



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO
EN BASE A NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS Y
OLIGÓMEROS DE ESTIRENO CON TERMINACIÓN HIDROXILO**

TESIS

Que para obtener el título de Doctor en Ciencias en Ingeniería Mecánica

Presenta:

M.C. Francisco Gabriel Granados Martínez

Directora:

Dra. Lada Domratcheva Lvova

Codirectora:

Dra. Nelly Flores Ramírez

Morelia, Mich., Marzo 2019



AGRADECIMIENTOS

A mi esposa.

A mis padres.

A mis hermanos.

RESUMEN

El uso de nanoestructuras en el desarrollo de nuevos materiales es una opción asequible a los grandes desarrollos tecnológicos de nuestra era. Los nanotubos y otras nanoestructuras de carbono han demostrado poseer propiedades físicas y químicas extraordinarias; algunas de sus características han sido desarrolladas teóricamente y otras ya han sido comprobadas experimentalmente. Se ha propuesto el uso de estas estructuras a través de la formación de materiales compuestos, en donde se puedan utilizar sus características y aprovechar también las de otros materiales. Uno de los principales desafíos al utilizar las nanoestructuras de carbono en compósitos es lograr una dispersión uniforme en el material que las recibe, ya que tienden a aglomerarse debido a las fuerzas intermoleculares que existen entre ellas. El objetivo de la presente investigación fue obtener y caracterizar un material compuesto en base a nanotubos de carbono funcionalizados y oligómeros de estireno con terminación hidroxilo para analizar su dispersión y las propiedades mecánicas y eléctricas del sistema. Para alcanzar las metas establecidas se obtuvieron nanotubos de carbono prístinos, funcionalizados y nanobeads de carbono; se sintetizó un polímero con terminación hidroxilo a través del uso de un agente de transferencia de cadena. Se dispersaron nanoestructuras de carbono en el polímero con y sin la aplicación de campos magnéticos durante la formación de los compósitos para promover su dispersión. Se utilizaron técnicas de microscopía electrónica, microscopía de transmisión, espectroscopía Raman, FTIR y también de difracción de rayos X para caracterizar los materiales. A través del uso de espectroscopía Raman y difracción de rayos X se demostró que las nanoestructuras denominadas nanobeads de carbono poseen una mayor cristalinidad que los nanotubos de carbono. La espectroscopía Raman permitió comprobar que existe interacción entre los materiales que forman a los compósitos, relacionado con cambios en sus propiedades mecánicas y eléctricas. El mayor valor de dureza (91.16 HV) se obtuvo para compósitos que contienen 1.6 % de nanotubos de carbono funcionalizados, este valor fue 5 veces mayor al polímero sin adición de material de refuerzo.

PALABRAS CLAVE: Nanotubos de Carbono, Poliestireno, Espectroscopía Raman, Dureza, Conductividad.

ABSTRACT

The nanostructures materials are a preferment option to the high growth technological changes. The remarkable nanotubes and other carbon nanostructures properties, have been theoretically and experimentally tested. These nanostructures can be used as reinforcement materials in composites; the researches main challenge is the dispersion of these carbon materials in different matrices due to the intermolecular forces among them that lead to cluster formations. The aim of this research was the synthesis and characterization of a composite material from carbon nanotubes and styrene oligomers with hydroxyl end groups, to analyze their dispersion and mechanical and electrical properties. Pristine and functionalized carbon nanotubes, carbon nanobeads and polystyrene with hydroxyl end groups were synthesized; furthermore, magnetic fields were applied to the composites to promote their dispersion. The materials were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, FTIR, Raman spectroscopy and X ray diffraction. The carbon nanobeads structures demonstrated higher crystallinity than the carbon nanotubes. The Raman spectroscopy has demonstrated interaction between carbon nanostructures and polymers, a relation that changes their mechanical and electrical properties. The composites formed with functionalized carbon nanotubes (1.6 wt%) had the highest hardness value (91.16 HV), five times over the pristine polymer.

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABLAS	10
ECUACIONES	10
ABREVIATURAS	11
GLOSARIO	13
CAPÍTULO 1	15
INTRODUCCIÓN.....	15
OBJETIVO	17
JUSTIFICACIÓN	18
HIPÓTESIS	19
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	20
2.1 Nanoestructuras de carbono.....	20
2.1.1 Nanotubos de carbono.	21
2.1.2 Mecanismos de crecimiento.	23
2.1.3 Métodos de funcionalización.....	24
2.1.4 Nanobeads de carbono.....	26
2.2 Polímeros.	26
2.2.1 Métodos de polimerización.	28
2.2.2 Oligoestireno y Poliestireno.	29
2.3 Materiales compuestos.	32
2.3.1 Polímeros y nanotubos de carbono.	33

2.4 Campos magnéticos.....	36
2.4.1 Alineación de nanotubos de carbono con campo magnético.....	36
2.5 Técnicas de caracterización.....	38
2.5.1 Microscopía electrónica de barrido.....	38
2.5.2 Microscopía electrónica de transmisión.....	39
2.5.3 Espectroscopía de energía dispersa.....	39
2.5.4 Espectroscopía infrarroja.....	39
2.5.5 Espectroscopía Raman.....	40
2.5.6 Difracción de Rayos X.....	41
2.5.7 Microdureza Vickers.....	42
2.5.8 Resistividad.....	43
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	44
3.1 Desarrollo experimental.....	44
3.1.1 Reactivos y solventes.....	44
3.1.2 Obtención de nanoestructuras de carbono.....	46
3.1.3 Funcionalización de CNTs.....	48
3.1.4 Obtención de PSOH.....	49
3.1.5 Obtención de compósitos de nanoestructuras de carbono y PSOH.....	51
3.1.6 Construcción de estructuras para proveer campos magnéticos.....	51
3.2 Técnicas de caracterización.....	52
3.2.1 Microscopía electrónica de barrido.....	52
3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión.....	53
3.2.2 Espectroscopía de energía dispersa.....	53
3.2.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	53

3.2.4 Espectroscopía Raman.....	54
3.2.5 Difracción de Rayos X.	54
3.2.6 Micro dureza Vickers.	55
3.2.7 Resistividad y conductividad eléctrica.	55
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
4.1 Nanotubos de carbono.	57
4.1.1 SEM y EDS de CNTs.	57
4.1.2 FTIR y Raman de CNTs.....	60
4.1.3 XRD y TEM de CNTs.	67
4.2 Nanobeads de carbono.....	70
4.2.1 SEM y EDS de CNBs.....	70
4.2.2 FTIR y Raman de CNBs.....	72
4.2.3 XRD y TEM de CNBs.....	74
4.3 Compósitos.	77
4.3.1 SEM y EDS de compósitos.	83
4.3.2 FTIR y Raman de compósitos.	86
4.3.3 Dureza Vickers de compósitos.	91
4.3.4 Conductividad de compósitos.....	93
CONCLUSIONES.....	95
BIBLIOGRAFÍA.....	98
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....	104
PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS.....	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de los nanotubos: a) enrollamiento, b) armchair, c) zig-zag [18].	21
Figura 2. Mecanismos de crecimiento: a) de punta, b) de base [24].	24
Figura 3. Formas de las moléculas poliméricas: a) lineal, b) ramificada, c) cruz, d) peine, e) escalera, f) semiescalera, g) red [32].	27
Figura 4. Formación de poliestireno: a) monómero de estireno, b) molécula de poliestireno, c) cadena de poliestireno [32].	32
Figura 5. Dispersión Raman [72].	41
Figura 6. CVD: a) Reactor 1, b) Reactor 2.	47
Figura 7. Funcionalización de CNTs: a) mezcla inicial, b) lavados con agua destilada.	49
Figura 8. Reacción general para la obtención de PSOH.	50
Figura 9. Campos magnéticos: a) configuración de imanes de neodimio, b) Gaussímetro.	52
Figura 10. Equipos de microscopía electrónica: a) FESEM, b) SEM, c) TEM.	53
Figura 11. Equipos de espectroscopía: a) FTIR, b) Raman.	54
Figura 12. Equipos: a) XRD, b) Microdurómetro Vickers.	55
Figura 13. Medición de resistividad: a) puntos de medición, b) multímetro, c) fuente de voltaje.	56
Figura 14. CNTs reactor 1: a) formación en bloques, b) diámetros.	57
Figura 15. CNTs reactor 2: a) crecimiento enredado, b) diámetros.	58
Figura 16. Espectro FTIR de CNTs sintetizados en: a) reactor 1, b) reactor 2.	60
Figura 17. Espectro FTIR de CNTs funcionalizados.	61
Figura 18. Espectro Raman CNTs, variación de potencia.	62
Figura 19. Espectro Raman de CNTs sintetizados en: a) Reactor 1, b) Reactor 2.	63
Figura 20. Espectro Raman de nanotubos de carbono tratados a: a) sin tratamiento térmico, b) 300 °C, c) 350 °C y d) 400 °C.	65
Figura 21. Espectro XRD de nanotubos de carbono: a) Reactor 1, b) Reactor 2.	67
Figura 22. Imágenes TEM de CNTs campo claro.	68
Figura 23. HRTEM de nanotubos de carbono: a) la punta, b) parte intermedia.	69

Figura 24. CNBs: a) morfología, b) imagen de electrones retrodispersados.....	70
Figura 25. Dimensiones de CNBs.	71
Figura 26. Espectro FTIR de CNBs.....	72
Figura 27. Espectro Raman de CNBs.....	73
Figura 28. Espectro XRD de nanobeads de carbono.	74
Figura 29. Imágenes TEM de CNBs: a) campo claro, b) campo oscuro.....	75
Figura 30. HRTEM de nanobeads de carbono: a) interior con láminas de carbono, b) interior hueco.	75
Figura 31. Compósitos CNTs-PSOH: a) superficie, b)vista lateral.....	84
Figura 32. Compósitos CNTs-PSOH 300 mT: a)borde, b)superficie.....	84
Figura 33. Compósitos FCNTs-PSOH 300 mT: a) borde, b)superficie.	85
Figura 34. FTIR de compósitos de nanoestructuras y PSOH.	86
Figura 35. FTIR de compósitos de nanoestructuras y PSOH bajo la influencia de campos magnéticos.	87
Figura 36. Comparación espectro Raman PSOH y compósito.....	88
Figura 37. Espectro Raman CNTs-PSOH, desaparición de la señal G'.....	89
Figura 38. Espectro Raman CNBs-PSOH, desplazamiento en las señales.	90
Figura 39. Espectro Raman FNCTs-PSOH, desplazamiento de señales y aumento de intensidad.....	90
Figura 40. Microdureza Vickers en compósitos CNTs-PSOH: a) sin campo magnético, b) formados con campo de 300 mT.	91
Figura 41. Microdureza Vickers en compósitos CNBs-PSOH: a) sin campo magnético, b) formados con campo de 300 mT.	92
Figura 42. Microdureza Vickers en compósitos FCNTs-PSOH: a) sin campo magnético, b) formados con campo de 300 mT.	92
Figura 43. Conductividad eléctrica de compósitos de nanoestructuras de carbono y PSOH.	93

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Relación molar para obtención de PSOH.	50
Tabla 2. EDS de nanotubos de carbono, presentado en porcentaje atómico.	59
Tabla 3. EDS de CNTs funcionalizados, presentado en porcentaje atómico.	59
Tabla 4. Señales características Raman de CNTs prístinos.	64
Tabla 5. Intensidades y posiciones de las bandas principales de CNTs.	66
Tabla 6. EDS de nanobeads de carbono, presentado en porcentaje atómico.	71
Tabla 7. Compósitos de nanoestructuras de carbono y PSOH.	77
Tabla 8. EDS de PSOH prístino y compósito CNTs-PSOH, presentados en porcentaje atómico.	85

ECUACIONES

(1) Vector quiral.	21
(2) Peso molecular promedio en peso.	30
(3) Peso molecular promedio por número en cadenas.	31
(4) Valor del campo magnético.	36
(5) Ley de Bragg.	42
(6) Ecuación de Scherer.	42
(7) Dureza Vickers.	42
(8) Resistividad a través del método de los 4 puntos.	43
(9) Resistividad a través del método de Van der Pauw.	43
(10) Tamaño de cristal.	73

ABREVIATURAS

AIBN	Iniciador azobisisobutironitrilo.
\vec{C}_h	Vector quiral.
CNBs	Nanobeads de carbono.
CNBs-PSOH	Compósitos de nanobeads de carbono y oligómeros de estireno.
CNTs	Nanotubos de carbono.
CNTs-PSOH	Compósitos de nanotubos de carbono y oligómeros de estireno.
CVD	Deposición química de vapor.
EDS	Espectroscopía de energía dispersa.
FCNTs	Nanotubos de carbono funcionalizados.
FCNTs-PSOH	Compósitos de nanotubos de carbono y oligómeros de estireno.
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por la transformada de Fourier.
FWHM	Anchura a media altura.
HV	Dureza Vickers.
\overline{M}_n	Peso molecular promedio por números en cadenas.
\overline{M}_w	Peso molecular promedio por peso de cadenas.
MWCNTs	Nanotubos de carbono multicapa.
PM	Peso molecular.
PS	Poliestireno.
PSOH	Oligómeros de poliestireno con terminación OH.
ρ	Resistividad.
RBM	Modo de respiración radial de nanotubos de carbono.
St	Estireno.
SEM	Microscopía electrónica de barrido.
SWCNTs	Nanotubos de carbono de una capa.
TEM	Microscopía electrónica de transmisión.

XRD	Difracción de rayos X.
wt%	Porcentaje en peso.
2-MEOH	Agente de transferencia de cadena 2-mercaptano etanol.

GLOSARIO

Banda D: Banda característica de materiales de carbono en espectroscopía Raman. Se asigna al grafito residual mal organizado o que corresponde a los defectos en la hibridación. Se encuentra alrededor de 1340 cm^{-1} .

Banda G: Banda característica de materiales de carbono en espectroscopía Raman. Corresponde a la división E_{2g} del modo de estiramiento de grafito y se encuentra alrededor de 1580 cm^{-1} .

Banda G': Banda característica de materiales de carbono en espectroscopía Raman. Es un sobretono de la banda D y permite complementar la información de defectos y cristalinidad en las muestras de CNTs.

Benceno: Hidrocarburo aromático de fórmula molecular C_6H_6 .

Conductividad eléctrica: Medida de la capacidad de un material o sustancia para dejar pasar la corriente eléctrica a través de él. Es recíproco de la resistividad.

Ferroceno: Compuesto organometálico cuya fórmula es $Fe(C_5H_5)_2$.

Hibridación: Mezcla de varios orbitales atómicos para formar nuevos orbitales híbridos en un átomo.

Grupo funcional: Átomo o grupo de átomos que identifica a una clase de compuestos orgánicos.

Número de onda: Magnitud de frecuencia que indica el número de veces que vibra una onda en una unidad de distancia, en espectroscopía se utilizan los ciclos por centímetro (cm^{-1}).

Material pristino: Material original que no ha llevado algún otro proceso.

Quilaridad: Propiedad de un objeto de no ser superponible con su imagen especular.

Resistividad eléctrica: Resistencia eléctrica específica de cada material para oponerse al paso de una corriente eléctrica.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En nuestra era, los seres humanos hemos logrado extraordinarios avances en distintos campos de la ciencia perfeccionando los conocimientos adquiridos dentro de cada una de ellas, con el fin de utilizarlos para mejorar nuestro entorno y sociedad. La investigación ha permitido al campo de la ingeniería desarrollar sobresalientes métodos y procesos para crear un sinnúmero de materiales, herramientas y máquinas.

La colaboración de grupos de trabajo interdisciplinarios ha proporcionado un nuevo enfoque y una apertura de paradigmas y límites que antes creíamos establecidos. La ciencia de los materiales ha dado un gran salto gracias a esta participación, estableciendo en la actualidad una rama denominada nanotecnología, que es el campo de la investigación que se encarga de estudiar, fabricar, diseñar y controlar materiales a nivel atómico [1].

A partir de los descubrimientos relacionados a nanoestructuras, se encontraron los nanotubos de carbono (CNTs), estructuras estudiadas ampliamente debido a sus excepcionales propiedades físicas y químicas [2, 3], ya que al ser incorporados con otros materiales, estas características pueden transferirse. La dispersión de nanotubos de carbono en matrices poliméricas es un método plausible para proveer propiedades eléctricas y mejorar las propiedades mecánicas de estas macromoléculas [4, 5]; para lograr esto, diferentes investigaciones se han enfocado en lograr interacciones entre los nanotubos y las matrices, ya que las fuerzas de Van der Waals usualmente aglomeran a los CNTs y esto impide lograr una buena dispersión de los materiales [6]. La modificación química de los nanotubos de carbono, añadiendo grupos funcionales por distintas técnicas químicas, ha logrado dispersarlos exitosamente [7, 8].

Distintos métodos han sido utilizados para lograr interacciones físicas y químicas entre los nanotubos de carbono y los polímeros, en donde, los enlaces covalentes entre las cadenas poliméricas y los CNTs son un factor preponderante en el desarrollo de materiales compuestos con nanotubos de carbono.

Las técnicas de espectroscopia han sido herramientas útiles para obtener cuantiosa información de las características de los materiales. La espectroscopia Raman puede identificar interacciones entre nanotubos de carbono y polímeros, además, se ha convertido en uno de los principales métodos para caracterizar CNTs debido a que puede analizar la calidad y determinar su estructura microscópica sin utilizar otras técnicas que pueden ser complicadas y costosas.

La presente investigación propone el uso de nanotubos de carbono funcionalizados para incorporarse en matrices de oligómeros de estireno con terminación hidroxilo y obtener un material compuesto con propiedades uniformes.

OBJETIVO

Obtener y caracterizar un material compuesto en base a nanotubos de carbono funcionalizados y oligómeros de estireno con terminación hidroxilo para analizar su dispersión y las propiedades mecánicas y eléctricas del sistema.

Objetivos específicos.

- Obtener nanotubos de carbono multicapa por el método de deposición química de vapor y funcionalizarlos.
- Obtener oligoestirenos con terminación hidroxilo mediante el uso de un agente de transferencia de cadena vía radicales libres.
- Obtener sistemas utilizando nanotubos de carbono prístinos y funcionalizados en matrices de oligómeros de estireno con terminación hidroxilo.
- Realizar la caracterización de los sistemas y de los materiales prístinos mediante microscopía electrónica, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopia Raman para conocer la morfología, estructura e interacciones moleculares.
- Determinar la micro dureza Vickers y realizar mediciones de resistividad eléctrica en los sistemas de nanotubos de carbono y oligómeros de estireno con terminación hidroxilo.

JUSTIFICACIÓN

El aumento exponencial en la población mundial nos lleva a reflexionar acerca del uso de los recursos con los que contamos actualmente, nos encontramos en un punto de inflexión en el que es necesario incrementar el uso de materiales que nos permitan desarrollar tecnologías que utilicen recursos renovables y que prevengan la contaminación. En las películas conductoras se encuentra un gran potencial para ser utilizadas en algunos dispositivos como las células solares y en conjunto con algún material dieléctrico puede sustituir a las pilas convencionales, llevando a cabo grandes proyectos en los que se pueden utilizar energías renovables sin intermitencia.

Los nanotubos de carbono ofrecen propiedades únicas, en el caso de la formación de materiales conductores pueden unirse con otras moléculas y proveer esta característica; el mayor impedimento para adquirir esta propiedad en todo el sistema es la baja dispersión que se presenta debido a que los nanotubos sintetizados usualmente se aglomeran por fuerzas intermoleculares. La búsqueda de métodos eficientes que conlleven a una buena dispersión abren la oportunidad de desarrollar nuevos materiales y nuevas tecnologías.

En general la producción de nanomateriales se caracteriza por utilizar una gran cantidad de solventes y precursores que pueden dañar al medio ambiente, así como por el empleo de grandes cantidades de energía para su obtención. Es imperativo desarrollar métodos de producción que contribuyan a disminuir el impacto ambiental y que formen parte de la química sostenible [9]. El uso de equipos experimentales para la obtención de nanomateriales permite proponer procedimientos que pueden ser utilizados posteriormente a mayor escala.

HIPÓTESIS

Es posible incorporar nanotubos de carbono a matrices de oligómeros de estireno con terminación hidroxilo a través de su funcionalización, mejorando su dispersión y promoviendo su interacción, obteniendo un material compuesto con cambios en sus propiedades mecánicas y eléctricas.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Nanoestructuras de carbono.

El carbono es un elemento abundante en la naturaleza, la vida es posible por la estabilidad de los compuestos de carbono, resultado de la velocidad de las reacciones que los involucran [10]. El carbono puede enlazarse con elementos electronegativos y electropositivos, pero lo más importante, puede enlazarse consigo mismo a través de enlaces simples, dobles o triples [3]; los alótropos de carbono, como el diamante, el grafito y carbón amorfo se construyen de enlaces covalentes de átomos de carbono [11]. El carbono tiene 4 electrones de valencia que ocupan los orbitales atómicos $1s^2$, $2s^2$, $2p_x^1$, and $2p_y^1$. Cuando los 4 electrones de valencia contribuyen a formar enlaces covalentes, el carbono es tetravalente y forma hibridaciones sp^3 . En la hibridación sp^2 , tres electrones forman enlaces covalentes (σ) en un plano y el cuarto electrón forma un enlace π [3, 11]. Los electrones π se encuentran deslocalizados y proveen al grafito su conductividad eléctrica.

Se han descubierto nanoestructuras que poseen propiedades físicas y químicas diferentes de aquellas encontradas en el grafito y el diamante. Los fullerenos ocupan un lugar importante dentro de estos descubrimientos, ya que fueron reportados a finales del siglo XX por Kroto, remarcando las propiedades químicas que obtenía esta nanoestructura de carbono al tener la simetría de un balón de football [12]. Se espera que el desarrollo tecnológico de nuestra era sea a través de la producción y uso de nanoestructuras, dentro de las cuales encontramos a los nanotubos, nanoesferas y nanobeads de carbono (CNBs) [13-15].

2.1.1 Nanotubos de carbono.

Estas magníficas estructuras fueron reportadas desde 1991 por Sumio Iijima [16]. Los nanotubos de carbono se pueden visualizar como una capa de grafito que ha sido enrollada en un tubo. Las propiedades de los CNTs dependen del arreglo atómico (como se enrolla), el diámetro y largo de los tubos y la morfología o nanoestructura. Los nanotubos pueden ser de una sola capa (SWCNTs) o multicapa (MWCNTs), los últimos son compuestos simplemente de varios SWCNTs concéntricos.

La estructura atómica de los nanotubos es descrita en términos de la quiralidad del tubo, el cual es definido por el vector quiral \vec{C}_h y el ángulo quiral θ . Este vector puede ser descrito por medio de la ecuación:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1)$$

en donde los enteros (n, m) representan el número de pasos a lo largo de los enlaces de carbono de la red hexagonal y \vec{a}_1 y \vec{a}_2 son vectores unitarios. El ángulo quiral determina la cantidad de giro en el tubo. Los nanotubos son nombrados como “armchair” cuando $n = m$ y además el ángulo θ sea 30° ; se denominan “zigzag” cuando $m = 0$ y su ángulo θ es de 0° ; cuando $n > m > 0$ y $0^\circ < \theta < 30^\circ$ se llaman nanotubos “quirales” [17, 18]. En la figura 1 se muestra la manera en que se pueden enrollar los nanotubos y su representación.

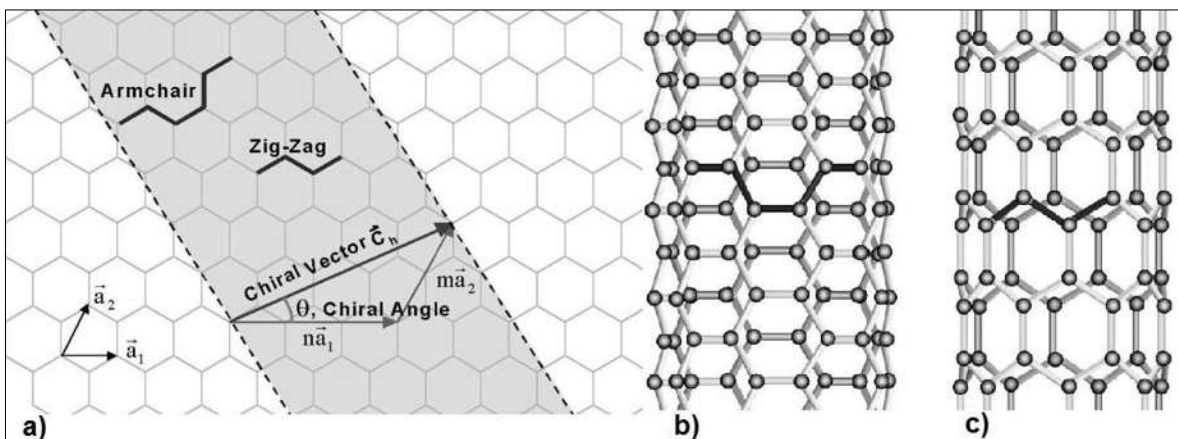


Figura 1. Estructura de los nanotubos: a) enrollamiento, b) armchair, c) zig-zag [18].

Los principales métodos para obtener nanotubos de carbono y otras nanoestructuras incluyen el arco eléctrico, la ablación láser, la electrólisis y la deposición química de vapor.

En el método del arco eléctrico se genera una corriente entre dos barras de grafito dentro de una atmósfera de helio. El ánodo se consume al generar el arco eléctrico y a su vez se crea un depósito en el cátodo. Los nanotubos que se extraen de la corona interna del depósito del cátodo son multicapa y sus diámetros varían desde 2 hasta 30 nanómetros, el espacio entre las capas es de 0.34 a 0.36 nanómetros [19, 20]. Este método se utiliza comúnmente y puede tener hasta un 30% de rendimiento en la producción de los CNTs [21].

En la ablación láser se hace incidir un láser de alta potencia en un blanco de grafito que se encuentra dentro de un horno a 1200 °C. La condensación del material generado por el láser es la responsable de la formación de los nanotubos. Cuando al blanco de grafito se le añade un metal como el níquel o el cobalto, se producen nanotubos de una sola capa [19]. Con este método de ablación se puede producir hasta un 70% de CNTs, pero es costoso y no son susceptibles de producción a gran escala [21].

La electrólisis involucra el paso de corriente directa entre dos electrodos de grafito sumergidos en una sal fundida de cloruro de litio a 600°C en una atmósfera de argón. En este método las variables que más afectan la formación de los CNTs son la profundidad del cátodo en la sal derretida y la corriente que se aplica [19].

El método de deposición química de vapor (CVD) consiste en calentar un hidrocarburo como benceno, acetileno, naftaleno, etileno u otro compuesto que contenga carbono, en la presencia de un metal de transición que actúa como catalizador (hierro, cobre y níquel generalmente). Se utiliza algún gas de proceso como amoníaco, nitrógeno e hidrógeno principalmente [22]. Es importante el tamaño de la partícula, el tipo de hidrocarburo y la temperatura, ya que estos parámetros controlan las dimensiones, morfología y

propiedades de los nanotubos [19]. El sustrato en donde crecen, también puede ser recubierto con un catalizador para promover la formación de CNTs [23]. El método de CVD es el más utilizado por su bajo costo, alto rendimiento y su flexibilidad que le permite ser usado a gran escala. Kumar et al. sugieren que las aleaciones son conocidas por ser mejores catalizadores que los metales puros y que las trimetálicas pueden dar resultados interesantes, aunque la interpretación de estos se dificulta [24].

2.1.2 Mecanismos de crecimiento.

Se han propuesto diferentes mecanismos de crecimiento de los CNTs por CVD, Kumar y Ando sugieren que cuando el vapor del precursor orgánico entra en contacto con las nanopartículas calientes de metal, primero, se descompone en especies de carbono e hidrógeno; el hidrógeno se mueve hacia afuera y el carbono se disuelve en el metal. Después de alcanzar el límite de solubilidad en el metal por la temperatura el carbono disuelto precipita en cristales en forma de una red cilíndrica sin tener enlaces sueltos y por lo tanto energéticamente estables. La descomposición del hidrocarburo es exotérmica y por lo tanto libera calor en la zona donde está el metal expuesto; mientras la cristalización es un proceso endotérmico y absorbe algo del calor. Este gradiente de temperatura dentro de la región mantiene la reacción. Después de que se realiza este proceso, proponen dos modelos de crecimiento: el modelo de crecimiento de punta y el modelo de crecimiento de base [24, 25].

a) Modelo de crecimiento de base.

