



AUNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO

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

TESIS

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL COMPUESTO EN
BASE A NANOMATERIALES DE CARBONO Y CIS-1,4-POLIISOPRENO

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

Presenta:

M.C. Diana Litzajaya García Ruiz

Directora:

Dra. Lada Domratcheva Lvova

Codirectora:

Dra. Nelly Flores Ramírez

Morelia, Mich., Agosto 2022



DEDICATORIA

A mi hija, mi pequeña luz y mi gran alegría.

A mi esposo, mi compañero, cómplice y mi confidente.

A mis padres, mi apoyo y mi ejemplo.

A mis hermanos, mis amigos y mi admiración.

A mi abuelita Elena y a mi tío Leovigildo, cuya luz, amor y recuerdo me acompañan siempre.



AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la vida por permitirme alcanzar un nuevo logro más y la salud para culminarlo.

Agradezco a todas aquellas personas que de alguna manera me apoyaron y que aportaron parte de su tiempo, conocimiento y dedicación en la realización de este proyecto.

A mis padres, quienes se han esforzado por brindarme lo mejor de sí, y por haberme impulsado en tomar las mejores e importantes decisiones en mi vida.

A mis hermanos por siempre brindarme su apoyo, su amor y sus regaños. A Rafael García Ruiz en particular por que fue su insistencia, su tiempo y su dedicación lo que siempre me impulso a no rendirme y no dejar de creer en mí. A José Antonio García Ruiz por dedicarme su tiempo y paciencia.

A la Doctora Lada, gracias por darme su confianza, comprensión y apoyo. Por sus enseñanzas y el permitirme formar parte su equipo de investigación, han sido años de muchas y agradables experiencias junto a usted.

A la Doctora Nelly, gracias por sus consejos, paciencia y apoyo a lo largo de esta etapa.

Al Doctor Leandro, gracias por su apoyo, tiempo y por recibarnos siempre con los brazos abiertos, gracias a su ayuda se han hecho grandes avances en nuestra investigación

A Jesús, Jael, Judith y Jaime por el apoyo y los momentos que hemos pasado como amigos y equipo de trabajo; hemos crecido bastante.

A mi hija Lilibet Itzae y mi esposo Francisco Gabriel, por siempre brindarme su amor, su apoyo y su tiempo. A Francisco Gabriel por sus consejos y ayuda a lo largo de este proyecto que hoy culmina.



RESUMEN

El uso de nanoestructuras en el desarrollo de nuevos materiales es una alternativa asequible a los principales desarrollos tecnológicos de nuestro tiempo. Los nanotubos y otras nanoestructuras de carbono tienen propiedades físicas y químicas relevantes; algunas de sus propiedades han sido desarrolladas teóricamente y otras ya han sido probadas experimentalmente. Se ha aludido el uso de estas estructuras en la formación de materiales compuestos, utilizando sus propiedades, así como las de otros materiales. Uno de los mayores retos en el uso de nanoestructuras de carbono en compósitos es conseguir una distribución homogénea del material de refuerzo en la matriz en que se incorporan, 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 y *cis*-1,4-poliisopreno para analizar su dispersión y las propiedades mecánicas, eléctricas y tribológicas del sistema. Para alcanzar las metas establecidas se obtuvieron nanoestructuras de carbono 1D; se vulcanizó el polímero con bajos porcentajes de azufre y óxido de zinc. Se utilizó ultrasonido para lograr una buena dispersión de nanoestructuras de carbono en concentraciones desde 1 hasta 4% en peso en el polímero durante la formación de compositos. Se utilizaron técnicas de microscopía electrónica de barrido, microscopía de transmisión, espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y difracción de rayos X para caracterizar los materiales. 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 (90.0 HV) se obtuvo para compósitos que contienen 4 % de nanotubos de carbono, este valor fue dos veces mayor al valor de la dureza del polímero sin adición de material de refuerzo.

PALABRAS CLAVE: *Polímero, composito, nanoestructuras de carbono, dureza, impedancia.*



ABSTRACT

Nanostructures usage in new materials development is an affordable alternative to the major technological progress of our time. Nanotubes and other carbon nanostructures have exceptional physical and chemical properties; some of their properties have been developed theoretically and others have already been tested experimentally. The use of these structures in the formation of composite materials has been alluded to, utilizing their properties as well as those of other materials. One of the major challenges in the use of carbon nanostructures in composites is to achieve a homogeneous distribution of the reinforcing material in the matrix in which they are incorporated, since they tend to agglomerate due to the intermolecular forces that exist between them. The objective of the present research was to obtain and characterize a composite material based on carbon nanotubes and cis-1,4-polyisoprene in order to analyze their dispersion and the mechanical, electrical and tribological properties of the system. To achieve the established goals, carbon nanostructures 1D were obtained; the polymer was vulcanized with low percentages of sulfur and zinc oxide. The ultrasound was used for better dispersion of carbon nanostructures (1 to 4 wt.%) in the polymer during the formation of the composites. Scanning electron microscopy, transmission microscopy, Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction techniques were used to characterize the materials. Raman spectroscopy allowed to verify the interaction between the materials that form the composites, related to changes in their mechanical and electrical properties. The highest hardness value (90.0 HV) was obtained for composites containing 4 % of carbon nanotubes, this value was two times higher than the polymer without the addition of reinforcement material.



CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABLAS	13
ECUACIONES	14
ABREVIATURAS	15
GLOSARIO	17
CAPÍTULO 1	16
INTRODUCCIÓN.....	16
OBJETIVO	18
JUSTIFICACIÓN.....	19
HIPÓTESIS	21
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	22
2.1 Nanoestructuras de carbono.	22
2.1.1 Nanotubos de carbono.	24
2.1.2 Métodos de funcionalización.....	26
2.1.3 Nanobarras de carbono.	28
2.2 Polímeros.	28
2.2.1 <i>Cis</i> -1,4-poliisopreno.	30
2.2.1.1 Propiedades del <i>Cis</i> -1,4-poliisopreno.....	32
2.2.2 Vulcanización.	33
2.2.2.1 Métodos de vulcanización.	35
2.3 Materiales compuestos.	37



2.3.1 Polímeros y nanotubos de carbono.....	37
2.4 Principios de Química verde.....	44
2.5 Técnicas de caracterización.....	45
2.5.1 Microscopía electrónica de barrido.....	45
2.5.2 Espectroscopía de energía dispersa.....	46
2.5.3 Microscopía electrónica de transmisión.....	47
2.5.4 Difracción de Rayos X.....	47
2.5.5 Espectroscopía infrarroja.....	47
2.5.6 Espectroscopía Raman.....	48
2.5.7 Microdureza Vickers.....	49
2.5.8 Tribología.....	49
2.5.9 Análisis termogravimétrico.....	53
2.5.8 Resistividad.....	54
2.5.8.1 Método de dos puntos.....	54
2.5.8.2 Método de cuatro puntos.....	54
2.5.8.3 Impedancia.....	55
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	71
3.1 Desarrollo experimental.....	71
3.1.1 Reactivos y solventes.....	71
3.1.2 Obtención de nanoestructuras de carbono.....	73
3.1.3 Obtención de compósitos de nanoestructuras de carbono y <i>cis</i> -1,4-poliisopreno.....	74
3.1.3.1 Vulcanización del <i>cis</i> -1,4-poliisopreno.....	75
3.2 Técnicas de caracterización.....	75
3.2.1 Microscopía electrónica de barrido.....	75

3.2.2 Espectroscopía de energía dispersa.	75
3.2.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).	76
3.2.4 Espectroscopía Raman.....	76
3.2.5 Difracción de Rayos X.	77
3.2.6 Micro dureza Vickers.	77
3.2.7 Microscopio electrónico de transmisión.....	78
3.2.8 Resistividad y conductividad eléctrica.	79
3.2.9 Tribología.	80
3.2.10 Análisis termogravimétrico.	81
3.2.11 Impedancia.....	81
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	83
4.1 Nanotubos de carbono.	83
4.1.1 Microscopía electrónica de barrido.	83
4.1.2 Espectroscopía de energía dispersa.	90
4.1.3 Espectroscopía FTIR.	93
4.1.4 Espectroscopía Raman.....	96
4.1.5 Difracción de Rayos X.	98
4.1.6 Microscopía electrónica de transmisión.	100
4.2 Compósitos.	106
4.2.1 SEM y EDS de compósitos.	106
4.2.2 Análisis Raman de los compósitos.	109
4.2.3 Análisis FTIR de los compósitos.....	110
4.2.4 Analisis XRD de los compósitos	112
4.2.5 Dureza Vickers de compósitos.	113



4.2.6 Conductividad de compósitos.....	114
4.2.7 Análisis de impedancia del compuesto	116
4.2.8 Análisis tribológico del compuesto.....	118
4.2.9 Análisis termogravimétrico del compuesto.....	120
Conclusiones.....	122
Comentarios.....	124
BIBLIOGRAFÍA.....	127



LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diferentes formas de los CNTs	26
Figura 2. Formas de las moléculas poliméricas: a) lineal, b) ramificada, c) cruz, d) peine, e) escalera, f) semiescalera, g) red [45].	29
Figura 3. Estructura molecular del caucho natural en su forma cis y trans.	31
Figura 4 Microestructura de Caucho natural, <i>cis</i> -1,4-poliisopreno, derivado de la Hevea brasiliensis [54].	33
Figura 5. Formación de entrecruzamiento en las moléculas de poliisopreno con presencia de átomos de azufre	34
Figura 6. Factores que afectan la conductividad térmica de los compósitos [68].	39
Figura 7. Dispersión Raman [94].	48
Figura 8. Desgaste de engranaje causado por una constante carga cíclica.	50
Figura 9. Diagrama esquemático del desgaste por adhesión	51
Figura 10. Desgaste por abrasión: a) dos cuerpos y b) tres cuerpos.	52
Figura 11. Desgaste por fatiga entre dos superficies en deslizamiento.	52
Figura 12. Formas de onda de un potencial a. c. aplicado y la corriente a. c. resultante.	56
Figura 13. Vector en términos de ángulo de fase y módulo.	57
Figura 14. Espectro de impedancia representado como diagrama Nyquist para una resistencia pura.	59
Figura 15. Espectro de impedancia representado como diagrama Nyquist para una capacitancia pura.	59
Figura 16. Espectro de impedancia representado como diagrama Nyquist para una resistencia y una capacitancia combinada en serie.	60
Figura 17. Espectro de impedancia representado como diagrama Nyquist para una resistencia y una capacitancia combinadas en paralelo.	61
Figura 18. Circuito equivalente para un sistema electroquímico sencillo [82].	62

Figura 19. Espectro de impedancia simulado para el circuito equivalente de la figura 18, $R_{\Omega} = 20 \Omega$, $R_P = 2000 \Omega$, y $C_{DL} = 100 \mu F$. (a) Diagrama de Bode, y (b) diagrama de Nyquist..... 63

Figura 20 Circuito equivalente para la corrosión de un metal recubierto [115-119]. 64

Figura 21. Diagrama de Nyquist para el sistema electroquímico sencillo descrito por el circuito equivalente de la figura 13. 65

Figura 22. Representación Bode para el sistema electroquímico sencillo de la figura 13. 65

Figura 23. Estructura del Caucho Natural, Cis-1,4-poliisopreno. 72

Figura 24. Esquema a detalle del proceso de síntesis mediante la técnica de CVD..... 74

Figura 25 Preparación de Compósitos de Nano estructuras de carbono/cis-1,4-poliisopreno:1-2) pesaje de la muestra, 3)baño ultrasónico de la mezcla, 4-5)evaporación del solvente, 6)obtención de películas de CNS/cis-1,4-poliisopreno. 74

Figura 26. Equipos de microscopía electrónica: a) FESEM, b) SEM. 76

Figura 27. Equipos de espectroscopía: a) FTIR, b) Raman..... 77

Figura 28. Equipos: a) XRD, b) Microdurómetro Vickers..... 78

Figura 29. Microscopio electrónico de transmisión 79

Figura 30 Equipos para mediciones eléctricas: A) método de Van der Pauw, , B) método de cuatro puntos..... 80

Figura 31. Tribometro CSM y PIN 100Cr6..... 80

Figura 32. Equipo TGA Q5000IR de TA Instruments. 81

Figura 33. Arreglo de la técnica de impedancia 1) celda de acrílico, 2) ajuste de probeta en la celda, 3) arreglo de electroquímico, 4) electrodo de calomel, 5) obtención de espectros de impedancia. 82

Figura 34. Micrografías SEM de las muestras obtenidas por el isopropanol a la temperatura: a)600 °C, b) 650°C, c)700°C y d) 750°C 84

Figura 35. Diámetros de las nanoestructuras obtenidas a partir de isopropanol a temperatura de: a) 600°C, b) 650°C, c) 700°C y d) 750°C. 86

Figura 36. Micrografía por electrones retrodispersados..... 87

Figura 37. Micrograffías de muestras obtenidas a: a) 700 °C, b)750 °C, c)790 °C y d)815.°C..... 88

Figura 38. Diámetros de las nanoestructuras obtenidas a partir de acetato de etilo a temperatura de: a) 700°C, b) 750°C, c) 790°C y d) 815°C. 89

Figura 39. Micrograffías por electrones retrodispersados. 90

Figura 40. Análisis EDS a) puntual y b) por área de las muestras obtenida a partir de isopropanol como precursor. 91

Figura 41. Análisis EDS puntual y por área de los CNTs sintetizados a partir de acetato de etilo. 92

Figura 42. Espectros FTIR de los CNTs a partir de isopropanol a 600 y 650 °C. 94

Figura 43. Espectro FTIR de los CNTs a partir de acetato de etilo obtenidos a temperatura: a)750°C y b)815°C. 95

Figura 44. Espectro Raman de muestras obtenidas a partir de isopropanol..... 96

Figura 45. Espectro Raman de muestras obtenidas a partir de acetato de etilo..... 97

Figura 46. Espectro XRD de estructuras de carbono obtenidas a partir de isopropanol.99

Figura 47. Espectro XRD de estructuras obtenidas de acetato de etilo..... 100

Figura 48. Micrograffías TEM de campo claro de los CNTs obtenidos a partir de: a) acetato de etilo a 750°C y b) isopropanol a 750°C..... 101

Figura 49. Micrograffías de alta resolución de CNTs a partir de: a) acetato de etilo a 750°C, b) isopropanol a 750°C..... 101

Figura 50. Mediciones del tamaño de cristal de las muestras sintetizadas a partir del precursor y la temperatura: a) acetato de etilo a 750°C b)isopropanol a 750°..... 104

Figura 51 Micrograffía SEM de la superficie del compósito. 106

Figura 52. FESEM de las muestras del compósito con CNS al: a)1%, b)2%, c)3%, d) 4% de composición de CNS en base al caucho. 107

Figura 53 Imagen SEM de compósitos partidos con nanoestructuras de carbono al: a) 2% y b)4% en peso. 107

Figura 54. Grosor de película de CNS/caucho natural. 108

Figura 55. Espectros Raman a) compósito y b) CNS. 109

Figura 56 Espectros FTIR: a) compuestos de caucho y CNTs/Caucho, b) deconvolución 1420 a 1460 cm^{-1} , c) deconvolución 2600 a 3000 cm^{-1} 111

Figura 57. XRD a) CNTs/Caucho y b) MWCNTs. 112

Figura 58. Microindentaciones realizadas a 0.05 kgf en los compósitos: a) 1% y b)3% en peso de en base del cis-1,4-poliisopreno 113

Figura 59. Microindentación. Cuadro comparativo de microdureza Vickers y porcentaje de carga de material de refuerzo de CNS. 114

Figura 61. Diagrama de Nysquit a diferentes concentraciones de CNS..... 117

Figura 62. Módulo de impedancia contra el logaritmo de la frecuencia. 118

Figura 63. Efecto del porcentaje de CNS en el caucho sobre la velocidad de deslizamiento/coeficiente de fricción. 119

Figura 64. Efecto del porcentaje de CNS en el caucho sobre la carga normal de fricción. 119

Figura 65. Análisis termogravimétrico de la concentración de CNS en el compuesto de polímero de cis-1,4-poliisopreno..... 120

Figura 66. Análisis termogravimétrico de la concentración de CNT en el compuesto de polímero de ci-1,4-poliisopreno. 121

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Ecuaciones de la impedancia para elementos de circuito sencillos.....	58
Tabla 2 Elementos de carga para circuitos equivalentes de los procesos electroquímicos, con sus correspondientes símbolos y relaciones de dispersión.	68
Tabla 3. Análisis certificado del cis-1,4-poliisopreno prevulcanizado.	72
Tabla 4 Condiciones de síntesis de CNTs	73
Tabla 5. Condiciones experimentales para isopropanol.	83
Tabla 6. Diámetros de los nanomateriales de carbono obtenidos por isopropanol en la micrografía de la figura 35	86
Tabla 7. Condiciones experimentales para acetato de etilo.....	87
Tabla 8. Diámetros de los nanomateriales de carbono obtenidos por acetato de etilo en la micrografía de la figura 38.	89
Tabla 9. Porcentaje atómico por elemento.	92
Tabla 10. Porcentaje atómico por elemento.	93
Tabla 11. Bandas características obtenidas por Raman.....	97
Tabla 12. Bandas principales del Raman para CNTs.	98
Tabla 13. No. de paredes en las nanoestructuras 1D.....	102
Tabla 14. Datos de las muestras obtenidas por XRD.	103
Tabla 15. Valores de microdureza Vickers de cis-1,4-poliisopreno prístino y de CNSs/Caucho.....	114
Tabla 16. Conductividad eléctrica de los nanocompuestos.	115

ECUACIONES

(1).....	49
(2).....	55
(3).....	56
(4).....	56
(5).....	57
(6).....	57
(7).....	57
(8).....	57
(9).....	58
(10).....	58
(11).....	58
(12).....	60
(13).....	60
(14).....	61
(15).....	68
(16).....	69
(17).....	69
(18).....	69
(19).....	79
(20).....	102
(21).....	104
(22).....	116
(23).....	116
(24).....	116
(25).....	116
(26).....	116

ABREVIATURAS

CNBs	Nanobarras de carbono.
CNMs	Nanomateriales de carbono
CNTs	Nanotubos de carbono.
CVD	Deposición química de vapor.
EDS	Espectroscopía de energía dispersa.
FCNTs	Nanotubos de carbono funcionalizados.
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.
MWCNTs	Nanotubos de carbono multicapa.
PM	Peso molecular.
ρ	Resistividad.
RBM	Modo de respiración radial de nanotubos de carbono.
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.
NT	Nanotubos
SW	Single Wall
MW	Multi Wall
VCNT	Nanotubos de Carbono alineados verticalmente
CNTRC	Nanotubos de Carbono como material de reforzamiento
PNCs	Nanocompósito polimérico

TS	Resistencia a la Tracción
HRTEM	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
CRT	Tubos de rayos catódicos
AE	Acetato de Etilo
IPOH	Isopropanol

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.

