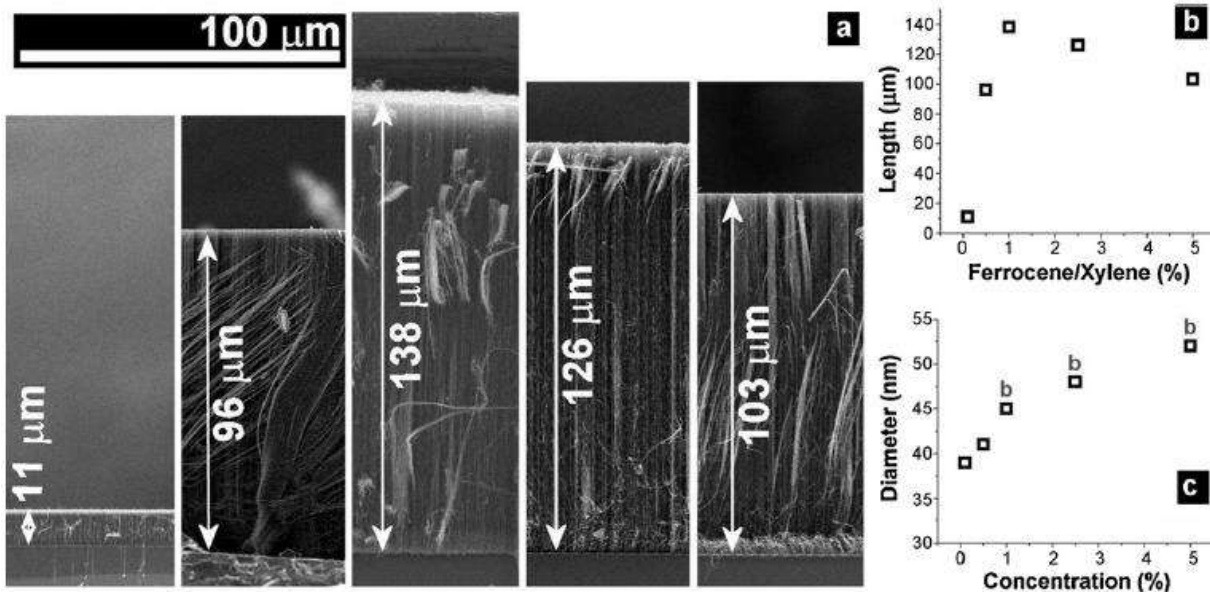


Figura 2.7. (a) Arreglos de NTC alineados verticalmente obtenidos usando 0.1, 0.5, 1, 2.5 y 5 % de ferroceno en xileno; (b) longitud promedio de los nanotubos; (c) diámetro promedio de los nanotubos [59].

Finalmente, se evalúa la influencia del sustrato. Los autores utilizaron dos sustratos: papel carbón (CP) y acero inoxidable (SS), y se mantuvieron las condiciones de 1 % de ferroceno y temperatura de 750 °C. La Figura 2.8 presenta los resultados obtenidos para este análisis. Las Figuras 2.8a y b, corresponde a micrografías de MEB de los NTC sintetizados empleando CP como sustrato, y las Figuras 2.8c y d, para el caso del acero inoxidable. En general, no se observan diferencias considerables entre los productos obtenidos, excepto en la distribución de tamaño del diámetro de los productos, siendo más amplia cuando se utiliza CP. Además, se observa que los NTC obtenidos en el sustrato SS no presentan defectos estructurales considerables (Figura 2.8e). Por último, la Figura 2.8f, corresponde a los espectros Raman de los NTC en los dos sustratos, a partir de los cuales se compararon las relaciones I_D/I_G , obteniendo valores similares, aunque relativamente menor para el caso del sustrato CP, lo cual indica un menor número de defectos.

En conclusión, los parámetros involucrados en el proceso tienen una influencia directa sobre las características de los productos obtenidos, sobre todo, en el diámetro y longitud de los nanotubos. No obstante, algunos factores presentan una mayor influencia, como es el caso de la temperatura, la cual afecta casi todos los aspectos de los nanotubos sintetizados.

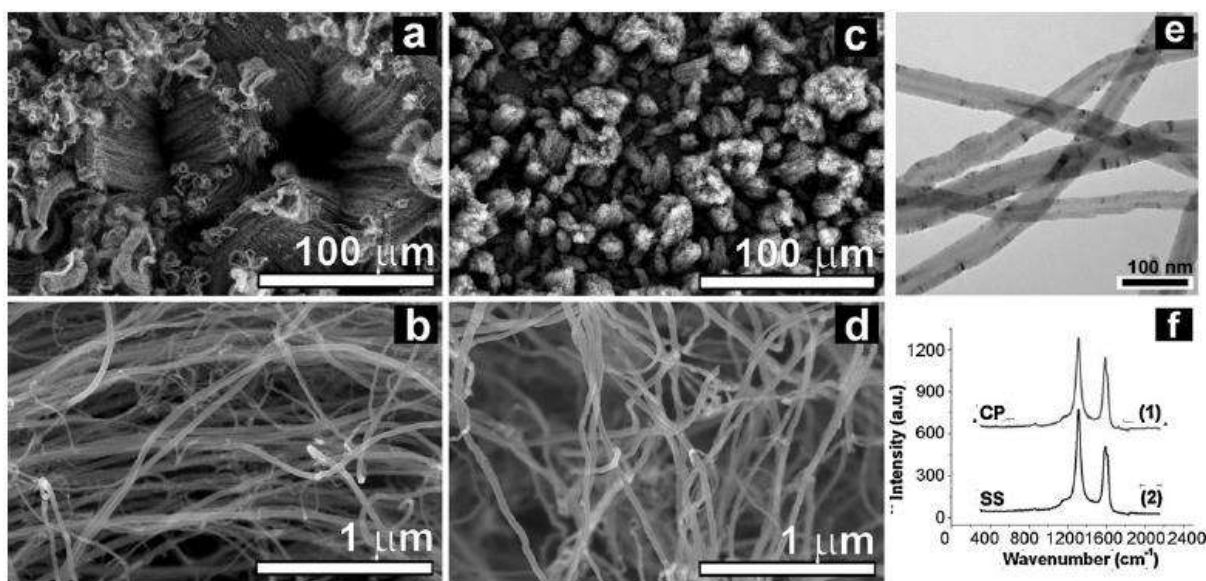


Figura 2.8. (a y b) Imágenes de MEB de NTC crecidos sobre el sustrato CP; (c y d) imágenes de MEB de NTC crecidos sobre el sustrato SS; (e) imagen de MET de NTC crecidos en el sustrato SS; (f) espectros Raman de los NTC sintetizados sobre CP y SS [59].

Por otro lado, la técnica de spray pirolisis por nebulización empleando precursores organometálicos, tales como metalocenos, efectivamente ha promovido la producción de NTC, permitiendo un alto grado de control sobre el diámetro de los productos [60, 61]. Un ejemplo de la aplicación de este método es el trabajo desarrollado por Liu, et. al. [62], quienes sintetizaron NTC con un elevado grado de alineamiento y empleando diferentes alcanos como solventes. La Figura 2.9, presenta micrografías de MEB de los NTC sintetizados con diferentes alcanos. Como se puede observar, para todos los casos se obtuvieron estructuras de carbono, no necesariamente nanotubos, y que sus características varían considerablemente dependiendo del solvente utilizado.

En primer lugar, cuando se utiliza *n*-pentano (Figuras 2.9a y b), se obtuvieron aglomerado de fibras de carbono con gran rugosidad en su superficie y con diámetros que alcanzaron hasta 400 nm. Por otro lado, el uso de *n*-hexano promovió la síntesis de una mezcla de fibras y nanotubos de carbono (Figuras 2.9c y d), lo que indica que el uso de este precursor de carbono puede ser empleado para la síntesis de NTC, aunque la pureza de los mismos es baja. De acuerdo a las Figuras 2.9e y f, se observa la presencia de nanotubos alineados y de mejor calidad, que se obtuvieron cuando se empleó *n*-heptano como precursor, además de tener un alto grado de

pureza y diámetro de aproximadamente 45 nm. Por último, el precursor *n*-octano también fue eficiente para la síntesis de NTC, aunque estos no presentan alineamiento y poseen un bajo grado de pureza, tal como se observa en las Figuras 2.9g y h.

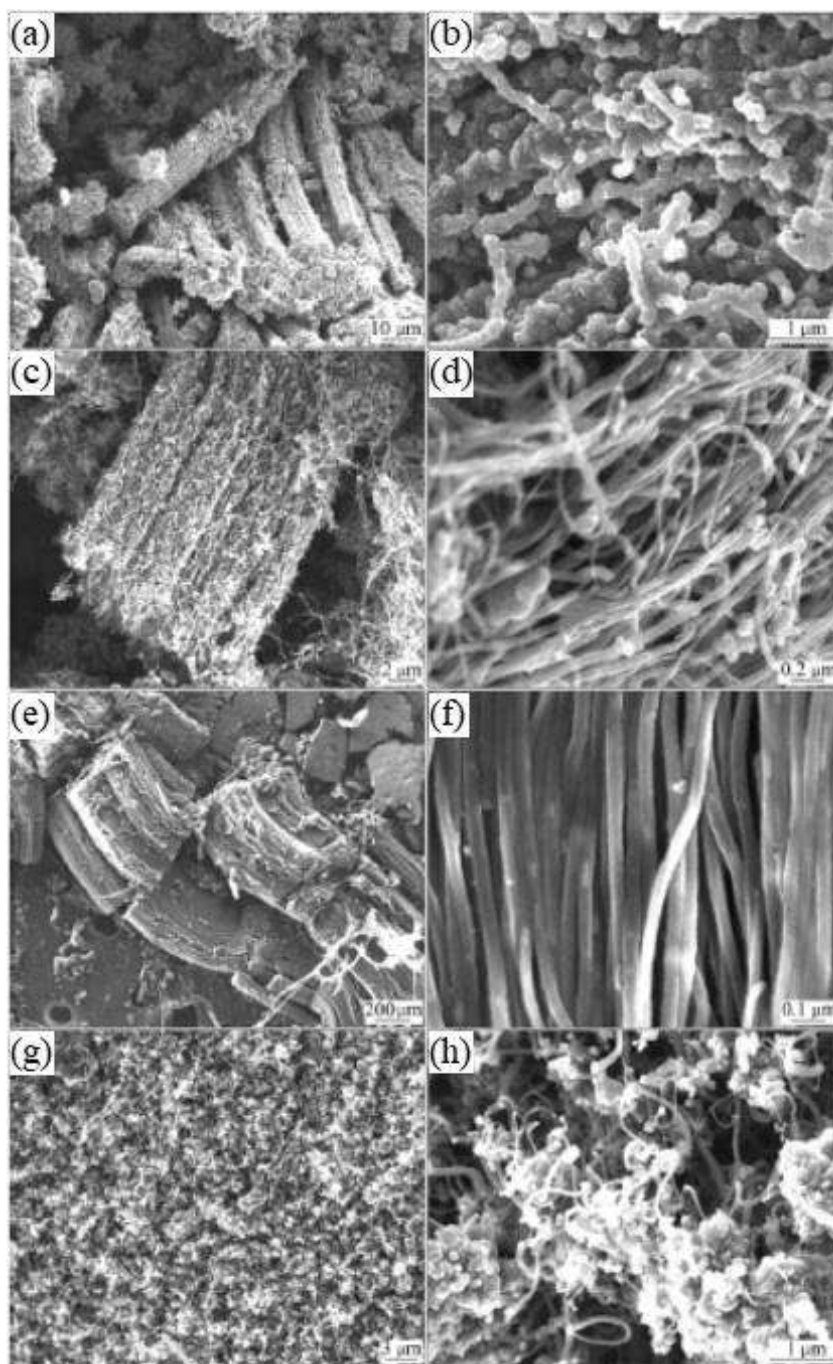


Figura 2.9. Imágenes de MEB de las muestras preparadas a partir de diferentes tipos de alcanos saturados: (a), (b) *n*-pentano; (c), (d) *n*-hexano; (e), (f) *n*-heptano; y (g), (h) *n*-octano [62].

Además del análisis por MEB, también se desarrolló un estudio complementario por espectroscopía Raman, sus resultados se muestran en la Figura 2.10. Para todos los casos se observan las bandas características de los NTC, la banda G cerca de los 1590 cm^{-1} , la cual indica el grado de grafitización, y la banda D alrededor de 1320 cm^{-1} , que está asociada con el número de defectos. A partir de la obtención de la relación G/D, de los productos sintetizados con cada uno de los precursores alcanos, se observó que la mayor relación se obtuvo cuando se utilizó *n*-heptano, esto indica que la cantidad de impurezas gráficas y defectos en la superficie de los nanotubos se reduce considerablemente con este precursor.

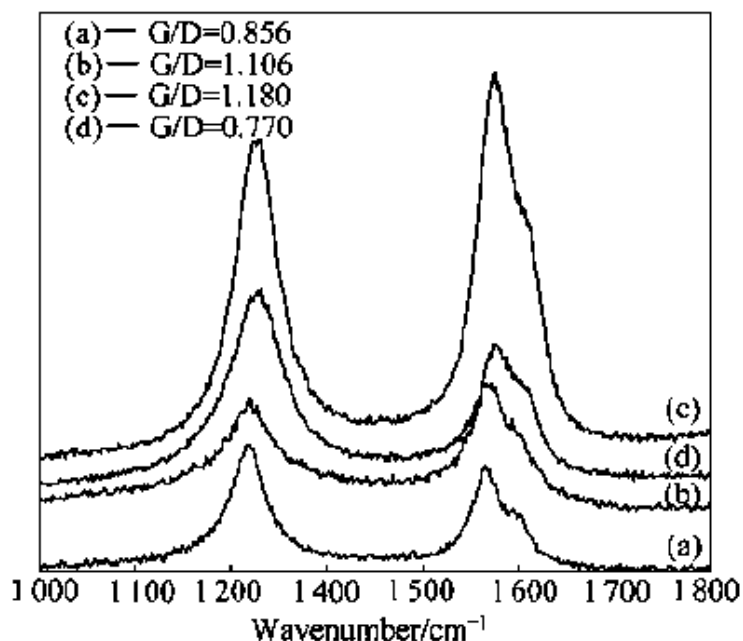


Figura 2.10. Espectros Raman de las muestras obtenidas a partir de: (a) *n*-pentano; (b) *n*-hexano; (c) *n*-heptano; (d) *n*-octano [62].

Finalmente, se concluye que el método de Spray pirolisis por nebulización efectivamente puede ser aplicado para la síntesis de NTC. Estos pueden estar orientados al azar o tener un elevado grado de alineamiento, dependiendo del precursor que se utilice, aunque en general, se encuentran alineados entre sí. Además, el grado de pureza y ordenamiento estructural, también están influenciados directamente por el precursor utilizado.

2.3. Funcionalización de NTC.

En los años posteriores a su descubrimiento, muchas investigaciones se dirigieron a optimizar los procesos de síntesis de los NTC, buscando diversos métodos y tratando de controlar las características estructurales de los mismos. Además, igual de importante era conocer sus propiedades, tanto físicas como mecánicas, a partir de lo cual, fue posible establecer ciertas aplicaciones. Sin embargo, con la evolución actual en la ciencia de materiales, el campo de aplicación de los NTC tuvo que avanzar de la misma manera.

Actualmente, los NTC son empleados en diversas áreas. Para ello, diversos métodos han sido empleados para modificar y/o mejorar ciertas propiedades. A estos procedimientos se les conoce como “Funcionalización”. Este término, básicamente se refiere al tratamiento, particularmente superficial, que se da a los NTC de tal manera que estos pueden ser empleados en aplicaciones específicas, reuniendo las propiedades necesarias para su adecuado uso. Algunos de los procesos de funcionalización más empleados serán abordados en los siguientes apartados.

2.3.1. Purificación.

Durante los procesos de síntesis de NTC, un inconveniente que por lo general está presente en ellos, es la presencia de impurezas. La naturaleza de las mismas está directamente relacionada con el método aplicado. Por ejemplo, en un proceso de síntesis de Descarga por Arco Eléctrico, es muy común encontrar contaminación en forma de carbón amorfo, por otro lado, cuando se aplica la técnica de DQV asistida por catalizador, las impurezas pueden consistir en una mezcla de carbón amorfo y partículas residuales del catalizador, usualmente metales de transición.

Aunque mucho esfuerzo se ha enfocado en mejorar el grado de pureza desde la etapa de síntesis, es complicado obtener resultados óptimos. Debido a ello, se han establecido algunos métodos para mejorar la calidad de los productos, aunque todos con algunas deficiencias. La elección del tipo de tratamiento está en función del método de síntesis y, por consecuencia, del tipo de impurezas presentes en los nanotubos.

Por ejemplo, uno de los primeros reportes acerca de la purificación de NTC es el publicado por Ebbesen, et. al. [63], después de sintetizar NTC empleando el método de descarga por arco. Como se mencionó anteriormente, las impurezas generadas usualmente son carbón amorfo, por lo que el tratamiento empleado fue por oxidación, dado que las partículas pueden ser atacadas selectivamente por gases oxidantes, al menos esa era la premisa. No obstante, y aunque al final los nanotubos tuvieron un elevado grado de pureza, dicha oxidación selectiva no se llevó a cabo, sino que también los NTC se oxidaban. Encontraron que, para poder eliminar todas las partículas contaminantes, cerca de un 99 % de la muestra tenía que oxidarse, por lo que la mayor parte de la muestra se perdía en el proceso.

Con respecto a las técnicas que emplean catalizadores para el crecimiento de los nanotubos, entre ellos la DQV, los métodos de purificación son diferentes. Hasta ahora, uno de los más utilizados es el tratamiento con ácidos, los cuales se encargan de disolver las partículas catalizadoras residuales y, además, también elimina, en cierto grado, la contaminación por carbón amorfo. Un ejemplo acerca de la aplicación de este tipo de tratamiento lo encontramos en el trabajo de Yeoh, et. al. [64], quienes sintetizaron NTC por un procedimiento de DQV asistida por un catalizador de cobalto-molibdeno soportado en magnesia (Co-Mo/MgO). Como se observa en las micrografías de MEB de las Figura 2.11a y b, se tiene una cantidad considerable de partículas catalizadoras como impurezas en los NTC. Además, la Figura 2.11c presenta un histograma de tamaños, correspondiente al diámetro exterior de los nanotubos, a partir del cual se determinó un diámetro promedio de 6.2 nm.

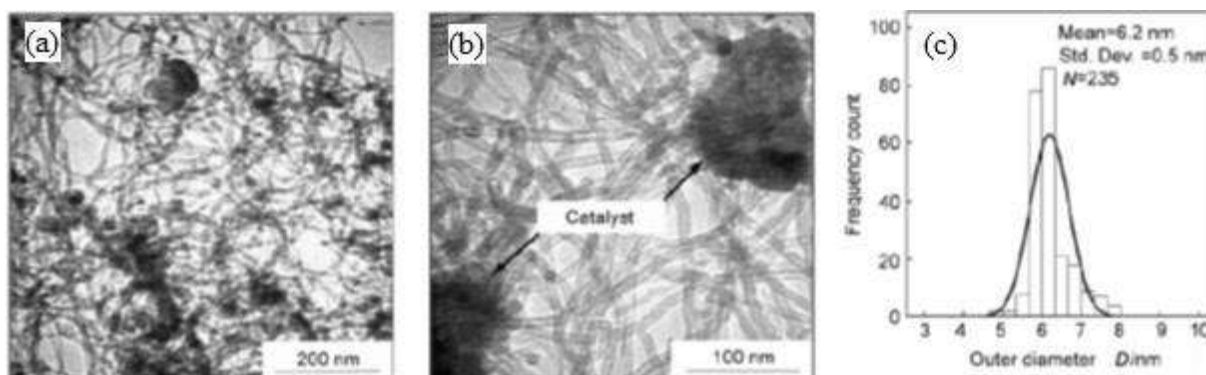


Figura 2.11. Imágenes de MET de NTC crecidos sobre el catalizador Co-Mo/MgO: (a) baja magnificación y, (b) alta magnificación. (c) Histograma de distribución del diámetro de NTC [64].

Con la finalidad de eliminar las partículas del catalizador, se aplicó un tratamiento con ácido nítrico, manteniéndose en agitación por 30 min a una temperatura de 60 °C. De acuerdo a lo observado en las imágenes de MET de las Figuras 2.12a y b, se establece que las partículas catalizadoras efectivamente fueron removidas. Además, no se observa un daño estructural considerable.

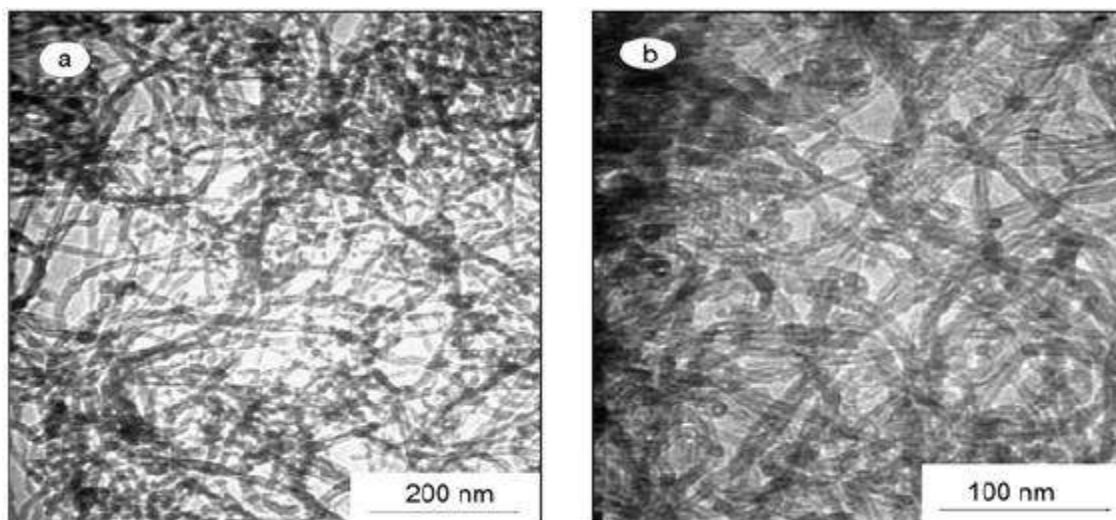


Figura 2.12. Imágenes de MET de NTC crecidos sobre el catalizador Co-Mo/MgO después de la purificación: (a) baja magnificación y, (b) alta magnificación [64].

Por último, los autores concluyen que la aplicación de un tratamiento con ácido nítrico, puede ser aplicado efectivamente para la eliminación de una cantidad considerable de las partículas catalizadoras de Co-Mo, sin producir daños estructurales en los NTC. No obstante, para realizar una adecuada purificación es necesario tomar en cuenta qué tipo de catalizador se está utilizando y, así, determinar el ácido más adecuado para lograr la disolución de las impurezas y mejorar la calidad de los NTC obtenidos.

2.3.2. Dispersión.

Un punto importante a considerar, una vez desarrollada la síntesis de NTC, es la funcionalización de los mismos. Una particularidad de los nanotubos y que se presenta sin

importar la ruta de síntesis empleada es su elevada actividad superficial, lo cual se refleja en un alto grado de aglomeración de los mismos.

Lo anterior provoca limitaciones en su uso, a pesar de las propiedades (físicas y mecánicas) excepcionales que presentan. Una de las áreas en la cual han encontrado mayor aplicación es en la de materiales compuestos, ya sean de matriz polimérica, metálica o cerámica. En cualquier caso, una adecuada dispersión de los mismos es deseada para aprovechar al máximo sus propiedades y optimizar el producto final. Para este efecto, se han estudiado una serie de medios en los cuales pueden dispersarse los NTC para su posterior inclusión en la matriz deseada. Muchas investigaciones se han dirigido al uso de surfactantes para promover dicha dispersión y los compuestos utilizados son muy variados [65-67].

En este aspecto, I. Madni, et. al. [68], desarrollaron un trabajo en el cual se evalúa la estabilidad de la dispersión de nanotubos de carbono de pared múltiple utilizando diferentes surfactantes (orgánicos) así como una mezcla de los mismos. Los investigadores eligieron dos compuestos de diferente naturaleza, uno aniónico, bromuro de dodecil-trimetilamonio (BDTA), y el otro catiónico, octanoato de sodio (OCTS). Para cada sistema individual se evaluaron cinco concentraciones de surfactante siendo 20, 30, 40, 50 y 60 % basado en masa seca (bms), mientras para el sistema mixto (BDTA+OCTS 1:1) las concentraciones fueron de 10, 15, 20, 25 y 30 % en masa seca. Todas las suspensiones contuvieron 0.01 % en peso de NTC de pared múltiple y se sometieron a ultrasonido por dos horas con la finalidad de asegurar que el surfactante recubra al nanotubo. Así mismo, se determinó que las menores concentraciones de los surfactantes individualmente no ejercían un efecto dispersante.

Con la finalidad de evaluar la adsorción de los surfactantes a la superficie de los nanotubos se obtuvieron curvas de TGA (Figura 2.13). Las curvas (a), (b) y (c) corresponden a los nanotubos originales, nanotubos con BDTA y nanotubos con OCTS, respectivamente. Estas curvas muestran que los NTC son estables hasta 550 °C, mientras los surfactantes tienen temperaturas de descomposición de 230-250 °C para BDTA y de 270-450 °C para OCTS. Se observa que el rango de temperatura para la descomposición del OCTS es muy amplio, lo cual se atribuye a una capa residual fuertemente adherida a la superficie de los NTC, siendo ésta difícil de remover. Por otro lado, de los estudios de TGA se obtuvieron las relaciones para las cuales se

tiene una completa adsorción de los surfactantes a la superficie de los nanotubos, las cuales fueron: 40 % para BDTA, 40 % para OCTS y 20 % para la mezcla de los mismos. Es por ello, que en la Figura 2.13, sólo se muestran las curvas correspondientes a estos porcentajes.

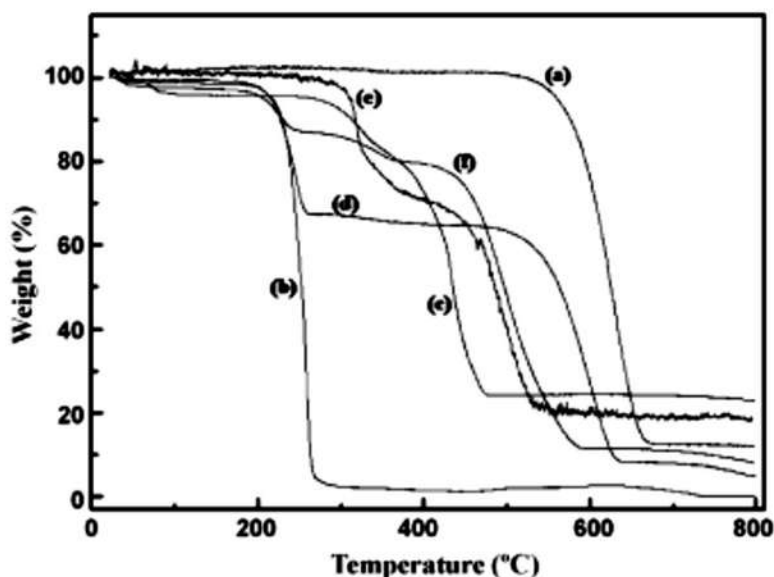


Figura 2.13. Curvas TGA de (a) los nanotubos originales, (b) BDTA, (c) OCTS, (d) 40 % bms de BDTA-NTC, (e) 40 % bms de OCTS-NTC y, (f) 20 % bms de la mezcla de surfactantes [68].

La curva (d) muestra la descomposición del 40 % de BDTA a 230-250 °C, y el residuo corresponde a los NTC que se descomponen a 550 °C. Además, la curva (e) presenta la descomposición de 40 % de OCTS a 275 °C y el resto (NTC de pared múltiple) hasta 450 °C. Lo anterior confirma lo observado de manera individual en las curvas de los NTC y los surfactantes. Por último, la curva (f) corresponde al 20 % de la mezcla de surfactantes en NTC, observándose dos picos, uno de BDTA (≈ 230 °C), y el otro de OCTS (≈ 270 °C) determinando la descomposición de los mismos.

También se realizó un estudio por MET para establecer el grado de dispersión de los NTC, los resultados se muestran en la Figura 2.14. Se puede observar que los NTC originales (Figura 2.14a) están altamente aglomerados y enredados. Por otro lado, se aprecia que los mismos se encuentran altamente dispersos una vez que han sido recubiertos con el surfactante (Figura 2.14b-d). Puede establecerse también que con la mezcla de surfactantes (Figura 2.14d) presentan

una mejor dispersión en comparación con lo observado para elevadas concentraciones de BDTA y OCTS, esto se atribuye al comportamiento sinérgico de la mezcla de surfactantes aniónico y catiónico.

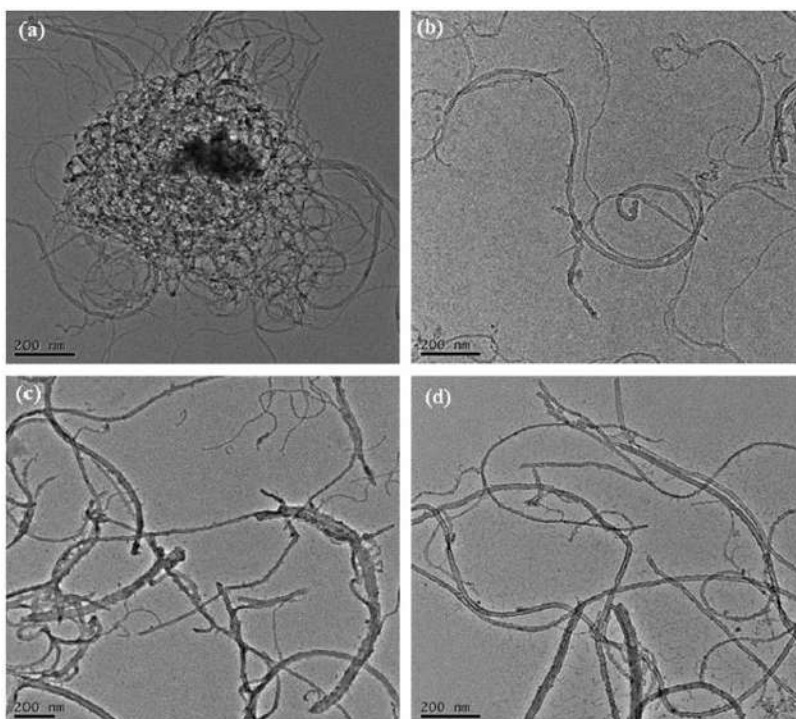


Figura 2.14. Imágenes de MET de (a) los NTC originales, (b) NTC con BDTA, (c) NTC con OCTS y, (d) NTC con la mezcla de surfactantes [68].

Finalmente, los investigadores establecieron que la mezcla de surfactantes se constituye como un método nuevo, no covalente y eficiente para la funcionalización de nanotubos de carbono de pared múltiple, obteniendo un alto grado de dispersión y con estabilidad adecuada, en comparación con el uso de surfactantes por separado.

Además del ejemplo anterior, muchos otros surfactantes han sido empleados en la funcionalización de nanotubos de carbono. Entre ellos encontramos algunos trabajos en los cuales se emplea dodecil-sulfato de sodio (DSS). Junrong Yu, et. al. [69], emplearon energía de sonicación para dispersar NTC de pared múltiple en DSS manteniendo una relación constante y evaluando la influencia del tiempo de sonicación en el grado de dispersión. La Figura 2.15 presenta imágenes de MET de soluciones acuosa de 0.1 % en peso de NTC en 0.15 % en peso

de DSS sometidas a diferentes tiempos de sonicación. Se observa que para tiempo corto (5 min) los nanotubos se encuentran muy aglomerados y para un tiempo de 90 min el grado de dispersión se incrementa considerablemente, aunque aún se presentan nanotubos enredados.

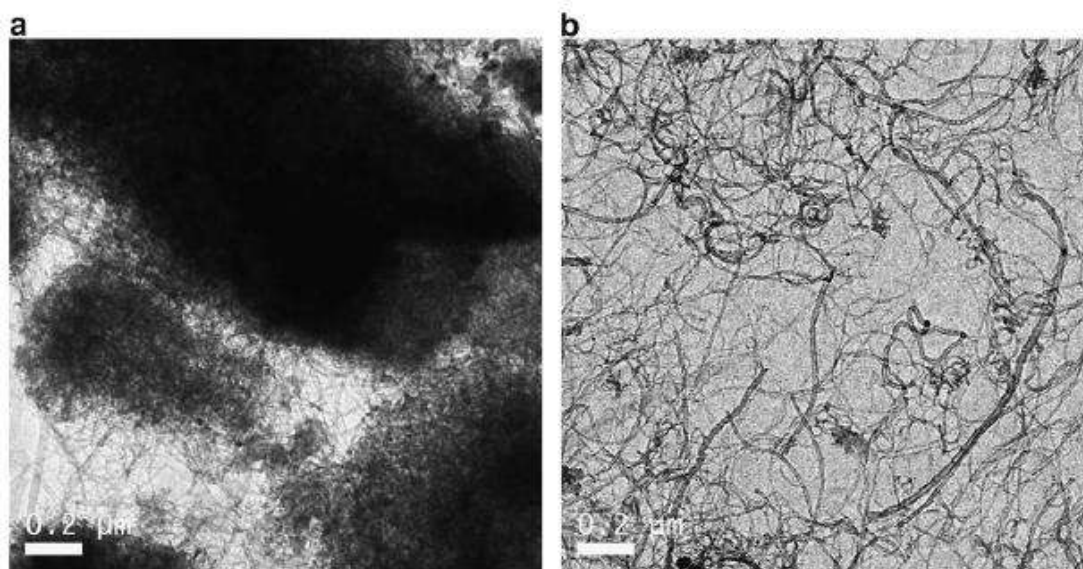


Figura 2.15. Imágenes de MET de la solución acuosa 0.1 % en peso de NTC-0.15 % en peso de DSS después de diferentes tiempos de sonicación a 20 W: (a) 5 min, equivalente a una energía de sonicación de 6000J; (b) 90 min, equivalentes a una energía de sonicación de 100,000 J. La solución ha sido diluida 10 veces antes del ensayo [69].

En conclusión, se establece que el compuesto dodecil-sulfato de sodio es efectivo como agente surfactante para su uso en la funcionalización de nanotubos de carbono de pared múltiple. También se observa que, empleando una técnica de sonicación, el tiempo del proceso influye directamente en el grado de dispersión de los nanotubos, y puede optimizarse en función de la aplicación deseada para el producto final.

R. Rastogi, et. al. [70], también utilizaron dodecil-sulfato de sodio para dispersar nanotubos de carbono de pared múltiple y lo compararon con otros surfactantes: Triton X-100, Tween 20 y Tween 80. En la Figura 2.16 se presentan imágenes de MET de la dispersión de NTC empleando los diferentes surfactantes. Los mejores resultados fueron obtenidos con el surfactante Triton X-100 (Figura 2.16d). Como se puede apreciar, la funcionalización en dodecil-sulfato de sodio (Figura 2.16a) fue menos efectiva en comparación con el resto de los surfactantes y se presentan partículas con diámetro entre 70 y 100 nm, las cuales aparecen por cristalización del DSS a

temperatura ambiente. Aun así, el grado de dispersión es aceptable para su uso en ciertas aplicaciones, además, el costo de los otros surfactantes es mayor en comparación con DSS, por lo tanto, es una opción viable para la dispersión de nanotubos de carbono.

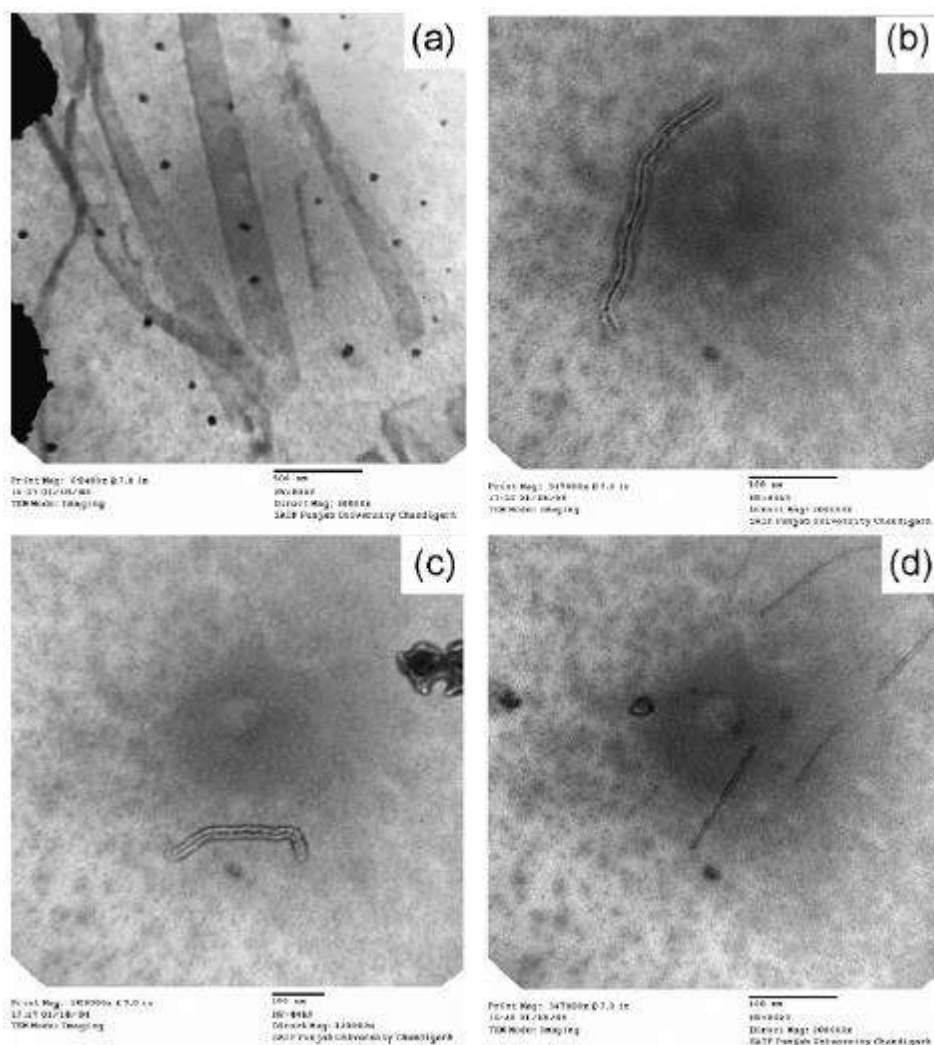


Figura 2.16. Imágenes de MET de la dispersión de NTC en (a) DSS, (b) Tween 80, (c) Tween 20 y, (d) Triton X-100 [70].

En conclusión, la dispersión de los NTC es un aspecto importante que se debe controlar para el uso efectivo de estos materiales y el aprovechamiento efectivo de sus propiedades, sobre todo cuando se requiere su aplicación como refuerzo o filler en diversas matrices. A pesar de que no existe una ruta absoluta para la dispersión, el uso de surfactantes ha incrementado notablemente

encontrando una serie de compuestos, la mayoría de ellos de naturaleza iónica, que efectivamente evitan la aglomeración excesiva de los nanotubos.

2.3.3. Decoración.

La funcionalización conocida como decoración, consiste en decorar superficialmente a los NTC con nanopartículas de diversa naturaleza. Estas nanopartículas le confieren y/o mejoran ciertas propiedades a los nanotubos, de tal manera que puedan cumplir con los requerimientos para aplicaciones específicas. Las propiedades que pueden mejorarse dependen del tipo de nanopartículas que se utilicen. Otro punto a señalar es la importancia de obtener una decoración homogénea, es decir, se debe conseguir una distribución adecuada de las NPs sobre toda la superficie de los nanotubos, de esta manera, las propiedades finales también serán homogéneas.

Actualmente se utilizan distintos métodos para la decoración y con nanopartículas de varios elementos metálicos (Ag, Pt y Au), y algunos compuestos cerámicos (ZnO). Por ejemplo, Shi, et. al. [71], decoraron NTC con NPs de Au, empleando un método relativamente simple. Los autores partieron de un método ya establecido por Murphy, et. al. [72], para la síntesis de las NPs, el cual se trata de un método de reducción química convencional. Posteriormente, a las suspensiones de AuNPs previamente preparadas, se agregaron las cantidades necesarias de NTC para obtener relaciones de 5 y 10 % en peso, y agregando etanol a la suspensión, esperando que las NPs se adhirieran a la superficie de los nanotubos. La razón para hacer esto estuvo basada en la hipótesis de que la adición del alcohol puede reducir la tensión interfacial entre los NTC y el agua, de tal manera que se obtiene una superficie con mayor mojabilidad. La Figura 2.17, presenta imágenes de MEB de los NTC decorados con diferentes porcentajes en peso de nanopartículas de Au. Es claro que la decoración es efectiva para ambos casos, con las NPs distribuidas homogéneamente a lo largo de la superficie de los nanotubos. Aunque es casi imperceptible, sí existe una diferencia entre ellos, ya que cuando se utiliza un mayor porcentaje en peso de Au (Figura 2.17b), el número de NPs que decoran a los NTC también se incrementa, en comparación con lo observado para un menor porcentaje (Figura 2.17a).

Sin embargo, para corroborar que lo observado corresponde a NPs de Au, los autores desarrollaron análisis por espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva (EDX) y DRX. Los

resultados son mostrados en la Figura 2.18. En ambos casos se detectaron las señales correspondientes al Au, confirmando la presencia de este elemento, a la par con los NTC.

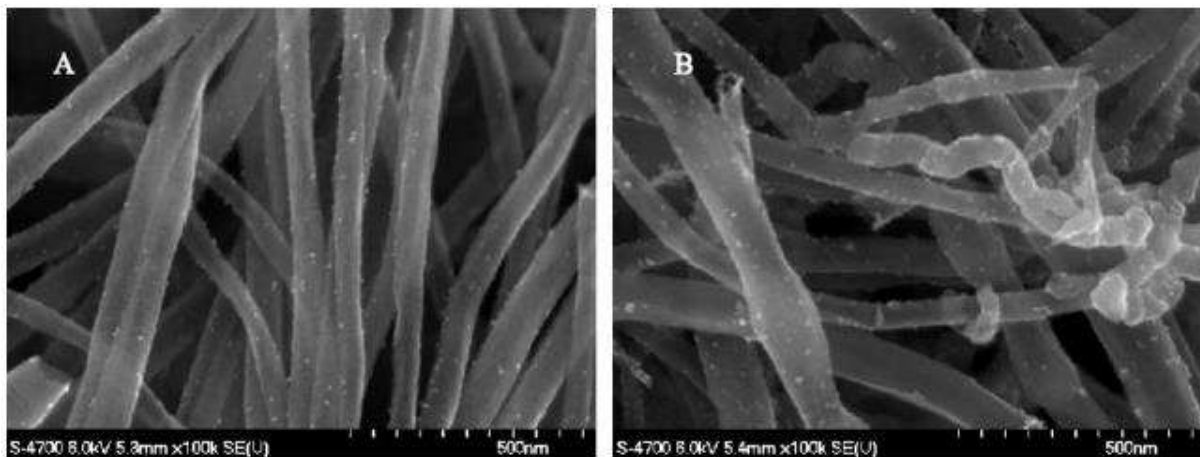


Figura 2.17. Imágenes de MEB del compuesto Au/NTC con: (a) 5 % peso y, (b) 10 % peso del índice de carga de Au [71].

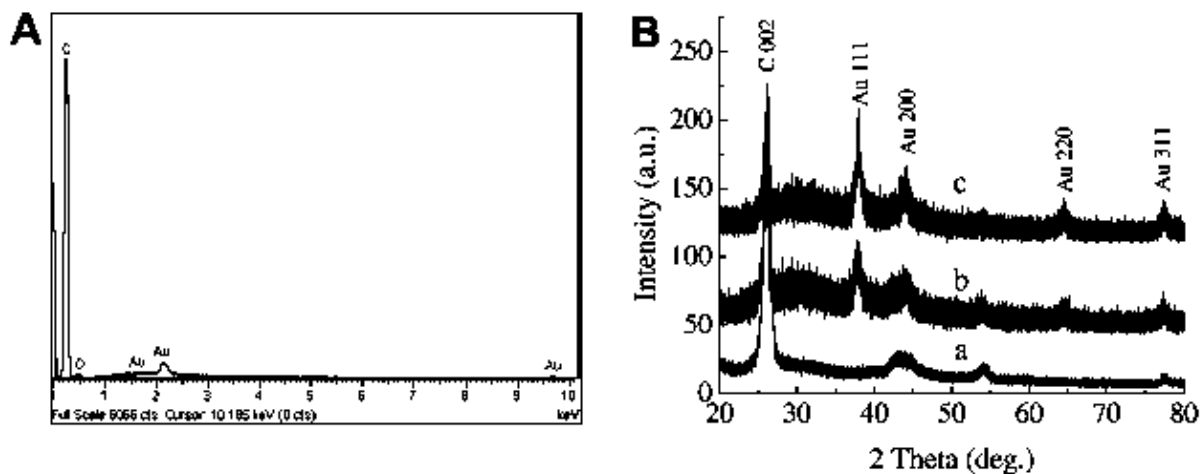


Figura 2.18. Patrón de EDX representativo de los compuestos Au/NTC; (B) patrones de DRX de (a) NTC, (b) compuestos conteniendo 5 % en peso de oro y, (c) compuestos conteniendo 10 % en peso de oro [71].

Por último, mediante un estudio por MET (Figura 2.19), se determinó que las Nps están adecuadamente unidas a los NTC y que el diámetro promedio se encuentra en el rango de 3-7 nm. Otra característica importante con respecto al diámetro de las NPs es que, de acuerdo a lo

ilustrado, la distribución de tamaños de diámetro es estrecha, lo cual es importante para mantener homogéneas sus propiedades.

Finalmente, los autores concluyen que el proceso empleado puede ser utilizado efectivamente para la decoración de NTC con NPs de Au, obteniendo una decoración con elevado grado de homogeneidad en la superficie y con un tamaño de diámetro de las nanopartículas en un rango estrecho.

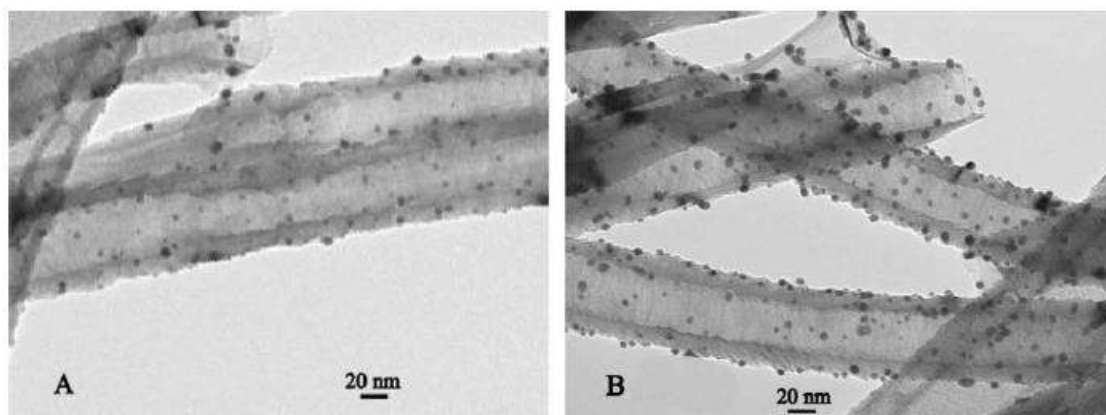


Figura 2.19. Típicas imágenes de MET de los compuestos Au/NTC con relaciones de carga de Au de (a) 5 % en peso y, (b) 10 % en peso [71].

Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la decoración no se ve limitada al uso de NPs de elementos metálicos, sino que también se emplean algunos compuestos cerámicos. Entre ellos, el ZnO es uno de los más estudiados y un ejemplo de ello es la investigación desarrollada por Parveen, et. al. [73].

Como se señaló anteriormente, varios son los métodos que se han empleado para la decoración de NTC, en este caso se utilizó una alternativa por evaporación térmica. Este método consiste en sintetizar las NPs de ZnO a partir de la evaporación de polvos de Zn en presencia de oxígeno. Los NTC de pared simple son colocados en la cámara de reacción, de tal manera que el ZnO crece directamente en la superficie. La Figura 2.20a, corresponde a una micrografía de MEB previo a la decoración, como se observa, los NTC poseen un elevado grado de alineamiento y están altamente empaquetados, lo cual, para los autores, es positivo para su aplicación como emisores de campo. Por otro lado, La Figura 2.20b, presenta una imagen de MEB de la decoración con NPs de ZnO, confirmando la eficiencia del método de evaporación térmica para

estos fines, además, se hace énfasis en que el alineamiento no sufrió daño tras la aplicación del proceso de decoración.

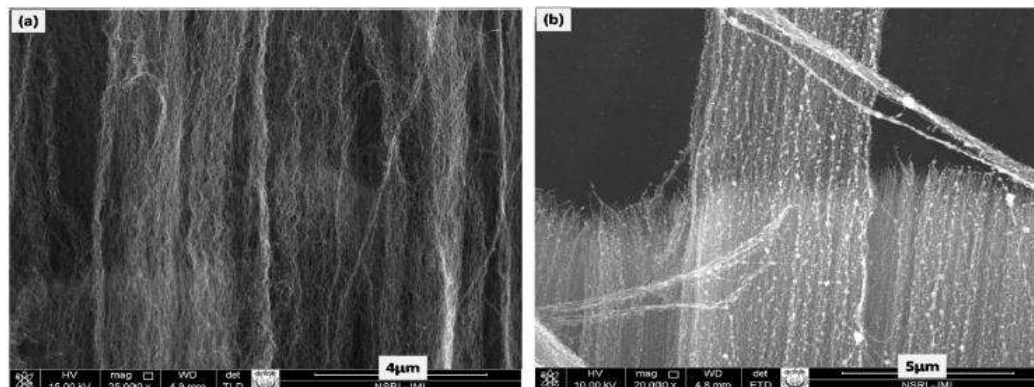


Figura 2.20. Imágenes de MEB de (a) NTC de pared simple y verticalmente alineados y, (b) decoración de los NTC verticalmente alineados con nanopartículas de ZnO [73].

Para corroborar que el ZnO se encuentra en la superficie de los nanotubos, se desarrolló un análisis por la técnica de alta resolución en MET y los resultados se presentan en la Figura 2.21. En la imagen se aprecia un NTC y con NPs de ZnO en su superficie, las cuales tienen una forma semiesférica. También es claro que las NPs tienen un diámetro de no más de 30 nm, en su mayoría, incluso se encuentran algunas que apenas alcanzan 10 nm o menos.

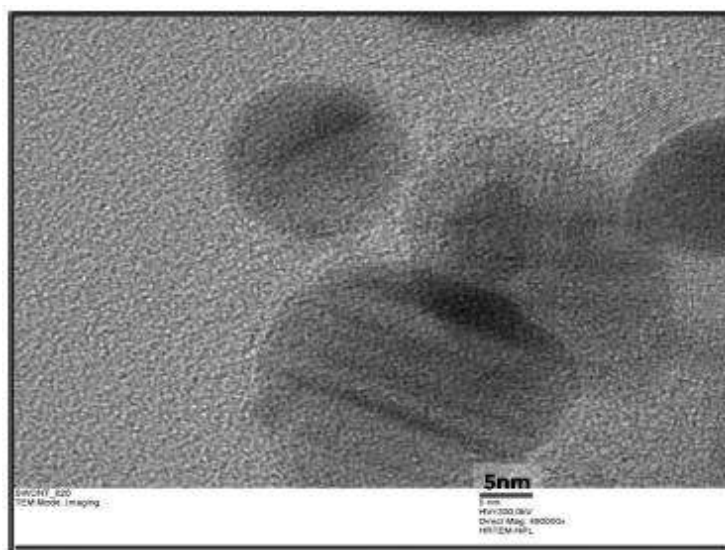


Figura 2.21. Imagen de MET de alta resolución de las nanopartículas de ZnO recubriendo los NTC verticalmente alineados [73].

Un aspecto importante a considerar cuando se decoran los NTC es el por qué hacerlo, es decir, qué propiedades se mejoran y dónde pueden aplicarse. En este caso, los autores evalúan las propiedades del compuesto Au/NTC como emisor de campo, que se trata de un fenómeno de tunelización cuántica, donde los electrones se trasladan del cátodo al ánodo a través del vacío, por la aplicación de un campo eléctrico [74, 75]. Este fenómeno se expresa en valores de densidad de corriente, con respecto a la intensidad del campo eléctrico aplicado. Los NTC decorados con ZnO demostraron poseer mejores propiedades como emisores de campo, en comparación con aquellos obtenidos inicialmente, observándose esto en la Figura 2.22. Otros resultados indican una densidad de corriente para el compuesto ZnO/NTC de hasta 16.8 mA/cm^2 , mientras para los nanotubos por sí solos tuvieron una densidad de corriente máxima de 3.6 mA/cm^2 , lo cual indica un incremento de ~ 5 veces de esta propiedad.

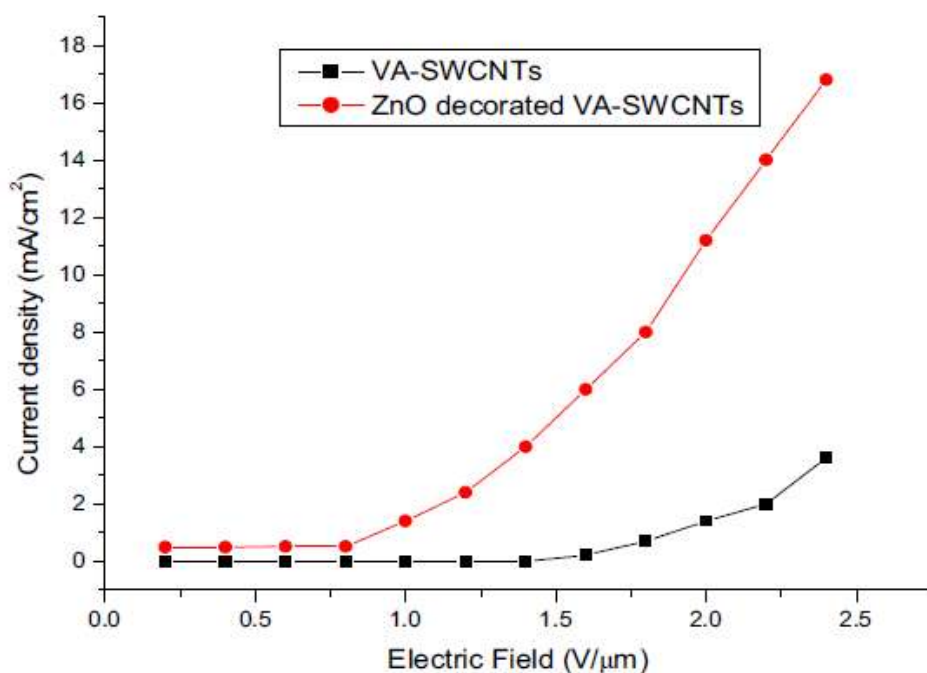


Figura 2.22. Gráfica de densidad de corriente de los NTC tal como fueron sintetizados (color negro) y de los NTC decorados con nanopartículas de ZnO (color rojo) [73].

Finalmente, se establece que la técnica de evaporación térmica puede ser efectivamente empleada para la decoración de NTC con NPs de ZnO y, posiblemente, pueda ser aplicable para la decoración con otras partículas de óxidos metálicos. Otro aspecto positivo de esta técnica, es la posibilidad de que las NPs de ZnO se encuentren homogéneamente distribuidas en toda la

superficie de los nanotubos. Esta decoración con ZnO mejora considerablemente las propiedades de los NTC como emisor de campo, siendo factible su uso en aquellas áreas donde se requieran estas características.

En conclusión, la decoración es un tratamiento altamente aplicable para promover mejoras en ciertas propiedades, lo que amplía su campo de aplicación. Además, el uso de nanopartículas de elementos metálicos ha demostrado ser altamente efectivo, sobre todo cuando se trata del aumento en las propiedades físicas del compuesto final.

2.4. Aplicaciones de los NTC.

Como se mencionó al principio de este documento, cuando se descubrieron los NTC, uno de los pasos más importantes fue el de determinar cuáles eran las propiedades que ofrecían en comparación con otros materiales similares. Una vez establecidas, surge la pregunta, ¿en dónde pueden ser utilizadas estas nanoestructuras con la finalidad de aprovechar al máximo sus propiedades tan extraordinarias?

En la actualidad, los NTC han sido empleados en diversas áreas, gracias a los procedimientos que se mencionan anteriormente (vea título 2.3) donde, además de las propiedades que ya poseen, estas se pueden mejorar e incluso otras se promueven. En el presente apartado se discuten algunas de las aplicaciones más comunes de los NTC, tratando de explicar la eficiencia que han tenido en cada una de los segmentos de aplicación.

2.4.1. Electrónica.

Dentro de las propiedades que poseen los NTC, una que, en particular, llama mucho la atención, es la de conducción. Dependiendo de las características microestructurales, ya sean de pared simple o múltiple, o el número de capas para el segundo caso, o de su quiralidad, entre otras, estos pueden presentar diferente comportamiento, ya sea metálico o semiconductor. Debido a ello, varios trabajos de investigación se han desarrollado en el área de la electrónica [76, 77].

Por ejemplo, la evaluación para su aplicación en sistemas de emisión de campo como los empleados en microscopía, es reportada por M. Mann, et. al. [25]. La microscopía electrónica requiere, para su mejor funcionamiento, una fuente de electrones estable, brillante y con una baja cinética, con la finalidad de mejorar la resolución espacial y el contraste, lo cual puede ser obtenido con los nanotubos. Algunas propiedades, específicamente como emisores de campo y que permiten su uso en fuentes para MEB y MET, fueron estudiadas por De Jonge [78] y son mostradas en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. *Propiedades de emisión de campo de los NTC, para su aplicación en microscopía [78].*

Estabilidad a corto plazo (pico a pico) %	0.2
Tamaño de fuente Virtual (nm)	0.2
Luminosidad reducida ($\text{Asr}^{-1}\text{m}^{-2}\text{V}^{-1}$)	$\sim 10^9$
Propagación de energía (eV)	0.25-0.50

Otra manera de aprovechar esta propiedad de emisión, se ofrece mediante la fabricación de los transistores de efecto de campo (FET, por sus siglas en inglés). Estos FET-NTC pueden ser utilizados para la elaboración de circuitos eléctricos inversores, así como osciladores de anillo, tal como lo presentan Z. Xiao et. al. [79], quienes demostraron resultados positivos tanto para las propiedades de conducción eléctrica, así como las características de oscilación, para un circuito inverso y un oscilador de anillo, respectivamente.

No obstante, la emisión de campo no es la única aplicación que se puede dar a los NTC en el área de la electrónica. Otros trabajos reportados han aprovechado, a la par con el transporte eléctrico, las propiedades ópticas. Entre ellas, la creación de dispositivos terahertz es un campo altamente estudiado en años recientes [80]. A partir de NTC es posible crear este tipo de dispositivos para aplicaciones tan variadas como son la emisión por campos eléctricos o magnéticos, generación de radiación y rectificación óptica, polarización por terahertz, detección fotoconductiva, fotovoltaica, entre otras. A partir de sus propiedades ópticas, también pueden ser empleados como emisores infrarrojos.

2.4.2. Detección.

Se refiere a la capacidad que tienen algunos materiales para actuar como sensores en la detección de ciertas señales provenientes del medio físico. Estas señales pueden incluir una gran variedad de fenómenos ambientales, como pueden ser luz, calor, humedad, entre otros. En este apartado, se hace una breve descripción de los diferentes tipos de sensores que emplean NTC, todo basado en el trabajo reportado por diversos investigadores.

En primer lugar, los biosensores, que usualmente combinan un componente biológico con un detector fisicoquímico. La función principal de estos componentes es el monitoreo de procesos biológicos o la detección de biomoléculas en un ambiente determinado [81]. Ahora bien, ¿por qué los NTC pueden ser empleados en este tipo de detección biológica? Esto es explicado desde el punto de vista de sus propiedades, dado que poseen una excelente solubilidad y biocompatibilidad. Además, se ha observado que presentan una cinética de transferencia de electrones muy rápida, para un amplio campo de especies electroactivas [82]. Hasta ahora, muchas biomoléculas han sido detectadas con sensores que incluyen NTC en su composición, entre ellas destacan: glucosa [83], compuestos fenólicos [84], proteínas [85] y ADN [86].

Otros sensores que en nuestros días son de suma importancia, son aquellos para la detección de gases, ya que permiten monitorear de manera eficiente la emisión de gases al ambiente, producto de diversas actividades desarrolladas por el hombre. La efectividad de este tipo de sensores recae en la capacidad que tienen ciertos gases para ser adsorbidos en la superficie de los NTC, promoviendo el intercambio o donación de electrones por parte de los nanotubos, modificando sus propiedades eléctricas, en base a lo cual se determina si existen emisiones de gases. Algunos compuestos y gases que producen fuertes cambios en la resistencia eléctrica, son H_2 , NO_2 y NH_3 [87-90].

Otras áreas donde los sensores a base de NTC han sido implementados eficazmente son: en la detección de pH, ya sea con NTC o bien, funcionalizados con moléculas de polímeros [91, 92]; como sensores de masa, basados en el hecho de que pueden adsorber pequeñas cantidades que modifican sus propiedades de resonancia, siendo capaces de sustituir al cantiléver utilizado

comúnmente en este tipo de sensores [93]; y, finalmente, en sensores de presión y deformación, ya que, cuando se aplica una deformación mecánica, la conductividad eléctrica de los NTC cambia [94].

2.4.3. Celdas.

Gracias a aspectos únicos, como son su biocompatibilidad, estructura única y su capacidad de conducción, los NTC son considerados como candidatos para su aplicación en diversos tipos de celdas, como se menciona en los siguientes enunciados.

Su uso en celdas de biocombustible es reportado por M. Holzinger, et. al. [95]. Las bioceldas tienen la particularidad de que, para su uso, requieren el uso de enzimas como catalizadores para el desarrollo de los procesos óxido-reducción. En este aspecto, han demostrado que son adecuados para establecer una relación electrónica con estas enzimas, promoviendo una regeneración del biocatalizador, ya sea por transferencia electrónica o con la ayuda de los conocidos como mediadores óxido-reductores, de tal manera que su vida útil pueda extenderse. En su investigación, Holzinger demostró que los NTC pueden actuar efectivamente con enzimas óxido-reductoras para la generación de un biocatalizador altamente eficiente.

La aplicación de NTC en celdas solares también ha sido evaluada. Dentro de este tipo de celdas, tres son las más importantes y en las que se han incluido nanomateriales a base de carbono buscando la optimización de los procesos: a) sensibilizadas por colorante [96], celdas orgánicas [97] y celdas de perovskita [98]. Entre ellas, las celdas solares sensibilizadas por colorante han sido ampliamente estudiadas. De esta manera, NTC se han usado para sustituir al Pt en electrodos de conteo. Pan, et. al. [99], descubrieron que NTC altamente alineados poseen una mejor actividad catalítica para la reducción del par tiolato/disulfuro en comparación con los electrodos tradicionales de Pt.

Otro compuesto altamente utilizado en celdas solares como foto-ánodo es el TiO_2 . Sin embargo, su fragilidad limita su uso para la fabricación de celdas flexibles. A partir de ello, Chen et. al. [100], fabricaron una celda flexible sensibilizada por colorante utilizando NTC como el foto-

ánodo. Los resultados fueron sorprendentes, ya que la eficiencia de conversión de potencia se incrementaba cuando la celda se doblaba hacia abajo o arriba.

Por lo tanto, los NTC efectivamente pueden ser utilizados en celdas de combustible y biocombustible, también en celdas solares, de cualquiera de los tres tipos antes mencionados, y en cualquier tipo de celdas fotovoltaicas [101].

2.4.4. Degradación de colorantes.

La fotocatálisis es un fenómeno superficial que presentan algunos materiales, específicamente los semiconductores. Como ha sido explicado anteriormente, los NTC, dependiendo de su naturaleza, puede presentar comportamiento metálico o semiconductor, por lo que su aplicación en esta área puede ser una opción viable.

Por otro lado, este fenómeno puede ser aprovechado para diversos fines. Uno de los más estudiados en la actualidad es la remoción de colorantes provenientes de las industrias, más comúnmente de la textil. Teniendo en cuenta lo anterior, A. Kumar Dutta, et. al. [102], dirigieron su investigación al estudio de la remoción de colorantes empleando NTC, específicamente Naranja de Metilo (NM) y Rodamina B (RoB). Para ello, se parte de la premisa de que, dicha remoción, se produce por el fenómeno de adsorción. En este aspecto, factores que pueden influir y que son evaluados son: el tiempo de contacto y pH.

La Figura 2.23, presenta los espectros UV-Vis de la degradación de colorantes en función del tiempo de contacto. Para cada colorante se evalúan dos muestras, la muestra A sometida a un proceso de purificación con HCl, mientras la muestra B solamente es lavada con agua desionizada. Para ambos colorantes se observa una remoción completa cuando se emplea la muestra A, mientras que, para los mismos tiempos, en la muestra B todavía se observan rastros de los colorantes. Por otro lado, el tiempo de reducción del NM es menor en comparación con la RoB, obteniendo una remoción completa en solo 30 min (1/3 del tiempo de remoción de la RoB).

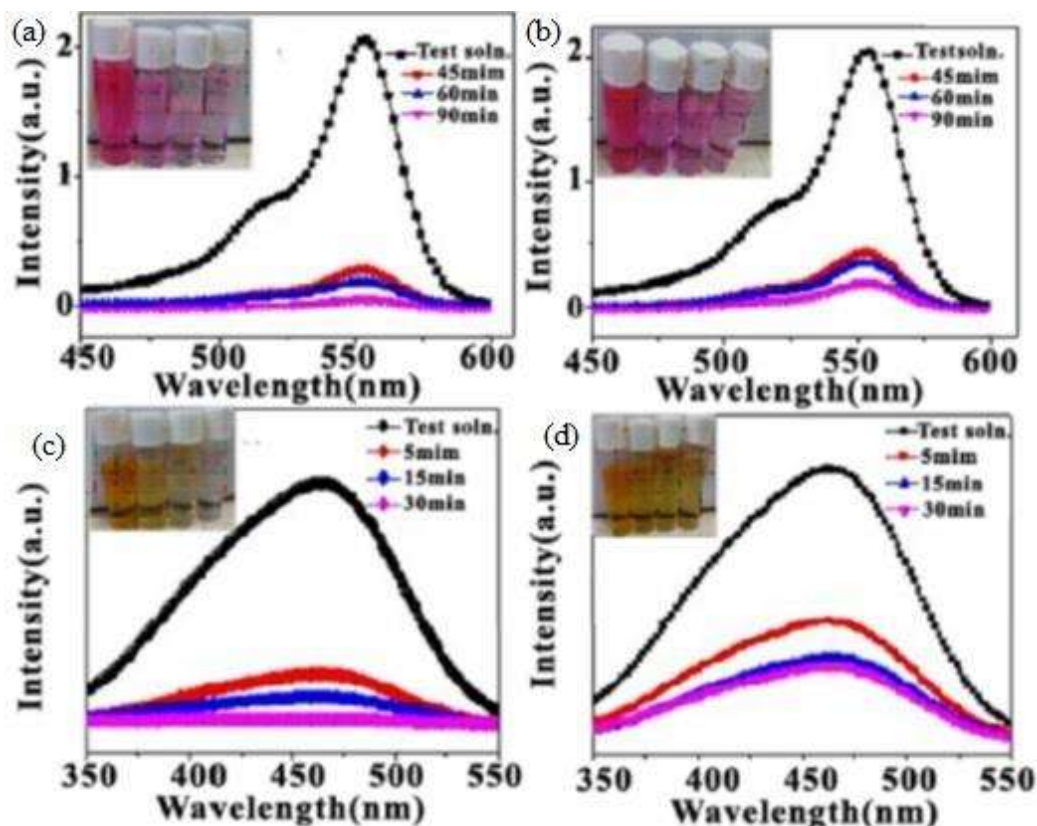


Figura 2.23. Efecto de tiempo de contacto en la adsorción de RoB por los NTC: (a) muestra A, (b) muestra B; e igual para NM: (c) muestra A, (d) muestra B, con el correspondiente cambio de color mostrado en el recuadro interior [102].

En cuanto a la influencia del pH, los resultados del análisis se presentan en la Figura 2.24. Teniendo en cuenta que la muestra A mostró los mejores resultados de remoción en función del tiempo de contacto, esta se seleccionó para el análisis del pH. Las curvas corresponden a la muestra de control, y dos más en las que se varía el pH, hasta obtener valores de 3 y 10. Tanto para NM como para RoB, los mejores resultados se obtuvieron cuando el pH se mantuvo en valores menores.

Por último, los autores destacan la capacidad que tienen los NTC para conseguir la remoción efectiva de los colorantes, encontrando una mayor velocidad de remoción en el caso del NM, aunque el tiempo requerido para la RoB tampoco es excesivamente prolongado. Además, la presencia de impurezas en los NTC también presenta una influencia en el proceso, aumentando el tiempo de remoción. Finalmente, el pH afecta la adsorción de los colorantes, por lo que todos

estos aspectos deben ser tomados en cuenta cuando se trate de aplicar este procedimiento en condiciones reales.

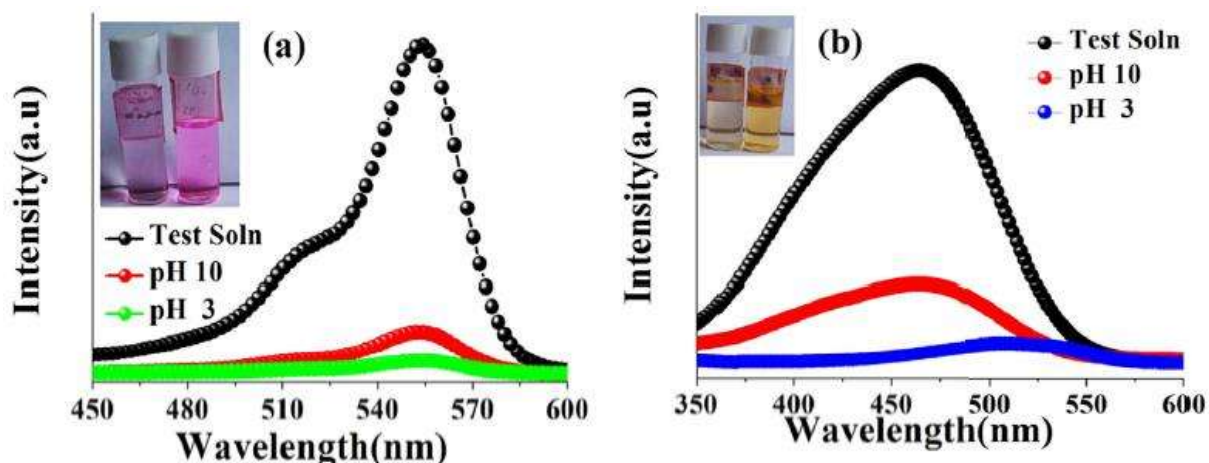


Figura 2.24. Efecto del pH sobre la adsorción de colorante en la muestra A: (a) RoB y (b) NM (mostrando el correspondiente cambio de color en el recuadro interior) [102].

2.5. Síntesis verde de NPs metálicas y nanoaleaciones.

Muchos son los métodos que han sido analizados para la síntesis de nanopartículas de elementos metálicos. Entre ellos, la reducción química ha mostrado resultados positivos, sobre todo para la obtención de Ag, Au, Cu, Pt, entre otros [103-106]. Sin embargo, este procedimiento presenta algunas desventajas, como son: el uso de reactivos altamente tóxicos y los costos elevados de los mismos. Dicha toxicidad presente en el producto final afecta, en cierto grado, su campo de aplicación. Por ejemplo, en la actualidad NPs de Ag y Au son estudiadas para su uso en aplicaciones biomédicas y de remediación ambiental, para ello, se requiere que las NPs tengan un carácter ecológico, por lo que el método de reducción química convencional presenta fuertes limitantes.

A partir de esta premisa, surge la necesidad de establecer nuevos métodos que permitan solventar los problemas de los procesos existentes. En este caso, la síntesis verde es un método que ha surgido como una opción eficaz. Se trata de una variante de la reducción química, aunque en él no se emplean los agentes reductores tóxicos del método tradicional, además de que se trata de un proceso económico y seguro.

¿En qué se basa el método? El principio fundamental es lograr la reducción de sales conteniendo el elemento metálico del cual se desea obtener NPs, a partir del uso de diversos organismos, como pueden ser hongos, bacterias, algas y extractos de plantas [107-110]. En el caso de extractos, estos contienen compuestos orgánicos que actúan como agentes reductores, liberando iones metálicos que posteriormente formarán los núcleos necesarios para el crecimiento de las partículas. Cuando se trata de obtener NPs, en muchas ocasiones es necesario incluir en el proceso la adición de un agente controlador del tamaño, ordinariamente agentes tensioactivos o surfactantes que permiten aislar a las partículas y evitan el crecimiento excesivo. En este aspecto, la síntesis verde ofrece la posibilidad de evitar este paso secundario, ya que se ha demostrado que los extractos de plantas pueden incluir en su composición elementos orgánicos que ejercen la función de un surfactante.