Cuando la interacción entre el sustrato y el catalizador es fuerte, la descomposición del precursor y la difusión del carbono es parecida a lo descrito en el modelo de punta, pero aquí el carbono precipita en forma de domo esférico, el cual se extiende hacia arriba en forma de un cilindro de grafito. La deposición del hidrocarburo es alrededor de la superficie de la periferia del metal. Este crecimiento toma a la partícula metálica como raíz en su base [24]. El mecanismo se representa en la Fig. 2a.

b) Modelo de crecimiento de punta.

Cuando la interacción entre sustrato y catalizador es débil, el precursor orgánico se descompone en la superficie del metal, el carbono se difunde a través del metal y los nanotubos precipitan hacia afuera desde el fondo de la partícula del catalizador, llevando la partícula fuera del sustrato. El crecimiento continúa hasta que el metal es completamente cubierto con carbono en exceso [24]. En la Fig. 2b se observa este mecanismo.

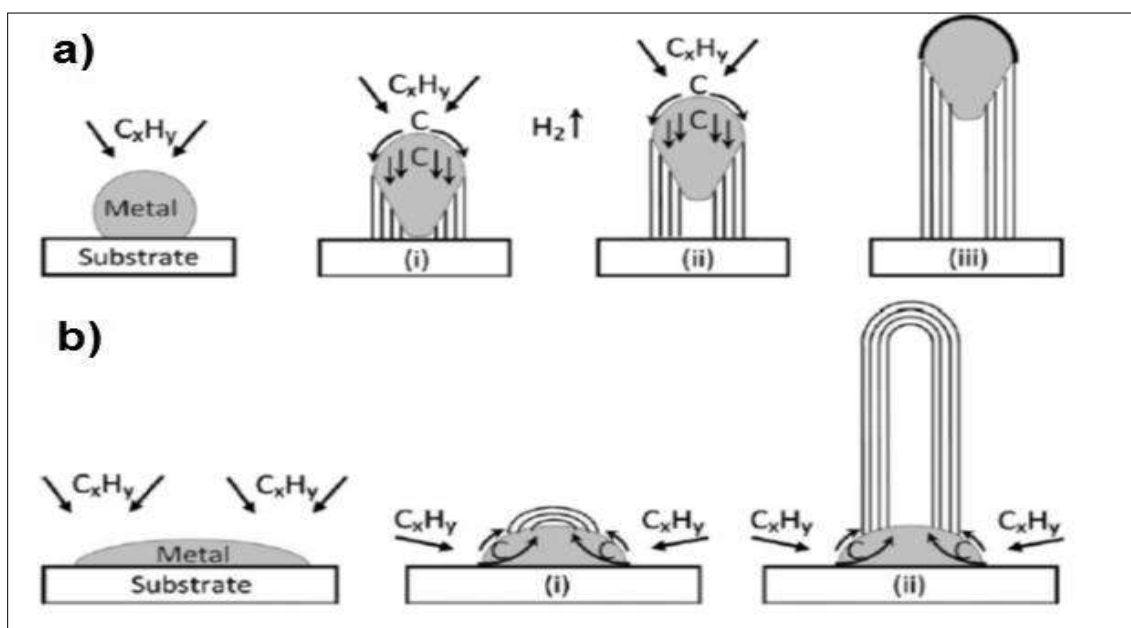


Figura 2. Mecanismos de crecimiento: a) de punta, b) de base [24].

2.1.3 Métodos de funcionalización.

Los nanotubos de carbono generalmente se aglomeran por las fuerzas de Van der Waals existentes entre ellos, es por esto que es difícil dispersarlos y alinearlos en matrices de polímeros. Si se busca obtener un material que contenga las características de los CNTs es necesario el poder dispersarlos y alinearlos para obtener las mismas propiedades en toda la matriz. La funcionalización de los CNTs es una manera efectiva de prevenir la

agregación de los CNTs dentro de la matriz de polímeros. Sahoo et al. mencionan tres métodos principales: la funcionalización de defectos, funcionalización covalente y la funcionalización no covalente [26].

En la funcionalización por defectos, los CNTs son purificados por métodos de oxidación para remover las partículas de metal o el carbono amorfo del material. En estos métodos, los defectos son observados en los extremos abiertos de los CNTs. Los SWCNTs se rompen en tubos muy cortos de longitudes entre 100 y 300 nm. En un estudio realizado por Mawhinney et al. [27], se encontró que aproximadamente el 5% de los átomos de carbono en los SWCNTs se localizaban en sitios defectuosos.

La funcionalización no covalente de los CNTs se refiere a la adsorción física y/o envoltura de polímeros a la superficie de los nanotubos de carbono. Las paredes laterales de grafito en los CNTs proveen la posibilidad de interacciones de apilamiento con polímeros conjugados, así como polímeros orgánicos que contienen átomos con un par de electrones libre. La ventaja de la funcionalización no covalente es que no destruye el sistema conjugado de las paredes de los CNTs y por lo tanto no afecta las propiedades estructurales del material, pero si mejora su solubilidad y su capacidad de procesamiento [28]. Este tipo de funcionalización involucra generalmente surfactantes, biomacromoléculas o envolvimiento con polímeros. Los CNTs pueden dispersarse bien en agua usando surfactantes aniónicos, catiónicos y no iónicos. La interacción entre estos depende de la naturaleza del surfactante, tales como su longitud de la cadena de alquilo, el tamaño del grupo y la carga. La desventaja principal de la adhesión no covalente, es que las fuerzas, entre la molécula que envuelve y el nanotubo, pueden ser débiles, así como la eficiencia de transferencia de carga en un compuesto con relleno de CNTs [26].

Por la curvatura de los nanotubos de carbono, los electrones de los enlaces π de la hibridación sp^2 de átomos de carbono, son más reactivos que en una hoja plana de grafeno, por lo que tienen una mayor tendencia a unirse de forma covalente con especies químicas. En el caso de la funcionalización covalente, la simetría de los CNTs es

interrumpida cambiando los átomos de carbono sp^2 a átomos de carbono sp^3 y las propiedades de los nanotubos, como por ejemplo, su transporte de electrones, son influenciados. Esta funcionalización puede mejorar la solubilidad, así como la dispersión en solventes y polímeros [28].

2.1.4 Nanobeads de carbono.

Sintetizar nanoestructuras de carbono a través del método de deposición química de vapor, conlleva a distinguir las diferentes regiones dentro del reactor, en donde las condiciones de temperatura y velocidad de flujo son diferentes y por lo tanto, las estructuras que se encuentran dentro del reactor pueden tener distinta morfología [29]. Los nanobeads de carbono pueden considerarse como un subproducto cuando se sintetizan nanotubos de carbono, sin embargo, no se les había dado suficiente importancia debido a que su separación se dificultaba y por lo tanto no era posible aislarlos [30, 31].

2.2 Polímeros.

Un polímero es una molécula larga compuesta de unidades repetidas o monómeros, unidos por enlaces covalentes y se distinguen por tener masas molares grandes [32, 33]. Los monómeros son compuestos de bajo peso molecular que pueden unirse a otras moléculas pequeñas para formar macromoléculas de cadenas largas. Los polímeros pueden ser orgánicos e inorgánicos.

Los polímeros se utilizan en un número sorprendente de aplicaciones, a menudo son utilizados como fibra y como matriz en compuestos. Los polímeros comerciales son materiales ligeros resistentes a la corrosión, de baja resistencia y rigidez, y no son adecuados para el uso a altas temperaturas. Los polímeros ingenieriles están diseñados para dar una mejor resistencia o un mejor rendimiento bajo ciertas condiciones. Propiedades físicas de algunos polímeros son la transparencia y su aislamiento eléctrico. En general los polímeros son resistentes a la corrosión y al ataque químico [34].

Las unidades de los polímeros pueden estar conectadas de diferentes maneras como se representa en la figura 3. En un polímero lineal, los monómeros se encuentran unidos unos con otros en una secuencia lineal (Fig. 3a). Las unidades terminales en estas moléculas son diferentes de las internas para satisfacer los requerimientos de valencia. Un polímero ramificado es diferente al lineal, en estos polímeros las ramas pueden ser largas o cortas; las ramificaciones pueden ser en forma de cruz, de peine o las moléculas pueden tener dobles ataduras y llamarse polímeros en escalera (Fig. 3b,c,d,f). Cuando diferentes ramas de los polímeros son interconectadas, se forman estructuras en red (Fig. 3g). El término polímero se puede aplicar a la unión de varias moléculas que pueden ser iguales o diferentes; si hay más de dos unidades estructurales diferentes, el término utilizado es copolímero [32].

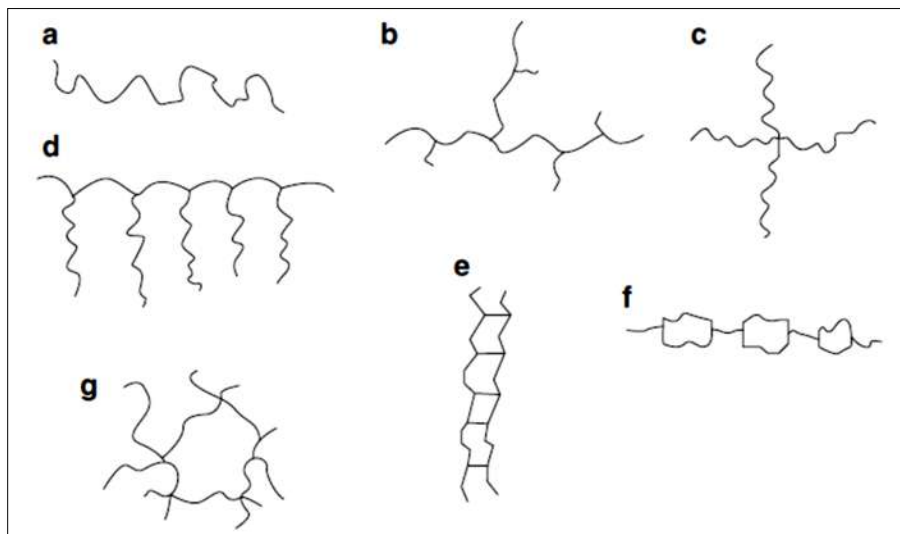


Figura 3. Formas de las moléculas poliméricas: a) lineal, b) ramificada, c) cruz, d) peine, e) escalera, f) semiescalera, g) red [32].

Una clasificación de los polímeros es en función de su comportamiento mecánico y térmico; está relacionada con la manera en que se unen las moléculas en los polímeros como se describió anteriormente.

Los polímeros termoplásticos se componen de largas cadenas producidas al unir moléculas pequeñas y típicamente se comportan de una manera plástica y dúctil. Al ser calentados a altas temperaturas se ablandan y se conforman por un flujo viscoso.

Los polímeros termoestables están compuestos por largas cadenas de moléculas con fuertes enlaces cruzados entre las cadenas para formar estructuras de redes tridimensionales. Estos polímeros generalmente son más resistentes que los termoplásticos.

Los elastómeros, tienen una estructura intermedia, en la cual se permite que ocurra una ligera formación de enlaces cruzados entre las cadenas. Los elastómeros tienen la capacidad de deformarse elásticamente en grandes cantidades sin cambiar de forma permanentemente [34].

2.2.1 Métodos de polimerización.

Los polímeros se forman mediante la creación de enlaces químicos entre moléculas pequeñas o monómeros para formar moléculas grandes o polímeros. Un sistema de clasificación de las reacciones puede ser de adición o de condensación [35].

La polimerización de adición o de crecimiento en cadena se inicia con una especie reactiva producida de un iniciador o catalizador. Dependiendo del centro activo, la polimerización en cadena puede dividirse por radicales libres, aniónica y catiónica [36].

a) Polimerización por adición de radicales libres.

La polimerización por adición de radicales libres comienza cuando se añade un iniciador al monómero. El iniciador forma radicales libres con un sitio reactivo (un electrón desapareado), que atrae a uno de los átomos de un monómero. Cuando ocurre esta reacción, el sitio reactivo se transfiere al otro átomo de carbono del monómero y se empieza a formar una cadena. Una segunda unidad de repetición se puede fijar en este

nuevo sitio, alargándose la cadena. Este proceso continuará hasta formar una larga cadena. Los iniciadores tienen una vida corta, estos reaccionan entre sí, además de reaccionar con el monómero.

La unión de las cadenas se hace a una gran velocidad al principio, cuando la polimerización está casi terminada, los monómeros que aún permanecen tienen que recorrer grandes distancias para encontrar sitios activos, lo que disminuye la velocidad de crecimiento.

La terminación de este mecanismo puede darse de varias maneras, la primera es que dos cadenas en crecimiento se encuentren y se combinen en una sola, la segunda es que el radical actúe inestablemente y se aparee sin dar origen a otro radical libre [34]. El crecimiento de la cadena también puede controlarse, utilizando agentes de transferencia de cadena funcional que detengan o prolonguen este crecimiento, estos también evitan la interacción con otra cadena polimérica [37].

b) Polimerización por condensación.

Los polímeros formados mediante reacciones de condensación o polimerización de crecimiento por pasos producen estructuras y propiedades similares a los polímeros lineales por adición. El mecanismo de polimerización por pasos requiere de por lo menos dos monómeros diferentes que participen en la reacción. La longitud de la cadena del polímero depende de la facilidad con la que se puedan difundir los monómeros hacia los extremos e intervenir en la reacción de condensación. El crecimiento de la cadena termina cuando ya no llegan más monómeros al extremo de las cadenas para continuar la reacción [34]. Se necesita una equivalencia casi exacta de los grupos funcionales para obtener polímeros de alta masa molecular [36].

2.2.2 Oligoestireno y Poliestireno.

El estireno es un monómero que se presta para la polimerización de radicales libres, catiónica, aniónica y por mecanismos de coordinación por sus características, como su baja polaridad. El estireno polimeriza más lento por mecanismo de radicales libres en la oscuridad que bajo la presencia de luz [32].

La producción de estireno es principalmente del etilbenceno por deshidrogenación [37, 38]. Existen otras propuestas para obtener un estireno más puro, que pueden reducir significativamente los costos de purificación y se encuentran aún en investigación [39].

La longitud promedio de un polímero lineal se representa por su grado de polimerización o número de unidades de repetición dentro de la cadena. Las propiedades de un polímero están relacionadas con sus pesos moleculares (PM) [32, 34]. Entre 5000 y 10000, es el peso molecular mínimo para las aplicaciones más prácticas de los polímeros [40].

Debido a que la longitud de la cadena de un polímero lineal varía considerablemente, se puede definir el peso molecular promedio de acuerdo al peso o al número.

El PM promedio por peso de cadenas se obtiene dividiendo las cadenas en rangos de tamaño y determinando qué fracción de las cadenas tienen pesos moleculares dentro de dichos rangos. El peso molecular promedio en peso \overline{M}_w es:

$$\overline{M}_w = \sum f_i M_i \quad (2)$$

donde M_i es el peso molecular medio de cada rango y f_i es la fracción del peso del polímero que tiene cadenas dentro de este rango.

El PM promedio por números en cadenas \overline{M}_n se basa en la fracción numérica de las cadenas dentro de cada rango de tamaño, su fórmula es:

$$\overline{M}_n = \sum x_i M_i \quad (3)$$

donde M_i sigue siendo el peso molecular medio de cada rango de tamaño y x_i es la fracción del número total de cadenas dentro de cada rango [34].

La polidispersidad es la razón entre $\overline{M}_w / \overline{M}_n$, esto se debe al grado de polimerización de cada fracción formada durante el proceso de reacción [32].

Teniendo en cuenta estas definiciones se puede decir que un oligómero es un polímero con un peso molecular muy bajo; consiste solamente en un pequeño número de monómeros que contiene solo algunas unidades repetidas, teniendo un grado de polimerización de 10 a 100 [32, 41]. Los PS que tienen bajo peso molecular se denominan oligoestirenos.

Un oligoestireno se comporta diferente a un PS de alto peso molecular, dentro de sus propiedades presenta una menor resistencia a la tensión. Un punto importante es que el área de una posible interacción intermolecular con algún compuesto químico es mayor al tener bajo peso molecular. Se ha demostrado la capacidad de los oligoestirenos para interactuar con moléculas de otros compuestos y algunos parámetros para controlar su PM [42, 43].

En estudios anteriores se ha sintetizado y utilizado oligoestirenos con terminación hidroxilo (PSOH) para estudiar su comportamiento e interacción con otros materiales inorgánicos [37, 40, 44, 45].

El poliestireno (PS) es un polímero sintético aromático, cuya materia prima es el monómero del estireno. Es considerado un polímero termoplástico que puede moldearse

fácilmente. En general tiene buenas propiedades mecánicas y térmicas, debido a sus enlaces de tipo covalente que mantienen unidas a sus moléculas [40].

En la figura 4a. se representa el monómero de estireno que contiene 8 carbonos (negro) y 8 hidrógenos (blanco), se forma de un anillo bencénico y un etileno; la figura 4b muestra la molécula de poliestireno, en donde ya no tiene un enlace doble como en su monómero y la figura 4c la formación de la cadena.

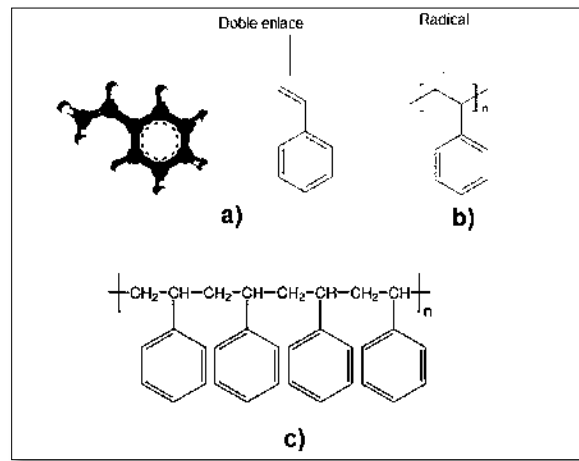


Figura 4. Formación de poliestireno: a) monómero de estireno, b) molécula de poliestireno, c) cadena de poliestireno [32].

El poliestireno ha tenido recientes innovaciones tecnológicas que lo hacen más competitivo comparado con otros polímeros termoplásticos, debido a su bajo costo [46]. Se utiliza por su dureza, rigidez, claridad óptica, estabilidad dimensional y excelente procesabilidad [35].

2.3 Materiales compuestos.

Los materiales compuestos se definen como la combinación de materiales metálicos, cerámicos o poliméricos que tienen una interfase identificable entre ellos. Uno de los materiales recibe el nombre de matriz y el otro material de refuerzo. Estos se unen para conseguir una combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales

originales. Se pueden seleccionar para lograr obtener rigidez, resistencia, peso, rendimiento a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad.

El más común de estos materiales es el plástico reforzado, en el que la matriz es un plástico y el relleno puede ser un metal, una cerámica o un polímero en forma de partículas, fibras cortas o fibras largas continuas. Las propiedades y la capacidad de tratamiento de los plásticos dependen de la estructura y de la composición química de los polímeros [34, 35].

2.3.1 Polímeros y nanotubos de carbono.

Debido a las propiedades de los CNTs se han hecho diversas investigaciones en el campo de materiales poliméricos interaccionando con nanotubos de carbono. Existe un esfuerzo inmenso para establecer las mejores condiciones para combinar la capacidad de carga mecánica o carga eléctrica de los nanotubos a un componente de un compuesto polimérico.

Para lograr esto, es necesaria una dispersión eficiente de los CNTs individuales y establecer una afinidad química fuerte con la matriz polimérica que la rodea. Varios métodos de modificación química de CNTs han demostrado bastante éxito en la introducción de partes funcionales que contribuyen a una mejor dispersión de nanotubos y eventualmente a un esparcimiento eficiente de los CNTs con la matriz polimérica.

Otra área que se encuentra en investigación es el injerto de macromoléculas sobre la superficie del nanotubo. Se espera que la adición de toda una cadena polimérica tenga gran influencia en las propiedades del nanotubo y su afinidad a matrices poliméricas, en comparación a la adición de funcionalidades de bajo peso molecular [28, 47].

Los nanotubos de carbono generalmente se aglomeran por las fuerzas de Van der Waals existentes entre ellos, es por esto que es difícil dispersarlos y alinearlos en matrices de polímeros [26].

Los métodos más comunes para preparar compuestos de CNTs y polímeros han sido mezclar ambos componentes en algún solvente y después evaporar para formar una película del compuesto. El protocolo general para todos los métodos de solución de procesamiento incluyen la dispersión de polvo de CNTs en un medio líquido por agitación vigorosa y/o tratamiento con ultrasonido, mezclando los CNTs dispersos con una solución de polímero y controlando la evaporación del solvente con o sin condiciones de vacío. En general la dispersión más eficiente de los nanotubos se consigue mediante baño ultrasónico o ultrasonido por punta [28].

Interacciones físicas y químicas entre rellenos inorgánicos y polímeros a menudo ocurren durante la mezcla por fundición. Este fenómeno ha sido confirmado por investigaciones teóricas y experimentales [48].

Propiedades mecánicas de los compósitos con CNTs.

Los nanotubos de carbono son un excelente material de refuerzo; cuando se ha combinado con polímeros ha modificado sus propiedades de dureza, módulo de elasticidad y la tensión que soporta antes de romperse. Una buena dispersión de los CNTs en las matrices es sustancial para obtener buenos resultados [26, 49]. Se han utilizado CNTs de una sola capa y multicapa, diversos materiales como resinas epóxicas y otros polímeros. Las cantidades que se utilizan varían entre 0.5 y 10 wt% de CNTs y han tenido aumentos de más de 300% en su módulo de elasticidad [50, 51].

Propiedades eléctricas de los compósitos con CNTs.

Los nanotubos de carbono son excelentes conductores, la hibridación sp^2 del carbono le permite transportar fácilmente electrones por los enlaces π . La teoría de percolación indica que a cierta concentración de CNTs en un polímero que es aislante, este comenzará a conducir electricidad; Sandler et al. ha encontrado este umbral con solo 0.0025 wt% en resinas epóxicas [52]. Este umbral de percolación depende de la dispersión, alineación, tamaño, grado de modificación de superficie de los nanotubos de carbono, el tipo de polímeros y el procedimiento de preparación de los compósitos [26, 53].

Por las distintas propiedades de cada matriz que conforman los compósitos, los resultados son específicos de cada material, algunos investigadores han encontrado un aumento en la conducción alineando los CNTs [54], mientras para otros autores, esta alineación disminuye la conductividad y prefieren mantenerlos dispersos [52]. Existen distintos métodos para medir la conductividad de los CNTs, teniendo algunos muy especializados con un alto grado de precisión [55]. Los mecanismos de conductividad y piezo resistividad de los nanotubos y polímeros se pueden aproximar a través de simulaciones moleculares en 3 dimensiones [56].

Esta propiedad conductora potencializa a los CNTs para aplicaciones con polímeros como en los sensores electroquímicos de electrodos de polímeros conductores. La combinación de las buenas características de los polímeros conductores con los CNTs resultan en un mejor desempeño de dispositivos de detección por sus propiedades eléctricas, electroquímicas y mecánicas [57].

Compósitos de CNTs con poliestireno.

Dentro de los compósitos de polímeros y nanotubos de carbono se encuentran algunas investigaciones utilizando al poliestireno como matriz, obteniendo resultados interesantes. Zhang et al. encontraron un nuevo tipo de polímeros conductores al mezclar nanotubos de carbono y poliestireno. Utilizaron dos métodos: la polimerización in situ en presencia de CNTs multicapa y la mezcla de una solución de poliestireno con nanotubos.

En los dos procedimientos se sonicaron por más de una hora. La resistividad de los compósitos disminuyó radicalmente por ambos métodos, siendo el primero más efectivo, sin embargo las cantidades que utilizaron fueron de hasta 30 wt% de CNTs [58]. En otro trabajo se observó la influencia de la concentración de nanotubos en la dureza del poliestireno obtenido por adición de radicales libres [59]. Tchoul reporta un umbral de percolación con una concentración de 0.17 a 0.3 wt% de SWCNTs al trabajar con poliestireno [60]. Las simulaciones moleculares realizadas por Tallury et al. muestran la preferencia del acomodo de las moléculas de poliestireno alrededor de un nanotubo [61].

2.4 Campos magnéticos.

Un campo magnético se puede producir por un imán permanente o utilizando corrientes eléctricas. El campo magnético entre dos piezas planas paralelas con polos magnéticos opuestos es aproximadamente uniforme si el área de las piezas es grande comparada con su separación. Una bobina de alambre con varias espiras es llamada solenoide, cuando se conduce una corriente eléctrica a través del mismo, se produce un campo magnético que tiende a ser uniforme dentro de las espiras.

Una buena aproximación para calcular la magnitud del campo magnético dentro de un solenoide se hace a través de la ley de Ampere, descartando en la integral cerrada los segmentos perpendiculares al campo magnético y despreciando también al campo fuera de las espiras, ya que es muy pequeño en comparación con el que se produce internamente. Por lo tanto la ley de Ampere para un solenoide se puede determinar como:

$$B = \mu_0 n I \quad (4)$$

donde B es el campo magnético, μ_0 la permeabilidad magnética del vacío, n es el número de espiras por unidad de longitud e I es la corriente [62].

2.4.1 Alineación de nanotubos de carbono con campo magnético.

Uno de los mayores desafíos para la utilización de los nanotubos de carbono es la dispersión y alineación en matrices poliméricas, a continuación, se mencionan algunas investigaciones en las que se utilizan distintas condiciones, métodos de síntesis y sus resultados.

Yoo et al. utilizó nanotubos de carbono funcionalizados, los cuales demostraron una buena dispersión en etanol. Usó un campo magnético de 5 T, logró resultados de alineación de los CNTs y fueron analizados por espectroscopía Raman. Los autores proponen que este tipo de nanotubos alineado en cristales líquidos pueden utilizarse para sistemas electromecánicos [63].

En su revisión Xie et al. comparan distintas metodologías para dispersar y alinear los nanotubos de carbono en compósitos con polímeros, incluyendo funcionalización química de los CNTs y la utilización de campos magnéticos. En la primer investigación mencionada se dispersaron nanotubos de carbono multicapa en una solución de poliéster y se aplicó un campo constante de 10 T, obteniendo propiedades eléctricas y mecánicas anisotrópicas. Por otro lado se analiza también otro estudio en el que utilizan un campo magnético mayor, de 25 T, para producir sistemas de nanotubos de carbono y resina epóxica; incrementando hasta en un 35% sus propiedades térmicas y eléctricas [64].

A diferencia de los autores anteriores Steiner y Dean reportaron que para mejorar la conductividad eléctrica de compósitos de tereftalato de polietileno y nanotubos de carbono de una sola capa, las variables principales son la concentración y dispersión, mientras la alineación tiene un papel secundario. No obstante proponen la utilización de campos magnéticos, trabajaron con 3.4 y 9 T, como un método para dispersar los SWCNTs prístinos porque interrumpen las interacciones de Van der Waals entre ellos [65].

2.5 Técnicas de caracterización.

La interacción de la materia con la radiación ocurre en todo el espectro electromagnético. El desarrollo de instrumentos de análisis espectroscópicos ha permitido comprender el fenómeno superficial a nivel molecular de algunas estructuras. Los distintos instrumentos de análisis trabajan con longitudes de onda específicos para recabar información [66].

2.5.1 Microscopía electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido o SEM, consta de un cañón de electrones, lentes condensadoras, lentes objetivo y un sistema de vacío. En este microscopio el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y la convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos. La operación típica de un microscopio electrónico de barrido consiste en un haz primario de electrones proveniente de un cañón electrónico el cual es enfocado sobre la muestra por medio de las lentes condensadoras; este fino haz de electrones puede barrer la muestra con las bobinas deflectoras, las señales derivadas de la acción del haz primario de electrones sobre la muestra son colectadas por un detector y luego procesadas y usadas para modular la brillantez de la pantalla del tubo de rayos catódicos, el cual también es barrido en sincronismo con el haz electrónico que barre la muestra. Por lo tanto al enfocar el haz a la muestra, al mismo tiempo se obtiene una imagen de su superficie sobre la pantalla de tubo de rayos catódicos, ya que la corriente recibida desde cualquier punto está determinada por las características de su superficie [67].

2.5.2 Microscopía electrónica de transmisión.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica que produce una proyección en dos dimensiones de la interacción de un rayo de electrones con la muestra. Las muestras que se analizan en este microscopio deben de ser lo suficientemente delgadas para que el haz de electrones las atraviese. Puede recolectar los electrones como el microscopio de barrido o mostrar un patrón de difracción de una dirección cristalográfica particular [68].