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.

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.

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



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La expansión de la industria de los polímeros y la demanda continúa por el desarrollo de nuevos materiales compuestos de bajo costo con mejores propiedades y menor concentración de material de refuerzo son algunos de los nuevos y excitantes desafíos.

Los materiales poliméricos son ampliamente utilizados, ya que han tomado una posición vital en la ciencia y la tecnología por presentar características únicas como ligereza, facilidad de procesado, versatilidad y baja conductividad eléctrica. No obstante, muchas veces los polímeros por sí mismos no pueden satisfacer por completo las necesidades que se requieren, como pueden ser determinadas propiedades mecánicas, térmicas o eléctricas, en comparación con otros materiales como los metales o las cerámicas. Es por ello que la demanda actual de nuevos materiales poliméricos con propiedades imposibles de reunir en un solo material ha llevado a generar nuevos materiales con el fin de potenciar sus propiedades físicas y mecánicas dando resultado a lo que se conoce como materiales compuestos o compósitos. Se denominan así por ser sistemas de dos o más compuestos utilizados como refuerzo en un material que actúa como componente base. Estos conservan, al menos parcialmente, las propiedades de sus constituyentes y el propósito de su diseño es lograr la combinación de propiedades más favorables a fin de mejorar algunas de sus características. Un ejemplo de estos materiales se da en la industria aeronáutica, la cual requiere materiales que sean resistentes y rígidos (como los metales), ligeros (como los polímeros) y que sean resistentes a la corrosión y a las temperaturas altas (como las cerámicas) [1-3]. Otros campos de aplicaciones especializadas pueden ser la aeroespacial, medicina, electrónica, etc. En muchas de estas aplicaciones se requiere alta resistencia, conductividad eléctrica y térmica superior, y mejores propiedades tribológicas y de barrera. Varios tipos de reforzamiento se han

incorporado en las matrices de elastómeros con el fin de proporcionar propiedades funcionales.

Los refuerzos por excelencia empleados en esta industria, son el carbón black y nanotubos de carbono en combinación con arcilla y sílice, que proporcionan una mejora de las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, de barrera, además de presentar resistencia al fuego y a la abrasión [4].

No obstante, estas mejoras sólo se alcanzan a altas concentraciones de carga en el material compuesto, desde un mínimo de 20 % hasta un máximo de 40 % en peso. Estas altas concentraciones pueden, sin embargo, reducir la procesabilidad del compuesto y aumentar notablemente su peso final, limitando su aplicación a nivel industrial.

Por otro lado, el uso de nanotubos de carbono en nanocompuestos poliméricos ha tomado relevancia debido a las extraordinarias propiedades mecánicas con valores de módulo mucho mayores que otros materiales tales como metales o cerámicos. El uso de nanotubos de carbono en matrices de caucho ha mostrado que permite alcanzar un material con mayor conductividad eléctrica [5].

Este trabajo propone el estudio de la adición de materiales de refuerzo de tamaño nanométricos, específicamente de nanotubos de carbono, sobre las propiedades físicas y mecánicas del caucho natural. Las ventajas del uso de este tipo de agentes de refuerzo es que se requieren pequeñas cantidades para conseguir mejoras importantes, esto contribuye a la procesabilidad del nanocompuestos y no afecta notablemente el peso final, lo cual facilita su aplicación a nivel industrial.

El propósito de esta investigación es la incorporación de CNMs en matrices de polímero del cis-1,4-poliisopreno para obtener películas con conductividad eléctrica y mejorando sus propiedades mecánicas.

OBJETIVO

Obtener y caracterizar un material compuesto en base a nanomateriales de carbono y cis-1,4-poliisopreno con conductividad y mejores propiedades mecánicas, para compararlo con el polímero cis-1,4-poliisopreno sin reforzamiento.

Objetivos específicos.

- Obtener nanotubos de carbono multicapa por el método de deposición química de vapor para utilizarlos como material de refuerzo en una matriz polimérica.
- Realizar caracterización de nanotubos a través de microscopía electrónica de barrido, espectroscopias Infrarroja por transformada de Fourier, de energía dispersa y Raman.
- Caracterizar el polímero cis-1,4-poliisopreno con espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.
- Obtener un sistema a base de nanomateriales de carbono y cis-1,4-poliisopreno
- Analizar las características del sistema, mediante microscopía, espectroscopías infrarroja de la transformada de Fourier y Raman para conocer la morfología, estructura e interacciones moleculares presentes en el sistema.
- Realizar análisis termogravimétrico del compósito obtenido para estudiar su descomposición térmica.
- Analizar la micro dureza Vickers de sistemas en base a nanotubos de carbono y cis-1,4-poliisopreno.
- Realizar mediciones de conductividad eléctrica de sistemas en base a nanotubos de carbono funcionalizados y cis-1,4- poliisopreno.
- Realizar comparación y análisis de diferencias en las propiedades de los sistemas en base a nanomateriales de carbono y cis-1,4-poliisopreno, y el polímero cis-1,4-poliisopreno sin reforzamiento.

JUSTIFICACIÓN

Actualmente la demanda energética va en aumento, al contrario de los recursos naturales que utilizamos en su producción. Las películas conductoras presentan una oportunidad para utilizar energías más limpias y aprovechar el uso de recursos renovables. Sus aplicaciones conciernen a numerosos campos, un ejemplo de ellos es utilizarlas como membrana de intercambio iónico que puede actuar como separador y electrolito sólido en dispositivos electroquímicos tales como sensores y separadores de gases, baterías o pilas de combustible [6]. Los cauchos termoplásticos nanomodificados, también llamados “soft sensors”, presentan diversas ventajas para ser utilizados como sensores para detectar deformaciones [7]. Los sensores de deformación metálicos convencionales alcanzan un 5% de deformación máxima, mientras los cauchos como sensores de deformación permiten alcanzar deformaciones por encima del 100 %, y dependiendo del tipo de caucho y del sistema del sensor se han alcanzado deformaciones de hasta el 600 %.

Otra de las ventajas es que los cauchos como sensores permiten diferentes tipos de deformación: cizalla, tracción, compresión, flexión.

La mayoría de la producción de nanomateriales se caracteriza por utilizar una gran cantidad de solventes y materiales 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 con la disminución del impacto al medio ambiente, formando parte de la química sostenible [8]. El uso de equipos experimentales para la obtención de nanomateriales permite proponer procedimientos que pueden ser utilizados posteriormente a mayor escala.

En México existe una de las grandes zonas de producción del árbol de Hevea, principal fuente comercial de látex, que es precursor del caucho. Se puede aprovechar este importante recurso natural renovable para la generación de nuevos materiales con alto valor agregado y propiedades únicas desarrollando un material compuesto en base a *cis-*

1,4-poliisopreno y nanomateriales de carbono, para la conformación de películas con aplicaciones diversas aplicando principios de sustentabilidad y química verde.

HIPÓTESIS

Es posible incorporar nanomateriales de carbono a matrices de *cis*-1,4- poliisopreno obtenidos a partir de precursores verdes, promoviendo su interacción y buena dispersión, obteniendo un material con conductividad eléctrica y con mejores propiedades mecánicas.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Nanoestructuras de carbono.

La creciente fascinación por los materiales a pequeña escala ha llevado a que en los últimos años la nanociencia y la nanotecnología hayan surgido como unas de las más importantes y excitantes fronteras científicas, donde se unen la Física, la Química, la Biología y la Ingeniería. Desde el descubrimiento en 1981 del microscopio de efecto túnel por Binning y Rorher, ambos premios Nobel en 1986, es posible no sólo ver, sino también manipular y controlar la materia a escala atómica, acercándonos de este modo a una mejor comprensión del mundo natural [9].

El descubrimiento de los fullerenos por Curl, Kroto y el recientemente fallecido Samalley, en 1985, premios Nobel de Química en 1996 [10], representa otro de los grandes logros en el desarrollo de la nanociencia. Resulta sorprendente comprobar como el fullereno C_{60} , quizás la molécula más estudiada dentro de la química en los últimos años, se obtuvo casualmente al simular las condiciones de nucleación del polvo interestelar mediante descarga en arco eléctrico optimizado por Kräschemer y Huffman para la producción de fullerenos en cantidades de multigrano [11].