Por otro lado, este método de síntesis ha venido aplicándose con mayor frecuencia en los últimos años y muchos investigadores han encaminado su trabajo al perfeccionamiento del proceso, así como al estudio de sus potenciales aplicaciones. Es por ello que, actualmente, es posible encontrar una gran cantidad de investigaciones con respecto a la síntesis de NPs de diversos elementos metálicos, como son Ag, Au, Pt, Pd e incluso partículas bimetálicas, ya sea como aleación o del tipo core-shell, y empleando diferentes extractos de plantas, tal como se presenta en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Síntesis verde de NPs metálicas empleando extractos de plantas.

Autor	NPs	Extracto
<i>S. Raj, et. al. [111]</i>	Plata	<i>Enicostemma axillare</i>
<i>S.S. Sana & L.K. Dogiparthi [112]</i>	Plata	<i>Givotia moluccana</i>
<i>P. Selvakumar, et. al. [113]</i>	Plata	<i>Acalypha hispida</i>
<i>M.M. Saber, et. al. [114]</i>	Plata	<i>Trapa natans</i>
<i>P.V. Kumar, et. al. [115]</i>	Oro	<i>Croton Caudatus Geisel</i>
<i>J. Zha, et. al. [116]</i>	Oro	<i>Ginkgo Biloba</i>
<i>M. Hamelian, et. al. [117]</i>	Oro	<i>Pistacia Atlantica</i>
<i>B. Sadeghi, et. al. [118]</i>	Oro	<i>Stevia rebaudiana</i>
<i>B. Şahin, et. al. [119]</i>	Platino	<i>Punica granatum</i>

<i>A. Thirumurugan, et. al. [120]</i>	Platino	<i>Azadirachta indica</i>
<i>R. Dobrucka [121]</i>	Platino	<i>Fumariae herba</i>
<i>A. J. Leo & O. S. Oluwafemi [122]</i>	Platino	<i>Water hyacinth</i>
<i>G. Sharmila, et. al. [123]</i>	Paladio	<i>Filicium decipiens</i>
<i>M. Nasrollahzadeh, et. al. [124]</i>	Paladio	<i>Hippophae rhamnoides Linn</i>
<i>V. Manikandan, et. al. [125]</i>	Paladio	<i>Prunus× yedoensis</i>
<i>F. Arsiya, et. al. [126]</i>	Paladio	<i>Chlorella vulgaris</i>
<i>K. Gopinath, et. al. [127]</i>	Ag-Au	<i>Gloriosa superba</i>
<i>R. Chowdhury, et. al. [128]</i>	Au-Pd	<i>Lantana cámara</i>
<i>G. Zhan, et. al. [129]</i>	Au-Pd	<i>Cacumen Platycladi</i>
<i>G. Zhang, et. al. [130]</i>	Ag@Pt	<i>Ácido gálico</i>

Teniendo en cuenta la relativa facilidad del proceso para la obtención de NPs, así como la naturaleza ecológica del mismo, se determina que puede ser un método adecuado para la decoración de NTC, aunque su estudio en este tipo de aplicaciones aún se encuentra en una etapa inicial, con poco trabajo disponible en la literatura.

2.6. Aleaciones nanoestructuradas de aluminio-magnesio (Al-Mg).

Las aleaciones de aluminio y magnesio son conocidas como unas de las más ligeras en el mercado, debido a ello su uso ha venido en aumento, sobre todo en industrias en las que se requiere que los elementos, tanto estructurales como secundarios, tengan una elevada relación propiedades mecánicas/peso, en especial en la industria automotriz y aeronáutica. De hecho, se denominan aleaciones ligeras a aquellas aleaciones que tienen como elemento base o principal el aluminio [131].

Estas aleaciones pueden ser fabricadas mediante diversos métodos, los más utilizados son: (a) colada y, (b) aleado mecánico. Algunas ventajas ofrecidas por el aleado mecánico son la capacidad de evitar la formación de fases secundarias y obtener materiales nanocristalinos. La elaboración de materiales con estructura nanocristalina produce mejoras en ciertas propiedades,

por ejemplo, muchos estudios han reportado un incremento en la resistencia a la tracción y ductilidad [132, 133]. En los siguientes apartados se presenta un resumen referente al uso de diferentes métodos para la obtención de aleaciones Al-Mg.

2.6.1. Colada convencional.

Se refiere al método tradicional o más comúnmente empleado para la fabricación de elementos de aleaciones. Se trata de la fundición de los metales que formarán el producto final, los cuales son vertidos en un molde con la forma del producto final, en donde el material se enfría y endurece. Se ha utilizado ampliamente en la industria del acero, aunque sus aplicaciones no se ven limitadas en este aspecto.

En el caso de aleaciones de Al y Mg también se tienen reportes del uso de este tipo de técnicas. Por ejemplo, L. Yan, et. al. [134], analizaron el efecto de la temperatura de deformación sobre la microestructura y propiedades mecánicas de una aleación de aluminio producida por un proceso de colada semi-continua. El lingote colado presentó una gran cantidad de dendritas y formación de una fase secundaria (Figura 2.25a), y fue homogeneizado a 470 °C por 24 h. La mayor parte de la fase secundaria se re-disolvió y la segregación dendrítica disminuyó efectivamente con el tratamiento de homogeneización (Figura 2.25b).

Evaluando esta investigación, se establece que un proceso de colada semi-continua puede ser utilizado para la producción de aleaciones de Al. Sin embargo, la microestructura de la aleación presenta un crecimiento dendrítico y formación de una fase secundaria, lo cual, influye directamente en las propiedades mecánicas del producto final. Para disminuir la presencia de la fase secundaria es necesario un tratamiento de homogeneización y, aun así, no es posible eliminarla por completo.

No obstante, es necesario determinar las características de aleaciones obtenidas por otros métodos para, de esta manera, determinar el procedimiento que ofrezca las mejores características. Por ejemplo, una desventaja que presenta la colada convencional es la incapacidad para obtener materiales con tamaño de cristal en el rango nanométrico.

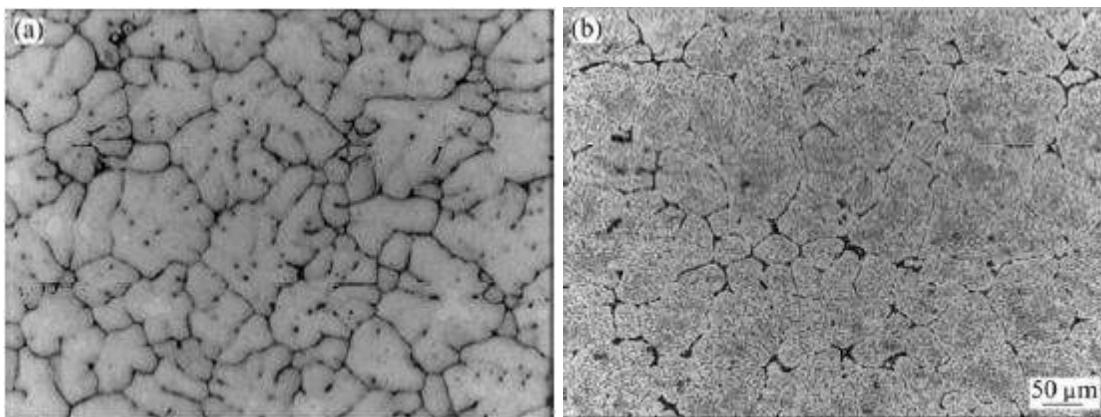


Figura 2.25. Microestructuras ópticas de la aleación (a) tal como fue colada y, (b) después del tratamiento de homogeneización [134].

2.7.1. Metalurgia de polvos (aleado mecánico).

El aleado mecánico se establece como una técnica efectiva para la formación de materiales nanoestructurados [135, 136] y que pueden tener propiedades superiores a los materiales obtenidos por técnicas de procesamiento de metales convencionales, por ejemplo, muchos estudios han reportado incrementos en la resistencia a la corrosión y en la ductilidad [137, 138]. Por lo tanto, este método de procesamiento de materiales puede ser aplicado para la obtención de aleaciones Al-Mg, con excelentes propiedades [139]. Otra de las ventajas ofrecidas por el aleado mecánico es la capacidad de evitar la formación de fases secundarias, desde este punto de vista, el aleado mecánico es un método adecuado para la obtención de materiales nanoestructurados con elevada pureza.

Muestra de ello lo encontramos en el trabajo desarrollado por Y.S. Park, et. al. [140], quien desarrolló un estudio de la microestructura de una aleación de Al-Mg fabricada por criomolienda y la posterior extrusión de los polvos obtenidos. El objetivo principal fue proveer información acerca de la influencia de la temperatura de extrusión sobre la microestructura del producto final. En este caso, polvos de una aleación de Al con 7.5 % en peso de Mg fueron molidos en nitrógeno líquido y ácido esteárico como agente controlador del proceso. Posteriormente, los polvos fueron prensados isostáticamente y extruidos a dos temperaturas diferentes de aproximadamente $0.5 T_m \pm 25^\circ\text{C}$ (Temperatura de fusión (T_m)= 620°C).

La Figura 2.26 presenta imágenes de MET de las muestras extruidas a mayor y menor temperatura (Figura 2.26a y b, respectivamente). En ellas se observa que el tamaño de grano varía dependiendo de la temperatura empleada, siendo más pequeño para el caso de menor temperatura (114 nm, en comparación con 197 nm para mayor temperatura). Lo anterior coincide con los principios básicos de la metalurgia física que establecen que el tamaño de grano de aleaciones metálicas crece en función del incremento de la temperatura.

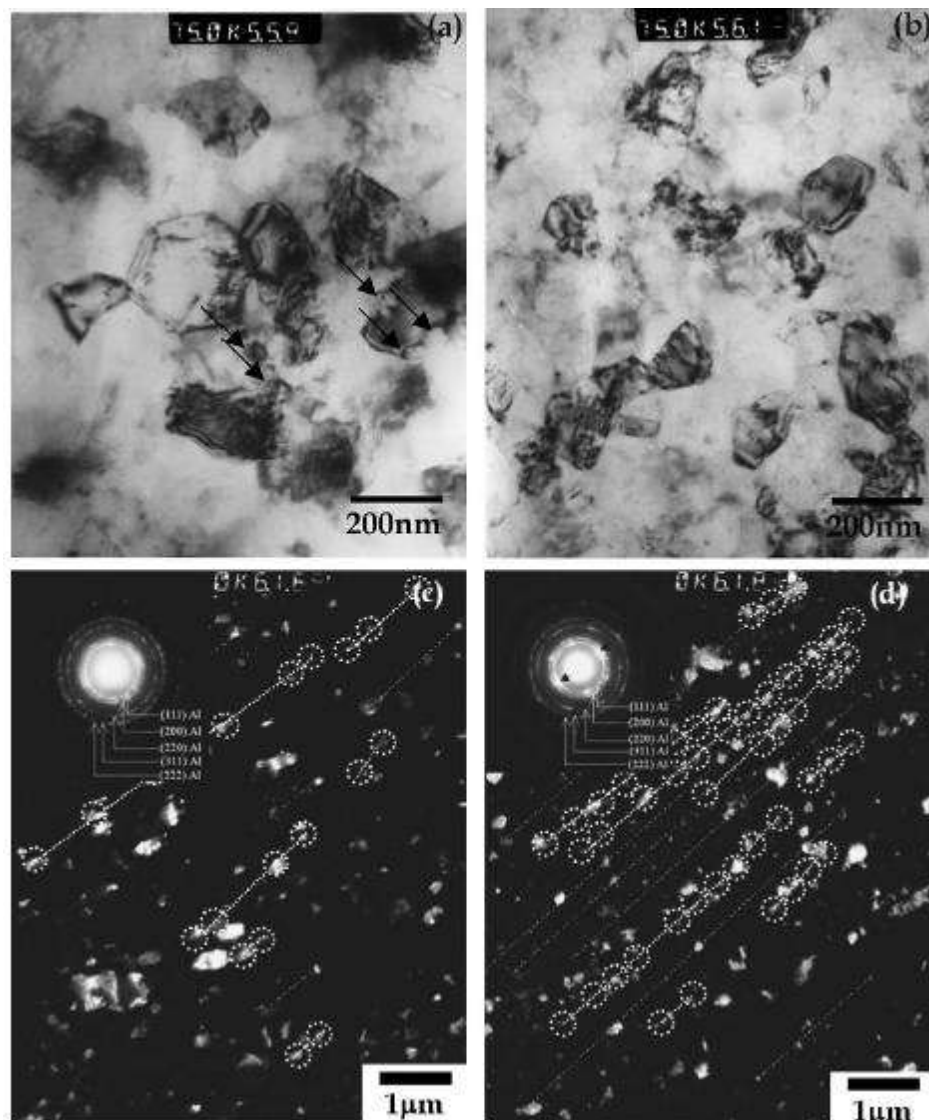


Figura 2.26. Micrografías de MET mostrando la diferencia de tamaño de grano y anisotropía entre las muestras: (a) mayor temperatura de extrusión, (b) menor temperatura de extrusión, (c) micrografía de campo oscuro de la sección longitudinal a la extrusión a mayor temperatura y su PDAS y, (d) a menor temperatura y su PDAS [140].

Además, las Figuras 2.26c y d muestran micrografías de MET de campo oscuro de la sección longitudinal de las aleaciones extruidas a diferentes temperaturas, en ellas se incluye el patrón de difracción de área selecta (PDAS). Un aspecto importante a notar, es el hecho de que los granos iluminados en la Figura 2.26d están más alineados en comparación con lo observado en la Figura 2.26c, y los PDAS indican mayor anisotropía en la aleación extruida a menor temperatura.

En conclusión, es claro que la temperatura de extrusión tiene influencia directa en la microestructura de aleaciones de Al-Mg, sobre todo en el tamaño de grano y en el grado de anisotropía. Para una menor temperatura de extrusión se obtiene un tamaño de grano más pequeño y esto tiene como consecuencia un mayor desorden en la orientación entre granos y, finalmente, mayor grado de anisotropía en el producto final.

Por último, se establece que el aleado mecánico es una técnica efectiva para la producción de aleaciones de aluminio-magnesio, promoviendo un alto grado de homogeneidad en su composición por la eliminación de fases secundarias y con estructura nanométrica. Además, la viabilidad del proceso se incrementa por tratarse de un método relativamente sencillo y a baja temperatura, en comparación con otras técnicas de producción de aleaciones.

2.6.3. Aleaciones reforzadas con NTC.

Recordando que los NTC poseen excelentes propiedades mecánicas, y gracias a su estructura en forma de fibras, se considera que son una excelente opción para ser empleados como refuerzo en materiales compuestos de diversas matrices, usualmente poliméricas y metálicas [141, 142]. En el último caso, las aleaciones de Al y Mg reforzadas con nanotubos, han sido estudiadas anteriormente por diversos investigadores, aunque el mayor enfoque se ha centrado en las aleaciones a base de Mg [143-145]. El refuerzo en aleaciones de Al y Mg se emplea para mejorar ciertas propiedades del material, entre ellas, dureza, resistencia a la abrasión, etc. La ligereza de estos materiales, junto con las mejoras obtenidas con el refuerzo, ofrece la posibilidad de ampliar el campo de aplicación de las aleaciones ligeras.

Considerando que la inclusión de NTC en una matriz metálica se lleva a cabo con la intención de mejorar sus propiedades mecánicas, un trabajo interesante desde esta perspectiva es el realizado por H. Fukuda, et. al. [146], analizando cambios en las propiedades de una aleación de Mg reforzada con nanotubos. Los autores prepararon polvos de magnesio puro y polvos de una aleación AZ61. También se emplearon NTC de pared múltiple, los cuales fueron sometidos a un proceso de dispersión en un surfactante anfotérico a base de alcohol isopropílico y otro a base de agua, con la finalidad de eliminar la aglomeración de los mismos. Esta solución se mezcló con los polvos de Mg y se secaron por 3 h a 80 °C para descomponer los elementos residuales del surfactante. Posteriormente, los polvos fueron consolidados en lingotes columnares de 42 mm de diámetro y 25 mm de altura mediante un proceso de sinterización por descarga de plasma. Además, a fin de remover la porosidad, se incluyó un paso de extrusión a 400 °C y 350 °C para el Mg puro y la aleación AZ61Mg, respectivamente.

Un aspecto importante que debe controlarse durante la fabricación de aleaciones de Mg es la contaminación producida por su fácil oxidación (MgO). En este caso, el uso del surfactante disuelto en alcohol isopropílico puede evitar o disminuir la formación de óxidos no deseados. La Figura 2.27, muestra los patrones de DRX de los compuestos Mg/NTC.

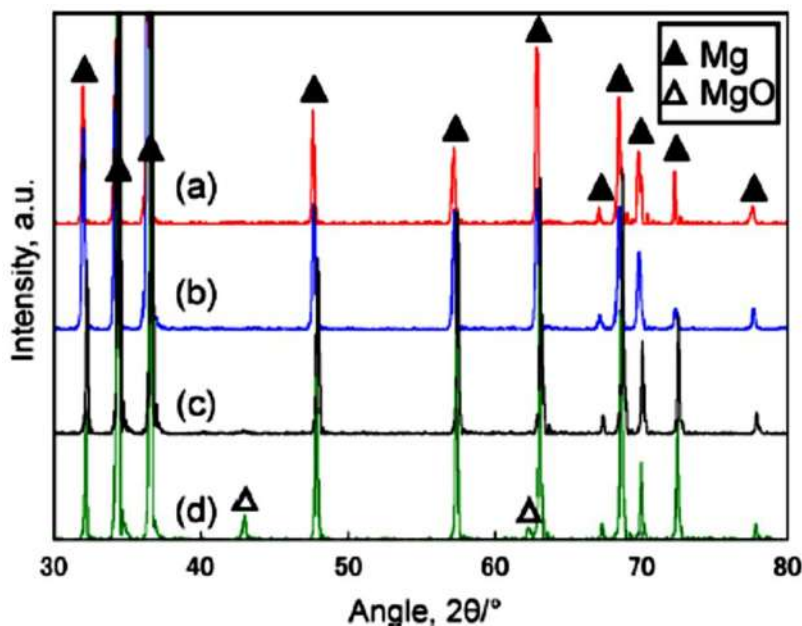


Figura 2.27. Patrones de DRX de los compuestos Mg puro/NTC fabricados con: (a) y (b) el surfactante anfotérico, (c) polvos de Mg tal como fueron recibidos y, (d) surfactante a base de agua [146].

En los anteriores patrones se observa que, para aquellos compuestos en los que se empleó el surfactante anfotérico no hay contaminación aparente por MgO, mientras que, con el uso de surfactante disuelto en agua sí existen los picos correspondientes a este óxido. Por lo tanto, para evitar su formación durante la fabricación de compuestos Mg/NTC el uso de surfactantes de naturaleza anfotérica es recomendado.

Por otro lado, las propiedades de tensión del material fueron evaluadas. La Fig. 2.28, presenta el comportamiento a tensión de las muestras de Mg con y sin adición de NTC. En ella es posible apreciar que los valores de esfuerzo son semejantes, siendo un poco mayor en el caso del Mg sin adición de NTC lo cual se debe a la porosidad inducida por la inclusión del refuerzo, mientras que la deformación presenta valores sustancialmente diferentes, donde la adición de NTC a la matriz metálica aumenta el porcentaje de deformación del compuesto.

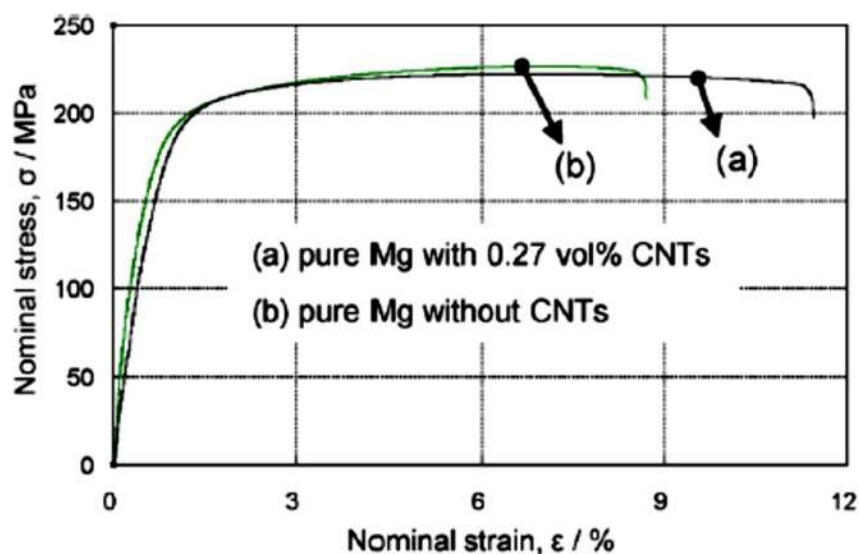


Figura 2.28. Comportamiento a tensión del Mg puro: (a) con 0.27 % vol. de NTC, y (b) sin adición de NTC [146].

La Figura 2.29 muestra el análisis del comportamiento a tensión de las muestras de la aleación AZ61 de Mg con y sin adición de NTC, antes y después de la aplicación de un tratamiento térmico a 550 °C. En ambos casos, el comportamiento a tensión antes del tratamiento térmico fue superior en comparación con lo observado después del tratamiento, aunque en general, los valores de esfuerzo nominal fueron semejantes. Lo anterior contrasta con lo observado cuando

se analiza el Mg puro, donde los valores del esfuerzo fueron mayores cuando se tiene la adición de NTC.

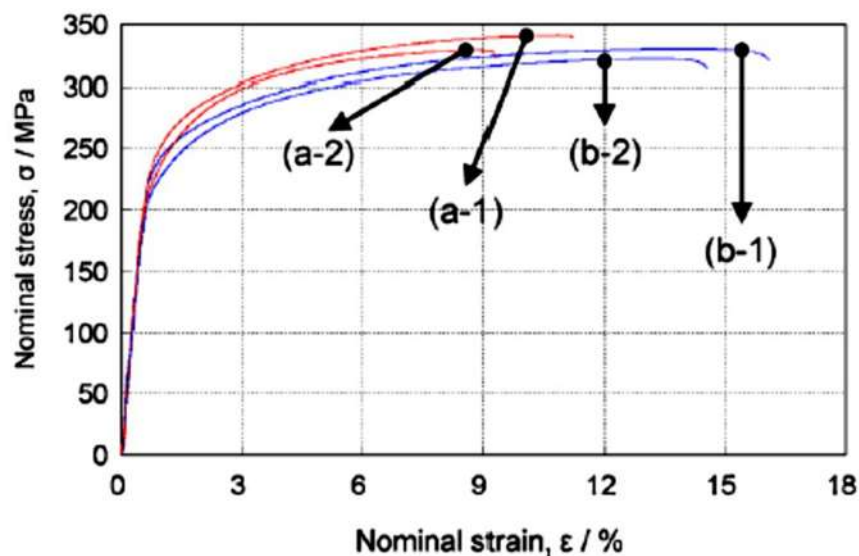


Figura 2.29. Comportamiento a tensión de la aleación AZ61Mg: antes del tratamiento térmico (a-1) con 0.74 % vol. de NTC y, (b-1) sin NTC; después del tratamiento térmico (a-2) con 0.74 % vol. de NTC y, (b-2) sin NTC [146].

Una vez evaluado el comportamiento bajo tensión de los compuestos Mg/NTC y AZ61Mg/NTC es posible asegurar que la inclusión de nanotubos de carbono en la matriz metálica efectivamente mejora ciertas propiedades mecánicas de las aleaciones, sobre todo el aumento de la deformación nominal (% ϵ). Es por ello, que la inclusión de NTC en matriz de magnesio es recomendable, aunque debe tenerse especial cuidado en el uso de surfactantes para evitar la contaminación con MgO.

2.7. Resumen del capítulo.

En los apartados anteriores se incluyeron investigaciones de diversos autores referentes a varios aspectos que constituyen el proceso experimental del presente trabajo de investigación y que será abordado posteriormente. De todo lo descrito, algunos puntos importantes son:

(1) La deposición química de vapor se constituye como una técnica efectiva para la producción de nanotubos de carbono. La ventaja principal que ofrece este método, es la capacidad de síntesis

a baja temperatura, en comparación con otras técnicas como la descarga de arco que requieren temperaturas elevadas y el consumo de cantidades elevadas de energía.

(2) Para la mayoría de sus aplicaciones, los nanotubos de carbono requieren un paso adicional de funcionalización, el cual es distinto dependiendo las características que se estén buscando. Entre los procesos de funcionalización los más importantes son:

- Purificación, que consiste en la eliminación de elementos contaminantes producto de los procesos de síntesis. Usualmente se emplea un tratamiento con ácidos que, al mismo tiempo, dota a la superficie de los NTC con ciertas moléculas, lo que puede ser considerado como un paso de pre-funcionalización.
- La dispersión en surfactante, que se aplica con la finalidad de eliminar el empaquetamiento y aglomeración de los nanotubos. Diversos compuestos han sido evaluados como agentes desaglomerantes y de diversas naturalezas (polares, no-polares, anfotéricos, etc.). Sin embargo, resultados óptimos aún no han sido reportados, es por ello, que se deben seguir evaluando nuevos compuestos y su capacidad de dispersar los NTC.
- Por último, la decoración de NTC. En la actualidad es uno de los métodos más empleados y se caracteriza por la modificación de las propiedades mediante la formación de un compuesto NTC/NPs, donde estas últimas deben estar homogéneamente distribuidas en la superficie de los nanotubos. NPs metálicas han sido ampliamente estudiadas en este tipo de procedimientos.

(3) La síntesis verde es un método que está ganando terreno en el campo actual de la investigación. Lo anterior se debe a que es un proceso relativamente sencillo y económico, pero sobre todo, a que es amigable con el ambiente y a la posibilidad de obtener nanopartículas para aplicaciones biológicas.

(4) El aleado mecánico permite fabricar efectivamente aleaciones de Al-Mg, ofreciendo la posibilidad de evitar la formación de fases no deseadas, en comparación con técnicas convencionales de colada en las cuales se forma una gran cantidad de contaminación por fases secundarias. También se trata de un proceso relativamente económico desde el punto de vista del consumo de energía por emplearse a baja temperatura.

(5) Por último, se observa que la inclusión de NTC en una matriz metálica tiene una influencia positiva sobre las propiedades mecánicas de las aleaciones, es decir, se presenta un claro incremento en algunas de ellas. Además, se establece que el contenido de NTC también influye directamente sobre las propiedades del material en estudio.

Finalmente, de acuerdo a las observaciones anteriores, es posible establecer ciertos criterios para la ejecución del presente trabajo de investigación. Por ejemplo, se corrobora que el método de síntesis de NTC seleccionado es adecuado para la obtención de nanoestructuras con las características deseadas. Además, se tiene una referencia con respecto a los tratamientos que pueden ser aplicados a los nanotubos con el fin de promover ciertas propiedades, como puede ser la purificación mediante el tratamiento con ácidos, la dispersión empleando surfactantes y la funcionalización con NPs metálicas. Por último, se amplía la perspectiva con respecto a las aplicaciones que pueden tener los materiales sintetizados y, de esta manera, encauzarlos para su mayor aprovechamiento.

Capítulo III. Metodología Experimental.

En este capítulo se presenta el procedimiento a seguir para el desarrollo de la investigación, especificando los detalles más importantes para cada una de las etapas que conforman el proyecto en su totalidad.

En primer lugar, se explica la ruta de síntesis de NTC, siendo el método de spray pirolisis por nebulización el utilizado para este fin. El paso inmediato consiste en la purificación de los nanotubos, recordando que el tratamiento con ácidos es uno de los procedimientos más utilizados.

Posteriormente, se llevan a cabo los procesos de funcionalización de NTC, por un lado, la aplicación de surfactantes para obtener una dispersión estable y, por otro, su decoración con diferentes partículas metálicas.

Un paso alterno consiste en la fabricación de aleaciones de Al con diferentes porcentajes en peso de Mg, empleando para su procesamiento el aleado mecánico.

A continuación, se describe la aplicación de los NTC funcionalizados, ya sea como refuerzo en materiales compuestos de matriz metálica o para la remoción de colorantes, empleando nanotubos dispersos o decorados, respectivamente.

Finalmente, se especifican los métodos de caracterización y análisis que se emplean durante cada una de las etapas.

En la Figura 3.1, se presenta un diagrama de flujo con una parte del procedimiento experimental. En él se incluyen aspectos importantes, partiendo de la síntesis de NTC y pasando a través de los procesos de modificación superficial de los mismos como son: (a) purificación; (b) dispersión empleando surfactantes; (c) decoración con NPs metálicas. Además, se establecen las técnicas de caracterización necesarias para llegar a un análisis adecuado.

Por otro lado, la Figura 3.2 ilustra el resto de la etapa experimental en un diagrama. En él se describe el procedimiento a seguir para la obtención de las aleaciones Al con diferentes contenidos de Mg, así como para la fabricación de los nanocompuestos Al-Mg/NTC, incluyendo etapas de compactación y sinterización. De la misma manera se hace mención de los métodos de caracterización propios para la evaluación de este tipo de materiales.

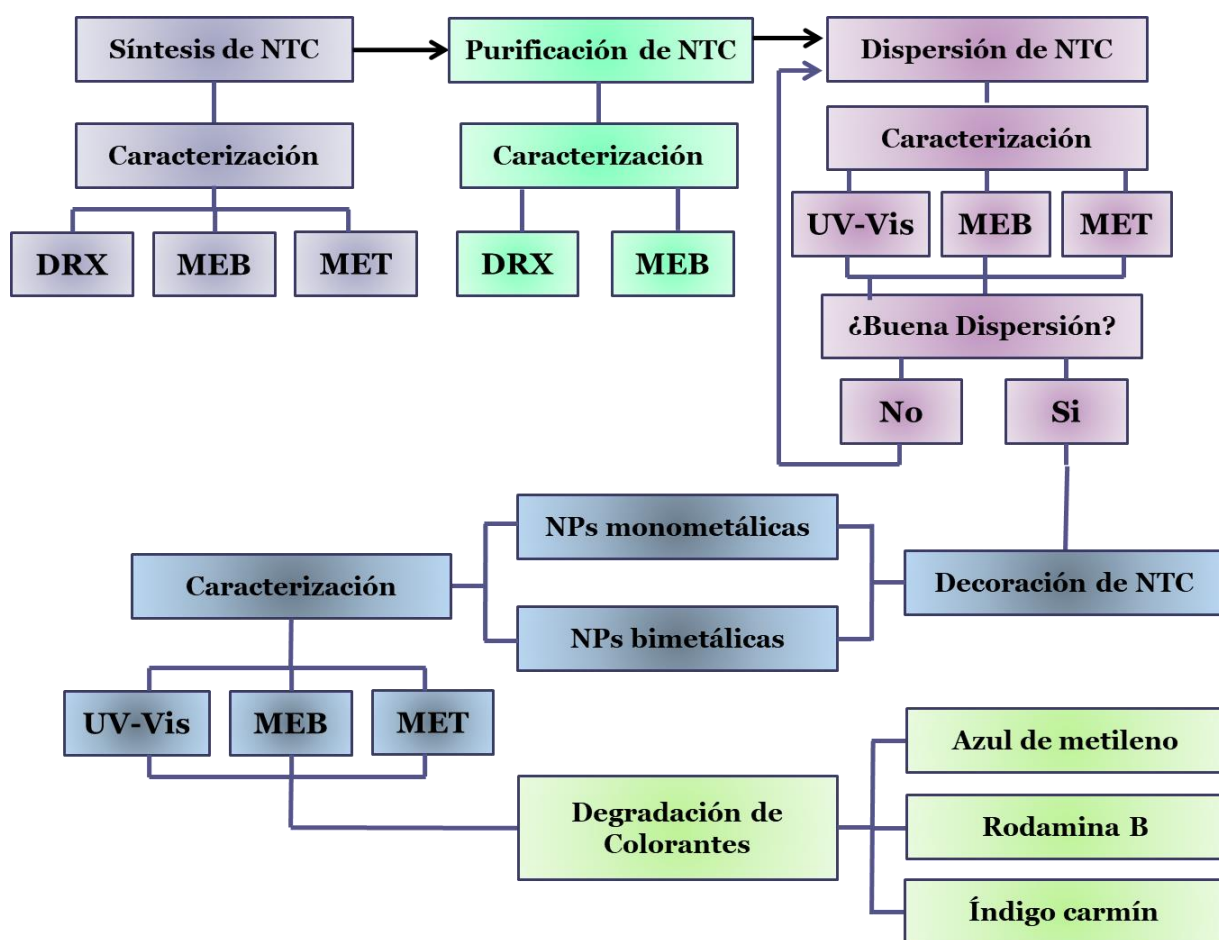


Figura 3.30. Diagrama de flujo general del procedimiento experimental (Parte 1).

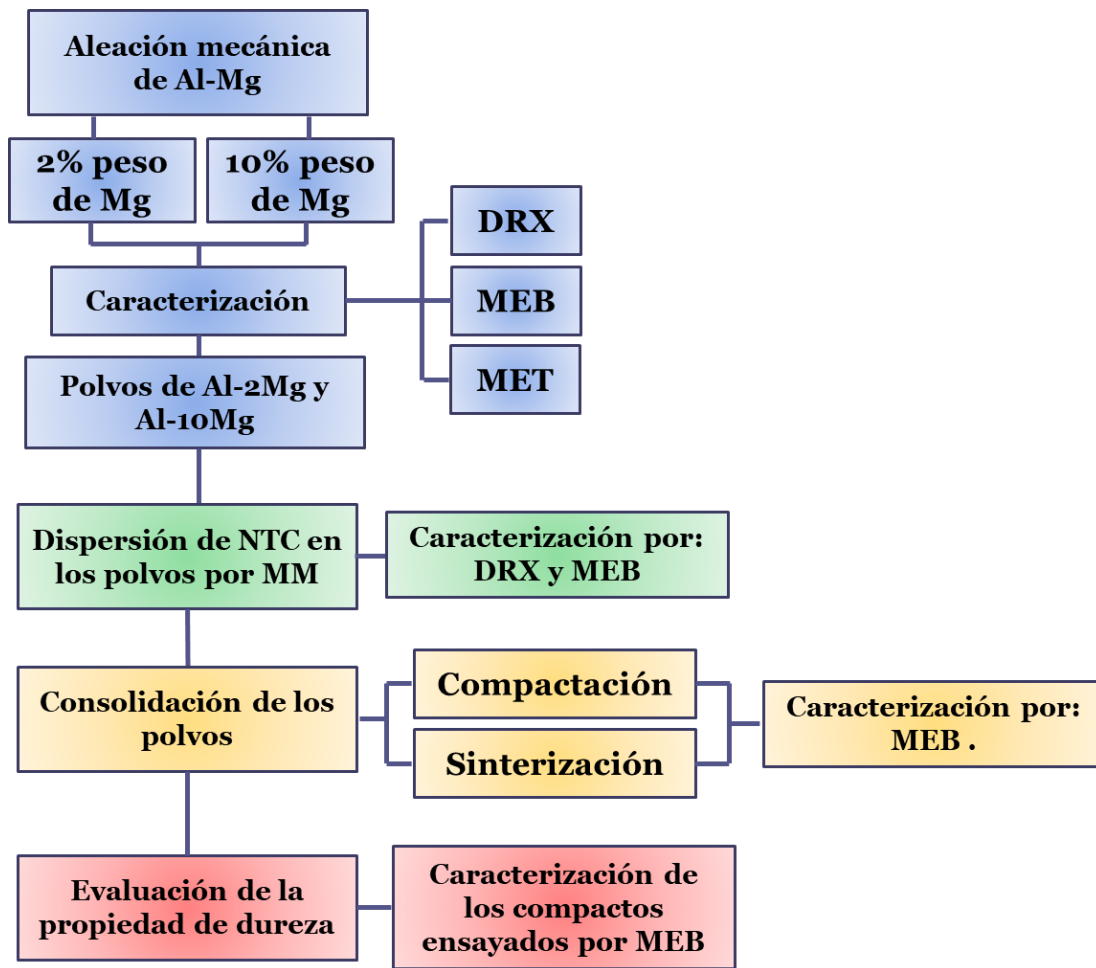


Figura 3.31. Diagrama de flujo general del procedimiento experimental (Parte 2).

3.1. Síntesis de NTC.

Como se mencionó anteriormente, existen varios métodos para la síntesis de NTC, muchos de ellos requieren de procesos a elevadas temperaturas lo cual los convierte en técnicas relativamente caras y complicadas. Entre los métodos más empleados en la actualidad se tiene la deposición química de vapor (DQV), ya que ha demostrado ser eficaz para la obtención de NTC y, además, ofrece la posibilidad de controlar las características del producto final en función de la modificación de sus parámetros. Es por ello que en este trabajo de investigación se emplea una variante del método DQV conocido como spray pirolisis, el cual brinda una alternativa para la obtención de grandes cantidades de nanotubos, debido a que la producción puede ser continua, siempre y cuando se mantenga constante el suministro de los reactivos.

En la Figura 3.3, se presenta un esquema general de la configuración del equipo experimental utilizado para la síntesis de nanotubos de carbono. El proceso consiste en la preparación de una solución de ferroceno en tolueno, la cual posteriormente es colocada en un piezoeléctrico. En este caso, el ferroceno aporta las partículas catalizadoras y el tolueno es la fuente de carbono.

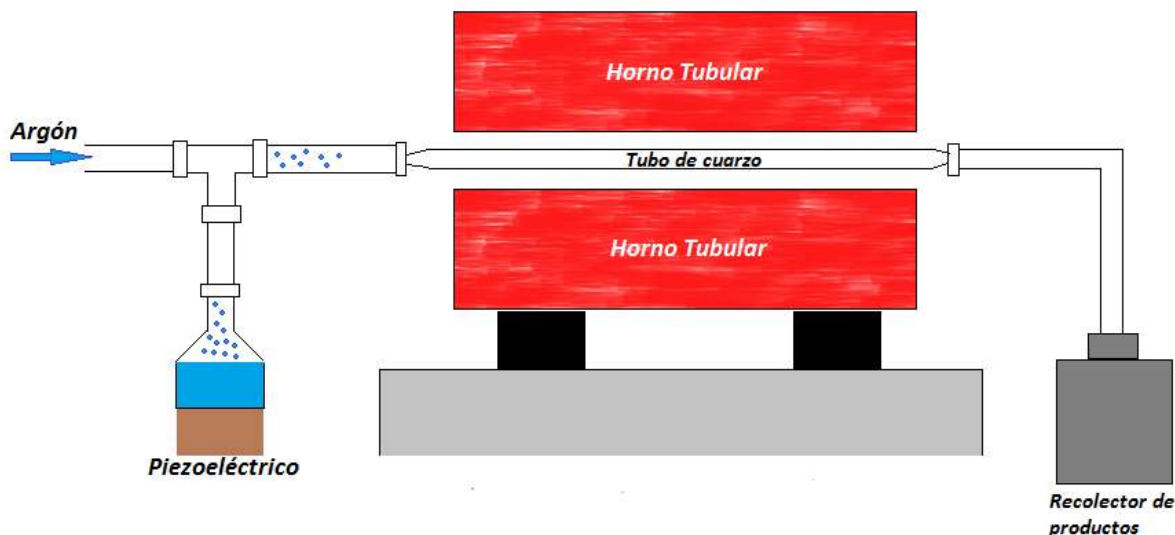


Figura 3.32. Esquema general de la configuración del equipo empleado para la síntesis de NTC.

Como gas de arrastre se emplea argón (Ar), variando la velocidad de flujo dependiendo de la etapa del proceso de síntesis en la que se encuentre. El procedimiento se inicia con un flujo de 0.2 L/min, mientras la temperatura del reactor se eleva hasta alcanzar los 850 °C, en donde se estabilizará por aproximadamente 5 a 10 min. Una vez que las condiciones de temperatura son las adecuadas, se aumenta el flujo de Ar a 3 L/min, el cual es adecuado para que los gases sean llevados a la cámara de reacción, que consta de un horno tubular de alta temperatura, dentro del cual se coloca un tubo de cuarzo que sirve como sustrato para que se depositen los NTC.

A la par con el incremento en la velocidad de flujo de Ar se activa el piezoeléctrico que, mediante descargas eléctricas, produce la nebulización de la solución de ferroceno en tolueno. Es importante señalar que la nebulización consiste en la transformación del líquido en una nube formada por pequeñas gotas de la solución inicial, que es fácilmente arrastrada por el Ar.

El flujo de 3 L/min, se mantiene durante 40 min con la finalidad de que todos los gases lleguen al horno y el tiempo sea suficiente para que se produzca la reacción de saturación y crecimiento de los NTC. En el extremo final del arreglo experimental se observa la salida de gases y líquidos productos de la reacción. A continuación, se disminuye nuevamente el flujo de Ar a 0.2 L/min, hasta el enfriamiento del sistema.

El tubo de cuarzo es retirado y la síntesis de NTC se hace evidente por la presencia de polvos negros similares al hollín. Finalmente, los polvos son recolectados mediante un raspado cuidadoso con espátula y almacenados para su posterior evaluación.

3.2. Purificación de NTC.

El tratamiento de purificación se aplica con la finalidad de eliminar partículas residuales del catalizador, que para este caso lo constituyen NPs de Fe, procedentes del ferroceno al descomponerse en la cámara de reacción. Dependiendo del grado de contaminación que se haya observado previamente, será la necesidad de aplicar este proceso.

Para purificar los NTC se aplicó un tratamiento con ácidos, el cual se ilustra en la Figura 3.4, y se describe a continuación. En primer lugar, se preparó una solución de HNO_3 y HCl en agua destilada, manteniendo una relación de ácidos de 1:1, es decir, 5 mL de cada ácido en 15 mL de agua destilada. Dicha solución se somete a agitación magnética por un tiempo de aproximadamente 90 min. Es importante medir el pH de la solución con NTC, ya que se debe aplicar un proceso de lavado hasta eliminar los residuos de los ácidos.

El lavado se lleva a cabo con la ayuda de una bomba de vacío, donde se filtran los nanotubos y se elimina el líquido. Los NTC son recolectados y vertidos en agua destilada para repetir el proceso. Lo anterior se hace tantas veces como sea necesario hasta que la suspensión de NTC en agua destilada tenga un pH neutro, o hasta que el cambio en el pH después de 3 secuencias de lavado se mantenga constante.

Una vez lavados, los NTC son filtrados nuevamente y sometidos a un proceso de secado en horno, a una temperatura de 60 °C por aproximadamente 24 h. Finalmente, los NTC son recolectados, de manera que puedan ser analizados adecuadamente.



Figura 3.33. Procedimiento para la purificación de NTC empleando un tratamiento con ácidos.

3.3. Dispersión de NTC empleando surfactantes.

Como se mencionó anteriormente, la aplicación de un tratamiento superficial a los NTC permite ampliar su campo de aplicación. Uno de los métodos más empleados es la dispersión estable de NTC, la cual se ha obtenido mediante diversos métodos. Entre ellos los más importantes son la dispersión por ultrasonido y por surfactantes, cada uno es viable dependiendo del grado de empaquetamiento de los nanotubos.

Para el desarrollo del presente trabajo se aplica un tratamiento de dispersión empleando surfactantes, siguiendo el procedimiento ilustrado en la Figura 3.5. De este diagrama se desprenden dos procesos que, aunque básicamente son idénticos, sus diferencias deben ser marcadas con claridad, ya que cada uno de ellos producirá nanotubos dispersos para su uso en

diferentes aplicaciones, las cuales son: (a) decoración para degradación de colorantes y, (b) refuerzo en aleaciones Al-Mg, segmentos que serán explicados a detalle posteriormente.

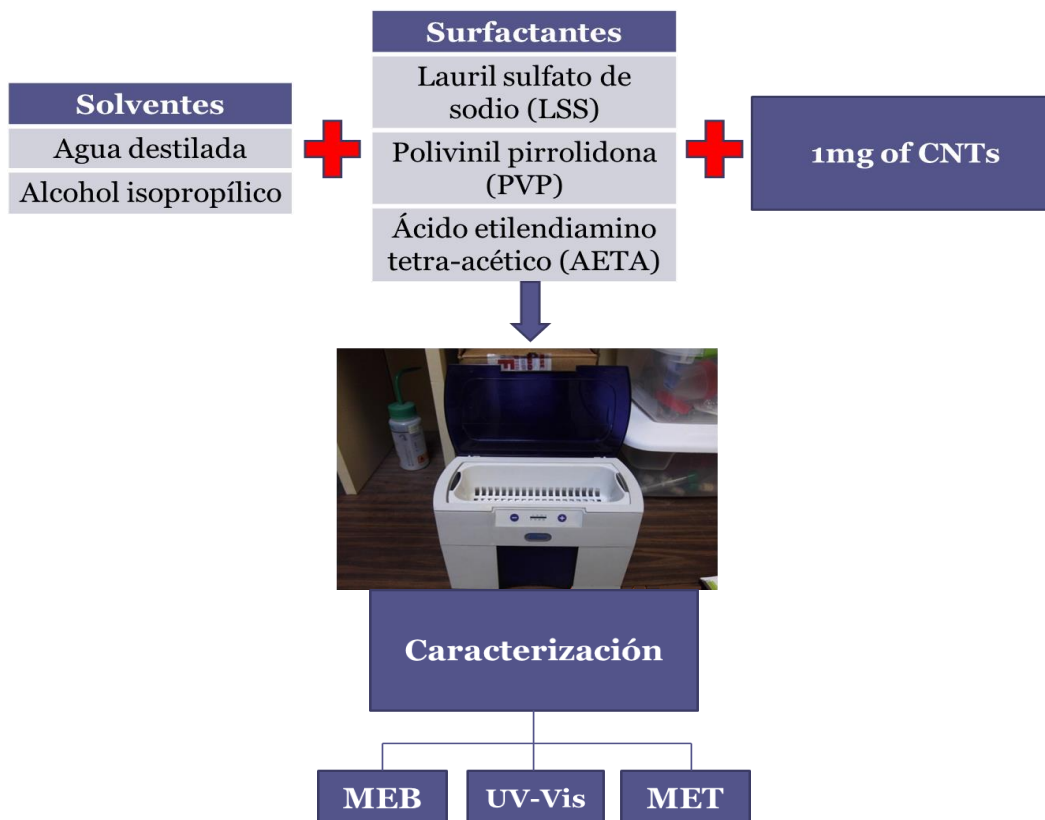


Figura 3.34. Desarrollo experimental para la dispersión de NTC empleando diferentes surfactantes.

3.3.1. Dispersión de NTC para su decoración.

Para llevar a cabo la dispersión estable de aquellos NTC que serán decorados, en primer lugar, se eligieron dos surfactantes con la finalidad de poder establecer un criterio acerca de la influencia de estos compuestos en la eficiencia de la decoración. Los agentes desaglomerantes fueron: lauril sulfato de sodio (LSS) y polivinil pirrolidona (PVP), ambos obtenidos de Sigma Aldrich.

En primer lugar, se midieron 7 mL de agua destilada en un tubo de 15 mL tipo Falcon, posteriormente se adicionaron las cantidades necesarias de los surfactantes para obtener las concentraciones de 0.2, 0.4, 0.6, y 1 mg/mL de surfactante en relación con el solvente. ¿Por qué

es importante hacer notar que se utiliza agua destilada como solvente? Como se expone más adelante, la mayoría de los procesos de síntesis verde se desarrollan empleando soluciones en agua destilada o desionizada, con la intención de interferir lo menos posible en la naturaleza del sistema, la dispersión se realiza en el mismo medio.

A esta solución se agregó 1 mg de nanotubos de carbono y se sometió a baño ultrasónico durante 90 min. La dispersión de los NTC se hace evidente por el cambio de color de la suspensión, la cual llega a un color grisáceo, cercano al negro, tal como se observa en la Figura 3.6.

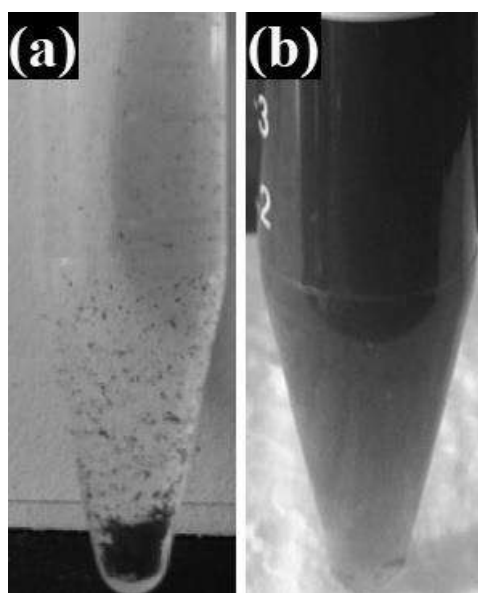


Figura 3.35. Cambio en el color de la suspensión de NTC después de la dispersión: (a) antes del ultrasonido; (b) después del ultrasonido.

3.3.2. Dispersión de NTC para su uso como refuerzo en aleaciones Al-Mg.

Básicamente el procedimiento es el mismo al establecido en el punto anterior, aunque hay algunos aspectos importantes que varían, siendo los más importantes:

1. Aunque el surfactante LSS se mantuvo, el segundo compuesto cambia, siendo ahora el ácido etilendiamino-tetracético (AETA).
2. En segundo lugar, en sustitución del agua destilada se empleó alcohol isopropílico como solvente.

3. Las concentraciones de surfactante cambian y se usan las mismas para ambos: 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50 y 0.80 mg/mL.

Se mantiene la cantidad de solvente en 7 mL, a la cual se le agregan las cantidades de surfactante para obtener la concentración deseada. De igual manera se agrega 1mg de NTC, que se somete a baño ultrasónico por 90 min, observando el cambio de color típico del proceso (véase Figura 3.5).

Ahora, ¿por qué el cambio de solvente? Dado que el objetivo es incluir los nanotubos en una matriz metálica que contiene elementos que se oxidan fácilmente, se esperaría que la inclusión del alcohol en lugar de agua reduzca el riesgo de que ocurra lo anterior.

Por último, en ambos procedimientos y una vez obtenida la dispersión, se procedió con el análisis de su estabilidad. Para ello, los NTC dispersos se evaluaron visualmente después de 24 y 48 h. Posterior a este tiempo, se seleccionaron las mejores muestras para las subsiguientes etapas del procedimiento experimental.

3.4. Decoración de NTC con NPs metálicas.

Como se estableció en apartados anteriores (véase 2.3.3), la decoración de NTC es un proceso adecuado cuando se trata de mejorar algunas de sus características. Para este fin, varios métodos de síntesis se han evaluado mostrando resultados positivos. Sin embargo, muchos de ellos requieren grandes consumos de energía dada la naturaleza del proceso, como puede ser la DQV; otros emplean reactivos tóxicos dañinos para la salud y que, por otro lado, limitan su aplicación en las áreas médica y ambiental, tal es el caso de la decoración por reducción química convencional.

Considerando que este último es adecuado, en el presente trabajo se trata de decorar NTC a través de una de sus variantes, la cual ha sido ampliamente estudiada en los últimos años, se trata de la síntesis verde, y empleando diferentes extractos de plantas. Esto se hace con el fin de promover un método fácil y relativamente económico, en comparación con los reportados hasta ahora. En los siguientes apartados se establece el procedimiento seguido para decorar nanotubos

con NPs metálicas y bimetálicas, estableciendo una ruta efectiva para cada elemento seleccionado.

3.4.1. Preparación de los extractos.

Para la decoración de NTC se eligieron dos plantas que demostraron su efectividad para la síntesis de NPs. Estas fueron cedrón (*A. triphylla*) y pirul (*S. molle*). En ambos casos, la planta se utilizó estando seca, ya que esto facilita su manipulación para la elaboración de la infusión. Los parámetros del proceso de preparación fueron iguales para las dos plantas, tal como se explica a continuación.

En primer lugar, el extracto se preparó moliendo la planta seca en un mortero hasta obtener un polvo homogéneo. A continuación, se pesó un gramo de la planta y se colocó en un vaso de precipitado con 50 mL de agua destilada. Posteriormente se colocó en una parrilla eléctrica a 60 °C con agitación magnética, con una velocidad de agitación de 10 stir, durante 30 min (Figura 3.7). Finalmente, el extracto se mantuvo a temperatura ambiente hasta que se enfrió y se filtró para eliminar los residuos de la planta.



Figura 3.36. Preparación de los extractos para la síntesis verde de NPs.

3.4.2. Decoración con NPs monometálicas de Pt y Pd.

Basándose en previos trabajos realizados dentro del grupo de investigación, se determinó que el extracto de *S. molle* puede aplicarse para la síntesis de NPs de Pt y Pd [147]. Ahora bien, lo importante es determinar si puede actuar de la misma manera cuando se incluyen NTC en el sistema.

Inicialmente se emplea la mejor dispersión de NTC de acuerdo al punto 3.3.1. Cabe aclarar, que estos nanotubos se mantienen en suspensión, por lo que el primer paso consiste en eliminar el líquido. Para ello la suspensión de NTC se sometió a un proceso de centrifugado a 40000 RPM por un tiempo de 15 min, produciendo la precipitación de los mismos. Se eliminó la mayor cantidad posible de sobrenadante y se procedió con la decoración.

En el caso de la decoración con Pt se eligió la dispersión con una concentración de surfactante de 0.2 mg/mL. Una vez centrifugados y recuperados se les agregaron 4 mL del extracto de *S. molle* y 4 mL de una solución de ácido cloroplatínico (H_2PtCl_6), manteniendo la relación extracto/sal de 1:1 para todas las concentraciones seleccionadas. El sistema se mantuvo en baño ultrasónico durante 30 min.

Por otro lado, el proceso se mantuvo para la decoración con Pd, es decir, relación 1:1 extracto/sal y el mismo tiempo de ultrasonido. Los NTC fueron dispersos con una concentración de PVP de 1 mg/mL, la cual mostró los mejores resultados. El precursor de Pd fue tetracloropalladato de potasio (K_2PdCl_4).

Las diferentes molaridades de las sales que se emplearon para el desarrollo de los experimentos se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.5. Diferentes molaridades de las sales empleadas para la decoración de NTC con NPs de Pt y Pd.

Sal	mili Molaridad
H₂PtCl₆	0.25
	0.50
	0.75
K₂PdCl₄	2.0
	2.5
	3.0

3.4.3. Decoración con NPs bimetálicas Ag-Pt y Ag-Pd.

Al igual que para las NPs monometálicas, NTC dispersos con LSS se utilizan para el sistema con Pt y aquellos con PVP para el Pd. El resto del desarrollo experimental se mantiene para ambos procesos de decoración.

Para la formación de las semillas de Ag se utilizaron 3 mL de una solución 2.5 mM de nitrato de plata (AgNO_3), que fueron agregados a 3 mL de extracto de *S. molle* conteniendo 1 mg de NTC en suspensión. Para promover la reacción, la solución se colocó en un horno de calentamiento a 60 °C por 10 min. Finalmente, se adicionaron 1.5 mL de una sal, ya sea H_2PtCl_6 para Pt, o K_2PdCl_4 para Pd. Esto se realizó gota a gota y manteniendo el sistema en baño ultrasónico durante un tiempo de 20 min.

3.4.4. Decoración con NPs bimetálicas Au-Pt y Au-Pd.

Para la decoración con NPs bimetálicas Au-Pt y Au-Pd, el proceso se mantiene de acuerdo al punto 3.4.3, NTC dispersos con LSS se utilizan para la obtención de partículas con Pt y con PVP para el Pd.

Se busca la formación de las semillas de Au manteniendo una relación extracto/sal de 1:1. Los NTC se agregan a 3 mL del extracto de *S. molle* y se mantienen en suspensión. Después, 3 mL de una solución 2.5 mM de ácido tetra-cloroaúrico (HAuCl_4), se añadieron para promover la reacción de formación de las semillas de Au. Nuevamente, la solución se mantuvo en un horno de calentamiento a 60 °C por 10 min. Por último, se adicionaron 1.5 mL de la sal H_2PtCl_6 o K_2PdCl_4 , para la obtención de NPs Au-Pt y Au-Pd, respectivamente. La adición de estas últimas sales se hizo gota a gota mientras se sometía a baño ultrasónico por 20 min.

3.4.5. Decoración con NPs bimetálicas Ag-Au.

En este caso se utilizó solamente lauril sulfato de sodio (LSS). En primer lugar, se midieron 7 mL de agua destilada, a los cuales se adicionaron las cantidades necesarias de LSS hasta obtener

concentraciones de 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 mg/mL. Después, se adicionó 1 mg de NTC a dichas soluciones, las cuales fueron sometidas a baño ultrasónico por aproximadamente 90 min.

Una vez dispersos los NTC se procede a la decoración, mediante el proceso de síntesis de NPs desarrollado por López-Miranda, et. al. [148]. Las sales empleadas fueron AgNO_3 , que actúa como precursor para la síntesis de las semillas de Ag; HAuCl_4 para la formación final de las NPs bimetálicas. Por último, el extracto de la planta *A. triphylla* ejerció la función como agente reductor y estabilizante, preparado de acuerdo al punto 3.4.1.

Inicialmente los NTC dispersos son filtrados nuevamente ser dispersados en 5 mL de extracto, mediante baño ultrasónico por aproximadamente 15 min. En seguida, se agregan 10 mL de una solución 3 mM de AgNO_3 , bajo agitación magnética por 20 min, tiempo adecuado para la formación de las semillas de Ag. Finalmente se agregan 5 mL de la solución 3 mM de HAuCl_4 que promueve la formación de las NPs bimetálicas.

3.5. Fabricación de aleaciones Al-Mg.

De acuerdo a la literatura disponible, las aleaciones de Al y Mg pueden ser obtenidas mediante diversos métodos. Entre ellos, el aleado mecánico constituye una técnica altamente efectiva y viable para su aplicación. A continuación, se presenta la ruta establecida para la obtención de aleaciones Al-Mg con diferentes % en peso de Mg. Como material de partida se adquirieron polvos con las siguientes características: Aluminio (granular < 1 mm) pureza de 99.7 %; Magnesio (chips, 4-30 mesh) pureza de 99.98 %. Además, se eligieron dos composiciones: Al con 2 y 10 % en peso de Mg. Un esquema general del proceso seguido para la obtención de las aleaciones se ilustra en la Figura 3.8.

(a) Aleación Al-10%Mg. El proceso de aleado se desarrolló en un molino planetario RESTCH PM-100, operando a 300 RPM (Figura 3.8a). El vial y medios de molienda (1/4”) fueron de acero endurecido y se fijó una relación peso de bolas/peso de muestra de 20:1.

(a) Aleación Al-2%Mg. Para esta aleación se empleó un molino horizontal de baja energía, operando a 180 RPM (Figura 3.8b). El vial y medios de molienda (1”) fueron de acero inoxidable, con una relación peso de bolas/peso de muestra de 20:1.

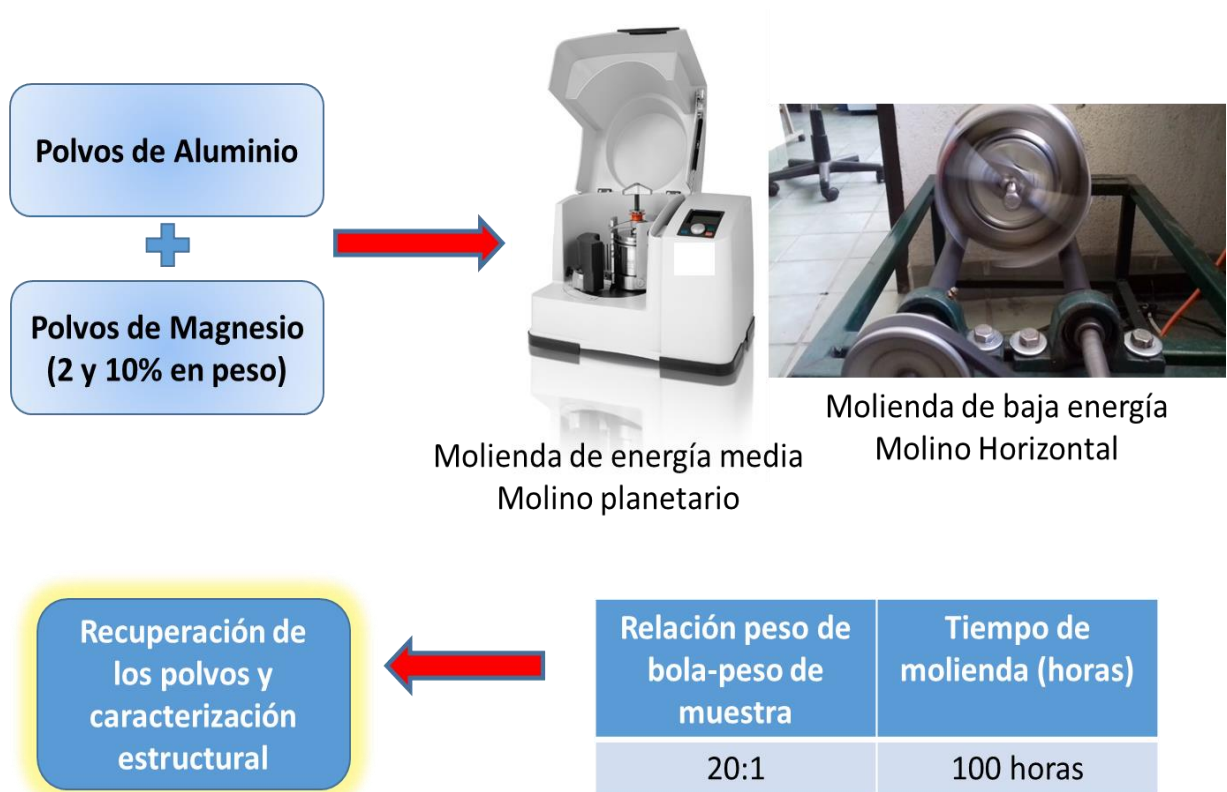


Figura 3.37. Proceso de molienda mecánica para la obtención de las aleaciones Al-2Mg y Al-10Mg.

3.6. Dispersión de NTC en la matriz Al-Mg.

Con la finalidad de mejorar ciertas propiedades de la matriz metálica, se incluyeron NTC como refuerzo, de acuerdo al siguiente procedimiento:

Anteriormente se determinó un proceso de dispersión de NTC incluyendo surfactantes (véase 3.3.2). De los diferentes experimentos que se desarrollaron se eligió solo aquel que presentó los mejores resultados de dispersión y estabilidad. Una vez seleccionada la mejor muestra, los NTC en suspensión se colocaron en un horno de secado a 60 °C, hasta eliminar por completo el alcohol que los contiene, de tal manera que solo se tenga el polvo necesario para su inclusión en la matriz metálica.

Por otro lado, ambas aleaciones, con 2 y 10 % en peso de Mg, fueron reforzadas con un 0.25 % en peso de NTC. Para ello, los polvos de la aleación con los NTC fueron sometidos a un proceso

de molienda mecánica en molino planetario a 250 RPM. La relación peso de bolas/muestra fue de 20:1, empleando un vial y bolas de acero endurecido. En cuanto al tiempo de molienda, este se estableció en 5 min. Se determinó usar tiempos cortos para evitar daños considerables a la estructura de los nanotubos, producto de la energía suministrada durante el proceso.

3.7. Fabricación de piezas del material compuesto Al-Mg/NTC.

Esta etapa se refiere a la obtención de muestras de las aleaciones Al-Mg reforzadas con NTC, que sean adecuadas para el posterior análisis de sus propiedades de dureza. Para este ensayo en particular, lo más común y recomendada es la fabricación de una pastilla, similar a lo observado en la Figura 3.9.

Es importante señalar que, para la obtención de una pieza con las características adecuadas, dos partes del proceso deben ser estudiadas adecuadamente, las cuales se explican más a detalle en los siguientes apartados.

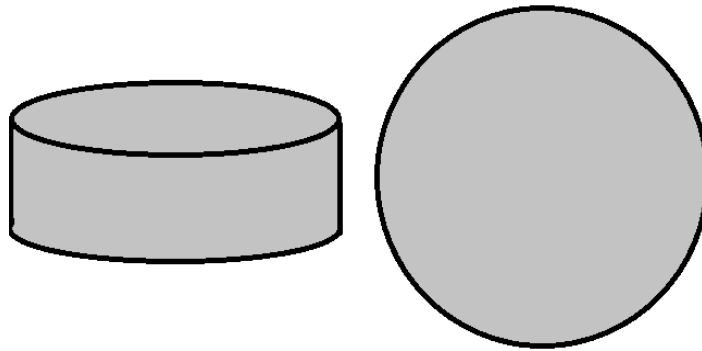


Figura 3.38. Geometría de la pastilla para ensayo de dureza.

3.7.1. Consolidación de los polvos.

Se trata del conformado inicial mediante la aplicación de una carga hasta la obtención de una muestra con la forma deseada. Para este fin se utilizó una prensa hidráulica TRUPER con una capacidad de 20 Ton, además de un dado de 10 mm de diámetro (Figura 3.10).

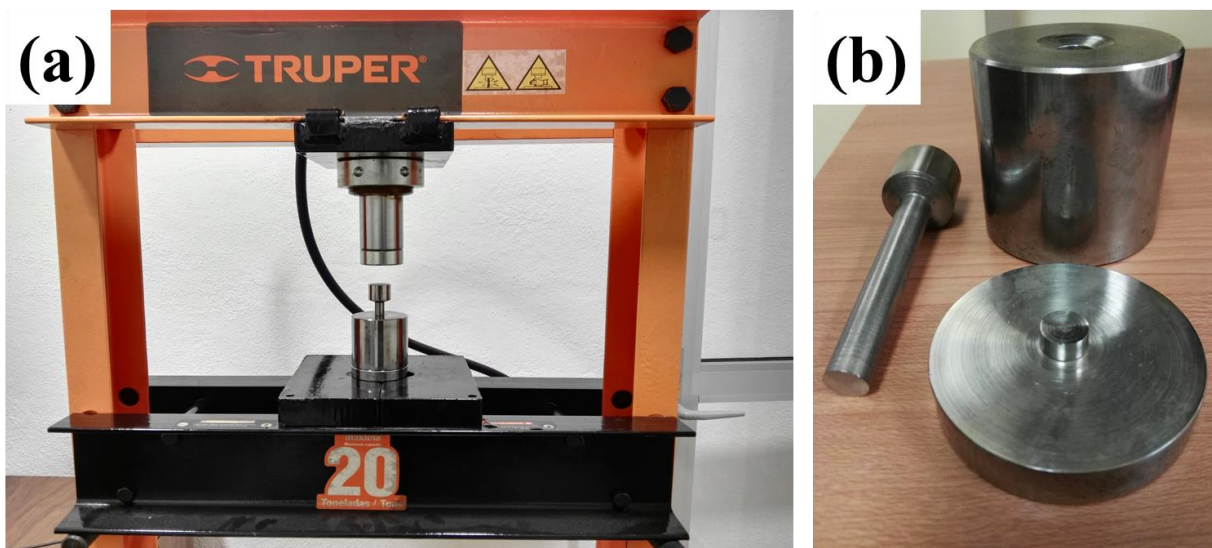


Figura 3.39. Equipo para consolidación de los polvos de aleación Al-Mg: (a) prensa hidráulica TRUPER; (b) dado de acero inoxidable con 10 mm de diámetro.

En primer lugar, se pesaron 5 g de los polvos de aleación con y sin adición de NTC, con el fin de establecer un parámetro de comparación y evaluar la influencia de los nanotubos sobre las propiedades de la matriz metálica. El polvo se colocó en el dado y se comenzó con la aplicación de la carga. Para ello se conservó un incremento de una tonelada por min y manteniendo la carga por 5 min cada 5 Ton. Lo anterior se repite hasta llegar a una carga de 20 Ton, equivalente a una presión de 450 MPa.

Por último, la pastilla es retirada del dado y se mide su densidad en verde mediante el método de Arquímedes. Este, parte del conocimiento del peso de la pieza en seco, la cual, posteriormente es sumergida en un líquido con densidad conocida, permaneciendo en él por aproximadamente 60 min, tiempo tras el cual se toma el peso sumergido. Después, el espécimen es retirado del líquido y se pesa nuevamente, para conocer su peso húmedo. Finalmente, a partir de los valores obtenidos, en conjunto con la densidad del líquido, es posible determinar la densidad en verde del material en cuestión.

3.7.2. Sinterización.

Previo al proceso de consolidación, se desarrolló un análisis térmico de los polvos de aleación tal como fueron obtenidos, esto mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

A partir de él, fue posible calcular la temperatura de sinterización, a la cual fueron sometidos los compactos en verde, empleando un horno Thermolyne, operando con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El tiempo de estadía en el horno fue de 2 h, y las temperaturas empleadas fueron: (a) para la aleación Al-2Mg, 450 °C; (b) se aplicaron dos diferentes temperaturas para la aleación Al-10Mg, 400 y 430 °C, esto debido a la posibilidad de generar fases secundarias a temperaturas por arriba de 410 °C.

Una vez completados los tiempos en el horno, las piezas se templaron en aceite y se limpiaron con hexano, de tal manera que se eliminara todo residuo del aceite. Finalmente, su densidad final fue calculada aplicando el método de Arquímedes, de acuerdo a las consideraciones explicadas anteriormente (véase 3.7.1).

3.8. Aplicaciones de los NTC.

Cuando se aplica un tratamiento superficial o de funcionalización a los NTC, este se hace con la finalidad de dotarlos con ciertas características que sean adecuadas para su aplicación en áreas específicas. En el presente trabajo de investigación se utilizaron diferentes procesos de funcionalización, los cuales están destinados a cumplir una labor en particular. La metodología empleada para este aspecto en específico se establece a continuación.

3.8.1. NTC decorados para la remoción de colorantes.

Aunque la metodología es muy similar, se distinguen dos procesos, uno para las NPs de Ag-Au, y otro para los sistemas con Pt y Pd. Sus características principales serán explicadas a detalle. Antes de iniciar, es importante señalar que los NTC se mantuvieron en la solución donde se desarrolló la síntesis y decoración con NPs.

En el primer caso (NTC/NPs Ag-Au), el estudio se enfocó en la capacidad de remoción del colorante azul de metileno (AM). Para ello, 2 mL de una solución 2 mM de AM fueron mezclados con un 1 mL de la solución conteniendo los NTC decorados. Finalmente, se incorporaron 0.1 mL de una solución 0.1 mM de borohidruro de sodio (NaBH_4), el cual actúa como una especie de catalizador dentro del proceso. Para el análisis se realizaron mediciones

cada 5 min mediante la técnica de espectroscopía UV-Vis, hasta un tiempo máximo de 20 min, donde se evaluó la capacidad de degradación.

Para los sistemas con Pt y Pd, se evaluó la remoción de los colorantes AM, índigo carmín (IC) y rodamina B (RoB). Para el análisis 1.5 mL de las soluciones de los diferentes colorantes se adicionaron a 1.5 mL de las soluciones conteniendo los NTC decorados con NPs de Pt, Pd, Ag-Pt, Ag-Pd, Au-Pt y Au-Pd. Las molaridades de las soluciones de los colorantes se presentan en la Tabla 3.2. La evaluación procedió a través de la técnica de UV-Vis, haciendo lecturas cada 10 min, hasta llegar a la degradación completa de uno de los colorantes. Debe notarse que para este estudio no se utilizó NaBH_4 , ya que se quiere mantener el proceso “verde” y evitar el uso de compuestos tóxicos.

Tabla 3.6. Molaridades de las soluciones de AM, IC y RoB, empleados para el análisis de remoción.

Colorante	Molaridad
Azul de metileno	0.03 mM
Índigo carmín	0.06 mM
Rodamina B	0.03 mM

3.8.2. NTC como refuerzo en aleaciones Al-Mg.

El objetivo primordial cuando se desarrolla un material compuesto es mejorar sus propiedades en comparación con su homólogo sin refuerzo. Como es sabido, las aleaciones de Al y Mg son ligeras y estos elementos son altamente maleables, sin embargo, una desventaja que presentan es su baja dureza. Por lo tanto, se espera que el compuesto aleación Al-Mg/NTC presente un mejor comportamiento en este aspecto.

A los materiales fabricados previamente, se les aplicó un tratamiento de desbaste con papel de SiC, pasando por las numeraciones 600, 800, 1000 y 1500, las cuales se refieren a los granos por pulgada cuadrada. A continuación, se les midió la dureza Vickers, de acuerdo a las siguientes condiciones:

- Carga aplicada: 1 Kg.

- Número de mediciones: 10.

3.9. Técnicas de caracterización.

Con el propósito de determinar las características de los materiales sintetizados durante las diferentes etapas del procedimiento, diversas técnicas fueron empleadas, cada una aportando un análisis significativo para la determinación de la eficiencia de los procesos. En los próximos párrafos se da una breve introducción a dichas técnicas y el segmento del procedimiento en el cual se aplicaron.

3.9.1. Difracción de rayos-X (DRX).

Se trata de una técnica específica para la determinación de las características microestructurales de los materiales, en concreto, para la determinación de la fase o fases que pueden componer una muestra en particular. Además, mediante el tratamiento de los datos que nos proporciona es posible determinar otros aspectos, como puede ser el tamaño del cristal y el esfuerzo interno. El equipo utilizado es un difractómetro de rayos-X de la marca Bruker, modelo D8 Advance Da Vinci, operando con radiación $\text{CuK}\alpha$.