2.5.3 Espectroscopía de energía dispersa.

Dentro del SEM, se puede utilizar un detector de electrones secundarios. Estos son electrones de baja energía (2 a 5 eV) y se producen cuando un electrón del haz incidente interactúa con los electrones que están dentro de los orbitales de los átomos de la muestra de tal manera que son desprendidos y emitidos como electrones libres.

Estos electrones pueden escapar de la superficie solo si son generados muy cerca de la misma. Los electrones secundarios se consideran como aquellos con energías menores de 50 kV. Si los electrones en los orbitales en lugar de desprenderse del átomo son llevados a un nivel de mayor energía, queda el átomo excitado. Al volver a su estado de energía estable puede radiar la diferencia de energía como radiación X característica del átomo que la emite, lo cual permite realizar análisis químico [69].

2.5.4 Espectroscopía infrarroja.

La región del infrarrojo del espectro electromagnético se extiende desde el extremo del rojo del espectro visible hasta la región de las microondas. Esta región incluye radiación de longitudes de onda comprendidas entre 0.7 y 500 μm o, en número de onda, entre 14 000 y 20 cm^{-1} . La región espectral más utilizada es la región del infrarrojo intermedio, que cubre frecuencias de 4000 a 200 cm^{-1} (2.5 a 50 μ). La espectrometría de infrarrojo

involucra el examen de los modos rotacionales y vibracionales de torsión y flexión de los átomos en una molécula. En la interacción con la radiación infrarroja, parte de la radiación es absorbida a longitudes de onda específicas; la multiplicidad de vibraciones que ocurren simultáneamente produce un espectro de absorción muy complejo que es característico solamente de los grupos funcionales que están presentes en la molécula y de la configuración global de la misma [66, 70].

2.5.5 Espectroscopía Raman.

El efecto Raman resulta cuando un haz intenso de radiación monocromática pasa a través de una muestra cuyas moléculas producen un cambio en su polarizabilidad como resultado de sus movimientos vibracionales. Para que una vibración sea activa en el efecto Raman, debe cambiar la polarizabilidad de la molécula durante la vibración [71].

Si un cuanto de luz (light quantum) $h\nu_o$ golpea una molécula, tiene mayor probabilidad de ocurrir un proceso de dispersión elástica (dispersión Rayleigh de cuantos con energía $h\nu_o$). Un proceso inelástico, durante el cual la energía vibracional es intercambiada, tiene una menor probabilidad y es llamada dispersión Raman. Puede emitir cuantos de energía $h\nu_o \pm h\nu_s$.

El proceso que transfiere energía vibracional a la molécula y se dispersa un cuanto con menor energía ($h\nu_o - h\nu_s$), tiene mayor probabilidad que el proceso contrario; las líneas Raman que se refieren al efecto previamente descrito son nombradas Stokes. Por otro lado, si la molécula se encontraba en un estado vibracional excitado las líneas que se encuentran son llamadas anti-Stokes. Como se muestra en la figura 5, la energía no es suficiente para cambiar el estado electrónico de la molécula a uno de mayor energía, solo cambia el estado vibracional de la molécula [72].

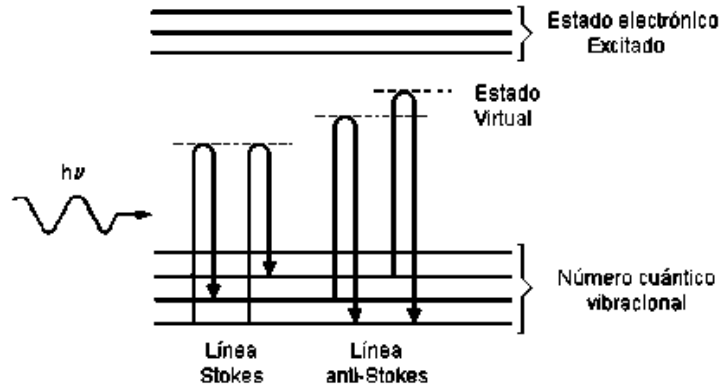


Figura 5. Dispersión Raman [72].

La espectroscopía Raman puede identificar características de los nanotubos de carbono y los diferentes tipos de interacciones que experimentan con los polímeros [73]; también se ha convertido en una de las principales herramientas de caracterización para CNTs debido a que puede analizar la calidad del material, la estructura del tubo y el confinamiento cuántico de electrones y fonones. Los datos mencionados anteriormente pueden ser adquiridos por distintas técnicas, sin embargo, requieren de preparación especial de muestras y consumen bastante tiempo [74].

2.5.6 Difracción de Rayos X.

Cada uno de los átomos contenidos en un cristal puede dispersar, en todas direcciones, a un haz de rayos X incidente sobre el cristal. La difracción de rayos X es un fenómeno que se produce al interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. En un cristal, los átomos se encuentran distribuidos en forma regular, repetitiva y ordenada. Los átomos localizados exactamente sobre los planos de un cristal, contribuyen a la intensidad del haz difractado [66].

A partir de los datos obtenidos a través de la difracción de rayos X, se puede calcular la distancia interplanar d a través de la ley de Bragg:

$$n = 2d\sin\theta \quad (5)$$

en donde n es un entero positivo, d el espacio entre las capas de átomos y θ el ángulo entre los rayos incidentes y la superficie del cristal.

El tamaño de cristal fue calculado a través de la ecuación de Scherer:

$$L = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (6)$$

en donde L es el tamaño de cristal, k el factor de forma, λ la longitud de onda, β la anchura a media altura (FWHM) y θ el ángulo de Bragg.

2.5.7 Microdureza Vickers.

La dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada, generada por otro cuerpo más duro, identificado como indentador con una forma y dimensiones determinadas. La dureza Vickers es un ensayo donde un penetrador de diamante con forma de pirámide cuadrangular es forzado sobre la superficie de la muestra. El ángulo α entre las caras de la pirámide es de 136 °. Después de realizar las indentaciones se mide la distancia de las diagonales en el objeto donde se dejó la huella y se determina la dureza con la siguiente fórmula:

$$HV = \frac{2P}{d^2} \operatorname{sen} \frac{\alpha}{2} \quad (7)$$

donde P es la carga utilizada y d es la longitud de la diagonal medida. Debido a que el vértice de la pirámide del indentador de diamante Vickers es agudo es posible realizar indentaciones de pequeña profundidad, que pueden ser de décimas de micras [35].

2.5.8 Resistividad.

La resistividad es la resistencia eléctrica específica de cada material para oponerse al paso de una corriente eléctrica. Existen dos métodos principales para medir resistividad en materiales delgados, ambos engloban el uso de una corriente que se hace pasar a través de la muestra y una medición de voltaje entre dos puntos de la misma.

El método de los 4 puntos, que consiste en establecer 4 zonas separadas a una distancia definida sobre una muestra de espesor y medidas uniformes. Si la distancia entre los puntos es la misma, se puede calcular bajo la ecuación:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} \quad (8)$$

en donde ρ es la resistividad, s la distancia entre puntas, V voltaje e I la corriente.

Por otro lado el método de Van der Pauw se puede utilizar en muestras delgadas con diferentes morfologías, además, al tomar las mediciones en distintos puntos del material se logra mayor precisión en la respuesta. Los contactos de medición deben estar en la periferia de la muestra y la misma no debe tener agujeros aislados dentro. La ecuación para este método se define como:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{V}{I} \quad (9)$$

en donde además de las variables anteriores se especifica d como el espesor de la muestra [75].

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

En este capítulo se describen los materiales, métodos y equipos utilizados para la obtención de nanoestructuras de carbono, su funcionalización, la polimerización de los oligómeros de estireno con terminación hidroxilo y la obtención de los sistemas de nanoestructuras de carbono con PSOH.

3.1 Desarrollo experimental.

3.1.1 Reactivos y solventes.

Argón. Ar (Argón de alta pureza, Infra).

Se utiliza sin tratamiento previo, es un gas incoloro, inodoro e insípido. Se mantiene en cilindro a presión.

Ácido nítrico. HNO_3 . (65%, Aldrich).

Se utiliza sin tratamiento previo, es un líquido altamente corrosivo que se utiliza para la oxidación de nanotubos de carbono.

Ácido sulfúrico. H_2SO_4 . (95%, Aldrich).

Se utiliza sin tratamiento previo, es un líquido altamente corrosivo que se utiliza para la oxidación de nanotubos de carbono.

Ácero inoxidable AISI 304.

Se pule el material antes de ser utilizado; acero inoxidable austenítico, antimagnético, no templeable. Excelentes propiedades de ductibilidad, buena resistencia a la corrosión y resistencia al golpe.

Azobisisobutironitrilo. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$ (AIBN; 98%, Aldrich).

El AIBN, se recristaliza dos veces. En un matraz bola provisto de un refrigerante se colocan 20 gramos de AIBN y 300 ml de metanol. Se calienta a ebullición y se deja a reflujo hasta obtener una disolución translúcida, enseguida se deja enfriar lentamente hasta temperatura ambiente. Los cristales formados se filtran y llevan a peso constante. Este procedimiento se repite dos veces. El AIBN recristalizado se mantiene protegido de la radiación UV y de la humedad.

Benceno. C_6H_6 (Benzene; 99.8%, Aldrich).

Se utiliza sin tratamiento previo. Es un líquido incoloro con olor dulce. Se evapora al aire rápidamente y es poco soluble en agua.

Estireno. C_8H_8 (Styrene; $\geq 99\%$, Aldrich).

Se utiliza sin tratamiento previo. Líquido incoloro de aspecto aceitoso, olor dulce y penetrante. Se mantiene bajo refrigeración.

Ferroceno. $(C_5H_5)_2$ (Ferrocene; 98%, Aldrich).

Se utiliza sin tratamiento previo. Es un sólido de color naranja, estable al aire que sublima fácilmente.

Nitrógeno. N_2 (Nitrógeno de alta pureza; 99%, Infra).

Se utiliza sin tratamiento previo. Gas incoloro, inodoro. Se mantiene en cilindro a presión y lugar seco a temperatura ambiente.

Tolueno $C_6H_5CH_3$ (Toluene; 99%, Aldrich).

Se utiliza sin tratamiento previo. Es un líquido incoloro con un característico olor aromático. Es menos denso que el agua, inmiscible en ella y sus vapores son más densos que el aire.

2-Mercaptano Etanol. $HOCH_2CH_2SH$ (2-MEOH; 98%, Aldrich).

Se utiliza sin tratamiento previo. El reactivo se mantiene bajo refrigeración y protegido de la radiación UV. Líquido ligeramente amarillo, de olor muy penetrante y desagradable.

3.1.2 Obtención de nanoestructuras de carbono.

La obtención de nanoestructuras de carbono se realizó a través de la técnica de deposición química de vapor; dentro de esta técnica se hicieron modificaciones en el reactor, obteniendo dos configuraciones diferentes. El “Reactor 1”, se distingue por el uso de un precursor de catalizador (ferroceno) y el “Reactor 2” destaca porque se utilizó una barra de acero inoxidable como catalizador.

El “Reactor 1” consistió en un tubo de cuarzo con medidas de 0.0254 m de diámetro por 1.2 m de largo (Fig. 6a); el tubo fue introducido dentro de 2 hornos eléctricos contiguos; el 1er horno se programó a una temperatura de 90°C y el 2do a una temperatura de 760 °C . Se utilizó benceno y ferroceno como precursores orgánicos, colocando 50 ml y 0.5 gramos respectivamente.

Un flujo constante de 80 ml/min de argón durante todo el proceso de síntesis, transportó los precursores orgánicos y evitó la combustión en el reactor. El benceno se colocó en un matraz y fue calentado previamente en una parrilla eléctrica a 60 °C. El ferroceno se colocó sobre el tubo de cuarzo a la mitad del primer horno, para sublimarlo y transportarlo a la zona de reacción. El proceso de pirólisis del benceno y ferroceno se produjo en el segundo horno. En el sustrato de cuarzo se formaron centros catalíticos de hierro, provenientes del precursor organometálico, en donde comenzó el crecimiento de las nanoestructuras.

El proceso se llevó a cabo durante 60 minutos, posteriormente se apagan los hornos y se cierra el flujo, esto permite enfriar el reactor hasta llegar a temperatura ambiente. La recolección del material se realiza girando el tubo de cuarzo verticalmente y colocando el producto en un recipiente de recolección. Por otro lado, el material que queda en las

paredes del tubo se desprende de la superficie rozándola continuamente con otro instrumento de cuarzo.

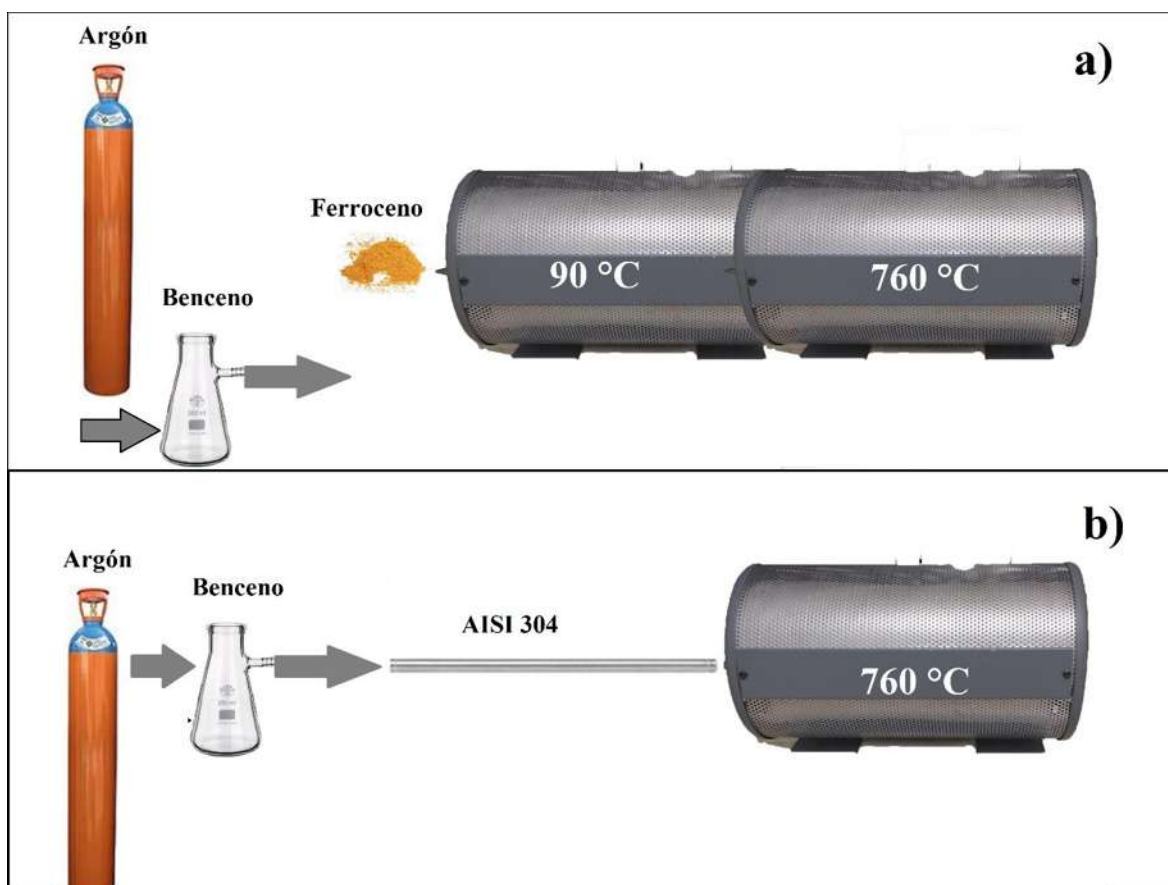


Figura 6. CVD: a) Reactor 1, b) Reactor 2.

El “Reactor 2” consistió en un tubo de cuarzo con un diámetro de 0.0254 m y 0.6 m de largo; en su interior se colocó una barra tubular de acero inoxidable AISI 304 de 0.006 m de diámetro (Fig. 6b). Se utilizó un solo horno programado a 760 °C. Como precursor orgánico en la síntesis se usó benceno, se colocó en un matraz y fue calentado previamente en una parrilla eléctrica a 60 °C. Durante la síntesis, se mantuvo un flujo de 80 ml/min de argón con la función de evitar el proceso de combustión y de transportar al precursor a la zona de reacción. La temperatura de la zona de reacción permitió la descomposición del benceno, comenzando el crecimiento de los CNTs sobre el tubo de

acero inoxidable, el cual actuó como catalizador; el proceso fue llevado a cabo durante 60 minutos.

Al enfriarse el reactor, se procedió a extraer la barra de acero del tubo de cuarzo y posteriormente se inició la recolección del producto formado sobre la superficie del acero inoxidable con un instrumento del mismo material.

3.1.3 Funcionalización de CNTs

Oxidación con ácidos

Se incorporaron 61.5 mg de CNTs a una mezcla de 200 ml de ácido sulfúrico y ácido nítrico en relación 3 a 1. La mezcla se mantuvo en agitación por ultrasonido en un equipo “Branson 1510 Ultrasonic Cleaner” (40 khz) durante 9 horas (Fig. 7a).

Posteriormente se añadieron 200 ml de agua destilada para comenzar a hacer una purificación de los nanotubos funcionalizados (FCNTs). Se utilizó el equipo Thermo Scientific CL2 centrifuge a 8000 rpm durante 30 min durante varios ciclos. Durante la centrifugación se sedimentaba el sólido, se separaba, se añadía nuevamente agua destilada y se volvía a repetir el proceso (Fig. 7b). La acidez de la mezcla se midió con un potenciómetro Thermo Scientific Orion Star.

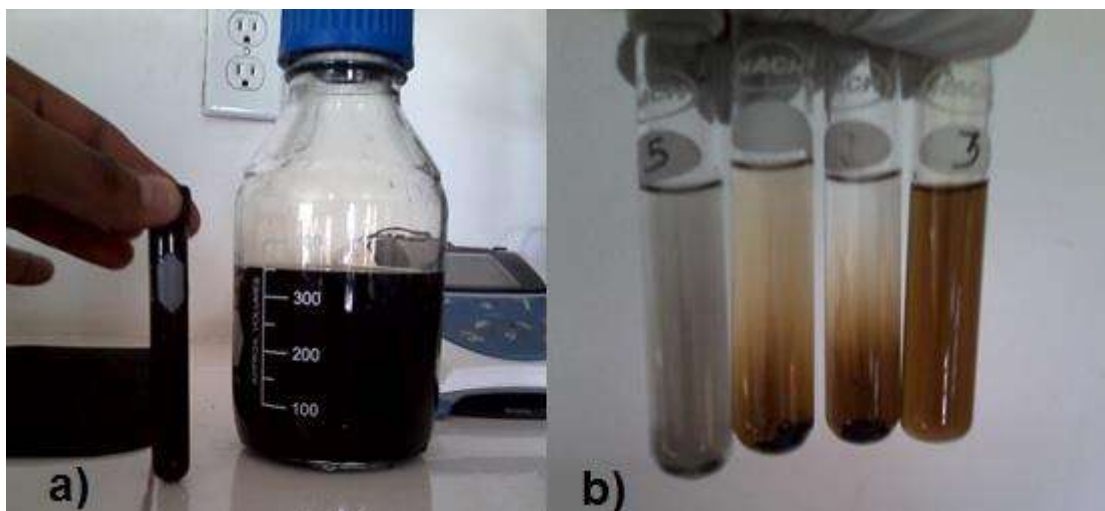


Figura 7. Funcionalización de CNTs: a) mezcla inicial, b) lavados con agua destilada.

Oxidación con tratamiento térmico

Se colocaron varias muestras de 3 mg de CNTs, obtenidos en el “reactor 1” sobre una base de cuarzo. Las muestras se colocaron por separado dentro de un tubo de cuarzo de 0.6 m de largo y 0.03 m, situado dentro de un horno tubular eléctrico. Se utilizaron temperaturas de 300, 350 y 400 °C durante 30 minutos después de haber estabilizado la temperatura. Las condiciones de trabajo fueron seleccionadas a partir de un estudio realizado previamente, en donde se utilizaron mayores rangos de temperatura [76].

3.1.4 Obtención de PSOH

a) Síntesis de oligómeros de poliestireno con terminación hidroxilo (PSOH)

La síntesis del oligoestireno con terminación hidroxilo (PSOH) se realizó mediante polimerización en solución, en un reactor de vidrio con capacidad para 1 L. Los reactivos se introdujeron en el reactor de acuerdo al siguiente orden: St como monómero; 2-MEOH como agente de transferencia de cadena de grupos hidroxilo (OH); y AIBN como iniciador disuelto en tolueno. La reacción general se presenta en la figura 8.

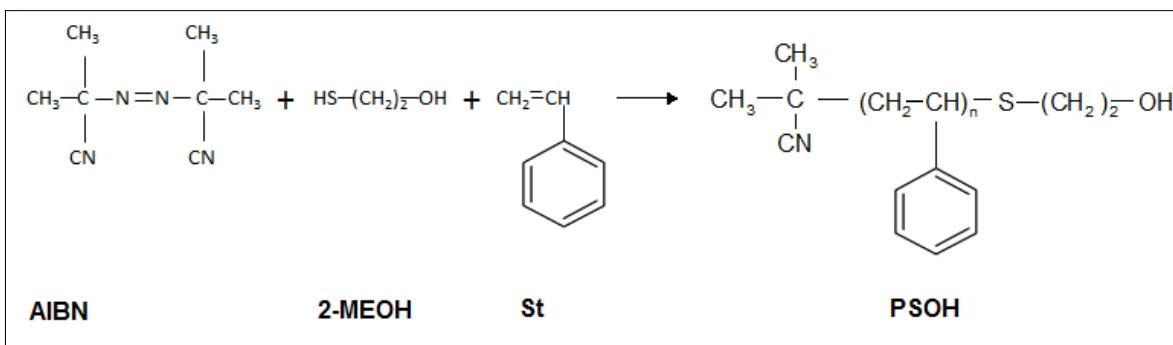


Figura 8. Reacción general para la obtención de PSOH.

La relación molar se muestra en la tabla 1. El tolueno se agregó en una relación de 1:1 en volumen con respecto al monómero. La reacción se llevó a cabo con un flujo de N₂ constante, a temperatura de 60°C y agitación constante de 450 rpm, durante 4 horas.

Tabla 1. Relación molar para obtención de PSOH.

RELACIÓN	Molar (moles)	Peso (g)	Volumen (ml)
AIBN	1.57x10 ⁻²	2.592	
St	3.909	407.14	450
2-MEOH	3.96x10 ⁻¹	30.947	27.78

b) Purificación

En este tipo de polimerización se requiere realizar un proceso que permita la purificación de los polímeros, extrayendo solventes y restos de reactivos que puedan estar presentes en la solución polimérica. Se siguieron los siguientes pasos:

- Se concentró la solución obtenida del reactor en un rotavapor, el cual permitió extraer solventes y reactivos residuales a presión reducida, manteniendo preferentemente al oligómero.
- Con la solución polimérica concentrada, se inició la precipitación del polímero en metanol a baja temperatura (aproximadamente a 4°C). Este proceso se realizó

adicionando gota a gota la solución concentrada sobre un vaso de precipitados con agitación continua y vigorosa de 1100 rpm.

3.1.5 Obtención de compósitos de nanoestructuras de carbono y PSOH.

Se obtuvieron compósitos utilizando oligómeros de estireno con terminación hidroxilo con porcentajes de 5, 3.2, 1.6 y 0.8% de nanotubos de carbono prístinos (CNTs-PSOH), funcionalizados (FCNTs-PSOH) y nanobeads de carbono (CNBs-PSOH). Después de haber obtenido las nanoestructuras y el polímero se procedió a mezclar los materiales en una solución de metanol en relación 9:1 respecto a los materiales sólidos. La mezcla se mantuvo en agitación ultrasónica durante 15 minutos, posteriormente, se vertió en bases rectangulares de aluminio de 20 mm de largo y 10 mm de ancho. Los compósitos se secaron en una mufla Yamato-FO300CR a una temperatura de 60 °C durante 4 horas.

3.1.6 Construcción de estructuras para proveer campos magnéticos.

Se realizaron distintas pruebas para generar campos magnéticos lineales, en donde se pudieran colocar las muestras de CNTs-PSOH, FCNTs-PSOH y CBNs-PSOH. En la primera etapa se construyó un solenoide alrededor de un tubo de hierro de una pulgada de diámetro con cable calibre 22, utilizando una corriente de 3 A. El campo magnético que se logró a través de este arreglo fue de 4 mT. El espacio de trabajo era reducido por lo que se optó por probar otra configuración.

Con una fuente de hasta 750 A se probaron distintas configuraciones en bobinas de 3, 6 y 10 espiras alrededor de un núcleo sólido de hierro dulce, y de un núcleo hueco. El valor máximo de campo que se logró al incrementar la corriente fue de 4 mT. Los cables se calentaban muy rápido y se consumía mucha energía eléctrica.

Se construyó una escuadra tipo toroide utilizando hierro dulce con longitudes de 0.2 m, con un espacio de 0.026 m entre sus extremos para lograr un paso de campo lineal y se

lograron 7 mT utilizando solo 250 A. Se disminuyó el consumo de energía, pero en los tiempos de secado de los compósitos se calentaban los cables.

Se propuso obtener el campo magnético evitando el uso de energía eléctrica, utilizando diferentes configuraciones de imanes permanentes de neodimio (Fig. 7a). El mayor imán tiene una capacidad superficial de producir 590 mT; para el uso práctico no se puede alcanzar este campo magnético por lo que se montaron de manera paralela con 1.5 cm de separación y se midió su intensidad con un equipo 5180 Gauss Tesla Meter (Fig. 7b). Los campos utilizados fueron 300 mT, 220 mT y 140 mT.

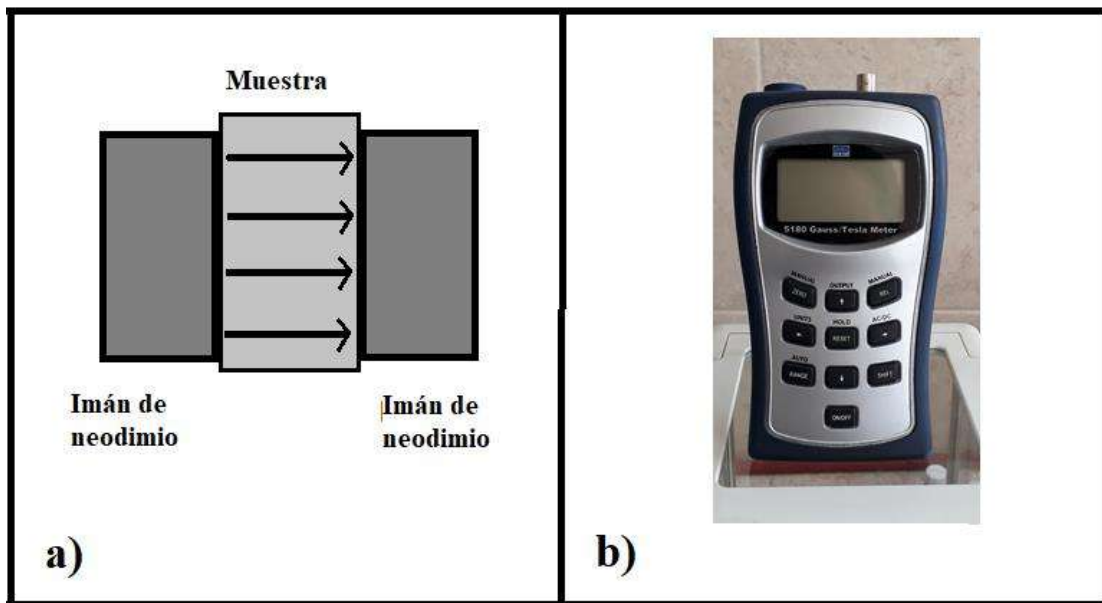


Figura 9. Campos magnéticos: a) configuración de imanes de neodimio, b) Gaussímetro.

3.2 Técnicas de caracterización.

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido.

La morfología de los CNTs y de los materiales compuestos se obtuvo mediante los equipos FESEM JEOL 7600 y JEOL JSM-IT300 (Fig. 10a y b). Para analizar los materiales poliméricos se recubrieron las muestras con oro utilizando un recubrimiento por pulverización al vacío en un equipo Denton Vacuum Desk para posteriormente observarlas en el microscopio electrónico.

3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión.