Mediante la técnica de caracterización de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se comprobó cómo cada una de estas agujas estaba formada por estructuras tubulares concéntricas que contenían entre 2 y 50 láminas de grafito. Estas especies se conocen hoy en día como nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) [5]. Esta revelación inesperada se complementó dos años más tarde con el hallazgo simultáneo, por Iijima e Ichihashi y Bethune y colaboradores [6, 7], de que la adición de algunos elementos metálicos como Fe o Co a uno de los electrodos producía estructuras tubulares con una única lámina de grafito, conocidas como nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNTs). Un año antes de este acontecimiento, Ugarte describía, al observar fullerenos y nanotubos en el microscopio con una fuerte irradiación electrónica, la presencia de un nuevo tipo de estructuras circulares concéntricas, similares a las muñecas rusas, hoy conocidas como nanocebollas de carbono (CNOs) [12].



Richard Feynman, durante el recibimiento de su premio Nobel, dio como declaración que si tuviera que resumir en una frase las bases del conocimiento a difundir a futuras generaciones sería: “todo está hecho de átomos” [9].

Este es el caso de la estructura icosaédrica truncada de 60 átomos de carbono descrita teóricamente ya por Osawa en 1970 [10], y de los restantes fullerenos, nanotubos y nanocébollas derivados del elemento carbono que, con su carácter singular, es capaz de dar lugar a una sorprendente variedad de nanoestructuras con extraordinarias formas geométricas.

2.1.1 Nanotubos de carbono.

Tras las últimas décadas se ha dado una explosión en el interés y síntesis de nanoestructuras inspiradas en las novedosas propiedades que tienen, debido a su arreglo estructural a escala nanométrica y su proyección a futuras aplicaciones. Dentro de estos nanomateriales el arreglo 1-D de los nanotubos y nanoalambres se destacan dentro de las nanoestructuras más notorias. Tras su descubrimiento en 1991 por Sumio Iijima[13], los nanotubos de carbono han fascinado a los investigadores por sus excepcionales estructuras geométricas y sus sorprendentes propiedades [14].

Los CNTs son los alótropos del carbono, que forman parte de la familia estructural de los fullerenos y están disponibles con un diámetro, tamaño nanométrico, y una longitud, tamaño micrométrico, muy reducidos. Un CNTs típico tiene un sistema hexagonal de átomos de carbono en forma de tubos y tiene propiedades excepcionales debido a su estructura simétrica. Su comportamiento depende totalmente de su naturaleza helicoidal y, por ello, actúan como semiconductores o como metales. En función de sus técnicas de síntesis, los CNTs se clasifican en tres tipos: (a) Nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs): Se pueden imaginar como una lámina de grafito de un solo átomo de grosor (grafeno enrollado en un cilindro y cubierto por una semiesfera de fullereno); (b) Nanotubos de carbono de doble pared (DWCNTs): nanoestructuras coaxiales compuestas precisamente por dos SWCNTs, con uno anidado en otro; (c) Nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNTs): estos pueden considerarse como nanotubos dentro de nanotubos [15,16,17]. Según la literatura, la trayectoria de los SWCNTs comenzó dos años más tarde que la de los MWCNTs y pueden clasificarse según tres configuraciones cristalográficas, como zigzag, silla y quiral. Estas configuraciones dependen principalmente de cómo se enrolla la hoja de grafeno. Zhang y Li [18] informaron de que los CNTs tienen numerosas formas y morfologías tubulares (Fig. 1). Además, también descubrieron que los CNTs tienen propiedades específicas distintas y aplicaciones potenciales en función de sus formas y morfología.

Tanto la exploración experimental como la teórica han revelado que los CNTs, tanto SW como MW, tienen extraordinarias propiedades mecánicas, una elevada relación de aspecto ($\sim 10^4$), excelentes características de ondulación [19], peso ligero ($\sim 2 \text{ g/cm}^3$)

[20,21], altas propiedades térmicas [22], buena conductividad eléctrica, alto punto de fusión, baja densidad (1. 2-2.6 g/cc) [22], mayor superficie ($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$), excelente almacenamiento de hidrógeno [23-25], notables propiedades biológicas [26], mayor resistencia a la corrosión [27] y propiedades ópticas únicas [28,29]. Además, los CNTs tienen propiedades electrónicas sorprendentes y pueden ser metálicos o semiconductores, según su estructura (diámetro y helicidad) [30]. Debido a las excepcionales propiedades mencionadas, los CNTs han despertado un increíble interés en los investigadores de la corriente principal y considerados como los materiales más prometedores para la nanoelectrónica, los dispositivos de almacenamiento de energía, los materiales compuestos, la industria de la medicina, las aplicaciones de los nanosensores, las aplicaciones biológicas, los materiales inteligentes, los sistemas de purificación del agua y del aire y en enormes campos [31-36]. La hoja de ruta de las posibles aplicaciones de los CNTs en las ciencias aeroespaciales fue presentada por la NASA en 2015 [37]. Una de las principales aplicaciones de los CNTs es como nanorelleno de refuerzo para la preparación de materiales ligeros de alta resistencia materiales/estructura de nanocompuestos para su uso en la industria aeroespacial, del automóvil, el deporte y la industria médica. El uso de los CNTs y sus compuestos ya está beneficiando a varias aplicaciones de la vida real [38].

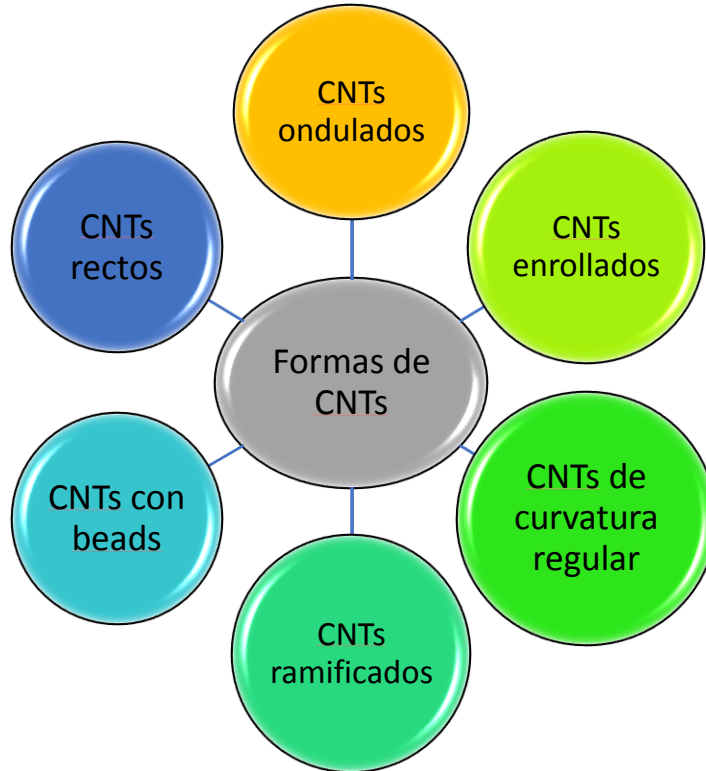


Figura 1. Diferentes formas de los CNTs

Los CNTs se han revelado como uno de los materiales de refuerzo más prometedores para la preparación de compósitos ligeros y de alta resistencia. Sin embargo, la buena integración y la dispersión uniforme de los CNTs en los materiales compuestos sigue siendo una preocupación importante.

2.1.2 Métodos de funcionalización.

Los nanotubos de carbono generalmente se aglomeran debido a las fuerzas de Van der Waals que existen entre ellos, lo que dificulta su dispersión y orientación en matrices poliméricas. Si se desea obtener un material que contenga las propiedades de los CNTs, es necesario 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 [39].

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. [40], 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 [41]. 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 la 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 [39].

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, por ejemplo, su transporte de electrones, son influenciados. Esta funcionalización puede mejorar la solubilidad, así como la dispersión en solventes y polímeros [41].



2.1.3 Nanobarras 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 [42]. Las nanobarras 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 [43, 44]. Los tubos y barras tienen un área de superficie volumétrica alta (estructura abierta con poros entre las fibras) y mayores propiedades de dispersión de luz. Esta alta relación superficie – volumen o área - volumen permite una reducción en la tasa de recombinación electrón-hueco por fotoabsorción debido a que el medio de espesor de la pared de estas estructuras (nanotubos) es menor que la longitud de difusión de los portadores (electrones y los huecos) y una velocidad de transferencia de portadores de carga interfacial alta. Por lo que estas estructuras son candidatos atractivos en aplicaciones prácticas para procesos limpios [45].

2.2 Polímeros.

Un polímero es una molécula larga compuesta de elementos repetidos o monómeros, unidos por enlaces covalentes y destacan por tener masas molares grandes [31, 32]. 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 [33].

Los módulos de los polímeros pueden estar conectados de diferentes maneras como se representa en la figura 2. En un polímero lineal, los monómeros se encuentran unidos unos con otros en una secuencia lineal (Fig. 2a). 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. 2b,c,d,f). Cuando diferentes ramas de los polímeros son interconectadas, se forman estructuras en red (Fig. 2g). La expresión polímero se puede emplear a la unión de varias moléculas que pueden ser equivalentes o diferentes; si hay más de dos unidades estructurales disímiles, el término utilizado es copolímero [45].