Análisis realizados:

- Determinación de la formación de NTC y la presencia de contaminación producto del proceso de síntesis. Además, confirma la efectividad del proceso de purificación para eliminar las impurezas.
- Ayuda a establecer la presencia de NPs cuando se desarrolla el proceso de decoración de los nanotubos.
- Análisis de la formación efectiva de la aleación Al-Mg con diferentes % en peso de Mg. A partir de estos datos, también es posible tener un aproximado del tamaño de cristal y el esfuerzo interno de los materiales sometido a aleado mecánico, mediante la aplicación de software especializado y disponible en línea (Xpowder).
- Después de la sinterización de los polvos de aleación, ayuda a establecer la formación de fases secundarias, producto de la aplicación de elevadas temperaturas.

3.9.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Se trata de una técnica de microscopía altamente utilizada en el área de la ciencia de materiales. Posee una gran variedad de alternativas que ayudan a determinar características del material como son, morfología, composición química, tamaño de partículas, entre otras. Es por ello que se considera indispensable su manejo durante las diferentes etapas de la experimentación, permitiendo el desarrollo de análisis importantes como son:

- Morfología y diámetro de los NTC tal como fueron sintetizados y después del proceso de purificación.
- Determinar la presencia de partículas contaminantes y, mediante un análisis químico, la composición de las mismas.
- Establecer el grado de empaquetamiento de los NTC antes y después de los procesos de dispersión con surfactantes.
- Análisis de la efectividad del proceso de decoración, pudiendo observar si se lograron sintetizar las NPs y si estas se encuentran decorando o no a los nanotubos.
- Conocer la evolución de la morfología y tamaño de partícula de los polvos de aleación Al-Mg, mediante la adquisición de muestra en tiempos determinados del proceso.
- Evaluación de la dispersión de NTC en la matriz metálica Al-Mg, observando características como la homogeneidad de dicha dispersión.

En este caso, se utilizaron dos equipos: (1) JEOL modelo 6400; (2) JEOL JSM 7600F.

3.9.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET).

La MET es una técnica especializada, que ofrece la posibilidad de realizar estudios específicos en los materiales que se desee. Entre sus funciones principales se encuentra la determinación del tamaño de partícula, análisis estructural por medio de la técnica de alta resolución, determinación de la composición empleando análisis químico y observación directa de la estructura a través de la obtención del patrón de difracción de electrones. El instrumento

utilizado fue un modelo Philips Tecnai F-20 que, en el presente trabajo, se aplicó en el desarrollo de diversos análisis por MET, entre ellos:

- Ayuda a determinar valores como el diámetro y longitud promedio de los nanotubos. También sirve para conocer la estructura de los mismos, logrando observar si se trata de NTC de pared simple o múltiple, el número de paredes para el último caso y, gracias a la técnica de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés), determinar la estructura cristalina.
- Evaluación de la decoración de los NTC, tamaño de las NPs y su distribución homogénea en la superficie de los nanotubos. También ayuda a establecer la interacción entre las NPs y la superficie de los NTC, es decir, ofrece la posibilidad de determinar el tipo de crecimiento de las NPs, ya sea homogéneo o heterogéneo.
- Determinación de la formación de la solución sólida durante el proceso de elaboración de las aleaciones Al-Mg, así como el tamaño de partícula de las mismas.

3.9.4. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

Se trata de un análisis químico, el cual ayuda a conocer los grupos funcionales que se pueden encontrar en un material, ya sea polvo o que se encuentre en suspensión. Se basa en la identificación de vibraciones o contracciones en los enlaces intermoleculares, por lo que la detección de cambios en los modos, indican modificaciones que pueden ser de interés.

En este caso, este método fue aplicado para evaluar el proceso de purificación de los NTC, realizando un análisis antes y después para, basado en los grupos funcionales que se detectan, conocer la interacción de los NTC con los compuestos utilizados para la eliminación de impurezas. Usualmente, se reconocerían solamente las vibraciones producidas por el enlace C=C, por lo que la presencia de otro tipo de bandas ayuda a estimar la contaminación presente en los nanotubos. El instrumento utilizado fue un espectrofotómetro de la marca Bruker modelo Tensor 27, con una resolución de 4 cm^{-1} .

3.9.5. Espectroscopía Raman.

Esta técnica ha sido ampliamente utilizada para el análisis de NTC, sobre todo cuando se aplican los diversos métodos de funcionalización. Al igual que en FTIR, se buscan los modos de baja frecuencia como son los vibratorios.

En base a ello, es posible conocer interacciones entre los NTC y otras moléculas que pueden estar presentes durante ciertas etapas de la investigación. Más específicamente, la dispersión con surfactantes involucra la presencia de moléculas orgánicas que tienen un contacto directo con la superficie de los NTC. Por lo tanto, un estudio por espectroscopía Raman es adecuado para establecer la eficiencia en el uso de compuestos como LSS y AETA, para lograr la desaglomeración de los nanotubos. Este estudio se desarrolló en un espectroscopio de la marca Bruker, modelo Senterra.

3.9.6. Espectroscopía UV-Vis.

Su fundamento es la aplicación de una radiación electromagnética, cuya longitud de onda se encuentra en el rango de 100-800 nm. Cuando esta radiación interactúa con la materia, una parte es absorbida, provocando cambios en los niveles energéticos de las partículas, moléculas, etc., llevándolos a un estado de excitación. Estos cambios son característicos de cada material y son reflejados en forma de bandas cuando se obtiene un espectrograma. Por lo tanto, la posición de una banda sirve como una aproximación inicial para determinar la presencia de un material en específico. Esta espectroscopía de absorción se midió en un aparato de la marca Ocean Optics y se aplicó durante tres etapas del desarrollo experimental:

- Primero, para el análisis de la dispersión de NTC empleando diferentes surfactantes y con diferentes concentraciones. En base a los espectros obtenidos y de manera cualitativa, se selecciona la mejor dispersión que será utilizada en etapas posteriores.
- Esta técnica también es importante cuando se habla de la decoración de NTC. A través de ella se determina, de manera inicial, la formación de las NPs. Además, en función de las características del espectro, también proporciona elementos para definir si se ha logrado la decoración de los NTC.

- Por último, todos los estudios de remoción de colorantes se llevan a cabo mediante esta técnica, aplicando un estudio de la cinética que implica la obtención de espectros en una secuencia de tiempos bien establecida. La disminución de la banda característica del colorante se traduce en una degradación efectiva.

3.9.7. Análisis térmico DSC-TGA.

Estos análisis en conjunto constituyen una técnica adecuada para la determinación del comportamiento de un material en un rango de temperatura determinado. Por un lado, mediante DSC se determinan los diversos eventos térmicos que pueden presentarse a lo largo del análisis; mientras que TGA ofrece una visión de la evolución del material en términos de pérdida y/o ganancia de masa.

Cuando se habla de procesos de sinterización, poder precisar la temperatura adecuada es un punto clave. De esta manera, la utilidad del estudio DSC recae en la posibilidad de conocer la temperatura de fusión de los polvos obtenidos por aleado mecánico, a partir de la cual se obtiene la temperatura de sinterización. Para este análisis, se empleó un equipo de la marca TA Instruments, modelo SDT Q-600.

3.10. Resumen del capítulo.

La importancia del presente capítulo se debe a que en él se establecen los procedimientos a seguir para la consecución de los objetivos que fundamentan la investigación. Así, la metodología experimental debe ser clara y replicable, de tal manera que se pueda corroborar cada uno de los experimentos realizados. A continuación, se presenta un resumen de los aspectos más destacados con respecto al desarrollo experimental.

1. Dentro de los diversos métodos disponibles para la síntesis de NTC, la variante de la DQV conocida como spray pirolisis, es la adecuada para la obtención de NTC de pared múltiple.

2. Para la purificación de NTC se utilizaron tratamientos con ácidos, que anteriormente han demostrado ser efectivos para estos fines. El proceso se aplica previo a la dispersión con surfactantes.
3. Dos métodos de funcionalización fueron aplicados para mejorar las características de los NTC y que éstos puedan cumplir para su aplicación en diversas áreas. Estos métodos son: (a) dispersión con surfactantes, usando diferentes compuestos como son LSS, AETA y PVP; (b) decoración con NPs metálicas, entre ellas Pt, Pd, Au-Pt, Au-Pd, Ag-Pt, Ag-Pd y Ag-Au.
4. Molienda mecánica de media y baja energía fueron utilizadas para la fabricación de aleaciones de Al con contenidos en peso de Mg de 2 y 10 %.
5. Los NTC decorados serán destinados a la remoción de diversos colorantes como son AM, IC y RoB. Por otro lado, NTC dispersos son utilizados como refuerzo en la matriz metálica Al-Mg, con el propósito de evaluar incrementos en su dureza.
6. Finalmente, todos los materiales obtenidos en las diferentes etapas del desarrollo experimental serán estudiados mediante las técnicas de caracterización que ofrezcan los mejores datos para su adecuado análisis.

Capítulo IV. Resultados y discusión.

Una vez desarrollada la metodología experimental, el siguiente paso es el análisis de los resultados, lo cual constituye la parte medular de un trabajo de investigación.

En los siguientes apartados, se presentan los resultados obtenidos durante cada una de las etapas del proceso, comenzando por la síntesis de NTC, así como cada uno de los procesos de funcionalización que se aplicaron, purificación, dispersión y decoración.

Se evalúa la eficiencia del método de aleado mecánico en la formación de la aleación Al-Mg con diferentes contenidos en peso de Mg (2 y 10 %). De la misma manera se presentan los resultados de dispersión de NTC en la matriz metálica y la obtención de compactos y su posterior sinterización.

Finalmente, se analizan las aplicaciones que pueden tener los NTC, como materiales activos para la remoción de colorantes cuando están decorados, o como refuerzo en matriz metálica para la mejora de sus propiedades mecánicas cuando se encuentran dispersos.

Debe notarse que todos los resultados son discutidos en función de la literatura disponible, es decir, trata de hacerse una comparación con los resultados obtenidos por diferentes autores, de tal manera que se hagan notar las virtudes y/o deficiencias del proceso.

4.1. Síntesis de NTC.

La primera etapa del proceso experimental se refiere a la síntesis de NTC mediante el método de spray pirolisis, el cual, como se ha mencionado anteriormente, ha sido empleado por varios autores debido a la facilidad para obtener mayores cantidades de nanotubos y porque se trata de un procedimiento escalable a nivel industrial [149].

Estructuralmente, los NTC se conforman por una o varias capas de carbón grafito enrolladas y dispuestas a lo largo de un eje. De esta manera, es de suponerse que una técnica como DRX debe ser la primera en emplearse, con la finalidad de determinar la posible formación de NTC. La Figura 4.1, corresponde al patrón de DRX de los polvos tal como fueron obtenidos por el método de síntesis antes mencionado. Se pueden observar las reflexiones características de la estructura del grafito, sobre todo la principal ubicada en $2\theta = 23^\circ$ correspondiente a los planos (002), corroborando la presencia de estructuras de carbono (JCPDS 03-065-6212).

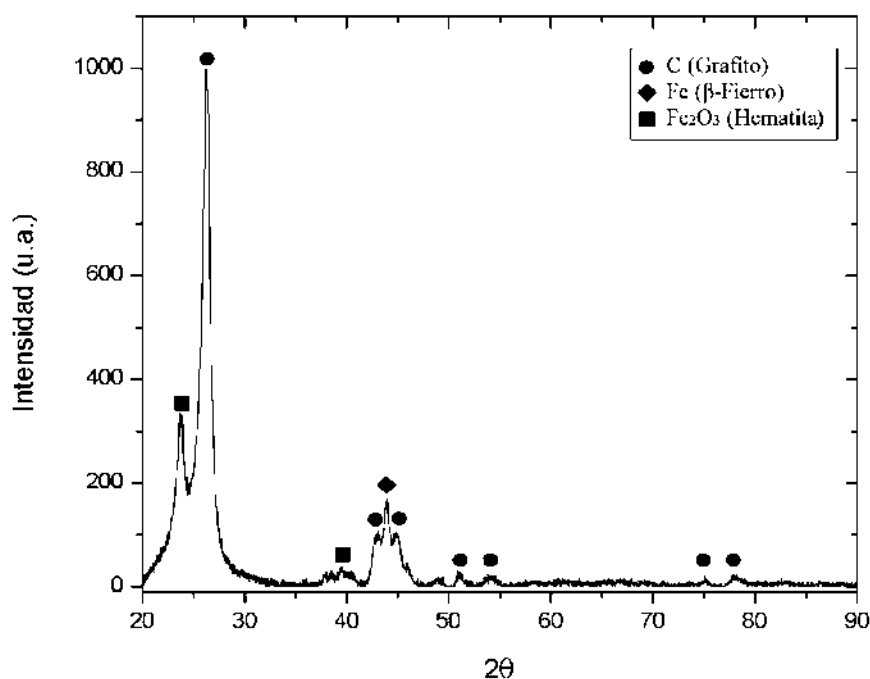


Figura 4.40. Patrón de DRX de los NTC tal como fueron sintetizados.

Además del grafito, existen otros picos en el patrón, que son atribuidos a la presencia de impurezas, por ejemplo, la reflexión ubicada en el ángulo $2\theta = 44^\circ$ correspondiente a los planos

(101) de la estructura cúbica del hierro (JCPDS 01-089-4186), el cual es producto del catalizador residual. Adicionalmente, aparece la estructura de la hematita, que es un óxido de hierro (JCPDS 01-089-2810), cuyas reflexiones son aquellas propias de los planos (110) y (210) para un ángulo $2\theta = 23^\circ$ y 39° , respectivamente.

Con la premisa de determinar las características morfológicas, así como para corroborar lo establecido mediante DRX, se desarrolló un estudio complementario por MEB y los resultados se muestran en la Figura 4.2. La micrografía de MEB en el inciso a, presenta los NTC tal como fueron sintetizados, observados en bajas magnificaciones. Los nanotubos poseen un elevado grado de empaquetamiento y presencia de partículas catalíticas remanentes del proceso de síntesis; también es claro que su longitud llega a alcanzar varios micrómetros. Por otro lado, la Figura 4.2b, registrada a mayores magnificaciones, permite corroborar la existencia de partículas contaminantes y determinar de manera adecuada el diámetro de los nanotubos. A partir de un conteo y medición del diámetro en la muestra, se obtuvo un diámetro promedio de 80 nm. Por último, la Figura 4.2c, corresponde al análisis químico por EDS, en donde se tiene, además de la señal característica del C, un par de señales pequeñas correspondientes al Fe y al O, que están asociadas con las impurezas presentes en los NTC y que fueron señaladas anteriormente (véase Figura 4.1). De acuerdo a estudios realizados por diversos investigadores, estas impurezas residuales del catalizador (en este caso Fe), y su oxidación producto de las elevadas temperaturas durante la síntesis, o partículas de carbón amorfo son comunes en los procesos de síntesis de NTC [150, 151].

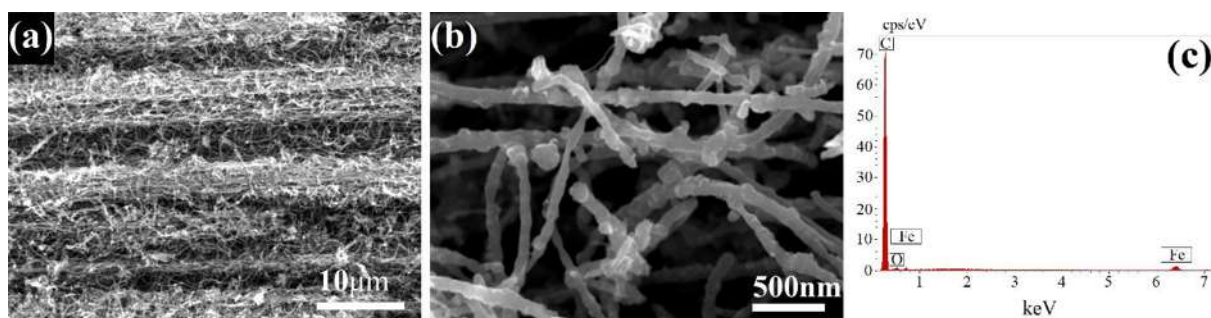


Figura 4.41. Imágenes de MEB de los NTC tal como fueron sintetizados: (a) baja y (b) alta magnificación; (c) espectro EDS mostrando la presencia de elementos C, Fe y O (nanotubos e impurezas).

Además de los estudios previos, la MET ayuda a conocer las características de los NTC, tanto en sus dimensiones, como en lo referente a su microestructura, sobre todo en la determinación del tipo de nanotubos que se obtienen, ya sean de simple o múltiple pared. El análisis se resume en las imágenes de la Figura 4.3. Inicialmente se observa una imagen de campo claro (Figura 4.3a), la cual permite observar con mayor detalle las impurezas inherentes al proceso de síntesis. A diferencia de lo observado por MEB (véase Figura 4.2), los nanotubos se encuentran considerablemente menos aglomerados, esto se debe al procedimiento para la preparación de la muestra, la cual se dispersó en alcohol mediante baño ultrasónico; las vibraciones generadas por este ayudan a desaglomerar en cierta medida los NTC. La Figura 4.3b, corresponde a una imagen de campo oscuro, la cual se obtiene en la misma zona en su homóloga de campo claro del inciso (a). En ella, los puntos que se iluminan pertenecen a las partículas residuales.

De la misma manera, es indispensable conocer la estructura de los nanotubos, ya que muchas de sus propiedades dependen de ello, más específicamente del número de capas que lo conforman. Para este fin, se aplica la técnica de alta resolución disponible en el equipo, la cual se presenta en la Figura 4.3c. En esta micrografía se observan diferentes contrastes de los NTC, comenzando en el centro con una región más oscura, siendo la parte hueca; hacia sus extremos, el contraste se hace más claro, con una serie de líneas que corresponden, cada una a una capa de carbón grafito, lo cual se corrobora después de realizar las respectivas mediciones, obteniendo una distancia interplanar de 0.332 nm, para los planos (002) de la estructura antes mencionada. Para el nanotubo presente en la figura, se contabilizan un total de 30 capas que, al enrollarse dan un total de 60 distancias observables.

Por otro lado, de acuerdo a lo reportado por otros investigadores, ciertas partículas pueden permanecer como contaminación no solo en la superficie de los NTC, sino que muchas de ellas se encuentran incrustadas en los mismos [152]. La síntesis a través del método de spray pirolisis no es la excepción y esto queda claro en la Figura 4.3d. En ella, nuevamente se observa el interlineado perteneciente a las paredes de los nanotubos, pero también se tiene una partícula como impureza, la cual también posee líneas de alta resolución que, al ser medidas, proporcionan una distancia de 0.203 nm correspondiente a los planos (110) de la estructura fcc del Fe.

Finalmente, se establece que el uso de una variante de la DQV como es la de spray pirolisis, puede ser aplicada para la síntesis de NTC. Mediante los parámetros establecidos previamente, los productos obtenidos poseen un elevado grado de empaquetamiento, con la presencia de impurezas y con una estructura de múltiples capas. Resultados similares empleando esta técnica han sido reportados previamente [153].

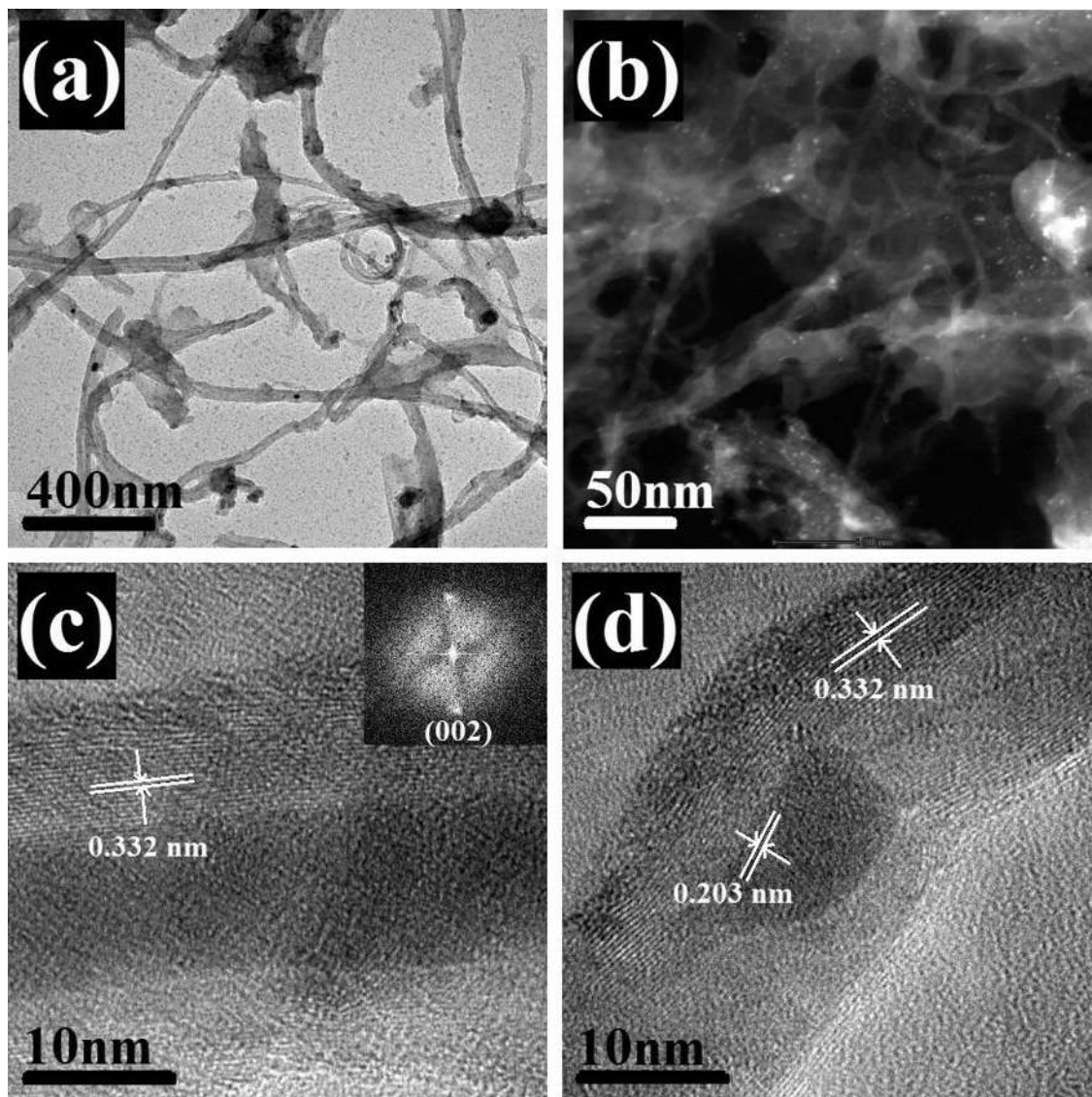


Figura 4.42. Imágenes de MET de los NTC tal como fueron sintetizados: (a) campo claro, (b) campo oscuro, (c) alta resolución mostrando la estructura y, (d) alta resolución de una partícula contaminante de Fe.

4.2. Purificación de NTC.

Como se observó en las figuras anteriores, la cantidad de impurezas presentes en los NTC es considerable, por lo que se establece la necesidad de aplicar un tratamiento de purificación con ácidos. La función de éste, será la de eliminar la mayor cantidad de impurezas como sea posible, pero sin afectar la integridad de los nanotubos. Para evaluar la eficiencia del proceso, el primer paso fue realizar un estudio por espectroscopía FTIR (Figura 4.4). El espectro con la línea en color negro, pertenece a los NTC tal como fueron sintetizados. Mediante esta técnica es difícil determinar la presencia de partículas de Fe en la superficie de los nanotubos, sin embargo, en base a los grupos funcionales presentes en el espectro es posible determinar si existe cierto grado de oxidación en la muestra. Por ejemplo, el surgimiento de la banda en 1728 cm^{-1} correspondiente a grupos C=O, en conjunto con la banda principal de C=C (1629 cm^{-1}), puede interpretarse como oxidación en la superficie. Este tipo de espectro es común para nanotubos de carbono sintetizados por spray pirolisis y empleando ferroceno para su producción [154].

El espectro anterior se compara con el obtenido después del tratamiento con ácidos, de tal manera que sea posible tener una idea inicial acerca de lo que ocurre superficialmente en los NTC; el espectro es presentado en color rojo. En general, las bandas identificables antes de la purificación se encuentran posteriormente, aunque después se hacen un poco más intensas, sobre todo la correspondiente al grupo C-H ($\sim 2925\text{ cm}^{-1}$). Esto también puede interpretarse como la presencia de un mayor número de grupos funcionales de este tipo, producto del tratamiento y las altas cantidades de hidrógeno que se introducen en los ácidos. Además, también aparecen nuevas bandas cerca de 700 cm^{-1} , región de la huella digital en la que se encuentran diversos compuestos orgánicos.

En principio, esta técnica no proporciona información acerca de lo que ocurre con la contaminación en los NTC, o si esta en realidad se eliminó. Sin embargo, ayuda a conocer el efecto superficial que el tratamiento promueve, dotándolos de una mayor cantidad de grupos funcionales en la superficie, lo cual puede considerarse como un primer paso de funcionalización y que es benéfico para ciertas aplicaciones, como es reportado por varios investigadores.

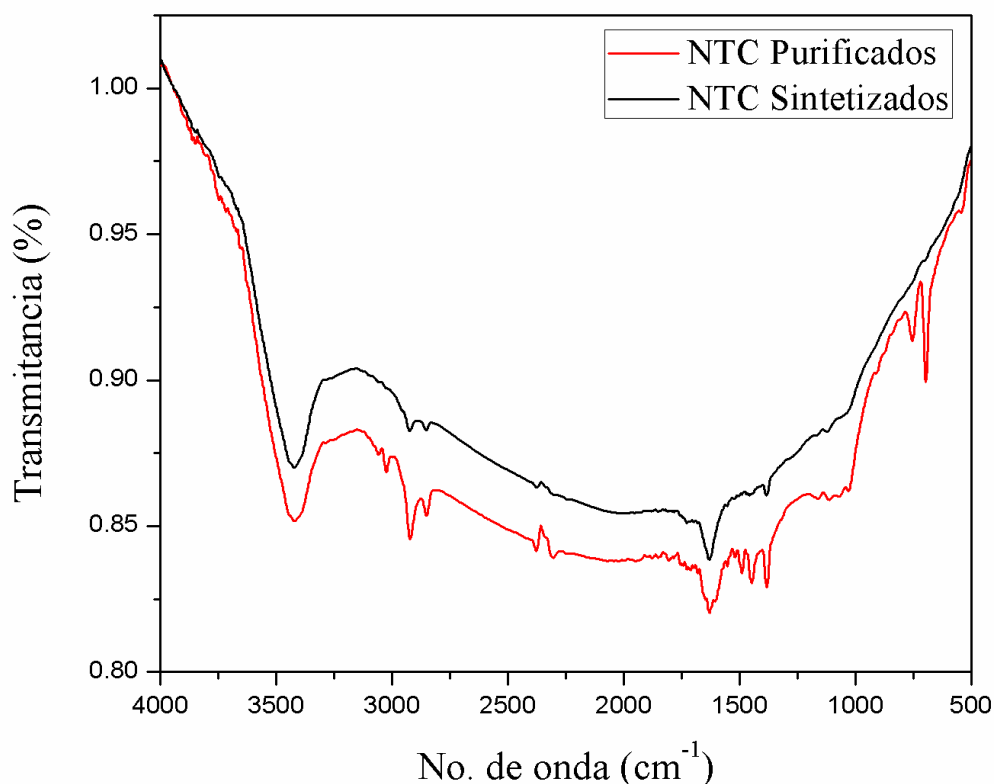


Figura 4.43. Espectros FTIR de los NTC antes y después del tratamiento de purificación con ácidos.

Después del análisis por FTIR, queda como punto pendiente determinar la efectividad en la eliminación de las partículas contaminantes, por lo que los siguientes estudios se enfocan en ello. A continuación, se tiene el patrón de DRX después del proceso de purificación (Figura 4.5).

De acuerdo a lo observado, es claro que dicho tratamiento tuvo un impacto efectivo en la eliminación de impurezas encontradas en los polvos tal como fueron sintetizados. Aunque las partículas del catalizador (Fe) no se eliminaron por completo, sí se observa una disminución considerable en función de la intensidad de los picos de Fe con respecto al C en el ángulo $2\theta = 44^\circ$. Por otro lado, el contaminante óxido de hierro fue eliminado efectivamente, observado por la ausencia de las reflexiones características en $2\theta = 23$ y 39° . De acuerdo a lo presentado por rayos-X, el tratamiento de purificación desarrollado es viable para su implementación.

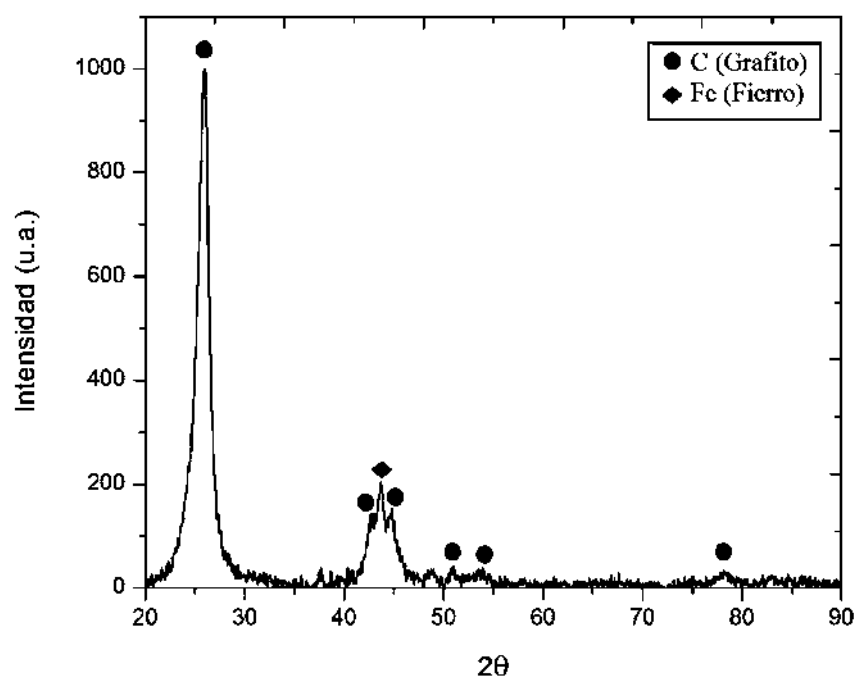


Figura 4.44. Patrón de DRX de los NTC después del tratamiento de purificación con ácidos, observando reflexiones de los NTC (JCPDS 03-065-6212) y del Fe (JCPDS 01-089-4186).

Ahora bien, un análisis por MEB puede ayudar a corroborar lo anterior, sobre todo, observar directamente la presencia o no de impurezas. La micrografía de la Figura 4.6a, muestra los NTC antes de la purificación, donde se aprecian las partículas contaminantes. Como se mencionó anteriormente, las impurezas provienen principalmente del catalizadores de Fe, tal como lo hace constar el espectro EDS de la Figura 4.6b.

Por otro lado, ¿cuál es el efecto del tratamiento con ácidos sobre la morfología y nivel de contaminación de los NTC? La imagen de la Figura 4.6c, proporciona los elementos necesarios para responder esta pregunta. En primer lugar, en lo referente a la eliminación de impurezas, se tiene una disminución considerable de las mismas, observando una cantidad mínima de partículas residuales. Además de ello, es claro que se disminuye el grado de aglomeración de los NTC, por lo que la aplicación de este procedimiento puede ser benéfico para etapas posteriores del desarrollo experimental, específicamente facilitando la dispersión de los nanotubos. Finalmente, la Figura 4.6d, incluye el análisis químico por EDS, donde se tiene una disminución considerable, aunque no completa de las señales de Fe, lo cual coincide con lo observado en las micrografías y que se determinó previamente por DRX.

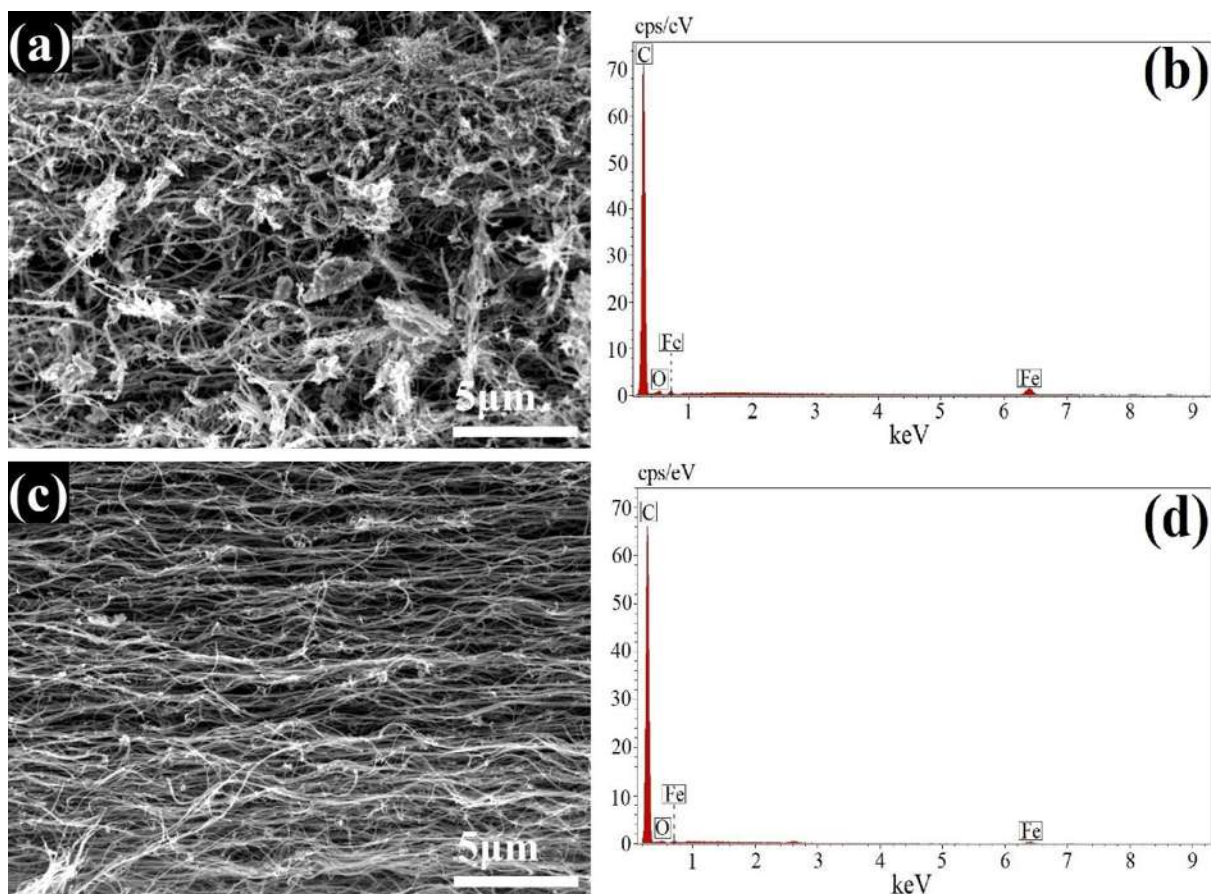


Figura 4.45. (a) Micrografía de MEB de los NTC antes del tratamiento con ácidos y, (b) su correspondiente espectro EDS; (c) imagen de MEB de los NTC después de la purificación y, (d) su correspondiente espectro EDS.

Para que los resultados del análisis químico sean más claros, la Tabla 4.1 presenta la cuantificación de los elementos señalados en los espectros. El dato más significativo corresponde al Fe, presente en un 8.78 % en peso antes de la purificación y disminuyendo a 2.47 % después del mismo.

Tabla 4.7. Cuantificación del % en peso de los elementos presentes en la muestra de NTC, antes y después del tratamiento con ácidos.

Elemento	% peso antes	% peso después
Carbono	87.57	93.95
Hierro	8.78	2.50
Oxígeno	3.64	3.55

Aunque el proceso no se ha llevado al 100 %, los resultados son adecuados y, por lo tanto, un tratamiento con ácidos es recomendado para aumentar el grado de pureza de los NTC. Estas observaciones coinciden con otras investigaciones, que han presentado resultados similares y empleando diferentes ácidos [49, 64, 155].

4.3. Dispersión de NTC.

Como se estableció previamente en el desarrollo experimental (véase 3.3), la dispersión de los NTC se hace en función de la aplicación final que se espera para ellos. Es por eso que se aplican dos diferentes procedimientos, aunque básicamente son idénticos, excepto por el tipo de solvente que se utiliza, ya sea agua destilada o alcohol isopropílico. La Figura 4.7, muestra una serie de dispersiones en solución acosa con la finalidad de que el lector pueda distinguir entre una dispersión adecuada y una deficiente. Por ejemplo, en las Figuras 4.7a y b, se tienen buenos resultados, caso contrario con las Figuras 4.7c y d. En los siguientes párrafos se presentan y discuten los resultados de dispersión.

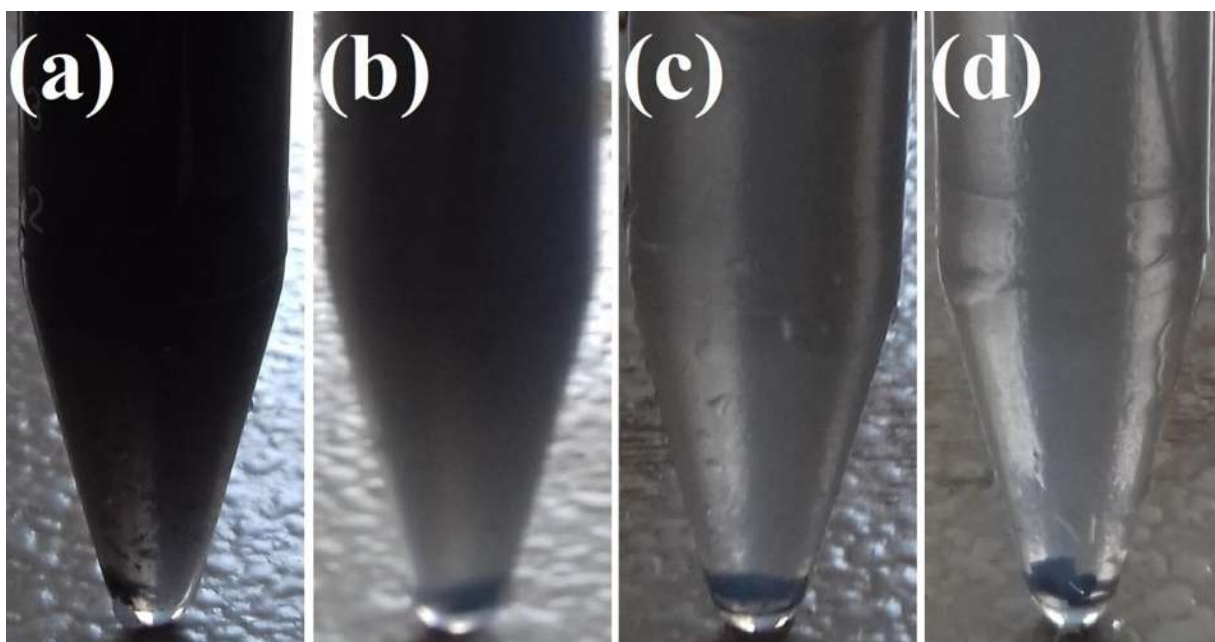


Figura 4.46. Imágenes representativas de la dispersión de NTC empleando surfactantes: (a) y (b) buena dispersión; (c) y (d) dispersión deficiente.

4.3.1. Dispersión de NTC en solución acuosa.

Para lograr una dispersión homogénea de los NTC, se utilizan diversos agentes surfactantes. La elección del mismo está en función de muchos factores, entre ellos, el tipo de solvente. Para este caso se eligieron dos compuestos, LSS y PVP, ambos solubles en agua. Una técnica básica y que permite crear un primer criterio para la determinación de la eficacia en el proceso es la espectroscopía UV-Vis. Dependiendo de la intensidad de la banda característica, así como de su ancho y simetría, se puede hablar acerca de una mejor o peor dispersión.

(a) LSS para decoración con Pt, Ag-Pt y Au-Pt.

En primer lugar, se tienen los resultados de los NTC que han de ser decorados con NPs del sistema de Pt, con concentraciones de surfactante de 0.2, 0.6 y 1 mg/mL. Los espectros UV-Vis para la dispersión usando LSS en solución acuosa son mostrados en la Figura 4.7. Como se observa, una banda de absorción está presente con una longitud de onda aproximada de 275 nm. Otros autores han reportado la banda de absorción de NTC en longitudes de onda similares a la obtenida en este trabajo [156]. De los espectros, aquel que presenta mayor absorbancia es el correspondiente a una concentración de 6.0 mg/mL de surfactante, lo cual quiere decir que la cantidad de material con las características para absorber en este rango es mayor en comparación con el resto de las muestras. Sin embargo, el ancho de la banda es mayor y menos simétrica, lo que indica una distribución de tamaño más amplia, posiblemente por la existencia de paquetes de NTC más grandes, significando una menor dispersión. Por otro lado, el espectro obtenido para una concentración de 1 mg/mL tiene la intensidad más baja y la banda característica apenas es perceptible. En base a este estudio, la muestra con 2.0 mg/mL presenta los mejores resultados, sin embargo, mayor análisis es necesario para corroborar lo anterior.

Para complementar el estudio anterior y observar directamente el grado de dispersión de los nanotubos, la Figura 4.8 contiene los resultados del análisis por MEB. La micrografía de la Figura 4.8a, muestra la dispersión con una concentración de LSS de 0.2 mg/mL, exhibiendo nanotubos con baja aglomeración, además de que no se aprecia exceso de surfactante. Cuando se incrementa la concentración de surfactante hasta 6 mg/mL (Figura 4.8b), es claro que los NTC se encuentran más aglomerados, lo cual puede ser interpretado como un exceso de LSS, provocando la unión entre los nanotubos por la creación de cadenas de material orgánico. Esto

coincide con lo presentado por la muestra con 1.0 mg/mL de LSS, que tiene NTC mayormente unidos por una especie de película orgánica, que se hace evidente por una diferencia considerable en el contraste de los nanotubos, en comparación con las muestras anteriores. De acuerdo a lo establecido, la mejor dispersión se tiene con la más baja concentración de LSS de 0.2 mg/mL. Esto coincide con lo demostrado por diversos autores, quienes también encontraron que bajas concentraciones de surfactante ofrecen las mejores dispersiones [68].

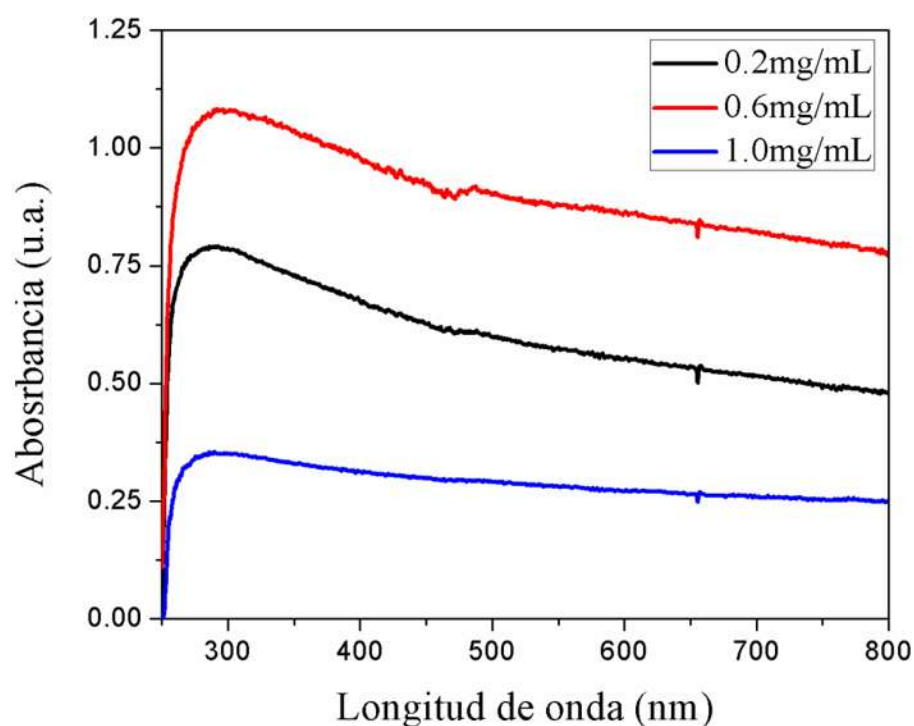


Figura 4.47. Espectros UV-Vis de la dispersión de NTC empleando LSS en solución acuosa, con diferentes concentraciones de surfactante: 0.2, 0.6 y 1.0 mg/mL.

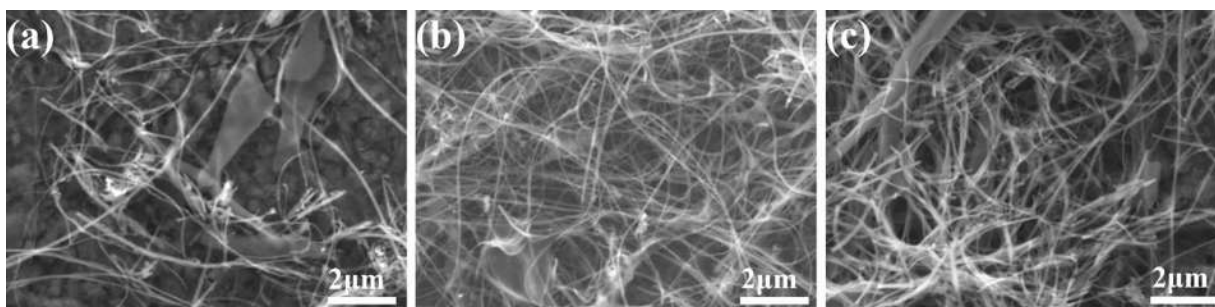


Figura 4.48. Micrografías de MEB de los NTC dispersos empleando diferentes concentraciones del surfactante LSS: (a) 0.2 mg/mL, (b) 0.6 mg/mL y, (c) 1.0 mg/mL.

(b) PVP para decoración con Pd, Ag-Pd y Au-Pd.

La mejor dispersión de NTC con PVP será utilizada para la decoración con NPs del sistema de Pd, tanto monometálicas, así como bimetálicas. Las concentraciones de surfactante se mantuvieron en 0.2, 0.6 y 1.0 mg/mL. De acuerdo a lo observado en la Figura 4.10, las mayores intensidades se presentan para las concentraciones de 0.6 y 0.2 mg/mL, en ese orden. Sin embargo, la banda característica de los NTC no queda bien definida para ninguna de ellas, caso contrario a lo observado en el espectro correspondiente a la concentración de 1.0 mg/mL, donde la banda está más pronunciada y relativamente estrecha y a menor longitud de onda.

¿Por qué se hace énfasis en ello? Como se mencionó anteriormente, una banda estrecha indica una distribución de tamaño más homogénea, y la menor longitud de onda corresponde a un menor tamaño, ambos criterios en conjunto, pueden ser indicativo de una mejor dispersión. No obstante, otros estudios son necesarios para constatar el enunciado anterior.

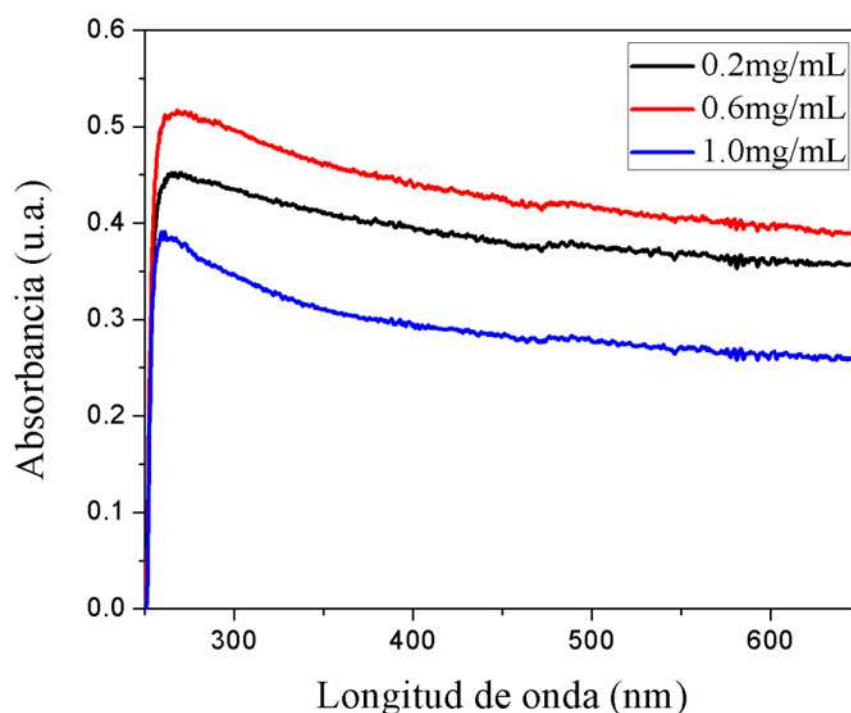


Figura 4.49. Espectros UV-Vis de la dispersión de NTC empleando PVP en solución acuosa, con diferentes concentraciones de surfactante: 0.2, 0.6 y 1.0 mg/mL.

Las Figuras 4.11a y b, presentan los resultados obtenidos a través del análisis desarrollado por MEB, para las concentraciones de 0.2 y 0.6 mg/mL, a bajas magnificaciones, respectivamente. Un elevado grado de empaquetamiento es claro para ambas muestras, incluso después del proceso de dispersión, siendo más evidente cuando se utiliza la concentración de 0.6 mg/mL. Recordando lo observado en los espectros UV-Vis, estas muestras presentaban las mayores intensidades, lo cual está asociado con una mayor cantidad de NTC, sin embargo, esto se debe a la gran aglomeración de los mismos y no a que se tengan más dispersos como lo demuestran las imágenes de MEB.

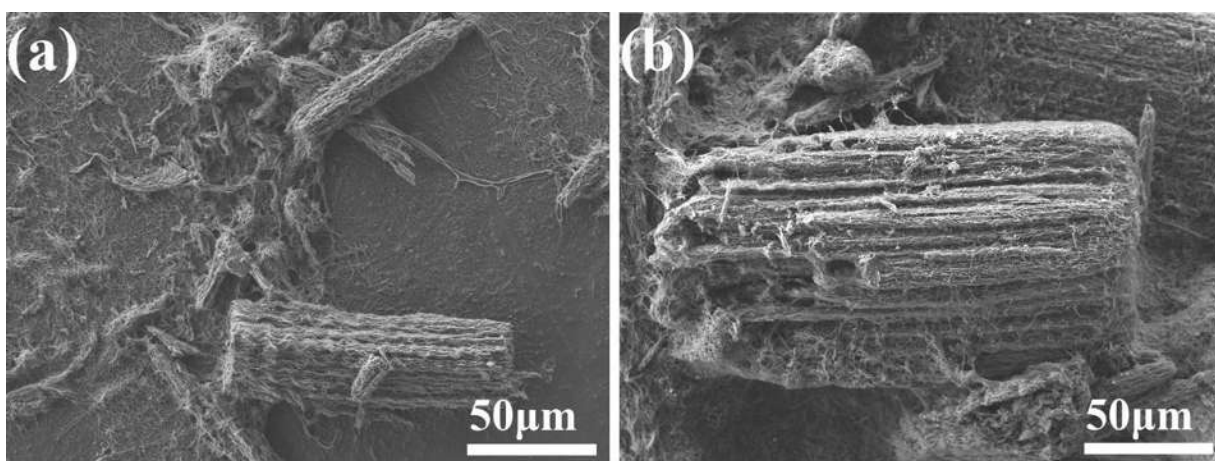


Figura 4.50. Micrografías de MEB en baja magnificación de la dispersión de NTC empleando concentraciones de PVP de. (a) 0.2 mg/mL y, (b) 0.6 mg/mL; donde se observa un elevado grado de empaquetamiento.

Por otro lado, la muestra con 1.0 mg/mL de PVP ofrece resultados más positivos, tal como se aprecia en la Figura 4.12. En primer lugar, no existe una aglomeración de NTC tan notoria como en los casos anteriores, visible a bajas magnificaciones (Figura 4.12a), aunque existen pequeños empaquetamientos señalados en los círculos rojos. Cuando se observan los nanotubos a mayores magnificaciones, se hace más claro que la dispersión es adecuada, con los nanotubos separados y sin formar paquetes. Además, no hay evidencia de un exceso de surfactante que, como se mencionó previamente, se observe por diferencias en el contraste. Cuando los NTC se aglomeran por cantidades superiores de surfactante el contraste se vuelve más oscuro.

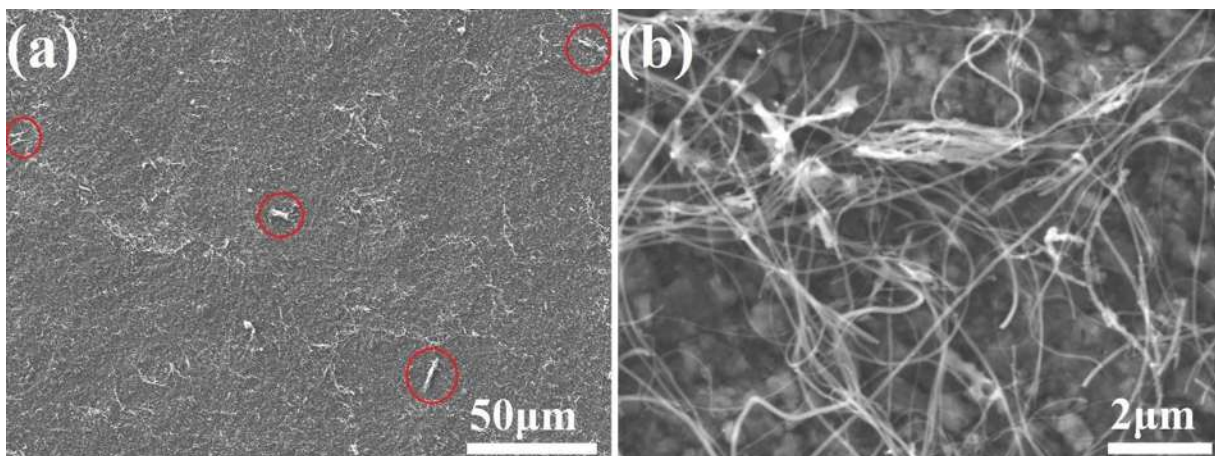


Figura 4.51. Micrografías de MEB de la dispersión de NTC empleando una concentración de PVP de 1.0 mg/mL en: (a) baja y, (b) alta magnificación.

Es importante resaltar que, para las mismas condiciones de dispersión, en lo referente a la concentración de surfactante, dos compuestos pueden ofrecer resultados contrarios. Mientras que con el LSS se logra una mejor dispersión con menores cantidades del agente desaglomerante, lo contrario ocurre con el PVP. Existen varios factores que pueden influir para esto, entre ellos, la naturaleza del surfactante y la longitud de la cadena del componente orgánico [157]. En este caso, el mayor efecto es tomado por el tipo de surfactante, dado que la reacción se lleva a cabo en solución acuosa. Por su naturaleza, el extremo hidrófobo del LSS es más fuerte en comparación con el PVP, por lo que la repulsión entre nanotubos tiene un mejor efecto a bajas concentraciones.

(c) LSS para decoración con Ag-Au.

Una vez evaluados ambos surfactantes y sabiendo que se obtienen buenos resultados, en cualquier caso, la elección del LSS para la dispersión de NTC que serán decorados con NPs de Ag-Au se hace simplemente en base a un criterio: la cantidad del compuesto necesario. Se espera que menores cantidades de surfactante tengan un menor efecto en la interacción de las NPs con la superficie de los nanotubos, promoviendo una mejor decoración.

Las concentraciones de LSS que se utilizaron para estos experimentos fueron de 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 mg/mL, y los espectros correspondientes a cada una de ellas se presentan en la Figura 4.13, donde se observa que todos ellos presentan una banda de los NTC en ~ 275 nm, de los NTC, más o menos bien definida, coincidiendo con lo anteriormente señalado, para LSS menores

concentraciones son más eficientes. A pesar de ello, nuevamente la mejor curva se tiene con la concentración de 0.2 mg/mL, aunque no solo es la mejor definida, también es la más intensa. Por lo tanto, desde un punto de vista cualitativo, se eligió esta muestra para su decoración con NPs de Ag-Au.

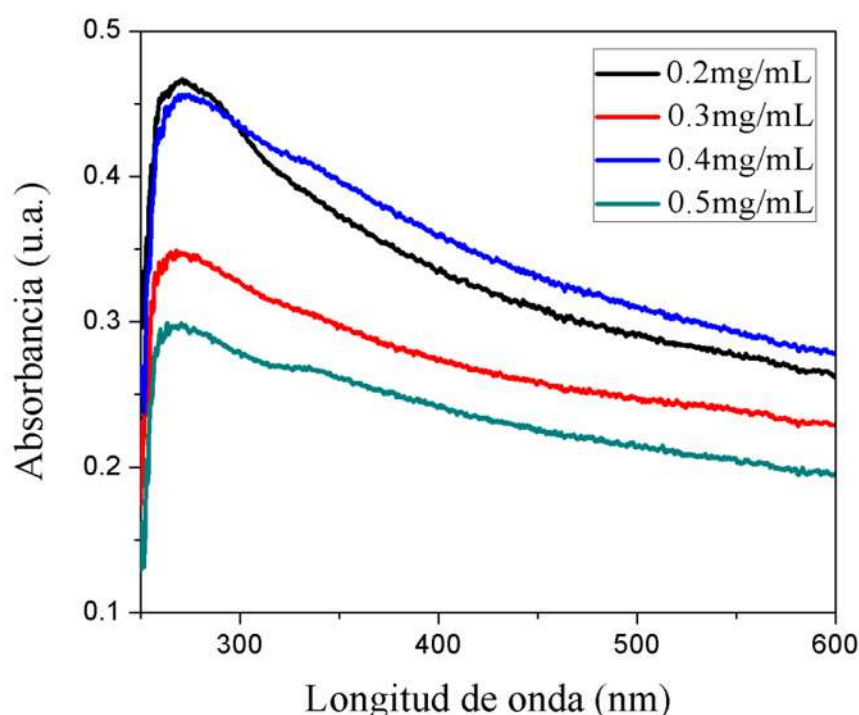


Figura 4.52. Espectros UV-Vis de la dispersión de NTC empleando LSS en solución acuosa, con diferentes concentraciones de surfactante: 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 mg/mL.

Un análisis por MEB fu adecuado para determinar la concentración óptima de surfactante en función del grado de dispersión obtenido, tal como se presenta en la Figura 4.14. En general, todas las muestras exhiben buenos resultados, aunque las concentraciones de 0.2 y 0.4 mg/mL, contienen nanotubos más dispersos (Figuras 4.14a y c, respectivamente). Por otro lado, aunque no son resultados negativos, aquellos experimentos con 0.3 y 0.5 mg/mL, poseen mayor aglomeración; además, el contraste en los NTC es más obscuro en comparación con las mejores dispersiones, lo cual, como se mencionó anteriormente, es atribuido a un exceso de surfactante que produce la formación de una película de material orgánico que mantiene a los nanotubos más unidos entre sí. Por lo tanto, para la decoración con NPs de Ag-Au, se eligen las

dispersiones con 0.2 y 0.4 mg/mL, esto con la finalidad de evaluar la influencia de la cantidad de surfactante en el grado de homogeneidad de la decoración.

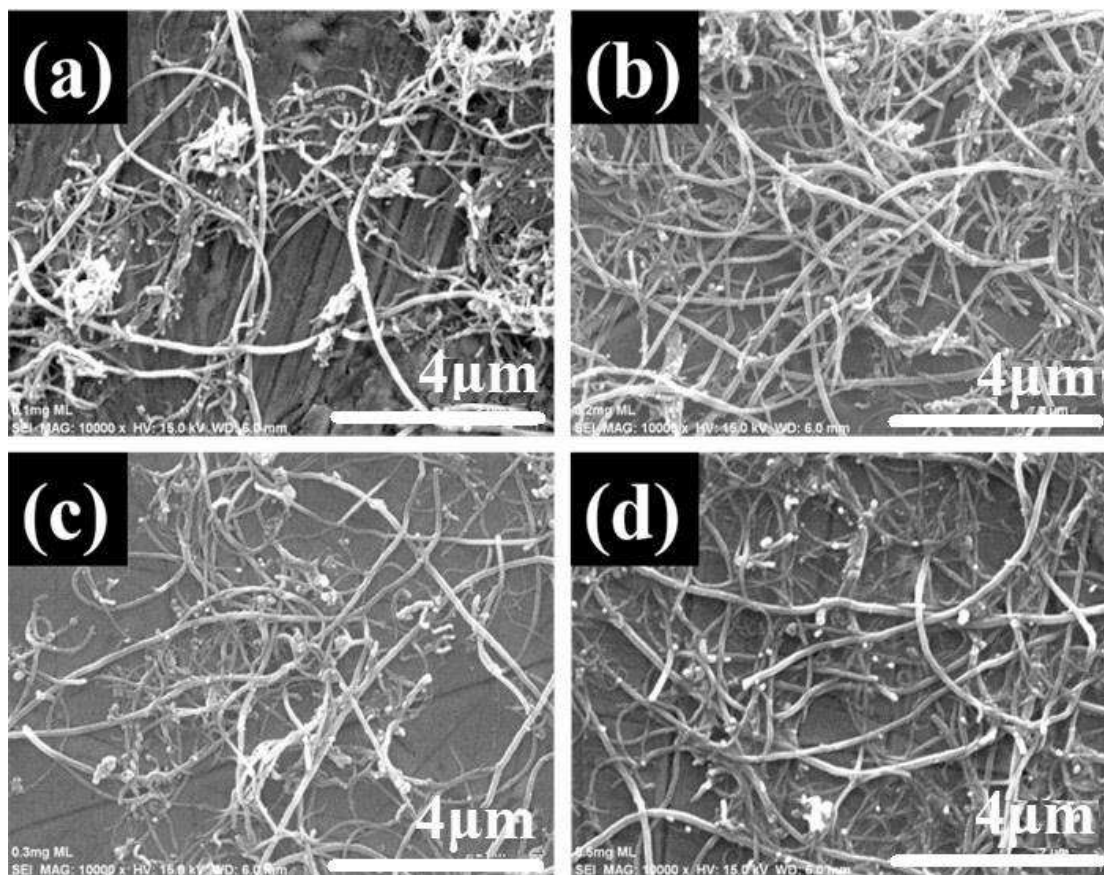


Figura 4.53. Micrografías de MEB de los NTC dispersos empleando diferentes concentraciones del surfactante LSS en solución acuosa: (a) 0.2 mg/mL, (b) 0.3 mg/mL, (c) 0.4 mg/mL y, (d) 0.5 mg/mL.

4.3.2. Dispersión de NTC en solución alcohólica.

Mientras que los NTC dispersos empleando soluciones acuosas se emplean para su decoración, los nanotubos que se dispersan en alcohol isopropílico también tienen una función en específico. Estos son adecuados para su inclusión como refuerzo en matriz metálica, además, dado que el Mg se oxida fácilmente, se espera que el uso alcohol en lugar de agua ayude en cierto grado a evitar este fenómeno.

Para los ensayos correspondientes se seleccionaron dos surfactantes solubles en alcohol isopropílico: LSS y AETA. Ambos tuvieron concentraciones idénticas de 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 y 0.8 mg/mL, con el fin de evaluar la influencia de la cantidad en el grado de dispersión.

En primer lugar, la Figura 4.15, corresponde a los espectros UV-Vis de la dispersión de NTC empleando diferentes concentraciones del compuesto LSS. La mayoría de los espectros tienen un comportamiento similar, en el cual no se presenta una banda bien definida, aunque sí pareciera que se encuentra el comportamiento característico de los NTC. Sin embargo, el hecho de que el espectro se extienda hacia mayores longitudes de onda sin disminuir, indica que, aunque pueda existir una dispersión en cierto grado, ésta no es la óptima.

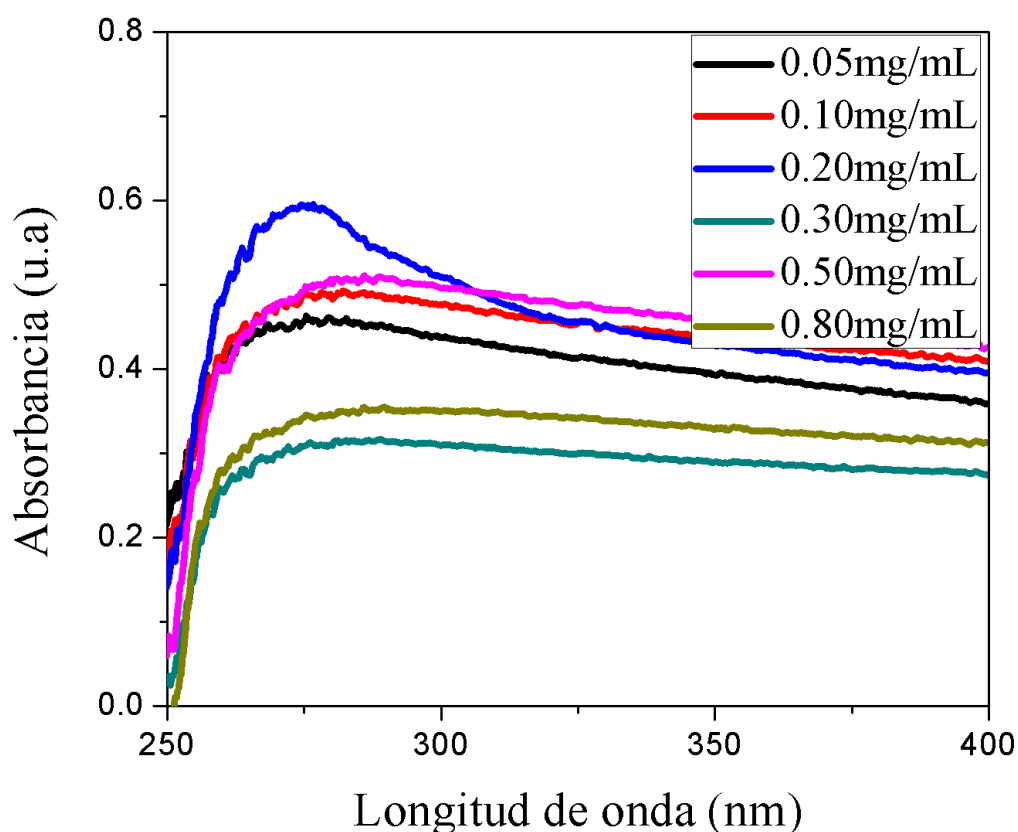


Figura 4.54. Espectros UV-Vis de la dispersión de NTC empleando LSS en solución con alcohol isopropílico, con diferentes concentraciones: 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50 y 0.80 mg/mL.

De acuerdo a la forma de la banda, la concentración de 0.2 mg/mL ofrece los mejores resultados, siendo la más estrecha. Además de ello, también se trata del espectro con mayor absorbancia,

que se traduce en mayor cantidad del nanomaterial absorbiendo en este rango. Esto puede explicarse desde el punto de vista de la aglomeración de los NTC, ya sea que los nanotubos no se han dispersado y se mantienen unidos en grandes paquetes, o bien, que se haya superado la concentración adecuada de surfactante y se produzca la formación de micelas, fenómeno que aparece con la concentración micelar crítica [157], en este caso tienden a precipitar, lo que puede influir en la cantidad ellos que se tiene cuando se lleva a cabo la medición en el equipo. Sin embargo, esta conjetura se basa en un análisis cualitativo y que no ofrece mucha más información. Con el fin de solventar esta problemática, otros estudios fueron necesarios.

Una técnica que anteriormente ha demostrado su efectividad para la determinación del grado de dispersión de los NTC es la MEB. La Figura 4.16, presenta las micrografías obtenidas a partir de la dispersión con diferentes concentraciones de LSS en solución con alcohol isopropílico. Las Figuras 4.16a y b, correspondientes a concentraciones de 0.05 y 0.10 mg/mL, respectivamente, muestran un comportamiento semejante, con una dispersión evidente, aunque aún se tiene la presencia de pequeños agregados de nanotubos, haciendo claro que se requiere una mayor cantidad del agente desaglomerante. Posteriormente, para una concentración de 0.20 mg/mL (Figura 4.16c), la dispersión es más eficiente, con nanotubos bien distribuidos en toda la micrografía y ausencia de aglomeración.

Por otro lado, a mayores concentraciones de surfactante (Figuras 4.16d-e), se observa la dispersión de los NTC, aunque se considera que esta no es tan eficiente, en comparación con la concentración de 0.20 mg/mL. Si bien no se aprecia la existencia de aglomerados de NTC, se tiene una aparente coagulación de los mismos. Esto se observa por presencia de una capa de material orgánico que se va formando en su superficie y que los mantiene con un cierto grado de unión. Dicha capa orgánica se indica por diferencias en el contraste, haciéndose más oscuro conforme se incrementa la cantidad de surfactante. Esto indica que, para todas las muestras por arriba de 0.2 mg/mL se ha superado la concentración micelar crítica. Resultados similares han sido reportados por otros investigadores [67, 68].

Ahora bien, es importante comparar además de la cantidad de surfactante, la influencia en el tipo empleado sobre el proceso de dispersión. Para ello se eligió un segundo compuesto, el

AETA. Con el fin de hacerlo comparativo se mantuvieron las concentraciones estudiadas con el LSS y se procedió con el análisis bajo los mismos criterios.

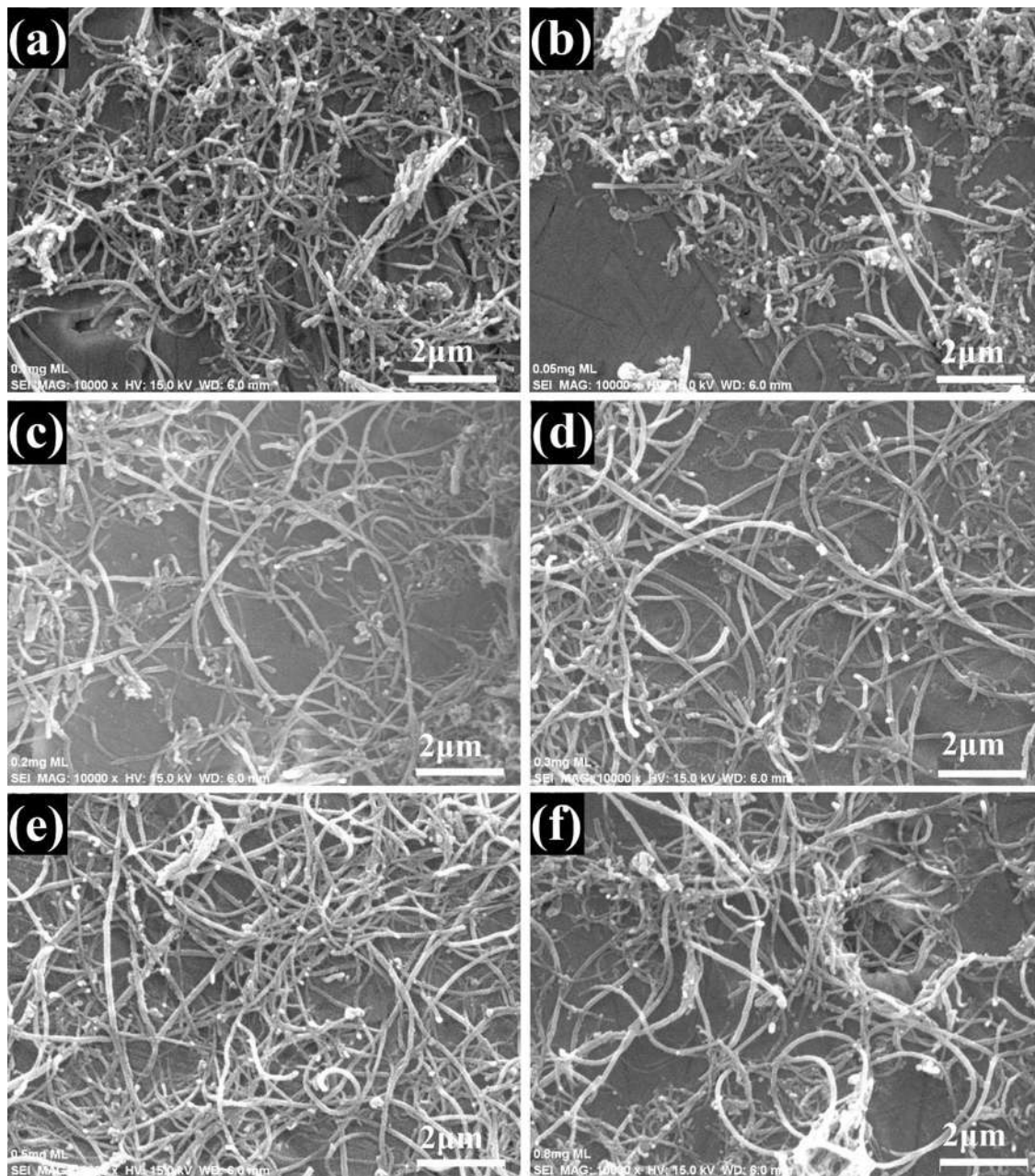


Figura 4.55. Imágenes de MEB de la dispersión de NTC empleando LSS como surfactante y bajo diferentes concentraciones: (a) 0.05, (b) 0.10, (c) 0.20, (d) 0.30, (e) 0.50 y, (f) 0.80 mg/mL.