Las imágenes TEM fueron obtenidas a través de un equipo TECNAI F20 con una resolución de 1.3 \AA (Fig. 10c); el equipo cuenta con modos operativos de campo claro y campo oscuro. Las muestras se colocaron en alcohol etílico y se mantuvieron en baño ultrasónico durante 15 minutos para mejorar su dispersión; se depositó una gota de cada muestra en una rejilla para observarla por el microscopio.

3.2.2 Espectroscopía de energía dispersa.

Los datos de los elementos contenidos en las muestras de CNTs y la cantidad de ellos se adquirieron a través de un detector acoplado a los distintos microscopios electrónicos que se muestran en la figura 10.

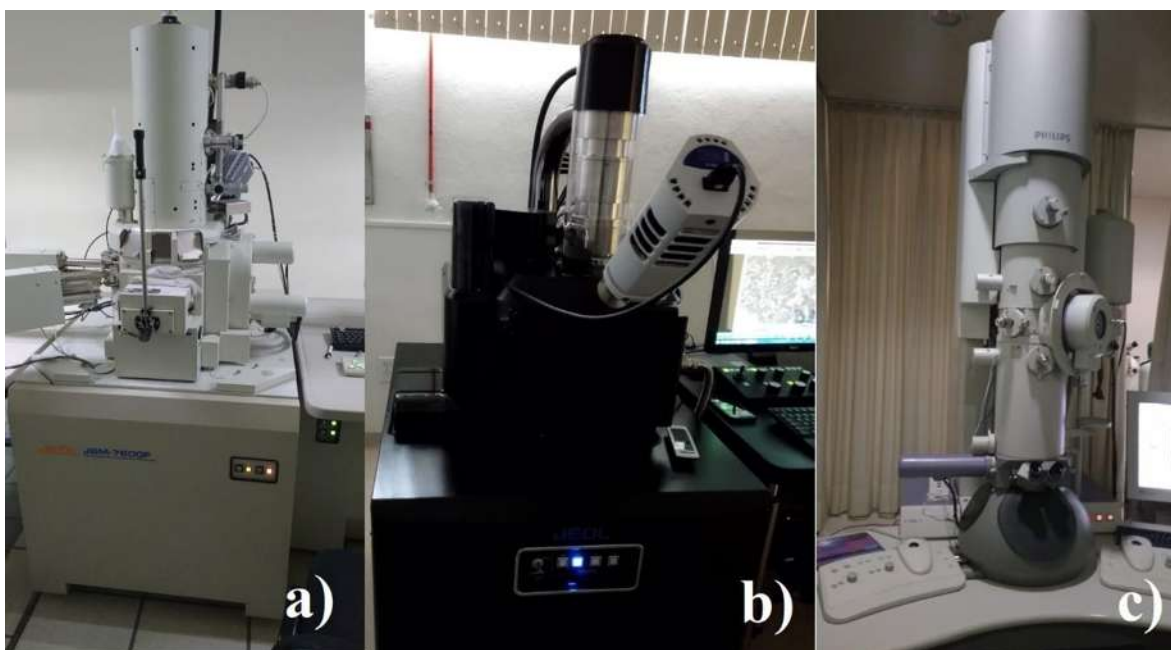


Figura 10. Equipos de microscopía electrónica: a) FESEM, b) SEM, c) TEM.

3.2.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Los espectros del infrarrojo de los nanotubos de carbono y los compósitos se registraron en un espectrómetro FTIR TENSOR 27 BRUKER (Fig. 11a). Para el análisis de polvos se formaron pastillas de bromuro de potasio, aplicando dos toneladas de fuerza durante un minuto.

3.2.4 Espectroscopía Raman.

Se adquirieron distintos espectros Raman de los materiales prístinos y también de los compósitos. Para realizar los análisis en el equipo Thermo Scientific DXR se establecía una potencia entre 1 y 10 mW, la distancia de trabajo y el tipo de orificio, rejilla o hueco, para el láser de 532 nm de longitud de onda (Fig. 11b).



Figura 11. Equipos de espectroscopía: a) FTIR, b) Raman.

3.2.5 Difracción de Rayos X.

La estructura cristalina de los CNTs se obtuvo mediante un difractómetro Bruker D8 Advance (Fig. 12a) con radiación Cu-K α (1.5406 Å). Las muestras fueron analizadas en un rango de 0 a 65° (ángulo 2 θ) y un paso de 0.0355 segundos por paso.

3.2.6 Micro dureza Vickers.

Se midió la dureza de los compósitos CNTs-PSOH, FCNTs-PSOH y CNBs-PSOH con un micro durómetro Vickers marca Mitutoyo (Fig. 12b). Se utilizaron cargas de 0.1 kilogramos fuerza. Las dimensiones de las indentaciones se midieron a nivel microscópico. Se realizaron 4 indentaciones por carga.



Figura 12. Equipos: a) XRD, b) Microdurómetro Vickers.

3.2.7 Resistividad y conductividad eléctrica.

La resistencia al paso de corriente que presentaron los materiales compuestos fue medida a través del método de Van der Pauw para obtener una mayor precisión de esta propiedad del material, ya que se evalúa en distintos puntos de la muestra (Fig. 13^a). Se utilizó un multímetro UNI-T (UT61E) y una fuente MCH-305D-11 (Fig. 13b y c). Las películas se

cortaron en dimensiones cuadradas de 10 x 10 mm y con un espesor de 0.12 mm para realizar los cálculos convenientes.

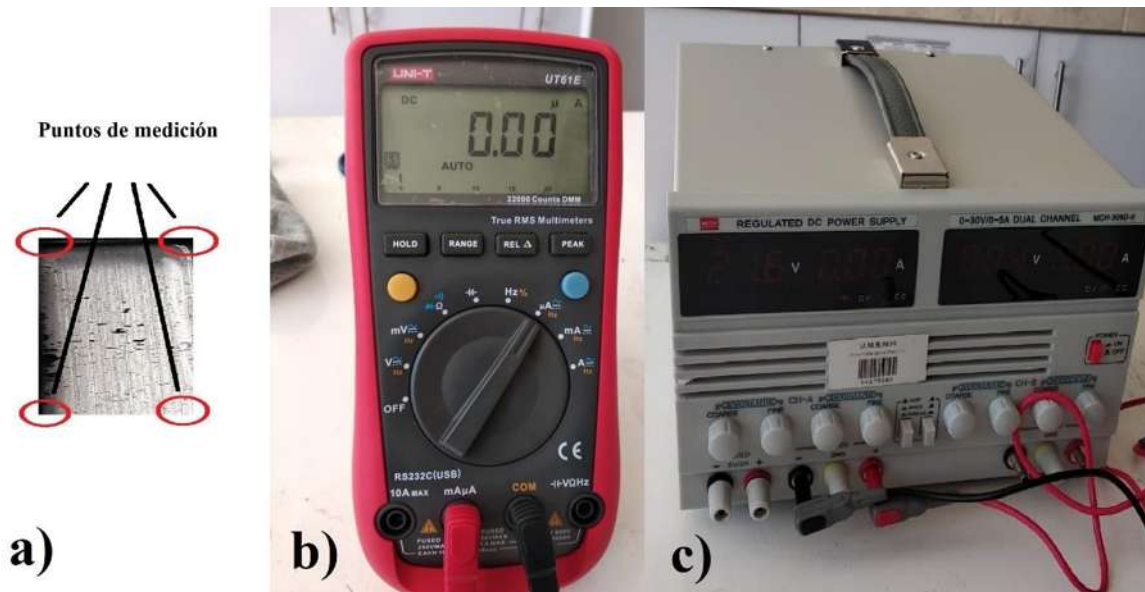


Figura 13. Medición de resistividad: a) puntos de medición, b) multímetro, c) fuente de voltaje.

Al obtener la medida de la resistividad del material, se calcula su recíproco para obtener el valor de conductividad eléctrica, definida como la medida de la capacidad de un material para dejar pasar la corriente eléctrica a través de él.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Nanotubos de carbono.

En esta sección se describen las características encontradas en los nanotubos de carbono prístinos y funcionalizados.

4.1.1 SEM y EDS de CNTs.

En los experimentos realizados en la variante “reactor 1” los nanotubos de carbono se formaron en la parte interna del sustrato de cuarzo, se distribuyeron principalmente en la entrada del segundo horno tubular que se encontraba a mayor temperatura; su predominancia se debe a que el catalizador ferroceno, después de sublimarse, se depositó en las paredes internas del reactor y de ahí comenzaron a nuclear los CNTs con un mecanismo de crecimiento mixto. Las micrografías demuestran que los nanotubos se encuentran en paquetes, descritos como crecimiento en forma de bosque, con longitudes de 40 micras y diámetros hasta 70 nm (Fig. 14).

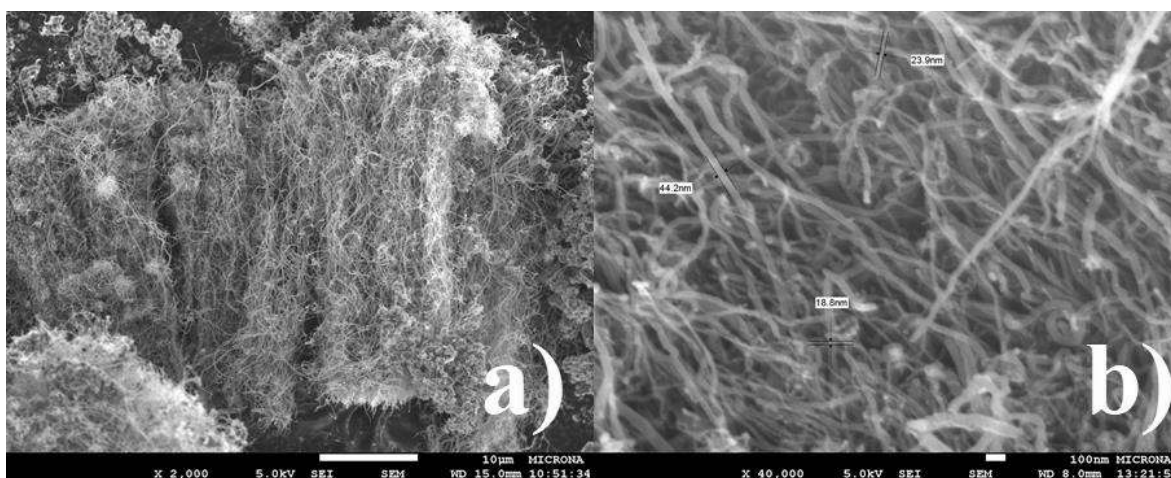


Figura 14. CNTs reactor 1: a) formación en bloques, b) diámetros.

Por otro lado, en el “reactor 2” el crecimiento de los nanotubos fue diferente (Fig. 15), estos se formaron alrededor de la barra de acero inoxidable que fungió como catalizador,

demostrando también un mecanismo de crecimiento mixto. La zona de crecimiento de estos fue a la mitad del horno tubular, que se encontraba a 760 °C. Las imágenes obtenidas por SEM muestran que los nanotubos encontrados en este tipo de reactor crecen de forma enredada y sus longitudes son difíciles de determinar, su diámetro se encuentra alrededor de 60 nm.

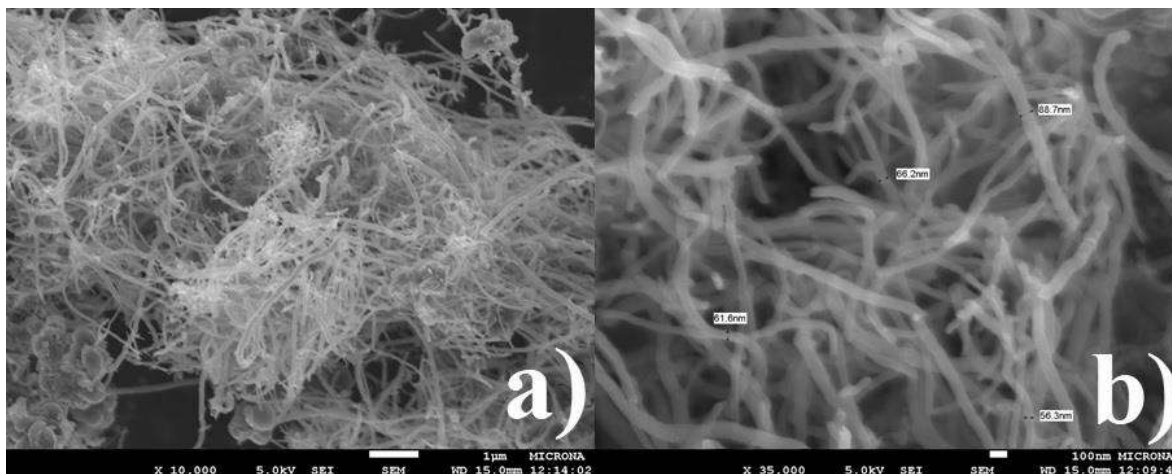


Figura 15. CNTs reactor 2: a) crecimiento enredado, b) diámetros.

En un proceso de funcionalización, se espera que haya cambios en la parte externa de los nanotubos ya que se daña su estructura, estos cambios son principalmente en sus grupos funcionales; se analizaron los nanotubos de carbono a través de microscopía electrónica de barrido, en donde se determinó que no existe un cambio significativo en los diámetros de los mismos, por lo que sus posteriores análisis se realizaron a través de técnicas espectroscópicas.

En la tabla 2 se muestra el promedio del contenido de elementos, analizados por espectroscopía de energía dispersa, en los nanotubos de carbono prístinos obtenidos en el reactor 1 y reactor 2. Se puede observar que ambos tipos de CNTs contienen hierro, para aquellos sintetizados en el reactor 1 es debido al precursor de catalizador ferroceno, en cambio, para los formados en el reactor 2 el bajo contenido de hierro proviene de la barra de acero inoxidable. Ambos tipos de CNTs muestran oxígeno, no obstante, los nanotubos de carbono del reactor 2 contienen alrededor de 10%, atribuible al proceso de

enfriamiento del reactor y también al oxígeno que se encuentra disponible en el acero que fungió como catalizador.

Tabla 2. EDS de nanotubos de carbono, presentado en porcentaje atómico.

<i>Elemento</i>	<i>CNTs</i> "Reactor 1"	<i>Desviación</i> estándar	<i>CNTs</i> "Reactor 2"	<i>Desviación</i> estándar
Carbono	92.64	0.36	88.81	0.52
Oxígeno	3.05	0.68	10.88	0.71
Hierro	4.31	0.55	0.31	0.12

En la tabla 3 se muestra el análisis elemental de las nanoestructuras después de haber sido tratadas por procesos de funcionalización. En las muestras de nanotubos que fueron funcionalizados a través de ácidos se observa una disminución en la cantidad de hierro y un aumento en el oxígeno, ya que la mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico son efectivos para remover carbono amorfo y los metales de los CNTs [77]. El tratamiento térmico resultó efectivo en el aumento de oxígeno en las muestras, con la ventaja de que es un proceso de un solo paso que requiere menores recursos para su aplicación. Conforme se aumenta la temperatura, la interacción de la estructura con el oxígeno es mayor [78], sin embargo, la disminución de carbono es evidente, por lo que se prefirió el uso de temperatura de trabajo de 300 °C.

Tabla 3. EDS de CNTs funcionalizados, presentado en porcentaje atómico.

Elemento	Proceso con ácidos	Proceso a 300 °C	Proceso a 350 °C	Proceso a 400 °C
Carbono	91.32	87.42	84.91	68.07
Oxígeno	5.77	7.51	8.59	22.84
Hierro	2.91	5.07	6.5	9.09

4.1.2 FTIR y Raman de CNTs.

En la figura 16 se muestran los espectros infrarrojos de los nanotubos de carbono obtenidos en los reactores 1 y 2. Sus señales son muy similares, destacan las observadas alrededor de los 700 cm^{-1} , que corresponden a la flexión de CH fuera del plano [70]; las bandas asignadas a C=C en anillos aromáticos se encuentran en la región de $1456\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ [79]; las señales que corresponden a los estiramientos simétricos y asimétricos de los grupos CH en los nanotubos de carbono se encontraron alrededor de los 2900 cm^{-1} [80].

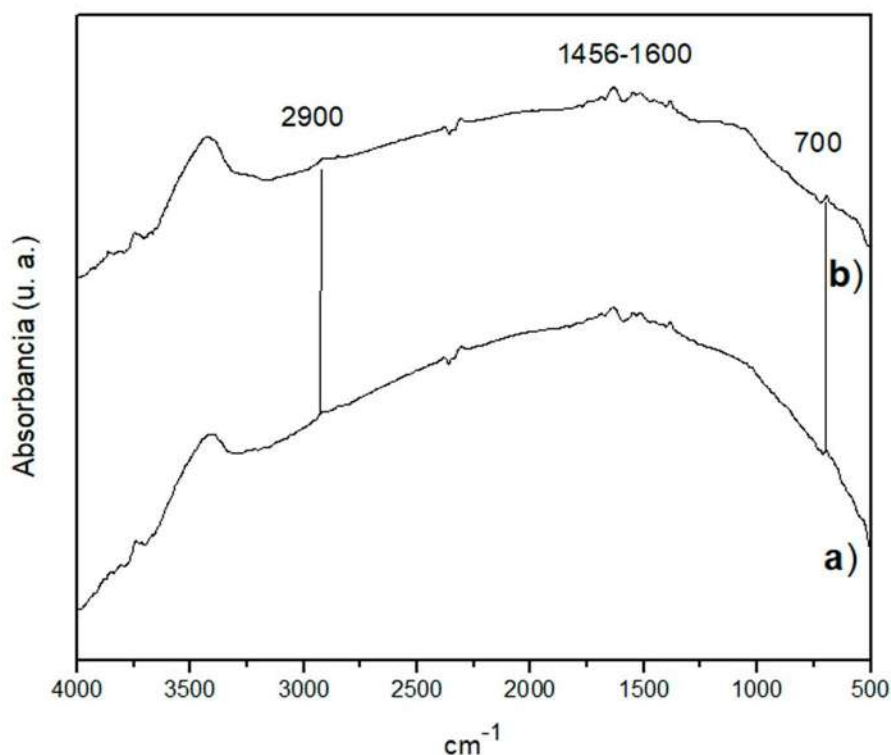


Figura 16. Espectro FTIR de CNTs sintetizados en: a) reactor 1, b) reactor 2.

La figura 17, muestra el espectro general de los nanotubos funcionalizados. Se muestra un acercamiento al espectro FTIR en la región cercana a 3000 cm^{-1} de los MWCNTs funcionalizados con tratamiento por ácidos; se observan vibraciones del grupo OH a 3409 cm^{-1} , estiramientos simétricos y asimétricos de CH_2 y CH_3 entre 3058 y 2851 cm^{-1} [80,

81]. Por otro lado, en el acercamiento del espectro de los CNTs funcionalizados a 400 °C se observa la conjugación del C=O con anillos aromáticos a 1683 cm⁻¹ y la señal a 1630 cm⁻¹ se atribuye a la conjugación de C=C con el grupo carbonilo [70].

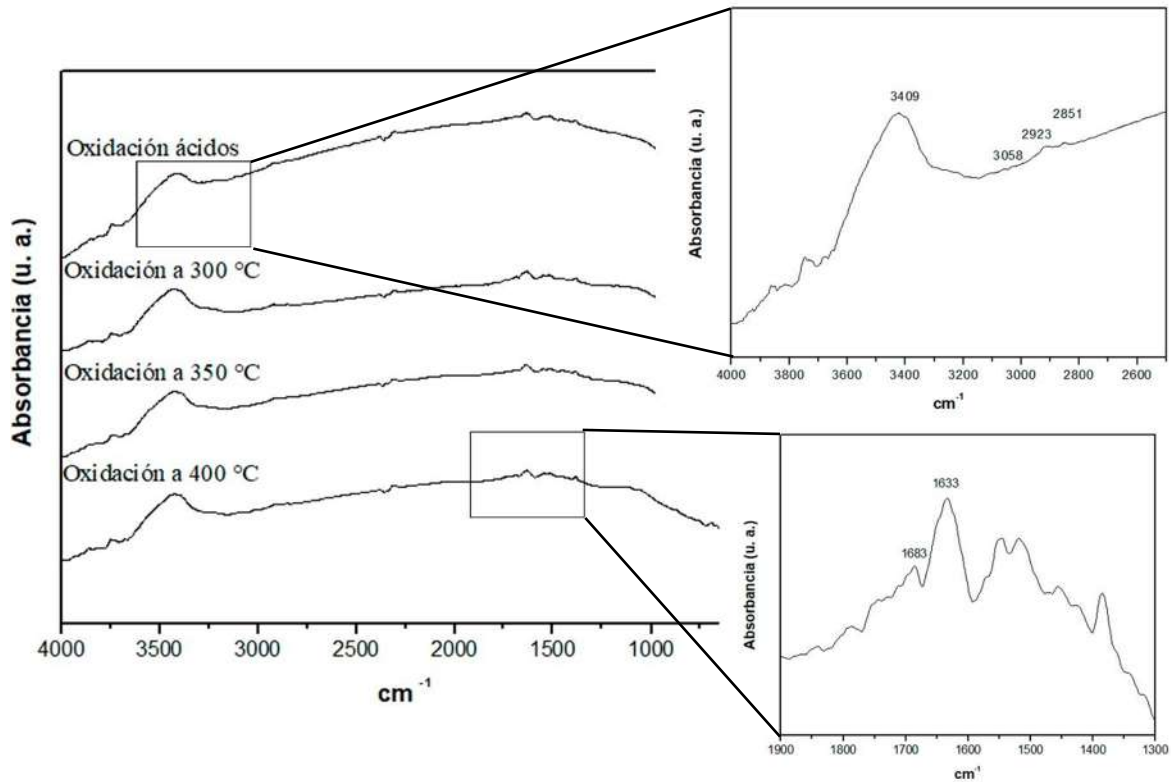


Figura 17. Espectro FTIR de CNTs funcionalizados.

Por su naturaleza, la espectroscopía Raman ha sido especialista en el análisis de nanotubos de carbono y otras nanoestructuras. En la figura 18 se muestra el espectro Raman de nanotubos de carbono obtenidos en el reactor 1. Se puede observar que las señales aumentan conforme la potencia del instrumento incrementa, cabe destacar que los análisis demostraron que en las muestras excitadas a 10 mW de potencia se observan señales a 250 cm⁻¹, que corresponden al modo de respiración radial de nanotubos de carbono (RBM) de una sola capa; se ha comentado que debido a la temperatura y condiciones de la deposición química de vapor es posible que se obtengan SWCNTs [82].

En el espectro Raman de nanotubos de carbono se encuentra la banda G que corresponde a la división E_{2g} del modo de estiramiento de grafito que fue encontrada alrededor de 1580 cm⁻¹, la banda D asignada a grafito residual mal organizado, o que corresponde a los defectos en la hibridación, es encontrada alrededor de 1350 cm⁻¹ [83]. El sobretono de la banda D, nombrado G', se encuentra generalmente alrededor de 2690 cm⁻¹ y permite complementar la información de defectos y cristalinidad en las muestras de CNTs [84]. Estas señales que permiten analizar las características de los nanotubos de carbono, denotan sus propiedades cuando son decorados con partículas metálicas [85], que permiten utilizarlos para el almacenamiento de hidrógeno [86].

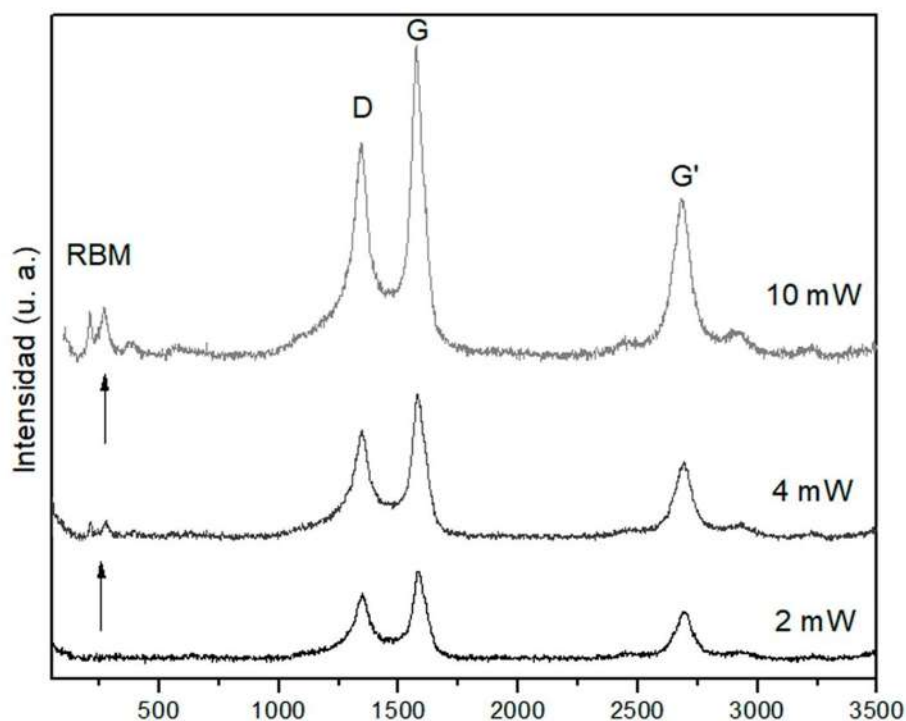


Figura 18. Espectro Raman CNTs, variación de potencia.

En la figura 19, se muestra una comparación de los nanotubos obtenidos con ferroceno y los obtenidos con la barra de acero como catalizador. Sus bandas características, posición y anchura a media altura se muestran en la tabla 4. Los desplazamientos de las principales señales Raman son mínimos en la banda G y G'; las señales correspondientes a los

defectos se encuentran en la misma posición y las señales que corresponden a RBM no se muestran en los nanotubos obtenidos en el reactor 2.

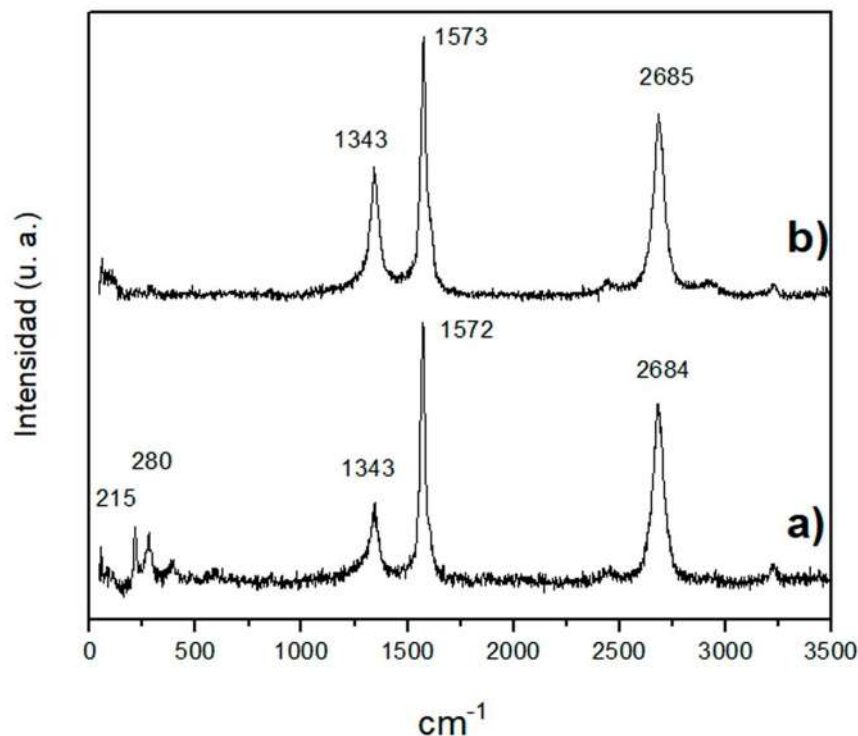


Figura 19. Espectro Raman de CNTs sintetizados en: a) Reactor 1, b) Reactor 2.

Belin y Epron han establecido que al encontrar señales en la banda D con un rango entre 30-60 cm^{-1} de ancho, corresponden a nanotubos de carbono multicapa [87]; ambos tipos de nanotubos cumplen con esta característica por lo observado a través de SEM y comprobado con los valores de sus espectros. Wang et al. sugieren que la intensidad de la relación ID/IG incrementa conforme decrecen los tamaños de cristal del material [88]; los valores de la relación ID/IG fueron 0.31 y 0.49 para los nanotubos obtenidos con ferroceno y con acero inoxidable, respectivamente. Por la intensidad de la banda D y su relación con la banda G, se sugiere que las muestras obtenidas en el segundo reactor contienen una mayor cantidad de defectos. En las imágenes SEM obtenidas se observó que las nanoestructuras tienen diámetros similares; Antunes et al. han reportado la correlación que existe entre el ancho de las bandas G y G' y el diámetro de los nanotubos multicapa, característica que se observó en los espectros Raman de las muestras [89].