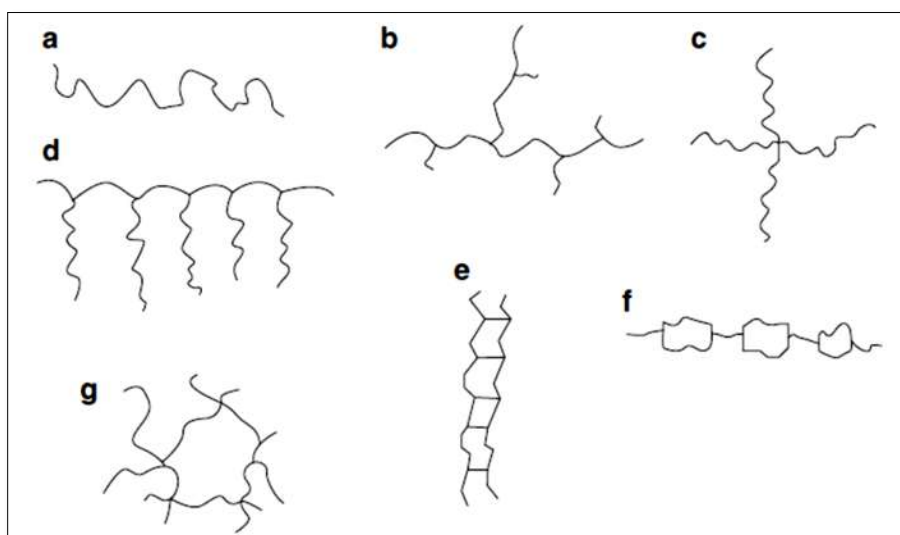


Figura 2. Formas de las moléculas poliméricas: a) lineal, b) ramificada, c) cruz, d) peine, e) escalera, f) semiescalera, g) red [45].

Una tipificación de los polímeros es en función de su comportamiento mecánico y térmico; es concerniente 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 [48].

2.2.1 *Cis*-1,4-poliisopreno.

De los elastómeros disponibles, el caucho natural (NR) es uno de los polímeros biosintetizados más importantes utilizados en diferentes productos hoy en día por sus excelentes propiedades químicas y físicas. Es un material capaz de deformarse y recuperar su forma original rápidamente, presenta excepcional elasticidad, flexibilidad y es biodegradable [48]. Sus atributos incluyen resistencia a la abrasión, buenas propiedades de histéresis, alta resistencia a la rotura y alta resistencia a la tracción. Sin embargo, también puede mostrar pobre resistencia a la fatiga.

El caucho natural se obtiene del árbol *Hevea brasiliensis*. Es un politerpeno sintetizado in vivo a través de polimerización enzimática de pirofosfato de isopentenil. El pirofosfato isopentenil se somete a condensación repetida para producir *cis*-1,4- poliisopreno a través de la enzima transferasa del caucho. La distribución de peso molecular del caucho *Hevea*

brasiliensis muestra una variación considerable, que va desde 100,000 a más de 1,000,000. La polidispersidad, M_w/M_n (peso molecular/número de moléculas), llega a ser alta (9.0) para cierta variedad de caucho natural, esto es de considerable importancia ya que la fracción de menor peso molecular facilitará el procesamiento en la fabricación del producto final, mientras que la fracción de peso molecular más alta contribuye en la resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y resistencia a la abrasión. La biosíntesis o polimerización para producir poliisopreno se produce en la superficie de las partículas de caucho [49]

La forma *cis*-1,4- poliisopreno posee baja cristalinidad a diferencia de la forma *trans* llamada gutapercha o balata la cual es medianamente cristalina (figura 3).

Las cadenas del poliisopreno *cis* rotan más fácilmente que las cadenas *trans*, dando como resultado que las moléculas prefieran enrollarse en una conformación compacta. El comportamiento viscoelástico y el extenso rango de elasticidad surgen de esta disposición al azar. Las cadenas poliméricas se mueven libremente y se pueden observar deformaciones recuperables de hasta un 1,000 % [50].

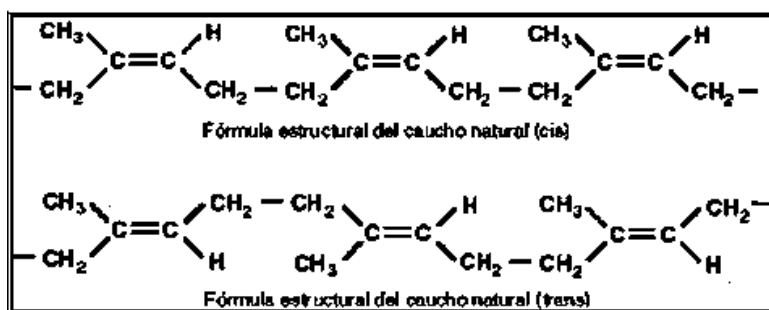


Figura 3. Estructura molecular del caucho natural en su forma *cis* y *trans*.

Como alternativa, se sintetiza químicamente el *cis*-1,4-poliisopreno en el mismo rango de masas para obtener el llamado caucho de isopreno (IR). Estos cauchos crudos suelen convertirse en productos de caucho mediante el proceso de vulcanización que da lugar a enlaces cruzados entre las cadenas de polímeros, ya sea por calentamiento en presencia de azufre elemental (por ejemplo, durante la fabricación de neumáticos que también

contienen otro tipo de cauchos sintéticos) o por irradiación y peroxidación, respectivamente, como en el caso de los guantes de látex NR [51].

2.2.1.1 Propiedades del Cis-1,4-poliisopreno.

El caucho natural combina una gran fuerza con una excelente resistencia a la fatiga. Tiene una excelente resistencia y adherencia natural, lo que significa que tiene la capacidad de pegarse a sí mismo y a otros materiales, lo que facilita su fabricación. Tiene una resistencia moderada a los daños ambientales por el calor, la luz y el ozono, que son uno de sus inconvenientes. El caucho natural tiene una excelente adherencia al cordón de acero latonado, lo que es ideal en los neumáticos de caucho. Tiene una baja histéresis, lo que conduce a una baja generación de calor, y esto, a su vez, mantiene la integridad del servicio de los neumáticos nuevos y prolonga la capacidad de recauchutado [51]. El caucho natural tiene una baja resistencia a la rodadura con un mayor ahorro de combustible. Tiene una alta resistencia al corte, al astillado y al desgarró. Tiene una buena resistencia a la abrasión y a la fatiga, y tiene altas propiedades de fricción, pero tiene una baja resistencia al aceite, al calor, al ozono y a la luz solar [52].

El caucho natural forma una excelente barrera contra el agua. Es posiblemente la mejor barrera contra los agentes patógenos, por lo que el látex se utiliza en cirugía como guantes quirúrgicos y de examen médico. Es un excelente material para muelles. El látex de caucho natural también se utiliza en catéteres, globos, tubos médicos, hilo elástico y también en algunos adhesivos. Además del rayón, es la única materia prima que se utiliza en la industria del automóvil. La madera de caucho es un producto derivado del caucho natural. Es una fuente de carbón vegetal para la cocina local [53].

Los compuestos de caucho natural destacan por su flexibilidad, buen aislamiento eléctrico, baja fricción interna y resistencia a la mayoría de los ácidos inorgánicos, sales y álcalis. Sin embargo, son poco resistentes a los productos del petróleo, como el aceite, la gasolina y la nafta. Además, pierden su resistencia a temperaturas elevadas. También se deterioran con bastante rapidez a la luz directa del sol, a menos que estén especialmente

compuestos. Las aplicaciones típicas son los neumáticos, las juntas, los tacos de zapatos, los acoplamientos y los soportes de motor. El caucho natural es un producto agrícola vital que se utiliza en la fabricación de una amplia gama de productos. El caucho desempeña un papel importante en el tejido socioeconómico de muchos países en desarrollo. Los productos fabricados con caucho natural, como los neumáticos, los componentes de ingeniería y los productos de látex, son esenciales para la vida moderna [51].

2.2.2 Vulcanización.

El caucho natural, como otros elastómeros, es elástico, flexible e impermeable. Presenta un alto coeficiente de adherencia y resistencia a la tracción en comparación con el caucho sintético. El caucho natural también tiene otras excelentes propiedades, incluida la tensión inducida, cristalización y biodegradabilidad. Sin embargo, el caucho sin procesar no puede cumplir los requisitos de muchas aplicaciones por sus propiedades indeseables como la baja durabilidad, resistencia a la tracción, resistencia al desgarro, módulo inicial y acumulación de calor. Además de estas debilidades, el *cis*-1,4-poliisopreno puede ser suave o quebradizo dependiendo del clima o condiciones de temperatura.