En el estudio realizado por UV-Vis representado en la Figura 4.17, es evidente que todos los espectros presentan un comportamiento similar entre ellos y con lo observado en las muestras dispersas con LSS donde no se presentó buena dispersión. Cuando se usa AETA como agente desaglomerante, no se aprecia claramente la banda de absorción característica y los espectros se extienden hacia el visible, indicando la presencia de material con mayores tamaños y mayor aglomeración. No obstante, para una concentración de 0.05 mg/mL de surfactante, la banda de absorción es un poco más acentuada en comparación con el resto, aunque no tanto como lo observado en la dispersión con LSS. Sin embargo, como fue señalado en párrafos anteriores, el análisis por UV-Vis es básicamente cualitativo, por lo que se requiere más información para determinar acertadamente la eficiencia del proceso con cada una de las concentraciones que se seleccionaron.

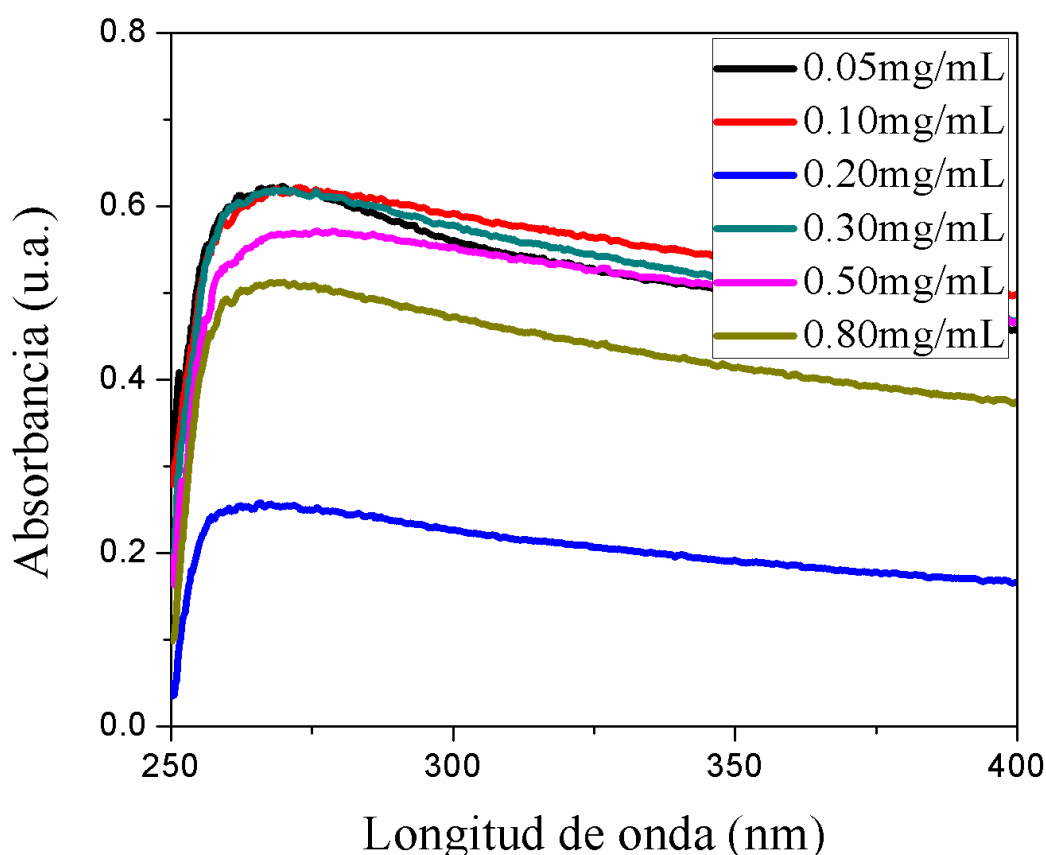


Figura 4.56. Espectros UV-Vis de la dispersión de NTC empleando AETA en solución con alcohol isopropílico, con concentraciones de: 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50 y 0.80 mg/mL.

La Figura 4.18, incluye imágenes de MEB de la dispersión de NTC cuando se utiliza AETA como agente surfactante. De acuerdo a lo observado, todas las muestras presentan una buena dispersión. No obstante, solamente para las concentraciones de 0.05 y 0.10 mg/mL (Figuras 4.18a y b), se presentan los mejores resultados.

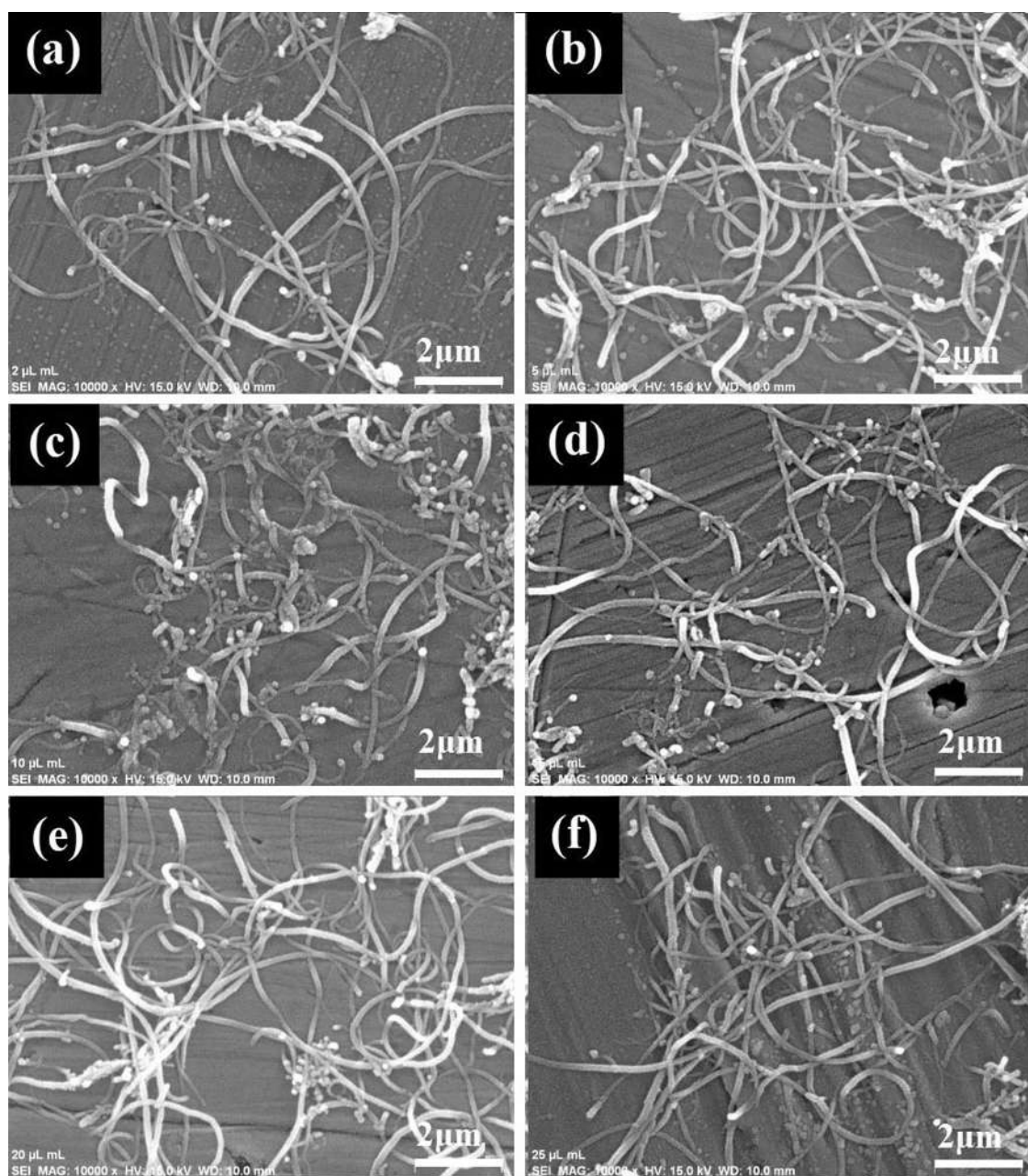


Figura 4.57. Imágenes de MEB de la dispersión de NTC empleando AETA como surfactante y bajo diferentes concentraciones: (a) 0.05, (b) 0.10, (c) 0.20, (d) 0.30, (e) 0.50 y, (f) 0.80 mg/mL.

Sin embargo, parece existir un exceso de surfactante para todas las muestras, haciéndose más evidente a partir de la concentración de 0.20 mg/mL (Figuras 4.18c-f), donde se aprecia la formación de una capa similar a un polímero que recubre a los nanotubos, demostrando que la cantidad adecuada es aquella que promueve el desempaquetamiento, sin producir coagulación de los mismos.

Ahora bien, se debe elegir para su uso posterior, la mejor muestra de ambos surfactantes que actuarán como refuerzo en la matriz metálica. La Figura 4.19, presenta las dos mejores dispersiones obtenidas de los diferentes experimentos realizados. Concretamente, la Figura 4.19a corresponde a la mejor dispersión con LSS que se obtuvo con una concentración de 0.2 mg/mL. Además, la Figura 4.19b, presenta la micrografía adquirida con la mejor dispersión del surfactante AETA, perteneciente a la concentración de 0.05 mg/mL. La primera impresión indica que el surfactante AETA genera mejores resultados, sin embargo, es necesaria una observación más a detalle. Ciertamente los nanotubos se perciben más dispersos en la micrografía con el inciso (b), no obstante, como se mencionó anteriormente, los experimentos en los que se utiliza el compuesto AETA, parecen presentar un exceso de surfactante, caso contrario a lo que ocurre con la inclusión de LSS. Desde este punto de vista, el exceso de agente desaglomerante no es deseado, ya que puede llegar a interferir en procesos posteriores, como puede ser la obtención de una dispersión homogénea en matriz metálica.

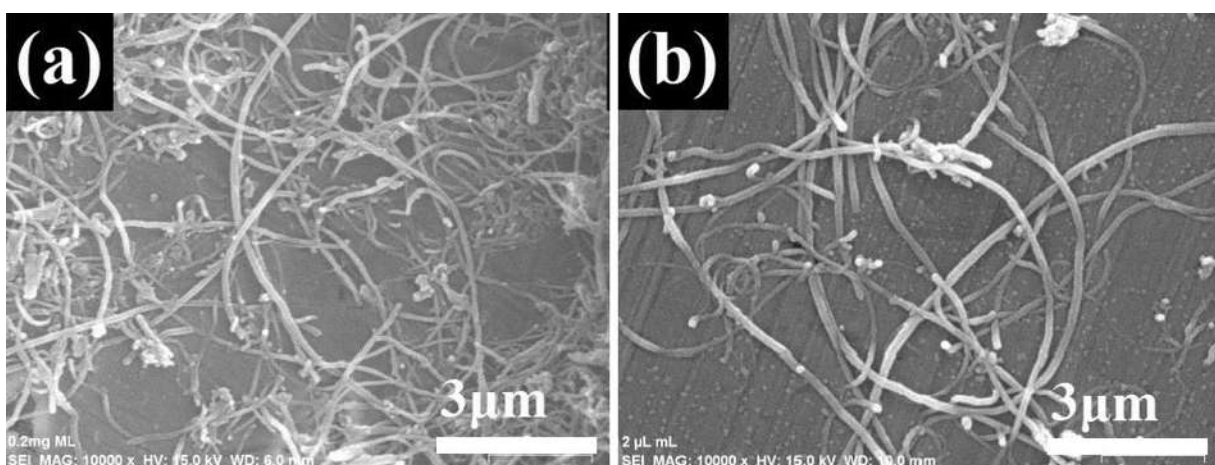


Figura 4.58. Imágenes de MEB de la dispersión de NTC: (a) con LSS y una concentración de 0.20 mg/mL; (b) con AETA y concentración de 0.05 mg/mL.

Además de MEB, otras técnicas pueden brindar información útil para la determinación de las características de los nanotubos. Entre ellas, una de la más utilizadas es la espectroscopía Raman, que brinda la posibilidad de determinar la existencia de modos de baja frecuencia, como son vibraciones o rotaciones, asociados a ciertos enlaces moleculares. Para los NTC, se ubican dos bandas características, D y G, indicativas de la naturaleza de los nanotubos, lo cual ha sido reportado por varios investigadores [158-160].

La Figura 4.20, presenta los espectros Raman de los nanotubos: (a) como fueron sintetizados, (b) dispersos con el compuesto AETA y, (c) dispersos con LSS. En todos los espectros se observan las bandas D y G en posiciones similares y, además, no se detecta una señal RBM, lo cual tiene relación con la estructura de múltiples capas de los NTC. Ahora bien, las bandas D y G indican los defectos y la estructura gráfica, respectivamente, por lo que la obtención de la relación entre sus intensidades (determinada por el índice $I_{D/G}$), sugiere el grado de pureza de los nanotubos. Los valores calculados fueron de 0.81 para los NTC tal como fueron sintetizados y, 0.75 y 0.77 para los NTC después del proceso de dispersión con AETA y LSS, respectivamente. De acuerdo a estos valores, no se obtiene un criterio absoluto para la determinación de la mejor dispersión, ya que los valores son muy cercanos entre sí.

Por otro lado, considerando la intensidad de las bandas se tienen mayores diferencias. Este comportamiento se puede atribuir a una pérdida de energía en la superficie de los NTC, debido a las nuevas interacciones que se generan entre ellos y las moléculas del surfactante. Así, la disminución en intensidad más significativa que se obtiene es propia de una mayor pérdida de energía generada por la mayor cantidad de moléculas de surfactante en la superficie de los NTC que, finalmente, interfieren con la propia señal de los nanotubos. Sin embargo, esto no se interpreta como un exceso de surfactante, sino como una mejor interacción entre los nanotubos y las moléculas orgánicas.

De esta manera, tomando en cuenta los análisis por MEB y Raman, es posible determinar la mejor dispersión. En este caso, se encuentra una coincidencia con respecto a la mejor eficiencia en el proceso obtenida con el agente surfactante LSS, y con una concentración de 0.20 mg/mL. Esta se mantendrá fija para la obtención de NTC estables y dispersos, que serán utilizados en etapas posteriores.

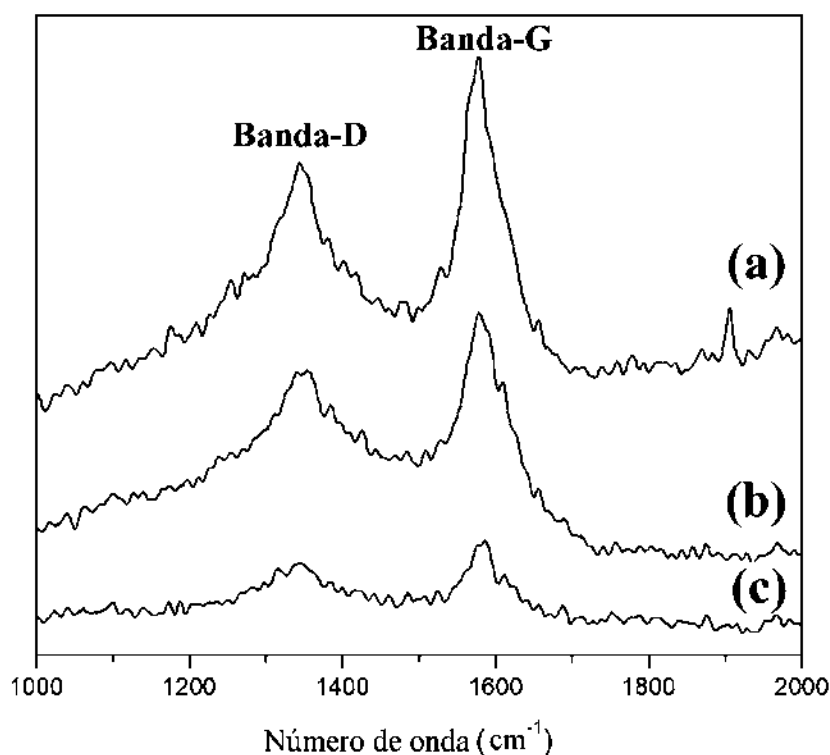


Figura 4.59. Espectros Raman de los NTC: (a) tal como fueron sintetizados, (b) dispersos con AETA y, (b) dispersos con LSS.

4.4. Funcionalización de NTC.

La decoración de NTC se refiere a un proceso de funcionalización en el que NPs seleccionadas se adhieren a la superficie de los mismos, con la finalidad de mejorar ciertas propiedades, usualmente físicas, lo cual está en función del elemento por el que se haya optado. En el presente trabajo, se eligieron diversas NPs, los resultados del proceso de decoración se presentan en los siguientes apartados.

4.4.1. NPs monometálicas Pt y Pd.

(a) Platino.

En primer lugar, se presentan los estudios realizados para la decoración con Pt. Es importante recordar que se emplearon tres concentraciones diferentes de sal de Pt, con el fin de evaluar la influencia de este parámetro en la decoración de NTC: 0.25, 0.5 y 0.75 mM: y con una relación

sal/extracto de *S. molle* de 1:1. Nuevamente, un estudio inicial que ayuda a generar una idea sobre la eficiencia del proceso, es aquel desarrollado mediante la técnica de UV-Vis. Si bien el Pt no presenta una banda en una longitud de onda característica, el espectro obtenido sí proporciona un indicio sobre la formación de NPs, esto ha sido reportado por otros autores [161].

La Figura 4.21, corresponde a los espectros de los NTC sin decorar y la muestra con una concentración de H_2PtCl_6 de 0.25 mM. Debe señalarse que la banda correspondiente a los NTC queda oculta en la parte orgánica del extracto cuando se lleva a cabo la decoración. No obstante, la parte significativa se encuentra entre los 400 y 450 nm, donde se tiene la formación de una curva asintótica (espectro en rojo), asociada con la formación de las NPs de Pt. Por lo tanto, para el análisis donde se hace la comparación entre las diversas concentraciones no se incluye el espectro de los nanotubos, ya que su aporte no es tan significativo dado el comportamiento del mismo cuando se incluyen las NPs.

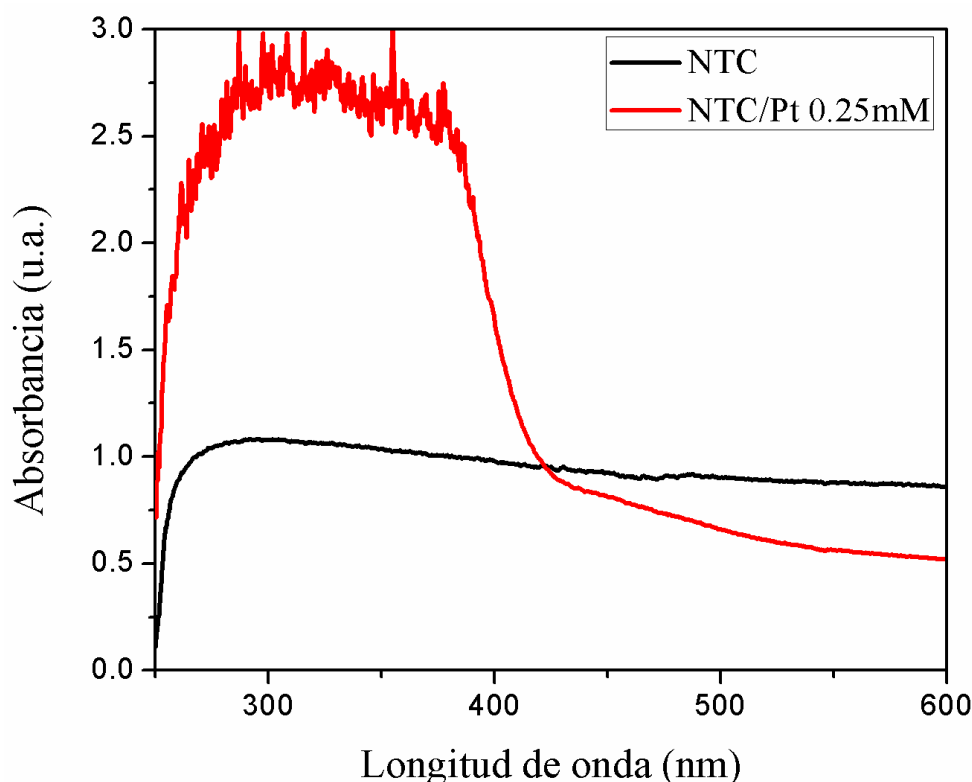


Figura 4.60. Espectros UV-Vis de: NTC dispersos con LSS en solución acuosa (espectro en color negro); NTC decorados con NPs de Pt, empleando una molaridad 0.25 mM de la sal H_2PtCl_6 (espectro en color rojo).

La Figura 4.22, ilustra los espectros UV-Vis de la decoración de NTC con Pt, utilizando diferentes concentraciones de la sal precursora: 0.25, 0.50 y 0.75 mM. Analizando el espectro correspondiente a la menor concentración, no se tiene una asíntota tan marcada como es el caso de las muestras con mayor molaridad de la sal H_2PtCl_6 . Esto indica que cuando se tiene una baja concentración no se facilita la síntesis de las NPs de Pt, por lo que se recomienda el uso de concentraciones más elevadas. Entre ellas, 0.5 y 0.75 mM, exhiben un comportamiento similar, con una pendiente asíntótica perfectamente señalada en una longitud de onda ~ 425 nm. Como se mencionó anteriormente, esto es un indicativo de la formación de NPs de Pt, por lo que se eligen estas muestras para posteriores análisis.

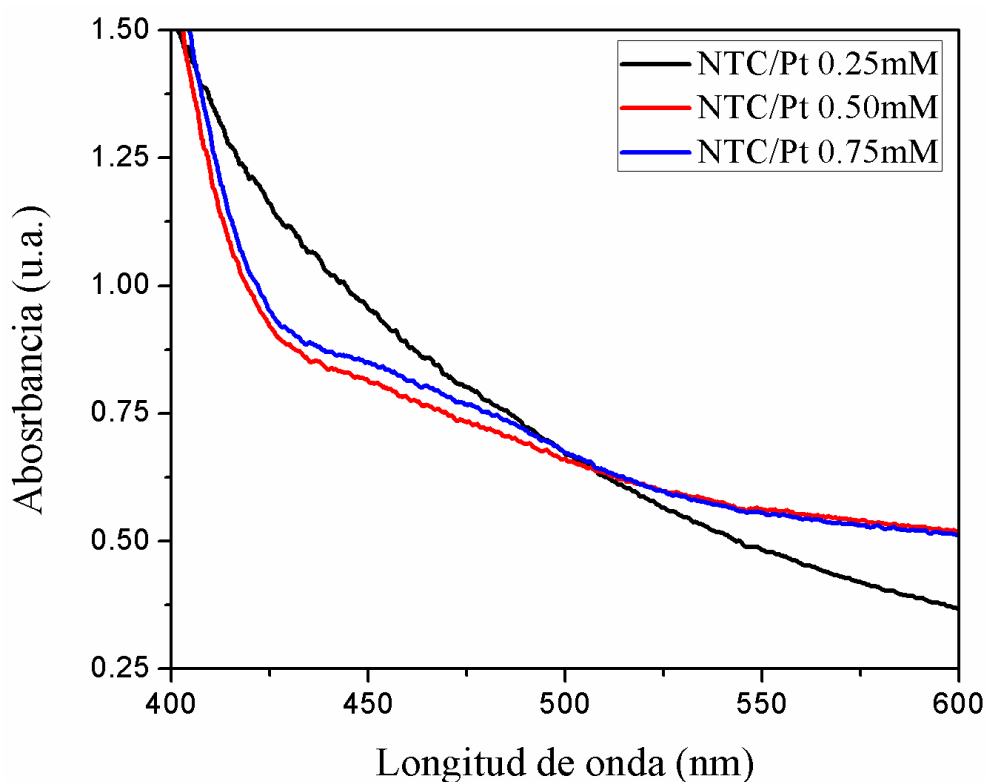


Figura 4.61. Espectros UV-Vis de la decoración de NTC con Pt, empleando diferentes molaridades de la sal H_2PtCl_6 : 0.25, 0.50 y 0.75 mM.

Posteriormente, se desarrolló un estudio por MEB aplicado solamente a las muestras que presentaron las mejores condiciones de acuerdo a los espectros UV-Vis obtenidos. La Figura 4.23a, ilustra la decoración de NTC con NPs de Pt, cuando se utiliza una concentración de sal

precursora de 0.50 mM. Estas condiciones llevaron a la formación efectiva de NPs, tal como se aprecia y, además, se encuentran decorando a los NTC. Otro aspecto a considerar cuando se decoran nanotubos se refiere a la capacidad de generar una dispersión homogénea de las NPs sobre la superficie, evitando lo más posible la aglomeración de las mismas. Desde este punto de vista, se tiene un proceso adecuado, con un elevado grado de homogeneidad en la distribución de las NPs.

Por otro lado, el comportamiento observado para la muestra con concentración de 0.75 mM (Figura 4.23b), es completamente diferente. En general, poca o nula presencia de partículas se aprecia, aunque se tienen zonas con un contraste que puede pertenecer al Pt. Sin embargo, en lugar de NPs se tiene la formación un recubrimiento sobre los nanotubos, lo cual también es interesante, aunque para un mejor resultado, se tendría que aumentar la concentración de H_2PtCl_6 , de tal manera que el Pt obtenido sea suficiente para recubrir por completo a los NTC.

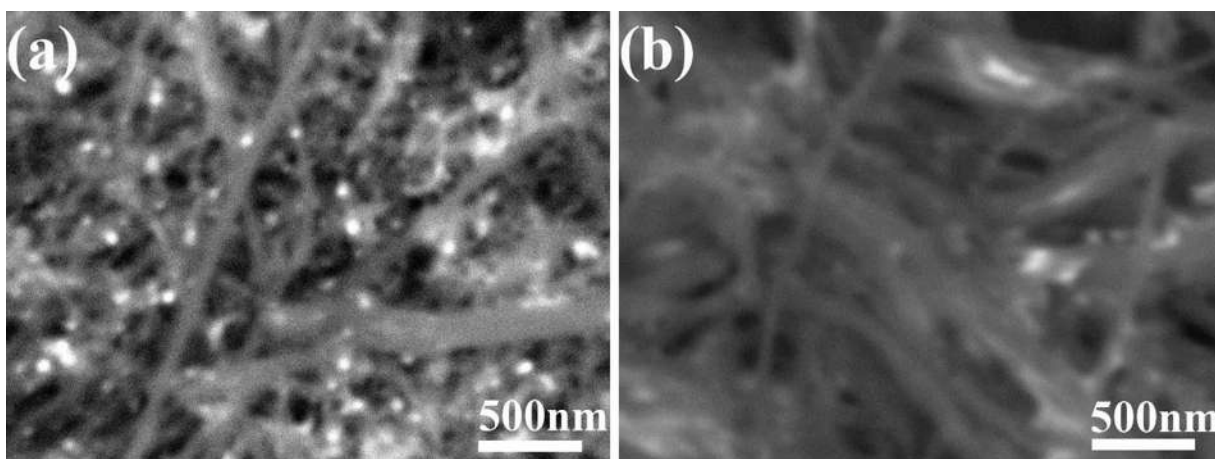


Figura 4.62. Imágenes de MEB de la decoración de NTC con Pt, empleando diferentes molaridades de la sal precursora: (a) 0.50 y, (b) 0.75 mM.

Con el fin de corroborar lo hasta ahora observado, se desarrolló un último análisis por MET, mediante el cual se espera conocer la naturaleza de las partículas, o bien, el recubrimiento formado en las muestras seleccionadas. Las Figuras 4.24a y b, presentan imágenes de MET en diferentes magnificaciones de los NTC decorados, haciendo constar que las NPs efectivamente están en contacto con su superficie, lo cual es óptimo cuando se busca obtener un proceso de decoración adecuado. Así mismo, la Figura 4.24c, muestra a un nanotubo con un diámetro ~ 100

nm, con su correspondiente imagen de campo oscuro (Figura 4.24d), en la que la parte iluminada es propia de las NPs, además, se observan pequeños puntos alrededor del nanotubo, corroborando que la parte iluminada no pertenece a éste. No obstante, no es posible asegurar que se trate de NPs de Pt, por lo que es necesario aprovechar una de las técnicas disponibles en el equipo, conocida como alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés).

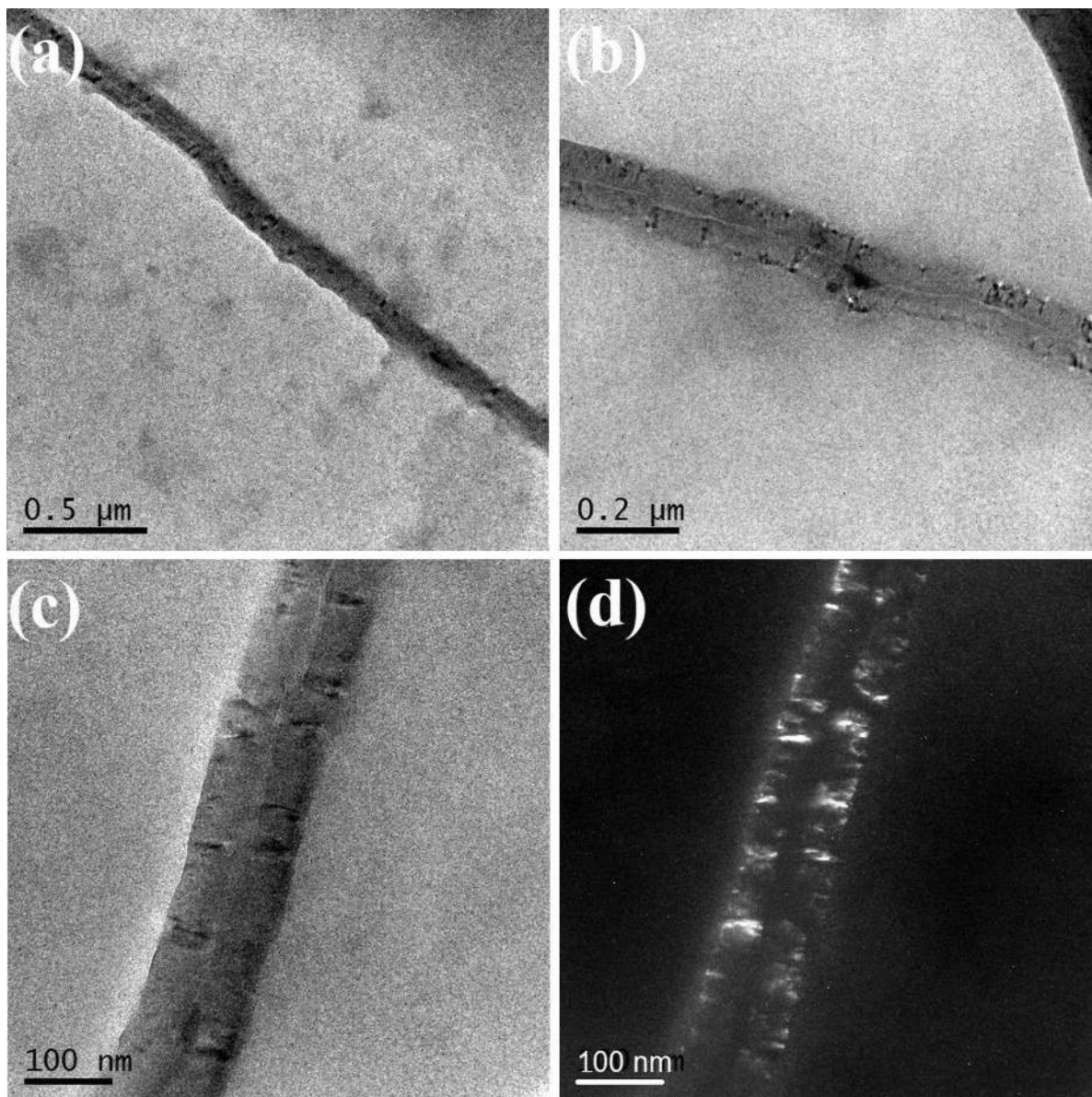


Figura 4.63. Imágenes de MET de los NTC decorados empleando una molaridad 0.50 mM de sal precursora: (a) y (b) diferentes magnificaciones mostrando la presencia de NPs; (c) imagen de campo claro y, (d) su correspondiente imagen de campo oscuro.

La imagen de la Figura 4.25, ilustra los resultados de alta resolución obtenidos de la decoración con Pt cuando se emplea una concentración de 0.50 mM. En la primera micrografía (Figura 4.25a), se tiene solo la distancia interplanar de 0.332 nm propia de los planos (002) de la estructura hexagonal del grafito, lo cual indica que, en esa zona en específico, no hay Pt. Por otro lado, en la Figura 4.25b, se tienen dos distancias diferentes, por un lado, los planos (002) del grafito, y por otro la distancia de 0.197 nm que pertenece a los planos (200) de la estructura fcc del Pt. Por lo tanto, mediante esta técnica se corrobora la eficiencia del proceso para la obtención de NPs de Pt que además, se encuentran en contacto con los NTC, lo cual constituye uno de los principales objetivos en este tipo de procedimientos.

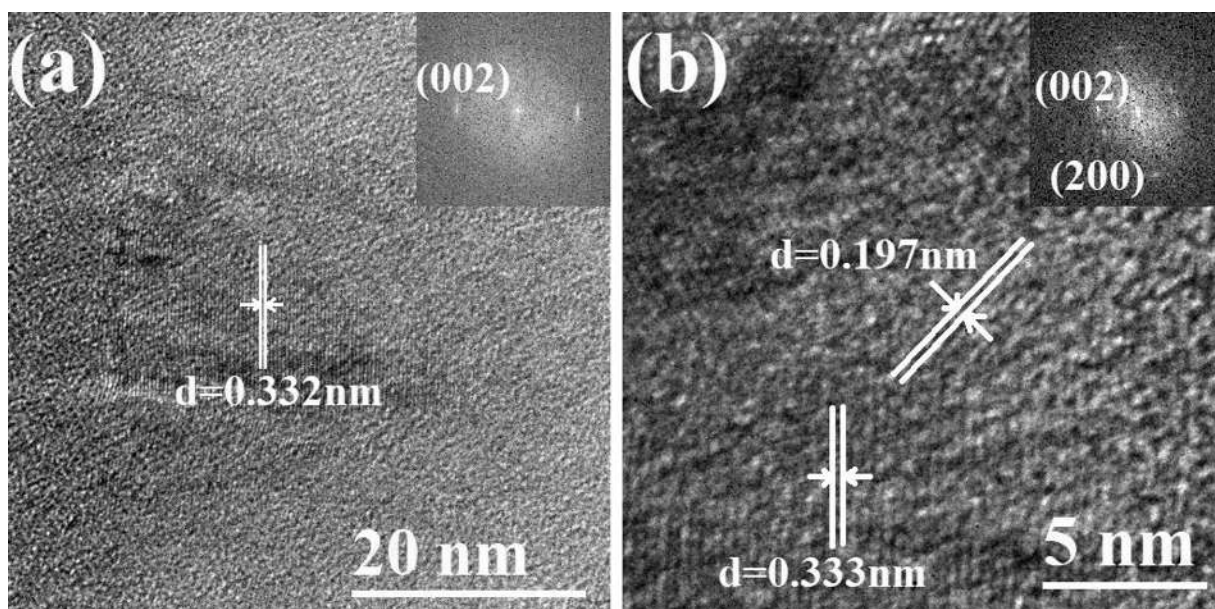


Figura 4.64. Imágenes de HRTEM con su correspondiente FFT: (a) de la estructura del grafito propia de los NTC, planos (002); (b) de las estructuras tanto del grafito, así como del Pt, planos (002) y (200), respectivamente.

Recordando de las imágenes de MEB, la muestra que utilizó la concentración 0.75 mM no mostraba la existencia de NPs, lo cual espera ser confirmado a través de imágenes obtenidas por MET. La Figura 4.26a, muestra un nanotubo en donde no existen NPs, indicando que la decoración no se llevó a cabo de manera efectiva. Sin embargo, es observable algo interesante, en ocasiones anteriores cuando se analizaron los NTC por MET, su centro hueco fue evidente, mientras en el presente caso no es así y solo en algunas regiones del mismo es visible. Esto

puede ser por causa de la existencia de un recubrimiento de Pt, tal como se mencionó anteriormente cuando se analizaron las imágenes obtenidas por MEB. La imagen de campo claro de la Figura 4.26b, presenta un contraste similar, conteniendo pocas regiones a lo largo del mismo donde se observe el centro; mientras la Figura 4.26c, corresponde a su homóloga de campo oscuro, donde la parte iluminada es un indicio de la existencia del recubrimiento antes señalado.

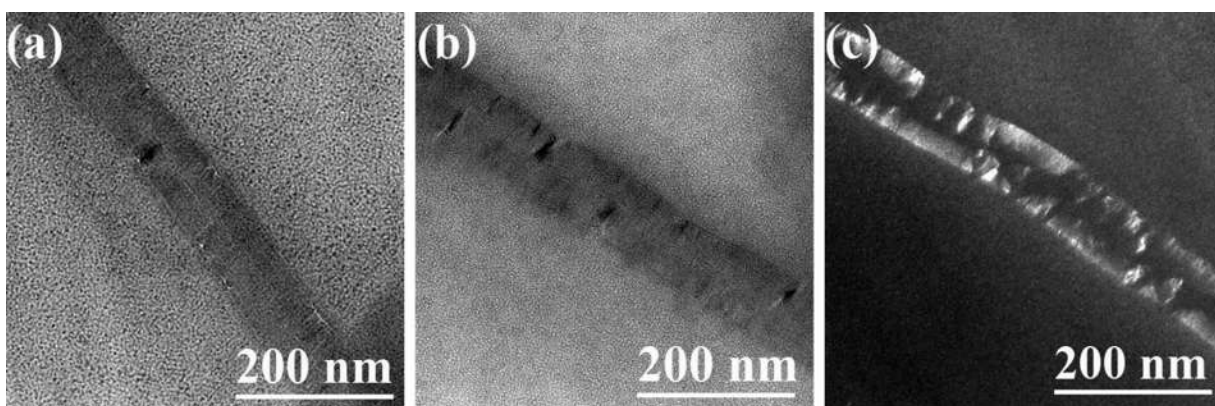


Figura 4.65. Imágenes de MET de la decoración de NTC con Pt, empleando una molaridad 0.75 mM de sal precursora: (a) y (b) campo claro; (c) campo oscuro.

Si bien se enuncia que los NTC han sido recubiertos, es necesario analizar las imágenes obtenidas por HRTEM, de tal manera que se determine la presencia de Pt. La Figura 4.27a, exhibe dos distancias diferentes: la primera de 0.332 nm perteneciente a los planos (002) del grafito; la segunda con un valor de 0.197 nm, característica de los planos (200) de la estructura fcc del Pt. Por otro lado, en la FFT de la Figura 4.27b, aunque muy tenues se pueden apreciar los puntos que generan la distancia de los NTC. Además, el interlineado en su mayoría corresponde a la distancia 0.197 nm del Pt, con pequeñas zonas de grafito.

Tomando en cuenta lo anterior, se confirma la ausencia de NPs cuando se utiliza una concentración 0.75 mM de la sal de Pt. No obstante, el proceso no es del todo negativo, ya que se obtiene un recubrimiento que puede ser benéfico para ciertas propiedades; aunque, es posible que se requieran mayores molaridades de la sal precursora, con el fin de propiciar un recubrimiento completo.

Finalmente, de acuerdo a lo esperado mediante la aplicación del proceso de decoración, se recomienda el uso de una concentración 0.5 mM de la sal H_2PtCl_6 , para la obtención de NPs de Pt que, efectivamente estén en contacto, ya que ésta fue la única en producir este resultado. Por otro lado, podría ser de interés un análisis con cantidades por arriba de 0.75 mM, para la generación de nanotubos recubiertos con Pt.

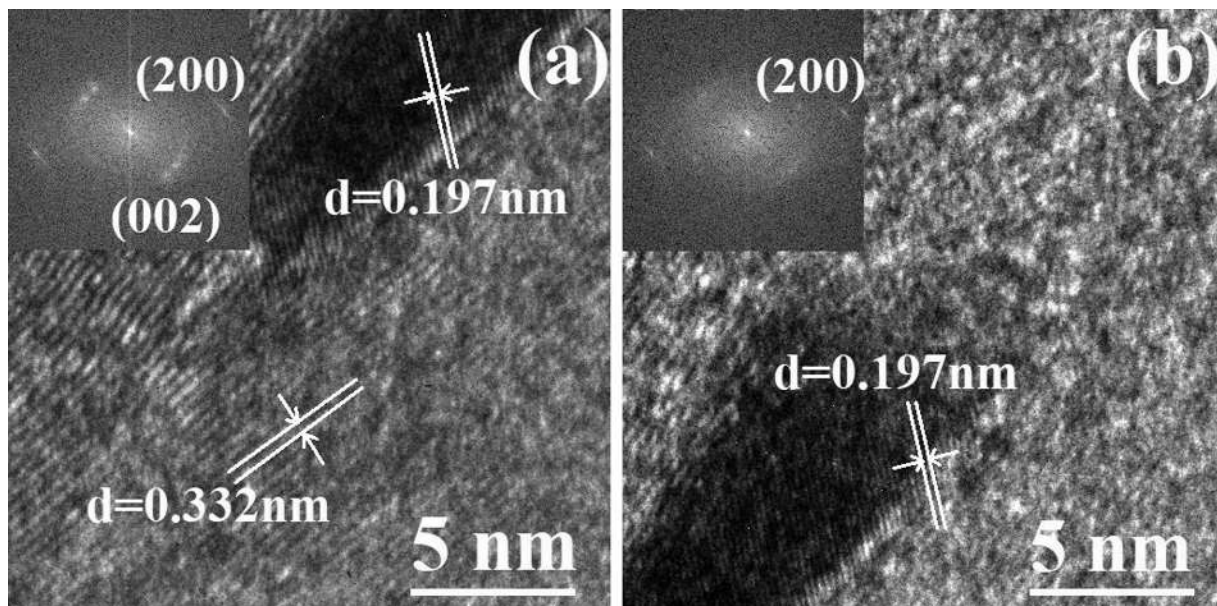


Figura 4.66. Imágenes de HRTEM con su correspondiente FFT: (a) de las estructuras del grafito propia de los NTC, planos (002), así como los (200) del Pt; (b) únicamente de la estructura fcc del Pt.

(b) Paladio.

Antes de iniciar, es adecuado señalar tal como se reporta por diversos investigadores [162], que el Pd, al igual que el Pt, no presenta un pico del plasmón característico en el rango del espectro evaluado. Los nanotubos que se utilizaron fueron aquellos que se dispersaron con el surfactante PVP y una concentración de 1.0 mg/mL. Las molaridades que se utilizaron para la decoración con NPs de Pd fueron: 2.0, 2.5 y 3.0 mM; con una relación 1:1 de sal K_2PdCl_4 /extracto de *S. molle*.

La Figura 4.28, incluye los espectros de UV-Vis de los NTC tal como se dispersaron y de la decoración con Pd empleando una concentración 2.0 mM. Como se observa, la banda característica de los NTC, que se observa claramente en el espectro de color negro, se enmascara

en la parte orgánica generada en el proceso de decoración por la inclusión del extracto. El espectro de la decoración de NTC no muestra una banda después de la parte correspondiente al extracto, sino que se observa una curva asintótica, propia del comportamiento del Pt.

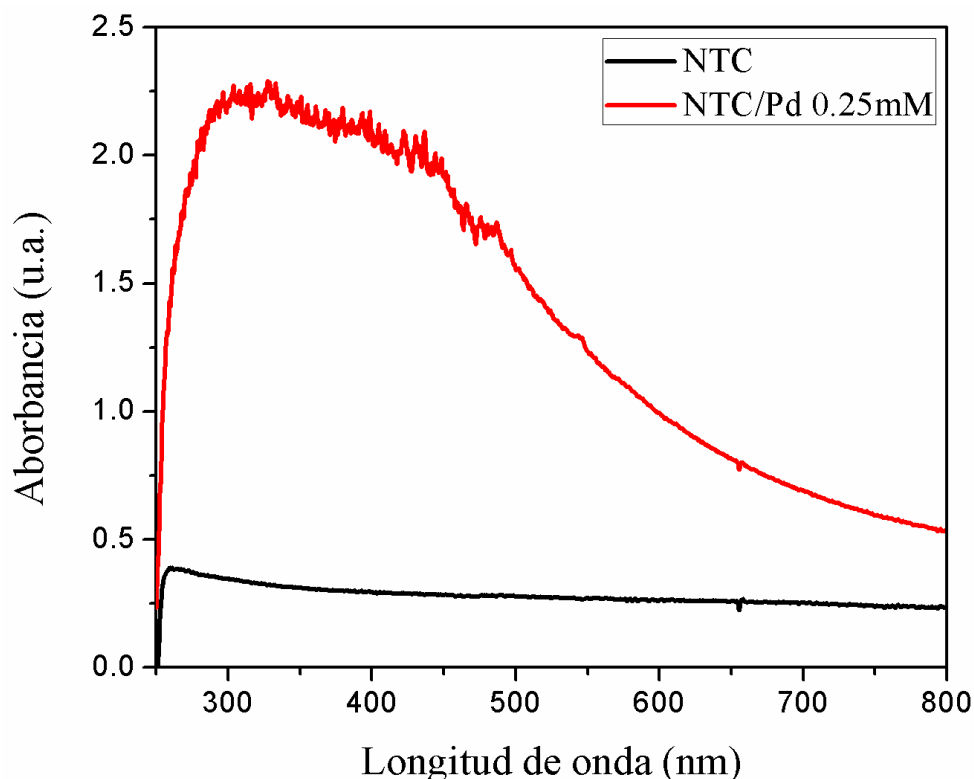


Figura 4.67. Espectros UV-Vis de: NTC dispersos con PVP en solución acuosa (espectro en color negro); NTC decorados con NPs de Pd, empleando una molaridad 2.0 mM de la sal K_2PdCl_4 (espectro en color rojo).

Para realizar la comparación entre las diferentes molaridades utilizadas para la decoración de los nanotubos, se omite el espectro correspondiente a los NTC sin decorar. También se hace un enfoque en las mayores longitudes de onda, evitando presentar la parte orgánica, ya que esta en realidad no ofrece información significativa. En general, los tres espectros presentan un comportamiento casi idéntico (Figura 4.29). La única diferencia destacable entre ellos es la intensidad de la absorbancia; cuando la molaridad utilizada se aumenta, la absorbancia disminuye, esto puede atribuirse a una menor cantidad de partículas con un tamaño adecuado absorbiendo en este rango, lo cual procede de una mayor cantidad de Pd disponible para el crecimiento de las partículas.

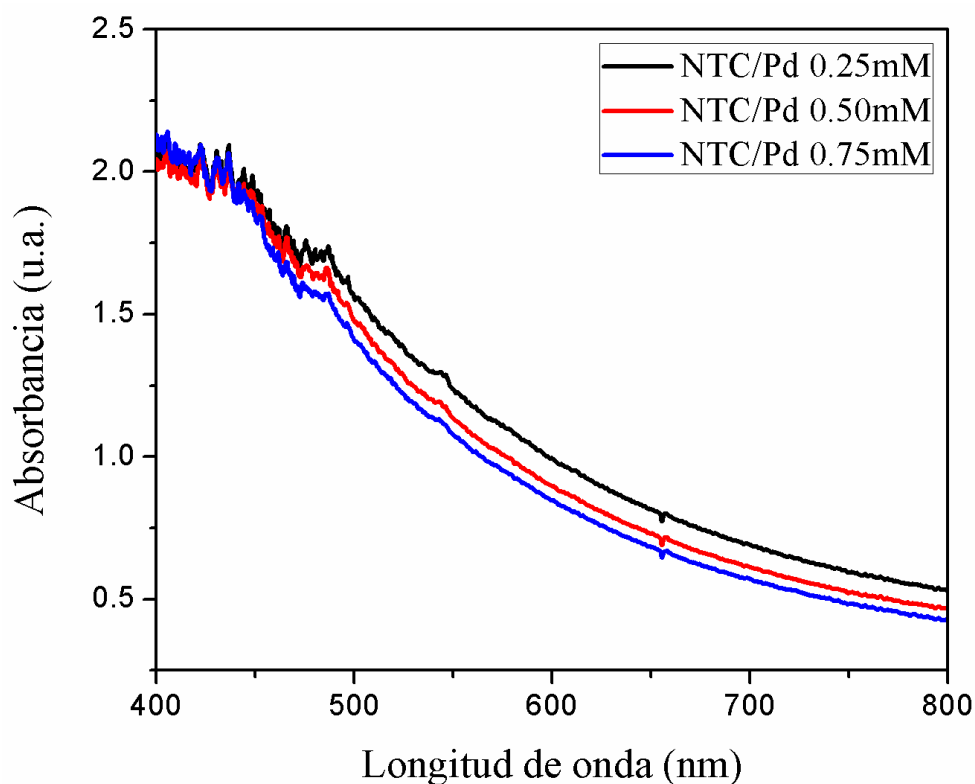


Figura 4.68. Espectros UV-Vis de la decoración de NTC con Pd, empleando diferentes molaridades de la sal K_2PdCl_4 : 2.0, 2.5 y 3.0 mM.

Dado que los espectros presentan el mismo comportamiento, se tomó únicamente la muestra con la absorbancia intermedia, que corresponde a una molaridad 2.5 mM, tal como se presenta en la Figura 4.30. Ambas imágenes corresponden a la misma región, pero con diferentes magnificaciones. En este caso es evidente la decoración de los nanotubos con las NPs de Pd, donde se obtuvieron partículas con tamaños dentro del rango nanométrico, incluso por debajo de los 20 nm. También se aprecia que la distribución de tamaño de las NPs es estrecha, es decir, que el rango de tamaño entre las partículas más pequeñas y las más grandes es mínimo, lo cual es óptimo cuando se trabaja con nanomateriales, ya que de esta manera es posible mantener una uniformidad en sus propiedades. Otro aspecto importante en la imagen, es la homogeneidad en la decoración de los NTC, esto se refiere a que las NPs se encuentran bien distribuidas en toda la superficie del nanotubo, hecho que también puede influir en la mejora de sus propiedades. No obstante, es necesario realizar estudios posteriores que nos permitan establecer la naturaleza de las NPs y determinar su tamaño.

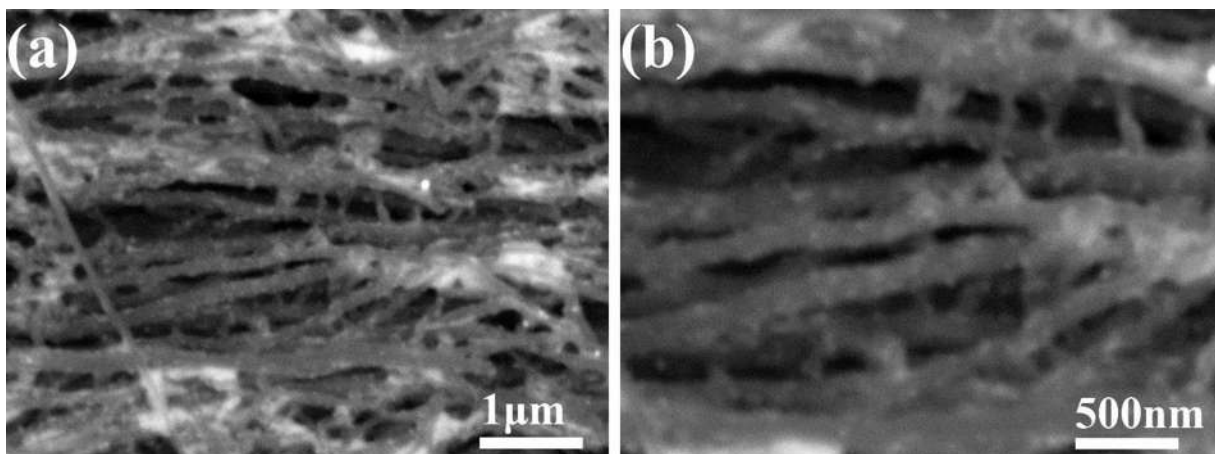


Figura 4.69. Imágenes de MEB de la decoración de NTC con Pd, empleando una molaridad de 2.5 mM: (a) baja y, (b) alta magnificación.

Complementariamente, la muestra de NTC decorados con Pd fue examinada mediante MET. Las Figuras 4.31a y b, son imágenes de campo claro de la decoración de NTC con Pd, en ellas se observan dos comportamientos diferentes: el inciso (a) se compone de un nanotubo con NPs en su superficie, aunque no se encuentran homogéneamente distribuidas a lo largo del mismo; por su parte, el inciso (b) también muestra NPs, pero la mayoría están unidas en grandes aglomerados. No obstante, ambas imágenes comparten algo en común, la presencia de NPs fuera de los NTC, que se confirma con la imagen de campo oscuro de la Figura 4.31c, en donde las regiones iluminadas corresponden a las NPs; como se observa por diversos puntos brillantes que resaltan en la periferia del nanotubo. Así, la decoración se lleva a cabo de manera efectiva, aunque quedan algunos aspectos por controlar, sobre todo la falta de adherencia de las NPs, que puede deberse a un exceso de surfactante ya que, en este caso, se empleó la mayor cantidad del mismo.

De acuerdo a una de las imágenes obtenidas (Figura 4.32), las NPs presentan un tamaño aproximado de 9 nm, similar a lo observado en MEB. En cuanto al análisis estructural, se encontraron dos distancias interplanares: la primera de 0.332 nm de los planos (002) de los NTC; y la segunda de 0.197 nm, perteneciente a los planos (200) de la estructura fcc del Pd. Así, se confirma la efectividad del proceso para decorar NTC con NPs de Pd mediante un método verde y manteniendo una molaridad de sal precursora 2.5 mM. Además, la obtención de partículas con

un rango de tamaño estrecho es benéfico para posibles aplicaciones, como puede ser la degradación de colorantes por acción fotocatalítica.

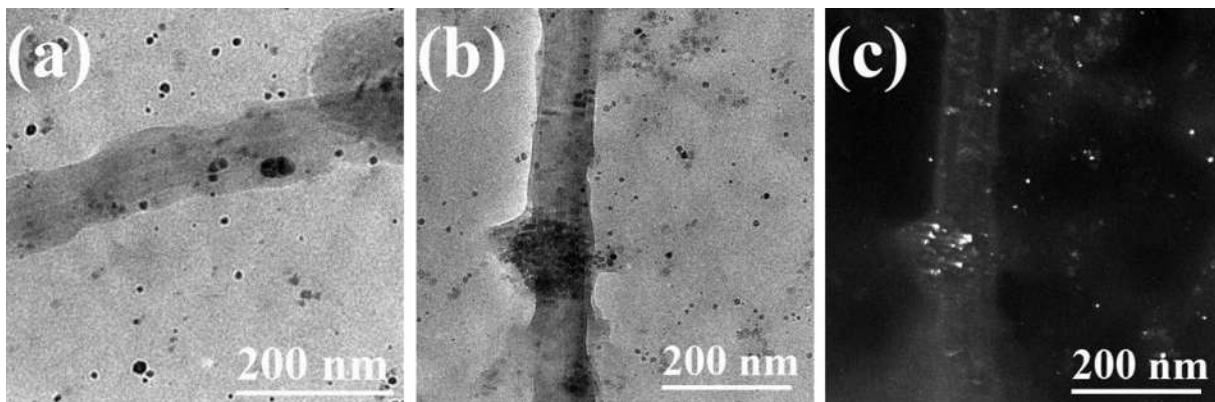


Figura 4.70. Imágenes de MET de la decoración de NTC con Pd, empleando una molaridad 2.5 mM de sal precursora: (a) y (b) campo claro; (c) campo oscuro.

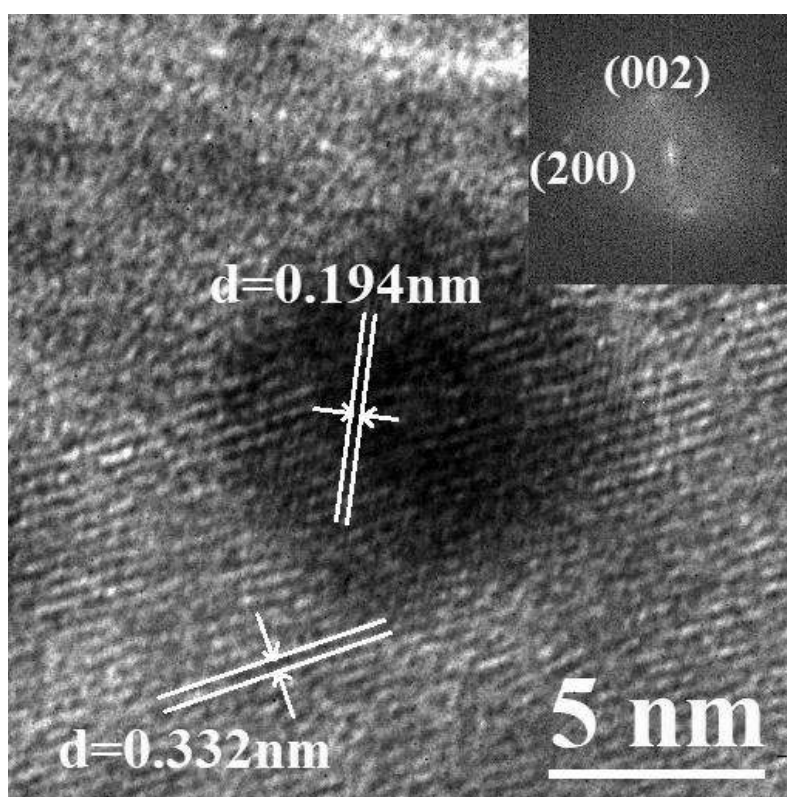


Figura 4.71. Imagen de HRTEM con su correspondiente FFT: de las estructuras del grafito propia de los NTC, planos (002), así como los (200) del Pd.

4.4.2. Nanoaleaciones Ag-Pt y Ag-Pd.

En décadas recientes, las nanopartículas han jugado un papel preponderante en el desarrollo tecnológico, encontrando aplicaciones en diversas áreas. Entre ellas, las NPs metálicas presentan excelentes propiedades catalíticas, por lo que algunos elementos han sido ampliamente estudiados, como son Ag, Pt y Pd [113, 122, 123]. Además, se ha demostrado que la obtención de NPs bimetálicas puede generar mejoras sobre esta propiedad, incluso llegar a producir resultados que serían imposibles mediante la aplicación de aquellas monometálicas [163]. Por lo tanto, la síntesis de partículas compuestas puede ser una opción viable para aplicaciones en catálisis.

(a) Plata-Platino.

Para la decoración de NTC con NPs bimetálicas Ag-Pt, se desarrolla un proceso en dos pasos, que puede generar la síntesis de dos tipos de NPs bimetálicas, ya sean como aleación o del tipo núcleo-coraza. La primera etapa consiste en la preparación de los núcleos de Ag, a través de un proceso verde y utilizando el extracto de *S. molle* para la reducción de la sal AgNO_3 . Posteriormente, se adiciona la sal precursora de Pt (H_2PtCl_6), que es reducida por el extracto restante del primer paso. Las molaridades empleadas fueron 2.5 mM para la sal de Ag y, en el caso del Pt, se mantuvieron en 0.25, 0.50 y 0.75 mM. Los resultados son evaluados en los siguientes párrafos, a través de las diferentes técnicas de caracterización que se aplicaron.

Como ha sido práctica habitual hasta ahora, la técnica de UV-Vis ofrece un primer criterio para la determinación de la eficiencia del proceso; los espectros de cada una de las muestras evaluadas se ilustran en la Figura 4.33. Es importante señalar que, al igual que durante la decoración con NPs monometálicas, la banda característica de los NTC queda enmascarada en la parte orgánica del extracto, por lo que su espectro no se incluye. El primer espectro, en color negro, corresponde a la síntesis de las semillas de Ag, lo cual se indica mediante la aparición de la banda característica de este elemento que se encuentra en el rango de 400-450 nm, esto ha sido reportado por varios autores [164, 165]. Por otro lado, los espectros después de la inclusión de la sal de Pt en diferentes molaridades, se caracterizan por la ausencia de esta banda, lo cual se atribuye a la formación de las NPs bimetálicas, aunque es difícil determinar el tipo de las mismas, generando una interferencia en la absorción de la Ag y por ello su ausencia. En cuanto

al comportamiento de los espectros que incluyen Pt, éste es muy similar para todas las molaridades, sin embargo, la curva asintótica correspondiente a la molaridad de 0.75 mM no es tan marcada como en los otros casos, por lo que se descarta para posterior análisis. Entre las muestras con molaridades 0.25 y 0.50 mM, se elige la de mayor valor por el simple hecho de que presenta la mayor absorbancia, que puede ser indicativo de una mayor cantidad de NPs absorbiendo en esta región.

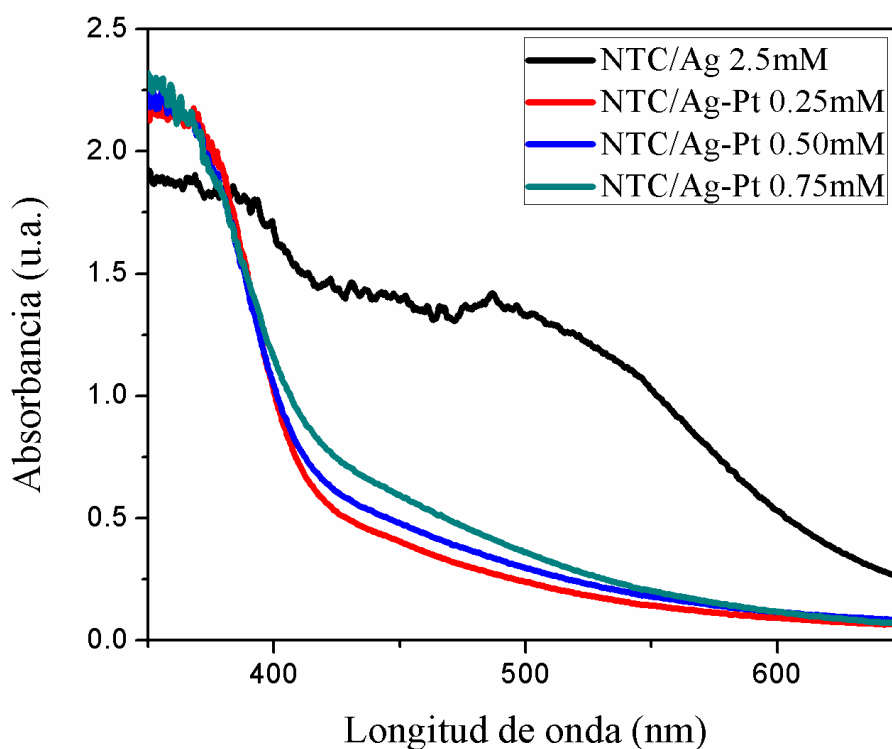


Figura 4.72. Espectros UV-Vis de la decoración de NTC con NPs bimetálicas Ag-Pt: (a) para la formación de las semillas empleando una molaridad 2.5 mM de la sal AgNO_3 ; (b), (c) y (d) síntesis de las NPs bimetálicas empleando molaridades 0.25, 0.50 y 0.75 mM de la sal H_2PtCl_6 , respectivamente.

Como se mencionó anteriormente, la muestra seleccionada para su estudio fue aquella con una molaridad 0.50 mM, la cual fue sometida, posteriormente, a un análisis por MEB, mostrando los resultados en la Figura 4.34. Todas las imágenes corresponden a la misma zona evaluada, pero variando las magnificaciones. Aparentemente, se produjo una formación eficiente de NPs, además de que se encuentra una gran cantidad de ellas como se puede apreciar en las Figuras 4.34a y b. Además, se tiene una decoración adecuada, con una distribución homogénea a lo

largo de la superficie de los nanotubos (Figura 4.34c), que es esencial para considerar la idoneidad del proceso. Por último, las partículas se encuentran dentro del rango nanométrico como se ilustra en la Figura 4.34d, aunque algunas de ellas salen de él. No obstante, para determinar el tamaño exacto es necesario aplicar otras técnicas de caracterización.

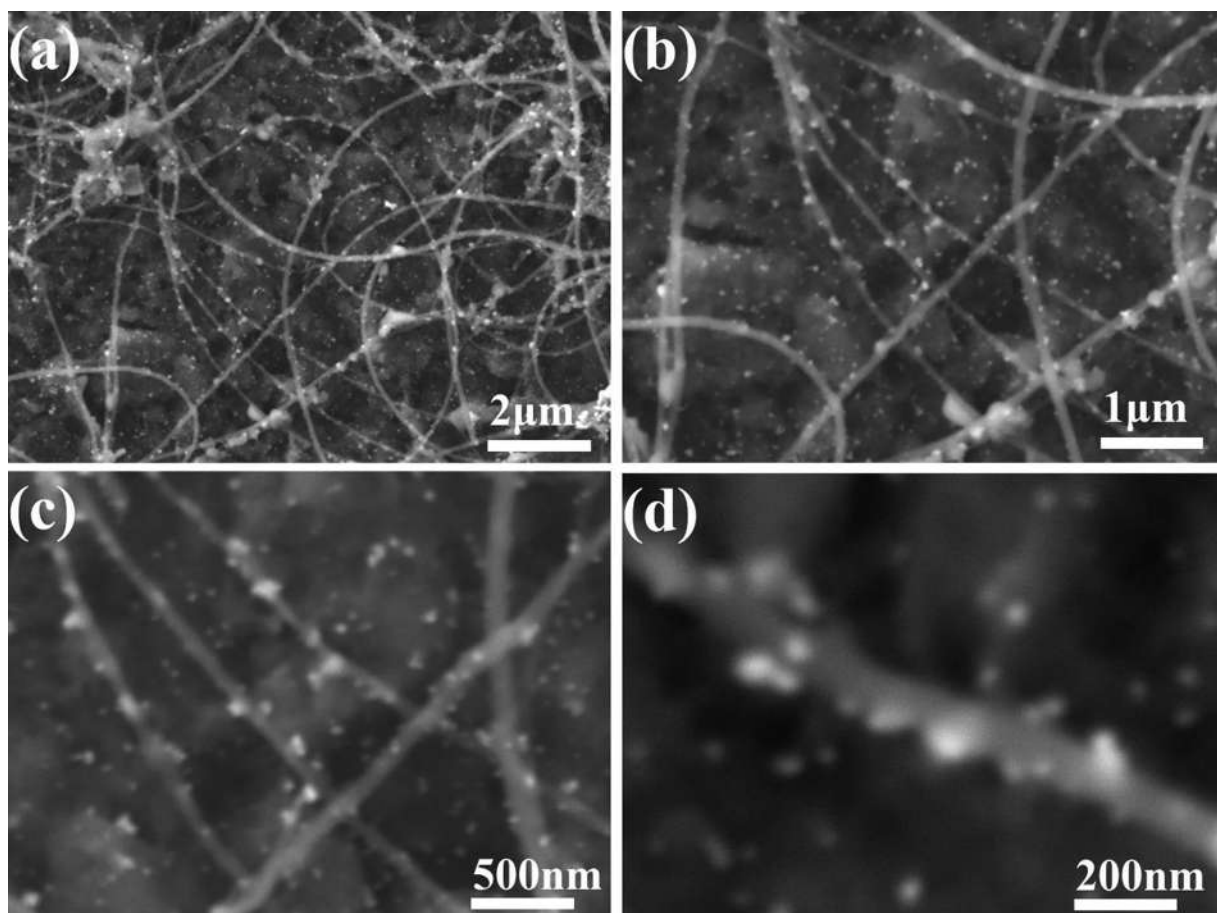


Figura 4.73. Imágenes de MEB de la decoración de NTC con NPs bimetálicas Ag-Pt, empleando una molaridad 2.5 mM de sal de Ag, y 0.50 mM de sal de Pt: (a) y (b) baja magnificación; (c) y (d) alta magnificación.

Con la finalidad de complementar los resultados, se desarrolla un estudio por MET. Las Figuras 4.35a-c, son imágenes de campo claro de la decoración de NTC con NPs Ag-Pt a diferentes magnificaciones. En ellas, se observa una decoración adecuada de los nanotubos, con NPs a lo largo de su superficie. Conforme aumentan las ampliificaciones es claro que las partículas tienen una forma peculiar y no esférica, hasta establecer que ellas poseen una morfología del tipo flor. Las Figuras 4.35d y e, ilustran imágenes de campo claro y su correspondiente campo oscuro,

respectivamente, donde la parte iluminada pertenece a los NTC. Finalmente, se obtuvo una imagen mediante contraste por número atómico en campo oscuro (HAADF) mostrada en la Figura 4.35f, donde define una decoración homogénea sobre la superficie de los nanotubos, y con una distribución de tamaño bimodal, es decir, un número considerable de partículas dentro del rango nanométrico, y otras con tamaños superiores (~ 150 nm).

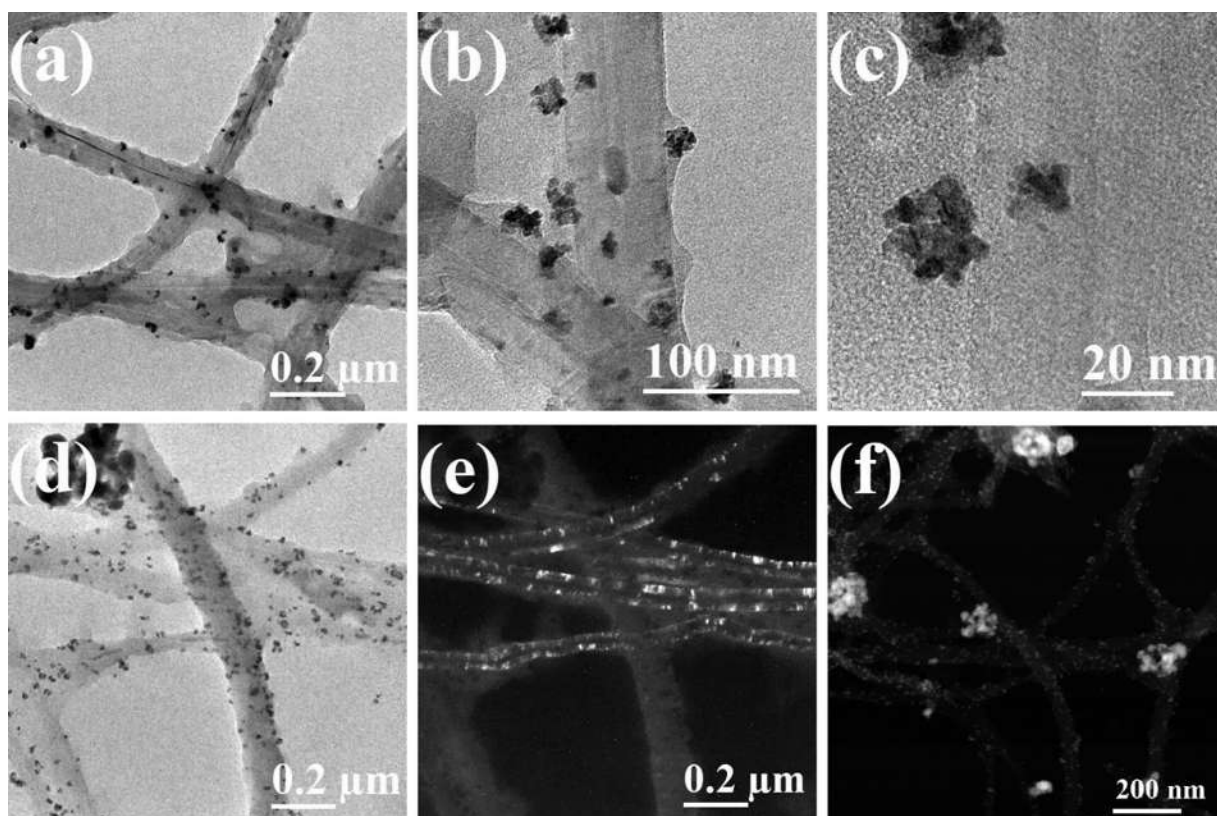


Figura 4.74. Imágenes de MET de la decoración de NTC con NPs Ag-Pt: (a-c) campo claro; (d) y (e) campo claro con su correspondiente campo oscuro; (f) imagen obtenida a través de contraste por número atómico, las zonas más iluminadas corresponden a las NPs.

Mediante HRTEM es posible determinar específicamente el tamaño de las NPs, así como sus características microestructurales; el análisis es abordado en función de la Figura 4.36. Inicialmente, se tiene una imagen de alta resolución en la que se tiene un nanotubo con una nanopartícula (Figura 4.36a). Para asegurar lo anterior, se hacen las mediciones correspondientes, que ayudan a establecer las características microestructurales, encontrando tres distancias diferentes: (1) la primera que representa a los planos (002) del grafito y con un

valor de 0.322 nm; (2) en segundo lugar la distancia de 0.226 nm, característica de los planos (111) del Pt fcc, que se observa en toda la partícula; (3) por último, una distancia de 0.196 nm de los planos (200) de la estructura fcc del Pt, la cual se observa hacia los extremos de la NP. Por su parte, la Figura 4.36b, presenta solamente una partícula. En ella se mide la distancia de 0.226 nm de la estructura del Pt, confirmando que el proceso de decoración es adecuado. Además, se corrobora el tamaño de partícula, siendo en este caso de ~ 8 nm.