Tabla 4. Señales características Raman de CNTs prístinos.

Señal	CNTs con catalizador Ferroceno		CNTs con catalizador Acero inoxidable	
	Posición (cm⁻¹)	FWHM (cm⁻¹)	Posición (cm⁻¹)	FWHM (cm⁻¹)
D	1343	43.48	1343	42.67
G	1572	28.68	1573	27.33
G'	2684	58.31	2685	55.36

Las interacciones del carbono en los anillos aromáticos, pueden ser descritas a detalle por la técnica Raman, complementando la información recibida por la técnica de FTIR, esta cualidad permite que el análisis de los espectros Raman sea una herramienta poderosa para analizar los nanotubos de carbono. En la figura 20 se muestra el espectro Raman de las muestras de CNTs prístinas y funcionalizadas con tratamiento térmico. La tabla 5 muestra las intensidades y las posiciones de las principales señales encontradas en las muestras. Para realizar este análisis se calibró el equipo Raman Thermo Scientific, aumentando el tiempo de colección y la potencia para disminuir el ruido y hacer un análisis detallado.

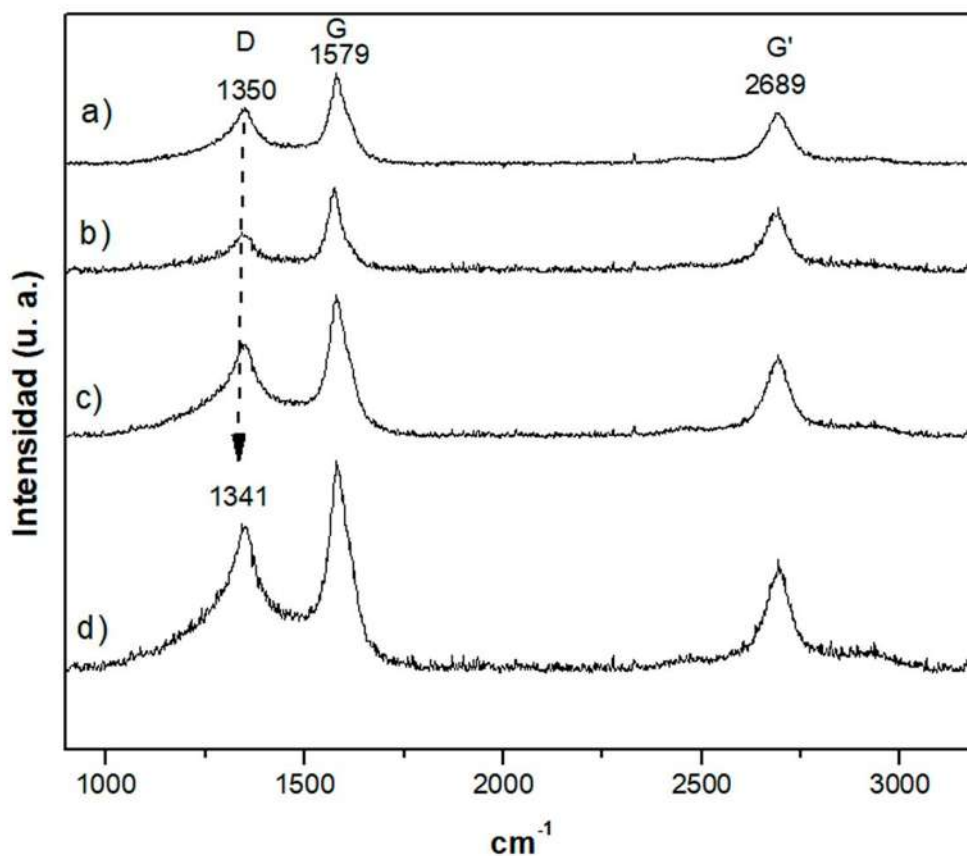


Figura 20. Espectro Raman de nanotubos de carbono tratados a: a) sin tratamiento térmico, b) 300 °C, c) 350 °C y d) 400 °C.

De acuerdo con Belin y Epron, la presencia de nanotubos de carbono multicapa es confirmada por la media de la anchura total de la banda D, ya que tiene un valor alrededor de 42 cm^{-1} [87]. Se observa un claro desplazamiento en la banda D hacia una menor energía, de 1352 cm^{-1} a 1341 cm^{-1} . Una mayor relación de las intensidades de las bandas ID/IG, sugieren una mayor presencia de defectos en las muestras [89]. La relación de estas bandas fue aumentando, de acuerdo al aumento de la temperatura en el tratamiento térmico, sugiriendo una mayor cantidad de grupos funcionales en las muestras que se sometieron a mayor temperatura.

Tabla 5. Intensidades y posiciones de las bandas principales de CNTs.

	Banda D		Banda G		Banda G'		Relación
	ID	cm ⁻¹	IG	cm ⁻¹	IG'	cm ⁻¹	
Pristinos	67.13	1350.50	110.11	1579.27	60.95	2689.17	0.61
300 °C	81.76	1341.61	130.35	1573.91	75.68	2692.55	0.63
350 °C	111.58	1341.53	171.66	1579.27	97.19	2691.53	0.65
400 °C	176.78	1341.57	254.73	1579.23	132.33	2692.45	0.69

4.1.3 XRD y TEM de CNTs.

En la figura 21 se muestra el patrón de difracción de rayos X de los nanotubos de carbono obtenidos por el reactor 1 y 2; la mayor señal se encuentra a $2\theta = 26.27$, que corresponde al plano gráfico (002), con una distancia interplanar de 0.339 nm. Aunque ambos nanotubos muestran una misma separación entre capas, el tamaño de cristal para los CNTs del reactor 1 es de 12.51 nm y para los del segundo reactor 11.11 nm. Cao y colaboradores mencionan que una mayor intensidad en la señal del plano (002) es debido a un menor alineamiento en los CNTs [90], este comportamiento fue comprobado en los nanotubos obtenidos en la barra de acero inoxidable, en donde se pudo observar su crecimiento desordenado. La intensidad a $2\theta = 44.9$ corresponde al plano (101) con una distancia interplanar de 0.202 nm y un tamaño de cristal de 13.229 nm.

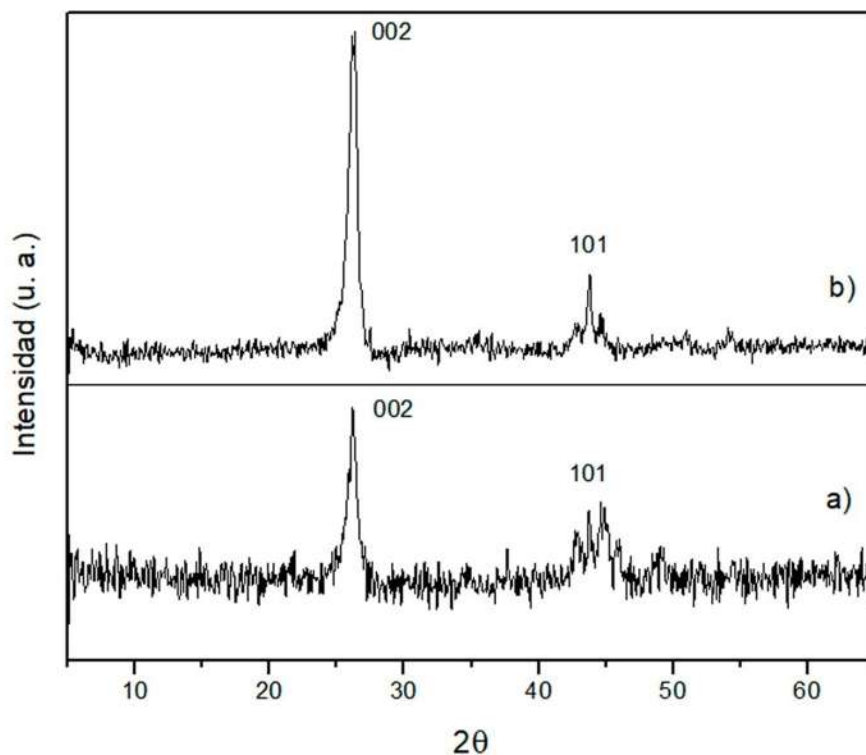


Figura 21. Espectro XRD de nanotubos de carbono: a) Reactor 1, b) Reactor 2.

En la Figura 22, podemos observar que el catalizador se concentra en las puntas o bases de los CNTs como fue confirmado por el análisis EDS. Los diámetros de los nanotubos son influenciados por el tamaño de las partículas metálicas; se ha determinado en que el número de paredes en los tubos incrementa cuando la partícula de catalizador aumenta, ya que los modelos de crecimiento muestran que los CNTs crecen a partir de estas partículas [91-93].

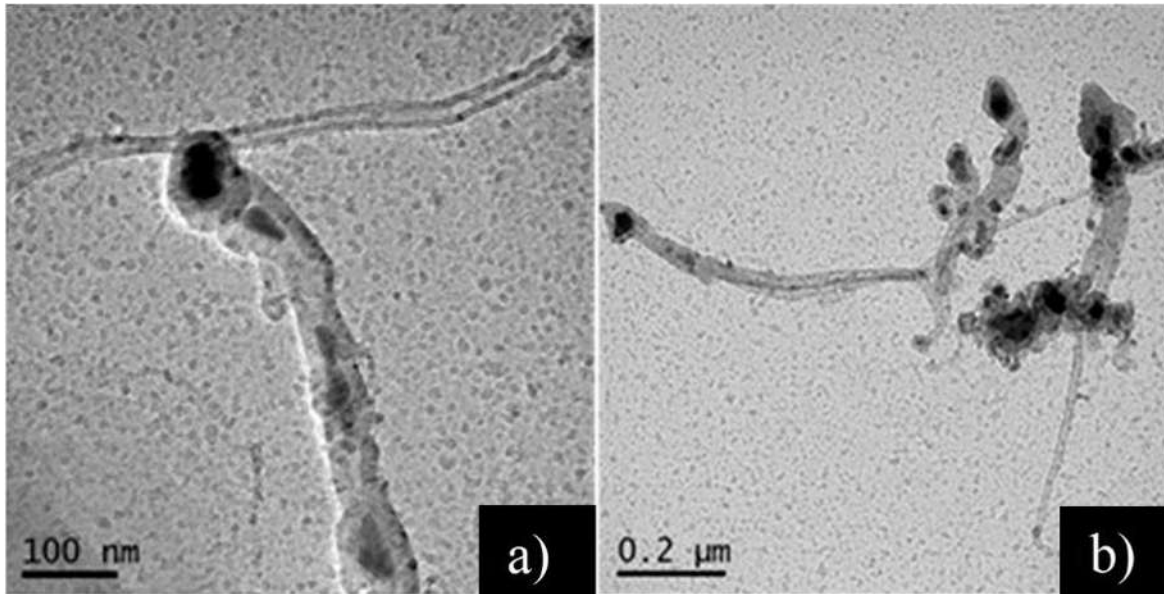


Figura 22. Imágenes TEM de CNTs campo claro.

En la figura 23 se muestran las imágenes HRTEM, utilizadas para analizar los detalles de la estructura de los CNTs, se observan nanotubos de carbono de hasta 80 capas. La distancia interplanar entre las láminas de grafito, que se encuentran en el plano (002) fueron de 0.340 a 0.355 nm; se encontraron también distancias interplanares de 0.214 nm y 0.208 nm que corresponden a los planos (100 y 101) del grafito.

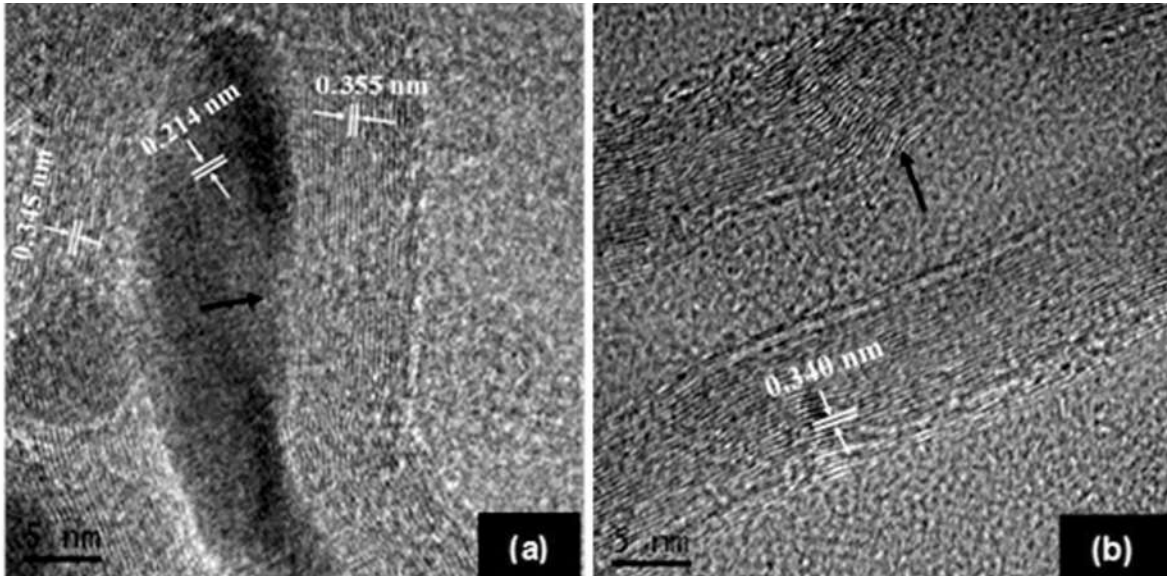


Figura 23. HRTEM de nanotubos de carbono: a) la punta, b) parte intermedia.

La manera en que se distribuyen las partículas de hierro en los nanotubos de carbono multicapa sugieren un modelo de crecimiento de punta y de base como el que fue descrito por Kumar y Ando, en donde la partícula de catalizador promueve el crecimiento de los nanotubos [24]. La formación se logra, porque el hidrocarburo se descompone en la superficie del catalizador, seguido de una difusión a través del metal, permitiendo la formación alineada de CNTs con partículas metálicas en su base, parte intermedia y punta. Aunado a la información anterior, el modelo de autoensamblaje propuesto por Domrachev y colaboradores, explica la presencia del hierro a través del tubo, por el efecto de isomerización “exo-endo-Fe-polyhpto-nanotube” [94, 95].

4.2 Nanobeads de carbono.

En esta sección se describirán las estructuras nombradas nanobeads de carbono, incluyendo una breve descripción de las diferencias principales que se encontraron respecto a los nanotubos de carbono prístinos.

4.2.1 SEM y EDS de CNBs.

Los nanobeads de carbono se obtuvieron en el reactor 1, se formaron en la parte interna del reactor tubular, alejados del sustrato; la formación de este tipo de estructuras ya ha sido reportada [96], está relacionada con la cantidad de catalizador que hay en esta área, la temperatura y la velocidad del flujo. En la figura 24 se muestra una imagen de los CNBs y a la derecha la misma imagen a través del uso de detector de electrones retrodispersados; la parte brillante corresponde a las partículas catalíticas de hierro, por lo que se puede observar la poca presencia del catalizador.

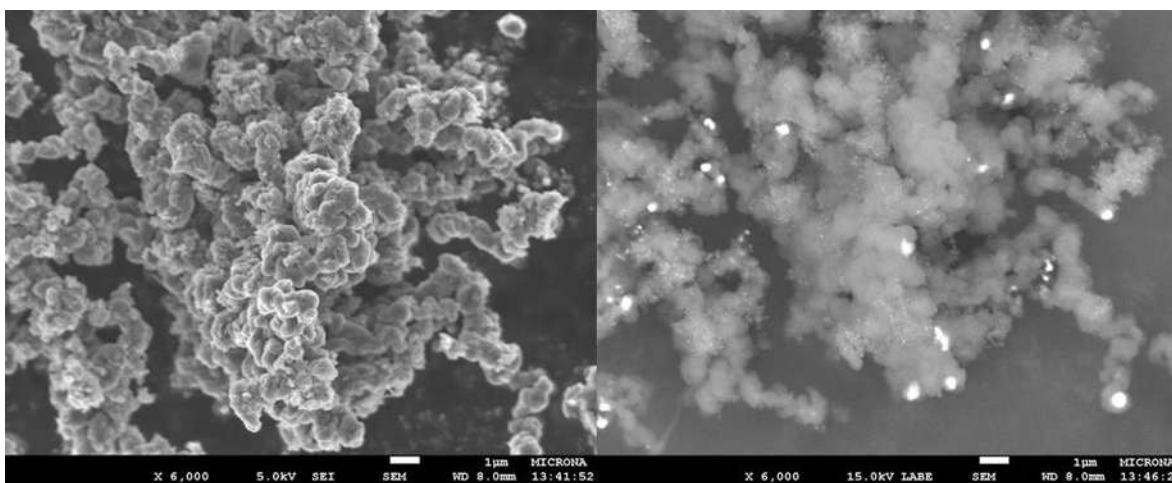


Figura 24. CNBs: a) morfología, b) imagen de electrones retrodispersados.

Los diámetros de estas nanoestructuras se encuentran entre 71 y 384 nm (Fig. 25), estructuras similares a las reportadas por Liu et al. [29]; por otro lado, Khan et al. los obtuvo con diámetros de hasta 1000 nm [97].

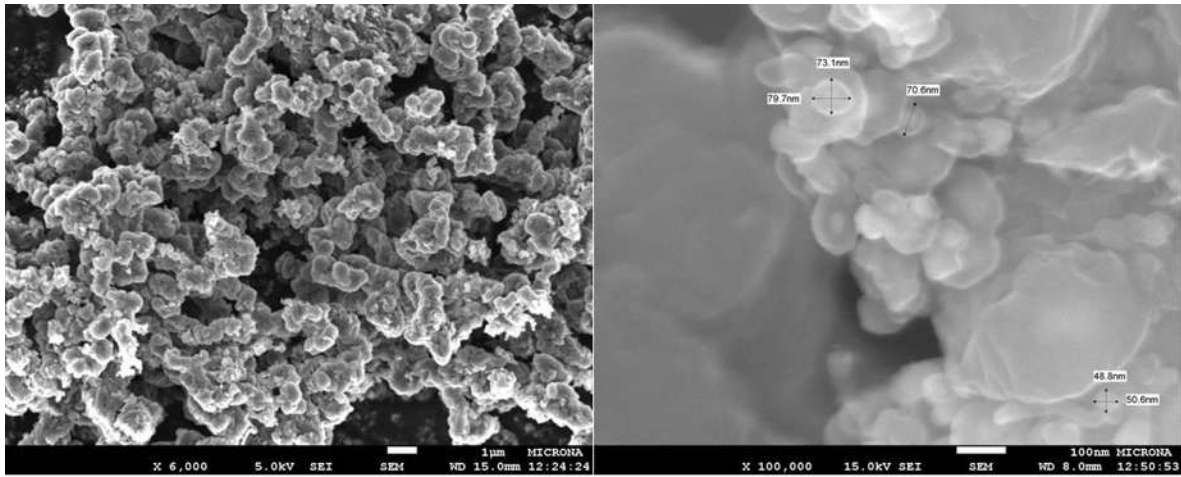


Figura 25. Dimensiones de CNBs.

En la tabla 6 se muestra el contenido de elementos promedio encontrado en las estructuras denominadas nanobeads de carbono. Se destaca su alto contenido de carbono, que es mayor al de los CNTs sintetizados previamente por deposición química de vapor; por otro lado, su contenido de hierro es menor, ya que el crecimiento de estas nanoestructuras se promueve en las puntas de los nanotubos de carbono [96].

Tabla 6. EDS de nanobeads de carbono, presentado en porcentaje atómico.

<i>Elemento</i>	<i>CNBs</i>	σ
Carbono	93.24	2.36
Oxígeno	3.96	2.35
Hierro	2.80	0.22

4.2.2 FTIR y Raman de CNBs.

En el espectro infrarrojo de los CNBs se encontraron las mismas señales que en los nanotubos de carbono, en las que destacan las vibraciones de CH_x y las de enlace doble de carbono en anillos aromáticos (Figura 26). Los espectros se relacionan, ya que las estructuras contienen el mismo tipo de elementos e hibridaciones.

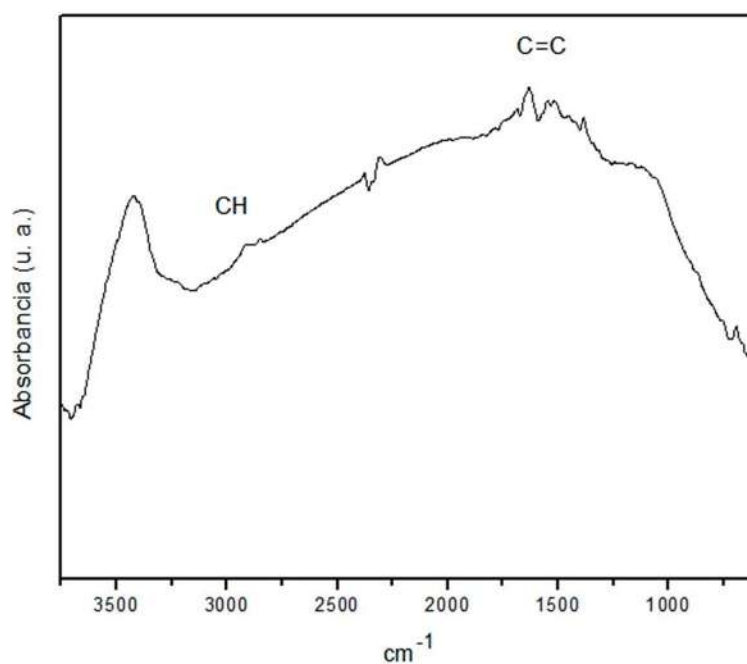


Figura 26. Espectro FTIR de CNBs.

El espectro Raman de los nanobeads de carbono se muestra en la figura 27; la banda D se localizó a 1342.46 cm^{-1} , señal que aparece debido a defectos que perturban la simetría de la capa de grafeno, ya que se observa en estructuras de carbono que contienen poros o impurezas [98]. La banda G y G' se localizaron a 1570.88 cm^{-1} y 2679.25 cm^{-1} respectivamente; la banda G' se encontró en el mismo desplazamiento Raman que los nanotubos del reactor 1. Cançado et al., a partir de estudiar diferentes muestras gráficas con diversos tamaños de cristal y los datos obtenidos por Tuinstra y Koenig, han

establecido una correlación que establece que la relación de la intensidad de las bandas D y G es inversamente proporcional a su tamaño de cristal [99, 100]; a partir de los datos obtenidos por Kousaalya et al. se estableció la siguiente ecuación para determinar el tamaño de cristal:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad (10)$$

en donde L_a es el tamaño de cristal, I_D es la intensidad de la banda D, I_G es la intensidad de la banda G y $C(\lambda)$ es un parámetro que depende de la longitud de onda y es dada por $C(\lambda) = -12.6 + 0.033\lambda$ [101]. El resultado obtenido para tamaño de cristal de los nanobeads corresponde a 16.41 nm y 10.54 nm para los nanotubos. A partir de estos datos se sugiere una mayor cristalinidad en los CNBs en comparación con los CNTs.

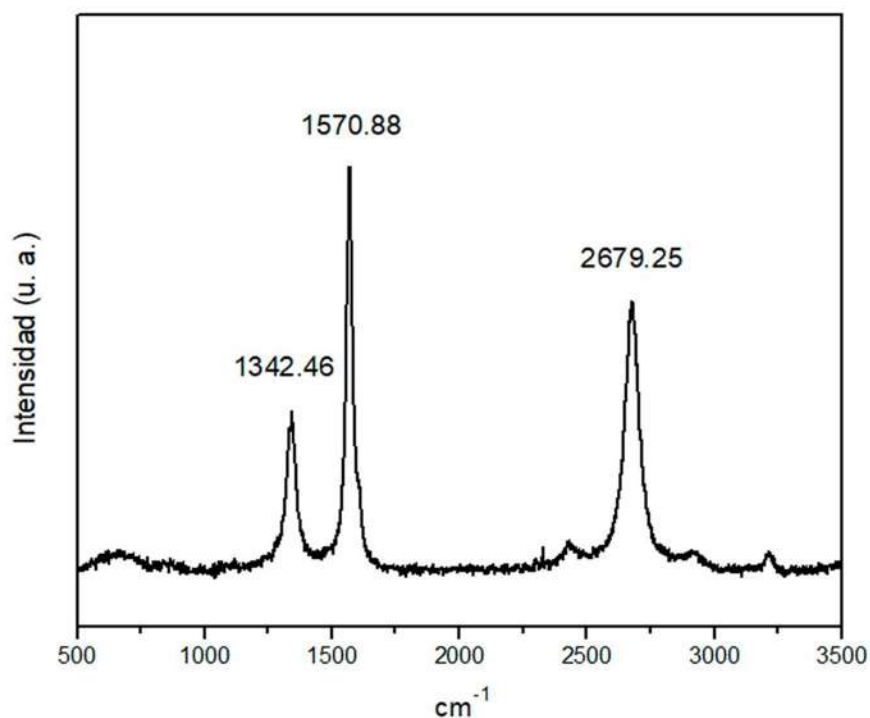


Figura 27. Espectro Raman de CNBs.

4.2.3 XRD y TEM de CNBs.

En la figura 28 se muestra el espectro XRD de los nanobeads de carbono, el mayor pico a 26.14° corresponde al plano gráfico (002), con una distancia interplanar de 0.341 nm y un tamaño de cristal de 14.096 nm. La intensidad a 44.68° corresponde al plano (101) con una distancia interplanar de 0.203 nm y un tamaño de cristal de 27.482 nm. Un mayor tamaño de cristal corresponde a una mayor cristalinidad en los materiales [102, 103], por lo tanto, los nanobeads de carbono tienen una mayor cristalinidad que los nanotubos de carbono. Los picos encontrados en los nanobeads muestran un desplazamiento a mayores grados respecto a los CNTs, este comportamiento puede ser debido a pequeños micro estreses en los nanotubos de carbono [104]. Un pico ancho y con una menor intensidad en los espectros de XRD son atribuidos a menores tamaños de cristal, como se encontró en los CNTs respecto a los CNBs [105].

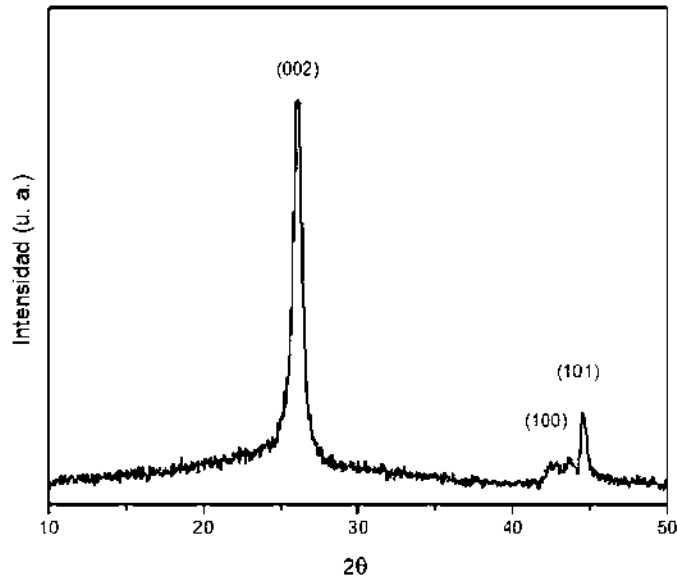


Figura 28. Espectro XRD de nanobeads de carbono.

La figura 29 muestra la presencia de los nanobeads de carbono con una morfología redondeada. En la imagen de campo claro (Fig. 29a), podemos observar como se

acumulan las estructuras, por otro lado, en el campo oscuro podemos ver el tamaño de las partículas de hierro que se encuentran dentro de los CNBs (Fig. 29b), ya que al igual que se mencionó en los nanotubos de carbono, las partículas metálicas promueven la formación de las nanoestructuras de carbono.