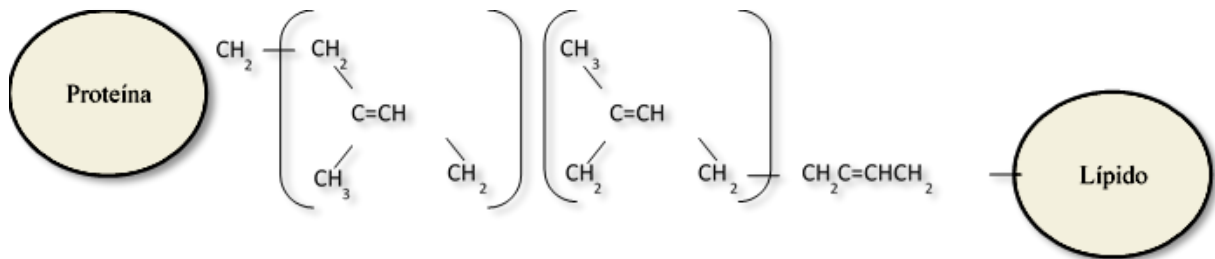


Figura 4 Microestructura de Caucho natural, *cis*-1,4-poliisopreno, derivado de la *Hevea brasiliensis* [54]

En consecuencia, el caucho natural crudo generalmente se cura para que sea adecuado para aplicaciones prácticas. Desde el punto de vista de la tecnología del caucho, la vulcanización se lleva a cabo en las largas cadenas de moléculas de caucho donde están entrecruzadas utilizando un aditivo conocido como agente vulcanizante o agente de reticulación [54]. La vulcanización del caucho acorta cada sección libre de su cadena, lo que hace que las cadenas se aprieten rápidamente para una longitud determinada de

tensión. En consecuencia, su fuerza elástica aumenta constantemente y hace que el caucho sea más duro y menos extensible.

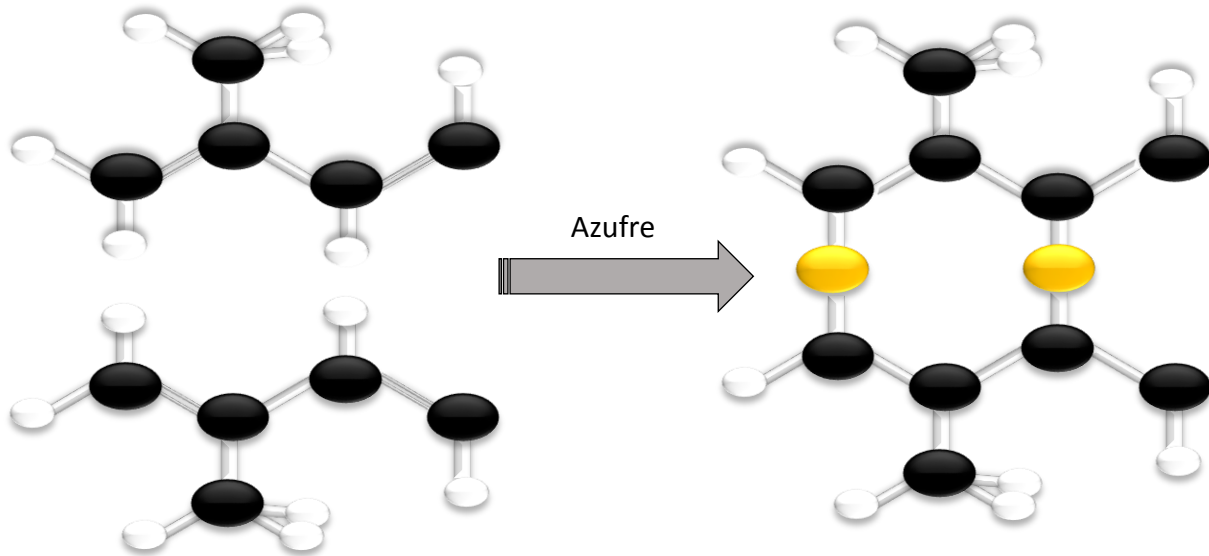


Figura 5. Formación de entrecruzamiento en las moléculas de poliisopreno con presencia de átomos de azufre

Las propiedades del caucho vulcanizado, como la cantidad y el tipo de enlaces cruzados formados durante la vulcanización, se rigen por la naturaleza de la red reticulada y las condiciones del proceso utilizadas [55]. Los cauchos vulcanizados poseen baja histéresis, excelentes propiedades dinámicas y resistencia a la fatiga, así como una alta resistencia al calor, la luz y el proceso de envejecimiento [56-58]. Aunque la vulcanización ha producido mejoras significativas en los productos basados en el caucho, la aplicación del caucho vulcanizado todavía se limita a los neumáticos, algunos productos deportivos, materiales de sellado y artículos de uso diario. Por lo tanto, diversos materiales de refuerzo entre los que se encuentran el carbón black, el carbonato de calcio, la montmorillonita modificada, sílica y el almidón se han examinado para el refuerzo de *cis*-1,4-poliisopreno. Sin embargo, se requieren grandes cantidades de estos rellenos para fortalecer el caucho y el refuerzo es menos efectivo. Si tales rellenos convencionales se reemplazan por otros a nanoescala, las propiedades físicas de NR pueden mejorarse efectivamente con la adición de cantidades menores de rellenos. Los nano-refuerzos debido a sus extraordinarias propiedades, dotan a los nanocompuestos de propiedades

únicas. Adicionalmente se ha reportado que el adicionar in situ, durante la vulcanización, las nanoestructuras de carbono ayudan a acelerar el proceso de vulcanización y mejorar el grado de entrecruzamiento molecular, favoreciendo procesos comunes de curación como es el caso del uso del azufre [54].

2.2.2.1 Métodos de vulcanización.

La palabra Vulcano indica el dios romano del fuego. Se descubrió que cuando se calentaba una mezcla de caucho natural, azufre y carbonato de plomo, el caucho pasaba de un estado termoplástico a un material elastomérico [46]. Sin embargo, aún hoy la reacción del azufre con el caucho es compleja y no se comprende del todo. El caucho y el azufre reaccionan muy lentamente incluso a temperaturas elevadas. Por lo general, los cauchos blandos vulcanizados contienen aproximadamente un 3 % en peso de azufre y se calientan en el rango de 100 a 200 °C para su vulcanización o curado. Si se aumenta el contenido de azufre, también aumentará la reticulación que se produce, obteniendo un material más duro y menos flexible. Para acortar el tiempo de curado a temperaturas elevadas, los productos químicos aceleradores se suelen mezclar con el caucho junto con otros aditivos como cargas de materiales reforzantes, plastificantes y antioxidantes. El uso de cargas puede reducir el costo del producto de caucho y reforzar el material. El negro de humo se utiliza habitualmente como relleno para el caucho; cuanto más fino sea el tamaño de las partículas del negro de humo, mayor será la resistencia a la tracción. También aumenta la resistencia al desgarro y a la abrasión del caucho. La sílice, como el silicato de calcio, y la arcilla alterada químicamente se utilizan como cargas para reforzar el caucho [48].

La manufactura de productos de caucho implica estos procesos principales:

- **Mezclado:** El proceso de mezclado se realiza normalmente en pesadas mezcladoras internas, capaces de procesar lotes de 200 kg de peso en dos minutos. Este proceso tiene dos funciones: en primer lugar, ablandar el caucho o masticación y, en segundo lugar, mezclar el caucho con los ingredientes del compuesto, que pueden incluir, cargas, agentes de vulcanización, agentes

protectores y mezclas con otros cauchos sintéticos. En esta técnica, después de la mezcla, el caucho compuesto se convierte en plástico y está listo para ser moldeado, pasando del estado plástico a un material fuerte y altamente elástico.

- **Moldeado:** El proceso más común es el moldeado bajo presión en un molde calentado en el que se produce la vulcanización. Hay tres variantes importantes del proceso: compresión, transferencia y moldeo por inyección. La adhesión del caucho al metal o al tejido termoplástico o de vidrio, normalmente tiene lugar como parte del proceso de moldeo. El componente metálico requerirá de un tratamiento previo para limpiarlo y de la aplicación de un agente adhesivo.
- **Moldeo por compresión:** Se da forma a una pieza en bruto de peso adecuado en un molde de acero dentro de una prensa calentada. La mayoría de los artículos de goma se fabrican mediante este proceso y tienen bastantes ventajas (es barato, rápido, permite hacer tiradas largas o cortas y ofrece un buen grado de precisión si se tiene cuidado). Las prensas ligeras de varios días, en las que el tiempo de inactividad se reduce al mínimo al utilizar alternativamente cada uno de los dos tipos de prensas, permiten alcanzar altos niveles de producción. Otras variantes del moldeo más utilizadas son moldeo por transferencia y moldeo por inyección.
- **Extrusión:** Durante la extrusión, el caucho compuesto pasa desde una extrusora de tornillo corto a través de una matriz de forma adecuada. La vulcanización es un proceso independiente y puede realizarse de varias maneras: (i) por lotes en una autoclave de vapor o aire, (ii) continuamente en vapor o aire caliente, (iii) en un baño que contiene una mezcla eutéctica de sales metálicas fundidas o en un lecho fluidizado. Las secciones simples o complejas, sólidos o esponjosos, pueden ser extruidos. La extrusión se utiliza para la fabricación de mangueras, juntas de estanqueidad para automóviles y cables. También se extruyen partes de los neumáticos, sobre todo los flancos.
- **Calandrado:** En el proceso de calandrado, el caucho se hace pasar a través de un calandro de tres o cuatro rodillos para producir una hoja de espesor controlado o para forzar el caucho en estrecho contacto con un cordón textil o metálico. El calandrado suele ir seguido de un proceso de construcción, por ejemplo, la lámina

puede ser construida en un rodillo de caucho o el textil engomado puede ser construido en una carcasa para un neumático o una cinta transportadora. La vulcanización se realiza entonces en prensas calentadas o en autoclaves.