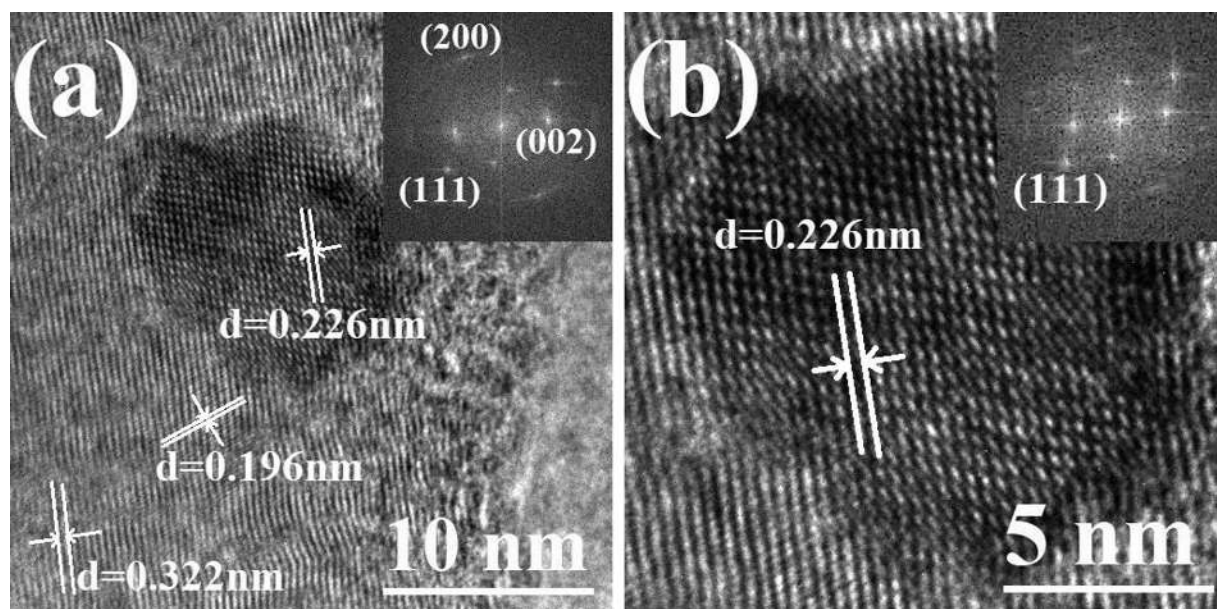


Figura 4.75. Imágenes HRTEM de la decoración de NTC con NPs de Ag-Pt: (a) ilustrando una zona que contiene distancias interplanares correspondientes al grafito (002), y al Pt (111) y (200); (b) mostrando una sola NP de Pt como lo indica la distancia 0.226 perteneciente a sus planos (111).

Por último, en ninguno de los estudios desarrollados se determina la presencia de Ag posterior a la adición de la sal precursora de Pt. En UV-Vis su banda característica desaparece y en las imágenes de HRTEM solo se miden las distancias del Pt. Lo anterior, en conjunto puede indicar la formación de NPs del tipo núcleo-coraza, con un recubrimiento de Pt capaz de ocultar a la Ag.

(b) Plata-Paladio.

Al igual que el caso anterior (NPs Ag-Pt), la etapa inicial consiste en la síntesis de las semillas de Ag a través del uso de una solución de AgNO_3 con una molaridad 2.5 mM en extracto de S.

molle. Para la formación de las NPs bimetálicas, el segundo paso consiste en la adición de las soluciones de la sal K_2PdCl_4 , con molaridades 2.0, 2.5 y 3.0 mM, en relación 1:2 con respecto a la sal de Ag.

La primera técnica empleada para el análisis de la decoración con NPs Ag-Pd, fue la espectroscopía UV-Vis, como se muestra en la Figura 4.37. El primer espectro en color negro es representativo de la síntesis de los núcleos de Ag, con una longitud de onda característica entre 450 y 550 nm. Ahora bien, recordando lo establecido en apartados anteriores (véase 4.4.1, inciso b), el Pd no posee una banda característica en el rango de longitudes de onda que comprende esta técnica, y solamente es reconocible mediante la existencia de una curva asintótica que puede extenderse de los 450-500 nm. Los espectros después de la adición de las soluciones de la sal de Pd con diferentes molaridades presentan similitudes entre ellos. Por ejemplo, en todos se tiene la extinción de la banda característica de la Ag, y la formación de la asíntota alrededor de 450 nm, lo cual es evidente para las muestras con molaridades 2.5 y 3.0 mM, donde la única diferencia observable es el cambio en la absorbancia, siendo mayor en el caso del uso de 2.5 mM. Por otro lado, además de que no es tan marcado, el espectro obtenido de la muestra con 2.0 mM de la sal de Pd, la banda asintótica se extiende en un rango mayor, además de que no es tan marcada. De esta manera, se eligen las muestras con mayores molaridades (2.5 y 3.0 mM), para su posterior análisis, considerando que mostraron las mejores características y son muy semejantes.

La Figura 4.38, presenta imágenes de MEB de la decoración de NTC con NPs Ag-Pd, empleando molaridades 2.5 y 3.0 mM de la sal de Pt. Inicialmente, las Figuras 4.38a y b, ilustran micrografías a diferentes magnificaciones de la muestra de nanotubos decorada cuando se emplea una molaridad 2.5 mM. En ellas se tiene una decoración de nanotubos, sin embargo, las partículas parecen crear encadenamientos, aunque estos se distribuyen homogéneamente a lo largo de los NTC. Las Figuras 4.38c y d, propias de la muestra con concentración 3.0 mM, coinciden en cuanto a la morfología de las NPs, con encadenamientos de las mismas. La principal diferencia recae en la cantidad de partículas presentes en los nanotubos, lo cual está en función de la molaridad empleada, conforme esta aumenta los encadenamientos son más grandes, llegando a observar un exceso de los mismos cuando se utiliza la mayor molaridad. Si bien esta técnica ayuda a conocer las características morfológicas, así como el grado de

dispersión y decoración homogénea de los NTC, establecer el tamaño de partícula, longitud del encadenamiento y microestructura de los mismos no es posible, de tal manera que se requiere la aplicación de otras técnicas de caracterización.

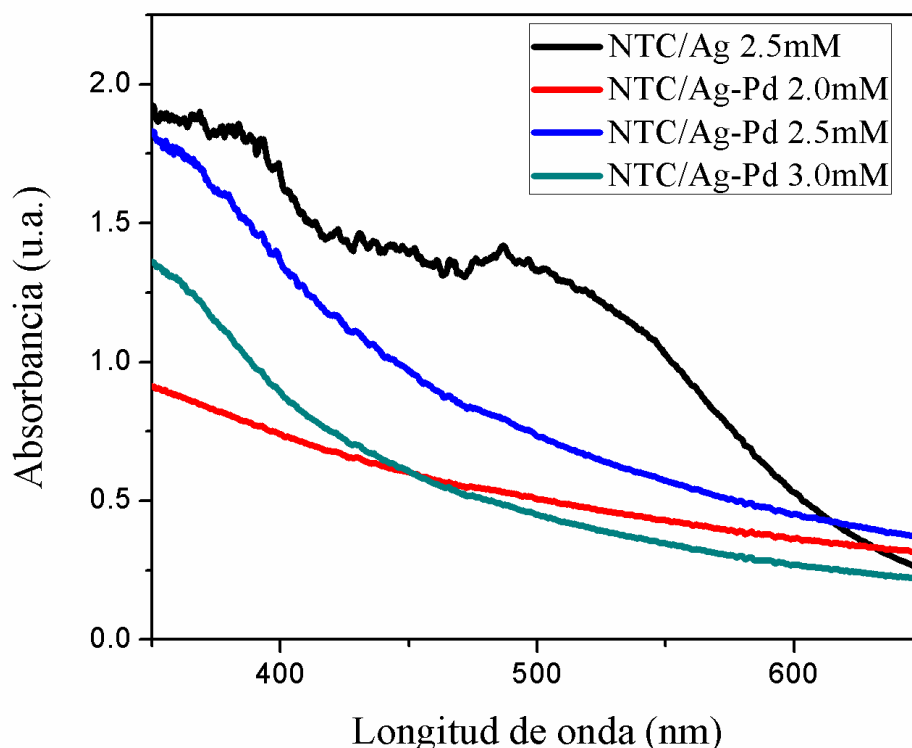


Figura 4.76. Espectros UV-Vis de la decoración de NTC con NPs bimetálicas Ag-Pd: (a) para la formación de las semillas empleando una molaridad 2.5 mM de la sal AgNO_3 ; (b), (c) y (d) síntesis de las NPs bimetálicas empleando molaridades 2.0, 2.5 y 3.0 mM de la sal K_2PdCl_4 , respectivamente.

Dado que se consideró que la muestra con molaridad 3.0 mM producía un exceso en los encadenamientos de NPs, lo cual es inadecuado cuando se trata de la decoración de NTC, un estudio más específico por MET se aplica únicamente a los nanotubos decorados con una molaridad 2.5 mM de la sal K_2PdCl_4 . La Figura 4.39, presenta imágenes de MET de campo claro de la decoración de NTC con Ag-Pd, en varias ampliaciones. Efectivamente, se observan encadenamientos de NPs sobre la superficie de los nanotubos, lo cual coincide con lo establecido mediante MEB; además de ello se tienen partículas más grandes, que se encuentran fuera del rango nanométrico (Figura 4.39a). Posteriormente, se aprecia que los encadenamientos de NPs no superan los 150 nm de longitud, lo que indica la existencia de partículas con tamaños

por debajo de 100 nm; además, no hay una aglomeración excesiva de NPs, tal como se evidencia en las Figuras 4.39b y c.

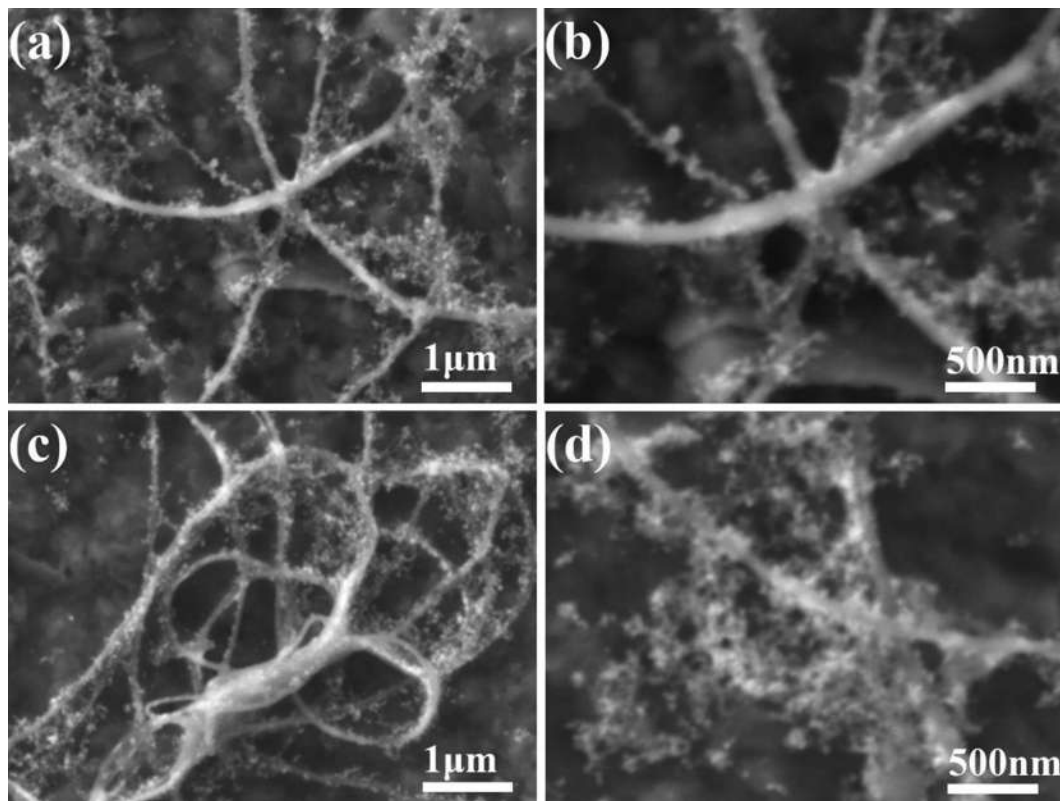


Figura 4.77. Imágenes de MEB de la decoración de NTC con NPs bimetálicas Ag-Pd empleando diferentes molaridades de la sal de Pt: (a) y (b) 2.5 mM; (c) y (d) 3.0 mM; en baja y alta magnificación, respectivamente.

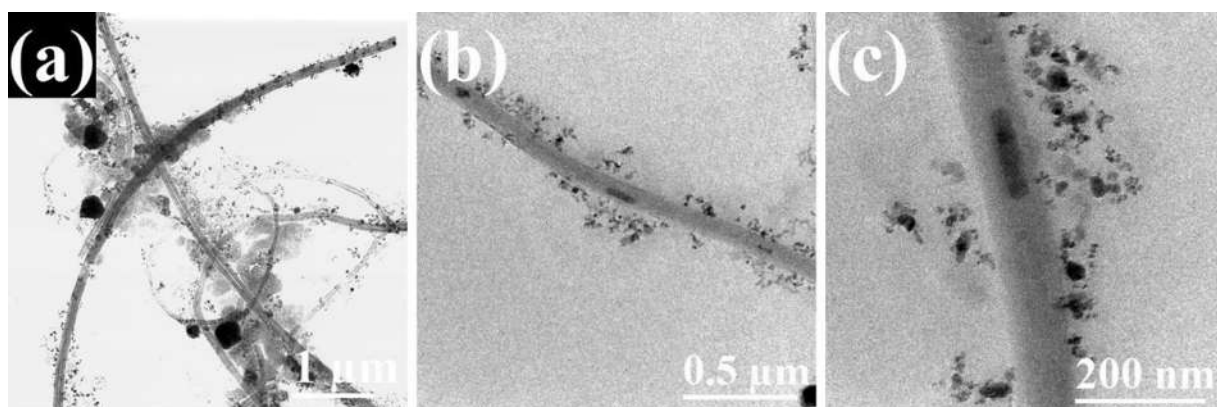


Figura 4.78. Imágenes de MET en campo claro de la decoración de NTC con Ag-Pd: (a) baja magnificación mostrando los NTC con encadenamientos y partículas superiores a los 100 nm; (b) y (c) mayores magnificaciones haciendo constar la presencia de encadenamientos formados por NPs.

No obstante, aún queda por determinar el tamaño de las NPs, así como la microestructura de las mismas, es decir, conocer su estructura cristalina, lo cual a su vez, será un indicativo del elemento o elementos que las conforman. Las Figuras 4.40a y b, presentan una imagen de campo claro con su correspondiente campo oscuro, respectivamente. Se tiene una aglomeración de NPs, posiblemente por su encadenamiento, tal como se señaló en la Figura 4.39, en la imagen de campo oscuro, las zonas iluminadas pertenecen a las partículas de Ag-Pd, que indica que, aunque existe la unión entre ellas, se encuentran bien distribuidas a lo largo de toda la región observada del nanotubo.

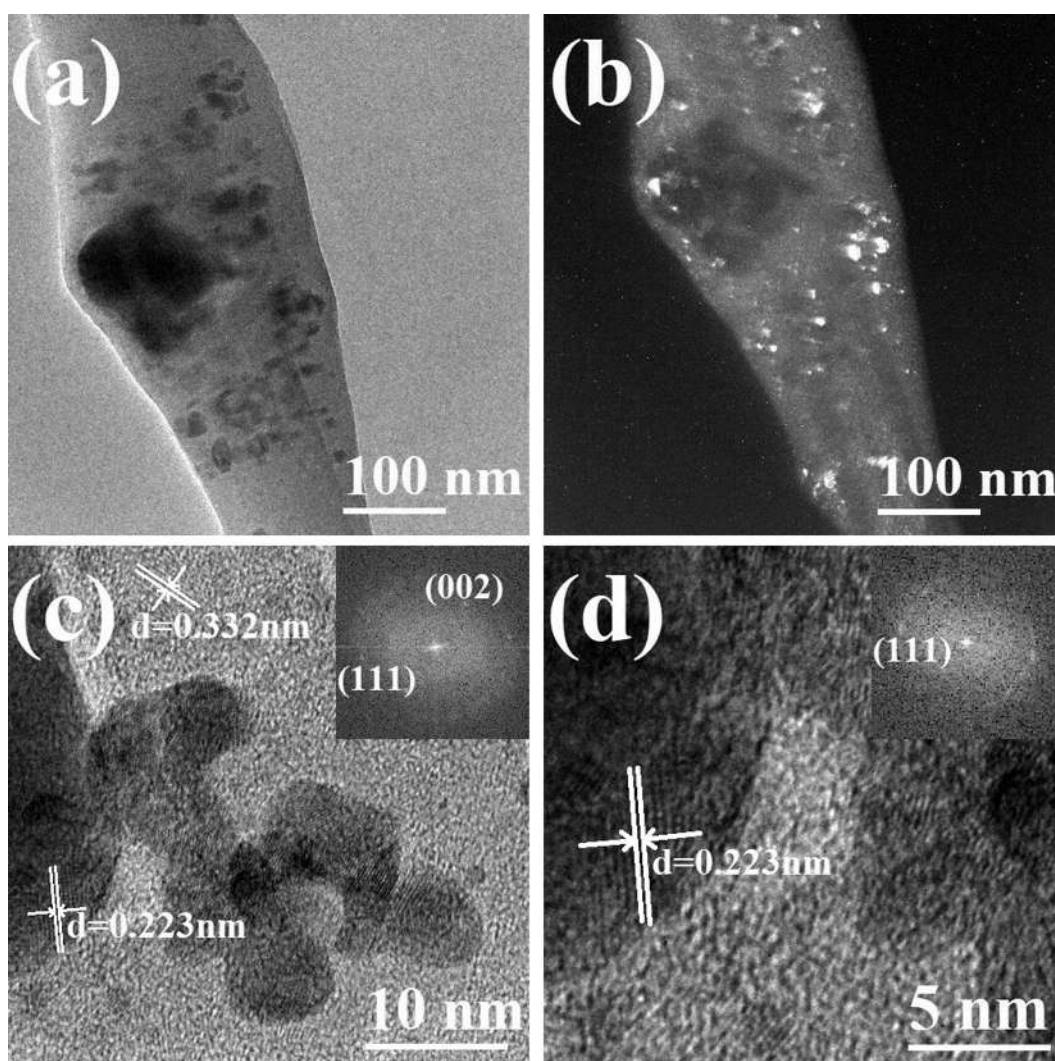


Figura 4.79. Imágenes de MET de la decoración de NTC con NPs Ag-Pd: (a) campo claro y, (b) campo oscuro; imágenes de HRTEM de las NPs decorando NTC: (c) mostrando un encadenamiento de NPs y parte de un nanotubo, (d) parte de dos partículas con su estructura de Pd.

Por otra parte, las Figuras 4.40c y d, son imágenes obtenidas a través de HRTEM, en zonas específicas donde se encuentran NPs. En la primera de ellas (Figura 4.40c), se ilustra un encadenamiento completo, formado por al menos seis NPs con tamaños menores a 10 nm; además, se hicieron mediciones del interlineado que se observó, dando como resultado distancias de 0.332 nm característica de los planos (002) del carbón grafito (NTC), y 0.223 nm, que corresponde a los planos (111) de la estructura fcc del Pd, que indica una interacción entre los NTC y las partículas, es decir, las NPs se encuentran en contacto con las estructuras de carbono, lo cual era el objetivo principal, sin embargo, para mejores resultados debería eliminarse la formación de las cadenas de partículas. Finalmente, la Figura 4.40d, también se tiene una imagen de HRTEM pero a mayor magnificación, la cual toma parte de dos NPs; en ambas, la distancia medida es aquella propia de los planos (111) del Pd, confirmando que todas las partículas tienen la misma estructura.

Para concluir, es adecuado destacar que, a partir de la adición de la sal K_2PdCl_4 para la formación de las NPs bimetalicas, no se tiene indicios de la presencia de partículas de Ag, esto considerando que su banda característica en UV-Vis desaparece y que, mediante las mediciones hechas en las imágenes de HRTEM, todas pertenecen a la estructura del Pd. Por lo tanto, es muy probable que se haya dado la síntesis de NPs del tipo núcleo-coraza, con un espesor de esta última, capaz de recubrir por completo los núcleos de Ag.

4.4.3. Nanoaleaciones Au-Pt y Au-Pd.

Además de la Ag, otro elemento que ha sido ampliamente estudiado para su síntesis por métodos verdes es el Au. Esto se debe a que presenta excelentes propiedades antibacteriales y catalíticas, entre otras. Así, la obtención de NPs bimetalicas puede ayudar a mejorar y potenciar las aplicaciones de los elementos en cuestión. De esta manera, en los siguientes enunciados se explican los resultados obtenidos para la decoración de NTC con NPs bimetalicas Au-Pt y Au-Pd.

(a) Oro-Platino.

Algunos aspectos que deben mencionarse antes de comentar acerca de los resultados son:

- Para la obtención de las semillas de Au, se elabora una solución 2.5 mM de la sal HAuCl_4 , en una relación 1:1 con el extracto de *S. molle*.
- La molaridad de la sal precursora de Pt empleada para la síntesis de las NPs bimetálicas, se mantiene de acuerdo a lo establecido en los puntos anteriores, que son tres diferentes: 0.25, 0.50 y 0.75 mM.
- La relación de sales $\text{HAuCl}_4/\text{H}_2\text{PtCl}_6$ se mantuvo 1:2, con el fin de sintetizar NPs del tipo núcleo-coraza.

Los experimentos realizados con cada una de las molaridades seleccionadas se analizaron, en primer lugar, mediante la técnica de UV-Vis, en conjunto con la etapa inicial de formación de los núcleos de Au, con la finalidad de obtener información que nos permita determinar la eficacia durante cada una de las etapas del proceso; los espectros son mostrados en la Figura 4.41.

El espectro en color negro ilustra una banda alrededor de ~ 550 nm, la cual, de acuerdo a varias investigaciones [165, 166], es característica de la absorción del Au; así, es importante mencionar que los parámetros del proceso son adecuados, al menos en este primer paso de la experimentación. En lo referente a los espectros obtenidos después de la adición de la sal H_2PtCl_6 , para todas las molaridades, la banda del Au no es perceptible, esto es un indicativo de la síntesis de NPs bimetálicas. Haciendo una comparación entre los espectros Au-Pt y aquellos de Ag-Pt (véase 4.4.2, inciso a), la curva asintótica propia del Pt no es tan marcada, que se puede interpretar como un aumento en el tamaño de las partículas, aunque esto solo puede ser confirmado mediante la aplicación de otras técnicas de caracterización.

A través de un estudio por MEB, es posible comprobar la morfología de las NPs, así como la homogeneidad en la distribución de las mismas a lo largo de la superficie de los nanotubos, que son dos aspectos importantes para la evaluación de la idoneidad del proceso aplicado para la decoración; los resultados se presentan en la Figura 4.42. Las primeras micrografías, Figuras 4.42a y b, señalan la decoración empleando la solución 0.25 mM de la sal de Pt, en donde se tienen NPs esféricas que se encuentran bien distribuidas en los NTC, aunque puede parecer que la cantidad de ellas es muy baja, por lo que podría aumentarse el volumen de la solución.

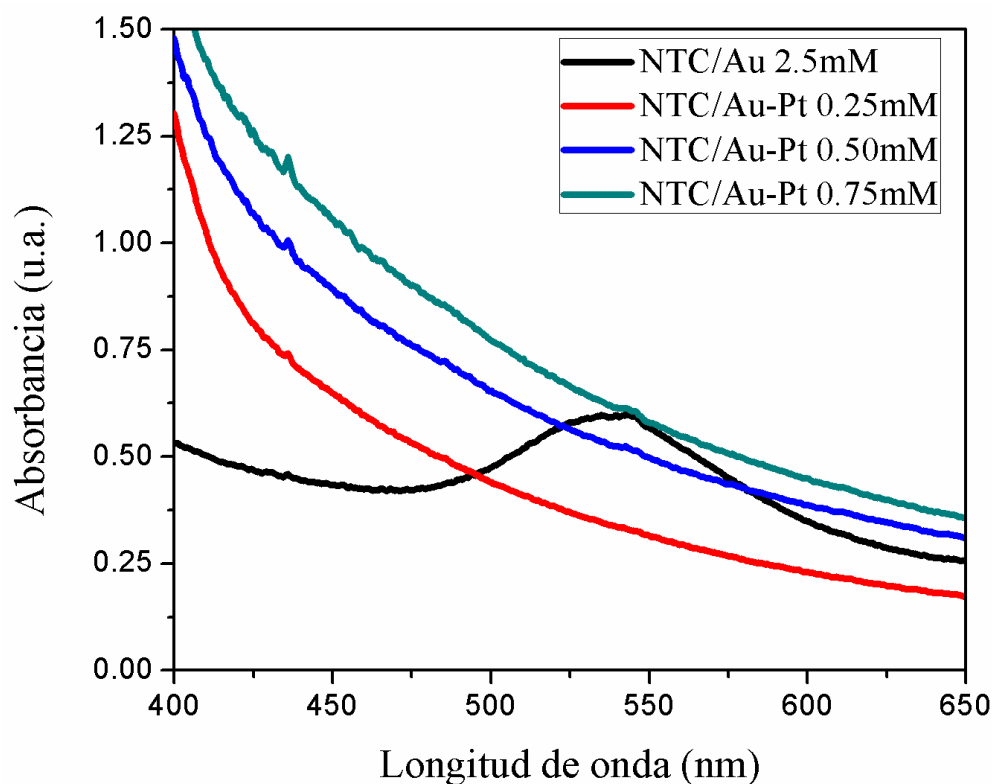


Figura 4.80. Espectros UV-Vis de la decoración de NTC con NPs bimetálicas Au-Pt: (a) para la formación de las semillas empleando una molaridad 2.5 mM de la sal HAuCl_4 ; (b), (c) y (d) síntesis de las NPs bimetálicas empleando molaridades 0.25, 0.50 y 0.75 mM de la sal H_2PtCl_6 , respectivamente.

Por su parte, cuando se utiliza la solución 0.50 mM (Figuras 4.42c y d), también se tienen partículas dentro del rango nanométrico y con una morfología esférica, aunque muchas de ellas no están en contacto con los NTC. En cuanto a la cantidad de NPs, existen más de ellas, sin embargo, para los fines de decoración, los resultados no son los esperados. Finalmente, con el uso de la solución 0.75 mM (Figuras 4.42e y f), se aprecia una distribución de tamaño bimodal, es decir, dos rangos de tamaño diferentes, con partículas muy pequeñas y otras cercanas a los 100 nm. Un comportamiento singular se presenta en este caso, con lo que parece ser un encadenamiento de las NPs, aunque éste es homogéneo a lo largo de todo el nanotubo, este puede ser un buen resultado, aunque se esperaba la obtención de partículas individuales.

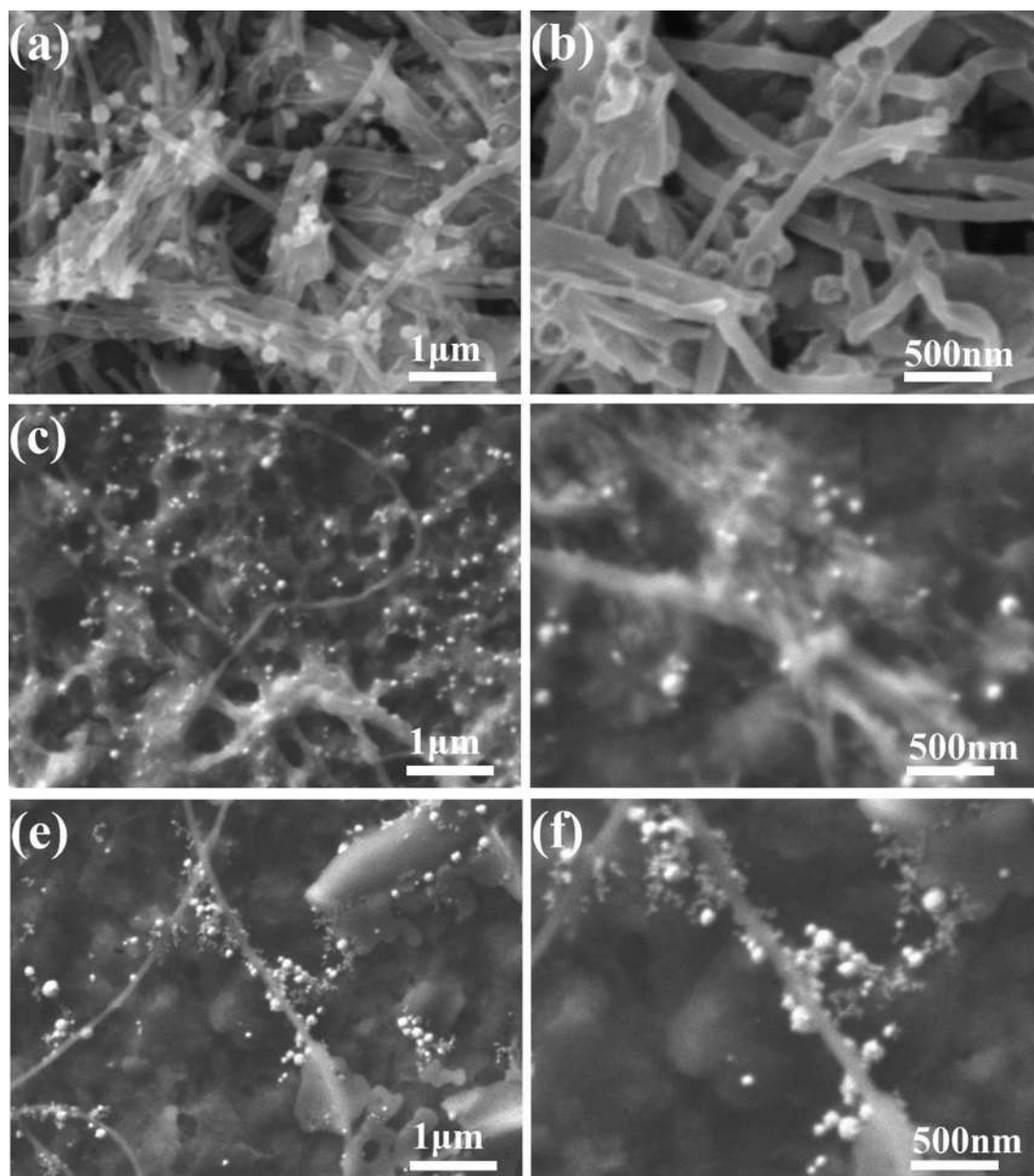


Figura 4.81. Imágenes de MEB de la decoración de NTC con NPs Au-Pt, usando diferentes molaridades de la sal H_2PtCl_6 : (a) y (b) 0.25 mM; (c) y (d) 0.50 mM; (e) y (f) 0.75 mM.

Considerando todo lo anterior, y con el fin de contar con la muestra adecuada para su análisis por MET, se elige aquella que presentó las mejores condiciones en lo referente a la obtención de NPs, la cual fue aquella en la que se utiliza la solución con la molaridad más baja (0.25 mM). Los resultados de dicho estudio se tienen en la Figura 4.43, y a continuación se realiza su discusión.

Todas las micrografías corresponden a imágenes de campo claro, y solo varían las ampliaciones a las cuales se obtuvieron. De acuerdo a lo observado, se confirma la presencia de partículas en la superficie de los NTC y distribuidas a lo largo de su superficie, aunque algunas han crecido en los alrededores (Figura 4.43a), indicando deficiencias en la adherencia de las NPs con los nanotubos; en cuanto al tamaño de las mismas, en función de las Figuras 4.43b y c, se tiene que la mayoría miden cerca de 100 nm, por lo que se encuentran en el límite del rango nanométrico. Por otro lado, referente a la morfología, aquellas partículas que están en contacto con los NTC tienen una tendencia a la forma esférica, mientras las que han crecido en los alrededores presentan una morfología peculiar del tipo flor, estas formas han sido reportadas anteriormente por otros autores cuando se sintetizan NPs de Pt por métodos verdes [167].

Como se ha observado hasta ahora, la técnica de MET ayuda efectivamente a la determinación del tamaño y morfología de las NPs, así como a la observación de la decoración y su homogeneidad. Sin embargo, aún queda por determinar la microestructura de las partículas, para este fin se hace necesaria la aplicación de la técnica de HRTEM.

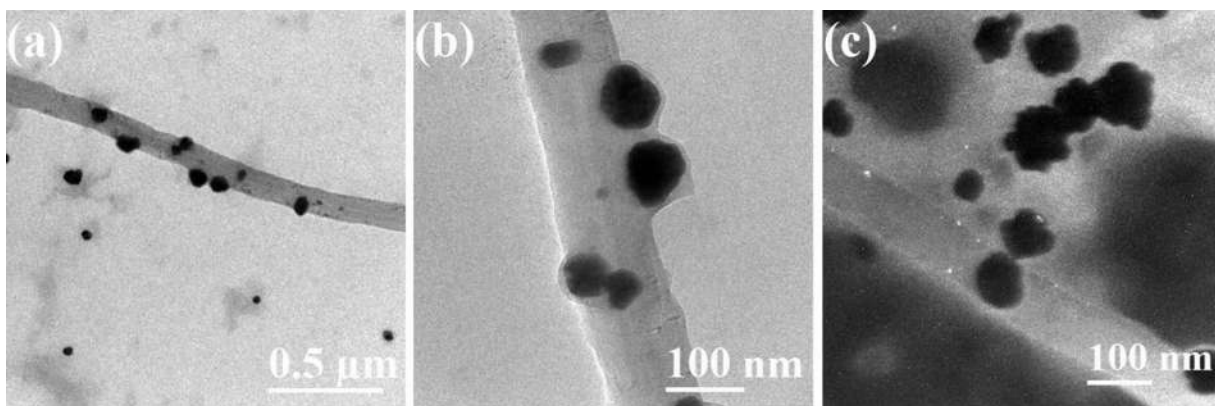


Figura 4.82. Imágenes de MET de la decoración de NTC con NPs bimetálicas Au-Pt empleando una solución 0.25 mM de la sal H_2PtCl_6 : (a) baja magnificación; (b) y (c) alta magnificación mostrando NPs decorando un nanotubo y NPs en la periferia del mismo.

La Figura 4.44, es un complemento de la técnica de MET, pero empleando algunas variantes propias de la misma. Por ejemplo, Las Figuras 4.44a y b, presentan imágenes de campo claro y campo oscuro, respectivamente, de una zona en específico. En ellas se tiene un nanotubo con pocas partículas, aunque se observa que ellas están adecuadamente adheridas a su superficie; por otro lado, la parte iluminada corresponde a los NTC.

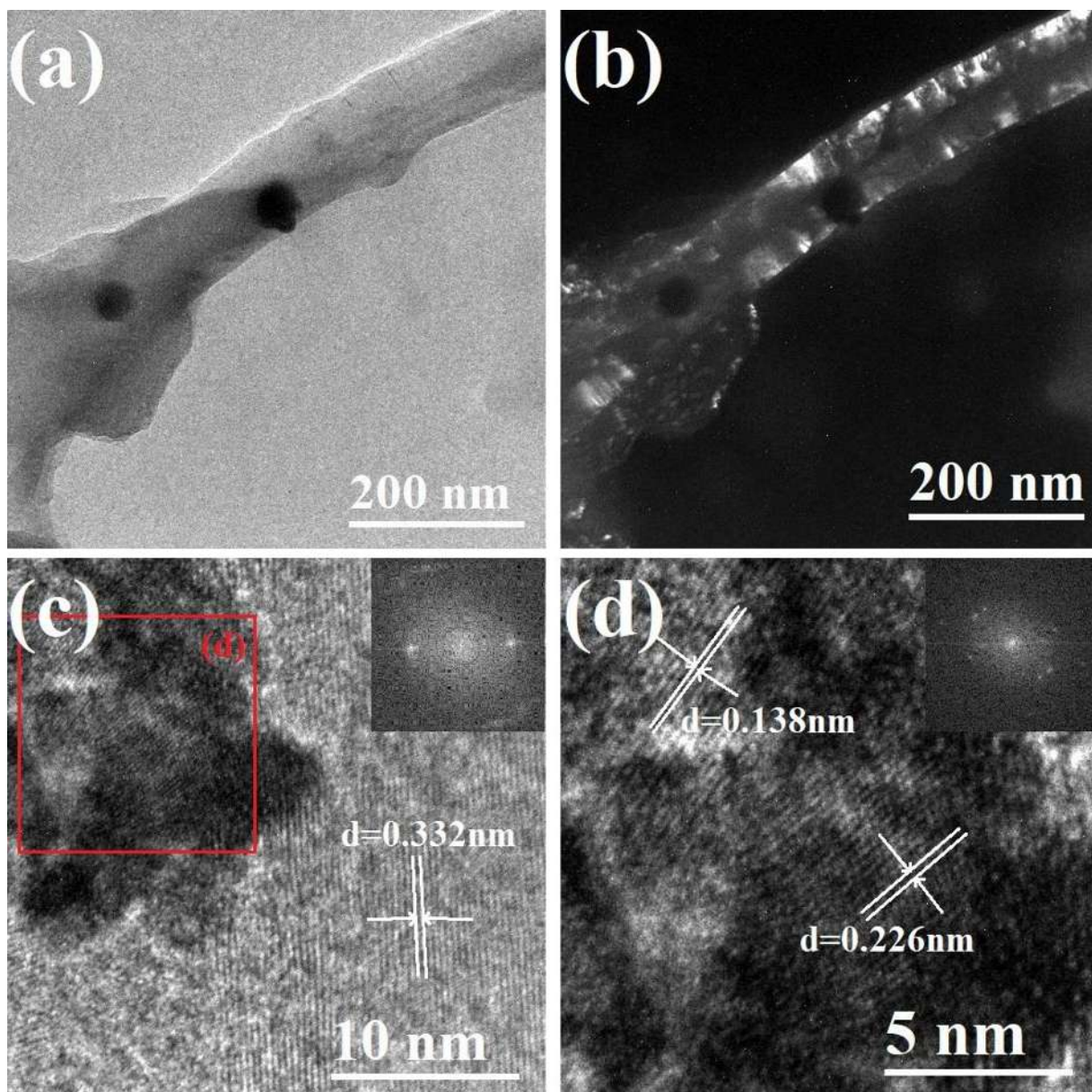


Figura 4.83. Imágenes de MET de la decoración de NTC con NPs bimetálicas Au-Pt empleando una solución 0.25 mM de la sal H_2PtCl_6 ; (a) campo claro y, (b) su correspondiente campo oscuro; (c) y (d) HRTEM mostrando distancias interplanares de los NTC y del Pt.

También se obtuvieron imágenes de alta resolución, con resultados interesantes. En la Figura 4.44c, se enfoca un nanotubo (extremo derecho) y, de la misma manera, una porción de una nanopartícula (extremo izquierdo) que, como es visible, tiene una forma tipo flor, tal como se mencionó anteriormente. En ella se realizaron algunas mediciones, de donde se obtuvieron distancias interplanares de 0.332 nm, propias de los planos (002) de la estructura del carbón

grafito, confirmando que la sección señalada corresponde a los NTC. El recuadro en color rojo dentro de la imagen, incluye solamente lo que parece ser una partícula, en donde se aumentó la magnificación y se obtuvo la Figura 4.44d. En ella, se tienen dos distancias diferentes, la primera con un valor de 0.226 nm, característica de los planos (111) de la estructura fcc del Pt; de la misma manera, la segunda de 0.138 nm pertenece al Pt, pero a sus planos (220).

Nuevamente, no se encuentran distancias que indiquen algunos planos del Au, lo cual, en conjunto con los resultados obtenidos por UV-Vis donde la banda del oro (~550 nm) desaparece, se interpreta como la formación de NPs núcleo-coraza, estando la parte exterior formada por Pt. Este tipo de inferencias pueden ser encontradas en el trabajo realizado por diferentes autores [168, 169].

Finalmente, de acuerdo a lo establecido por las diferentes técnicas aplicadas, los mejores resultados para la decoración se obtienen cuando se emplea una solución 0.25 mM de la sal precursora de Pt. Por otro lado, también es interesante el análisis para la solución 0.75 mM, en donde se formaron encadenamientos de NPs, pero estos se tienen bien distribuidos a lo largo de la superficie de los nanotubos, lo cual puede ser adecuado para otro tipo de aplicaciones.

(b) Oro-Paladio.

Las condiciones para la síntesis de las NPs bimetálicas Au-Pd se mantuvieron intactas, en lo referente a la molaridad de la sal HAuCl_4 (2.5 mM), y su relación con el extracto. 1:1. También se tiene una relación sal HAuCl_4 /sal K_2PdCl_4 de 1:2, con la finalidad de obtener NPs bimetálicas núcleo-coraza. Por último, las molaridades de la sal precursora de Pd son: 2.0, 2.5 y 3.0 mM. A continuación, se presentan los resultados.

La Figura 4.45, incluye los espectros UV-Vis de los experimentos realizados para la decoración de NTC con NPs bimetálicas Au-Pd. El espectro en color negro ilustra la primera etapa del proceso, referido a la síntesis de los núcleos de Au, tal como lo demuestra la banda cerca de 550 nm, la cual es característica de este elemento. Ahora bien, se debe recordar que el Pd no presenta una banda SPR propia en este rango del espectro, por lo que la desaparición de la banda del Au es un indicativo de la obtención de las NPs bimetálicas. En este caso, todos los espectros presentan el mismo comportamiento, con una disminución en la absorbancia en el rango donde se ubica la banda característica del Au, aunque no desaparece por completo. Esto puede deberse

a un proceso negativo para la obtención de las partículas bimetálicas, siendo la opción más viable la siguiente: Solamente se obtienen algunas NPs bimetálicas, mientras una cantidad considerable de partículas de Au permanecen intactas, y es por ello que la banda SPR característica disminuye, pero no por completo.

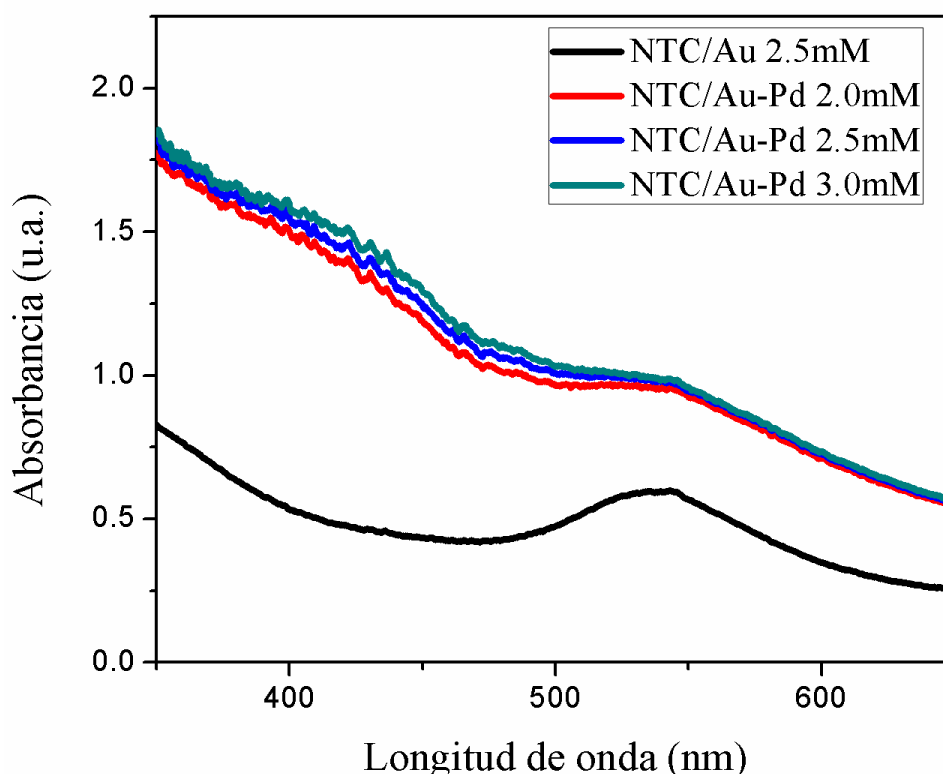


Figura 4.84. Espectros UV-Vis de la decoración de NTC con NPs bimetálicas Au-Pd: (a) para la formación de las semillas empleando una molaridad 2.5 mM de la sal HAuCl_4 ; (b), (c) y (d) síntesis de las NPs bimetálicas empleando molaridades 2.0, 2.5 y 3.0 mM de la sal K_2PdCl_4 , respectivamente.

Posteriormente, se desarrolló una caracterización por MEB, la cual puede ayudar a determinar la morfología de las NPs y el grado de homogeneidad de la decoración de los NTC. La Figura 4.46, presenta imágenes de MEB a bajas magnificaciones de la decoración de NTC empleando las diferentes molaridades de la solución de la sal K_2PdCl_4 . En todos los casos, se aprecia que muchas NPs no están decorando los nanotubos, lo cual no está de acuerdo a lo esperado. Cuando se utiliza la molaridad más baja (Figura 4.46a), se observa una mayor cantidad de NPs en comparación con aquellas mayores. Cuando se aumenta la molaridad a 2.5 mM, las partículas

tienen un tamaño similar a las obtenidas con la solución 2.0 mM, aunque en menor cantidad y se forman pequeños aglomerados. Por último, con la mayor molaridad las partículas están en menor cantidad, aunque el tamaño se mantiene en un rango similar; no obstante, la formación de aglomerados es todavía mayor, lo cual puede influir en esta tendencia aparente a obtener menos NPs.

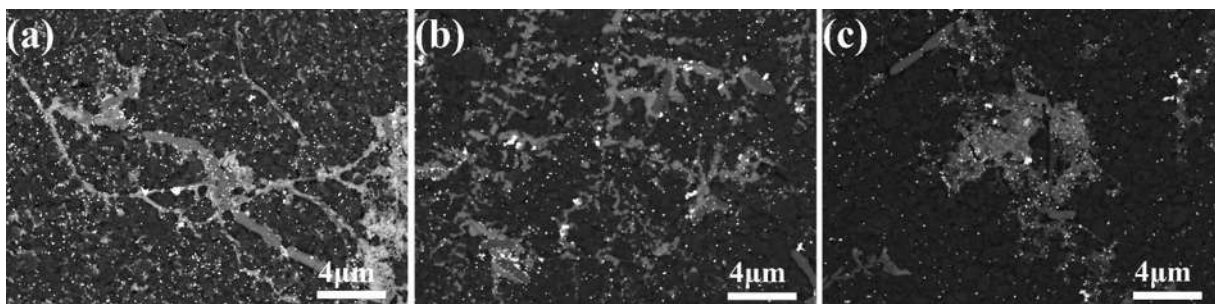


Figura 4.85. Imágenes de MEB en bajas magnificaciones de la decoración de NTC con NPs de Au-Pd, con las diferentes molaridades: (a) 2.0, (b) 2.5 y (c) 3.0 mM.

Ahora bien, ¿por qué se presentan estas diferencias cuando se aumenta la molaridad? Esto puede explicarse desde el punto de vista de que, para la obtención de NPs, en muchas ocasiones es necesaria la inclusión de un agente estabilizante. En el caso de la síntesis verde, dicha estabilización se logra a través de ciertos compuestos orgánicos presentes en el extracto de las plantas. De acuerdo al proceso empleado para la decoración de los NTC, es muy probable que las moléculas estabilizadoras se agoten, ya que estas deben, en primer lugar, conseguir los núcleos de Au y evitar su crecimiento. Posteriormente, cuando se incluye la sal K_2PdCl_4 , otra porción de las moléculas estabilizantes se consume con el Pd, de tal manera que, al aumentar la molaridad de la solución, la cantidad de Pd es tal que se hace imposible evitar la coalescencia entre las partículas y tienden a crecer.

A través de las anteriores imágenes en bajas amplificaciones surge el inconveniente de que ellas no son adecuadas para determinar otras características de las muestras, como la decoración de los NTC. Para solventar esta problemática, se examinaron imágenes de MEB a mayores magnificaciones. Inicialmente, las NPs sintetizadas a partir de la muestra que emplea una solución 2.0 mM (Figuras 4.47a y b), se encuentran dentro del rango nanométrico y están

decorando adecuadamente a los NTC, no obstante, existe un exceso de partículas por lo que muchas de ellas están fuera de la superficie del nanotubo.

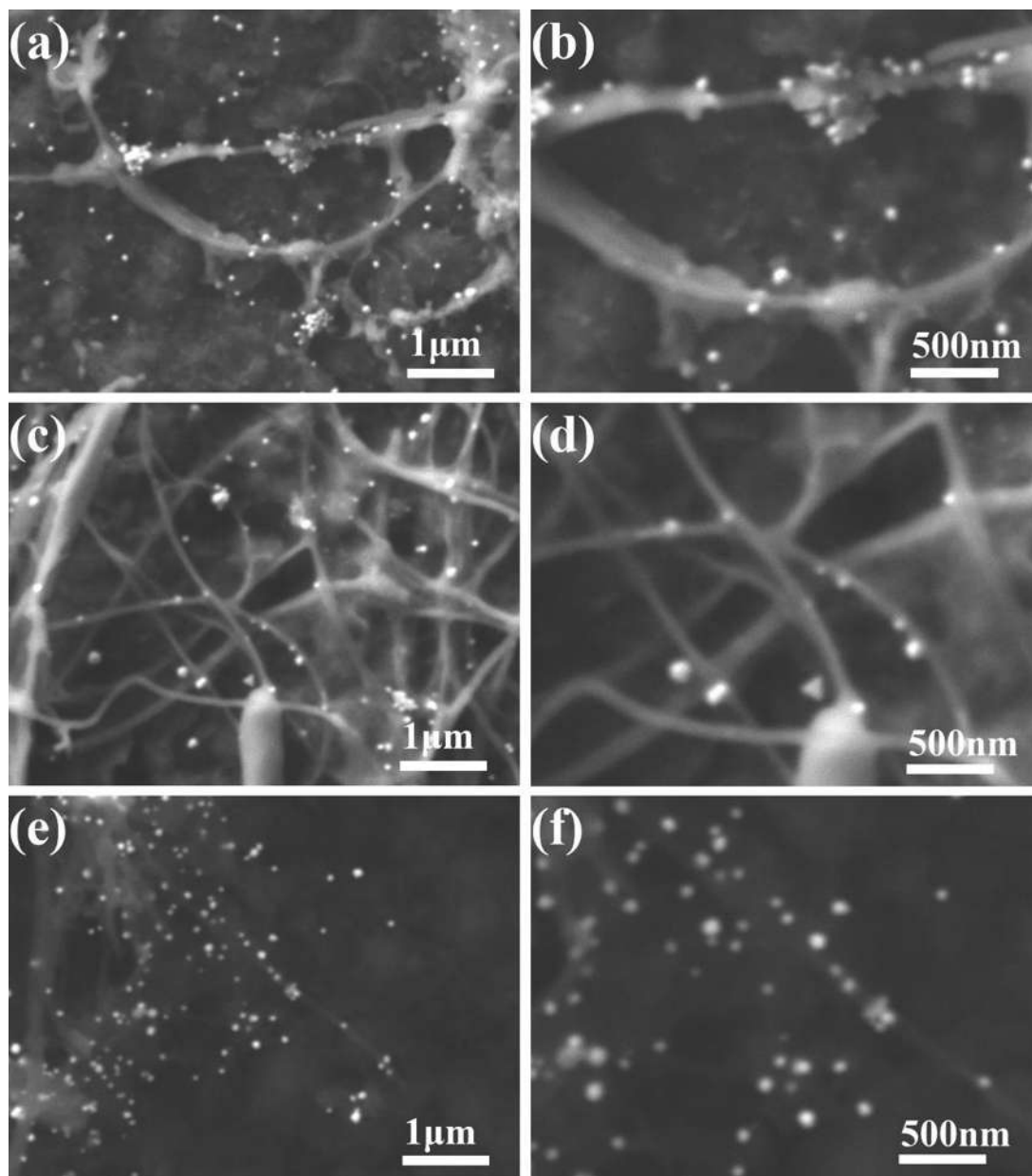


Figura 4.86. Imágenes de MEB de la decoración de NTC con NPs Au-Pd, usando diferentes molaridades de la sal K_2PdCl_4 : (a) y (b) 2.0 mM; (c) y (d) 2.5 mM; (e) y (f) 3.0 mM.

Cuando la molaridad se incrementa a 2.5 mM (Figuras 4.47c y d), se obtienen partículas de mayor tamaño, pero manteniendo una morfología esférica. En lo referente a la decoración, como el número de partículas disminuye, solo se observan pocas en contacto con los nanotubos, pero

de la misma manera, el número de aquellas que se tienen fuera del nanotubo es muy bajo. Por último, nuevamente se incrementa la cantidad de partículas presentes en la muestra cuando se aumenta la molaridad a 3.0 mM (Figuras 4.47e y f), lo cual influye en el número de estas que no interactúan con los NTC. También se debe señalar que, independientemente de la molaridad de la sal precursora de Pd que se utilice, la forma de las partículas tiende a ser esférica. En base a las observaciones realizadas hasta este punto, se sugiere que la muestra que ofrece las mejores condiciones de decoración es aquella correspondiente a la solución 2.5 mM de la sal K_2PdCl_4 , la cual será evaluada posteriormente por técnicas complementarias.

Para determinar de manera efectiva el tamaño de las partículas se aplica un análisis mediante MET, que es una técnica altamente adecuada para este fin. En la Figura 4.48, se encuentran las imágenes de campo claro adquiridas a partir del espécimen con las condiciones señaladas anteriormente. En primer lugar, la Figura 4.48a, ilustra pocas NPs, de las cuales solo algunas de ellas están decorando a los NTC, además, el recuadro en color rojo señala un grupo de partículas de menor tamaño. En las Figuras 4.48b y c, el tamaño de las NPs parece llegar hasta los 100 nm, a pesar de lo cual, el proceso de decoración se llevó a cabo adecuadamente. De esta manera, es posible llegar a una conclusión, donde el proceso aplicado es adecuado para decorar nanotubos, pero es necesario modificar ciertos parámetros para que se pueda mejorar.

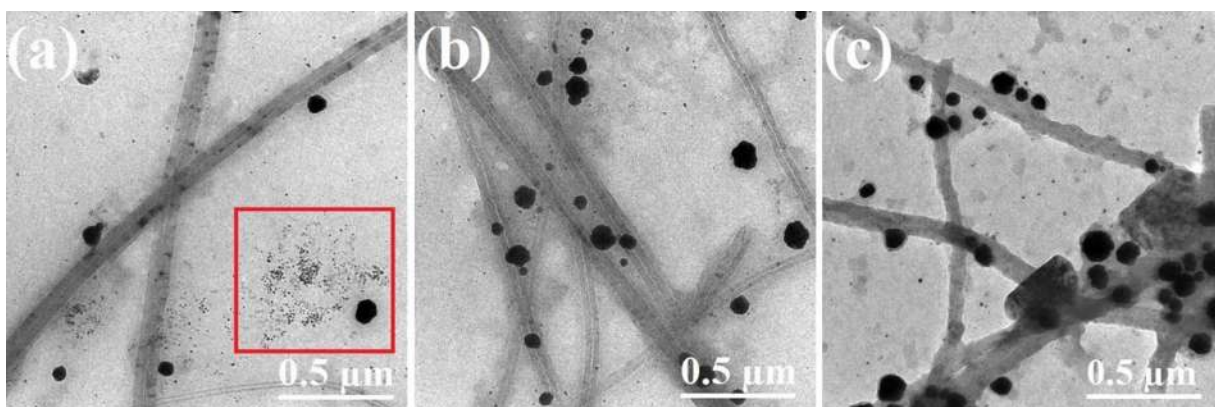


Figura 4.87. Imágenes de campo claro de la decoración de NTC con NPs Au-Pd: (a) mostrando poca o nula decoración, el recuadro en rojo señala la presencia de partículas con menores tamaños; (b) y (c) una adecuada decoración con partículas cercanas a los 100 nm.

A partir de las observaciones hechas en la figura anterior, se desprenden dos análisis posteriores. El primero se enfoca en determinar la estructura de las partículas que se encuentran decorando

a los NTC. Las Figuras 4.49a y b, son micrografías de campo claro y su respectivo campo oscuro. El tamaño promedio de las NPs observadas es de 77 nm y se encuentran en contacto con la superficie de los nanotubos; la región iluminada en la imagen de campo oscuro pertenece a los NTC.

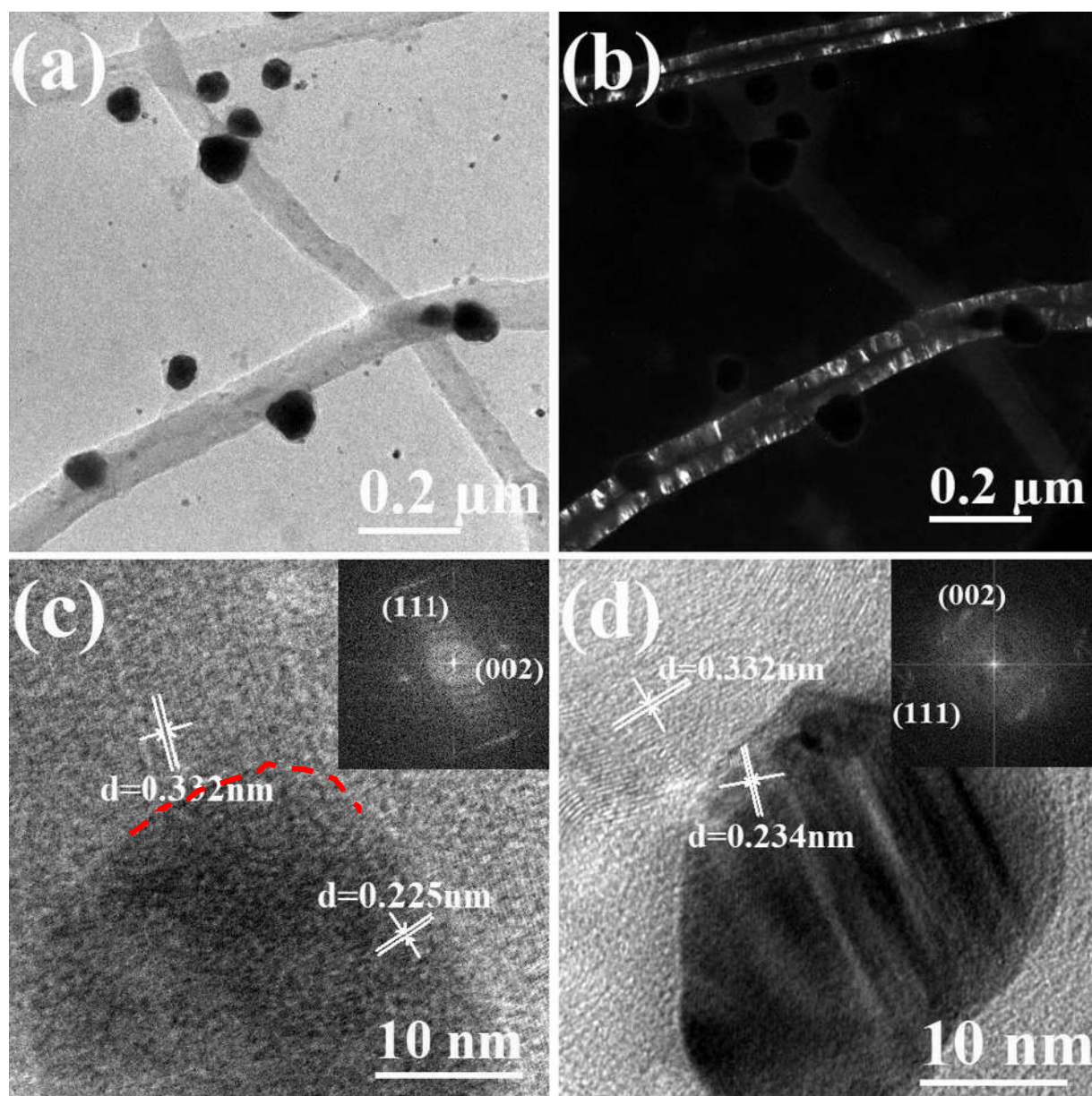


Figura 4.88. Imágenes de MET de la decoración de NTC con NPs de Ag-Pd: (a) campo claro; (b) campo oscuro; (c) HRTEM mostrando distancias de 0.332 y 0.225 nm, del carbón grafito y Pd, respectivamente; (d) HRTEM mostrando distancias de 0.332 y 0.234 nm, del carbón grafito y Au, respectivamente.

La Figura 4.49c, se obtiene mediante el incremento de las ampliaciones en la imagen de campo claro, dirigiéndose a una zona en la que se obtenga una parte de nanotubo y, a la vez, de una nanopartícula. Esto se corrobora por las dos distancias medidas, la primera con un valor de 0.332 nm perteneciente a los planos (002) del carbón grafito (NTC), y la segunda de 0.225 nm, característica de los planos (111) de la estructura fcc del Pd. De la misma forma, es claro que la nanopartículas tiene una interacción directa con el nanotubo, señalada por la línea punteada en rojo, confirmando una adecuada decoración. De igual modo, la Figura 4.49d, corresponde a una imagen de HRTEM en la que se incluye una sección de un nanotubo, identificado por la distancia de 0.332 nm que, como se mencionó anteriormente, es propia de la estructura del carbón grafito; también se midió una distancia que, hasta ahora, no había sido detectada en ningún caso durante la decoración de NTC con NPs bimetálicas, esta tiene un valor de 0.234 nm, que representa a la estructura fcc del Au, propiamente a sus planos (111). Esto indica que aún se tienen NPs monometálicas de Au y es por ello que la banda característica de este elemento en el espectro UV-Vis no desaparece por completo.

Por otro lado, un segundo análisis se realiza en las NPs señaladas en el recuadro rojo de la Figura 4.48a, dado que el tamaño y morfología de las mismas difiere de aquellas que decoran a los NTC, por lo que es necesario determinar su estructura. La Figura 4.50a, es una micrografía de campo claro en la que se observan NPs fuera de los NTC, con una morfología semiesférica y un tamaño aproximado de 20 nm. Con respecto a la estructura de las partículas, las Figura 4.50c y d, incluyen partículas individuales de la zona evaluada, adquiridas en la imagen de campo claro. En ambas, se midieron las mismas distancias interplanares de 0.224 nm, la cual es representativa de los planos (111) de la estructura fcc del Pd; en cuanto a su tamaño, éste se encuentra en un rango entre 10 y 20 nm. Esto confirma el porqué de la existencia de partículas de Au, ya que gran parte del Pd tiende a nuclear heterogéneamente, estableciéndose como partículas individuales y dejando al Au de la misma manera. Este es un fenómeno interesante, el cual puede ser explicado de acuerdo a lo observado por otros autores, quienes señalan que el Pd presenta un comportamiento característico en donde su crecimiento preferencial es la creación de NPs independientes, mientras que solo una parte del total de átomos disponibles se adhiere a la superficie de los núcleos de Au, y es por ello que se tiene la presencia de partículas individuales de este elemento y otras de carácter bimetálico.

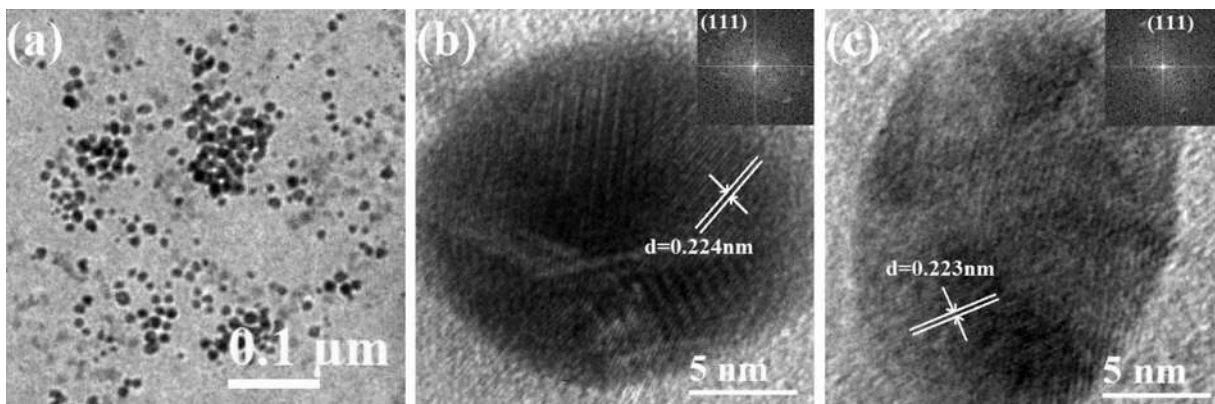


Figura 4.89. Imágenes de MEB de las NPs obtenidas en el proceso de decoración y que no se encuentran adheridas a los NTC: (a) campo claro; (b) y (c) HRTEM de partículas individuales y con distancias interplanares correspondientes a los planos (111) de la estructura fcc del Pd.

Continuando con este análisis, otro aspecto que llama la atención es que, entre aquellas partículas de mayor tamaño que se encuentran decorando los NTC, se ubican dos tipos de morfología. En la primera, NPs facetadas, con formas similares a hexágonos y presentan los mayores tamaños, las cuales se caracterizan por estar formadas por Au. Otros autores han reportado anteriormente la formación de partículas de Au con diversas morfologías cuando se utiliza el método de síntesis verde [170, 171]. En segundo lugar, se observan partículas más esféricas y tamaños menores, siendo aquellas en las que se detecta el Pd. Por lo tanto, se establece que este elemento también tiene una influencia sobre el crecimiento y forma de las NPs, evitando la formación de las facetas por su tendencia a formar partículas esféricas.

4.4.4. NPs bimetálicas Ag-Au.

Otro sistema de NPs que vale la pena evaluar es Ag-Au, debido a que ambos elementos han demostrado poseer excelentes propiedades en el estado nanométrico, como puede ser buena actividad antibacterial y elevadas propiedades fotocatalíticas. Para la decoración de NTC, se emplean aquellos dispersos bajo las condiciones establecidas anteriormente (véase 4.3.1, inciso c), con concentraciones de surfactante de 0.2 y 0.4 mg/mL. También se debe señalar que se utiliza el extracto de la planta *A. triphylla*, la cual ha demostrado su efectividad para la obtención

de NPs de Ag y Au [172]. En cuanto a las molaridades de las sales, éstas son de 3 mM en ambos casos (AgNO_3 y HAuCl_4).

Como ha sido planteado en los puntos anteriores referente a la decoración de NTC, la técnica de UV-Vis constituye un primer paso para la determinación de la efectividad del proceso. Además, también se ha dicho que, tanto la Ag como el Au, presentan una banda SPR característica, a longitudes de onda en los rangos 450-500 nm y 500-550 nm, respectivamente. En la Figura 4.51, el espectro en color negro representa la reducción de la sal AgNO_3 , después de un tiempo de 15 minutos, generando la formación de las semillas de Ag, tal como lo demuestra la presencia de una banda SPR alrededor de 450 nm. Además, los espectros en color rojo y azul fueron obtenidos después de la adición de la sal precursora de Au, para las dos distintas concentraciones de surfactante durante la dispersión de los NTC (0.2 y 0.4 mg/mL, respetivamente). En ambos casos, el comportamiento es muy similar, con la presencia de la banda SPR propia del Au ~ 550 nm. Debe notarse, que posterior a la obtención de la absorción característica del Au, la banda cercana a los 450 nm desaparece, lo cual puede ser considerado como un primer indicativo de la formación de las NPs bimetálicas. Desde este punto de vista, se puede determinar que las NPs son del tipo núcleo-coraza, debido a que la banda de Au es la única señal detectable. Estos resultados son consistentes con previas investigaciones de diferentes autores [173, 174].

Un segundo estudio por MEB, ayuda a determinar dos puntos importantes, que son la obtención de las NPs y la homogeneidad en la decoración de los NTC. La Figura 4.52, incluye micrografías de MEB cuando se utilizan NTC dispersos con las dos diferentes concentraciones de LSS. Cuando se tiene una concentración de 0.2 mg/mL (Figura 4.52a), se observa que las NPs crecen sobre la superficie de los NTC, sin embargo, poseen un cierto grado de aglomeración. De la misma manera, cuando la concentración de surfactante se incrementa a 0.4 mg/mL, la cantidad de partículas en la superficie de los nanotubos es menor y la aglomeración de las NPs se incrementa. Estas diferencias entre las dos muestras están directamente relacionadas con la cantidad de surfactante que se utiliza, cuando esta es mayor, los NTC están recubiertos con moléculas de surfactante y tienden a formar una especie de polímero que evita la interacción de las NPs con la superficie del nanotubo, por lo que presentan predisposición a aglomerarse. Del

mismo modo, se tiene que la cantidad de NPs es excesiva, por lo que una opción viable es la disminución del volumen de las sales precursoras que se utilizan en el proceso.

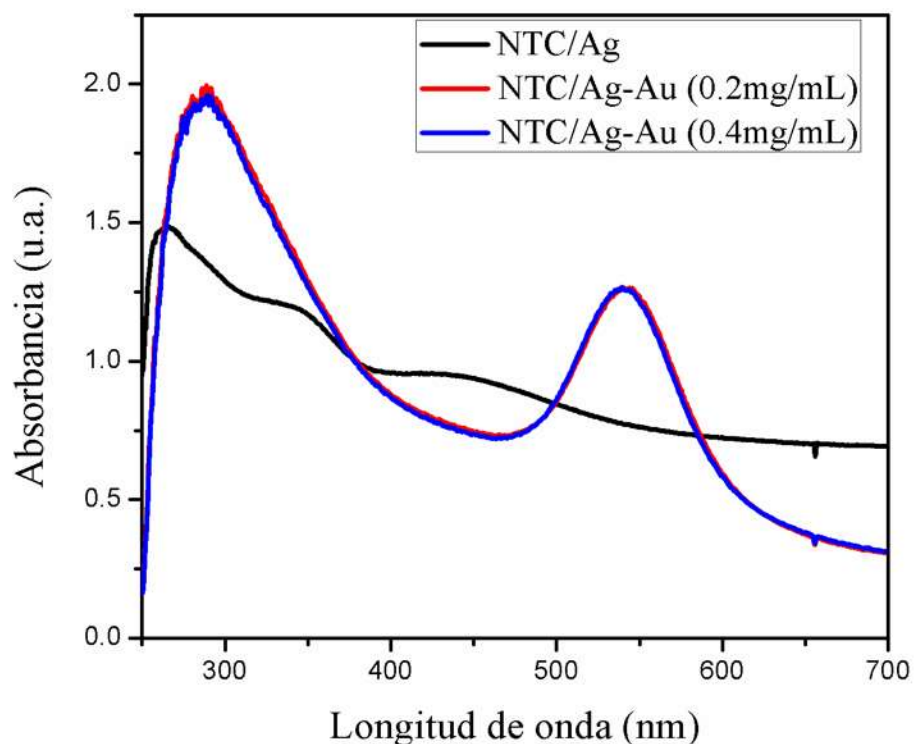


Figura 4.90. Espectros UV-Vis de la decoración de NTC con NPs Ag-Au. La curva en negro corresponde a la formación de las semillas de Ag. El espectro en rojo presenta los cambios característicos de la formación de las NPs bimetálicas Ag-Au. La línea en azul ofrece un comportamiento similar, pero con la variación en la concentración de LSS.

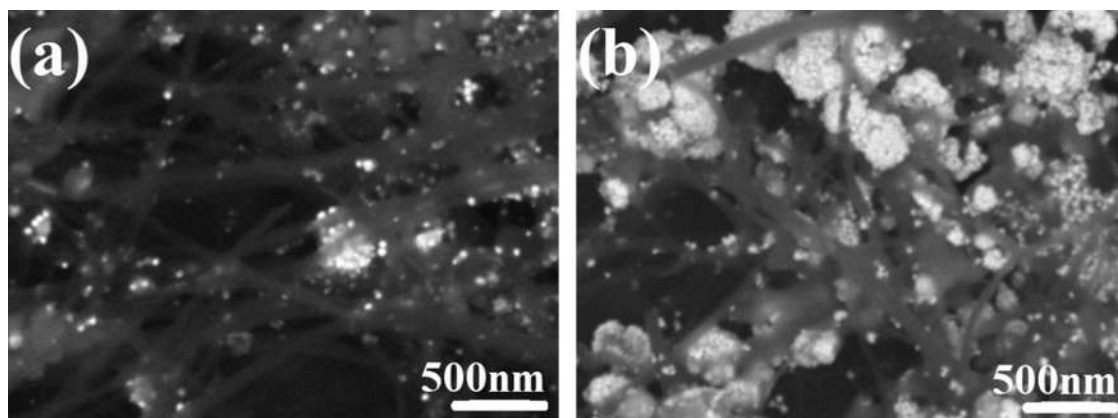


Figura 4.91. Micrografías de MEB de la decoración de NTC con NPs Ag-Au, usando nanotubos dispersos con concentraciones de LSS de: (a) 0.2 mg/mL y, (b) 0.4 mg/mL.