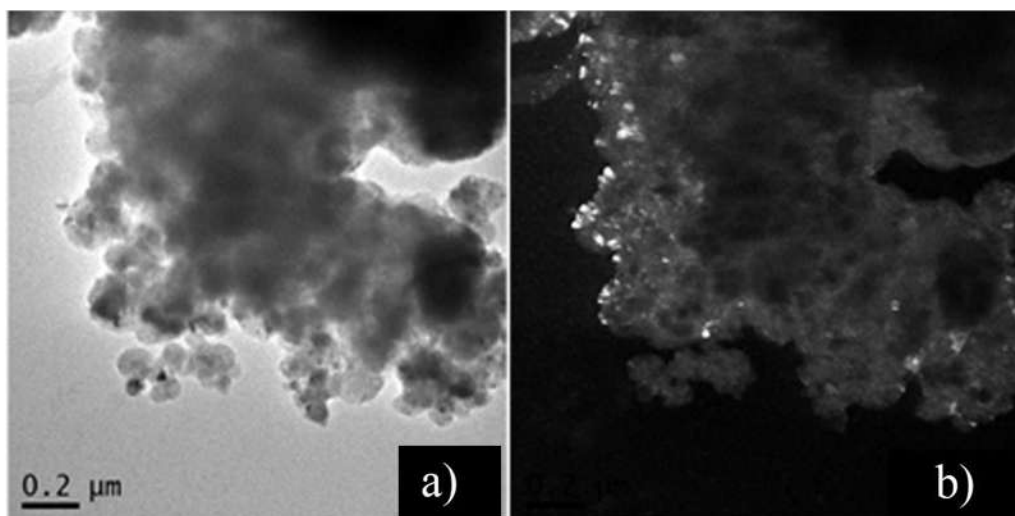


Figura 29. Imágenes TEM de CNBs: a) campo claro, b) campo oscuro.

Las micrografías HRTEM de nanobeads de carbono se muestran en la figura 30a y b; las nanoestructuras contienen núcleos huecos de 18 a 34 nm; el número de capas se encuentra en el rango de 24 a 54. La distancia interplanar de los CNBs en el plano (002) se observó entre 0.349 y 0.356 nm.

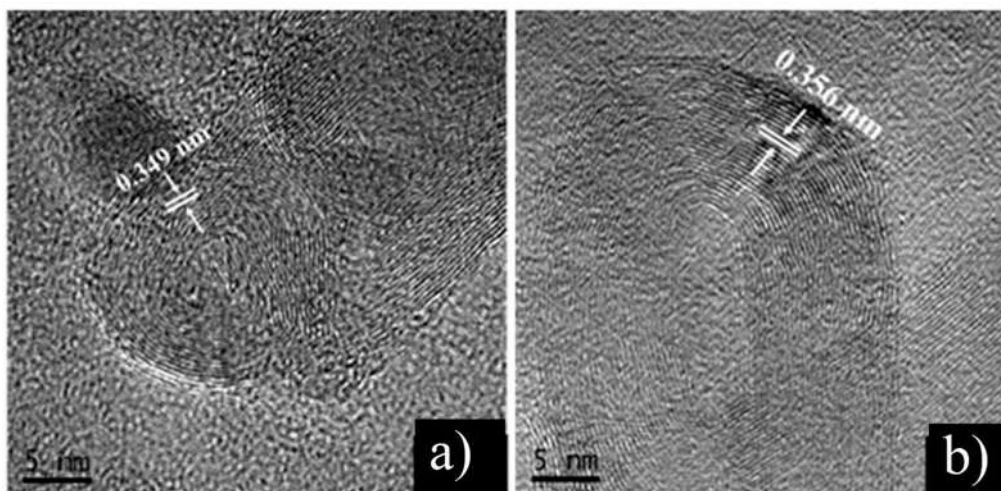



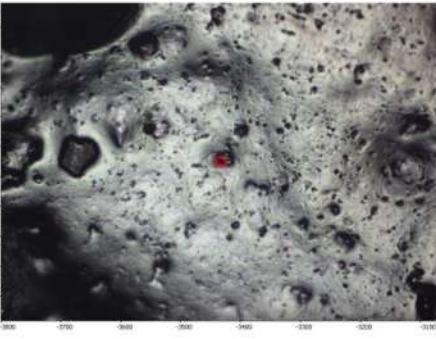
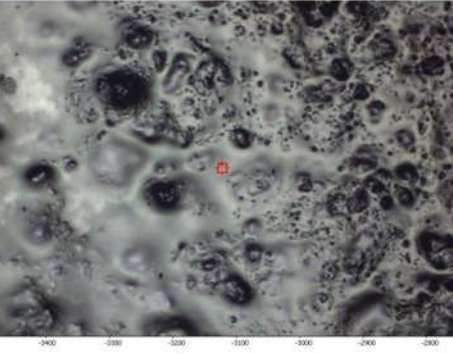
Figura 30. HRTEM de nanobeads de carbono: a) interior con láminas de carbono, b) interior hueco.

Las partículas descritas previamente, que han crecido sin partículas catalíticas en su interior, son similares a las descritas por Zhao et al. [106]. En comparación con los nanotubos de carbono, en donde se encuentran partículas de hierro encapsuladas en su interior, los nanobeads pueden contener carbono en su interior con diferentes orientaciones. Las partículas metálicas que se encuentran en los CNTs promueven la formación de los nanobeads de carbono. Su crecimiento se explica en el reactor CVD, después de que el ferroceno pirolizó, se formaron centros catalíticos en donde crecieron nanotubos de carbono; el ingreso del precursor continuó constante, por lo que al pirolizar inició el crecimiento de los nanobeads en las puntas de los CNTs.


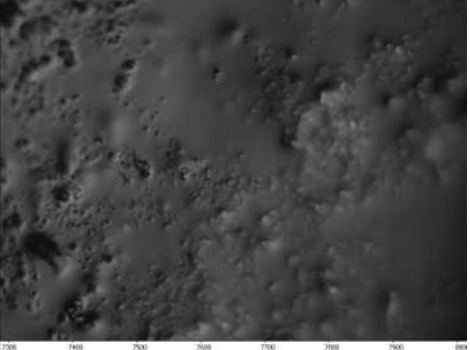


4.3 Compósitos.

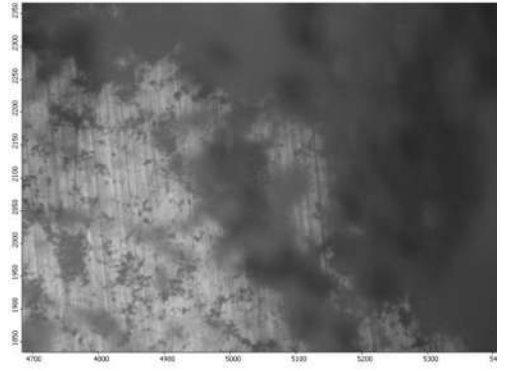
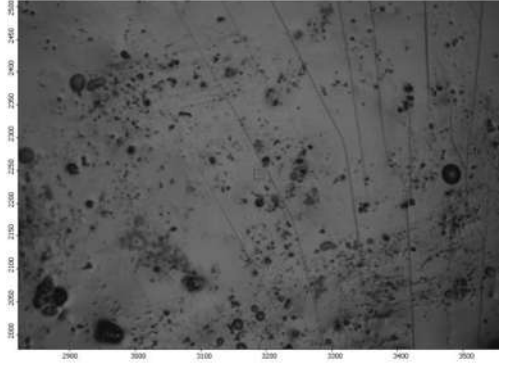
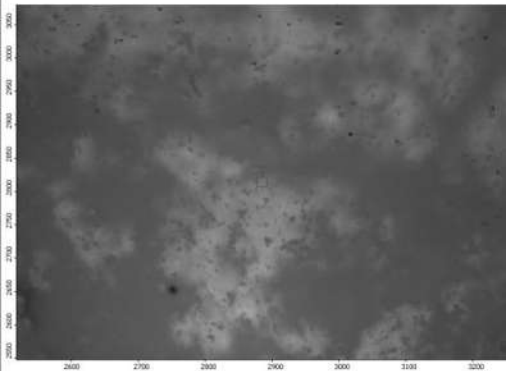

Los compósitos de nanoestructuras de carbono y oligómeros de estireno mostraron distintas morfologías; en la tabla 7 se muestran las imágenes adquiridas por microscopio óptico y las condiciones bajo las que se formaron los sistemas.

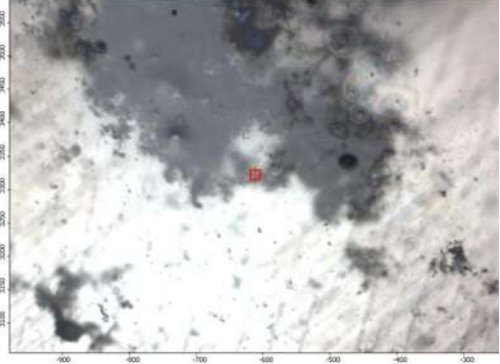

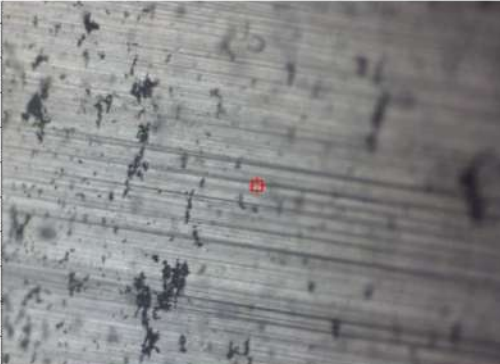
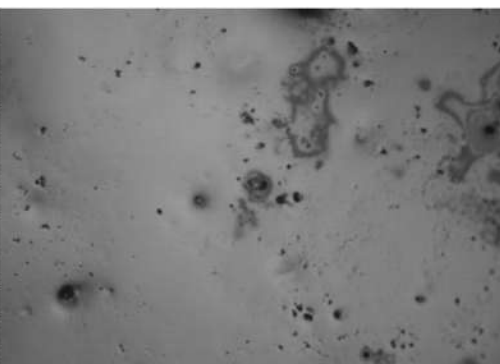
Tabla 7. Compósitos de nanoestructuras de carbono y PSOH.


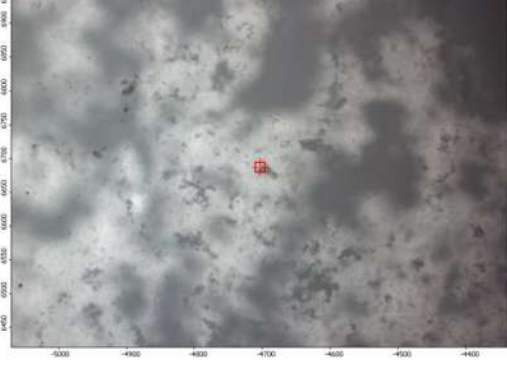
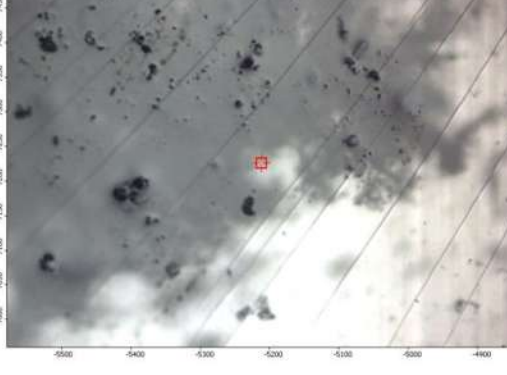

MORFOLOGÍA	CONDICIONES EXPERIMENTALES DE COMPÓSITOS
	MATERIAL DE REFUERZO: CNTs PORCENTAJE: 5% CAMPO MAGNÉTICO: 0 mT
	MATERIAL DE REFUERZO: CNBs PORCENTAJE: 5% CAMPO MAGNÉTICO: 0 mT
	MATERIAL DE REFUERZO: FCNTs PORCENTAJE: 5% CAMPO MAGNÉTICO: 0 mT

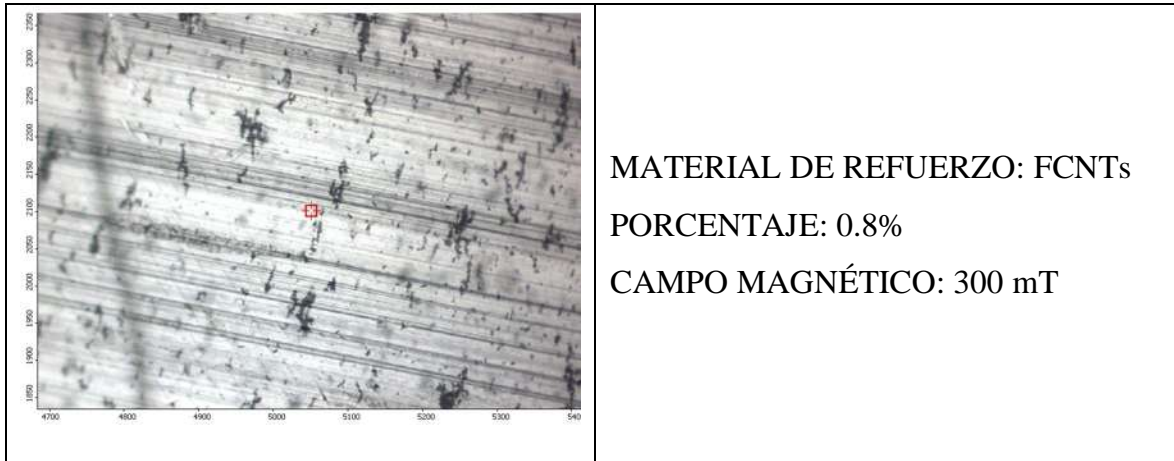
	<p>MATERIAL DE REFUERZO: CNTs PORCENTAJE: 5% CAMPO MAGNÉTICO: 300 mT</p>
	<p>MATERIAL DE REFUERZO: CNBs PORCENTAJE: 5% CAMPO MAGNÉTICO: 300 mT</p>
	<p>MATERIAL DE REFUERZO: FCNTs PORCENTAJE: 5% CAMPO MAGNÉTICO: 300 mT</p>
	<p>MATERIAL DE REFUERZO: CNTs PORCENTAJE: 3.2% CAMPO MAGNÉTICO: 0 mT</p>

 <p>A micrograph showing a light gray background with numerous small, dark, irregularly shaped particles (CNBs) scattered across the field. A small red square is positioned in the center of the image. The x-axis at the bottom ranges from 8200 to 6700, and the y-axis on the left ranges from 1900 to 1400.</p>	<p>MATERIAL DE REFUERZO: CNBs PORCENTAJE: 3.2% CAMPO MAGNÉTICO: 0 mT</p>
 <p>A micrograph showing a dark gray background with a dense, textured surface of small, dark, irregularly shaped particles (FCNTs). The x-axis at the bottom ranges from 7500 to 6000, and the y-axis on the left ranges from 1700 to 1200.</p>	<p>MATERIAL DE REFUERZO: FCNTs PORCENTAJE: 3.2% CAMPO MAGNÉTICO: 0 mT</p>
 <p>A micrograph showing a light gray background with several long, thin, dark, linear structures (CNTs) oriented diagonally. A small red square is positioned in the center of the image. The x-axis at the bottom ranges from 8500 to 4100, and the y-axis on the left ranges from 900 to 400.</p>	<p>MATERIAL DE REFUERZO: CNTs PORCENTAJE: 3.2% CAMPO MAGNÉTICO: 300 mT</p>
 <p>A micrograph showing a light gray background with a few small, dark, irregularly shaped particles (CNBs). A small black square is positioned in the center of the image. The x-axis at the bottom ranges from 1000 to -300, and the y-axis on the left ranges from 3700 to 3200.</p>	<p>MATERIAL DE REFUERZO: CNBs PORCENTAJE: 3.2% CAMPO MAGNÉTICO: 300 mT</p>

	<p>MATERIAL DE REFUERZO: FCNTs PORCENTAJE: 3.2% CAMPO MAGNÉTICO: 300 mT</p>
	<p>MATERIAL DE REFUERZO: CNTs PORCENTAJE: 1.6% CAMPO MAGNÉTICO: 0 mT</p>
	<p>MATERIAL DE REFUERZO: CNBs PORCENTAJE: 1.6% CAMPO MAGNÉTICO: 0 mT</p>
	<p>MATERIAL DE REFUERZO: FCNTs PORCENTAJE: 1.6% CAMPO MAGNÉTICO: 0 mT</p>

	<p>MATERIAL DE REFUERZO: CNTs PORCENTAJE: 1.6% CAMPO MAGNÉTICO: 300 mT</p>
	<p>MATERIAL DE REFUERZO: CNBs PORCENTAJE: 1.6% CAMPO MAGNÉTICO: 300 mT</p>
	<p>MATERIAL DE REFUERZO: FCNTs PORCENTAJE: 1.6% CAMPO MAGNÉTICO: 300 mT</p>
	<p>MATERIAL DE REFUERZO: CNTs PORCENTAJE: 0.8% CAMPO MAGNÉTICO: 0 mT</p>

 <p>A scanning electron micrograph showing a dense network of carbon nanobands (CNBs) on a substrate. The bands are oriented vertically. A red square highlights a specific region in the center of the image. The x-axis ranges from -500 to -3700, and the y-axis ranges from 5200 to 5900.</p>	<p>MATERIAL DE REFUERZO: CNBs PORCENTAJE: 0.8% CAMPO MAGNÉTICO: 0 mT</p>
 <p>A scanning electron micrograph showing a dense network of functionalized carbon nanotubes (CNTs) on a substrate. The tubes are oriented vertically. A red square highlights a specific region in the center of the image. The x-axis ranges from -5000 to -4400, and the y-axis ranges from 1400 to 1900.</p>	<p>MATERIAL DE REFUERZO: CNTs funcionalizados. PORCENTAJE: 0.8% CAMPO MAGNÉTICO: 0 mT</p>
 <p>A scanning electron micrograph showing a dense network of carbon nanotubes (CNTs) on a substrate. The tubes are oriented vertically. A red square highlights a specific region in the center of the image. The x-axis ranges from -5500 to -4000, and the y-axis ranges from 7000 to 7900.</p>	<p>MATERIAL DE REFUERZO: CNTs PORCENTAJE: 0.8% CAMPO MAGNÉTICO: 300 mT</p>
 <p>A scanning electron micrograph showing a dense network of carbon nanobands (CNBs) on a substrate. The bands are oriented vertically. A red square highlights a specific region in the center of the image. The x-axis ranges from -6600 to -4000, and the y-axis ranges from 7400 to 8100.</p>	<p>MATERIAL DE REFUERZO: CNBs PORCENTAJE: 0.8% CAMPO MAGNÉTICO: 300 mT</p>



Los compósitos que contenían el mayor porcentaje de las nanoestructuras y sin influencia de campo magnético tienen una superficie completamente saturada y no son translúcidas; se enfocaron en el microscopio iluminándolos de arriba hacia abajo. Para los compósitos CNTs-PSOH bajo la influencia de campo magnético, se formaron 2 fases notables en su superficie, debido a que el campo atrajo a los CNTs sin funcionalizar hacia los extremos, dejando un área intermedia saturada con espacios de baja concentración. El tipo de material de refuerzo, su concentración y la aplicación de campos magnéticos afectan de manera notable la morfología de los compósitos formados con oligómeros de estireno con terminación hidroxilo. Los compósitos CNBs-PSOH y FCNTs-PSOH mostraron una dispersión uniforme con concentraciones menores a 1.6% y bajo la influencia de 300 mT.

4.3.1 SEM y EDS de compósitos.

En la figura 31a, se muestra una imagen SEM de la superficie del polímero pristino, se puede observar una superficie uniforme, plana y lisa. Se analizó la superficie del compósito CNTs-PSOH con distintas concentraciones sin denotar algún cambio en su morfología; en la figura 31b, se muestra un acercamiento a una orilla del material, en donde se puede observar como los nanotubos destacan en su parte central demostrando cierta afinidad con el polímero.

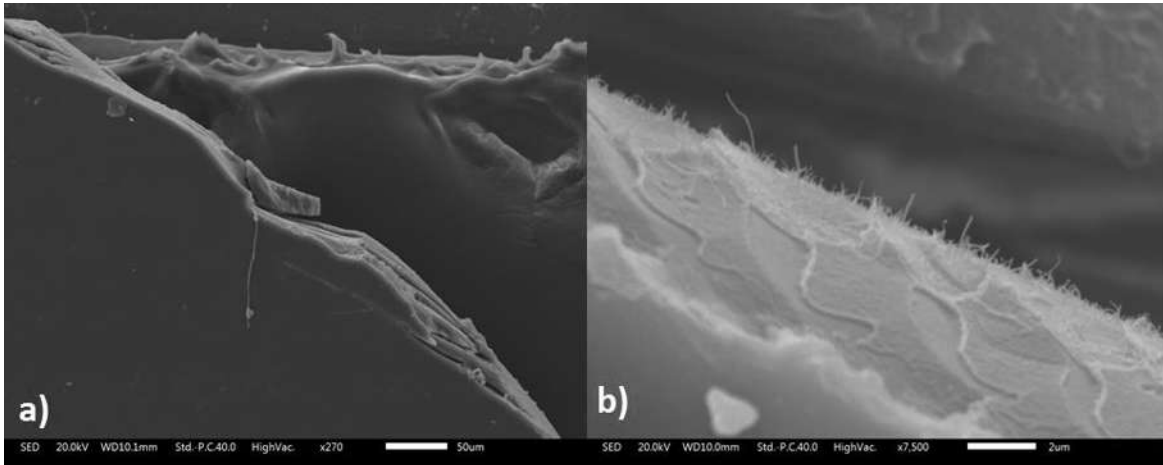


Figura 31. Compósitos CNTs-PSOH: a) superficie, b)vista lateral.

En la figura 32a se muestra el borde de un compuesto CNTs-PSOH bajo la influencia de campos magnéticos; se observa una menor acumulación de CNTs en la parte interna. En la figura 32b se puede que la superficie ya no es completamente lisa.

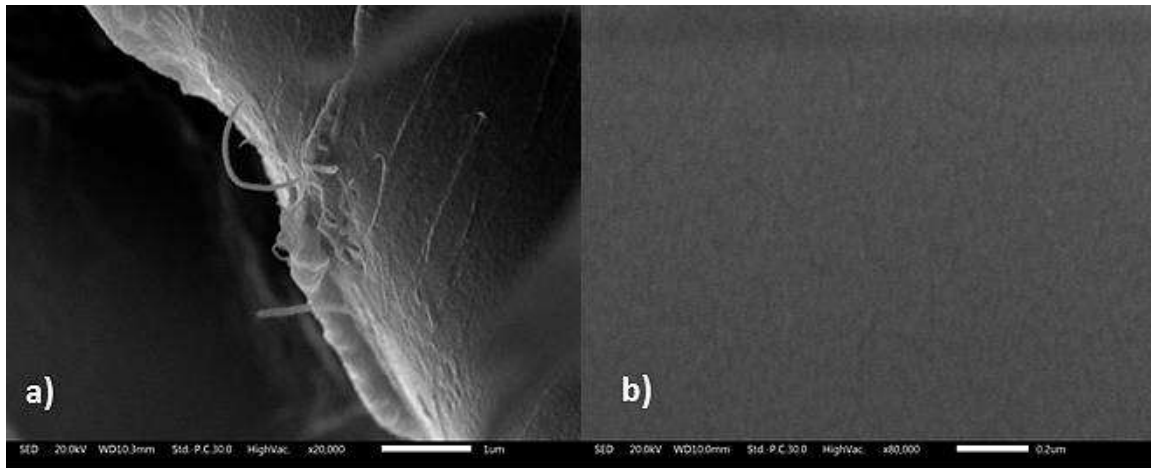


Figura 32. Compósitos CNTs-PSOH 300 mT: a)borde, b)superficie.

En la figura 33 se muestra el efecto de la combinación de campos magnéticos en compósitos FCNTs-PSOH; por un lado en su parte lateral no se encontraron nanotubos de carbono aislados, se encontraron estructuras tubulares gruesas; al analizar su superficie, figura 33b, se observó el mismo arreglo de estructuras tubulares gruesas, por lo que se intuye que hubo una buena incorporación en los materiales.

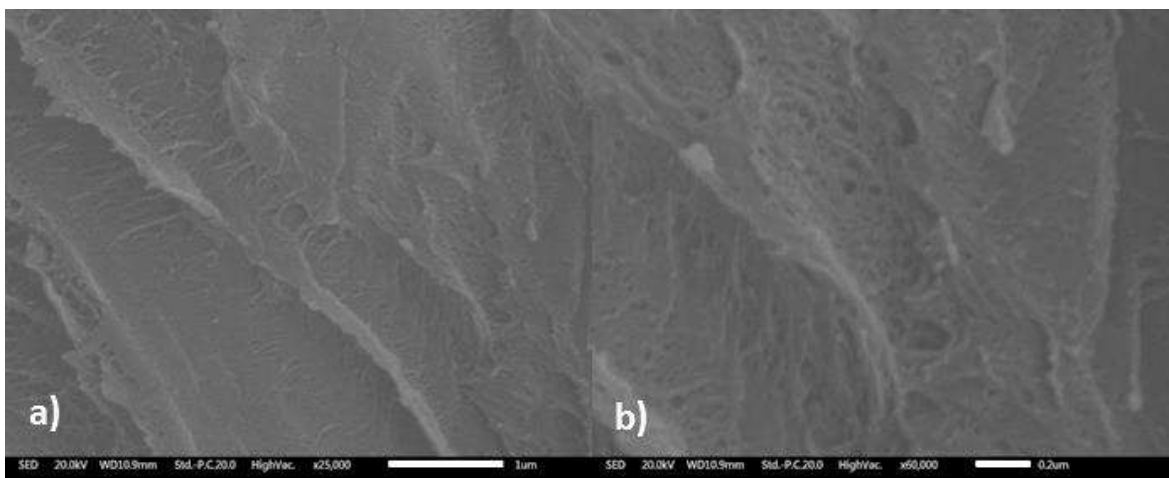


Figura 33. Compósitos FCNTs-PSOH 300 mT: a) borde, b)superficie.

En la tabla 8, se muestra el análisis EDS que se realizó al polímero pristino y a un compósito CNTs-PSOH; se abordó este análisis elemental para corroborar la presencia de oxígeno en el polímero y también la presencia de partículas de hierro en el compósito provenientes de los nanotubos de carbono.

Tabla 8. EDS de PSOH pristino y compósito CNTs-PSOH, presentados en porcentaje atómico.

<i>Elemento</i>	<i>PSOH</i>	<i>CNTs-PSOH</i>
Carbono	98.57	98.77
Oxígeno	1.43	1.01
Hierro	0	0.23

4.3.2 FTIR y Raman de compósitos.

En la figura 34 se muestra el espectro infrarrojo del PSOH pristino y los compósitos con una concentración de 1.6 wt% de nanoestructuras. A 3077, 3058 y 3026 cm^{-1} se pueden observar para todos los espectros las bandas correspondientes a vibraciones de CH en anillos aromáticos; tensiones simétricas y asimétricas de CH_2 fueron observadas a 2923 y 2850 cm^{-1} , con un claro ensanchamiento de la banda que concierne a la vibración simétrica por posibles interacciones con el material de refuerzo [70]; la región de 2000-1672 cm^{-1} corresponde a las bandas procedentes del sobretono del anillo aromático monosustituido; las señales descritas anteriormente, también se encuentran en el poliestireno convencional [107-109]. Adicionalmente, los espectros muestran una amplia señal distintiva de la interacción con el OH alrededor de 3462 cm^{-1} [110, 111].