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 [59, 60].

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 polímeros de bajo peso molecular [61, 62].

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 [63].

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 incluye 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 [62].

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 [64].

2.3.2 Propiedades mecánicas de los compósitos con CNTs.

Los nanotubos de carbono como material de relleno son un excelente material de refuerzo; cuando se han combinado con polímeros han 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 [63, 65]. Se han utilizado CNTs de una sola capa y multicapa, diversos materiales como resinas epóxicas y otros polímeros. Existen diversos trabajos donde se emplean cantidades que varían entre 0.5 y 10 wt% de CNTs donde los esfuerzos de ruptura han tenido mejoras significativas (25 %) e incluso un aumento en la elasticidad (36 %-42 %) en comparación con los compuestos prístinos, principalmente debido a la dispersión homogénea de los nanotubos en el material base [64,66,67].

2.3.3 Propiedades térmicas de los compósitos con CNTs.

Actualmente, las propiedades térmicas son un parámetro importante para las tecnologías emergentes. La excelente conductividad térmica y la estabilidad térmica de los CNTs motivaron un gran interés en la investigación para utilizarlos como material de relleno y mejorar las características térmicas de los polímeros. La bibliografía anterior muestra que las características térmicas de los nanocompuestos poliméricos (PNC) dependen de varios aspectos, como el contenido de CNTs, la dispersión uniforme, la relación de aspecto y las interacciones interfaciales con la matriz.

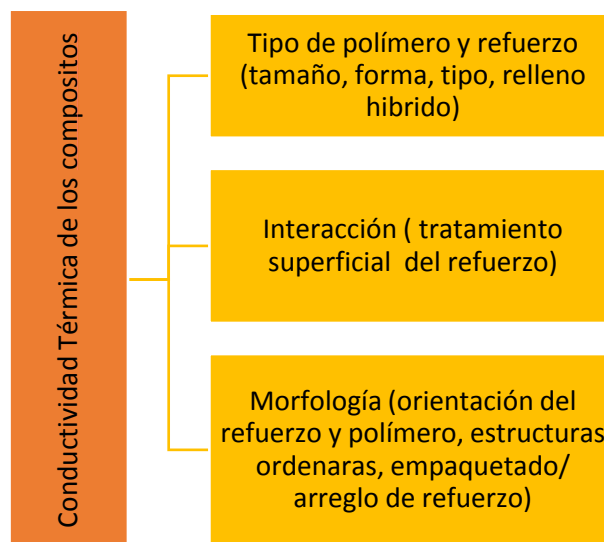


Figura 6. Factores que afectan la conductividad térmica de los compósitos [68].

Biercuk y colaboradores sugirieron que la adición de cantidades pequeñas de SWCNTs (1 %) pueden mejorar las características térmicas del epoxi industrial (hasta un 120 %) y, por tanto, no requiere ningún proceso de funcionalización química. Sus hallazgos iniciales muestran que los CNTs son un material de relleno formidable para producir nanocompuestos con mayores propiedades de conductividad térmica [69]. Una observación similar fue realizada por Velasco-Santos, quienes descubrieron que una cantidad trivial de CNTs en una matriz polimérica de copolímero de metiletilmetacrilato es eficaz para mejorar el módulo de almacenamiento y la estabilidad térmica [70]. Bin-Jie investigó la conductividad térmica y la estabilidad de las muestras fabricadas de nanocompuestos de amina secundaria primaria y nanotubos de carbono multicapa (PSA-MWCNTs) variando el contenido de CNTs. Presentaron la respuesta térmica de los compuestos de PSA-MWCNT mediante análisis termogravimétrico (TGA); además, describen el comportamiento de conducción térmica de los compuestos mediante un modelo de conducción del calor [71]. Las observaciones finales presentadas por Wang revelaron que la conductividad térmica de los compuestos con CNTs cortos es mayor que la de los que tienen CNTs prístinos. Fabricaron PNC en los que se emplearon CNTs acortados mecánicamente como refuerzo. Además, las caracterizaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM) sugirieron que la dispersión de los CNTs en la matriz se ve mejorada por el acortamiento de los CNTs [72]. En el 2013, Kwon investigó las características térmicas de los PNC de polidimetilsiloxano con nanotubos de carbono, en función de los CNTs, empleando una técnica de medición en estado estacionario. Encontraron un notable aumento de la conductividad térmica (incremento del 390 %) debido a la baja concentración (1,4 vol%) de MWCNTs en el compuesto [73].

2.3.4 Propiedades eléctricas de los compósitos con CNTs.

Las nanoestructuras 1D son excelentes conductoras, y su hibridación sp^2 del carbono permite que los electrones se transporten fácilmente a través de los enlaces π . La teoría

de la percolación establece que por encima de una determinada concentración de CNTs, los polímeros aislantes comienzan a conducir la electricidad. En 2003, encontraron el umbral al probar un nanocompuesto de resina epoxi y nanotubos de carbono con tan solo 0.0025 % en peso [74]. Este umbral de percolación depende de la dispersión, la alineación, el tamaño, el grado de modificación de la superficie, el tipo de polímero y el proceso de fabricación del compuesto de nanotubos de carbono [63, 66]. Debido a que las propiedades de cada matriz que componen el compuesto son diferentes, los resultados son únicos para cada material y algunos investigadores han descubierto que orientar los CNTs aumenta la conductividad eléctrica [75]. Prefieren estar dispersos [74]. Existen varios métodos para medir la conductividad de los CNTs, algunos de los cuales son muy especializados y tienen un alto nivel de precisión [76]. Los mecanismos de conductividad y piezorresistencia de nanotubos y polímeros se pueden estimar mediante simulaciones moleculares tridimensionales [77].

Esta conductividad mejora los CNTs para aplicaciones de polímeros, como la detección electroquímica de electrodos de polímeros conductores. Combinando las excelentes propiedades de los polímeros conductores con los CNTs, las propiedades eléctricas, electroquímicas y mecánicas mejoran el rendimiento de los dispositivos de detección [78].

2.3.5 Compósitos de CNTs con *cis*-1,4-poliisopreno.

Dentro de los compósitos de polímeros y nanotubos de carbono se encuentran algunas investigaciones utilizando al *cis*-1,4-poliisopreno como matriz, obteniendo resultados interesantes. Por la alta elasticidad del caucho, los compuestos de caucho reforzados con CNTs prometen una amplia variedad de aplicaciones en muchos campos, al igual que los compuestos de caucho conductores reforzados con fibra de carbono y negro de humo [79]. Yue y colaboradores utilizaron dos métodos para preparar los nanocompuestos con matriz de caucho. En el primer método mezclaron los CNTs directamente en el caucho en un molino de dos rodillos con agente de curado a 50 °C durante 10 min, y luego el compuesto correspondiente se vulcanizó a 170 °C mediante prensado en caliente durante

el tiempo óptimo de curado. En el segundo método, inicialmente se disolvió el caucho líquido de bajo peso molecular en acetona, posteriormente se añadieron a la solución los CNTs modificados en su superficie y luego se utilizó la dispersión ultrasónica en la mezcla. Para estudiar el efecto de los CNTs en la vulcanización de los materiales compuestos, se utilizaron dos tipos de agentes vulcanizantes, peróxido de dicumilo (DCP) y 2,5-dimetil-2,5-ditbutil peroxi hexano (Varox), se aplicaron para el curado de los compuestos basados en caucho y caucho de silicona. La razón por la que los autores designaron dos agentes vulcanizantes a los compuestos de CNTs/caucho de silicona es ayudar a identificar el efecto intrínseco de los nanotubos en la vulcanización. Concluyeron que los CNTs mostraron un gran efecto de refuerzo al caucho. Las regulaciones del alargamiento a la rotura y del juego permanente de los compuestos con la carga de CNTs implicaron un mejor deslizamiento interfacial entre los CNTs y la matriz de caucho, que tiene lugar durante el estiramiento de los compuestos, debido a la superficie inerte de los CNTs, lo que resulta en el aumento del juego permanente y contrarresta la restricción de macromoléculas causada por los CNTs. Los CNTs pueden absorber fuertemente el agente de curado líquido como el Varox, que posteriormente causó un retraso significativo de la vulcanización del caucho, por lo que el agente de curado sólido es más adecuado para los compuestos de CNTs/caucho. Utilizando la técnica de ultrasonido para predispersar los CNTs en el caucho, se desarrolló un buen estado de dispersión de los CNTs en el caucho, es decir, los nanocompuestos CNT/HNBR (compuesto de caucho de nitrilo hidrogenados y CNTs) se prepararon con éxito. Sin embargo, durante el proceso de mezclado mecánico se produjeron graves roturas de los CNTs. La fina dispersión y la grave rotura de los CNTs dieron lugar a una conductividad eléctrica general del compuesto, que no se esperaba. Las propiedades mecánicas de los compuestos aparentemente incrementaron con el aumento del contenido de CNTs [80]. Los CNTs, que son rellenos conductores, hacen que el nanocompuesto sea conductor de la electricidad y, por tanto, desarrolle su ámbito de aplicación. Los nanocompuestos de caucho conductores tienen diferentes aplicaciones en el desarrollo de dispositivos electrónicos flexibles, dispositivos nanoelectrónicos, protección eléctrica de edificios, subestaciones y sistemas de energía. Por ejemplo, uno de los usos más prometedores de

los nanocompuestos de NR/CNTs con propiedades térmicas y mecánicas mejoradas pueden utilizarse en la fabricación de sellos para sondear y excavar recursos petrolíferos profundos [81]. La conductividad eléctrica de los nanocompuestos se debe a la formación de vías de percolación entre los CNTs en las matrices. A una determinada concentración de CNTs, comúnmente denominada umbral de percolación, se observó un aumento repentino de la conductividad del compuesto.