De acuerdo a las observaciones anteriores, es adecuado tener en cuenta que, cuando se habla de decoración de NTC, siempre es importante que esta se mantenga tan homogénea como sea posible, es decir, que las partículas se distribuyan efectivamente a lo largo de toda su superficie. Esto debe lograrse con el fin de mantener las propiedades que las NPs confieren y así aprovecharlas al máximo para posteriores aplicaciones. Una alternativa para mejorar la decoración y manteniendo los parámetros establecidos es la aplicación de una etapa de agitación durante la adición de la sal HAuCl_4 . Por ejemplo, T. Gutel, et. al. [175], demostraron que la agitación durante el proceso de síntesis de NPs, puede tener una influencia en ciertas características de los productos. La Figura 4.53, ilustra imágenes de MEB a diferentes magnificaciones de la decoración de los nanotubos, pero incluyendo una etapa de agitación por 30 min durante la síntesis verde de NPs. Cabe mencionar, que esta metodología se aplicó a los NTC dispersos con una concentración de LSS de 0.2 mg/ml, que presentó las mejores condiciones previamente. La cantidad de agregados de partículas que se tienen en la muestra es mucho menor en comparación con los experimentos cuando se aplicó la agitación, tal como se presenta en la Figura 4.53a. Por otro lado, analizando la micrografía a mayores ampliaciones (Figura 4.53b), es evidente que las partículas se encuentran en contacto con los NTC, lo cual es óptimo cuando se trata de un método de funcionalización por decoración. Sin embargo, aún quedan algunos detalles por conocer, entre ellos, determinar la estructura de las NPs es, sin duda, el más obligatorio.

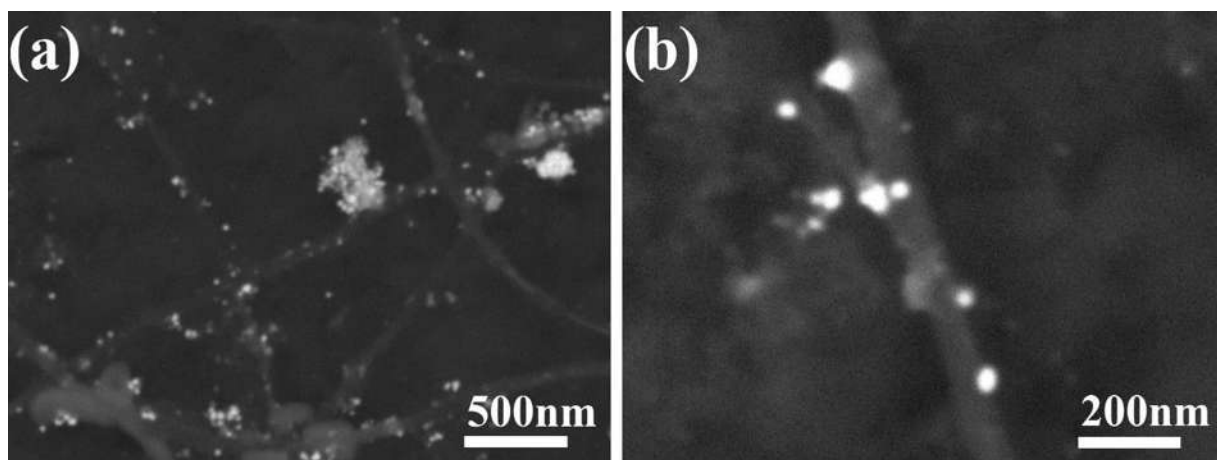


Figura 4.92. Micrografías de MEB de la decoración de NTC con NPs Ag-Au, usando nanotubos dispersos con una concentración de LSS de 0.2 mg/mL: (a) baja y, (b) alta magnificación.

Para establecer la capacidad de las NPs de adherirse a la superficie de los NTC, después de aplicar agitación, se desarrolló un estudio por MET. La Figura 4.54a, presenta, a través de una imagen de campo claro, la decoración de NTC con una concentración de LSS de 0.2 mg/mL. En ella es claro que las NPs están homogéneamente distribuidas en la superficie del nanotubo, con pocos o nulos aglomerados y una cantidad considerable de las mismas. Esto puede ser adecuado ya que, mientras mayor sea el número de partículas que se adhieren al nanotubo, mayor será la influencia de estas sobre la propiedad deseada.

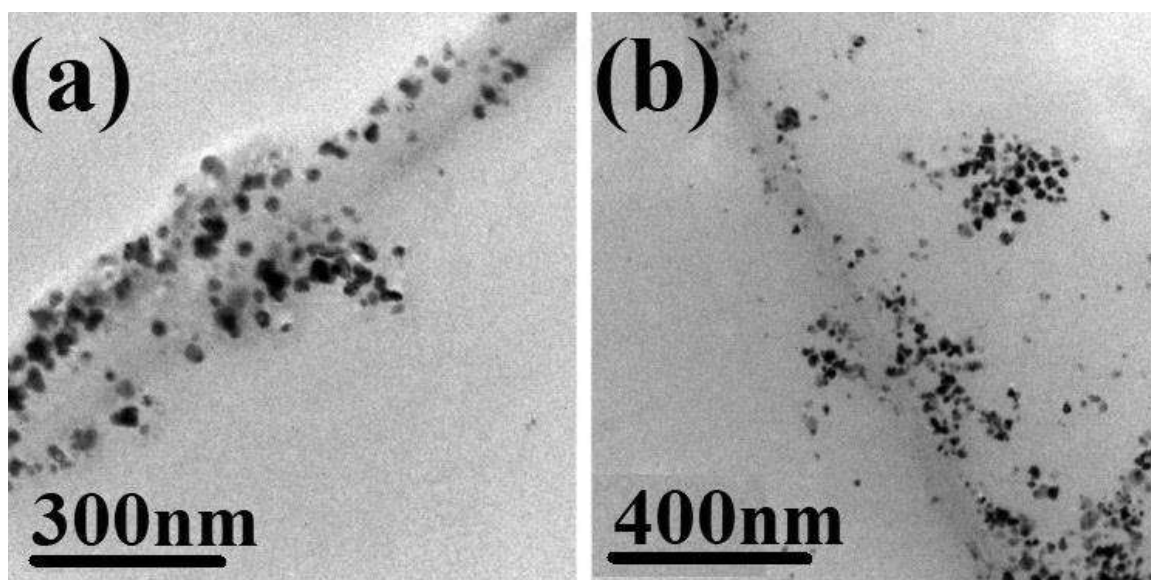


Figura 4.93. Imágenes de MET en campo claro de la decoración de NTC con NPs Ag-Au, después de la aplicación de agitación por 30 minutos: (a) cuando se utiliza una concentración de LSS de 0.2 mg/mL; (b) cuando la concentración de LSS se incrementa a 0.4 mg/ml.

De la misma manera, se ilustra una imagen de campo claro del proceso de decoración, pero aumentando la concentración de LSS a 0.4 mg/mL (Figura 4.54b), la cual posee diferencias considerables con respecto al uso de menor surfactante. Existe una mayor aglomeración de NPs y no se encuentran bien distribuidas en el nanotubo, incluso en la mayor parte del nanotubo no hay ni una sola de ellas. Otros autores, han reportado resultados similares cuando se trata de la decoración de NTC [19, 176]. De este modo, es importante tratar de explicar por qué la cantidad de LSS que se utiliza influye en la decoración y aglomeración de las NPs. Como el LSS es un compuesto orgánico que tiene un bajo número de coordinación, la cantidad necesaria para estabilizar a los NTC es pequeña, por lo que, al emplear mayores cantidades se supera la

concentración micelar crítica, provocando la floculación de los nanotubos y la formación de una capa orgánica que impide la interacción NTC/NPs [177]. Al ocurrir lo anterior, estas últimas prefieren aglomerarse para mantener en el mínimo su energía.

Finalmente, solo queda por determinar la composición de las NPs. Para ello, se incluye una micrografía de HRTEM en la Figura 4.55a. De acuerdo al análisis aplicado, se encontraron dos zonas con características diferentes. En la primera, se obtuvo una distancia interplanar con un valor de 0.333 nm, propia de los planos (002) del carbón grafito (NTC), tal como se señala en su correspondiente patrón FFT (Figura 4.55b).

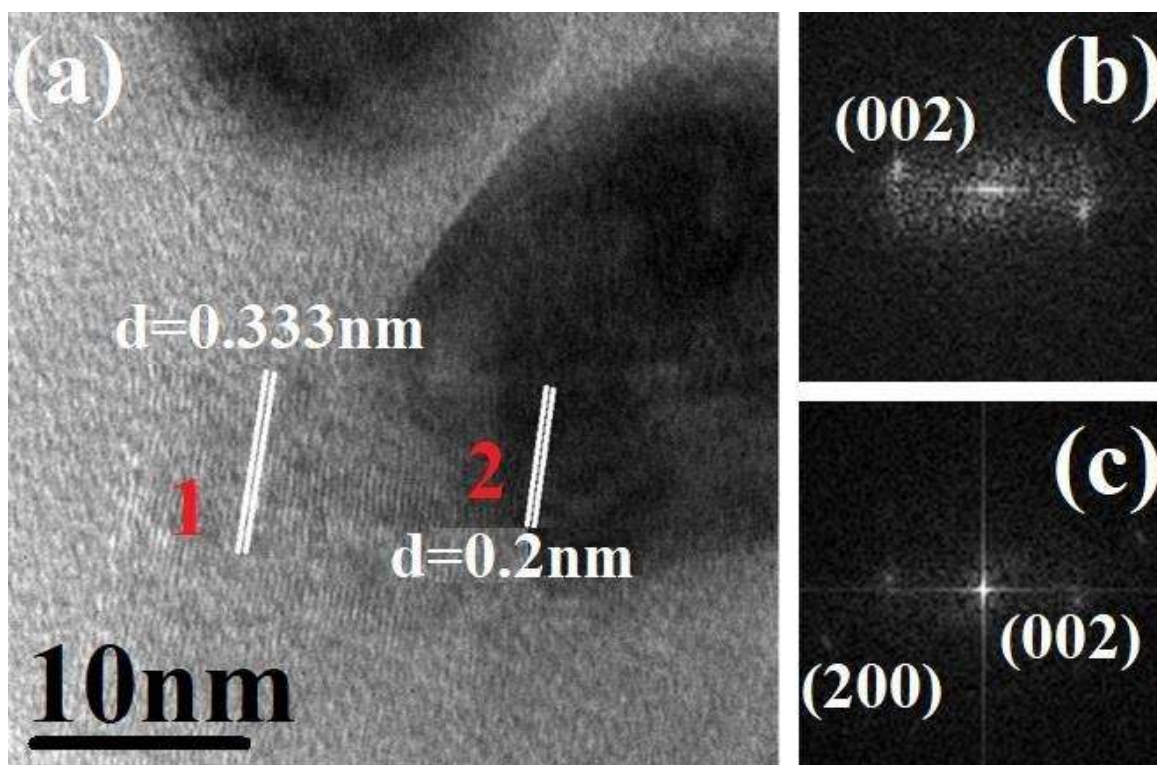


Figura 4.94. (a) Imagen de HRTEM de la decoración de NTC con NPs Ag-Au, señalando dos zonas con características estructurales propias; (b) patrón FFT de la zona 1, con los planos (002) del carbón grafito; (c) patrón FFT de la zona 2, con los planos (002) del carbón grafito y (200) del Au.

Para la zona 2, se midió una distancia de 0.2 nm que, de acuerdo a su patrón FFT (Figura 4.55c), es característica de los planos (200) de la estructura fcc del Au. No obstante, también se identifican los planos (002) de los nanotubos, lo que indica una relación estructural entre ambos

materiales, interpretado como el desarrollo de una nucleación heterogénea de las NPs sobre la superficie de los NTC. Otro hecho que puede confirmar esta teoría, es que la dirección de las facetas en las partículas está orientada directamente hacia la superficie de los nanotubos. Es por ello que las NPs se adhieren adecuadamente y el método de decoración puede considerarse adecuado.

4.4.5. Resumen de la decoración de NTC.

Dado que los NTC decorados con las diferentes NPs monometálicas y bimetalicas serán estudiados posteriormente para su aplicación en la degradación de colorantes (véase 4.7.1), es necesario dar a conocer un resumen de las muestras que ofrecen las mejores condiciones y que servirán para su subsiguiente análisis. A continuación, se presenta la síntesis con los mejores resultados (Tabla 4.2.):

Tabla 4.8. Resumen del proceso de decoración de NTC con las diferentes NPs, de acuerdo a las condiciones que ofrecieron los mejores resultados.

NPs	Surfactante	Concentración de surfactante (mg/mL)	Extracto	Sales	Molaridad (mM)
Pt	LSS	0.2	<i>S. molle</i>	H ₂ PtCl ₆	0.50
Pd	PVP	1.0	<i>S. molle</i>	K ₂ PdCl ₄	2.5
Ag-Pt	LSS	0.2	<i>S. molle</i>	AgNO ₃	2.5
				H ₂ PtCl ₆	0.50
Ag-Pd	PVP	1.0	<i>S. molle</i>	AgNO ₃	2.5
				K ₂ PdCl ₄	2.5
Au-Pt	LSS	0.2	<i>S. molle</i>	HAuCl ₄	2.5
				H ₂ PtCl ₆	0.25
Au-Pd	PVP	1.0	<i>S. molle</i>	HAuCl ₄	2.5
				K ₂ PdCl ₄	2.0
Ag-Au	LSS	0.2 y 0.4	<i>A. triphylla</i>	AgNO ₃	3.0
				HAuCl ₄	3.0

4.5. Fabricación de aleaciones nanoestructuradas Al-Mg.

Como se mencionó anteriormente, las aleaciones de aluminio y magnesio son conocidas como unas de las más ligeras que se pueden encontrar en el mercado y por ello su uso ha venido en aumento, principalmente en industrias como la automotriz y aeronáutica [178-181]. De hecho, se denominan aleaciones ligeras a aquellas aleaciones que tienen como elemento base o principal el aluminio [131]. De la misma manera, se estableció la existencia de diferentes métodos para su fabricación, encontrando que el aleado mecánico es una opción viable para su obtención con diferentes porcentajes en peso de Mg y con un tamaño de cristal cercano o dentro del rango nanométrico. En los siguientes apartados, se presentan los resultados del análisis de los polvos de partida, así como el desarrollo de los procesos de aleado mecánico, para la fabricación de aleaciones Al-Mg, con porcentajes en peso de Mg de 2 y 10 %.

4.5.1. Evaluación de los polvos de partida (Al-Mg).

Es importante conocer las características de los polvos de partida, a partir de los cuales se fabricarán las aleaciones. La Figura 4.56, muestra los patrones de DRX de los polvos de Al y Mg tal como fueron adquiridos. En ellos se observan reflexiones características de cada uno de estos elementos, de acuerdo a lo establecido en sus correspondientes tarjetas de difracción. El aluminio, con estructura cristalina fcc, tiene como reflexiones principales aquellas que pertenecen a los planos cristalográficos (111), ubicadas en un ángulo $2\theta = 38^\circ$ (JCPDS 00-004-0787). Por otro lado, el magnesio con estructura hcp, presenta su principal reflexión en un ángulo $2\theta = 36^\circ$, la cual corresponde a los planos (101) de la estructura hexagonal (JCPDS 00-035-0821). Por otro lado, todos los picos de difracción han sido identificados para estos elementos, lo que indica que los polvos pueden tener un alto grado de pureza. Para corroborar lo anterior es necesario desarrollar otros estudios por técnicas de caracterización como es la microscopía electrónica.

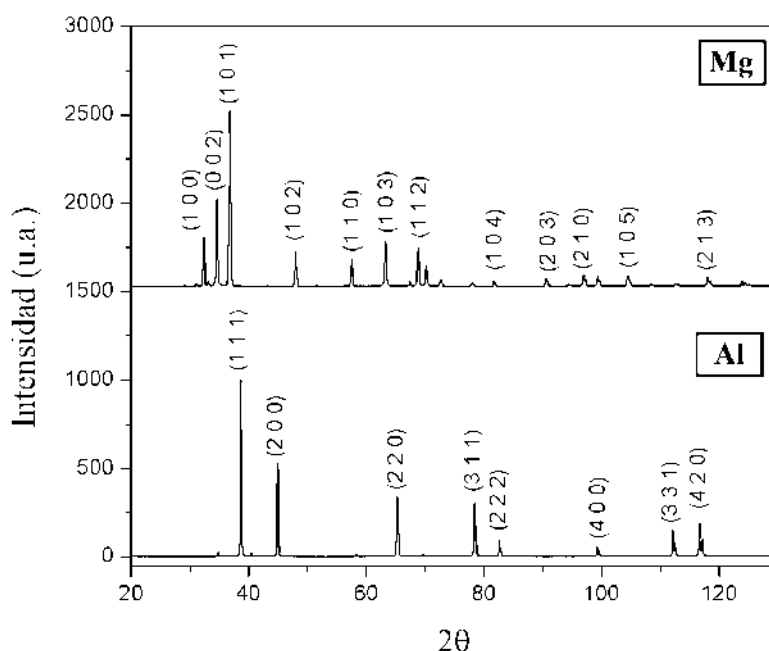


Figura 4.95. Patrones de DRX de los polvos de Al y Mg tal como fueron adquiridos.

Con la finalidad de analizar la morfología de los polvos se aplicó la técnica de MEB. Las Figuras 4.57a-c, presentan micrografías a diferentes magnificaciones de los polvos de aluminio tal como se obtuvieron sin tratamientos adicionales. En ellas, se observa la presencia de polvos con tamaños micrométricos y con morfología aleatoria. La textura de los polvos es la típica observada a través de MEB para polvos de metales y aleaciones. Además, la Figura 4.57d incluye su espectro EDS, en el cual se aprecia claramente la presencia de Al con un alto grado de pureza, ya que, en general, no se encuentra algún otro pico a considerar. De esta manera, se confirma lo señalado anteriormente mediante DRX, en lo referente a la pureza de los polvos de partida.

Adicionalmente, las Figuras 4.58a-c, presentan micrografías de MEB de los polvos de magnesio tal como se recibieron, obtenidas a diferentes magnificaciones. En ellas, se observa un tamaño de partícula superior a varios milímetros, consistente con el tipo de material adquirido, el cual se trata de magnesio en hojuelas. Por otro lado, la Figura 4.58d, corresponde al espectro EDS de los polvos de Mg tal como se recibieron, en el mismo, es posible establecer que los polvos tienen una alta pureza ya que no se presentan señales considerables de elementos contaminantes y solamente se observa la presencia de Mg.

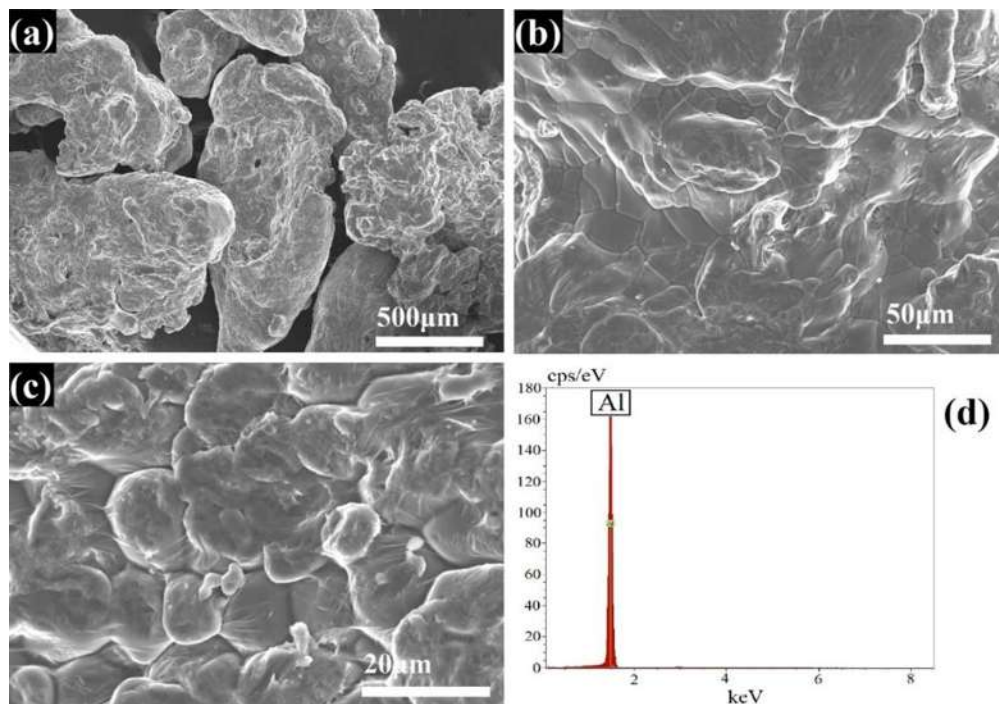


Figura 4.96. (a-c) Micrografías de MEB en diferentes magnificaciones, de los polvos de Al, tal como fueron adquiridos; (d) espectro EDS mostrando una señal intensa de Al, que corrobora la pureza de los polvos.

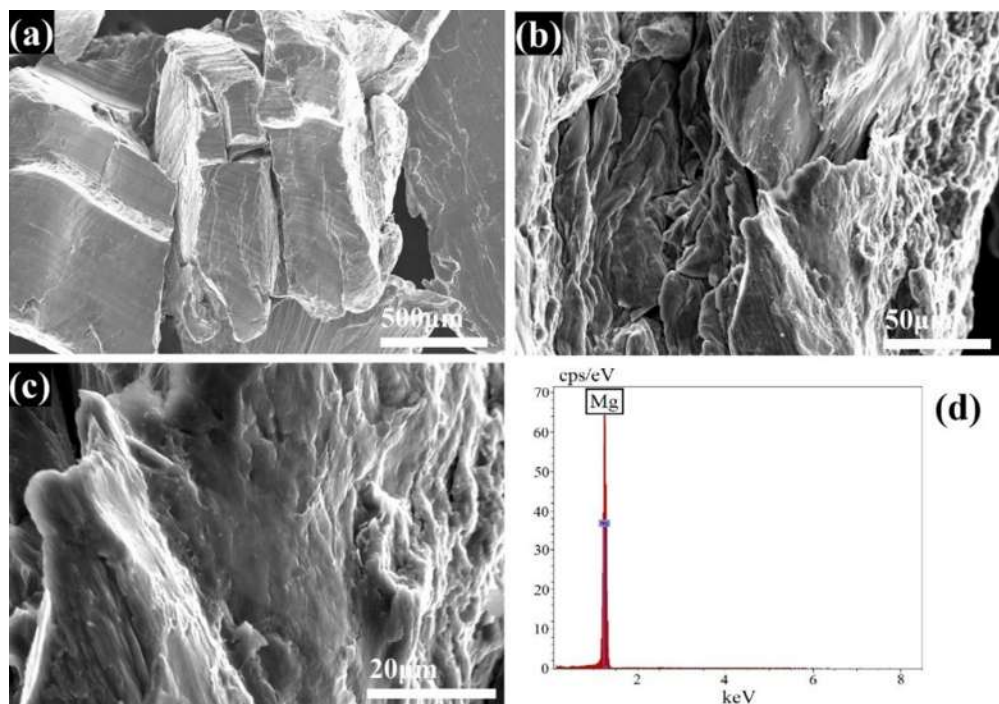


Figura 4.97. (a-c) Micrografías de MEB en diferentes magnificaciones, de los polvos de Mg, tal como fueron adquiridos; (d) espectro EDS mostrando una señal intensa de Mg, que corrobora la pureza de los polvos.

Finalmente, se tiene que, en el caso del Mg, posee tamaños superiores a los milímetros, mientras para el Al son un poco menores. Se espera que la aplicación de la molienda mecánica ayude a disminuir el tamaño de partícula y, además, obtener un material con tamaño de cristal nanométrico. De la misma manera, de acuerdo a los resultados adquiridos, la pureza de los polvos es adecuada para su uso en la fabricación de aleaciones Al-Mg empleando un proceso de aleado mecánico.

4.5.2. Aleación Al-2Mg.

La fabricación de aleaciones empleando técnicas de metalurgia de polvos ha sido ampliamente estudiada, mostrando resultados positivos en la mayoría de los casos [182-184]. Muchas de las características estructurales, así como el tiempo del proceso están en función del tipo de molienda que se aplica, que puede ser de alta, media o baja energía. A continuación, se presentan los resultados para la molienda de polvos de Al con un 2 % en peso de Mg, empleando un método de baja energía en un molino horizontal no convencional.

Cuando se realiza este tipo de experimentación, el primer análisis obligatorio es acerca de la evolución microestructural de los polvos por DRX, analizando las muestras durante diferentes tiempos de la molienda, como se presenta en la Figura 4.59. En la misma se aprecian reflexiones del Al y Mg, que se sitúan en ángulos $2\theta = 34^\circ$ y 36° . Se aprecia que, durante las primeras etapas del aleado mecánico, los patrones son muy similares y no se observan cambios significativos hasta un tiempo de 96 h. Posteriormente, cuando se alcanzan las 120 h de molienda, hay una disminución en las reflexiones correspondientes al Mg (JCPDS 00-035-0821), especialmente aquella ubicada en un ángulo $2\theta = 36^\circ$. A partir de 148 h y hasta 168 h, en el patrón únicamente se tienen las reflexiones del Al, de acuerdo a su correspondiente tarjeta de difracción: (JCPDS 00-004-0787). Lo anterior indica que se ha completado el aleado, donde el Mg ha entrado efectivamente en la red de Al.

Estos tiempos tan prolongados son característicos de la molienda de baja energía y han sido ampliamente reportados para diversos materiales [185, 186]. Esto se debe a que la energía suministrada es poca, por lo que la difusión de los átomos de Mg en la red de Al, es muy lenta y, aunque el contenido de Mg es bajo, el tiempo se incrementa considerablemente.

Conjuntamente con la información proporcionada por la técnica de DRX, se tienen la posibilidad de determinar ciertos aspectos importantes referentes a la microestructura del material. Esto se hace a partir de las características de los patrones de difracción, como son, el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM), desplazamiento en los picos, cambios en la intensidad, entre otros.

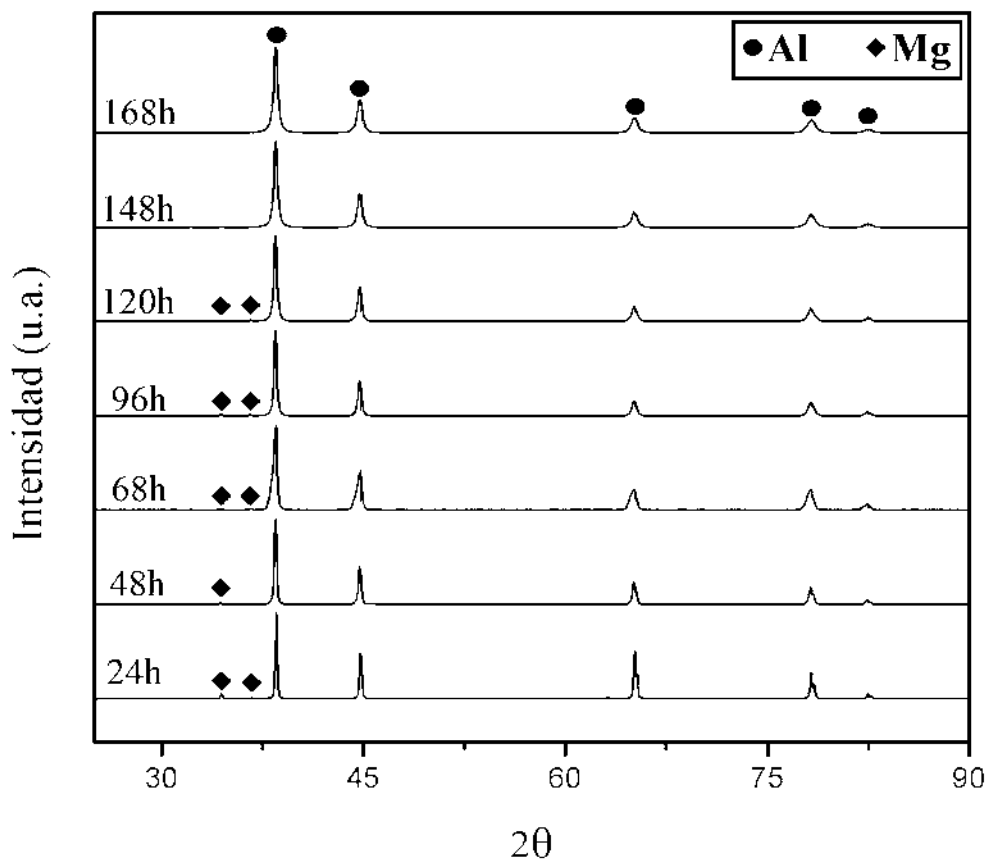


Figura 4.98. Patrones de DRX de los polvos de aleación Al-2Mg, fabricada por molienda mecánica de baja energía y tomados en diferentes tiempos del proceso.

Entre los datos que se pueden calcular, empleando software especializado como lo es X Powder (V. Demo), se tienen al tamaño de cristal y esfuerzo en la red. Las gráficas de la evolución de estos parámetros en función del tiempo de molienda son mostradas en la Figura 4.60. En primer lugar, es posible decir que se tiene una aleación nanométrica. No obstante, es imposible asegurar si se trata de nanopartículas o un material nanoestructurado, para ello es necesario desarrollar otros estudios. Aunque a partir de las 20 h de molienda el tamaño siempre está por debajo de

100 nm, existen algunas variaciones observables; de 24 a 48 h en donde el cristal crece, subsecuentemente, la disminución en el tamaño es constante hasta las 148 h; por último, se presenta un nuevo incremento hasta el tiempo final de 168 h, teniendo un tamaño final de 45.45 nm. Durante la molienda y aleado mecánico, se presentan procesos cíclicos que inician con la soldadura en frío, siguiendo la fractura hasta disminuir al máximo el tamaño de la partícula. Esto puede tener influencia en el tamaño de cristal observado y por ello hay rangos de tiempo en los que este se incrementa, aunque la mayor parte es un proceso de disminución.

Tiempos extensos de molienda también tienen un efecto en el esfuerzo en la red cristalina del material. Conforme el tiempo se extiende, la cantidad de defectos que se inducen se incrementa, provocando cambios en la estructura del material, lo cual puede influir en el tamaño de cristal. Para el caso de la aleación Al-2Mg, la deformación en la red es constante, y esta va en aumento durante todo el proceso.

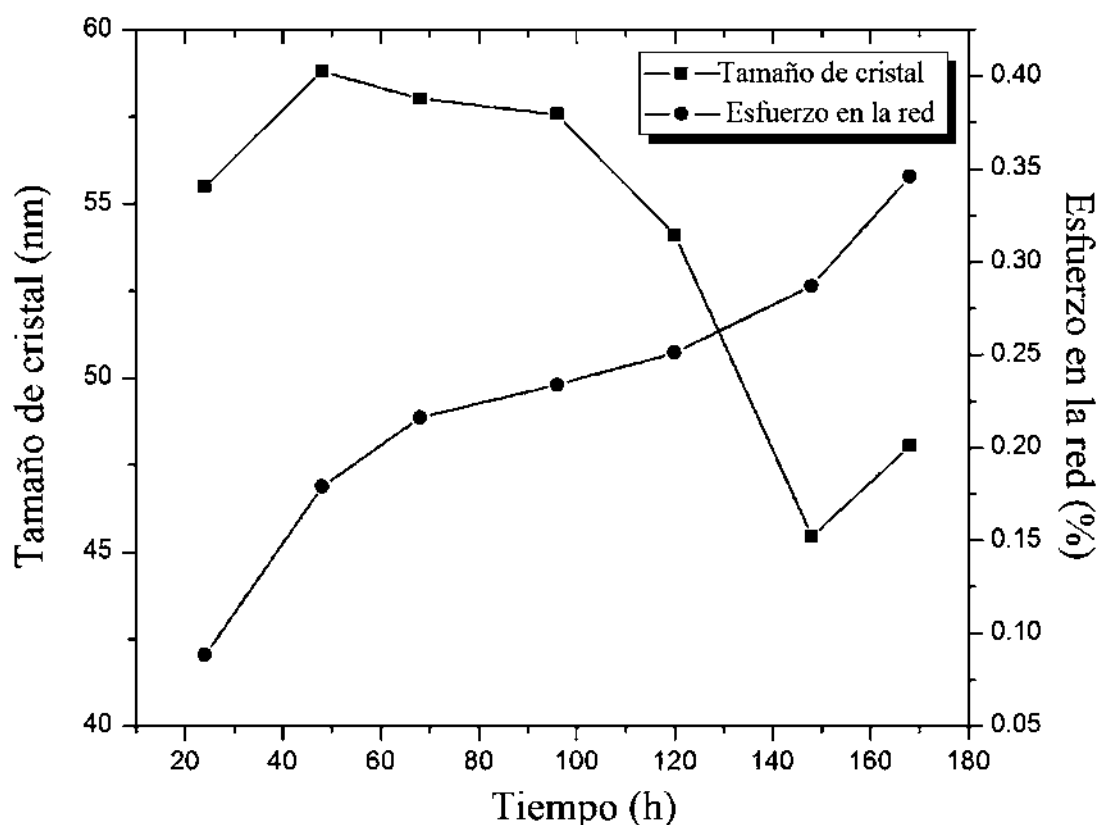


Figura 4.99. Gráficas de la evolución del tamaño de cristal y esfuerzo en la red en función del tiempo de molienda, obtenidos mediante el análisis de los datos obtenidos por DRX, aleación Al-2Mg. Software utilizado: XPowder.

En el rango entre 48 y 148 h, la pendiente del incremento del esfuerzo es más o menos constante, solo dos cambios considerables se aprecian en la gráfica, con aumentos más pronunciados. Primero, en el tiempo entre 0 a 48 h y finalmente, de 148 a 168 h, la cantidad de esfuerzo que se ha acumulado es elevada y por ello la línea representativa muestra una mayor pendiente, obteniendo un valor máximo de 0.35 %. Además, como se puede observar, estos dos fenómenos están asociados con las etapas de crecimiento del tamaño de cristal. La presencia de defectos lineales puede llegar a producir otros defectos de superficie, entre ellos uno muy común son las fallas de apilamiento que, cuando se acumulan considerablemente, pueden considerarse como una frontera de grano. Al liberarse el esfuerzo, el material puede fracturarse, pero el tamaño de cristal aumenta al desaparecer estos límites por defectos.

Para conocer la morfología de las partículas, se aplicó un estudio por MEB, representado por las micrografías de las Figura 4.61. Como se puede observar, a 0 h de molienda los polvos tienen un tamaño elevado, y con la morfología característica de los polvos de partida (Figura 4.61a). Posteriormente, en el rango de 24 a 96 h (Figuras 4.61b-e), se tiene una disminución constante en el tamaño de las partículas, las cuales mantienen una forma tipo hojuela, que es propia de las etapas iniciales de la molienda mecánica, dado que se trata de materiales dúctiles, por lo que, inicialmente, los polvos sufren mayor deformación y poca fractura. Por último, desde 120 y hasta las 168 h, las partículas tienden a ser esféricas y la disminución en su tamaño es más considerable en cada periodo de tiempo evaluado. Desde este punto de vista, se puede corroborar que, para procesos en los que se utilizan técnicas de aleado mecánico de baja energía, tiempos prolongados ayudan a la producción de una solución sólida, sin embargo, es obligatorio determinar el tiempo adecuado, de tal manera que no se produzca crecimiento de cristal por soldadura en frío y las propiedades del material se mantengan de acuerdo a lo esperado para aquellos dentro del rango nanométrico.

Continuando con las observaciones de los polvos de molienda por las diferentes técnicas de microscopía electrónica, se aplicó un estudio por MET, el cual ayuda a establecer las características morfológicas y estructurales de las muestras seleccionadas. Se espera que, a partir de la obtención del patrón de difracción de electrones y de las imágenes de HRTEM, sea posible corroborar la formación de la aleación, mediante la eliminación de los elementos característicos del Al.

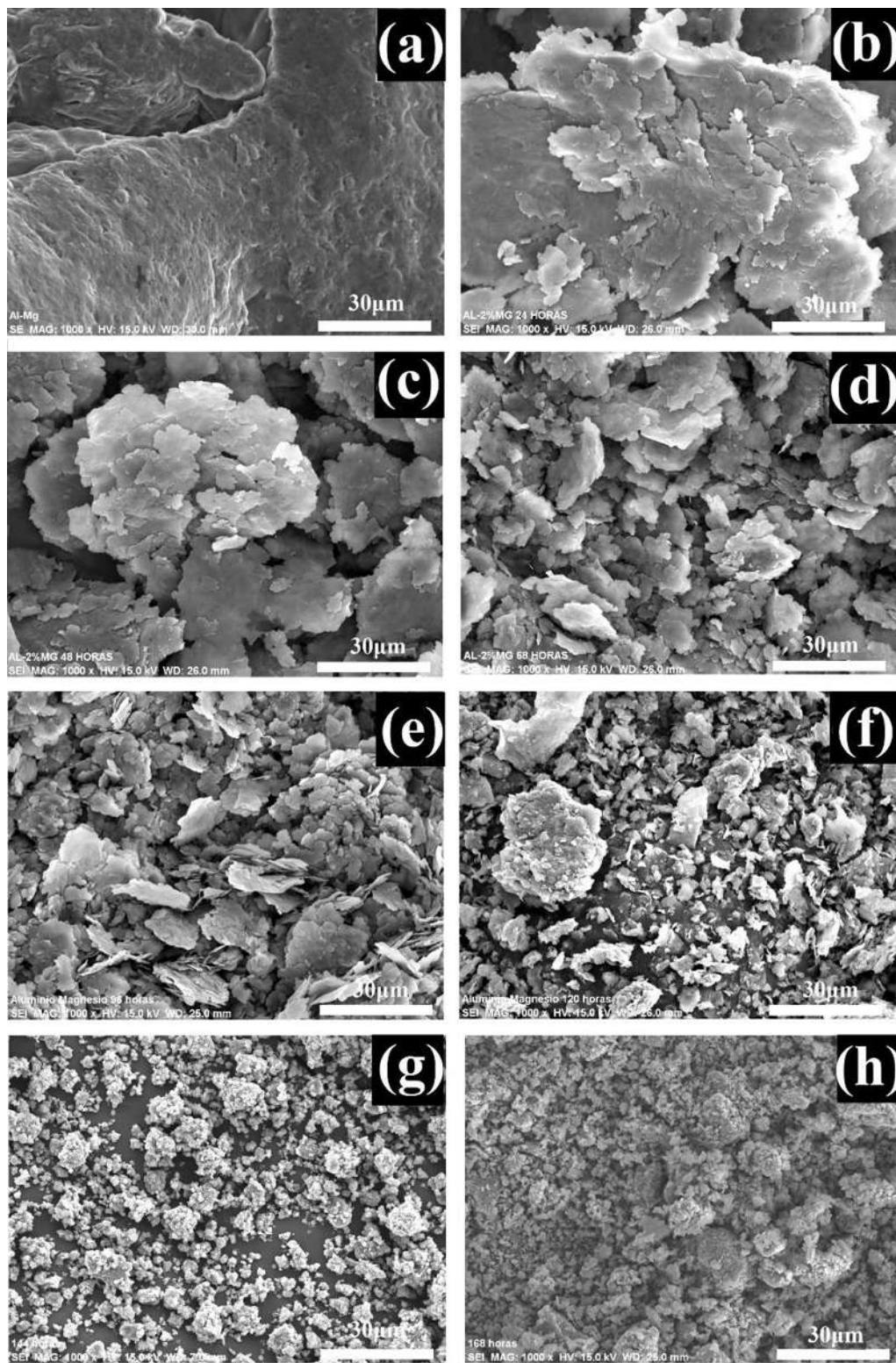


Figura 4.100. Micrografías de MEB de la aleación Al-2Mg durante los diferentes tiempos de molienda para la evaluación de la evolución morfológica de los polvos obtenidos: (a) 0, (b) 24, (c) 48, (d) 68, (e) 96, (f) 129, (g) 148 y, (h) 168 h.

La Figuras 4.62a y b, presentan imágenes de MET en campo claro y campo oscuro de la aleación Al-2Mg, respectivamente. En ellas se aprecia la morfología de las partículas, que ha dejado de ser tipo hojuela como en las etapas iniciales del proceso; de la misma manera, el tamaño de los polvos ha disminuido considerablemente con respecto a aquellos tal como fueron adquiridos. También se obtuvo el patrón de difracción de electrones de la muestra, representado en la Figura 4.62c. Realizando las mediciones necesarias fue posible indexar cada uno de los anillos observados, que corresponden a ciertos planos específicos; en este caso, se identificaron los planos (111), (200), (220), (311) y (222), de la estructura fcc del Al. Debe mencionarse que no se encontraron distancias propias del Mg, corroborando la formación de la solución sólida, tal como se estableció anteriormente mediante DRX.

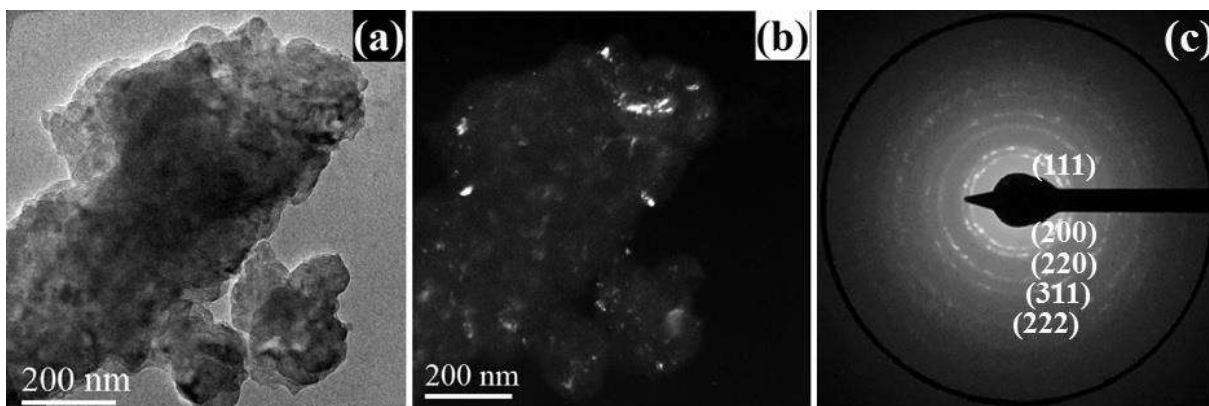


Figura 4.101. Imágenes de MET de la aleación Al-2Mg: (a) campo claro, (b) campo oscuro; (c) patrón de difracción de electrones formado por anillos, cada uno representando planos de la estructura fcc del Al, con sus correspondientes índices de Miller.

Imágenes de HRTEM, también son de utilidad para la determinación de la estructura cristalina del material. La Figura 4.63, incluye dos micrografías tomadas en diferentes regiones del espécimen, en ambas se tiene el rayado característico de alta resolución, donde cada línea representa el acomodo de los átomos en un plano en particular. En ambos casos, la distancia interplanar tiene un valor de 0.202 nm que, de acuerdo la tarjeta JCPDS 00-004-0787, representa a los planos (200) de Al con estructura fcc. Al no encontrarse medidas distintas a la anterior, se confirma que el Mg ha entrado en la red de Al, de tal manera que no es detectable y solo se observan pequeñas variaciones en el interlineado de las imágenes, producidas por distorsiones en la red cristalina cuando el Mg se incluye en ella.

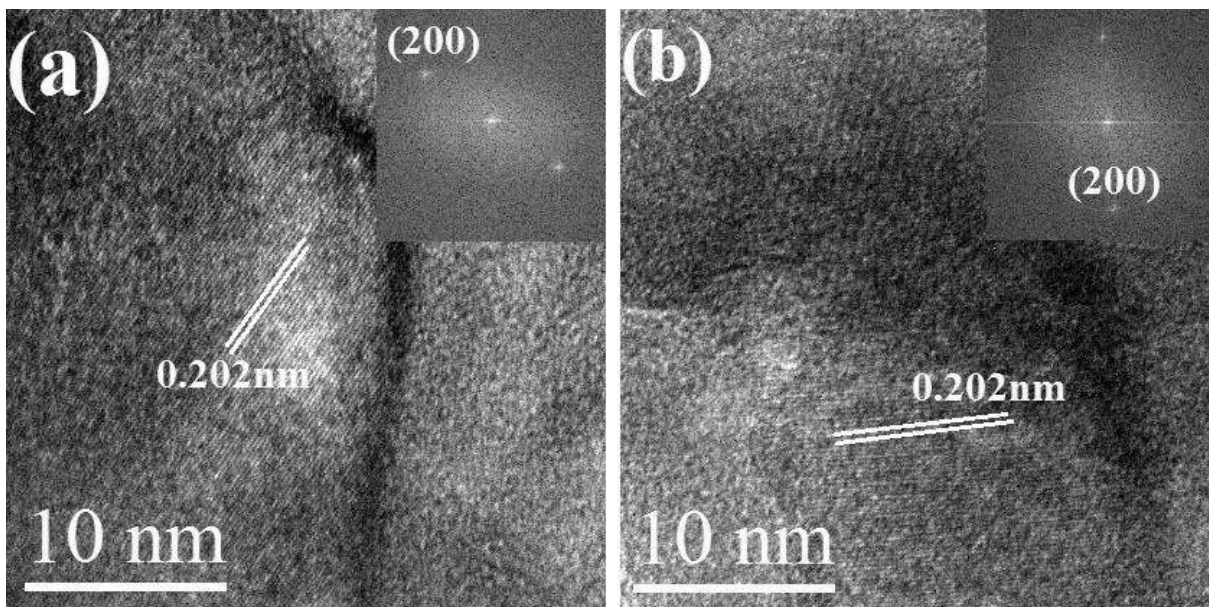


Figura 4.102. Imágenes de HRTEM de la aleación Al-2Mg: (a) y (b) observando distancias interplanares con valor de 0.202 nm, propias de los planos (200) de la estructura fcc del Al; el recuadro interior corresponde al patrón FFT de la zona analizada.

En base a los resultados obtenidos a través de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas, se corrobora la eficiencia del proceso de molienda de baja energía para la fabricación de aleaciones Al-2Mg. Los polvos obtenidos tuvieron un tamaño de cristal por debajo de los 100 nm y la morfología de las partículas tiende a ser esférica. No obstante, un punto a considerar es el tiempo extenso que se requiere, aunque esto puede equilibrarse con el menor consumo de energía generado, en comparación con otros métodos disponibles.

4.5.3. Aleación Al-10Mg.

Si bien un procedimiento de aleado mecánico de baja energía fue adecuado para la fabricación de una aleación de Al con 2 % en peso de Mg, la inclusión de un mayor porcentaje de este último elemento puede implicar un aumento considerable en el tiempo de obtención, por lo que es necesario considerar la aplicación de un método de mayor energía. En esta investigación, se aumenta el contenido de Mg hasta 10 % en peso, cambiando la energía de molienda por el uso de un molino horizontal a uno tipo planetario, que involucra duplicar la energía durante la fabricación de la aleación.

Con el fin de conocer la evolución microestructural de los polvos de molienda, se desarrolló un estudio por DRX, recolectando muestras en diferentes tiempos durante el procedimiento. Los respectivos patrones se ilustran en la Figura 4.64. En el patrón después de 12 h, es clara la existencia de las dos fases metálicas, Al y Mg por separado (JCPDS 00-004-0787 y 00-035-0821, respectivamente). A diferencia de lo observado cuando el porcentaje de Mg es bajo, cuando se incrementa al 10 % en peso, varias reflexiones de éste son apreciables, incluso algunas de ellas con una intensidad considerable, como es el caso de la ubicada en un ángulo $2\theta = 36^\circ$. Conforme se incrementa el tiempo de molienda se presentan cambios significativos, por ejemplo, después de 24 h, todos los picos del Mg ubicados en ángulos mayores son las primeras en desaparecer, esto se debe a que estos planos son los de menor empaquetamiento, por lo que es más sencillo que los enlaces fallen en estas zonas, liberando átomo que por difusión entran en la red de Al, aunque los planos más compactos todavía permanecen. No obstante, después de 48 h, se completa la solución sólida, determinada por la ausencia de cualquier reflexión del Mg.

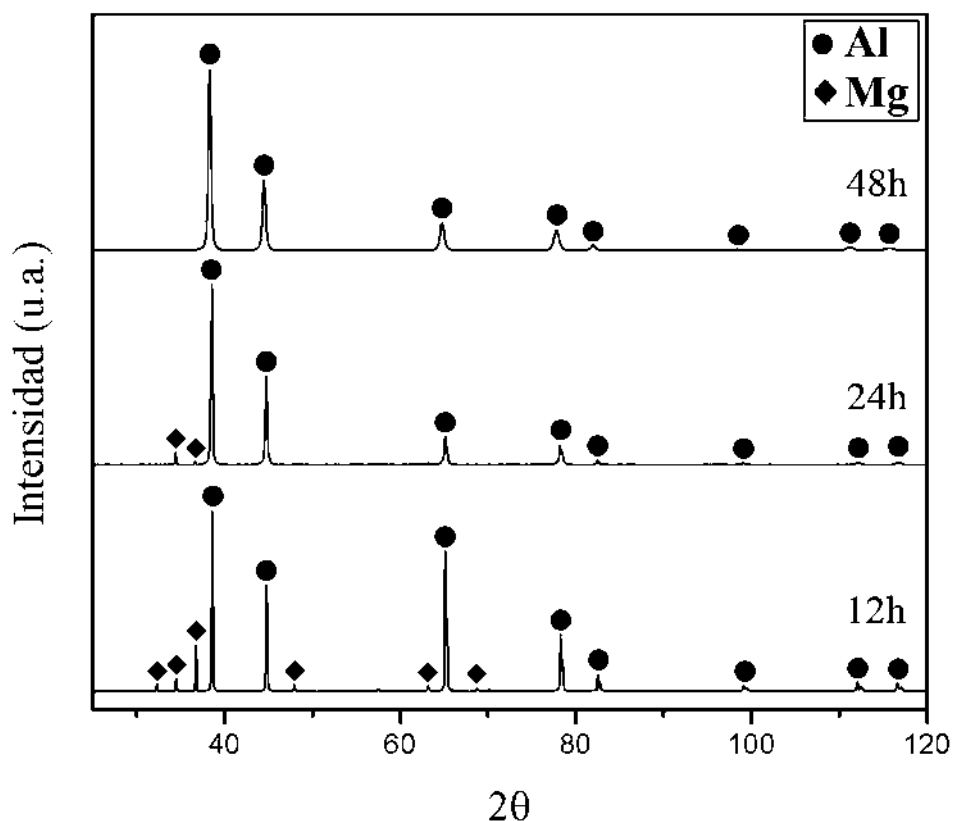


Figura 4.103. Patrones de DRX de los polvos de aleación Al-10Mg, fabricada por molienda mecánica en molino planetario y tomados en diferentes tiempos del proceso.

Se debe notar que se presenta una disminución considerable en el tiempo requerido para la formación de la aleación en comparación con el método de baja energía utilizando este modo de molienda, incluso cuando el contenido de Mg sufre un incremento destacable, la extensión del procedimiento es mucho menor. Asimismo, es necesario notar un aspecto fundamental en los patrones a diferentes tiempos. Mientras la solución sólida comienza a desarrollarse, los picos del Al se reducen en intensidad y se hacen más anchos, estos fenómenos están relacionados con una disminución en el tamaño de cristal, inducido por la acumulación de esfuerzos internos que se generan durante el aleado mecánico.

Para corroborar si es correcto el enunciado anterior, con respecto a la relación entre la acumulación de esfuerzos y el decremento en el tamaño de cristal, a partir de los resultados de DRX y empleando software especializado (XPowder) se obtuvieron las gráficas correspondientes a estos datos. Los resultados se presentan en La Figura 4.65. La primera línea corresponde al tamaño de cristal, el cual después de 12 h de molienda permanece fuera del rango nanométrico, alcanzando un valor de ~ 195 nm. Desde este tiempo y hasta llegar a 24 h, la pendiente es muy pronunciada, lo que implica un decremento considerable en el tamaño, llegando hasta 67 nm (decremento de 128 nm en 12 h). Posteriormente, la disminución continúa, pero de manera más controlada, alcanzando un mínimo de 38 nm; lo cual se traduce en 29 nm menos en 24 h.

En lo concerniente al esfuerzo en la red, como se mencionó anteriormente, en los procesos de molienda y aleado mecánico, el comportamiento común es el incremento constante de este valor conforme aumenta el tiempo del procedimiento, esto ha sido reportado previamente por otros autores [187]. A pesar de que la energía que aporta un molino como lo es el planetario, es más grande en comparación con el horizontal generando mayor cantidad de defectos, el tiempo requerido para la fabricación de la aleación disminuye considerablemente, donde ambos factores se equilibran, para obtener un valor máximo de esfuerzo similar a la molienda de baja energía, siendo este de 0.31 %.

Después de conocer la evolución microestructural a través de DRX, es necesario complementarlo con la determinación de la evolución morfológica de los polvos. Para ello, se desarrollan análisis por microscopía, tanto de barrido, como de transmisión.

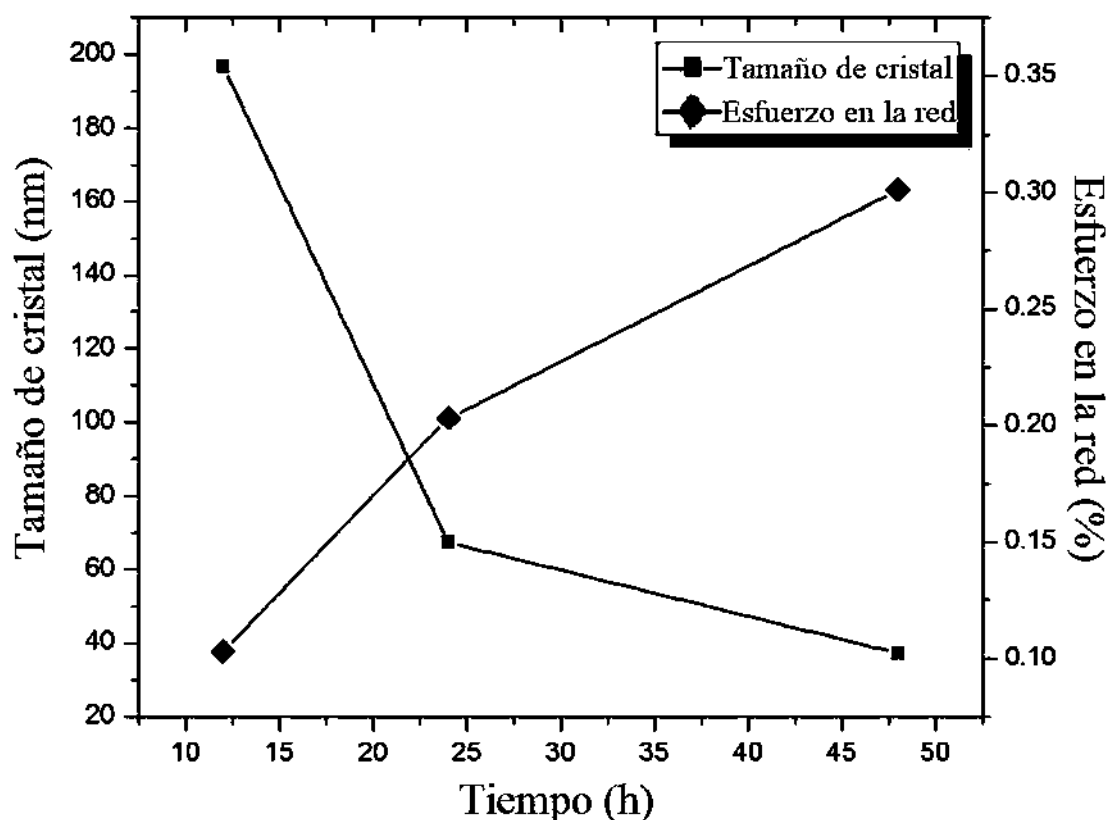


Figura 4.104. Gráficas de la evolución del tamaño de cristal y esfuerzo en la red en función del tiempo de molienda, obtenidos mediante el análisis de los datos obtenidos por DRX, aleación Al-10Mg. Software utilizado: XPowder.

La Figura 4.66a, presenta una imagen de MEB de los polvos originales antes de la molienda, con un tamaño de partícula de varios cientos de micrómetros. En las primeras 12 h, se tiene un proceso de fractura de las partículas, encontrando que el tamaño se reduce considerablemente; en este tiempo, es posible apreciar una partícula individual bajo las mismas ampliaciones (Figura 4.66b). Consecutivamente, la Figura 4.66c, incluye una micrografía de los polvos después de 24 h, con una morfología tipo hojuela, esto indica que el proceso se encuentra en una etapa de deformación. Normalmente, aquí no es posible obtener la aleación, dado que la energía aplicada se gasta en la deformación del material y solo un poco se destina a la difusión de átomos en la matriz de Al. Cuando transcurren 48 h de proceso (Figura 4.66d), la morfología plana ha desaparecido, encontrando polvos con semejanza a partículas esféricas, completándose la solución sólida. Todo lo anterior corrobora lo establecido mediante DRX.

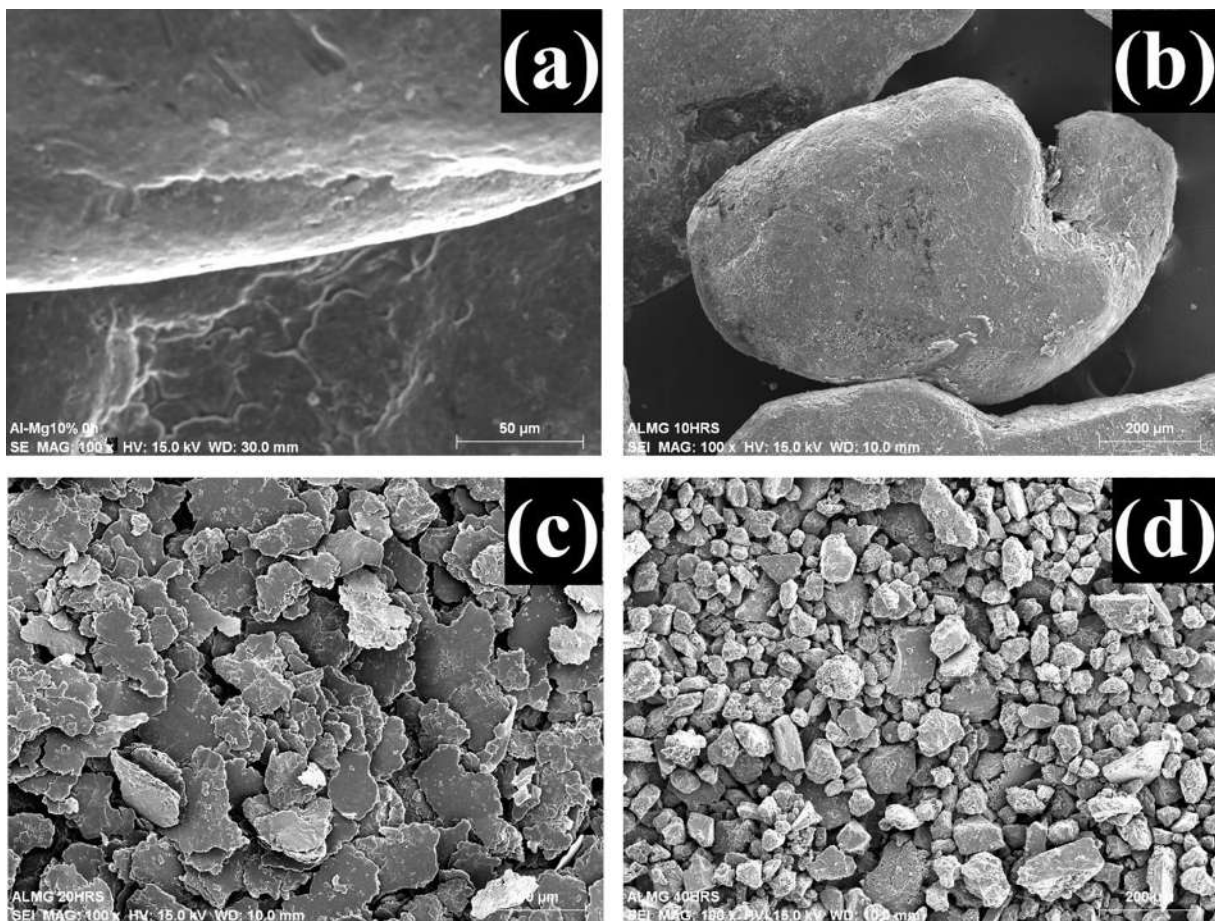


Figura 4.105. Micrografías de MEB de la aleación Al-10Mg durante los diferentes tiempos de molienda para la evaluación de la evolución morfológica de los polvos obtenidos: (a) 0, (b) 12, (c) 24 y (d) 48 h.

Las Figuras 4.67a y b, presentan una imagen de campo claro y su correspondiente campo oscuro. En ellas, se tiene una partícula producto del aleado mecánico de Al con 10 % en peso de Mg, la cual posee un tamaño cercano a $0.5 \mu\text{m}$ y está formada por varios cristales, como puede apreciarse por las zonas iluminadas en la imagen de campo oscuro. Una herramienta altamente útil para conocer la microestructura del espécimen evaluado, es la adquisición del patrón de difracción de electrones. El patrón de la aleación Al-10Mg se despliega en la Figura 4.67c; se trata de un patrón de anillos, el cual está asociado con una estructura policristalina, tal como se mencionó anteriormente a partir de la imagen de campo oscuro. Tras las mediciones pertinentes, se detectaron distancias propias de los planos (111), (200), (220), (311) y (222), de la estructura fcc del Al. La ausencia de planos del Mg corrobora la obtención de una solución sólida, por lo que el procedimiento seleccionado es adecuado.

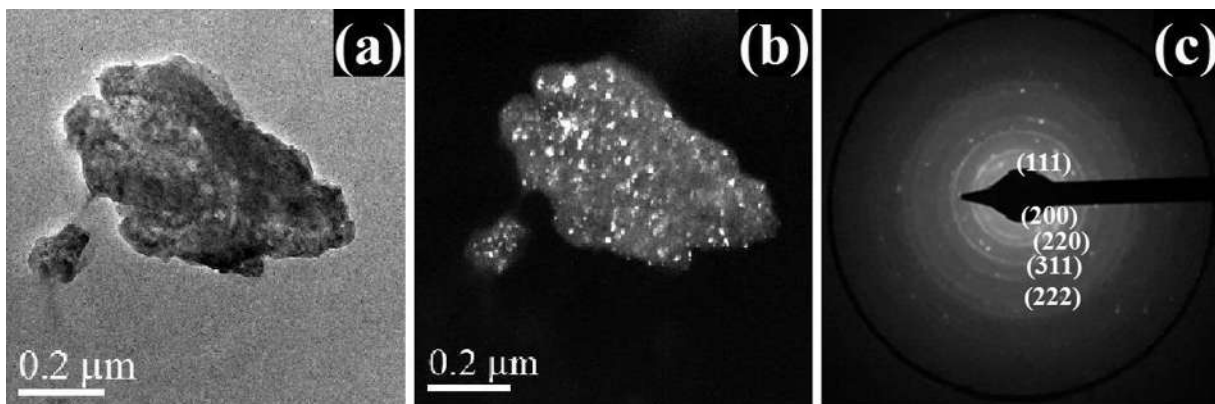


Figura 4.106. Imágenes de MET de la aleación Al-10Mg: (a) campo claro, (b) campo oscuro; (c) patrón de difracción de electrones formado por anillos, cada uno representando planos de la estructura fcc del Al, con sus correspondientes índices de Miller.

Por último, con el fin de confirmar la estructura de los polvos obtenidos mediante el proceso de aleado mecánico, se adquirieron imágenes de HRTEM, dos de ellas se presentan en la Figura 4.68, con su correspondiente FFT y en diferentes ampliaciones. En ambas micrografías se encontró un patrón de líneas, cada uno representando el acomodo atómico dentro de la red cristalina, la distancia medida entre ellas fue de 0.233 nm, correspondiente a los planos (111) del Al con estructura fcc. Para este tipo de estructura cristalina, los planos más compactos o de mayor densidad planar, son los de la familia {111}; además, en DRX la reflexión de los planos (111) es la que presenta mayor intensidad. El hecho de que los planos observados sean los de mayor empaquetamiento, está relacionado con una mayor cristalinidad, por lo que el uso de proceso de aleado mecánico de mayor energía produce materiales con mayor ordenamiento en comparación con aquellos de menor; tal como se observa al realizar una comparación entre las aleaciones de Al con 2 y 10 % en peso de Mg.

De acuerdo a los resultados derivados del análisis por las diversas técnicas de caracterización, se concluye que el desarrollo de un procedimiento de aleado mecánico empleando un molino planetario, es adecuado para la fabricación de la aleación Al-10Mg. Los polvos obtenidos presentaron una morfología aleatoria, propia de los procesos de molienda y una estructura policristalina, con un tamaño de cristal por debajo de 50 nm. Finalmente, se considera que el tiempo de obtención de la solución es conveniente, ya que este no se extiende demasiado.

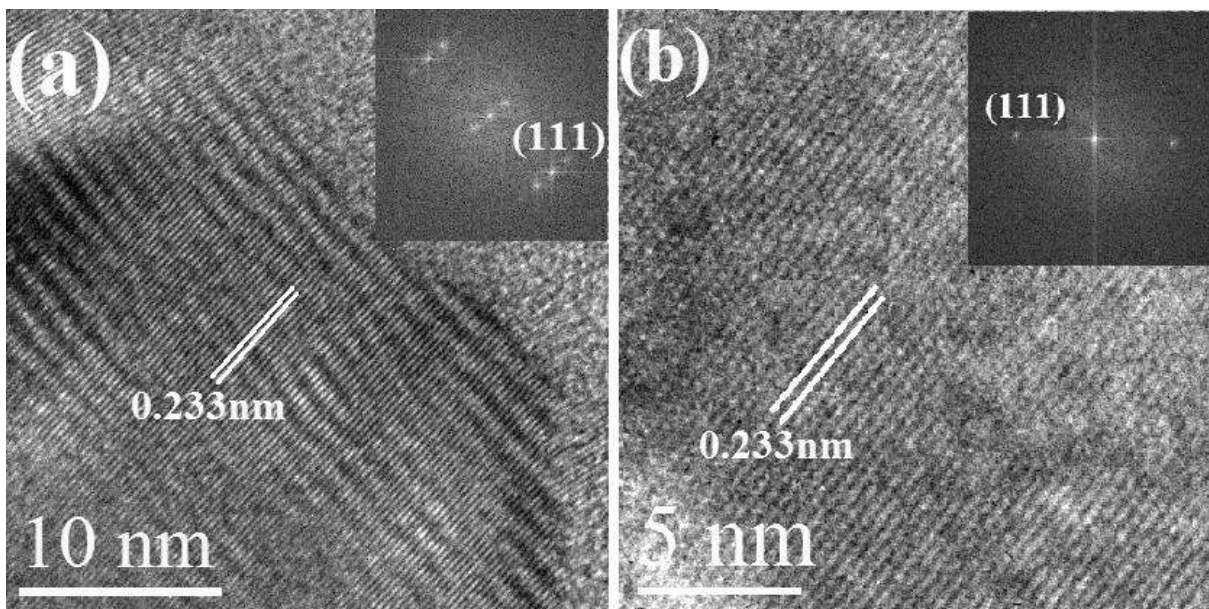


Figura 4.107. Imágenes de HRTEM de la aleación Al-10Mg: (a) y (b) observando distancias interplanares con valor de 0.233 nm, propias de los planos (111) de la estructura fcc del Al; el recuadro interior corresponde al patrón FFT de la zona analizada.

4.6. Fabricación de compuestos Al-Mg/NTC.

Una de las principales funciones de los NTC, la cual ha sido estudiada por varios años, consiste en su uso como refuerzo en materiales de diversas matrices, sobre todo poliméricas y metálicas, esperando producir mejoras en su comportamiento físico y mecánico, en comparación con sus similares sin nanotubos [188, 189]. En la presente investigación, se utilizaron como matriz las aleaciones metálicas Al-2Mg y Al-10Mg, fabricadas por aleado mecánico, para incluir como refuerzo a los NTC, de tal manera que se obtuviera un material compuesto con buenas características morfológicas y propiedades mecánicas. En este apartado, se realiza el análisis de los resultados obtenidos.

4.6.1. Dispersión de los NTC en la matriz metálica.

Para conseguir un material compuesto con buenas propiedades, es necesario que el material de refuerzo se distribuya homogéneamente en toda la matriz. Para ello, se aplicó una etapa de molienda mecánica, con bajos tiempos (aproximadamente 5 min) e incluyendo los NTC. Para

determinar que los nanotubos se encuentren en la matriz Al-Mg, se desarrolló un estudio por MEB. Las Figuras 4.69a-d, presentan micrografías de MEB de la dispersión de NTC en la matriz Al-Mg, a diferentes magnificaciones. Como se ilustra, los nanotubos se encuentran, bien distribuidos en la matriz, con nula presencia de aglomeración, lo cual es prioritario con la intención de promover la homogeneidad en las propiedades del material compuesto. Por otro lado, el espectro EDS de la Figura 4.69e, ayuda a conocer los elementos presentes en el espécimen analizado, los cuales son: Al y Mg provenientes de la matriz metálica, y C, de los nanotubos empleados como refuerzo. Este último elemento posee baja cuantificación, corroborando las bajas cantidades de NTC presentes en la muestra.

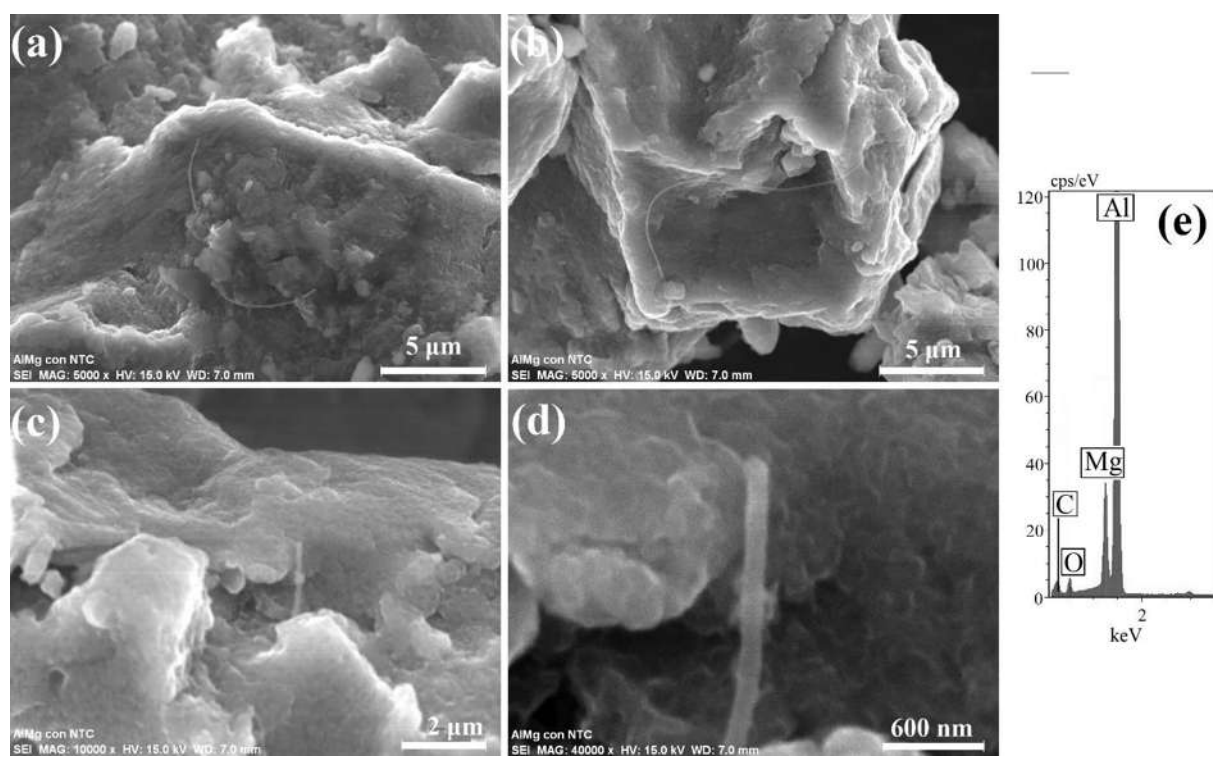


Figura 4.108. (a), (b), (c) y (d) Micrografías de MEB de la dispersión de NTC en la matriz Al-Mg, con diferentes amplificaciones; (e) espectro EDS mostrando la presencia de los elementos Al, Mg y C, de la aleación y los nanotubos.

Por lo tanto, en base a los resultados obtenidos mediante esta técnica de caracterización aplicada a los polvos de aleación reforzados con NTC, es posible asegurar que el método de dispersión de los nanotubos a través de la molienda mecánica, es adecuado para lograr una distribución

homogénea de los mismos en la matriz metálica. Esto puede ser benéfico para la obtención de un material con mejores propiedades.