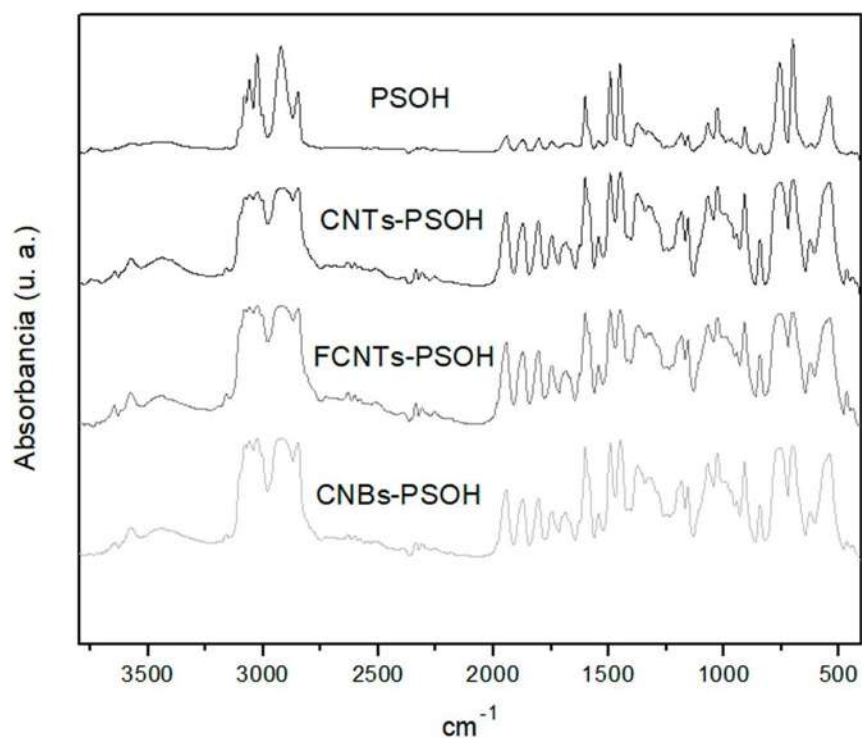


Figura 34. FTIR de compósitos de nanoestructuras y PSOH.

En la figura 35 se muestra una comparación con concentración de 1.6% de nanoestructuras y bajo la influencia de campos magnéticos. En estos espectros se acentúan los efectos de la interacción con OH, en donde se señalan las señales que aparecen en los 3600 y 1650 cm^{-1} , ya que pertenecen al desplazamiento del grupo hidroxilo en las moléculas [70, 112].

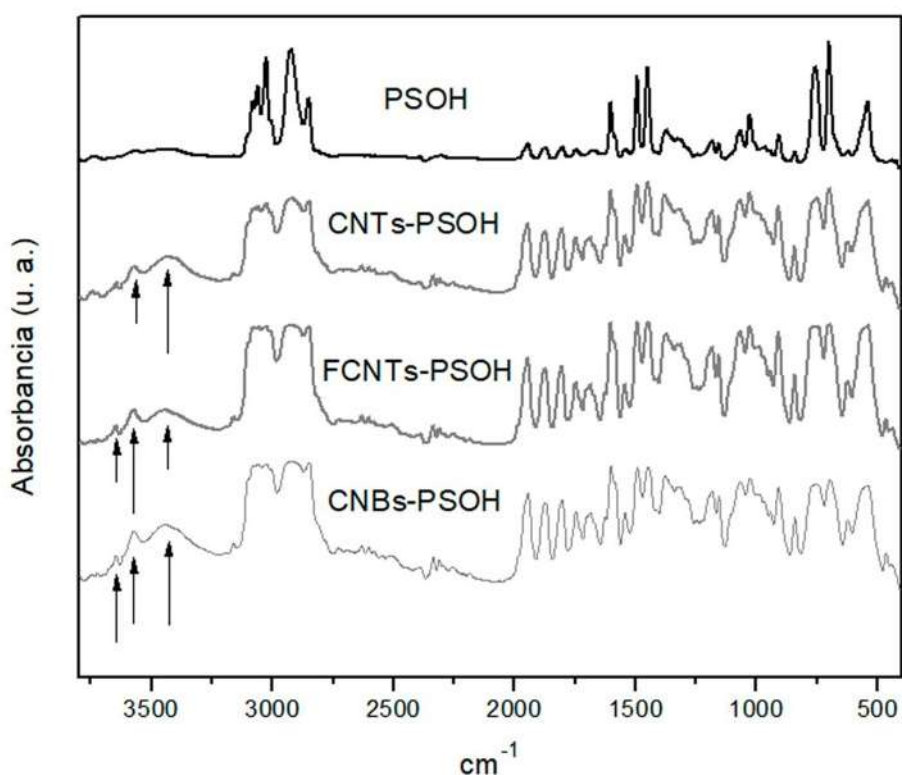


Figura 35. FTIR de compósitos de nanoestructuras y PSOH bajo la influencia de campos magnéticos.

Se describen las señales Raman que se encuentran en el PSOH pristino (Fig. 36); a 1001 cm^{-1} se encuentra una señal fuerte y afilada asignada al modo de respiración del anillo bencénico; la señal que se encuentra alrededor de 1300 cm^{-1} corresponde a la deformación trigonal del benceno; las intensidades que corresponden al modo de estiramiento del CH y C-C en anillos aromáticos se encontraron a 1602 y 3052 cm^{-1} respectivamente [113, 114].

Se realizó un estudio exhaustivo de los espectros Raman de los compósitos, ya que los cambios en las señales características de las nanoestructuras (bandas D, G y G') nos permitieron describir mejor la dispersión y la interacción de los materiales. En la figura 36 se muestran las señales de un compósito con la mayor concentración de nanoestructuras sin la influencia de campo magnético, destacan las señales propias de las nanoestructuras de carbono y también resaltan las señales del polímero con un poco de ruido en su espectro; en este tipo de compósitos al aumentar la cantidad de material de refuerzo, las bandas D, G y G' muestran mayor intensidad como fue reportado previamente [111].

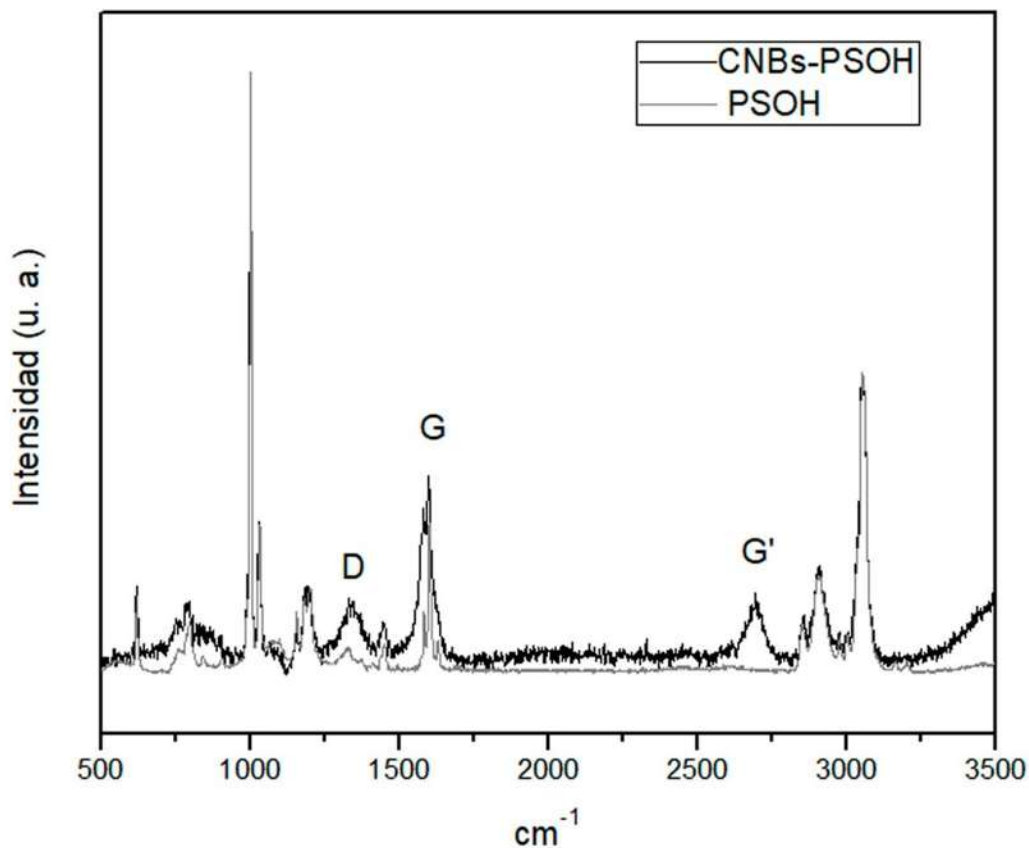


Figura 36. Comparación espectro Raman PSOH y compósito.

Cuando se observaron los espectros de los compósitos con menores concentraciones y con la influencia de campos magnéticos, el comportamiento se modificó radicalmente,

mostrando señales propias del poliestireno con pequeños desplazamientos de las señales correspondientes a las vibraciones del anillo bencénico. En la figura 37 se muestra una comparación del espectro Raman de los compósitos utilizando nanotubos de carbono sin funcionalizar; se observa una disminución al utilizar campos magnéticos en la intensidad de la banda G' que corresponde a los nanotubos de carbono, sugiriendo una mayor interacción de las moléculas de ambos materiales [112].

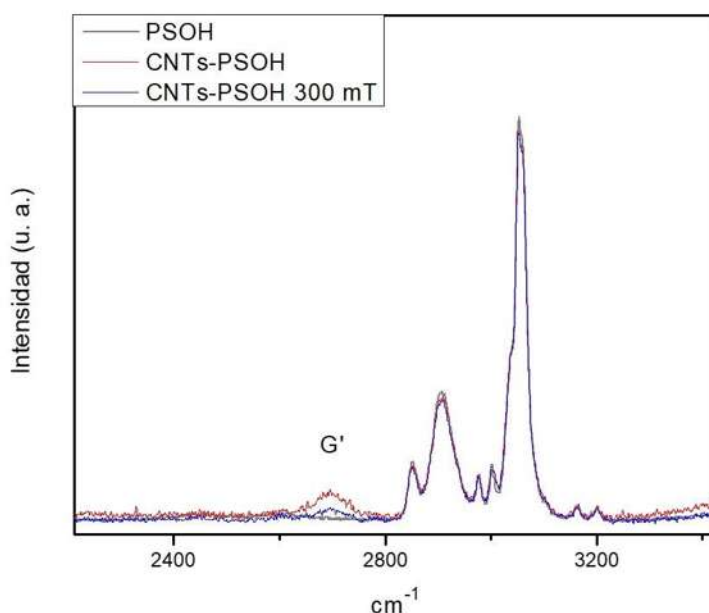


Figura 37. Espectro Raman CNTs-PSOH, desaparición de la señal G'.

El utilizar bajas concentraciones de nanobeads de carbono y también de nanotubos de carbono funcionalizados y campos magnéticos aumenta la uniformidad y disminuye el ruido en las señales. La principal característica radica en que ya no existen las señales aisladas de los nanotubos de carbono, comienzan a observarse desplazamientos de las señales del polímero; la señal de 1001 cm⁻¹ se desplaza 2 unidades hacia la izquierda, las señales a 1584 cm⁻¹ se desplazaron 3 unidades cuando se utilizaban nanobeads o nanotubos funcionalizados y solamente 1 unidad cuando se encuentran bajo la presencia de campos magnéticos (Fig. 38 y 39).

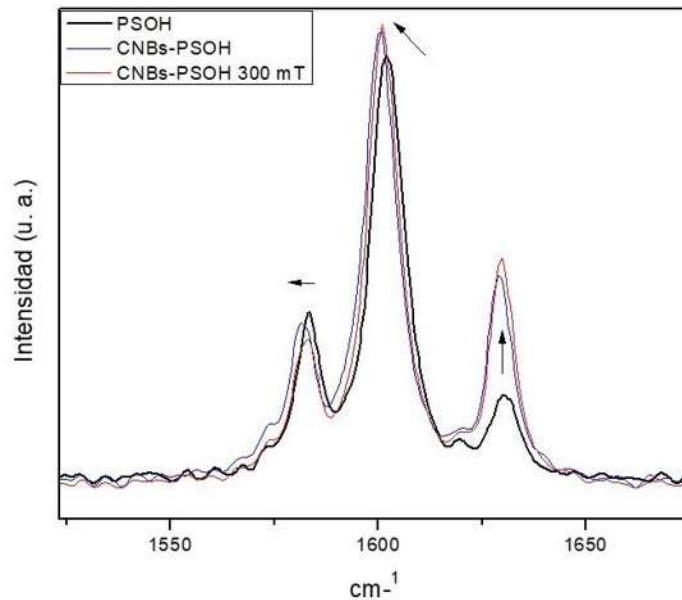


Figura 38. Espectro Raman CNBs-PSOH, desplazamiento en las señales.

En los espectros de compósitos de FCNTs-PSOH, se observa un comportamiento de desplazamiento similar al de los CNBs-PSOH, también la intensidad de la señal a 1630 cm^{-1} es mayor en comparación con la señal propia del polímero, asignado a moléculas de estireno [115].

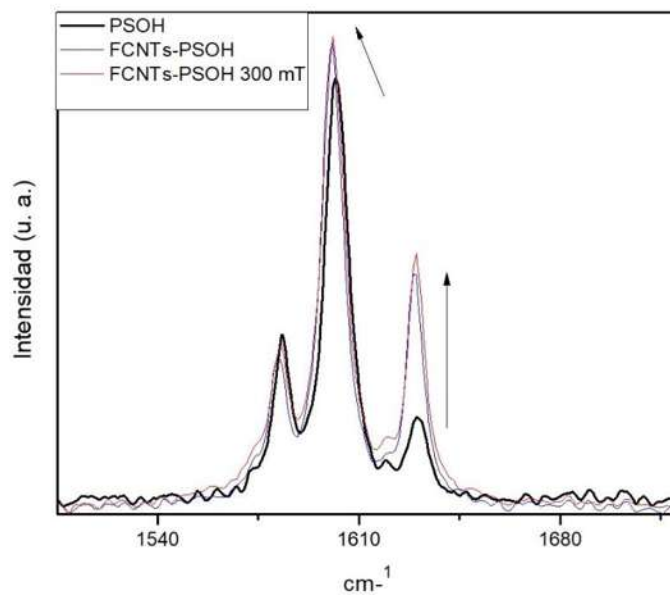


Figura 39. Espectro Raman FNCTs-PSOH, desplazamiento de señales y aumento de intensidad.

4.3.3 Dureza Vickers de compósitos.

En la figura 40 se muestra la gráfica de dureza de los compósitos CNTs-PSOH con diferentes concentraciones de nanotubos de carbono prístinos con y sin la aplicación de campos magnéticos. Conforme aumenta la cantidad del material de refuerzo en el compósito la dureza aumenta, pero llega a un límite en 1.6% de contenido de nanotubos de carbono y comienza a decrecer su valor, debido a la conglomeración de los CNTs en la matriz polimérica; el comportamiento descrito previamente también fue observado por Yang et al. al saturar el poliestireno con nanotubos de carbono [59].

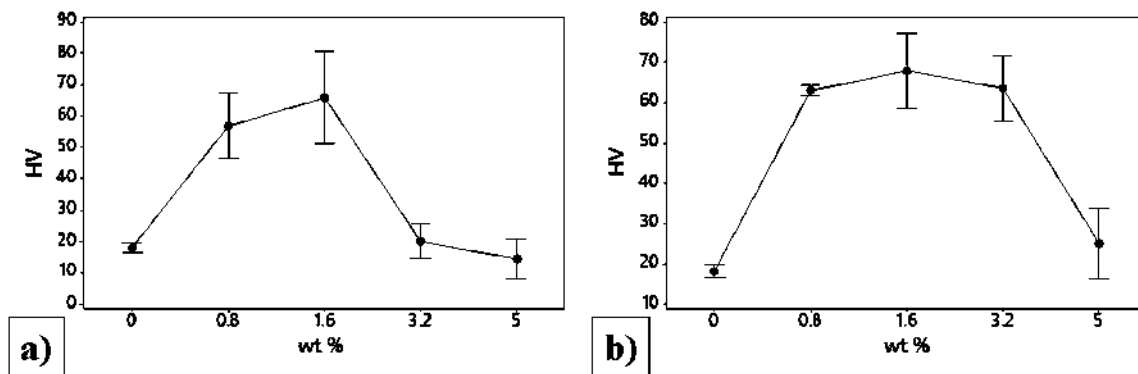


Figura 40. Microdureza Vickers en compósitos CNTs-PSOH: a) sin campo magnético, b) formados con campo de 300 mT.

La aplicación de campos magnéticos a los compósitos CNBs-PSOH aumentó la uniformidad de las películas, disminuyendo la dispersión de los resultados en las indentaciones; los datos de las mediciones se aproximaron al obtenido con nanotubos de carbono prístinos (Fig 41a y b). La media de la dureza máxima de los compósitos de CNBs-PSOH se observó con 0.8 wt% de nanobeads de carbono y sin utilizar campos magnéticos, sin embargo, su desviación es muy grande debido a que la dispersión de las nanoestructuras fue limitada.

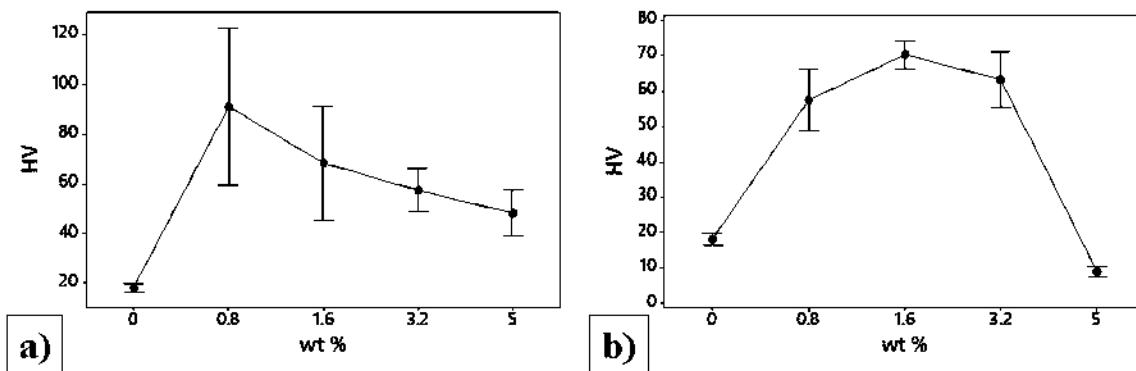


Figura 41. Microdureza Vickers en compósitos CNBs-PSOH: a) sin campo magnético, b) formados con campo de 300 mT.

El espectro Raman de los compósitos FCNTs-PSOH sugiere una gran interacción entre las moléculas, lo que fue corroborado con el comportamiento de su dureza (Fig. 42); adicionalmente, los campos magnéticos influyeron en una mejora en la dispersión de los FCNTs en los compósitos, la desviación estándar de los datos de las indentaciones disminuyó y obtuvo el valor máximo de dureza de 91.16 HV con una concentración de 1.6 % de nanotubos de carbono funcionalizados (Fig. 42b).

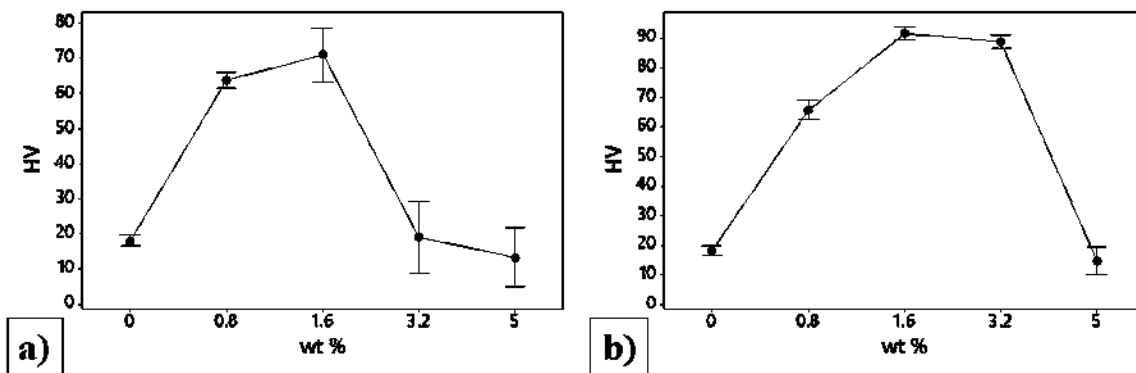


Figura 42. Microdureza Vickers en compósitos FCNTs-PSOH: a) sin campo magnético, b) formados con campo de 300 mT.

4.3.4 Conductividad de compósitos.

La interacción de las moléculas afecta las propiedades eléctricas de los compósitos. En la figura 43 se observan los valores de conductividad obtenidos para los compósitos con diferentes concentraciones con y sin aplicación de campos magnéticos. Conforme aumenta la cantidad de nanoestructuras como refuerzo en las matrices, el material adquiere conductividad y el paso de los electrones se promueve. Se observó previamente que los compósitos FCNTs-PSOH bajo la influencia de un campo de 300 mT son los que tienen mayor interacción, sin embargo, son los que tienen una menor conductividad eléctrica. El fenómeno se explica debido a que los electrones que se encuentran en los enlaces π de los nanotubos de carbono, encargados de permitir un paso libre de los electrones, están interaccionando con el polímero y se interrumpe el flujo de la corriente eléctrica; no obstante, los compósitos FCNTs-PSOH posibilitan que los nanotubos de carbono se distribuyan en la matriz, traslapándose y logrando un mayor flujo de electrones.

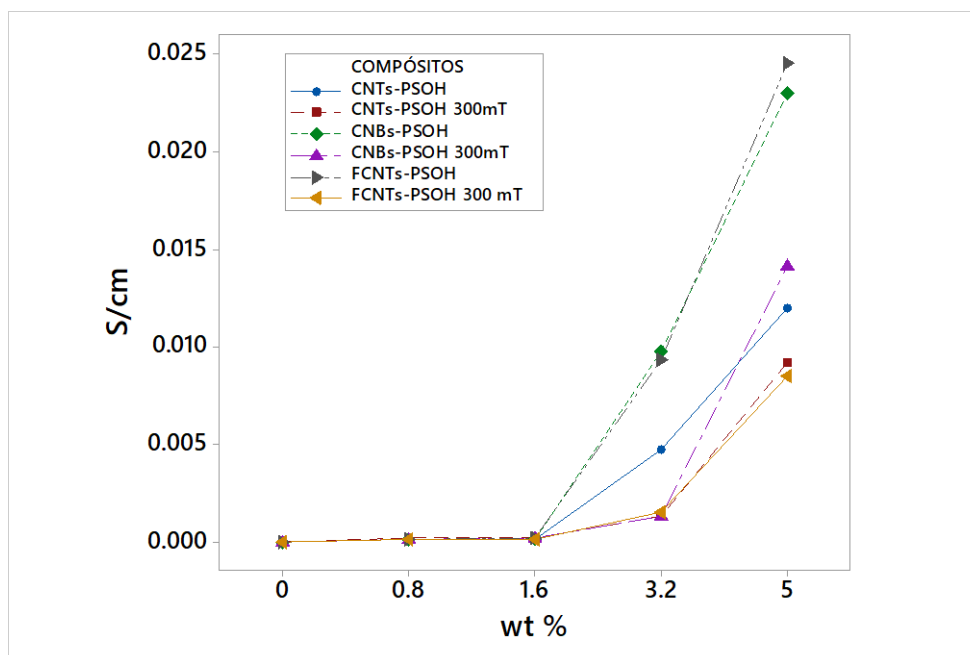


Figura 43. Conductividad eléctrica de compósitos de nanoestructuras de carbono y PSOH.

La conductividad de los compósitos CNBs-PSOH con mayor concentración fue similar a la observada por los FCNTs-PSOH; el efecto se relaciona con la nanoestructura denominada nanobeads de carbono, que demostró tener una alta cristalinidad y de acuerdo a la relación ID/IG, sugiere un alto grado de grafitización. Los valores obtenidos en los compósitos los califican como escudos de interferencia electromagnética, en donde se requieren materiales con conductividad eléctrica y mayor dureza que el poliestireno convencional [116].

CONCLUSIONES

- Se obtuvieron y caracterizaron materiales compuestos en base a nanotubos de carbono prístinos y funcionalizados, así como nanobeads de carbono con oligómeros de estireno con terminación hidroxilo y se analizó la dispersión y las propiedades mecánicas y eléctricas del sistema.
- Se sintetizaron nanotubos de carbono multicapa por el método de deposición química de vapor, utilizando dos tipos de catalizadores. Los CNTs obtenidos a través de ferroceno mostraron un crecimiento alineado de tipo bosque; los nanotubos que se obtuvieron en la barra de acero inoxidable crecieron de forma enredada y desordenada con el mismo orden de diámetros que los anteriores.
- Se obtuvieron nanobeads de carbono en el reactor de deposición química de vapor, con ferroceno como catalizador, en la zona con mayor flujo y baja cantidad de catalizador.
- Se funcionalizaron los nanotubos de carbono, a través de oxidación por ácidos y oxidación por tratamiento térmico; el método de tratamiento térmico se prefirió por las ventajas que tiene respecto al primero, ya que es un método de pocas etapas y con altos rendimientos.
- Se obtuvieron oligoestirenos con terminación hidroxilo mediante el uso de un agente de transferencia de cadena vía radicales libres; su grupo funcional promovió la interacción con las nanoestructuras de carbono.
- Se obtuvieron compósitos utilizando nanotubos de carbono prístinos, funcionalizados y nanobeads de carbono en matrices de oligómeros de estireno con terminación hidroxilo con y sin la influencia de campos magnéticos.
- Se realizó la caracterización de los materiales mediante microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X,

espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopía Raman, obteniendo su morfología, estructura e interacciones moleculares.

- El tipo de material de refuerzo, su concentración y la aplicación de campos magnéticos afectan la morfología de los compósitos formados con oligómeros de estireno con terminación hidroxilo. Los compósitos CNBs-PSOH y FCNTs-PSOH mostraron una dispersión uniforme con concentraciones menores a 1.6% y bajo la influencia de 300 mT.
- La espectroscopía de rayos X y Raman demostraron que los nanobeads de carbono presentan una mayor cristalinidad que los nanotubos de carbono.
- A través de la espectroscopía Raman se observó, por la desaparición de la banda G' y el desplazamiento de las señales típicas del poliestireno, que la mayor interacción se logró en los compósitos de nanotubos de carbono funcionalizados y PSOH, bajo la aplicación de campos magnéticos de 300 mT.
- Se determinó la micro dureza Vickers de los compósitos, en donde se demostró que la mayor dureza para los compósitos que contienen nanotubos de carbono prístinos, funcionalizados y nanobeads funcionalizados se alcanza con concentraciones de 1.6%; para concentraciones mayores decrece el valor de la dureza por la aglomeración de las nanoestructuras.
- La conductividad de los compósitos aumentó conforme se incrementó la concentración de nanoestructuras; los mayores valores de conductividad se encontraron en los compósitos que utilizaron nanotubos de carbono funcionalizados y sin la aplicación de campos magnéticos.
- Las interacciones entre las moléculas de los compósitos promueven su dispersión y el incremento de dureza, sin embargo, el mismo efecto disminuye su conductividad eléctrica.

- Se comprobó, en base a lo expuesto anteriormente, que es posible incorporar nanotubos de carbono a matrices de oligómeros de estireno con terminación hidroxilo a través de su funcionalización; la dispersión del material en la matriz es mayor y la interacción entre ellos se promueve, resultando en un material compuesto con cambios en sus propiedades mecánicas y eléctricas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Terrones, H., *Nanoestructuras con curvaturas: Un mundo de nuevas posibilidades*. Revista de la Academia Mexicana de Ciencias, 2003. **54**(1): p. 40-53.
2. Aqel, A., et al., *Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation*. 2012. **5**(1): p. 1-23.
3. Falcao, E.H. and F. Wudl, *Carbon allotropes: beyond graphite and diamond*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2007. **82**(6): p. 524-531.
4. Kaempgen, M., G. Duesberg, and S.J.A.S.S. Roth, *Transparent carbon nanotube coatings*. 2005. **252**(2): p. 425-429.
5. Mirri, F., et al., *High-performance carbon nanotube transparent conductive films by scalable dip coating*. 2012. **6**(11): p. 9737-9744.
6. Sahoo, N.G., et al., *Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes*. 2010. **35**(7): p. 837-867.
7. Ma, P.-C., et al., *Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review*. 2010. **41**(10): p. 1345-1367.
8. Eitan, A., et al., *Surface modification of multiwalled carbon nanotubes: toward the tailoring of the interface in polymer composites*. 2003. **15**(16): p. 3198-3201.
9. Basiuk, E.V. and V.A. Basiuk, *Green Chemistry of Carbon Nanomaterials*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014. **14**(1): p. 644-672.
10. Dewar, M.J. and E.J.O. Healy, *Why life exists*. Organometallics, 1982. **1**(12): p. 1705-1708.
11. Pang, J., et al., *CVD growth of 1D and 2D sp² carbon nanomaterials*. 2016. **51**(2): p. 640-667.
12. Kroto, H.J.N., *The stability of the fullerenes C_n, with n= 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70*. 1987. **329**(6139): p. 529.
13. Terrones, M. and H. Terrones, *The carbon nanocosmos: novel materials for the twenty-first century*. Philos Trans A Math Phys Eng Sci, 2003. **361**(1813): p. 2789-806.
14. Lekawa-Raus, A., et al., *Electrical properties of carbon nanotube based fibers and their future use in electrical wiring*. 2014. **24**(24): p. 3661-3682.
15. Kumar, R., R. Tiwari, and O. Srivastava, *Synthesis of catalyst-free and temperature controlled morphologies of carbon nanostructures using botanical hydrocarbon: castor oil*. Nano, 2011. **6**(03): p. 215-223.
16. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
17. Quispe, F.A., *Estructura y síntesis de nanotubos de carbono*, in *Facultad de ciencias físicas*. 2005, UNMSM: Lima, Perú.
18. Thostenson, E.T., Z. Ren, and T.-W. Chou, *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*. Composites science and technology, 2001. **61**(13): p. 1899-1912.
19. Terrones, M., *La nanotecnología del carbono*. Revista de la Academia Mexicana de Ciencias, 2003. **54**(1): p. 30-39.
20. Daza, R. *Los nanotubos de carbono y la ingeniería de tejidos*. 2012.