4.6.2. Compactación de los compuestos Al-Mg/NTC.

Una vez obtenida la dispersión homogénea de NTC en la matriz metálica, el siguiente paso fue la compactación de los polvos. En este caso, se empleó una técnica de compresión uniaxial, aplicando una carga de 20 Ton, para la obtención de una pastilla como la mostrada en la Figura 4.70. Aspectos importantes que se deben conocer cuando se desarrollan estos procesos son: (a) las características morfológicas de la pieza, como pueden ser, forma de las partículas y porosidad en la superficie; (b) la densidad en verde del material, es decir, el grado de densificación obtenido por la aplicación de la compactación y sin la intervención de procesos secundarios.



Figura 4.109. Imagen de las piezas en verde obtenidas por prensado uniaxial de los polvos de molienda Al-Mg reforzados con NTC.

Para el primer punto mencionado anteriormente, es adecuado desarrollar un estudio por MEB. Las Figuras 4.71a y b, incluye micrografías en las que se observan los compactos en verde fabricados con los polvos de la aleación Al-2Mg, en diferentes ampliaciones. Es claro que la

presión aplicada, la cual equivale 450 MPa, produce una buena compactación de los polvos, aunque se tiene porosidad, lo cual es común para piezas en verde previo a la etapa de sinterización. Por otra parte, los resultados varían considerablemente al compactar los polvos de la aleación Al-10Mg, tal como se ilustra en las Figuras 4.71c y d. El densificado obtenido por prensado uniaxial es ampliamente menor de acuerdo a las micrografías, en las que la porosidad ocupa una gran extensión de la zona observada.

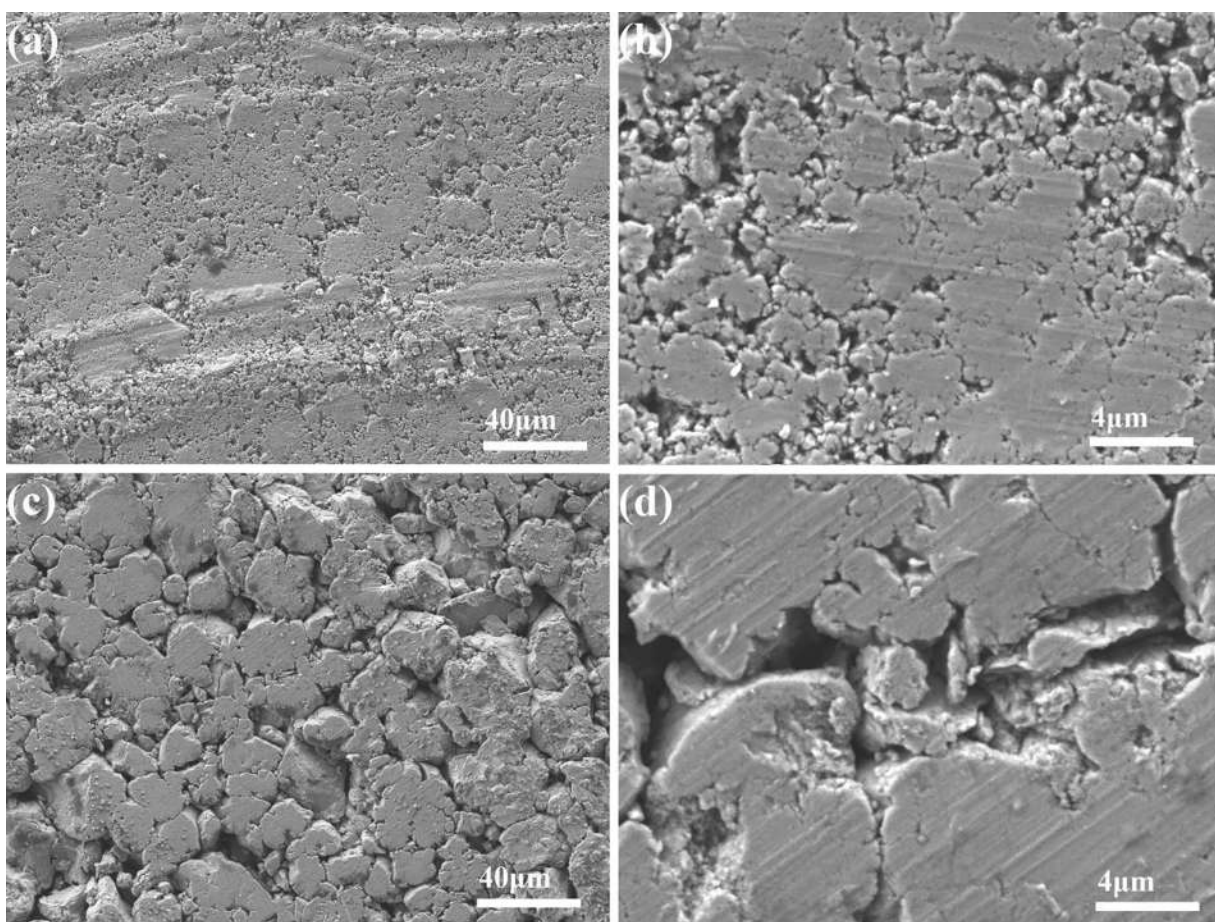


Figura 4.110. Imagen de MEB de las piezas en verde obtenidas por prensado uniaxial de los polvos de molienda reforzados con NTC: (a) y (b) aleación Al-2Mg; (c) y (d) aleación Al-10Mg.

Es importante tratar de explicar el porqué, a pesar de aplicar las mismas condiciones de prensado, los resultados son tan cambiantes. La primera explicación está en función de la cantidad de Mg que se incluye en la matriz de Al. De acuerdo a las propiedades de los materiales, es bien conocido que el Mg posee una mayor dureza y menor maleabilidad en comparación con

el Al, lo cual tiene una influencia directa en el proceso. Esto es, que los polvos con menor cantidad del elemento aleante, son más deformables y, por lo tanto, sus partículas poseen la capacidad de un mejor acomodo entre sí. Además de lo anterior, la morfología de las partículas de los polvos obtenidos por molienda mecánica, también interviene en la obtención de una pieza con mayor grado de densificación en verde. El tamaño fue menor para la aleación Al-2Mg, esto se debe a la mayor cantidad de energía aplicada durante el procesamiento por los tiempos tan extensos que fueron necesarios, conjuntamente con una morfología más esférica. Estos dos aspectos, mayor tamaño y forma esférica, producen una menor densificación debido a que el acomodo de las partículas es más complicado en comparación con otras formas y tamaños menores.

Una vez obtenidas las piezas mediante prensado uniaxial, es importante conocer la densidad de las mismas. De acuerdo a las siguientes ecuaciones, se pueden determinar dos valores de densidad, así como el % de densificación. En primer lugar, la densidad geométrica se obtiene como:

$$\rho_{geom.} = \frac{w}{vol.pieza} \quad \text{Ec. (4.1)}$$

donde: $\rho_{geom.}$ = densidad geométrica; w = peso de la pieza; $vol.pieza$ = volumen de la pieza.

Las pastillas tuvieron un diámetro de ~10.2 mm, aunque el diámetro del dado era de 10 mm; esto está en función de las propiedades de los materiales: como los elementos de la aleación son altamente dúctiles, cuando se les aplica una carga considerable se compactan en función de las condiciones del recipiente que los contiene; sin embargo, una vez que la carga es retirada y son expulsado del contenedor se presenta un fenómeno conocido como efecto resorte, en el que el material tiende a expandirse por la liberación de esfuerzos internos una vez que la pieza regresa a las condiciones normales de presión.

Por otro lado, la ecuación 4.2, permite calcular la densidad real de los compactos sumergidos en alcohol isopropílico, a partir de los datos obtenidos mediante la aplicación del método de Arquímedes:

$$\rho_{real} = \frac{\rho_{alcohol} \cdot D}{W - S} \quad \text{Ec. (4.2)}$$

donde: ρ_{real} = densidad real; $\rho_{alcohol}$ = densidad del alcohol; D = peso seco; W = peso húmedo; S = peso sumergido.

Finalmente, el porcentaje de densificación, que es el valor más significativo para poder corroborar si el proceso de prensado es adecuado, se determina a partir de la Ec. 4.3:

$$\% \rho = \frac{\rho_{real}}{\rho_{geom.}} * 100 \quad \text{Ec. (4.3)}$$

donde: $\% \rho$ = porcentaje de densificación; ρ_{real} = densidad real; $\rho_{geom.}$ = densidad geométrica.

En primer lugar, la Figura 4.72a, ilustra los gráficos con los valores de densidad geométrica y densidad real para las aleaciones Al-2Mg y Al-10Mg. El primer valor (barras en color negro), que corresponde al calculado geométricamente, es casi idéntico en ambos casos, con pequeñas variaciones debidas a discrepancias en el peso entre las piezas analizadas. Esto puede deberse a las diferencias en el grado de compactación, donde se presentó mayor deficiencia para la aleación Al-10Mg, de acuerdo a las observaciones por MEB. Esta menor compactación produce que la pieza sea más frágil y que pueda perderse mayor cantidad de material cuando esta es expulsada del dado, aunque no sea claro a simple vista. En cuanto a la densidad real (barras en color rojo), los valores varían de manera más notoria, siendo de 0.56 y 0.512 g/cm³, para la aleación Al-2Mg y Al-10Mg, respectivamente. De la misma manera, el compacto fabricado con la aleación con menor contenido de Mg presenta el mayor valor de densidad.

Por último, la Figura 4.72b, muestra un gráfico de barras representativo del grado de densificación de las piezas en verde obtenidas por prensado uniaxial. Los mejores resultados se obtuvieron para las piezas elaboradas con la aleación Al-2Mg, llegando a un valor máximo de 70 %; por su parte, cuando se utilizan los polvos de aleación Al-10Mg, el valor máximo disminuye considerablemente hasta un 64 %. Esto corrobora las observaciones hechas mediante MEB, con respecto a la presencia de una mayor porosidad en las muestras, disminuyendo de esta forma el % densificado.

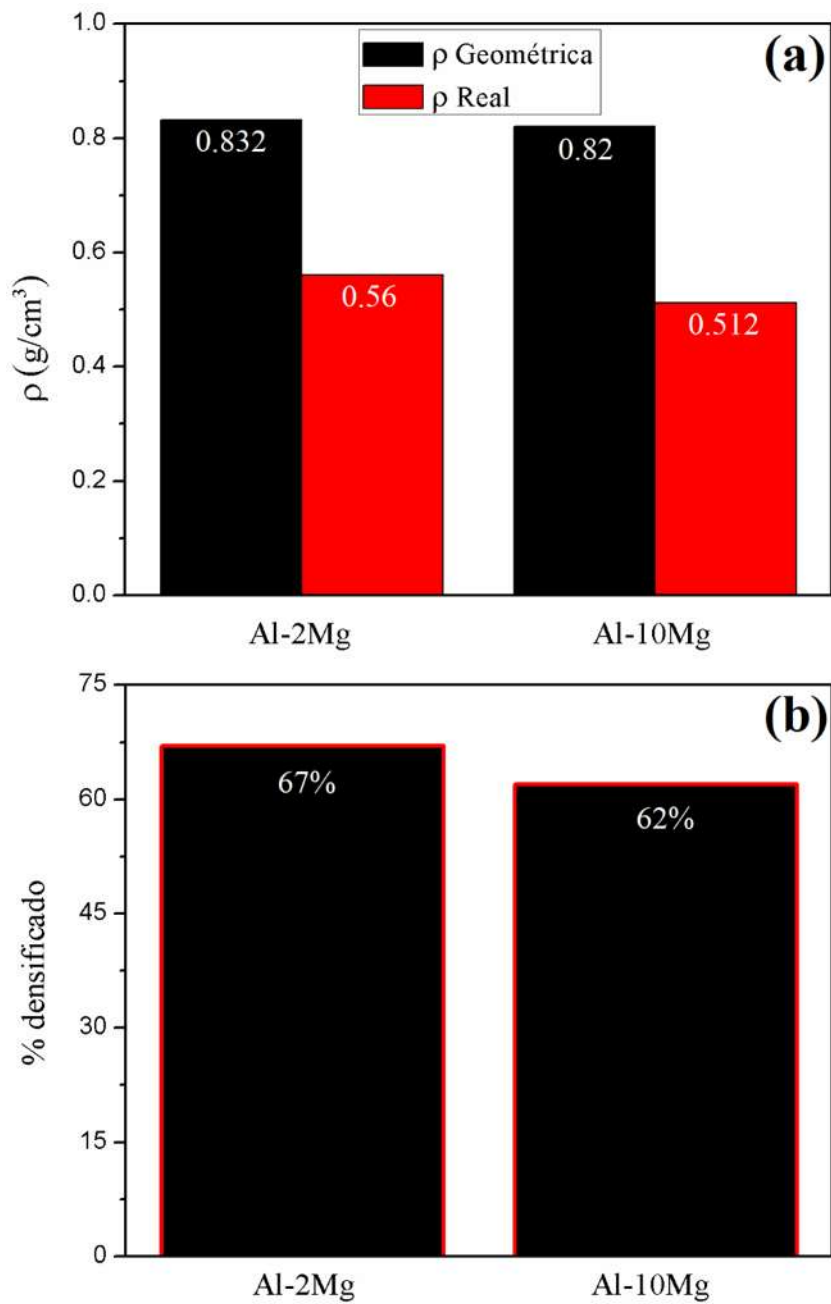


Figura 4.111. Gráficos correspondientes a los especímenes obtenidos a partir de los polvos de aleación Al-2Mg y Al-10Mg: (a) densidad geométrica y densidad real; (b) porcentaje de densificado en verde.

4.6.3. Sinterización.

El proceso de sinterización se desarrolla con el fin de aumentar el grado de densificación de las pastillas fabricadas. La temperatura a la cual se realiza el procedimiento puede tener una

influencia considerable sobre las propiedades y composición del producto final, tal como lo demuestran otros investigadores estudiando diversos materiales [190-192]. En los siguientes párrafos, se analizan los resultados obtenidos mediante diversas técnicas de caracterización.

Como se mencionó anteriormente, es indispensable establecer la temperatura adecuada de sinterización (T_s). De acuerdo a la teoría encontrada y que se ha utilizado ampliamente en el procesamiento de materiales por metalurgia de polvos, la temperatura óptima está en función de la siguiente ecuación:

$$T_s = \frac{3}{4} T_m \quad (\text{Ec. 4.4})$$

Donde:

- T_s = Temperatura de sinterización.
- T_m = Temperatura de fusión.

Tomando en cuenta lo anterior, se considera forzoso conocer la temperatura de fusión para, en función a ella, calcular la de sinterización. Para este fin, se desarrolló un análisis térmico, obteniendo las curvas DSC (calorimetría diferencial de barrido), de las aleaciones Al-Mg fabricadas anteriormente. La Figura 4.73a, contiene la curva DSC de la aleación Al-2Mg, en donde no se observan eventos significativos en valores bajos de temperatura. No obstante, se presenta una caída arriba de 600 °C que, de acuerdo a los principios de la técnica, indica una transición de fase endotérmica. El punto más bajo de este evento térmico corresponde a la temperatura de fusión, con un valor de 662 °C.

El mismo análisis se aplica para la aleación Al-10Mg y su curva DSC se ilustra en la Figura 4.73b. Claramente, el comportamiento varía considerablemente, sobre todo en el rango de temperatura entre 400 y 450 °C, donde ocurre un fenómeno exotérmico. Usualmente, estas variaciones están asociadas con procesos de cristalización, por lo que, es muy probable que se trate de una fase intermetálica secundaria. En cuanto a la temperatura de fusión, esta tiene un valor de 643 °C, que es 19 °C menor en comparación con la aleación Al-2Mg. Esta diferencia en la temperatura de ambas aleaciones puede ser explicada a partir de las propiedades de cada uno de los elementos por separado: la temperatura de fusión del Al es de 660 °C, mientras la del

Mg es 650 °C: Al ser este último un valor menor, su inclusión en la red de Al ayuda a disminuir el punto de fusión de la aleación, es por ello que, la menor cantidad de Mg produce valores similares a los del Al, mientras al adicionar el 10 %, la temperatura disminuye considerablemente.

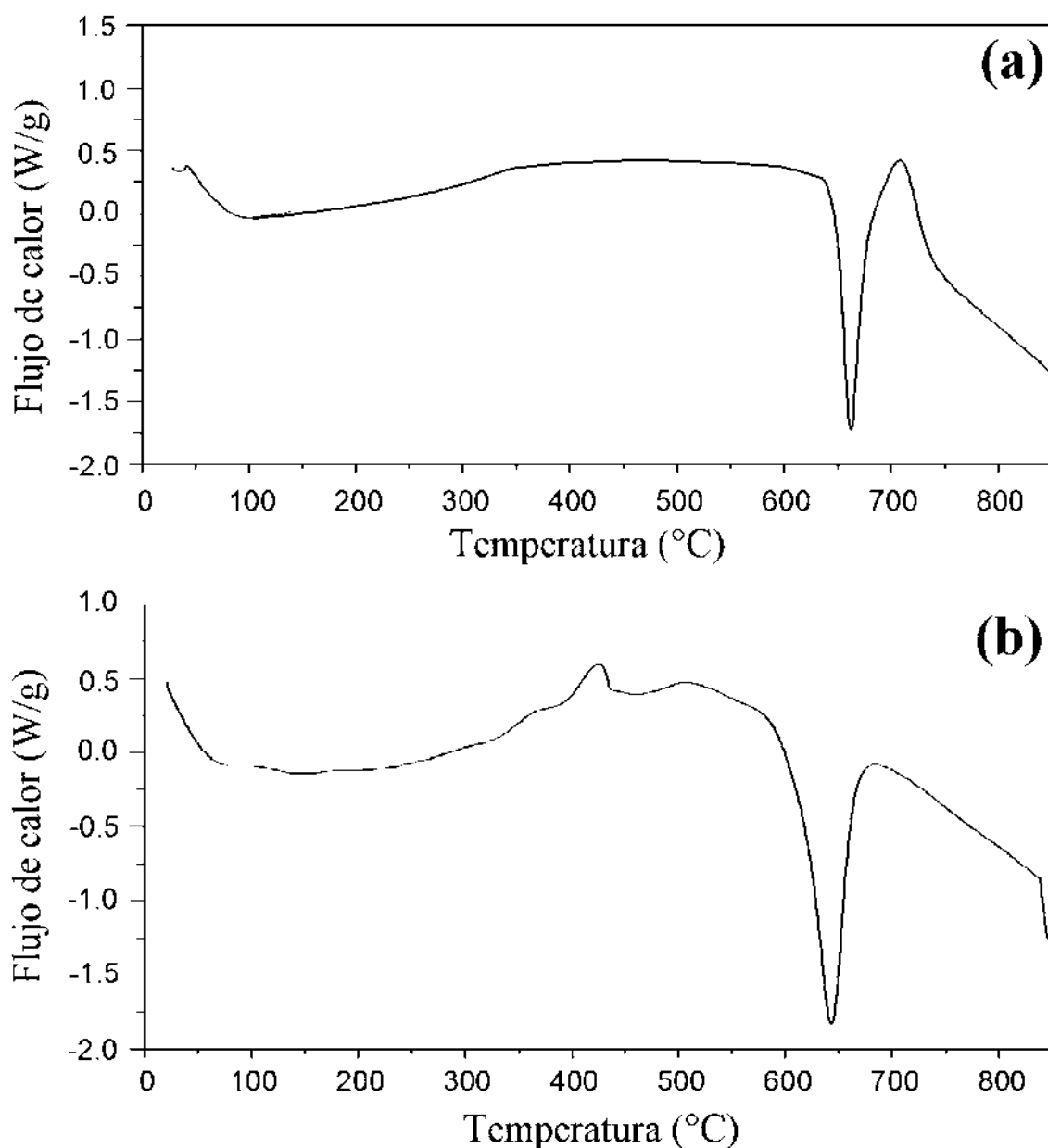


Figura 4.112. Curvas DSC de las aleaciones: (a) Al-2Mg, con un solo evento endotérmico en 662 °C; (b) Al-10Mg, con dos eventos térmicos, uno de cristalización en 425 °C y otro endotérmico en 643 °C.

Por otro lado, el mayor decremento obtenido en la aleación Al-10Mg, además de depender de la cantidad del elemento aleante, también puede estar en función del tipo de molienda. Al aplicar una mayor energía en el proceso y obtener un menor tamaño de cristal, los polvos son más activos por lo que requieren una menor cantidad de energía para sufrir una transformación, en este caso, pasar del estado sólido al líquido.

Retomando las observaciones con respecto a las diferencias observadas entre las curvas DSC de las aleaciones, es importante determinar por qué se tienen discrepancias y la presencia de un evento secundario en la aleación Al-10Mg a una temperatura de 425 °C. Para este fin, es necesario recurrir al diagrama de fases binario Al-Mg (Figura 4.74). Como se puede observar, la aleación Al-2Mg se encuentra en el límite de la línea de solvus. Sin embargo, el porcentaje de Mg es tan bajo que no se presenta esta transformación durante el análisis calorimétrico.

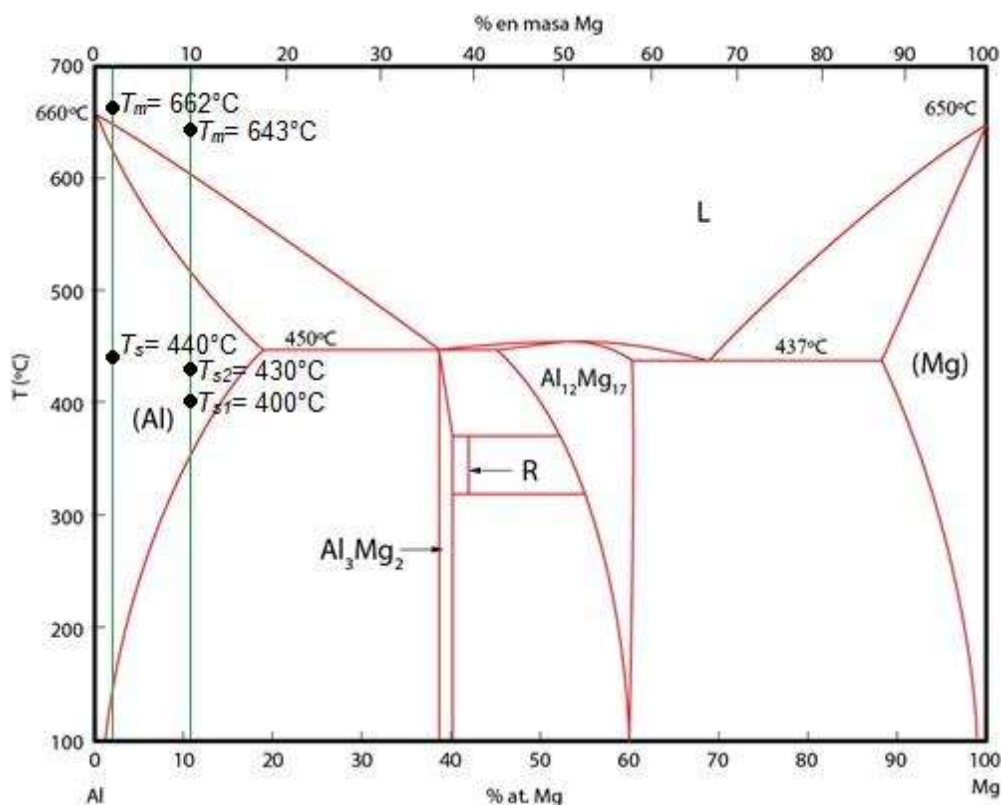


Figura 4.113. Diagrama de fase Al-Mg [193].

Asimismo, en el caso de la aleación Al-10Mg existen diversos factores a considerar, por ejemplo, desde $\sim 355^\circ C$ que es el punto de intersección de esta composición con la línea de

solvus, y hacia temperaturas más bajas, coexisten las fases $\alpha+\beta$, donde: α , es la solución sólida de Al con estructura cristalina fcc; y β , un compuesto con estequiometría Al_3Mg_2 . Es por ello que se presenta la transición de fase, aunque en este caso a una mayor temperatura. Así, se puede establecer que, en la aleación Al-10Mg, a una temperatura de 425 °C se tiene un porcentaje de fase β que, al tratarse de un intermetálico influye en sus propiedades mecánicas, logrando aumentar su dureza al tratarse de un material con mejores características referidas a este punto, pero haciéndolo más frágil al tratarse de un compuesto con comportamiento cerámico.

Los polvos recuperados después del análisis calorimétrico fueron evaluados por DRX, con el fin de determinar si las observaciones hechas a partir de las curvas DSC y del diagrama de fases, son las correctas. La Figura 4.75a, presenta el patrón de DRX de los polvos de aleación Al-2Mg después del tratamiento térmico hasta 850 °C. Se encontraron reflexiones correspondientes a dos fases diferentes, siendo las más importantes aquellas del Al (JCPDS 00-004-0787). No obstante, también se formó un óxido de Al y Mg con estructura de espinela (JCPDS 01-087-0345), el cual se puede tener posterior al tratamiento, dado que los polvos, altamente activos superficialmente por el incremento en la temperatura, al ser expuestos a las condiciones atmosféricas se oxidan fácilmente.

En cuanto a la aleación Al-10Mg (Figura 4.75b), se ubican reflexiones pertenecientes a tres fases. Nuevamente, la base del patrón es el Al, confirmando que la solución sólida sigue presente a pesar del incremento de la temperatura. Al igual que la aleación Al-2Mg, también se presenta un óxido de Al y Mg, aunque en este caso se trata de una fase más estable (MgAl_2O_4), pero mantiene su estructura tipo espinela, como se observa en su tarjeta JCPDS 00-021-1152. Sin embargo, la observación más importante es con respecto a la tercera fase, la cual se trata de un compuesto intermetálico. Recordando el comportamiento de la curva DSC y lo mencionado en función al diagrama de fase, se especuló sobre la posible presencia de la fase β (Al_3Mg_2). Los resultados de DRX indican que, la fase intermetálica posee la misma estequiometría de la fase β , pero con ciertas variaciones, siendo su fórmula química $\text{Al}_{3.16}\text{Mg}_{1.84}$ (JCPDS 03-065-6848). La razón por la que se forma más fácilmente este intermetálico, es debido a su estructura cristalina. Al tratarse de una fase cúbica, es más factible la transición de la solución sólida que también es cúbica (fcc), hacia ésta β' , en comparación con la β que es hexagonal.

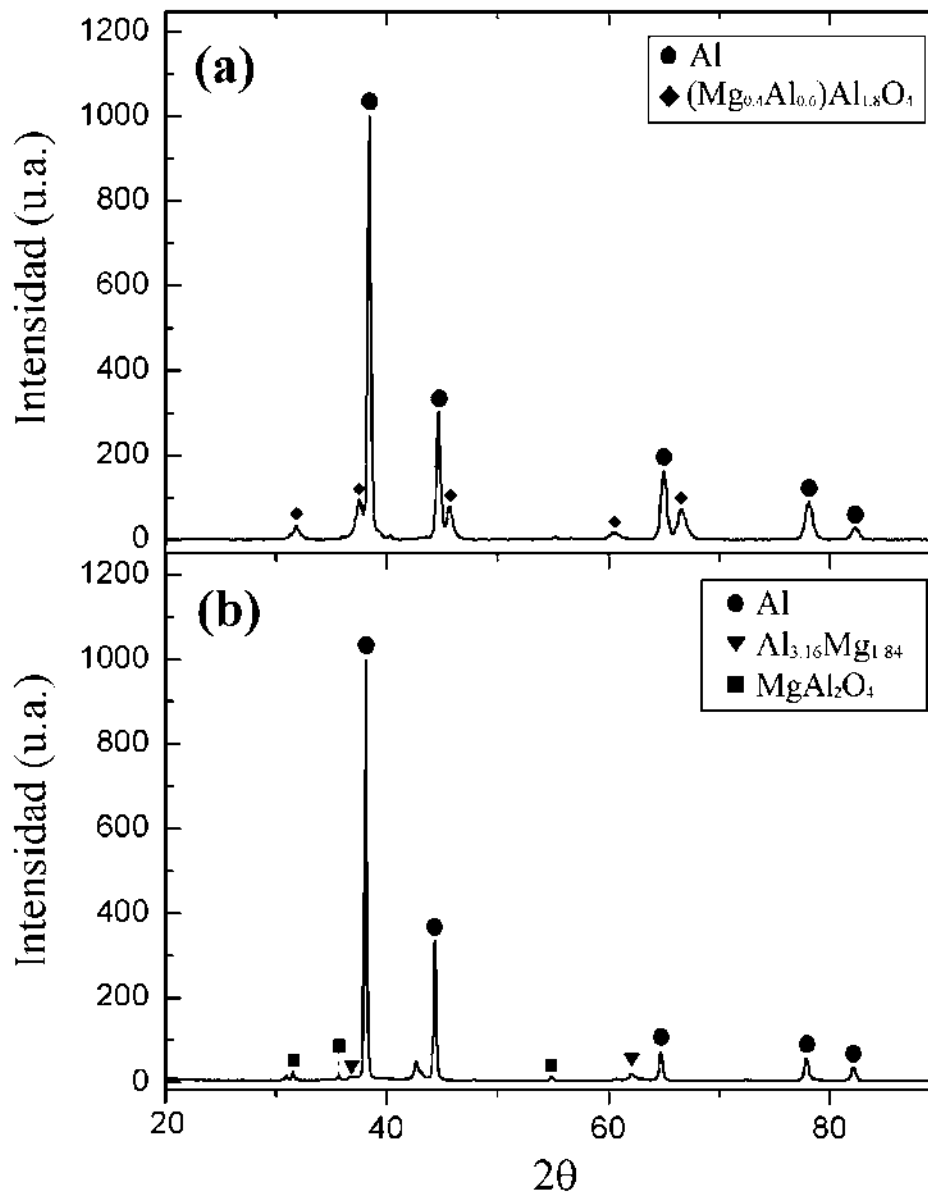


Figura 4.114. Patrones de DRX de los polvos de aleación después del tratamiento térmico a 850 °C: (a) Al-2Mg; (b) Al-10Mg.

Ahora bien, ¿cuáles son las temperaturas óptimas de sinterización? Aplicando la Ec. 4.4, y conociendo las temperaturas de fusión a partir del estudio calorimétrico (662 y 643 °C para las aleaciones Al-2Mg y Al-10Mg, respectivamente), se obtienen los siguientes valores:

- Al-2Mg: la T_s calculada fue de 440 °C, al no encontrarse eventos térmicos significativos a esta temperatura, es adecuada para su aplicación.

- Al-10Mg: el valor obtenido de la T_s fue de 428 °C, el cual se encuentra justo en la transición de fase. Es por ello que se utilizarán dos temperaturas de sinterización, una aproximada al valor calculado (430 °C) y otra por debajo (~400 °C), que se ubica antes del inicio del evento térmico de cristalización.

Una vez desarrollado el proceso de densificación de los compactos mediante tratamiento térmico, es necesario hacer un análisis de la microestructura del material. Para ello, se aplicó un estudio mediante MEB. En primer lugar, la Figura 4.76, está formada por micrografías de MEB de la aleación Al-2Mg después del proceso de sinterización, con diferentes ampliificaciones. Es claro que, en ambos casos, se logró una disminución considerable en la porosidad superficial, en comparación con lo observado en las muestras previo al proceso de densificado. No obstante, se observa un rayado en la superficie, obtenido por el proceso de desbaste necesario para la posterior evaluación de sus propiedades mecánicas. Por lo tanto, de acuerdo a este análisis, las temperaturas y tiempos seleccionados en esta etapa del proceso, efectivamente cumplen con su función, promoviendo un aumento en la densidad por la disminución en la porosidad del material.

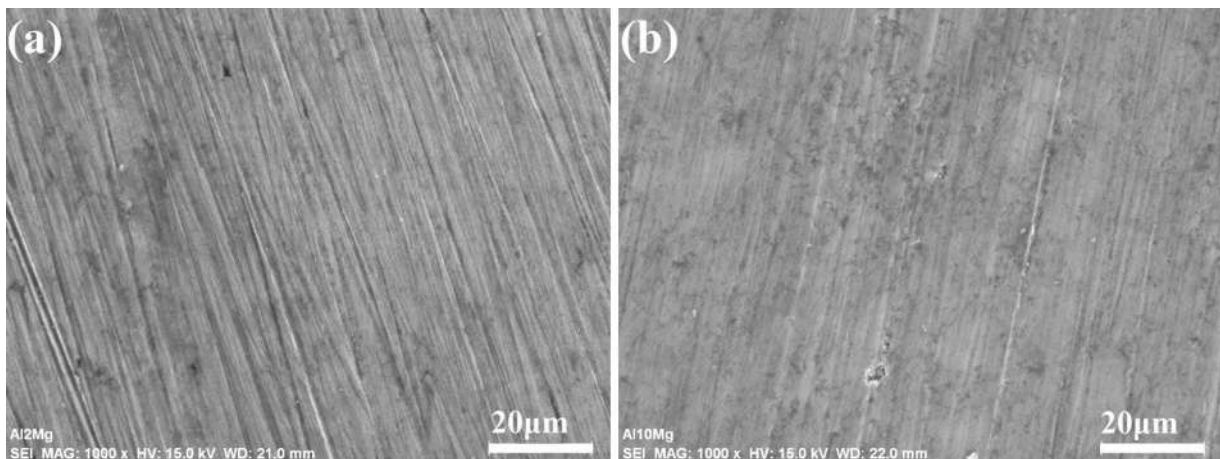


Figura 4.115. Imágenes de MEB de las muestras obtenidas después del proceso de sinterización: (a) Al-2Mg; (b) Al-10Mg.

Además de la evaluación de la morfología de las pastillas obtenidas, también es importante determinar la existencia de posibles transformaciones de fase que se pueden presentar por el incremento en la temperatura. Para ello, los sinterizados obtenidos se sometieron a estudio por

DRX, los resultados son ilustrados en la Figura 4.77. En primer lugar, los patrones correspondientes a los especímenes Al-2Mg y Al-10Mg sinterizado a 400 °C (Figuras 4.77a y b), presentan únicamente reflexiones del Al (JCPDS 00-004-0787), lo cual indica que las temperaturas de sinterización no promueven la formación de fases secundarias, siendo adecuadas para su aplicación; sin embargo, aún es necesario determinar el % de densificado para aseverar lo anterior. Por otro lado, en el patrón registrado para la muestra Al-10Mg sinterizada a 430 °C, además de los picos de Al, se presentan otros pertenecientes al compuesto intermetálico $\text{Al}_{3.16}\text{Mg}_{1.84}$ (JCPDS 03-065-6848), corroborando los resultados del análisis DSC, que indicaban una transición de fase a ~ 425 °C. La presencia de este compuesto puede tener una influencia en la propiedad de dureza del espécimen y en el grado de densificación.

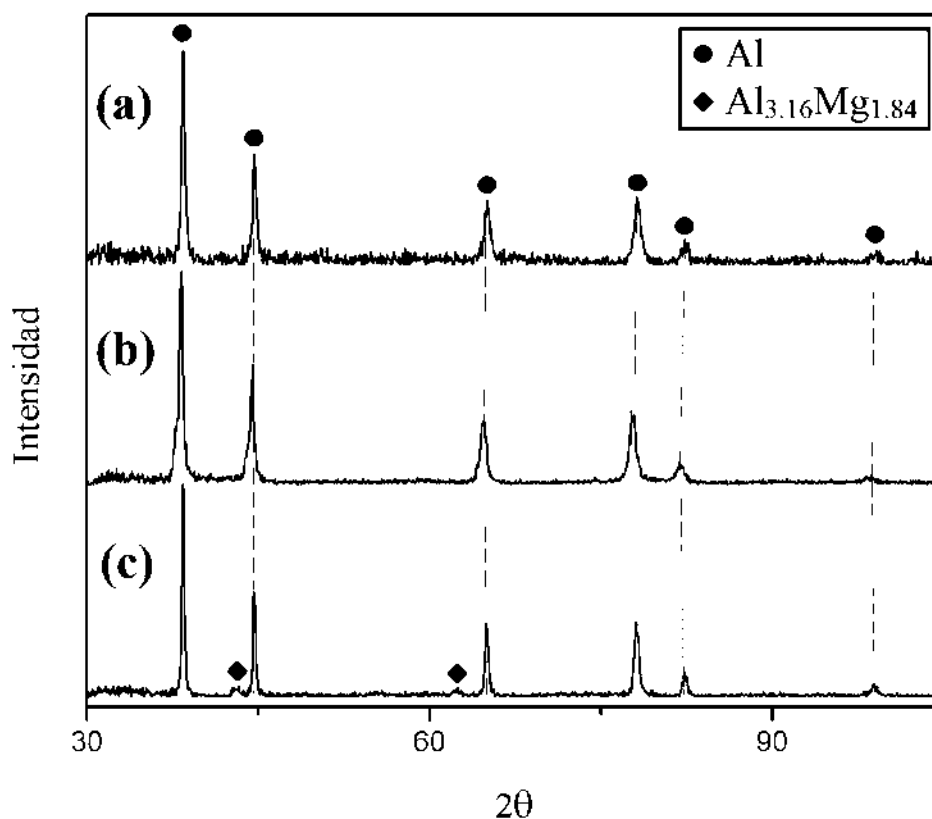


Figura 4.116. Patrones de DRX de los especímenes Al-Mg sinterizados a diferentes temperaturas: (a) Al-2Mg a 440 °C; (b) Al-10Mg a 400 °C; (c) Al-10Mg a 430 °C.

Una vez determinadas las características morfológicas y microestructurales de los especímenes fabricados, solo falta conocer la eficiencia del proceso para su densificación. La Figura 4.78

presenta los valores del % de densificación obtenidos para cada una de las muestras. Como se puede observar, el mayor densificado se obtiene para la aleación Al-10Mg sinterizada a 440 °C, la cual mostró un mayor densificado en verde que, a la par con la aplicación de una mayor temperatura y, por lo tanto, mayor difusión atómica, generan este efecto. En cuanto a las aleaciones Al-10Mg sinterizadas a diferentes temperaturas, la mayor densificación se tiene cuando se aplican 430 °C, corroborando la influencia de la temperatura en el grado de densificación. Por último, es importante señalar que el valor máximo obtenido fue de 85 %, por lo que este se convierte en un aspecto por mejorar.

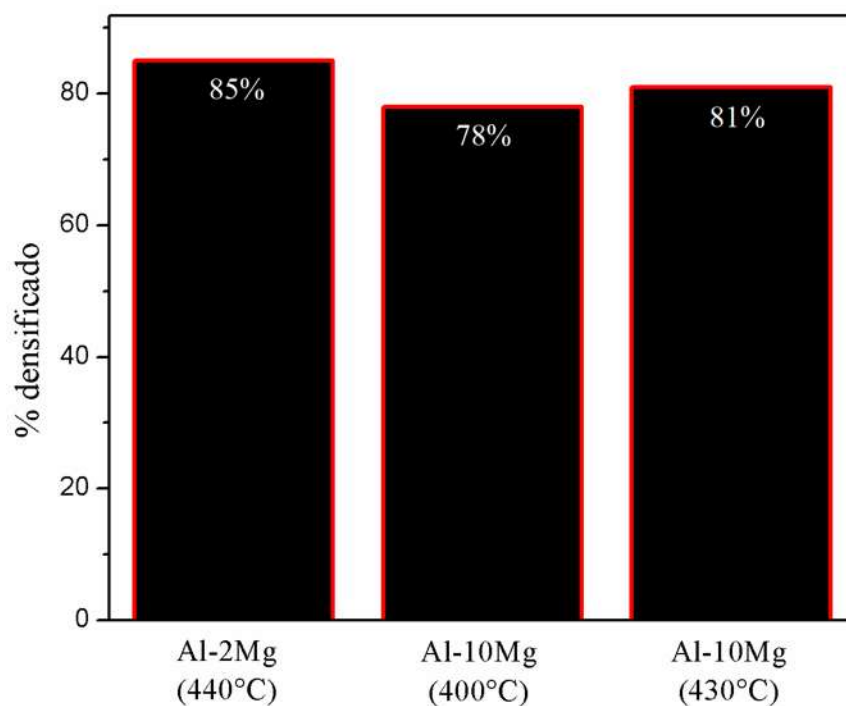


Figura 4.117. Porcentaje de densificación alcanzado después de la aplicación del proceso de sinterización a diferentes temperaturas.

4.7. Evaluación de propiedades de los nanocompuestos basados en NTC.

Hasta ahora, se han establecido los procedimientos aplicados para la obtención de diversos nanomateriales con diferentes características. Se espera que cada uno de ellos pueda presentar buenas propiedades dirigidas al desempeño de ciertas funciones. En los siguientes apartados, se hablará acerca de los resultados de las diversas pruebas realizadas.

4.7.1. Degradación de colorantes con diversas NPs.

Anteriormente se ha determinado que, tanto NTC, como NPs metálicas, son adecuados para la degradación y remoción de ciertos colorantes que se encuentran como impurezas en las aguas residuales [102, 194]. De esta manera, la obtención del material compuesto NTC/NPs, puede ser adecuado para la eliminación de este tipo de contaminantes. Entre ellos, el azul de metileno (AM), proveniente en mayor medida de la industria textil, es uno de los contaminantes más comunes. Además de este, otros colorantes como la rodamina B (RoB) y el índigo carmín (IC) son adecuados para esta clase de estudios, que se desarrollan mediante la cinética de degradación basándose en la técnica de UV-Vis.

La Figura 4.79, contiene los espectros UV-Vis de la degradación de los colorantes AM, RoB e IC, empleando NTC decorados con NPs monometálicas de Pt y Pd. Como se puede observar, el compuesto NTC/NPs tiene un efecto positivo en la remoción de los colorantes, aunque la degradación es lenta. Por otro lado, queda claro que las nanopartículas empleadas para la decoración influyen en diversos grados, ya que los resultados obtenidos con cada una de ellas presentan ciertas diferencias.

Para realizar una comparación más directa, se toma el máximo de la banda de cada colorante en cero minutos como el 100 %, y la diferencia entre este punto y el máximo medido después de 100 min es un indicativo de la efectividad de proceso. Por ejemplo, el AM presenta dos bandas entre 600 y 700 nm. Considerando la mayor de ellas, cuando se usan NTC decorados con Pt (Figura 4.79a), el valor inicial de la absorbancia es de 1.02, mientras el valor medido después de 100 min es de 0.89, la diferencia corresponde al 12.74%. La Tabla 4.3 presenta un resumen de los valores obtenidos para los diferentes colorantes con ambas partículas. De acuerdo a lo observado, la única remoción completa se consiguió con el nanocompuesto NTC/NPs Pd, cuando se aplica al colorante IC (Figura 4.79f). Para el resto de los experimentos, todos los valores se mantuvieron por debajo del 13 %. Comparando el efecto del Pt y el Pd, se observa que, tanto para el AM (Figura 4.79a y b), como para la RoB (Figura 4.79c y d), la mejor degradación se presenta con el Pt, mientras para el IC, el Pd es más eficiente (Figura 4.79e y f). Dado que el grado de remoción es bajo, es conveniente aplicar el mismo estudio para las NPs

bimetálicas. No obstante, se debe considerar que resultados similares pueden ser esperados, dado que se emplean los mismos elementos metálicos.

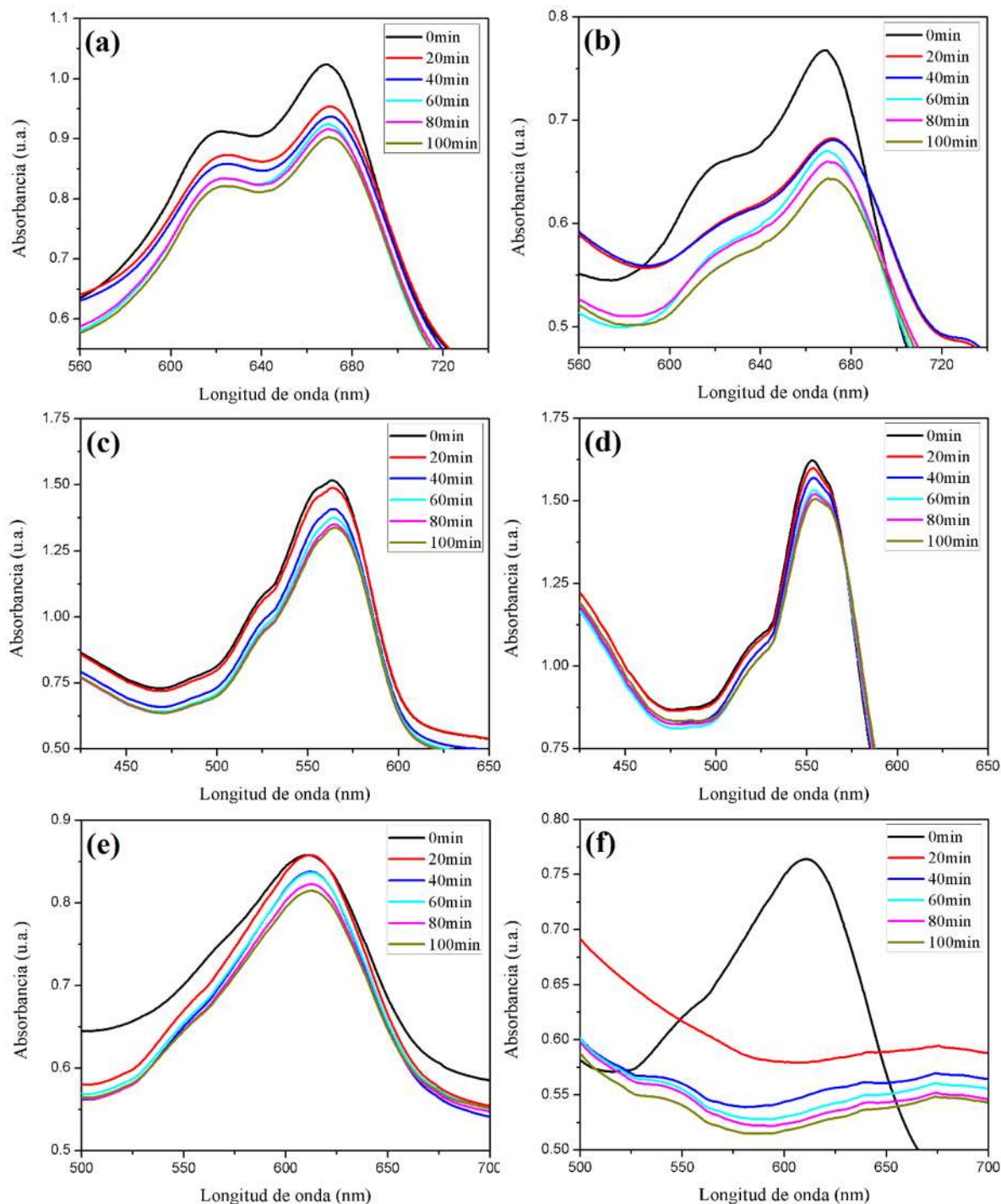


Figura 4.118. Espectros UV-Vis de la degradación de colorantes con NTC decorados: (a) AM con Pt y (b) Pd; (c) RoB con Pt y (d) Pd; (e) IC con Pt y (f) Pd.

Tabla 4.9. Valores de absorbancia máximos y mínimos, así como porcentaje de remoción de los colorantes AM, RoB e IC, empleando NPs de Pt y Pd.

AM			
	Mayor Absorbancia (u.a.)	Menor Absorbancia (u.a.)	% Remoción
Pt	1.02	0.89	12.74
Pd	0.767	0.643	16.16
RoB			
	Mayor Absorbancia (u.a.)	Menor Absorbancia (u.a.)	% Remoción
Pt	1.52	1.33	12.5
Pd	1.62	1.50	7.41
IC			
	Mayor Absorbancia (u.a.)	Menor Absorbancia (u.a.)	% Remoción
Pt	0.858	0.814	5.13
Pd	0.764	0	100

Ahora bien, la Figura 4.80 ilustra los espectros UV-Vis de la degradación de colorantes empleando NPs bimetálicas Ag-Pt y Ag-Pd, donde se observan diferentes comportamientos. Por ejemplo, las bandas SPR de cada uno de los compuestos degradados con el nanocompósito NTS/NPs Ag-Pt, son muy similares de acuerdo a lo reportado por otros autores [195-197]. Más específicamente, el AM presenta una mayor degradación, sobre todo en los primeros minutos de la reacción, posteriormente, la disminución cae a intervalos más constantes (Figura 4.80a). En el caso de la RoB (Figura 4.80c), no se tiene una degradación visible, dado que las curvas casi se encuentran una sobre otra, indicativo de un proceso deficiente. Para el IC (Figura 4.80e), hasta 80 min la degradación es lenta y constante; sin embargo, al llegar a 100 min la disminución de su banda SPR se hace más evidente. Por otro lado, es claro que las curvas correspondientes a la degradación con NTC decorados con NPs Ag-Pd, ilustran leves variaciones, sobre todo aquella del AM (Figura 4.80b), en donde la primera banda muestra un valor de absorbancia similar o superior a la segunda, que debería ser contrario. Lo anterior se observa hasta los 40 min, posteriormente, el comportamiento se normaliza y se tiene una clara reducción en ambas. Esto puede deberse a la presencia de ciertos compuestos que aparecen en el espectro a menores

longitudes de onda y con mayor intensidad, provocando una leve deformación que se refleja en las bandas del AM.

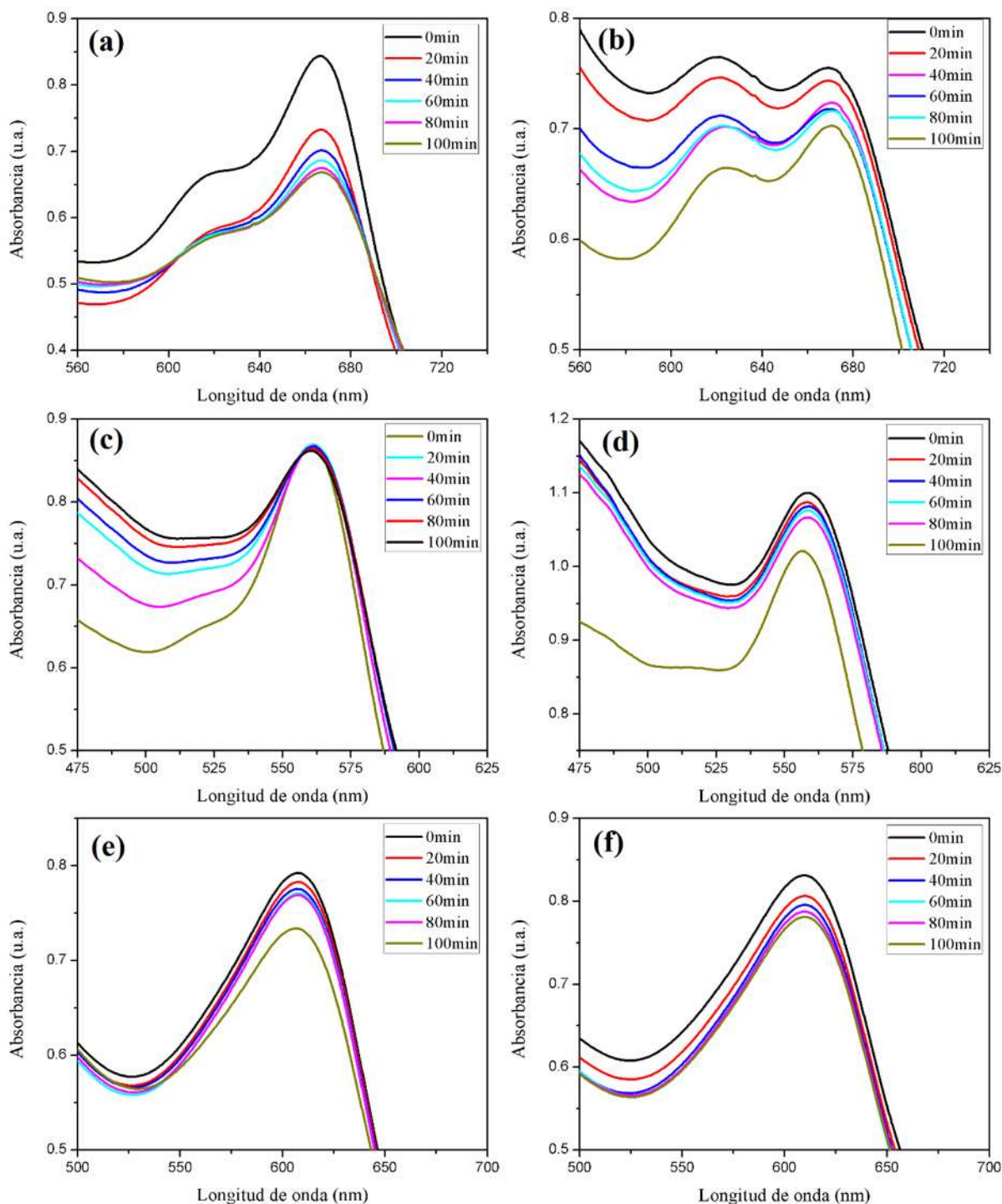


Figura 4.119. Espectros UV-Vis de la degradación de colorantes con NTC decorados: (a) AM con Ag-Pt y (b) Ag-Pd; (c) RoB con Ag-Pt y (d) Ag-Pd; (e) IC con Ag-Pt y (f) Ag-Pd.

Por último, en cuanto a los espectros de la RoB e IC (Figuras 4.80d y f), presentan una forma característica para estos compuestos y similar a lo observado anteriormente. Para la RoB la mayor degradación se tiene después de 80 min, mientras el IC lo hace en los primeros 20 min.

En cuanto a los porcentajes de degradación, la Tabla 4.4 contiene los valores para cada colorante, mostrando que, en general son muy bajos. Como se observa, la mayor degradación en todos los colorantes se obtuvo con NTC decorados con NPs Ag-Pt, siendo superior para el AM (20.85 %). Por su parte, el valor más bajo se presentó con el nanocompósito NTC/NPs Ag-Pd y el compuesto RoB, siendo únicamente del 1 % después de 100 min.

Tabla 4.10. Valores de absorbancia máximos y mínimos, así como porcentaje de remoción de los colorantes AM, RoB e IC, empleando NPs de Ag-Pt y Ag-Pd.

AM			
	Mayor Absorbancia (u.a.)	Menor Absorbancia (u.a.)	% Remoción
Ag-Pt	0.844	0.668	20.85
Ag-Pd	0.765	0.703	8.11
RoB			
	Mayor Absorbancia (u.a.)	Menor Absorbancia (u.a.)	% Remoción
Ag-Pt	0.869	0.861	12.5
Ag-Pd	1.09	1.02	1.00
IC			
	Mayor Absorbancia (u.a.)	Menor Absorbancia (u.a.)	% Remoción
Ag-Pt	0.792	0.733	7.45
Ag-Pd	0.831	0.781	6.02

Finalmente, los espectros correspondientes a la degradación de colorantes utilizando los materiales nanocompuestos NTC/NPs Au-Pt y Au-Pd, son ilustrados en la Figura 4.81. Primero, analizando las curvas donde se emplearon NTC/NPs Au-Pt, las bandas SPR del AM, RoB e IC (Figuras 4.81a, c y e, respectivamente), presentan un comportamiento característico tal como se mencionó anteriormente. De ellas se observa que, la degradación del AM es constante durante el tiempo de reacción; para la RoB, se presenta el mismo efecto, aunque nuevamente ofrece los

resultados más pobres; por último, el IC se degrada en mayor medida durante los primeros 40 min del proceso, posteriormente, el grado de remoción se estabiliza y tiende a ser constante.

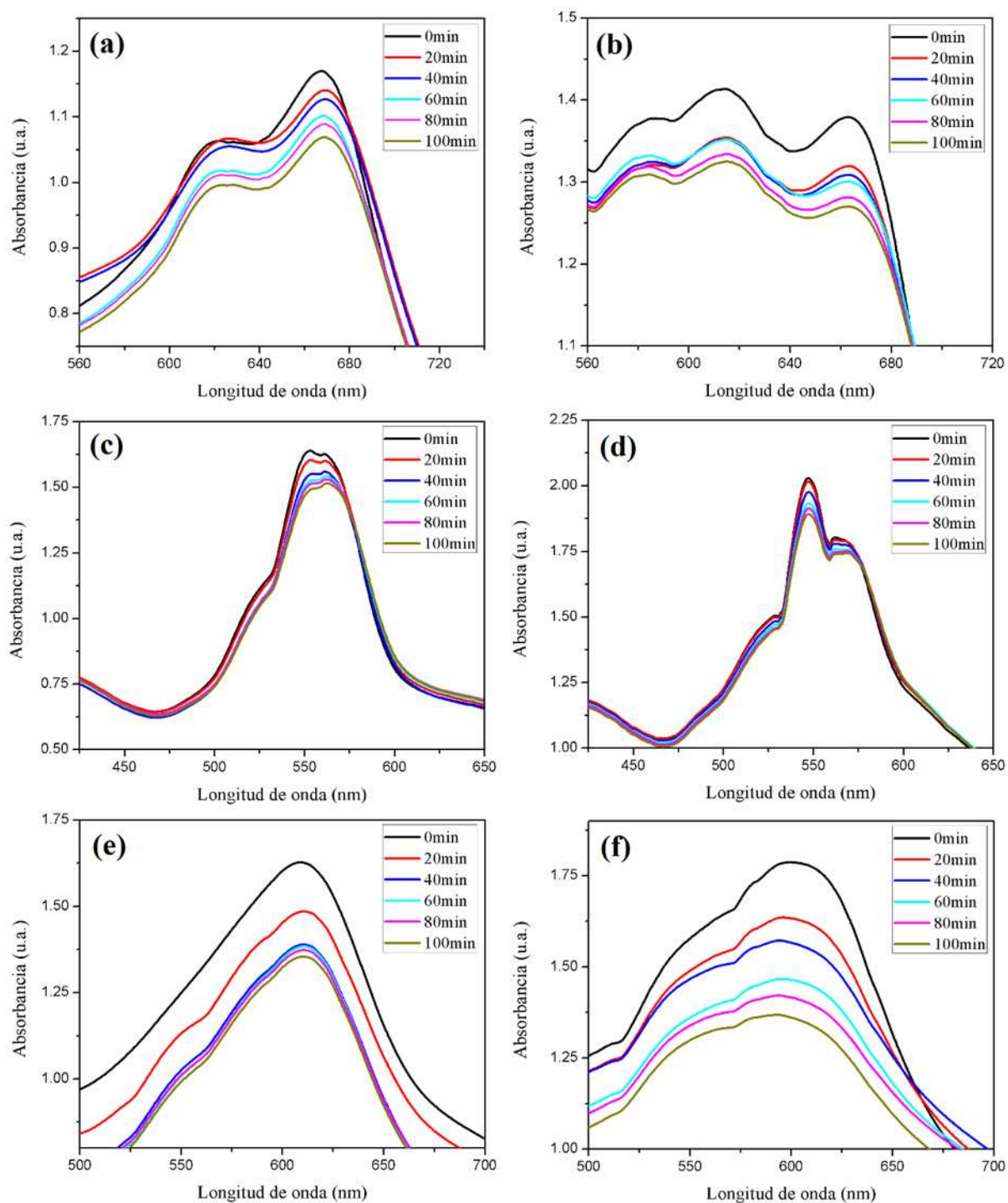


Figura 4.120. Espectros UV-Vis de la degradación de colorantes con NTC decorados: (a) AM con Au-Pt y (b) Au-Pd; (c) RoB con Au-Pt y (d) Au-Pd; (e) IC con Au-Pt y (f) Au-Pd.

Al igual que lo observado anteriormente, las bandas SPR de los colorantes cuando se degradan con NTC y NPs bimetálicas que incluyen Pd, sufren ciertas modificaciones, aunque en este caso se refleja en todos ellos. Esto es por la aparición de un pico SPR entre 550 y 600 nm, antes del AM y del IC (Figuras 4.81b y f), y después de la RoB (Figura 4.81d). ¿A qué pertenece esta banda? Como se mencionó en apartados previos (véase 4.4.3), el Pd tiende a formar partículas por sí mismo, quedando separado del Au y por ello el espectro UV-Vis mostraba la banda característica de este elemento, por lo tanto, es lógico que ésta aparezca de nuevo, produciendo variaciones en los espectros. No obstante, esto no interviene en la identificación de las bandas propias de los colorantes. Con respecto al proceso de degradación, algunas observaciones importantes se pueden señalar: (1) la degradación del AM es más notoria durante los primeros 20 min, transcurrido este tiempo se convierte en un proceso más lento (Figura 4.81b); (2) el proceso, al igual que en los casos anteriores, es más constante cuando se degrada la RoB, aunque parece que el porcentaje total es muy bajo (Figura 4.81d); (3) la mayor degradación parece conseguirse cuando el nanocompuesto NTC/NPs Au-Pd se aplica al colorante IC.

Con el fin de determinar cuál de los nanocompuestos ofrece los mejores resultados, la Tabla 4.5 incluye los datos porcentuales de la degradación de cada uno de los colorantes evaluados. Valores bajos se obtuvieron para el AM y la RoB con NTC decorados con NPs, tanto Au-Pt, como Au-Pd, y son muy similares entre sí. No obstante, si bien todos los datos se mantuvieron por debajo del 10 %, mayores porcentajes se obtuvieron en el primer caso (NTC/NPs Au-Pt). Por otra parte, el mejor comportamiento se presentó cuando se degrada el IC, con valores más elevados, alcanzando un 16.78 y 23.41 % para los nanocompuestos NTC/NPs Au-Pt y NTC/NPs Au-Pd, respectivamente.

Por último, se evalúa la degradación del colorante AM con NTC decorados con NPs bimetálicas Ag-Au. Es necesario recordar que, en este caso, las variaciones que se evaluaron fueron en cuanto a la concentración de surfactante que se empleó para la dispersión de los NTC, eligiendo las dos mejores que fueron: 0.2 y 0.4 mg/mL. A continuación, se tiene los resultados de ambas muestras.

Tabla 4.11. Valores de absorbancia máximos y mínimos, así como porcentaje de remoción de los colorantes AM, RoB e IC, empleando NPs de Au-Pt y Au-Pd.

AM			
	Mayor Absorbancia (u.a.)	Menor Absorbancia (u.a.)	% Remoción
Au-Pt	1.169	1.069	8.55
Au-Pd	1.379	1.270	7.91
RoB			
	Mayor Absorbancia (u.a.)	Menor Absorbancia (u.a.)	% Remoción
Au-Pt	1.639	1.514	7.63
Au-Pd	2.028	1.891	6.76
IC			
	Mayor Absorbancia (u.a.)	Menor Absorbancia (u.a.)	% Remoción
Au-Pt	1.627	1.354	16.78
Au-Pd	1.786	1.368	23.41

La Figura 4.82(a), muestra los espectros UV-Vis de la degradación del colorante azul de metileno en función del tiempo, cuando se usan NTC dispersos con una concentración de surfactante de 0.2 mg/mL. Se observa que los NTC decorados con Ag-AuNPs efectivamente actúan en el proceso de degradación, ya que después de 5 min las bandas correspondientes al colorante tienen una disminución considerable. Posteriormente, la disminución se hace más estable, observado por una reducción constante en las bandas de absorción, hasta que después de 20 min se degrada completamente el colorante azul de metileno.

Por otro lado, los mismos rangos de tiempo fueron empleados cuando se usan NTC dispersos con una concentración de 0.4 mg/mL de surfactante y decorados con NPs (Figura 4.82b). La disminución inicial es menor en comparación con lo observado en la muestra anterior y se mantiene relativamente constante por los primeros 10 min, tiempo después se presenta una mayor disminución hasta 15 min y nuevamente se estabiliza. Sin embargo, después de 20 min de reacción, la degradación del colorante no se ha completado. La diferencia en eficiencia puede ser explicada desde el punto de vista del menor grado de dispersión de las NPs en la superficie de los NTC, dado que la catálisis es un fenómeno de superficie. Por lo tanto, cuando las

partículas se encuentran aglomeradas se pierde una proporción de su área superficial total, que corresponde a sitios activos para la reacción de reducción del colorante.

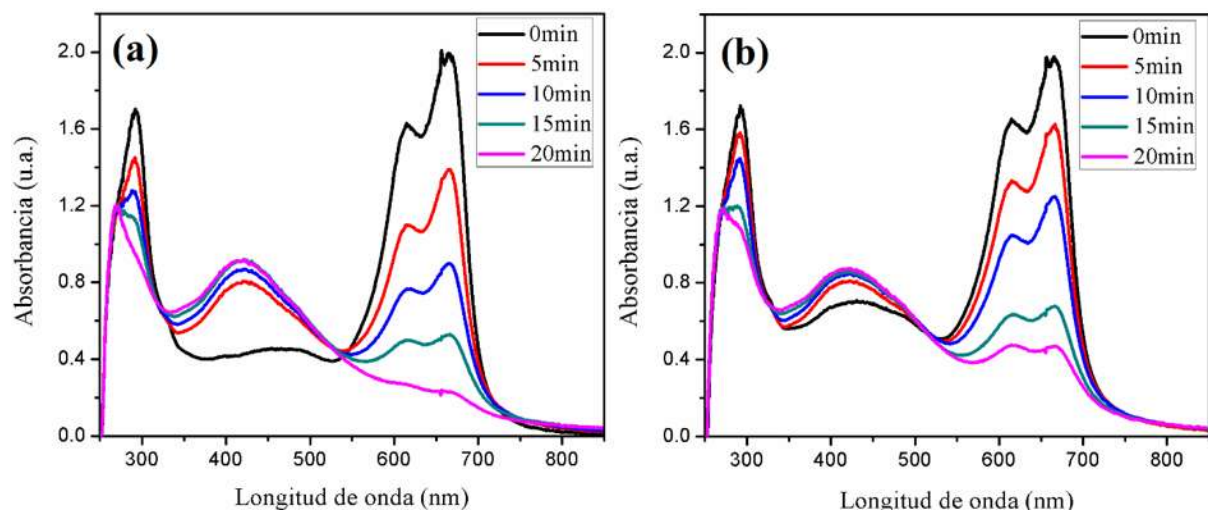


Figura 4.121. Espectros UV-Vis de la degradación del colorante AM en función del tiempo, usando: (a) NTC dispersos con NPs Ag-Au y una concentración de surfactante de 0.2 mg/mL; (b) NTC dispersos con NPs Ag-Au y una concentración de surfactante de 0.4 mg/mL.

Ahora bien, es importante señalar un aspecto fundamental. Cuando se aplican estos nanocompuestos NTC/NPs, dos procesos se encuentran involucrados. En primer lugar, las NPs descomponen el colorante a través de radicales que se generan por electrones de alta energía, que son excitados por la luz irradiada; de esta manera el fenómeno de fotocatalisis resulta en la emisión de electrones del orbital de valencia, promoviendo la degradación de los colorantes [198]. Por otra parte, también es posible la adsorción de las moléculas contaminantes en la superficie de los NTC debido a la existencia de ciertos grupos funcionales provenientes del tratamiento con ácidos; además, también es posible que se tengan moléculas residuales de los surfactantes.

4.7.2. Al-Mg/NTC: Evaluación de la microdureza Vickers.

La inclusión de NTC en una matriz metálica puede ayudar a mejorar ciertas propiedades de los materiales originales. Previamente se ha mencionado que el Al y Mg se encuentran entre las aleaciones más ligeras en el mercado; sin embargo, también son elementos altamente maleables

los cuales, a su vez, poseen una baja dureza. Desde este punto de vista, la inclusión de NTC puede producir un incremento en esta propiedad de las aleaciones fabricadas, obteniendo un material con mejores características en comparación con aquellos sin refuerzo. A continuación, se presentan los resultados de la aplicación de la prueba de Microdureza Vickers, para especímenes sin y con refuerzo.

En primer lugar, la Tabla 4.6 contiene los datos de dureza medidos en las pastillas fabricadas con los polvos de aleación Al-2Mg y Al-10Mg, pero sin refuerzo. Se tomaron 10 mediciones en cada una de las muestras, eliminando el valor más alto y el más bajo, con el fin de evitar desviaciones en los datos, los cuales se marcan en color rojo. A partir de los datos restantes se determinó la media, el cual se reporta como el valor final de la dureza Vickers para cada una de las muestras, además de la desviación estándar. Inicialmente, es claro que el contenido de Mg influye en las propiedades mecánicas de la matriz, con un claro incremento en la dureza de la aleación de Al con 10 % en peso de Mg, en comparación con su homóloga con un contenido del 2 % de Mg, el cual es cercano al 200 % cuando se emplea la mayor temperatura para el densificado (430 °C), lo cual se explica nuevamente desde el punto de vista de las características de cada elemento individualmente, donde el Al posee una menor dureza en comparación con el Mg, por lo que el mayor contenido de este último promueve el aumento de esta propiedad. Este comportamiento coincide con lo observado por otros autores durante la fabricación de aleaciones. Por ejemplo, Tung et. al. [199], demostraron el efecto de varios elementos aleantes sobre la microestructura de una aleación Al (CoCrCuFeNi), y la manera en que ellos influyen sobre su dureza. Bajo este criterio, ciertos elementos promueven la formación de una solución sólida con red cristalina FCC, mientras otros llevan a una BCC con estructura de espinela, la cual induce un mayor incremento en la dureza. Lo anterior coincide con lo observado en este trabajo.

De la misma manera, la temperatura de sinterización también afecta la dureza de las aleaciones. De acuerdo a lo observado con los valores registrados para la aleación Al-10Mg densificada a diferentes temperaturas, esta incrementa cuando T_s es superior, lo cual se atribuye a la formación de la fase intermetálica $Al_{3.16}Mg_{1.84}$ cuando se aplica una temperatura de 430 °C. Es importante recordar que este tipo de materiales de súper-orden poseen elevada dureza, contribuyendo a mejorar la del compacto obtenido. Desde este punto vista, otros autores han reportado

comportamientos similares. Entre ellos, Morton et. al. [200], determinaron la influencia de la temperatura de sinterización sobre la densificación de aleaciones WC-Co, que en consecuencia produce un efecto directo sobre la dureza del material. Esto es, una mayor temperatura del proceso mejora la densificación y aumenta dicha propiedad de las aleaciones. El mismo comportamiento observado en la presente investigación.

Tabla 4.12. Valores de dureza Vickers medidos en las muestras obtenidas a partir de los polvos de aleación Al-2Mg y Al-10Mg.

	Aleación Al-2Mg ($T_s= 440\text{ }^{\circ}\text{C}$)	Aleación Al-10Mg ($T_s= 400\text{ }^{\circ}\text{C}$)	Aleación Al-10Mg ($T_s= 430\text{ }^{\circ}\text{C}$)
Dureza (HV)	44.7	97.9	157.5
	41.0	116.5	160.7
	42.6	128.9	108.6
	55.3	127.6	162.5
	43.8	173.4	168.0
	45.3	125.3	148.8
	40.0	127.1	157.8
	46.7	124.5	168.5
	43.1	128.7	190.3
	36.1	124.7	159.7
Media de HV ($\bar{X}$)	43.4	125.4	160.4
Desviación estándar (σ)	2.07	3.73	5.89

Por otro lado, la Figura 4.83, presenta micrografías de MEB de las huellas producto del ensayo de dureza, aplicado a las pastillas sin NTC. El inciso a), corresponde a la aleación Al-2Mg, mostrando una huella con dimensiones $D_X= 183.6\text{ }\mu\text{m}$ y $D_Y= 178.2\text{ }\mu\text{m}$, las cuales son mayores en comparación con aquellas obtenidas a partir de las muestras Al-10Mg sinterizadas a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figuras 4.83b y c, respectivamente).

Estas mediciones coinciden con los datos obtenidos ya que, conforme la dureza aumenta, la huella presenta menores dimensiones. Además, para todos los especímenes se observa una falla similar, con una huella bien marcada y poco agrietamiento a su alrededor, indicando una baja porosidad en el material, producto de un densificado adecuado.

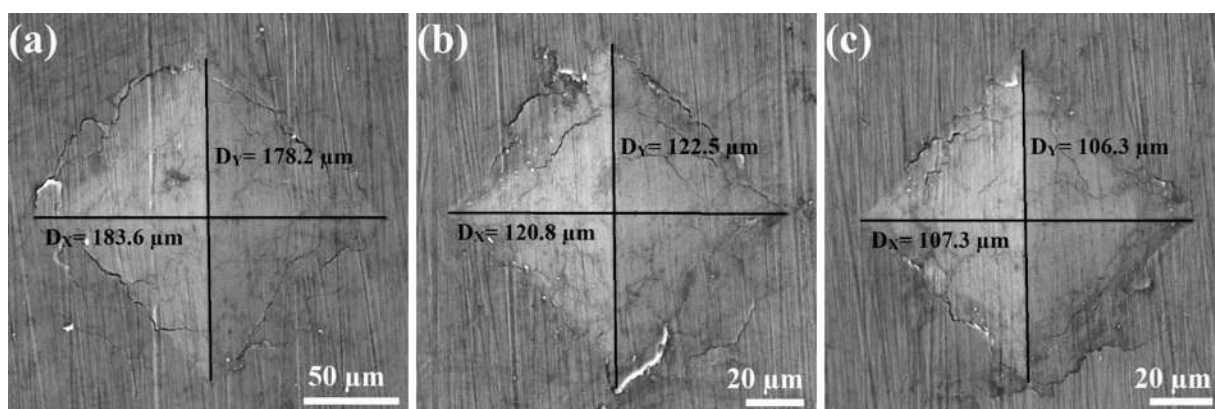


Figura 4.122. Micrografías de MEB de las huellas obtenidas a partir del ensayo de dureza Vickers: (a) Al-2Mg; (b) Al-10Mg a 400 °C; (c) Al-10Mg a 430 °C.