21. Jasti, R. and C.R. Bertozzi, *Progress and Challenges for the Bottom-Up Synthesis of Carbon Nanotubes with Discrete Chirality*. Chem Phys Lett, 2010. **494**(1-3): p. 1-7.
22. Flores, T. and J. Sandoval *Nanotubos de carbono. Aplicaciones electroquímicas*. Revista de divulgación científica CIENCIACIERTA, 2009. **5**.
23. Soghrati, E., et al., *Preparation and characterization of Co-Mo catalyst supported on CNT coated cordierite monoliths utilized for naphtha HDS process*. Procedia Engineering, 2012. **42**: p. 1484-1492.
24. Kumar, M. and Y. Ando, *Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010. **10**(6): p. 3739-3758.
25. Ando, Y., et al., *Growing carbon nanotubes*. Materials Today, 2004. **7**(10): p. 22-29.
26. Sahoo, N.G., et al., *Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(7): p. 837-867.
27. Mawhinney, D.B., et al., *Surface defect site density on single walled carbon nanotubes by titration*. Chemical Physics Letters, 2000. **324**(1): p. 213-216.
28. Spitalsky, Z., et al., *Carbon nanotube-polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(3): p. 357-401.
29. Liu, X.-Y., B.-C. Huang, and N.J.J.C. Coville, *The Fe (CO) 5 catalyzed pyrolysis of pentane: carbon nanotube and carbon nanoball formation*. 2002. **40**(15): p. 2791-2799.
30. Hou, P., et al., *Multi-step purification of carbon nanotubes*. Carbon, 2002. **40**(1): p. 81-85.
31. Hoyos-Palacio, L., et al. *Catalytic effect of Fe, Ni, Co and Mo on the CNTs production*. in *IOP conference series: materials science and engineering*. 2014. IOP Publishing.
32. Ravve, A., *Principles of polymer chemistry*. 3 ed. 2012: Springer.
33. Química, R.C., *9a. edición*. McGrawHill, México, 2007: p. 1040-1044.
34. Sánchez, G. and R. Askeland, *Ciencia e ingeniería de los materiales*. México, 1998: p. 449-498.
35. Mangonon, P.L., *Ciencia de materiales: selección y diseño*. 2001: Pearson Educación. 666-722.
36. Díaz, J.P., *Implementación del método de monte carlo para el modelamiento de la distribución de pesos moleculares en procesos de polimerización por radicales libres*, in *Facultad de Química*. 2001, UNAM: México D.F.
37. Gutiérrez, O., *Obtención y caracterización de un recubrimiento híbrido a base de poliestireno / alúmina para vidrio convencional*, in *Posgrado Ingeniería Química*. 2013, UMSNH: Morelia, Michoacán.
38. Cavani, F. and F. Trifiro, *Alternative processes for the production of styrene*. Applied Catalysis A: General, 1995. **133**(2): p. 219-239.
39. Díaz, I., et al., *Purification process design in the production of styrene monomer*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2010. **49**(4): p. 367-375.
40. Fernández, J.D., *Integración y estudio del ácido carmínico en matrices de oligoestirenos y SiO₂*, in *División de estudios de posgrado Facultad de Ingeniería Química*. 2009, UMSNH: Morelia, Michoacán.

41. Sperling, L.H., *Introduction to physical polymer science*. 2006, E.U.A.: John Wiley & Sons.
42. Stasiak, M., et al., *Design of polymer nanofiber systems for the immobilization of homogeneous catalysts—Preparation and leaching studies*. *Polymer*, 2007. **48**(18): p. 5208-5218.
43. Lee, W., et al., *Molecular weight distribution of polystyrene made by anionic polymerization*. *Macromolecules*, 2000. **33**(14): p. 5111-5115.
44. Arriaga, O.G., *Síntesis y estudio de estructuras inorgánicas orgánicas a base de SiO₂-PS obtenidas mediante el proceso sol - gel*, in *Departamento de Ingeniería Química*. 2009, UMSNH: Morelia, Michoacán.
45. Chen, M.-H. and K. Furusawa, *Desorption behavior of (terminal-functionalized) polystyrenes from alumina surfaces. Studied by the continuous elution method*. *Langmuir*, 1996. **12**(8): p. 2015-2018.
46. Klump, M., *Polystyrene*. ICIS Chemical Business, 2012. **282**(8): p. 34.
47. Wang, C., et al., *Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures*. *Progress in Polymer Science*, 2004. **29**(11): p. 1079-1141.
48. Lu, L., et al., *Reinforcement of styrene-butadiene-styrene tri-block copolymer by multi-walled carbon nanotubes via melt mixing*. *Carbon*, 2007. **45**(13): p. 2621-2627.
49. Andrews, R. and M. Weisenberger, *Carbon nanotube polymer composites*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004. **8**(1): p. 31-37.
50. Coleman, J.N., et al., *Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites*. *Carbon*, 2006. **44**(9): p. 1624-1652.
51. Gómez, A., *Simulación y análisis de la deposición química de vapor en la síntesis de nanotubos de carbono*, in *Posgrado de Ingeniería Mecánica*. 2013, UMSNH: Morelia, Michoacán.
52. Sandler, J., et al., *Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites*. *Polymer*, 2003. **44**(19): p. 5893-5899.
53. Bauhofer, W. and J.Z. Kovacs, *A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites*. *Composites science and technology*, 2009. **69**(10): p. 1486-1498.
54. Choi, E., et al., *Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing*. *Journal of Applied Physics*, 2003. **94**(9): p. 6034-6039.
55. Seichepine, F., E. Flahaut, and C. Vieu, *A simple and versatile method for statistical analysis of the electrical properties of individual double walled carbon nanotubes*. *Microelectronic Engineering*, 2011. **88**(7): p. 1637-1639.
56. Gong, S. and Z.H. Zhu, *On the mechanism of piezoresistivity of carbon nanotube polymer composites*. *Polymer*, 2014. **55**(16): p. 4136-4149.
57. Agui, L., P. Yanez-Sedeno, and J.M. Pingarron, *Role of carbon nanotubes in electroanalytical chemistry: a review*. *Anal Chim Acta*, 2008. **622**(1-2): p. 11-47.
58. Zhang, B., et al., *Preparation and characterization of gas-sensitive composites from multi-walled carbon nanotubes/polystyrene*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005. **109**(2): p. 323-328.
59. Yang, Z., et al., *Enhanced wear resistance and micro-hardness of polystyrene nanocomposites by carbon nanotubes*. *Materials Chemistry and Physics*, 2005. **94**(1): p. 109-113.

60. Tchoul, M.N., et al., *Composites of single-walled carbon nanotubes and polystyrene: preparation and electrical conductivity*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(9): p. 3120-3126.
61. Tallury, S.S. and M.A. Pasquinelli, *Molecular dynamics simulations of flexible polymer chains wrapping single-walled carbon nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2010. **114**(12): p. 4122-4129.
62. Giancoli, D.C., *Física: para ciencias e ingeniería con física moderna/Physics for scientists and engineers*. 2009: Pearson.
63. Yoo, H.J., et al., *Dispersion and magnetic field-induced alignment of functionalized carbon nanotubes in liquid crystals*. Synthetic Metals, 2013. **181**: p. 10-17.
64. Xie, X.-L., Y.-W. Mai, and X.-P. Zhou, *Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review*. Materials science engineering: R: Reports, 2005. **49**(4): p. 89-112.
65. Steinert, B.W. and D.R. Dean, *Magnetic field alignment and electrical properties of solution cast PET-carbon nanotube composite films*. Polymer, 2009. **50**(3): p. 898-904.
66. Willard, H.H., et al., *Métodos instrumentales de análisis*, ed. N.G. P. 1991: Grupo Editorial Iberoamérica.
67. Ipohorski, M., *Microscopía electrónica de barrido*. 1995, Buenos Aires: CNEA.
68. Goodhew, P.J.A.-C.a.t.e.m., John Wiley, *General introduction to transmission electron microscopy (TEM)*. Aberration-Corrected analytical transmission electron microscopy, 2011: p. 1-19.
69. Vázquez, S.B. and I.E. Cabrera, *Microscopía electrónica de barrido*. Introducción a la microscopía electrónica, 2012. **1**: p. 1-30.
70. Pavia, D., et al., *Introduction to spectroscopy*. 4 ed. 2009: Cengage Learning.
71. Dean, J.A.M., et al., *Métodos instrumentales de análisis*. 1990: Compañía Editorial Continental.
72. Schrader, B., *Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications*. 2008: John Wiley & Sons.
73. Rahmat, M. and P. Hubert, *Carbon nanotube-polymer interactions in nanocomposites: a review*. Composites science and technology, 2011. **72**(1): p. 72-84.
74. Thomsen, C. and S. Reich, *Raman scattering in carbon nanotubes*, in *Light Scattering in Solid IX*. 2006, Springer. p. 115-234.
75. Conde Mendoza, L.A., *Implementación de un sistema de medición de resistividad eléctrica en películas delgadas semiconductoras por el método de Van der Pauw*, in *Física*. 2017, PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ: Lima, Perú.
76. Contreras-Navarrete, J., et al., *MWCNTs oxidation by thermal treatment with air conditions*. Superficies y vacío, 2015. **28**(4): p. 111-114.
77. Zhang, X., et al., *Oxidation resistance of multi-walled carbon nanotubes purified with sulfuric and nitric acids*. Journal of materials science, 2007. **42**(19): p. 8377-8380.
78. Shimada, T., et al., *Points of onset of gasification in a multi-walled carbon nanotube having an imperfect structure*. Carbon, 2004. **42**(8-9): p. 1635-1639.
79. Stobinski, L., et al., *Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods*. Journal of Alloys, 2010. **501**(1): p. 77-84.

80. Boyer, I., et al., *Caracterización de nanotubos de carbono recubiertos con nanohidroxiapatita*. Acta Microscopica, 2010. **19**(2): p. 196-201.
81. Misra, A., et al., *FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes*. Diamond and related materials, 2006. **15**(2): p. 385-388.
82. Cui, H., et al., *Growth behavior of carbon nanotubes on multilayered metal catalyst film in chemical vapor deposition*. Chemical Physics Letters, 2003. **374**(3-4): p. 222-228.
83. Reich, S. and C. Thomsen, *Raman spectroscopy of graphite*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2004. **362**(1824): p. 2271-2288.
84. Dresselhaus, M., A. Jorio, and R. Saito, *Characterizing graphene, graphite, and carbon nanotubes by Raman spectroscopy*. Annu. Rev. Condens. Matter Phys., 2010. **1**(1): p. 89-108.
85. Wildgoose, G.G., C.E. Banks, and R.G. Compton, *Metal nanoparticles and related materials supported on carbon nanotubes: methods and applications*. Small, 2006. **2**(2): p. 182-193.
86. Cheng, H.-M., Q.-H. Yang, and C.J.C. Liu, *Hydrogen storage in carbon nanotubes*. 2001. **39**(10): p. 1447-1454.
87. Belin, T. and F. Epron, *Characterization methods of carbon nanotubes: a review*. Materials Science and Engineering: B, 2005. **119**(2): p. 105-118.
88. Wang, Y., D.C. Alsmeyer, and R.L. McCreery, *Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra*. Chemistry of Materials, 1990. **2**(5): p. 557-563.
89. Antunes, E., et al., *Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes*. Carbon, 2007. **45**(5): p. 913-921.
90. Cao, A., et al., *X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes*. Chemical physics letters, 2001. **344**(1-2): p. 13-17.
91. Rümmele, M.H., et al., *Synthesis of carbon nanotubes with and without catalyst particles*. 2011. **6**(1): p. 303.
92. Rummeli, M.H., et al., *Investigating the outskirts of Fe and Co catalyst particles in alumina-supported catalytic CVD carbon nanotube growth*. 2010. **4**(2): p. 1146-1152.
93. Rümmele, M.H., et al., *Oxide-driven carbon nanotube growth in supported catalyst CVD*. 2007. **129**(51): p. 15772-15773.
94. Domrachev, G., et al., *The role of carbon and metal in self-assembly of the iron-carbon system at various component ratios*. Physics of the Solid State, 2004. **46**(10): p. 1969-1983.
95. Domracheva-L'vova, L., et al. *Molecular dynamics of metallofullerenes*. in *Doklady Physical Chemistry*. 2008. Springer.
96. Ambriz-Torres, J.M., et al., *Carbon nanotubes and carbon nanobeads synthesis by one-pot chemical vapor deposition method: morphology and crystallinity*. Materials Research Express, 2018. **5**(8): p. 085008.
97. Khan, A., et al., *Carbon from waste source: An eco-friendly way for strengthening polymer composites*. 2018. **132**: p. 87-96.
98. Kolanowska, A., et al., *Rieche formylation of carbon nanotubes—one-step and versatile functionalization route*. RSC Advances, 2017. **7**(81): p. 51374-51381.

99. Cançado, L., et al., *General equation for the determination of the crystallite size L a of nanographite by Raman spectroscopy*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(16): p. 163106.
100. Tuinstra, F. and J.L. Koenig, *Raman spectrum of graphite*. The Journal of Chemical Physics, 1970. **53**(3): p. 1126-1130.
101. Kousaalya, A.B., R. Kumar, and S. Packirisamy, *Characterization of free carbon in the as-thermolyzed Si-BCN ceramic from a polyorganoborosilazane precursor*. Journal of Advanced Ceramics, 2013. **2**(4): p. 325-332.
102. He, X., F. Wu, and M. Zheng, *The synthesis of carbon nanoballs and its electrochemical performance*. Diamond and related materials, 2007. **16**(2): p. 311-315.
103. Ubnoske, S.M., et al., *Role of nanocrystalline domain size on the electrochemical double-layer capacitance of high edge density carbon nanostructures*. MRS Communications, 2015. **5**(02): p. 285-290.
104. Ungár, T., *The Meaning of Size Obtained from Broadened X-ray Diffraction Peaks*. Advanced Engineering Materials, 2003. **5**(5): p. 323-329.
105. Yang, S., et al., *Design of chitosan-grafted carbon nanotubes: evaluation of How the-OH functional group affects Cs+ adsorption*. 2015. **13**(5): p. 3116-3131.
106. Zhao, J., et al., *A growth mechanism for free-standing vertical graphene*. Nano letters, 2014. **14**(6): p. 3064-3071.
107. Jaleh, B., et al., *UV-degradation effect on optical and surface properties of polystyrene-TiO2 nanocomposite film*. Journal of the Iranian Chemical Society, 2011. **8**(1): p. S161-S168.
108. Kaniappan, K. and S. Latha, *Certain investigations on the formulation and characterization of polystyrene/poly (methyl methacrylate) blends*. International Journal of ChemTech Research, 2011. **3**(2): p. 708-717.
109. León-Bermúdez, A.-Y. and R.J.C. Salazar, *Synthesis and characterization of the polystyrene-asphaltene graft copolymer by FT-IR spectroscopy*. CienciaTecnología y Futuro, 2008. **3**(4): p. 157-167.
110. Gutiérrez-Arriaga, O., et al., *A Film of Polystyrene Hydroxyl end Group Supported on SiO2 Monoliths: Thermal Conductivity and Micro-Indentation*. J Global Journal of Science Frontier Research Chemistry, 2012. **12**(6B).
111. Granados-Martínez, F.G., et al., *Composite Films from Polystyrene with Hydroxyl end Groups and Carbon Nanotubes*. 2016. **19**: p. 133-138.
112. Granados-Martínez, F.G., et al., *Mwcnts-PSOH Dispersion and Interaction Using Low Magnetic Fields*. MRS Advances, 2017. **2**(62): p. 3891-3897.
113. Granadino-Roldán, J., M. Fernández-Gómez, and A. Navarro, *The vibrational analysis of styrene, revisited*. Chemical physics letters, 2003. **372**(1-2): p. 255-262.
114. Hong, P., et al., *An investigation of the interdiffusion of polystyrene and deuterated polystyrene using surface-enhanced Raman scattering*. Macromolecules, 1991. **24**(17): p. 4770-4776.
115. Palm, A., *Raman Spectrum of Polystyrene*. The Journal of Physical Chemistry, 1951. **55**(8): p. 1320-1324.
116. Sachdev, V.K., et al., *Electrical and EMI shielding characterization of multiwalled carbon nanotube/polystyrene composites*. Journal of Applied Polymer Science, 2014. **131**(24).

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

En este apartado se menciona la producción científica que se realizó durante los estudios del Doctorado en Ciencias en Ingeniería Mecánica.

Artículos que se encuentran en el Journal Citation Reports en los que se ubica como primer autor a Francisco Gabriel Granados Martínez.

Composite Films from Polystyrene with Hydroxyl end Groups and Carbon Nanotubes

Source: Mat. Res. Feb 09, 2017 vol.19 supl.1 São, p133-138

Print version ISSN 1516-1439 On-line version ISSN 1980-5373

Author(s): Granados-Martínez, F. G., Domratcheva-Lvova, L., Flores-Ramírez, N., García-González, L., Zamora-Peredo, L., & Mondragón-Sánchez, M. D. L.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0783>

Mwcnts-PSOH Dispersion and Interaction Using Low Magnetic Fields

Source: MRS Advances. 30 January 2018 Volume 2, Issue 62, pp. 3891-3897

Author(s): Francisco G. Granados-Martínez, Diana L. García-Ruiz, José J Contreras-Navarrete, Jael M. Ambriz-Torres, Carmen J. Gutiérrez-García, Leandro García-González, Luis Zamora Peredo, Orlando Hernández-Cristobal, Yesenia Arredondo-León, Nelly Flores-Ramírez, Lada Domratcheva-Lvova

DOI: 10.1557/adv.2018.107

MWCNTs-polymer composites characterization through spectroscopies: FTIR and Raman

Source: MRS Advances. 04 December 2018 Volume 3, Issue 63, pp. 3757-3762

Author(s): Francisco G. Granados-Martínez, José J. Contreras-Navarrete, Jael M. Ambriz-Torres, Carmen J. Gutiérrez-García, Diana L. García-Ruiz, Jaime A. Guzmán-

Fuentes, Nelly Flores-Ramírez, María R. Cisneros-Magaña, Lean García-González, Luis Zamora-Peredo and Lada Domratheva-Lvova

DOI: <https://doi.org/10.1557/adv.2018.627>

Artículos que se encuentran en el Journal Citation Reports en los que se realizó colaboración.

Carbon nanotubes obtained along variations in chemical vapor deposition process for improvement in mechanical properties of an epoxy composite

Source: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. May 2015, Volume 113, Pages 483-490

Author(s): A. Gómez Sánchez, P.G. González, L. García González, F.G. Granados Martínez, N. Flores Ramírez, V. López Garza, L. Domratheva Lvova

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.020>

Carbon nanotubes and carbon nanobeads synthesis by one-pot chemical vapor deposition method: morphology and crystallinity

Source: Materials Research Express. 18 July 2018, Volume 5, Number 8, p. 085008

Author(s): Jael Madaí Ambriz-Torres, Francisco Gabriel Granados-Martínez, José de Jesús Contreras-Navarrete, Carmen Judith Gutiérrez-García, Diana Litzajaya García-Ruiz, María de Lourdes Mondragón-Sánchez, Orlando Hernández-Cristóbal, Yesenia Arredondo-León, L García-González, L Zamora-Peredo and Lada Domratheva-Lvova.

DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad260>

Electrical conductivity and Vickers hardness enhancement by pristine and functionalized MWCNTs incorporation in polycaprolactam matrix

Source: Journal of Materials Science: Materials in Electronics. September 2018, Volume 29, Issue 18, pp 15776–15783

Author(s): J. J. Contreras-Navarrete, J. M. Ambriz-Torres, C. J. Gutiérrez-García, F. G. Granados-Martínez, N. Flores-Ramírez, S. R. Vásquez-García, M. L. Mondragón-Sánchez, L. García-González, L. Zamora-Peredo, L. Domratheva-Lvova
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9302-y>

Electrical and mechanical properties enhancing of PMMA and PA6 by functionalized MWCNTs addition

Source: MRS Advances. 30 October 2018 Volume 3, Issue 62 2018 , pp. 3715-3721

Author(s): José J. Contreras-Navarrete, Jael M. Ambriz-Torres, Carmen J. Gutiérrez-García, Francisco G. Granados-Martínez, Diana L. García-Ruiz, Jaime A. Guzmán-Fuentes, Pedro GarnicaGonzález, María L. Mondragón-Sánchez, Nelly Flores-Ramírez, Omar Aguilar-García, Orlando Hernández-Cristobal , Lada Domratheva-Lvova
DOI: <https://doi.org/10.1557/adv.2018.600>

Artículos que se encuentran en el Scopus database (Elsevier) en los que se ubica como primer autor a Francisco Gabriel Granados Martínez.

Carbon Nanotubes Synthesis from Four Different Organic Precursors by CVD

Source: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 14 April 2016, Vol. 1817, p1-6.

Author(s): F. G. Granados-Martínez, J. J. Contreras-Navarrete, D. L. García-Ruiz, C. J. Gutiérrez-García, A. Durán-Navarro, E. E. Gama-Ortega, N. Flores-Ramírez, E. Huipe-Nava, L. García-González, M. de L. Mondragón-Sánchez and L. Domratheva-Lvova
DOI: <https://doi.org/10.1557/opl.2016.53>

MWCNTs synthesis from butanol, diethyl ether, ethyl acetate and hexane by chemical vapor deposition with a stainless steel core as catalyst.

Source: Superficies y Vacío . dic2015, Vol. 28 Issue 4, p108-110. 3p.

Versión impresa ISSN 1665-3521

Author(s): Granados-Martínez, F. G.; Contreras-Navarrete, J. J.; García-Ruiz, D. L.; Gutiérrez-García, C. J.; Durán-Navarro, A.; Gama-Ortega, E. E.; Flores-Ramírez, N.; Domratheva-Lvova, L.; García-González, L.; Zamora-Peredo, L.; Mondragón-Sánchez, M. L

Artículos que se encuentran en el Scopus database (Elsevier) en los que se realizó colaboración.

MWCNTs oxidation by thermal treatment with air conditions.

Source: Superficies y Vacío . dic2015, Vol. 28 Issue 4, p111-114. 4p.

Versión impresa ISSN 1665-3521

Author(s): Contreras-Navarrete, J. J.; Granados-Martínez, F. G.; Domratheva-Lvova, L.; Flores-Ramírez, N.; Cisneros-Magaña, M. R.; García-González, L.; Zamora-Peredo, L.; Mondragón-Sánchez, M. L.

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS.

Participación en el International Material Research Congress con el tema: “Carbon Nanotubes Synthesis from Four Different Organic Precursors by CVD”.

Participación en la IV Reunión de Materia Condensada organizada por la Sociedad Mexicana de Física con el tema “Síntesis de nanotubos de carbono a partir de hexano, por el método de CVD”.

Participación en el VIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum con el tema: “MWCNTs oxidation by thermal treatment with air conditions”.

Participación en el VIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum con el tema: “Carbon nanotubes synthesis by chemical vapor deposition from butanol, diethyl ether, ethyl acetate and hexane”.

Participación oral en el 10mo Congreso Estatal de Ciencia Tecnología e Innovación con el tema: “Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono a partir del método de deposición química de vapor”.

Participación oral en el 10mo Congreso Estatal de Ciencia Tecnología e Innovación con el tema: “Obtención de nanotubos de carbono a partir de butanol, utilizando el método de CVD”.

Participación en el 12vo Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales organizado por el Instituto de Investigación en Materiales y Metalurgia de la UMSNH con el tema: “Oxidación de nanotubos de carbono a través de tratamiento térmico”.

Participación en el 12vo Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales organizado por el Instituto de Investigación en Materiales y Metalurgia de la UMSNH con el tema: “Síntesis de MWCNTs por un precursor sustentable mediante deposición química de vapor”.

Participación en el XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ con el tema: “Síntesis verde de MWCNTs por CVD a partir de iso propanol”

Participación en el XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ con el tema: “Obtención de nanotubos de carbono a partir de alcohol etílico aplicando principios de química verde”.

Participación en el XXV International Material Research Congress con el tema: “Morphology and crystallinity of CNTs and nanobeads obtained by CVD”.

Participación en el XXV International Material Research Congress con el tema: “Synthesis of 1D carbon nanomaterials with a low environmental impact process”.

Participación en el XXV International Material Research Congress con el tema: “Low environmental impact procedure in the addition of functional groups to MWCNTs”.

Participación en la Reunión de la Academia Mexicana de Química Orgánica con el tema “Desarrollo de un material en base a nanotubos de carbono”.

Participación en el LVI Congreso Nacional de Física (ISSN: 0187-4713) con el tema “Evaluación de dureza Vickers de un compósito a base de nanotubos de carbono”.

Participación en el XI Congreso Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación con el tema: “Obtención de películas de PA6/CNTs”.

Participación en el XI Congreso Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación con el tema: “Caracterización de nanoestructuras de carbono a través de microscopía electrónica y espectroscopía Raman”.

Participación en el International Mechanical Congress and Exposition con el tema “Particles size analisis of carbon nanostructures obtained by chemical vapor deposition”.

Participación en el International Mechanical Congress and Exposition con el tema “Taguchi experimental design in carbon nanomaterials synthesis”.

Participación en el IX International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum con el tema: “Polycaprolactama multiwalled carbon nanotubes composites”.

Participación en el 13vo Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales organizado por el Instituto de Investigación en Materiales y Metalurgia de la UMSNH con el tema: “Análisis Raman de compósitos Nylon 6/CNTs”.

Participación en el XXXVIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ (ISBN: 978-607-95593-2-8) con el tema “Análisis de policaprolactama/MWCNTs a través de Raman y Microdureza Vickers”.

Participación en el XXXVIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ (ISBN: 978-607-95593-2-8) con el tema “Aplicación de DOE en la obtención de nanomateriales de carbono”.

Participación en el XXVI International Material Research Congress con el tema: “Incorporation of pristine and functionalized MWCNTs in polycaprolactam matrix”.

Participación en el XXVI International Material Research Congress con el tema: “Synthesis of carbon micro- and nanospheres from anthracene by CVD”.

Participación Oral en el XXVI International Material Research Congress con el tema: “MWCNTs–PSOH dispersion and interaction using low magnetic fields”.

Participación en el XXVI International Material Research Congress con el tema: “Carbon nanostructures from pine’s colophony”.

Participación en el XXVI International Material Research Congress con el tema: “Growth of carbon nanostructures by CVD using naphthalene”.

Participación en el XII Congreso Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación con el tema: “Análisis de compuestos de poliamida 6/MWCNTs funcionalizados”.

Participación en el First International Conference on Sustainable Water Treatment using nanomaterials con el tema titulado: “Natural rubber as carbon source in nanospheres growth process through chemical vapor deposition method”.

Participación en el XXVII International Chugaev Conference on Coordination Chemistry con el tema: “Carbon nanobeads synthesis using ferrocene as catalyst”

Participación en el XXXIX Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C. (AMIDIQ) con el tema “Uso de anhídrido maleico como precursor en la síntesis de nanotubos de carbono”.

Participación en el XXVII International Material Research Congress con el tema: “Electrical and mechanical properties enhancement of PMMA and PA6 by functionalized MWCNTs addition”.

Participación en el XXVII International Material Research Congress con el tema: “Synthesis of carbon nanostructures from natural rubber”.

Participación en el XXVII International Material Research Congress con el tema: “MWCNTs-polymer composites characterization through spectroscopies: FTIR and Raman”.