Hasta ahora, se ha determinado la influencia del contenido de Mg y de la temperatura de sinterización sobre la propiedad de dureza en especímenes Al-Mg. Sin embargo, se espera que la inclusión de NTC como refuerzo en la matriz metálica presente un efecto positivo en la misma. Es importante señalar que bajos porcentajes en peso de estos son adecuados con el fin de evitar deficiencias durante la compactación y sinterización; en este caso se utilizó 0.25 % en peso de nanotubos.

Los valores registrados en la Tabla 4.7 corresponden al ensayo de Dureza Vickers de los nanocompuestos Al-Mg/NTC, obteniendo un incremento en el valor de esta propiedad para todas las muestras. Por ejemplo, en el caso del compuesto Al-2Mg/NTC el valor promedio fue de 62.7 HV, el cual indica un incremento de 19.3 HV, correspondiente al 44.5 % en comparación con lo observado para la aleación Al-2Mg sin refuerzo. Los porcentajes de aumento en la dureza para los compuestos Al-10Mg/NTC sinterizados a 400 y 430 °C fueron del 46.4 y 30.1 %, respectivamente. Como se puede observar, el aumento en los valores de esta propiedad de la matriz metálica es positivo (arriba del 40 %) y muy similares para los compuestos Al-2Mg/NTC y Al-10Mg/NTC sinterizado a 400 °C; sin embargo, para este último densificado a 430 °C se

presentó un aumento menor al 30 %, lo cual puede ser atribuido a la presencia de una fase secundaria de naturaleza intermetálica. Usualmente, estos compuestos se tienen como precipitados en los límites de grano generando puntos de falla, reflejando su efecto en las propiedades mecánicas. La representación gráfica de los incrementos en la dureza se muestra en la Figura 4.84. Otros autores también han corroborado el incremento en la dureza mediante la inclusión de nanotubos como refuerzo. Entre ellos, Uddin et. al. [201], demostraron que la inclusión de 0.1 % en peso de NTC incrementan hasta un 7 % la dureza de una aleación de Cu, resultados similares a los obtenidos en la presente investigación. Por otro lado, Kim et. al. [202], corroboraron que el incremento en la dureza de una aleación de Cu está directamente relacionado con la fracción de NTC que se incluye como refuerzo.

Tabla 4.13. Valores de dureza Vickers medidos en las muestras obtenidas a partir de los polvos de aleación Al-2Mg y Al-10Mg, reforzadas con NTC.

	Compuesto Al-2Mg/ 0.25 % peso NTC ($T_s=$ 440 °C)	Compuesto Al-10Mg/ 0.25 % peso NTC ($T_s=$ 400 °C)	Compuesto Al-10Mg/ 0.25 % peso NTC ($T_s=$ 425 °C)
Dureza (HV)	73.0	148.3	201.1
	64.7	188.0	213.7
	63.4	185.8	220.0
	63.1	206.7	209.5
	61.6	187.4	208.0
	63.8	196.4	206.3
	52.2	165.1	210.9
	60.8	180.9	208.3
	62.3	184.0	211.8
	61.9	181.3	188.1
Media de HV ($\bar{X}$)	62.7	183.6	208.7
Desviación estándar (σ)	1.19	8.35	3.61

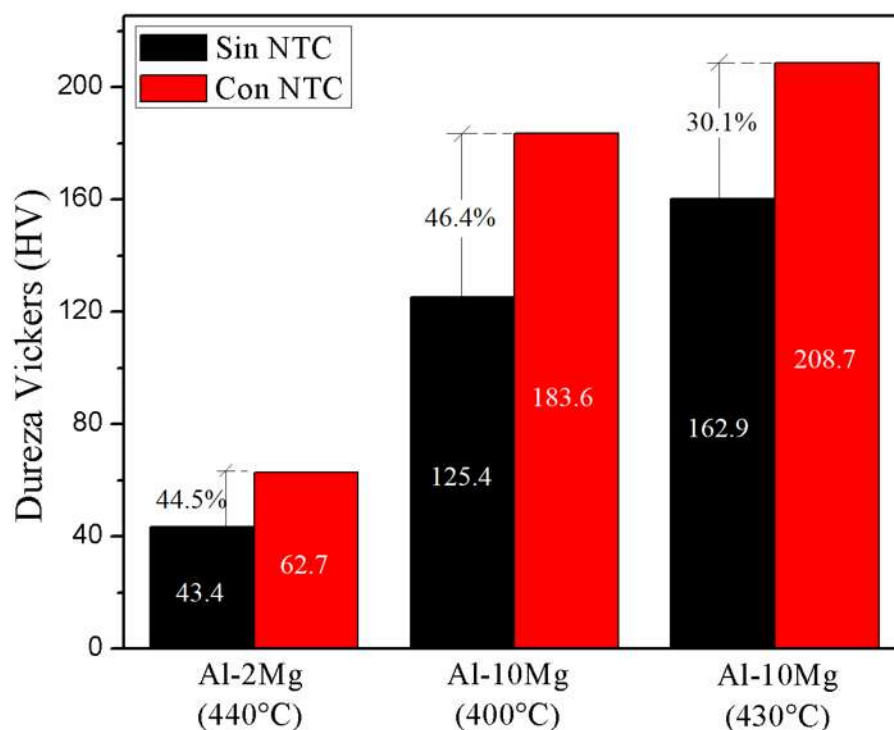


Figura 4.123. Valores promedio de la dureza Vickers e incremento obtenido con la inclusión de un 0.25 % en peso de NTC.

Finalmente, la Figura 4.85 ilustra imágenes de MEB de las huellas producto de la prueba de dureza en materiales compuestos Al-Mg /NTC. Nuevamente, las mayores dimensiones se tienen para el compuesto que incluye 2 % de Mg (Figura 4.85a), el cual ofrece las condiciones de dureza más bajas; además, no se observa agrietamiento en los alrededores de la huella, indicando buen densificado. Por otro lado, los compuestos Al-10Mg/NTC sinterizadas a 400 y 430 °C (Figuras 4.85b y c, respectivamente) presentan dimensiones similares, aunque las menores se presentan para aquel que presentó la mayor dureza. En cuanto al tipo de huella, la Figura 4.85b ilustra una marca característica de una baja porosidad sin fracturas visibles; mientras en el compuesto Al-10Mg sinterizado a 430 °C (Figura 4.85c) se aprecian grietas en los extremos de la huella, lo cual puede deberse ya sea a una falla frágil, producto de la presencia de la fase secundaria, o bien, una menor densificación, la cual también puede afectar el valor de la dureza y por ello el porcentaje de incremento es menor en este caso.

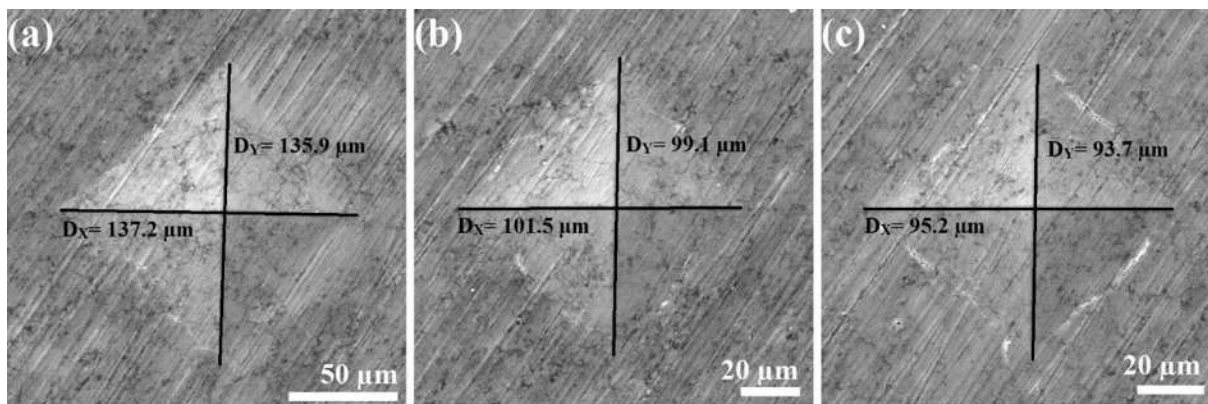


Figura 4.124. Micrografías de MEB de las huellas obtenidas a partir del ensayo de dureza Vickers en compuestos: (a) Al-2Mg/NTC; (b) Al-10Mg/NTC a 400 °C; (c) Al-10Mg/NTC a 430 °C.

4.8. Resumen del capítulo.

1. El método de spray pirolisis, empleando tolueno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador, efectivamente es aplicado para la síntesis de NTC. Los polvos obtenidos de la reacción están formados por nanotubos con un diámetro promedio por debajo de 100 nm y varios micrómetros de longitud. Su estructura es de pared múltiple y, además, poseen un elevado grado de aglomeración y alineamiento. Dependiendo de las aplicaciones finales que se han de dar, este alineamiento puede ser benéfico, sin embargo, en este caso se desea que se encuentren dispersos y estables. En este aspecto, otros investigadores como Ionescu et. al. [59] y Aguilar et. al. [203], obtuvieron nanotubos con características similares en cuanto a tamaño y ordenamiento aplicando la técnica spray pirolisis. En conjunto con las características anteriores, se encontró que los NTC poseen impurezas, producto de la presencia de partículas residuales del catalizador de Fe. Se trata de un hecho muy común durante la síntesis de estos materiales a base de carbón y ha sido reportado en métodos como DQV [49] y descarga por arco [204]. De esta manera, la aplicación de un proceso de purificación se hace necesaria para eliminar la contaminación, con el propósito de evitar su influencia en los procesos subsecuentes del desarrollo experimental. Por otro lado, una ventaja de este método es la capacidad de obtener una mayor cantidad de NTC, debido a la facilidad de suministrar constantemente los reactivos a la cámara de reacción.

2. Existen diversos métodos para la purificación de NTC, en el presente trabajo, un tratamiento con una mezcla de ácidos (HNO_3 y HCl) demostró ser adecuado para eliminar ciertas impurezas, sobre todo aquellas provenientes del catalizador. La cantidad de Fe presente en los nanotubos se disminuyó considerablemente después del proceso, no obstante, permanece en cierto grado, aunque puede ser despreciable. Con el fin de lograr una purificación al 100 %, puede ser necesario aplicar tiempos de procesamiento más extensos, sin embargo, es importante considerar que una exposición excesiva al ataque con ácidos puede dañar la superficie, de tal manera que sus propiedades e integridad puedan verse afectadas. Los resultados presentados poseen ciertas similitudes con lo expuesto por Yeoh et. al. [64], quienes eliminaron NPs catalizadoras de MgO empleando ácido nítrico. Por otro lado, la purificación puede considerarse como un método de funcionalización primario. Esto se debe a que, una vez que los NTC se mantienen en contacto con las moléculas de los ácidos, puede promoverse la interacción de ciertos grupos funcionales con la superficie, los cuales pueden actuar como sitios propicios para el anclaje de otras moléculas, como pueden ser aquellas de los surfactantes, entre otras.

3. La funcionalización de NTC ha sido altamente empleada para extender su campo de aplicación. Uno de estos procesos es la dispersión y estabilización, usualmente empleando agentes surfactantes. En este caso, los compuestos LSS, AETA y PVP, fueron adecuados para la obtención de nanotubos dispersos y con un alto grado de estabilidad. Entre ellos, el LSS es aplicable tanto en solución acuosa, como en alcohol isopropílico, convirtiéndolo en un candidato óptimo para diversos procesos. Por otro lado, el surfactante AETA también mostró resultados adecuados cuando se emplea una solución alcohólica, mientras el PVP dispersó NTC usando agua destilada como solvente. Para aquellos experimentos en alcohol isopropílico, las mejores dispersiones se obtuvieron con bajas concentraciones de surfactante, 0.2 y 0.05 mg/mL para LSS y AETA, respectivamente. Es importante señalar que, cuando el LSS se traslada a solución acuosa, los resultados son muy similares, ofreciendo una buena estabilización cuando se usan concentraciones de 0.2 y 0.4 mg/mL. Dentro de los compuestos seleccionados para desaglomerar a los NTC, el PVP requirió mayores cantidades para cumplir su función, llegando a necesitar hasta 1 mg/mL; no obstante, esta concentración puede considerarse baja. Realizando una comparación con la investigación desarrollada por Madni et. al. [68], quienes dispersaron NTC con una mezcla de surfactantes, se observa que la cantidad de estos compuestos es mayor,

aunque el grado de dispersión es ligeramente superior. Desde este punto de vista, es indispensable determinar previamente las características que se deseen posteriores a este tratamiento. Por ejemplo, el hecho de que se puedan utilizar bajas concentraciones puede suponer una ventaja para etapas posteriores. Una menor cantidad de surfactante se traduce en menos moléculas en la superficie de los nanotubos y esto, a su vez, significa una menor barrera de interacción de los NTC con otros materiales, como pueden ser NPs. Además, puede evitar la formación de fases secundarias cuando los NTC se encuentra reforzando materiales y son sometidos a temperaturas elevadas. Por lo tanto, el proceso de dispersión fue efectivo y es recomendable.

4. Otro método de funcionalización se conoce como decoración y consiste en la formación de un nanomaterial compuesto a base de NTC y con NPs en su superficie. Se eligieron dos sistemas para la decoración, comenzando con partículas monometálicas de Pt y Pd y empleando el extracto de *S. molle* como agente reductor y estabilizante. Posteriormente, se mantuvieron estos elementos para la obtención de NPs bimetálicas tanto con Ag, así como con Au. En el caso de la decoración con Pt, ya sean NPs monometálicas o bimetálicas, se obtuvieron buenos resultados y siempre se llegó a una decoración, aunque la calidad de la misma es variable. Cuando se desea decorar con partículas de Pt, se recomienda el uso de bajas molaridades de la sal precursora, donde una solución 0.50 mM presenta las mejores condiciones. Molaridades menores producen una cantidad baja de NPs y, por lo tanto, una decoración poco homogénea, mientras aquellas mayores generan encadenamientos de partículas por el posible exceso de las mismas. Teniendo en cuenta dos factores importantes como lo son tamaño de partícula y grado de decoración, excelentes resultados son encontrados cuando se sintetizan NPs Ag-Pt. Por otro lado, las condiciones de síntesis de las NPs del sistema con Pd varían con respecto a lo señalado anteriormente para el Pt. En este caso, la molaridad utilizada debe ser considerablemente mayor (2-3 mM). La decoración más homogénea y con el menor tamaño de las partículas se obtuvo cuando se emplea una solución 2.5 mM y solo Pd. Esto no indica malos resultados cuando se sintetizan NPs bimetálicas, sin embargo, la eficiencia del proceso es menor. NPs Ag-Pd tienden a encadenarse, mientras aquellas Au-Pd no se sintetizan adecuadamente, dado que el Pd tiene una tendencia a nuclear de manera homogénea. Finalmente, el extracto de *A. triphylla* es adecuado para la síntesis de NPs bimetálicas Ag-Au y estas apropiadamente decoran a los NTC.

Solo una observación es necesaria, las molaridades empleadas generan una gran cantidad de partículas, provocando cierta aglomeración de las mismas, es por ello que se recomienda disminuir la molaridad de las sales, de 3 mM a un rango entre 1-2 mM. Otros métodos se han aplicado previamente para decorar nanotubos con diversas NPs. Una ventaja que ellos presentan con respecto al proceso aplicado en este trabajo es la homogeneidad en el tamaño de las partículas y mayor control sobre la cantidad de las mismas, como se puede observar en los trabajos de Shi et. al. [71], y Parveen et. al. [73]. No obstante, la síntesis verde presenta otras ventajas como son, su naturaleza ecológica, bajo costo y capacidad de producir materiales aplicables en las áreas de la salud y el medio ambiente.

5. La molienda mecánica es una técnica efectiva para la fabricación de aleaciones Al-Mg. Para el caso de la aleación Al-2Mg sometida a un proceso de molienda de baja energía en molino horizontal convencional, el tiempo de formación es muy elevado, hasta 168 h, el cual involucra etapas de deformación, fractura, soldadura en frío y nuevamente fractura. Además, se presentan cambios considerables en la morfología y tamaño de partícula de los polvos conforme avanza el proceso, obteniendo partículas semiesféricas con tamaño menores en comparación con los polvos de partida. Empleando un proceso de molienda de energía media, pero en un molino planetario, el cual incrementa el número de RPM en comparación con el molino horizontal, el tiempo de procesamiento se reduce considerablemente, siendo de 48 h para una aleación de Al con 10 % en peso de Mg. En este caso, solo se aprecian etapas de fractura conforme se incrementa el tiempo de aleado mecánico, evitando procesos de soldadura en frío. El tamaño de partícula es mayor en comparación con la aleación Al-2Mg, pero su morfología es más esférica. Asimismo, a partir de los resultados de DRX se obtuvieron datos correspondientes a la evolución del tamaño de cristal y esfuerzo interno en función del tiempo de molienda. En este caso, los menores tamaños de cristal se obtuvieron con la aleación Al-10Mg, mientras que los valores de esfuerzo inducido por el proceso son similares en ambos casos. Finalmente, estudios de DSC indican un decremento en la temperatura de fusión de las aleaciones con respecto al Al puro, la cual disminuye en función de la cantidad de Mg que se incluye en la matriz.

6. Tiempos bajos de molienda mecánica (5 min), son adecuados para lograr una dispersión homogénea de NTC en la matriz metálica Al-Mg, con poca o nula aglomeración de los mismos

y sin daño estructural. Además, se demostró que la inclusión de un 0.25 % en peso de NTC, es adecuado para reforzar aleaciones de Al con diferentes contenidos de Mg. En primer lugar, no presenta una influencia negativa durante el proceso de consolidación, ya sea en la etapa inicial de compactación uniaxial, ni durante el proceso de densificación por sinterización. Por otro lado, se comprobó que la temperatura de sinterización tiene un efecto en el grado de densificación y, para todas aquellas utilizadas, se obtuvieron buenos resultados de acuerdo a las observaciones hechas por MEB, que ilustran poca porosidad en la superficie, y a las mediciones realizadas por el método de Arquímedes, con porcentajes de densificación arriba del 80 %. Finalmente, la temperatura de sinterización aplicada a la aleación Al-2Mg, no produce la formación de fases secundarias, el mismo resultado es obtenido cuando la aleación Al-10Mg se somete al proceso de densificado a 400 °C. Sin embargo, cuando esta temperatura se eleva a 430 °C, se produce una fase secundaria de naturaleza intermetálica ($\text{Al}_{3.16}\text{Mg}_{1.84}$) que, en este caso, no es deseada.

7. Los nanocompuestos NTC/NPs metálicas pueden ser aplicados para la remoción de colorantes, aunque el proceso se desarrolla a bajas velocidades. Entre las partículas que decoraron a los NTC, los mejores resultados de degradación se obtuvieron con aquellas monometálicas y principalmente con Pt, con excepción del compuesto IC, degradado por completo con NPs de Pd. Los valores de remoción obtenidos con NTC decorados con NPs bimetalicas fueron, en general muy similares y, en la mayoría de los casos, las del sistema Pt fueron superiores. No obstante, es necesario mejorar el proceso de tal manera que se tengan resultados similares a los obtenidos por Dutta et. al. [102] quienes removieron elevados porcentajes de colorantes en tiempos menores y empleando únicamente NTC. Por otro lado, con la finalidad de mejorar y acelerar el proceso, se recomienda la inclusión en pequeñas proporciones del compuesto NaBH_4 , el cual demostró ser adecuado cuando se decoran NTC con partículas bimetalicas Ag-Au. No obstante, dado que se trata de un compuesto altamente tóxico, es necesario mantener su aplicación en el mínimo posible, de tal manera que la naturaleza “verde” del proceso no se pierda. En este caso, 0.1 mL de una solución 0.01 mM de NaBH_4 , fueron efectivos para promover la degradación del colorante AM en tiempos tan bajos como 25 min, los cuales son considerablemente menores en comparación con otras investigaciones [195].

8. En cuanto a la medición de la propiedad de dureza en aleaciones Al-Mg con y sin refuerzo de NTC se tienen las siguientes observaciones. En primer lugar, de las muestras sin refuerzo se tiene que, tanto el contenido de Mg como la temperatura de sinterización, presentan un efecto sobre esta propiedad. Cuando se aumenta el contenido de Mg de 2 a 10 %, el incremento en la dureza es superior a 250 %, mientras que para el mismo contenido de Mg (10 %) una mayor temperatura de sinterización promueve un aumento de las propiedades, aunque esto puede deberse a la presencia de fases secundarias de naturaleza intermetálica. Por otro lado, en los compuestos Al-Mg/NTC, la inclusión de un 0.25 % en peso de refuerzo promueve el incremento en la dureza. El porcentaje alcanzado fue ligeramente superior al 40 % para las aleaciones Al-2Mg y Al-10Mg densificada a 400 °C, siendo estos los valores máximos. Este porcentaje es superior con respecto al obtenido para otras aleaciones, por ejemplo, de acuerdo a la investigación de Kim et. al. [201], donde el incremento máximo fue del 7 % con una inclusión de 0.1% en peso de NTC. Para el caso del compuesto Al-10Mg/NTC sinterizado a 430 °C, aunque los resultados también son positivos, el aumento es menor. Por lo tanto, se recomienda la densificación a 440 °C para la aleación de Al con 2 % en peso de Mg, y 400 °C cuando el contenido de Mg se incrementa al 10 %, sin embargo, mayores tiempos de estadía pueden ser necesarios para promover un mayor densificado.

Capítulo V. Conclusiones.

Este último capítulo presenta las observaciones más importantes tras la finalización del proceso experimental y el análisis de los resultados.

Consiste en la descripción de los resultados más significativos en función de los objetivos planteados previamente en la Introducción. Además, se trata de exponer un poco acerca del trabajo pendiente y que puede ayudar a incrementar el impacto de la presente investigación.

- La técnica de spray pirolisis es adecuada para la síntesis de NTC de pared múltiple, con diámetro promedio de 80 nm y varios μm de longitud. Sin embargo, debe considerarse que se trata de un método que produce un material con mucha aglomeración, elevado grado de alineamiento y considerable presencia de contaminación, lo cual está directamente influenciado por los parámetros del proceso. Por lo tanto, la designación adecuada de los mismos es un factor de importancia con el fin de obtener un nanomaterial con las características deseadas.
- Con respecto a la pureza de los productos, la técnica aplicada requiere la presencia de un catalizador, mismo que puede permanecer como contaminación. Desde este punto de vista, un tratamiento con una mezcla de ácidos (HNO_3 y HCl), es efectivo para eliminar las impurezas, sobre todo aquellas partículas de Fe producto de la reacción de síntesis. Además, de acuerdo a las observaciones, puede funcionar como una primera etapa de dispersión.
- Una dispersión homogénea de los NTC, puede lograrse mediante el uso de surfactantes. En este caso, todos los compuestos empleados presentaron resultados adecuados. El LSS mostró los mejores resultados, pudiendo emplearse tanto en solución acuosa, como con alcohol isopropílico, lo que indica la idoneidad en la aplicación de este compuesto para dispersar nanotubos que puedan emplearse en diversas áreas. Por otro lado, todos los surfactantes mostraron resultados positivos a bajas concentraciones, lo cual se considera como un aspecto de suma importancia para posteriores aplicaciones.
- La síntesis verde, adecuada para la obtención de NPs metálicas, puede ser utilizada para la decoración de NTC con este tipo de partículas. Los resultados pueden ser comparables con los obtenidos por otras técnicas, aunque con ventajas proporcionadas por la naturaleza del proceso como son, menores consumos de energía y obtención de productos amigables con el medio ambiente. No obstante, trabajos encaminados a la optimización del proceso son necesarios, como son la homogeneización de la distribución de las partículas en la superficie de los nanotubos y en la distribución de tamaños.
- El aleado mecánico es efectivo para la fabricación de aleaciones de Al con diferentes contenidos de Mg (2 y 10% en peso). Gracias a este método es posible obtener un

material con tamaño de cristal nanométrico, lo cual anterior representa una ventaja con respecto a otros procesos encaminados a fin que involucren un elevado consumo de energía y la posible formación de fases secundarias. Además, la posibilidad de elegir entre diferentes procedimientos de aleado mecánico con diversos consumos de energía representa una ventaja más y que permite obtener los materiales requeridos en tiempos variables.

- El contenido de Mg presenta una clara influencia sobre el comportamiento térmico de las aleaciones. mayor contenido produce una disminución en la temperatura de fusión, adecuado para que la temperatura de sinterización se mantenga tan baja como sea posible. La T_s también influye en la posible formación de fases secundarias que pueden incrementar ciertas propiedades, pero en detrimento de otras. Ambos aspectos deben considerarse para determinar las condiciones óptimas de densificación de los polvos obtenidos.
- La molienda de bolas de baja energía fue un proceso efectivo para la dispersión de NTC en la matriz metálica Al-Mg, sin variaciones significativas en las características de los polvos, ni daño considerable sobre el refuerzo. Además, la aplicación de una etapa de prensado uniaxial y posterior sinterización, fue adecuada para la obtención de los especímenes requeridos para la prueba de dureza Vickers, con un buen grado de densificación y poca porosidad superficial.
- Los NTC decorados con NPs metálicas pueden degradar los colorantes AM, RoB e IC, obteniendo los mejores resultados con aquellas de naturaleza monometálica y que presentan los menores tamaños. Desde este punto de vista, un esfuerzo mayor debe enfocarse en la síntesis de NPs con homogeneidad de tamaño y con el menor valor posible. No obstante, se debe considerar que el proceso es lento y el grado de remoción es variable. Un compuesto como el NaBH_4 puede ser aplicado para acelerar la reacción, tal como se demuestra cuando este se incluye durante degradación del colorante AM con nanotubos decorados con NPs bimetálicas Ag-Au, donde el tiempo del proceso se disminuyó hasta pocos minutos. Sin embargo, el uso de este debe evitarse tanto como sea posible debido a que es altamente tóxico. Es por ello que más investigación es necesaria para optimizar el proceso y mantenerlo verde.

- Diversos factores presentan un efecto sobre la dureza de las aleaciones Al-Mg sin refuerzo: (1) el mayor contenido de Mg genera un incremento de esta propiedad; (2) la T_s produce el mismo resultado, pero por la generación de fases secundarias. Por lo tanto, el aumento requerido en esta propiedad puede ser alcanzado variando estos parámetros,
- La fabricación de un nanocompuesto de matriz metálica y reforzado con NTC mostró propiedades de dureza superiores en comparación con aquellos sin refuerzo. Así, el método aplicado para la obtención de estos nanomateriales es adecuado para promover mejoras en las propiedades mecánicas, que a su vez puede llevar a una ampliación en su campo de aplicación.

6. REFERENCIAS

- [1] V. Shukla, B. Raval, S. Mishra, M. Singh. Chapter 13-Role of Nanocomposites in Future Nanoelectronic Information Storage Devices. En: B.K. Kaushik (Ed.), *Advanced Nanomaterials: Nanoelectronics*, 399-431, 2019.
- [2] M. Thalheimer. A new optoelectronic sensor for monitoring fruit or stem radial growth. *Computers and Electronics in Agriculture*, 123, 149-153, 2016.
- [3] N.S.M. El-Tayeb, K.W. Liew. On the dry and wet sliding performance of potentially new frictional brake pad materials for automotive industry. *Wear*, 266(1-2), 275-287, 2009.
- [4] P.F. Mendez, T.W. Eagar. Welding processes for aeronautics. *Advanced materials and processes*, 159(5), 39-43, 2001.
- [5] O. Erol, I. Uyan, M. Hatip, C. Yilmaz, A.B. Tekinay, M.O. Guler. Recent advances in bioactive 1D and 2D carbon nanomaterials for biomedical applications. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 14(7), 2433-2454, 2018.
- [6] H. Yi, D. Huang, L. Qin, G. Zeng, C. Lai, M. Cheng, S. Ye, B. Song, X. Ren, X. Guo. Selective prepared carbon nanomaterials for advanced photocatalytic application in environmental pollutant treatment and hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 239, 408-424, 2018.
- [7] M. Madivala, A. Schwedt, S.L. Wong, F. Roters, U. Prah, W. Bleck. Temperature dependent strain hardening and fracture behavior of TWIP steel. *International Journal of Plasticity*, 104, 80-103, 2018.
- [8] A. Carriço, J.A. Bogas, A. Hawreen, M. Guedes. Durability of multi-walled carbon nanotube reinforced concrete. *Construction and Building Materials*, 164, 121-133, 2018.
- [9] B. Weintraub, Z. Zhou, Y. Li, Y. Deng. Solution synthesis of one-dimensional ZnO nanomaterials and their applications. *Nanoscale*, 2(9), 1573-1587, 2010.
- [10] M. Pozuelo, W.H. Kao, J.M. Yang. High-resolution TEM characterization of SiC nanowires as reinforcements in a nanocrystalline Mg-matrix. *Materials Characterization*, 77, 81-88, 2013.

- [11] L. Xin, W. Yang, Q. Zhao, R. Dong, X. Liang, Z. Xiu, M. Hussain, G. Wu. Effect of extrusion treatment on the microstructure and mechanical behavior of SiC nanowires reinforced Al matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*, 682, 38-44, 2017.
- [12] H. Wang, L. Qi. Controlled synthesis of Ag₂S, Ag₂Se, and Ag nanofibers by using a general sacrificial template and their application in electronic device fabrication. *Advanced Functional Materials*, 18(8), 1249-1256, 2008.
- [13] E. Formo, E. Lee, D. Campbell, Y. Xia. Functionalization of electrospun TiO₂ nanofibers with Pt nanoparticles and nanowires for catalytic applications. *Nano Letters*, 8(2), 668-672, 2008.
- [14] E.M. Rolant. Chapter 1-Carbon Nanotube Synthesis. En: J.M. Marulanda (Ed.), *Carbon Nanotubes Applications on Electron Devices*, 3-36, 2011.
- [15] C. Torres-Torres, C. Mercado-Zúñiga, C.L. Martinez-Gonzalez, H. Martinez-Gutierrez, N.R. Rebollo, M. Trejo-Valdez, J.R. Vargas-García, R. Torres-Martinez. Optical Kerr effect exhibited by carbon nanotubes and carbon/metal nanohybrid materials. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 73, 156-162, 2015.
- [16] D. Janas, K.K. Koziol. The influence of metal nanoparticles on electrical properties of carbon nanotubes. *Applied Surface Science*, 376, 74-78, 2016.
- [17] M. Farbod, A. Ahangarpour. Improved thermal conductivity of Ag decorated carbon nanotubes water based nanofluids. *Physics Letters A*, 380(48), 4044-4048, 2016.
- [18] E. Baysak, S. Yuvayapan, A. Aydogan, G. Hizal. Calix [4] pyrrole-decorated carbon nanotubes on paper for sensing acetone vapor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 258, 484-491, 2018.
- [19] S.M. Alshehri, T. Almuqati, N. Almuqati, E. Al-Farraj, N. Alhokbany, T. Ahamad, Chitosan based polymer matrix with silver nanoparticles decorated multiwalled carbon nanotubes for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Carbohydr Polym*, 151, 135-143, 2016.
- [20] C. Liu, K.S. Kim, J. Baek, Y. Cho, S. Han, S.W. Kim, N.K. Min, Y. Choi, J.U. Kim, C.J. Lee. Improved field emission properties of double-walled carbon nanotubes decorated with Ru nanoparticles. *Carbon*, 47(4), 1158-1164, 2009.
- [21] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56-58, 1991.

- [22] N. Yahya, K. Koziol. Chapter 1-Carbon Nanotubes: The Minuscule Wizards. En: N. Yahya (Ed.), Carbon and Oxide Nanostructures: Synthesis, Characterization and Applications, 1-22, 2010.
- [23] K.S. Ibrahim. Carbon nanotubes-properties and applications: A review. Carbon letters, 14(3), 131-144, 2013.
- [24] R. Purohit, K. Purohit, S. Rana, R.S. Rana, V. Patel. Carbon nanotubes and their growth methods. Procedia Materials Science, 6, 716-728, 2014.
- [25] M. Mann, Y. Zhang, K.B.K. Teo, T. Wells, M.M. El Gomati, W.I. Milne. Controlling the growth of carbon nanotubes for electronic devices. Microelectronic Engineering, 87(5-8), 1491-1493, 2010.
- [26] V.N. Popov. Carbon nanotubes: properties and application. Materials Science and Engineering: R: Reports, 43(3), 61-102, 2004.
- [27] S. Xie, W. Li, Z. Pan, B. Chang, L. Sun. Mechanical and physical properties on carbon nanotube. Journal of Physics and Chemistry of solids, 61(7), 1153-1158, 2000.
- [28] Q.M. Gong, Z. Li, X.D. Bai, D. Li, Y. Zhao, J. Liang. Thermal properties of aligned carbon nanotube/carbon nanocomposites. Materials Science and Engineering: A, 384(1-2), 209-214, 2004.
- [29] N. Arora, N.N. Sharma. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. Diamond and related materials, 50, 135-150, 2014.
- [30] Z. Shi, Y. Lian, F.H. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, H. Li, K.T. Yue, S.L. Zhang. Large scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by arc-discharge method. Journal of physics and chemistry of solids, 61(7), 1031-1036, 2000.
- [31] K.T. Chaudhary, J. Ali, P.P. Yupapin. Growth of small diameter multi-walled carbon nanotubes by arc discharge process. Chinese Physics B, 23(3), 035203, 2014.
- [32] Y. Su, Y. Zhang, H. Wei, Z. Yang, E.S.W. Kong, Y. Zhang. Diameter-control of single-walled carbon nanotubes produced by magnetic field-assisted arc discharge. Carbon, 50(7), 2556-2562, 2012.
- [33] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. Nature, 358(6383), 220, 1992.

- [34] L.P. Biró, Z.E. Horvath, L. Szalmás, K. Kertész, F. Wéber, G. Juhász, G. Radnóczy, J. Gyulai. Continuous carbon nanotube production in underwater AC electric arc. *Chemical physics letters*, 372(3-4), 399-402, 2003).
- [35] K.K. Kia, F. Bonabi. Using hydrocarbon as a carbon source for synthesis of carbon nanotube by electric field induced needle-pulsed plasma. *Thin Solid Films*, 534, 162-167, 2013.
- [36] T. Sugai, H. Omote, S. Bandow, N. Tanaka, H. Shinohara. Production of fullerenes and single-wall carbon nanotubes by high-temperature pulsed arc discharge. *The Journal of Chemical Physics*, 112(13), 6000-6005, 2000.
- [37] Y.Y. Tsai, J.S. Su, C.Y. Su. A novel method to produce carbon nanotubes using EDM process. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 48(15), 1653-1657, 2008.
- [38] K. Takekoshi, T. Kizu, S. Aikawa, E. Nishikawa. One-step synthesis of metal-encapsulated carbon nanotubes by pulsed arc discharge in water. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 10, 414-416, 2012.
- [39] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical physics letters*, 243(1-2), 49-54, 1995.
- [40] Y. Ando, X. Zhao, T. Sugai, M. Kumar. Growing carbon nanotubes. *Materials today*, 7(10), 22-29, 2004.
- [41] H. Yin, T. Yamamoto, Y. Wada, S. Yanagida. Large-scale and size-controlled synthesis of silver nanoparticles under microwave irradiation. *Materials chemistry and Physics*, 83(1), 66-70, 2004.
- [42] H.T. Zhu, C.Y. Zhang, Y.S. Yin. Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation. *Journal of Crystal Growth*, 270(3-4), 722-728, 2004.
- [43] E.H. Hong, K.H. Lee, S.H. Oh, C.G. Park. Synthesis of carbon nanotubes using microwave radiation. *Advanced Functional Materials*, 13(12), 961-966, 2003.
- [44] Y. Wang, Z. Iqbal, S. Mitra. Microwave-induced rapid chemical functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 43(5), 1015-1020, 2005.

- [45] J. Liu, M.R. i Zubiri, B. Vigolo, M. Dossot, Y. Fort, J.J. Ehrhardt, E. McRae. Efficient microwave-assisted radical functionalization of single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 45(4), 885-891, 2007.
- [46] R.T.K. Baker, M.A. Barber, P.S. Harris, F.S. Feates, R.J. Waite. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene. *Journal of catalysis*, 26(1), 51-62, 1972.
- [47] K.A. Shah, B.A. Tali. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41, 67-82, 2016.
- [48] S. Roy, R. Bajpai, N. Soin, S.S. Roy, J.A. McLaughlin, D.S. Misra. Diameter control of single wall carbon nanotubes synthesized using chemical vapor deposition. *Applied Surface Science*, 321, 70-79, 2014.
- [49] E.V. Lobiak, E.V. Shlyakhova, L.G. Bulusheva, P.E. Plyusnin, Y.V. Shubin, A.V. Okotrub. Ni-Mo and Co-Mo alloy nanoparticles for catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes. *Journal of Alloys and Compounds*, 621, 351-356, 2015.
- [50] X. Xiang, L. Zhang, H.I. Hima, F. Li, D.G. Evans. Co-based catalysts from Co/Fe/Al layered double hydroxides for preparation of carbon nanotubes. *Applied Clay Science*, 42(3-4), 405-409, 2009.
- [51] M. Ghoranneviss, A.H. Javid, F. Moattar, A.M. Moradi, P. Saeedi. Growth of carbon nanotubes on silicon substrate and nickel catalyst by thermal CVD using ethanol. *Bulletin of Environment, Pharmacology and Life Sciences*, 3(2), 47-52., 2014.
- [52] T. Okazaki, H. Shinohara. Synthesis and characterization of single-wall carbon nanotubes by hot-filament assisted chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters*, 376(5-6), 606-611, 2003.
- [53] K.H. Kim, A. Gohier, J.E. Bourée, M. Châtelet, C.S. Cojocaru. The role of catalytic nanoparticle pretreatment on the growth of vertically aligned carbon nanotubes by hot-filament chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 575, 84-91, 2015.
- [54] M.M. Khan, W. Khan, A. Kumar, A.N. Alhazaa. Plasma enhanced chemical vapour deposition growth and physical properties of single-walled carbon nanotubes. *Materials Letters*, 219, 269-272, 2018.

- [55] Y.C. Choi, Y.M. Shin, Y.H. Lee, B.S. Lee, G.S. Park, W.B. Choi, N.S. Lee, J.M. Kim. Controlling the diameter, growth rate, and density of vertically aligned carbon nanotubes synthesized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 76(17), 2367-2369, 2000.
- [56] Y. Li, D. Mann, M. Rolandi, W. Kim, A. Ural, S. Hung, A. Javey, J. Cao, D. Wang, E. Yenilmez, Q. Wang, J.F. Gibbons, Y. Nishi, H. Dai. Preferential growth of semiconducting single-walled carbon nanotubes by a plasma enhanced CVD method. *Nano Letters*, 4(2), 317-321, 2004.
- [57] A. Annu, B. Bhattacharya, P.K. Singh, P.K. Shukla, H.W. Rhee. Carbon nanotube using spray pyrolysis: recent scenario. *Journal of Alloys and Compounds*, 691, 970-982, 2017.
- [58] W.K. Huang, K.J. Chung, Y.M. Liu, M.D. Ger, N.W. Pu, M.J. Youh. Carbon nanomaterials synthesized using a spray pyrolysis method. *Vacuum*, 118, 94-99, 2015.
- [59] M.I. Ionescu, Y. Zhang, R. Li, X. Sun, H. Abou-Rachid, L.S. Lussier. Hydrogen-free spray pyrolysis chemical vapor deposition method for the carbon nanotube growth: parametric studies. *Applied Surface Science*, 257(15), 6843-6849, 2011.
- [60] L.F. Su, J.N. Wang, F. Yu, Z.M. Sheng, H. Chang, C. Pak. Continuous production of single-wall carbon nanotubes by spray pyrolysis of alcohol with dissolved ferrocene. *Chemical Physics Letters*, 420(4–6), 421-425, 2006.
- [61] S.S. Meysami, A.A. Koós, F. Dillon, M. Dutta, N. Grobert. Aerosol-assisted chemical vapour deposition synthesis of multi-wall carbon nanotubes: III. Towards upscaling. *Carbon*, 88, 148-156, 2015.
- [62] Y.Q. Liu, X.H. Chen, Y. Zhi, Y.X. Pu, Y. Bin. Synthesis of aligned carbon nanotube with straight-chained alkanes by nebulization method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(6), 1012-1016, 2010.
- [63] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, H. Hiura, K. Tanigaki. Purification of nanotubes. *Nature*, 367(6463), 519, 1994.
- [64] W.M. Yeoh, K.Y. Lee, S.P. Chai, K.T. Lee, A.R. Mohamed. Synthesis of high purity multi-walled carbon nanotubes over Co-Mo/MgO catalyst by the catalytic chemical vapor deposition of methane. *New Carbon Materials*, 24(2), 119-123, 2009.
- [65] H. Wang. Dispersing carbon nanotubes using surfactants. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14(5), 364-371, 2009.

- [66] L. Vaisman, H.D. Wagner, G. Marom. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 128–130, 37-46, 2006
- [67] F. Tardani, C. La Mesa. Attempts to control depletion in the surfactant-assisted stabilization of single-walled carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 443, 123-128, 2014.
- [68] I. Madni, C.Y. Hwang, S.D. Park, Y.H. Choa, H.T. Kim. Mixed surfactant system for stable suspension of multiwalled carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 358(1–3), 101-107, 2010.
- [69] J. Yu, N. Grossiord, C.E. Koning, J. Loos. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. *Carbon*, 45(3), 618-623, 2007.
- [70] R. Rastogi, R. Kaushal, S.K. Tripathi, A.L. Sharma, I. Kaur, L.M. Bharadwaj. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 328(2), 421-428, 2008.
- [71] Y. Shi, R. Yang, P.K. Yuet. Easy decoration of carbon nanotubes with well dispersed gold nanoparticles and the use of the material as an electrocatalyst. *Carbon*, 47(4), 1146-1151, 2009.
- [72] N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy. Seeding growth for size control of 5– 40 nm diameter gold nanoparticles. *Langmuir*, 17(22), 6782-6786, 2001.
- [73] S. Parveen, A. Kumar, S. Husain, J. Ali, M. Zulfequar, M. Husain. Decoration of zinc oxide nanoparticles on vertically aligned single wall carbon nanotubes: An efficient field emitter. *Materials Research Bulletin*, 83, 12-18, 2016.
- [74] Y.S. Min, E.J. Bae, J.B. Park, U.J. Kim, W. Park, J. Song, C.S. Hwang, N. Park. ZnO nanoparticle growth on single-walled carbon nanotubes by atomic layer deposition and a consequent lifetime elongation of nanotube field emission. *Applied Physics Letters*, 90(26), 263104, 2007.
- [75] A. Kumar, S. Parveen, S. Husain, J. Ali, M. Zulfequar, M. Husain. A comparative study of nitrogen plasma effect on field emission characteristics of single wall carbon nanotubes synthesized by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Applied Surface Science*, 322, 236-241, 2014.

- [76] W.L. Xu, M.S. Niu, X.Y. Yang, J. Xiao, H.C. Yuan, C. Xiong, X.T. Hao. Carbon nanotubes as the effective charge transport pathways for planar perovskite photodetector. *Organic Electronics*, 59, 156-163, 2018.
- [77] S. Meena, S. Choudhary. Effects of functionalization of carbon nanotubes on its spin transport properties. *Materials Chemistry and Physics*, 217, 175-181, 2018.
- [78] N. de Jonge, M. Allieux, J.T. Oostveen, K.B. Teo, W.I. Milne. Optical performance of carbon-nanotube electron sources. *Physical Review Letters*, 94(18), 186807, 2005.
- [79] Z. Xiao, J. Elike, A. Reynolds, R. Moten, X. Zhao. The fabrication of carbon nanotube electronic circuits with dielectrophoresis. *Microelectronic Engineering*, 164, 123-127, 2016.
- [80] R. Wang, L. Xie, S. Hameed, C. Wang, Y. Ying. Mechanisms and applications of carbon nanotubes in terahertz devices: A review. *Carbon*, 132, 42-58, 2018.
- [81] F. G. Banica. *Chemical sensors and biosensors: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- [82] K. Balasubramanian, M. Burghard. Biosensors based on carbon nanotubes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385(3), 452-468, 2006.
- [83] L.N. Cella, W. Chen, N.V. Myung, A. Mulchandani. Single-walled carbon nanotube-based chemiresistive affinity biosensors for small molecules: ultrasensitive glucose detection. *Journal of the American Chemical Society*, 132(14), 5024-5026, 2010.
- [84] W. Cao, S.S. Hu, L.H. Ye, J. Cao, J.J. Xu, X.Q. Pang. Trace-chitosan-wrapped multi-walled carbon nanotubes as a new sorbent in dispersive micro solid-phase extraction to determine phenolic compounds. *Journal of Chromatography A*, 1390, 13-21, 2015.
- [85] N.W.S. Kam, H. Dai. Carbon nanotubes as intracellular protein transporters: generality and biological functionality. *Journal of the American Chemical Society*, 127(16), 6021-6026, 2005.
- [86] J. Li, E.C. Lee. Carbon nanotube/polymer composite electrodes for flexible, attachable electrochemical DNA sensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 71, 414-419, 2015.
- [87] J. Kong, M.G. Chapline, H. Dai. Functionalized carbon nanotubes for molecular hydrogen sensors. *Advanced Materials*, 13(18), 1384-1386, 2001.

- [88] C. Cantalini, L. Valentini, I. Armentano, J.M. Kenny, L. Lozzi, S. Santucci. Carbon nanotubes as new materials for gas sensing applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(6), 1405-1408, 2004.
- [89] A. Modi, N. Koratkar, E. Lass, B. Wei, P.M. Ajayan. Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes. *Nature*, 424(6945), 171, 2003.
- [90] H. Chang, J.D. Lee, S.M. Lee, Y.H. Lee. Adsorption of NH₃ and NO₂ molecules on carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 79(23), 3863-3865, 2001.
- [91] P. Li, C.M. Martin, K.K. Yeung, W. Xue. Dielectrophoresis aligned single-walled carbon nanotubes as pH sensors. *Biosensors*, 1(1), 23-35, 2011.
- [92] W.L. Tsai, B.T. Huang, K.Y. Wang, Y.C. Huang, P.Y. Yang, H.C. Cheng. Functionalized carbon nanotube thin films as the pH sensing membranes of extended-gate field-effect transistors on the flexible substrates. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 13(4), 760-766, 2014.
- [93] H.Y. Chiu, P. Hung, H.W.C. Postma, M. Bockrath. Atomic-scale mass sensing using carbon nanotube resonators. *Nano Letters*, 8(12), 4342-4346, 2008.
- [94] J. Zhong, Q. Zhong, Q. Hu, N. Wu, W. Li, B. Wang, B. Hu, J. Zhou. Stretchable Self-Powered Fiber-Based Strain Sensor. *Advanced Functional Materials*, 25(12), 1798-1803, 2015.
- [95] M. Holzinger, A. Le Goff, S. Cosnier. Carbon nanotube/enzyme biofuel cells. *Electrochimica Acta*, 82, 179-190, 2012.
- [96] A. Ali, K. Shehzad, F. Ur-Rahman, S.M. Shah, M. Khurram, M. Mumtaz, R.U.R. Sagar. Flexible, low cost, and platinum-free counter electrode for efficient dye-sensitized solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(38), 25353-25360, 2016.
- [97] I. Jeon, C. Delacou, A. Kaskela, E.I. Kauppinen, S. Maruyama, Y. Matsuo. Metal-electrode-free window-like organic solar cells with p-doped carbon nanotube thin-film electrodes. *Scientific Reports*, 6, 31348, 2016.
- [98] X. Wang, Z. Li, W. Xu, S.A. Kulkarni, S.K. Batabyal, S. Zhang, A. Cao, L.H. Wong. TiO₂ nanotube arrays based flexible perovskite solar cells with transparent carbon nanotube electrode. *Nano Energy*, 11, 728-735, 2015.

- [99] S. Pan, Z. Yang, H. Li, L. Qiu, H. Sun, H. Peng. Efficient dye-sensitized photovoltaic wires based on an organic redox electrolyte. *Journal of the American Chemical Society*, 135(29), 10622-10625, 2013.
- [100] T. Chen, S. Wang, Z. Yang, Q. Feng, X. Sun, L. Li, Z.S. Wang, H. Peng. Flexible, lightweight, ultrastrong, and semiconductive carbon nanotube fibers for a highly efficient solar cell. *Angewandte Chemie*, 123(8), 1855-1859, 2011.
- [101] S. Ono, K. Tanikawa, R. Kuwahara, K. Ohno. Capped carbon nanotube photovoltaic cells: Influence of distribution of the five-membered rings on the efficiency. *Diamond and Related Materials*, 58, 24-30, 2015.
- [102] A.K. Dutta, U.K. Ghorai, K.K. Chattopadhyay, D. Banerjee. Removal of textile dyes by carbon nanotubes: A comparison between adsorption and UV assisted photocatalysis. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 99, 6-15, 2018.
- [103] S.H. Im, Y.T. Lee, B. Wiley, Y. Xia. Large-scale synthesis of silver nanocubes: the role of hcl in promoting cube perfection and monodispersity. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(14), 2154-2157, 2005.
- [104] J. Maciejewska-Prończuk, M. Oćwieja, Z. Adamczyk, A. Pomorska. Formation of gold nanoparticle bilayers on gold sensors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 560, 393-401, 2019.
- [105] N. Begletsov, E. Selifonova, A. Chumakov, A. Al-Alwani, A. Zakharevich, R. Chernova, E. Glukhovskoy. Chemical synthesis of copper nanoparticles in aqueous solutions in the presence of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 552, 75-80, 2018.
- [106] Z. Wang, G. Zhang, Z. Zhong, Y. Lin, Z. Su. In-situ synthesis of platinum nanoclusters in polyelectrolyte multilayer films. *Thin Solid Films*, 660, 59-64, 2018.
- [107] A. Vágó, G. Szakacs, G. Sáfrán, R. Horvath, B. B. Pécz, I. Lagzi. One-step green synthesis of gold nanoparticles by mesophilic filamentous fungi. *Chemical Physics Letters*, 645, 1-4, 2016
- [108] M.P. Patil, G.D. Kim. Marine microorganisms for synthesis of metallic nanoparticles and their biomedical applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 172, 487-495, 2018.

- [109] J.A. Colin, I.E. Pech-Pech, M. Oviedo, S.A. Águila, J.M. Romo-Herrera, O.E. Contreras. Gold nanoparticles synthesis assisted by marine algae extract: Biomolecules shells from a green chemistry approach. *Chemical Physics Letters*, 708, 210-215, 2018.
- [110] A. Khatoon, F. Khan, N. Ahmad, S. Shaikh, S. Mohd. D. Rizvi, S. Shakil, M.H. Al-Qahtani, A.M. Abuzenadah, S. Tabrez, A.B.F. Ahmed, A. Alafnan, H. Islam, D. Iqbal, R. Dutta. Silver nanoparticles from leaf extract of *Mentha piperita*: Eco-friendly synthesis and effect on acetylcholinesterase activity. *Life Sciences*, 209, 430-434, 2018.
- [111] S. Raj, S.C. Mali, R. Trivedi. Green systenthesis and characterization of silver nanoparticles using *Enicostemma axillare* (Lam.) leaf extract. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 503(4), 2814-2819, 2018.
- [112] S.S. Sana, L.K. Dogiparthi. Green synthesis of silver nanoparticles using *Givotia moluccana* leaf extract and evaluation of their antimicrobial activity. *Materials Letters*, 226, 47-51, 2018.
- [113] P. Selvakumar, R. Sithara, K. Viveka, P. Sivashanmugam. Green synthesis of silver nanoparticles using leaf extract of *Acalypha hispida* and its application in blood compatibility. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 182, 52-61, 2018.
- [114] M.M. Saber, S.B. Mirtajani, K. Karimzadeh. Green synthesis of silver nanoparticles using *Trapa natans* extract and their anticancer activity against A431 human skin cancer cells. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 47, 375-379, 2018.
- [115] P.V. Kumar, S.M.J. Kala, K.S. Prakash, Green synthesis of gold nanoparticles using *Croton Caudatus* Geisel Leaf extract and their biological studies, *Materials Letters*, 236, 19-22, 2018,
- [116] J. Zha, C. Dong, X. Wang, X. Zhang, X. Xiao, X. Yang. Green synthesis and characterization of monodisperse gold nanoparticles using *Ginkgo Biloba* leaf extract. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 144, 511-521, 2017.
- [117] M. Hamelian, S. Hemmati, K. Varmira, H. Veisi. Green synthesis, antibacterial, antioxidant and cytotoxic effect of gold nanoparticles using *Pistacia Atlantica* extract. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 93, 21-30, 2018.
- [118] B. Sadeghi, M. Mohammadzadeh, B. Babakhani. Green synthesis of gold nanoparticles using *Stevia rebaudiana* leaf extracts: characterization and their stability. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 148, 101-106, 2015.

- [119] B. Şahin, A. Aygün, H. Gündüz, K. Şahin, E. Demir, S. Akocak, F. Şen. Cytotoxic effects of platinum nanoparticles obtained from pomegranate extract by the green synthesis method on the MCF-7 cell line. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 163, 119-124, 2018.
- [120] A. Thirumurugan, P. Aswitha, C. Kiruthika, S. Nagarajan, A.N. Christy. Green synthesis of platinum nanoparticles using *Azadirachta indica*—An eco-friendly approach. *Materials Letters*, 170, 175-178, 2016.
- [121] R. Dobrucka. Biofabrication of platinum nanoparticles using *Fumariae herba* extract and their catalytic properties. *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2016. doi.org/10.1016/j.sjbs.2016.11.012
- [122] A.J. Leo, O.S. Oluwafemi. Plant-mediated synthesis of platinum nanoparticles using water hyacinth as an efficient biomatrix source—An eco-friendly development. *Materials Letters*, 196, 141-144, 2017.
- [123] G. Sharmila, M.F. Fathima, S. Haries, S. Geetha, N.M. Kumar, C. Muthukumaran. Green synthesis, characterization and antibacterial efficacy of palladium nanoparticles synthesized using *Filicium decipiens* leaf extract. *Journal of Molecular Structure*, 1138, 35-40, 2017.
- [124] M. Nasrollahzadeh, S.M. Sajadi, M. Maham. Green synthesis of palladium nanoparticles using *Hippophae rhamnoides* Linn leaf extract and their catalytic activity for the Suzuki–Miyaura coupling in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 396, 297-303, 2015.
- [125] V. Manikandan, P. Velmurugan, J.H. Park, N. Lovanh, S.K. Seo, P. Jayanthi, Y.J. Park, M. Cho, B.T. Oh. Synthesis and antimicrobial activity of palladium nanoparticles from *Prunus yedoensis* leaf extract. *Materials Letters*, 185, 335-338, 2016.
- [126] F. Arsiya, M.H. Sayadi, S. Sobhani. Green synthesis of palladium nanoparticles using *Chlorella vulgaris*. *Materials Letters*, 186, 113-115, 2017.
- [127] K. Gopinath, S. Kumaraguru, K. Bhakyaraj, S. Mohan, K.S. Venkatesh, M. Esakkirajan, P. Kaleeswaran, N.S. Alharbi, S. Kadaikunnan, M. Govindarajan, G. Benelli, A. Arumugam. Green synthesis of silver, gold and silver/gold bimetallic nanoparticles using the *Gloriosa superba* leaf extract and their antibacterial and antibiofilm activities. *Microbial pathogenesis*, 101, 1-11, 2016.

- [128] R. Chowdhury, M.M.R. Mollick, Y. Biswas, D. Chattopadhyay, M.H. Rashid. Biogenic synthesis of shape-tunable Au-Pd alloy nanoparticles with enhanced catalytic activities. *Journal of Alloys and Compounds*, 763, 399-408, 2018.
- [129] G. Zhan, J. Huang, M. Du, I. Abdul-Rauf, Y. Ma, Q. Li. Green synthesis of Au-Pd bimetallic nanoparticles: single-step bioreduction method with plant extract. *Materials Letters*, 65(19-20), 2989-2991, 2011.
- [130] G. Zhang, H. Zheng, M. Shen, L. Wang, X. Wang. Green synthesis and characterization of Au@ Pt core-shell bimetallic nanoparticles using gallic acid. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 81, 79-87, 2015.
- [131] F.C. CAMPBELL. *Lightweight Materials: Understanding the Basics*, Capítulo 1, ISBN 978-161-503-990-6, 2012.
- [132] H. Yu, M. Wang, X. Sheng, Z. Li, L. Chen, Q. Lei, C. Chen, Y. Jia, Z. Xiao, W. Chen, H. Wei, H. Zhang, X. Fan, Y. Wang. Microstructure and tensile properties of large-size 7055 aluminum billets fabricated by spray forming rapid solidification technology. *Journal of Alloys and Compounds*, 578, 208-214, 2013.
- [133] P.S. De, R.S. Mishra. Microstructural evolution during fatigue of ultrafine grained aluminum alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 527(29-30), 7719-7730, 2010.
- [134] L. Yan, J. Shen, Z. Li, J. Li. Effect of deformation temperature on microstructure and mechanical properties of 7055 aluminum alloy after heat treatment. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(3), 625-630, 2013.
- [135] C. SURYANARAYANA. *Mechanical alloying and milling*. En: Marcel Dekker (Ed.), 2004, ISBN 0-8247-4103-X.
- [136] M.S. EL-ESKANDARANY. *Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials*. Noyes Publications/William Andrew Publishing, 2001. ISBN 0-8155-1462-X.
- [137] M.H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roué, J. Huot, R. Schulz. Effect of ball milling on the corrosion resistance of magnesium in aqueous media. *Electrochimica Acta*, 49, 2461-2470, 2004.
- [138] D. Witkin, Z. Lee, R. Rodriguez, S. Nutt, E. Lavernia. Al-Mg alloy engineered with bimodal grain size for high strength and increased ductility. *Scripta Materialia*, 49, 297-302, 2003.

- [139] G.J. Fan, H. Choo, P.K. Liaw, E.J. Lavernia. Plastic deformation and fracture of ultrafine-grained Al-Mg alloys with a bimodal grain size distribution. *Acta Materialia*, 54, 1759-1766, 2006.
- [140] Y.S. Park, K.H. Chung, N.J. Kim, E.J. Lavernia. Microstructural investigation of nanocrystalline bulk Al-Mg alloy fabricated by cryomilling and extrusion. *Materials Science and Engineering: A*, 374(1-2), 211-216, 2004.
- [141] J. Chen, L. Yan, W. Song, D. Xu. Interfacial characteristics of carbon nanotube-polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 114, 149-169, 2018.
- [142] K.S. Munir, Y. Zheng, D. Zhang, J. Lin, Y. Li, C. Wen. Improving the strengthening efficiency of carbon nanotubes in titanium metal matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*, 696, 10-25, 2017.
- [143] P.S. Samuel Ratna Kumar, D.S. Robinson Smart, S. John Alexis. Corrosion behaviour of aluminum metal matrix reinforced with multi-wall carbon nanotube. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 5(1), 71-75, 2017.
- [144] A.D. Akinwekomi, W.C. Law, M.T. Choy, L. Chen, C.Y. Tang, G.C.P. Tsui, X.S. Yang. Processing and characterisation of carbon nanotube-reinforced magnesium alloy composite foams by rapid microwave sintering. *Materials Science and Engineering: A*, 726, 82-92, 2018.
- [145] M. Rashad, F. Pan, J. Zhang, M. Asif. Use of high energy ball milling to study the role of graphene nanoplatelets and carbon nanotubes reinforced magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 646, 223-232, 2015.
- [146] H. Fukuda, K. Kondoh, J. Umeda, B. Fugetsu. Fabrication of magnesium based composites reinforced with carbon nanotubes having superior mechanical properties. *Materials Chemistry and Physics*, 127(3), 451-458, 2011.
- [147] F. Mares-Briones, G. Rosas. Structure and stability of gold nanoparticles synthesized using schinus molle L. Extract. *Journal of Cluster Science*, 28(4), 1995-2003, 2017.
- [148] J.L. López-Miranda, S.E. Borjas-Garcia, R. Esparza, G. Rosas. Synthesis and catalytic evaluation of silver nanoparticles synthesized with Aloysia triphylla leaf extract. *Journal of Cluster Science*, 27(6), 1989-1999, 2016.

- [149] I. Khatri, N. Kishi, J. Zhang, T. Soga, T. Jimbo, S. Adhikari, H.R. Aryal, M. Umeno. Synthesis and characterization of carbon nanotubes via ultrasonic spray pyrolysis method on zeolite. *Thin Solid Films*, 518(23), 6756-6760, 2010.
- [150] Y. Su, Z. Yang, H. Wei, E. Siu-Wai Kong, Y. Zhang. Synthesis of single-walled carbon nanotubes with selective diameter distributions using DC arc discharge under CO mixed atmosphere. *Applied Surface Science*, 257(7), 3123-3127, 2011.
- [151] M.V. Antisari, R. Marazzi, R. Krsmanovic. Synthesis of multiwall carbon nanotubes by electric arc discharge in liquid environments. *Carbon*, 41, 2393-2401, 2003.
- [152] L.M. Cele, N.J. Coville. The negative effects of alcohols on carbon nanotube synthesis in a nebulised spray pyrolysis process. *Carbon*, 47, 1824-1832, 2009.
- [153] S.R.C. Vivekchand, L.M. Cele, F.L. Deepak, A.R. Raju, A. Govindaraj. Carbon nanotubes by nebulized spray pyrolysis. *Chemical Physics Letters*, 386(4–6), 313-318, 2004.
- [154] G. Mamba, X.Y. Mbianda, P.P. Govender. Phosphorylated multiwalled carbon nanotube-cyclodextrin polymer: Synthesis, characterisation and potential application in water purification. *Carbohydrate Polymers*, 98(1), 470-476, 2013.
- [155] Á. Kukovecz, D. Méhn, E. Nemes-Nagy, R. Szabó, I. Kiricsi. Optimization of CCVD synthesis conditions for single-wall carbon nanotubes by statistical design of experiments (DoE). *Carbon*, 43(14), 2842-2849, 2005.
- [156] Y. Ye, S. Cai, M. Yan, T. Chen, T. Guo. Concentration detection of carbon nanotubes in electrophoretic suspension with UV–Vis spectrophotometry for application in field emission devices. *Applied Surface Science*, 284, 107-112, 2013.
- [157] M.J. Rosen, J.T. Kunjappu. *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley & Sons, 4th ed., 2012.
- [158] L.G. Moura, M.V.O. Moutinho, P. Venezuela, F. Mauri, A. Righi, M.S. Strano, C. Fantini, M.A. Pimenta. The double-resonance Raman spectra in single-chirality (n, m) carbon nanotubes. *Carbon*, 117, 41-45, 2017.
- [159] I.V. Anoshkin, I.I. Nefedova, D.V. Lioubtchenko, I.S. Nefedov, A.V. Räisänen. Single walled carbon nanotube quantification method employing the Raman signal intensity. *Carbon*, 116, 547-552, 2017.

- [160] K. Zhang, J. Wang, J. Zou, W. Cai, Qing Zhang. Low excitation of Raman D-band in [2+1] cycloaddition functionalized single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 138, 188-196, 2018.
- [161] A.J. Kora, L. Rastogi. Peroxidase activity of biogenic platinum nanoparticles: A colorimetric probe towards selective detection of mercuric ions in water samples. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 254, 690-700, 2018.
- [162] A.J. Kora, L. Rastogi. Green synthesis of palladium nanoparticles using gum ghatti (*Anogeissus latifolia*) and its application as an antioxidant and catalyst. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(7), 1097-1106, 2015.
- [163] J. Zhang, K. Sun, D. Li, T. Deng, G. Lu, C. Cai. Pd-Ni bimetallic nanoparticles supported on active carbon as an efficient catalyst for hydrodeoxygenation of aldehydes. *Applied Catalysis A: General*, In Press, 2018.
- [164] A.R. Shahverdi, A. Fakhimi, H.R. Shahverdi, S. Minaian. Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotics against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 3(2), 168-171, 2007.
- [165] S.P. Chandran, M. Chaudhary, R. Pasricha, A. Ahmad, M. Sastry. Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using *Aloevera* plant extract. *Biotechnology Progress*, 22(2), 577-583, 2006.
- [166] S. He, Z. Guo, Y. Zhang, S. Zhang, J. Wang, N. Gu. Biosynthesis of gold nanoparticles using the bacteria *Rhodopseudomonas capsulata*. *Materials Letters*, 61(18), 3984-3987, 2007.
- [167] X. Chen, B. Su, G. Wu, C.J. Yang, Z. Zhuang, X. Wang, X. Chen. Platinum nanoflowers supported on graphene oxide nanosheets: their green synthesis, growth mechanism, and advanced electrocatalytic properties for methanol oxidation. *Journal of Materials Chemistry*, 22(22), 11284-11289, 2012.
- [168] V. Vykoukal, J. Bursik, P. Roupčová, D.A. Cullen, J. Pinkas. Solvothermal hot injection synthesis of core-shell AgNi nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 770, 377-385, 2019.

- [169] S.S. Shanka, A. Rai, A. Ahmad, M. Sastry. Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core–Ag shell nanoparticles using Neem (*Azadirachta indica*) leaf broth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(2), 496-502, 2004.
- [170] R. Chen, J. Wu, H. Li, G. Cheng, Z. Lu, C.M. Che. Fabrication of gold nanoparticles with different morphologies in HEPES buffer. *Rare Metals*, 29(2), 180-186, 2010.
- [171] S.S. Shankar, A. Ahmad, R. Pasricha, M. Sastry. Bio-reduction of chloroaurate ions by geranium leaves and its endophytic fungus yields gold nanoparticles of different shapes. *Journal of Materials Chemistry*, 13(7), 1822-1826, 2003.
- [172] P. Elia, R. Zach, S. Hazan, S. Kolusheva, Z.E. Porat, Y. Zeiri. Green synthesis of gold nanoparticles using plant extracts as reducing agents. *International Journal of Nanomedicine*, 9, 4007, 2014.
- [173] D. Raju, R. Mendapara, U.J. Mehta, Protein mediated synthesis of Au–Ag bimetallic nanoparticles. *Materials Letters*, 124, 271-274, 2014.
- [174] M.M. Kumari, J. Jacob, D. Philip, Green synthesis and applications of Au–Ag bimetallic nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 185-192, 2015.
- [175] T. Gutel, J. Garcia-Antón, K. Pelzer, K. Philippot, C.C. Santini, Y. Chauvin, B. Chaudret, J.M. Basset. Influence of the self-organization of ionic liquids on the size of ruthenium nanoparticles: effect of the temperature and stirring. *Journal of Materials Chemistry*, 17(31), 3290-3292, 2007.
- [176] A. Patole, G. Lubineau. Carbon nanotubes with silver nanoparticle decoration and conductive polymer coating for improving the electrical conductivity of polycarbonate composites. *Carbon*, 81, 720-730, 2015.
- [177] Z. Sun, L. Zhang, F. Dang, Y. Liu, Z. Fei, Q. Shao, H. Lin, J. Guo, L. Xiang, N. Yerra, Z. Guo. Experimental and simulation-based understanding of morphology controlled barium titanate nanoparticles under co-adsorption of surfactants. *CrystEngComm*, 19(24), 3288-3298, 2017.
- [178] ROWE, Jason (ed.). *Advanced materials in automotive engineering*. Elsevier, 2012.
- [179] E. Schubert, M. Klassen, I. Zerner, C. Walz, G. Sepold. Light-weight structures produced by laser beam joining for future applications in automobile and aerospace industry. *Journal of Materials Processing Technology*, 115(1), 2-8, 2001.

- [180] K.H. Rendigs. Aluminium structures used in aerospace-status and prospects. *Materials Science Forum*, 242, 11-24, 1997.
- [181] KAINER, K.U. *Metal matrix composites: custom-made materials for automotive and aerospace engineering*. John Wiley & Sons, 2006.
- [182] S.M. Umbrajkar, M. Schoenitz, S.R. Jones, E.L. Dreizin. Effect of temperature on synthesis and properties of aluminum–magnesium mechanical alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 402(1–2), 70-77, 2005.
- [183] S. Scudino, M. Sakaliyska, K.B. Surreddi, J. Eckert. Mechanical alloying and milling of Al–Mg alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 483(1–2), 2-7, 2009.
- [184] K.M. Youssef, R.O. Scattergood, K.L. Murty, C.C. Koch. Nanocrystalline Al–Mg alloy with ultrahigh strength and good ductility. *Scripta Materialia*, 54(2), 251-256, 2006.
- [185] B.A. Talaganis, M.R. Esquivel, G. Meyer. A two-stage hydrogen compressor based on (La, Ce, Nd, Pr) Ni₅ intermetallics obtained by low energy mechanical alloying–Low temperature annealing treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(4), 2062-2068, 2009.
- [186] F.C. Gennari, F.J. Castro, G. Urretavizcaya. Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 321(1), 46-53, 2001.
- [187] J.F. Aguilar-Prado, D. Mendoza-Cachú, J.E. Flores-Chan, G. Rosas. GaN decomposition after high-energy ball milling and its transformation to BN hollow spheres in annealing samples doped with B. *Materials Characterization*, 141, 108-114, 2018.
- [188] F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler, K. Schulte. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Composites Science and Technology*, 64(15), 2363-2371, 2004.
- [189] M.H. Nai, J. Wei, M. Gupta. Interface tailoring to enhance mechanical properties of carbon nanotube reinforced magnesium composites. *Materials & Design*, 60, 490-495, 2014.
- [190] P. Van Landuyt, F. Li, J.P. Keustermans, J.M. Streydio, F. Delannay, E. Munting. The influence of high sintering temperatures on the mechanical properties of hydroxylapatite. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 6(1), 8-13, 1995.

- [191] K. Raju, S. Kim, C.J. Hyung, J.H. Yu, Y.H. Seong, S.H. Kim, I.S. Han. Optimal sintering temperature for $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ – $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ composites evaluated through their microstructural, mechanical and elastic properties. *Ceramics International*, 45(1), 1460-1463, 2019.
- [192] H. Hafizoğlu, N. Durlu. Effect of sintering temperature on the high strain rate-deformation of tungsten heavy alloys. *International Journal of Impact Engineering*, 121, 44-54, 2018.
- [193] A. Mishra. Friction Stir Welding of Dissimilar Metal: A Review. *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology*, 2018. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3104223>
- [194] D. Baruah, M. Goswami, R.N.S. Yadav, A. Yadav, A.M. Das. Biogenic synthesis of gold nanoparticles and their application in photocatalytic degradation of toxic dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 186, 51-58, 2018.
- [195] S.P. Mardikar, S. Kulkarni, P.V. Adhyapak. Sunlight driven highly efficient degradation of methylene blue by CuO-ZnO nanoflowers. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018. doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.033.
- [196] B. Dindar, A.C. Güler. Comparison of facile synthesized N doped, B doped and undoped ZnO for the photocatalytic removal of Rhodamine B. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 10, 457-466, 2018.
- [197] E.S. Agorku, A.T. Kuvarega, B.B. Mamba, A.C. Pandey, A.K. Mishra. Enhanced visible-light photocatalytic activity of multi-elements-doped ZrO_2 for degradation of indigo carmine. *Journal of Rare Earths*, 33(5), 498-506, 2015.
- [198] K. Tahir, S. Nazir, B. Li, A.U. Khan, Z.U.H. Khan, A. Ahmad, F.U. Khan, An efficient photocatalytic activity of green synthesized silver nanoparticles using *Salvadora persica* stem extract. *Sep Purif Technol*, 150, 316-324, 2015.
- [199] C.C. Tung, J.W. Yeh, T.T. Shun, S.K. Chen, Y.S. Huang, H.C. Chen. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system. *Materials Letters*, 61(1), 1-5, 2007.
- [200] C.W. Morton, D.J. Wills, K. Stjernberg. The temperature ranges for maximum effectiveness of grain growth inhibitors in WC–Co alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 23(4-6), 287-293, 2005.
- [201] S.M. Uddin, T. Mahmud, C. Wolf, C. Glanz, I. Kolaric, C. Volkmer, H. Höller, U. Wienecke, S. Roth, H.J. Fecht. Effect of size and shape of metal particles to improve

- hardness and electrical properties of carbon nanotube reinforced copper and copper alloy composites. *Composites Science and Technology*, 70(16), 2253-2257, 2010.
- [202] K.T. Kim, S.I. Cha, S.H. Hong. Hardness and wear resistance of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*, 449, 46-50, 2007.
- [203] A. Aguilar-Elguézabal, W. Antúnez, G. Alonso, F.P. Delgado, F. Espinosa, M. Miki-Yoshida. Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth. *Diamond and Related Materials*, 15(9), 1329-1335, 2006.
- [204] J.L. Hutchison, N.A. Kiselev, E.P. Krinichnaya, A.V. Krestinin, R.O. Loutfy, A.P. Morawsky, V.E. Muradyan, E.D. Obraztsova, J. Sloan, S.V. Terekhov, D.N. Zakharov. Double-walled carbon nanotubes fabricated by a hydrogen arc discharge method. *Carbon*, 39(5), 761-770, 2001.