Thomas y colaboradores estudiaron los efectos de la incorporación de CNTs en NR sobre las propiedades eléctricas de los nanocompuestos [82]. Se indicó que la constante dieléctrica aumenta respecto a la carga de relleno tanto para los CNTs prístinos como para los funcionalizados. Sin embargo, el efecto fue menos pronunciado en el caso de los CNTs funcionalizados. La funcionalización provocó una mejora en la dispersión de los CNTs en la matriz de NR corroborada por el aumento de la resistividad eléctrica. Por el contrario, Bhattacharyya y colaboradores presentaron mediciones dieléctricas a temperatura ambiente y sus datos revelaron un bajo umbral de percolación (1 wt%) asociado a la formación de una red de nanotubos interconectados [83]. Muchos otros investigadores también intentaron reducir el umbral de percolación de los CNTs. Por ejemplo, Nakaramontri et al. [84] han observado un umbral de percolación eléctrica muy bajo, a saber, un contenido de CNTs de 1 phr, en los compuestos de nanotubos de carbono y caucho natural.

Aljuraide y su equipo de investigación han funcionalizado covalentemente los MWCNTs utilizando una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico y, finalmente, prepararon un compuesto de NR/MWCNTs mediante la mezcla de látex de una dispersión acuosa de MWCNTs en NR [85]. Descubrieron que los CNTs oxidados se adherían alrededor de las esferas de látex de NR, lo que daba lugar a una red de CNTs segregados. Estos CNTs individuales produjeron un umbral de percolación eléctrica muy bajo (0.086 vol%), una alta conductividad eléctrica y una constante dieléctrica con distribución de nanotubos en los límites entre los granos de polímero.

2.4 Principios de Química verde.

El diseño de nuevos materiales ha llevado a las ramas de la ciencia a la investigación de nuevas materias primas accesibles, renovables y que su manejo sea seguro, así como la producción dentro del contexto de economía atómica, la cual forma parte de una rama sostenible conocida como química verde. Esta rama se encarga del diseño de productos o procesos químicos que reducen o eliminan el uso y producción de sustancias peligrosas. Así, en vez de limitar el riesgo mediante el control a la exposición de productos químicos peligrosos, la química verde intenta reducir e incluso eliminar la peligrosidad.

El punto clave reside en que, si no usamos ni producimos sustancias peligrosas, el riesgo es nulo y no habrá que preocuparse del tratamiento de dichas sustancias. En cuanto a la tecnología sostenible, se define como la tecnología necesaria para cubrir las necesidades de la generación presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para conseguir sus propios intereses.

Podría decirse que tales esfuerzos persiguen un fin, la sostenibilidad, para el cual la química verde es el medio. Los doce principios de la química verde para valorar la sostenibilidad de un proceso han sido desarrollados por Anastas y Warner y son los siguientes:

1. Es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de limpiarlo una vez que se haya formado.
2. Los métodos de síntesis deberán diseñarse de manera que incorporen al máximo, en el producto final, todos los materiales usados durante el proceso.
3. Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.
4. Los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan su eficacia a la vez que reduzcan su toxicidad.
5. Se evitará, en lo posible, el uso de sustancias auxiliares (disolventes, reactivos de separación, etc.) y en el caso de que se utilicen deberán ser lo más inocuas posible.

6. Los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible. Se intentará llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambiente.
7. La materia prima ha de ser preferiblemente renovable en vez de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.
8. Se evitará en lo posible la formación de derivados.
9. Se emplearán catalizadores (lo más selectivos posible) en vez de reactivos estequiométricos.
10. Los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente, sino que se transformen en productos de degradación inocuos.
11. Las metodologías analíticas serán desarrolladas posteriormente para permitir una monitorización y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas.
12. Se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se minimice el potencial de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios [86].

2.5 Técnicas de caracterización.

Las interacciones entre la materia y la radiación ocurren en todo el espectro electromagnético. El desarrollo de herramientas espectroscópicas ha permitido comprender los fenómenos superficiales a nivel molecular de algunas estructuras. Varios instrumentos analíticos operan en longitudes de onda específicas para recopilar información. [87,88].

2.5.1 Microscopía electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido consta de un cañón de electrones, una lente condensadora, un lente objetivo y un sistema de vacío. En este microscopio, un haz de

electrones atraviesa una columna y llega a la muestra. El generador de oscilaciones es responsable de crear el movimiento del haz a medida que barre las muestras punto por punto. Se genera una señal a partir de la interacción entre los electrones incidentes y los átomos que componen la muestra y puede ser detectada por un detector adecuado para cada uno. Un detector recoge la señal y la convierte en una señal electrónica que se proyecta en un tubo de rayos catódicos. Una operación típica de un microscopio electrónico de barrido consiste en un haz de electrones primario proveniente de un cañón de electrones enfocado en una muestra por una lente condensadora. Este delgado haz de electrones puede escanear una muestra utilizando una bobina de desviación.

La señal obtenida, al exponer una muestra a un haz de electrones primario, es recolectada por un detector, procesada y utilizada en sincronización con el haz de electrones que escanea la muestra. Por lo tanto, al enfocar el haz en la muestra, la corriente recibida desde cada punto está determinada por las propiedades de su superficie, de modo que se adquiere una imagen de esa superficie simultáneamente en la pantalla CRT (tubos de rayos catódicos) [88].

2.5.2 Espectroscopía de energía dispersa.

Integrado al SEM, se puede utilizar un segundo detector de electrones. Se pueden detectar electrones de baja energía (2 a 5 eV) y se producen cuando un electrón del haz incidente interacciona 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 [89].

2.5.3 Microscopía electrónica de transmisión.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica que produce una proyección bidimensional de la interacción muestra-haz de electrones. Las muestras analizadas con este microscopio deben ser lo suficientemente delgadas para que pase el haz de electrones. Al igual que un microscopio de barrido, puede recolectar electrones y mostrar patrones de difracción en direcciones cristalográficas específicas. [90].

2.5.4 Difracción de Rayos X.

Cada átomo contenido en un cristal puede ser dispersado en todas las direcciones por los rayos X que inciden sobre el cristal. La difracción de rayos X (XRD) es un fenómeno que ocurre cuando los rayos X de una longitud de onda específica interactúan con una sustancia cristalina. En los cristales, los átomos están confinados en una distribución regular, repetitiva y ordenada. Los átomos que están exactamente en el plano del cristal contribuyen a la intensidad del haz difractado [91].

2.5.5 Espectroscopía infrarroja.

La región del infrarrojo del espectro electromagnético va desde el extremo del rojo del espectro visible hasta la región de las microondas. Este rango incluye radiación con longitudes de onda de 0.7 a 500 μm y números de onda de 14.000 a 20 cm^{-1} . El rango espectral más común es el infrarrojo medio, que cubre frecuencias de 4000 a 200 cm^{-1} (2,5 a 50 μ). La espectroscopia infrarroja implica estudiar los modos de rotación y vibración de torcer y doblar átomos en las moléculas. Al interactuar con la luz infrarroja, parte de la radiación se absorbe en ciertas longitudes de onda. El gran número de vibraciones simultáneas produce un espectro de absorción muy complejo. Es característico únicamente de los grupos funcionales presentes en la molécula y su composición global [91,92].



2.5.6 Espectroscopía Raman.

El efecto Raman se produce cuando un haz intenso de radiación monocromática penetra en una muestra y el movimiento vibratorio de sus moléculas altera su polarizabilidad. Para que la oscilación del efecto Raman esté activa, la polarizabilidad de la molécula debe cambiar durante la oscilación. [93].

Si un cuanto de luz (light quantum) $h\nu_0$ golpea una molécula, tiene mayor probabilidad de ocurrir un proceso de dispersión elástica (dispersión Rayleigh de cuantos con energía $h\nu_0$). 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 $h\nu_0 \pm h\nu_s$.

El proceso que transfiere energía vibracional a la molécula y se dispersa un cuanto con menor energía ($h\nu_0 - h\nu_s$), 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 7, 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 [94].

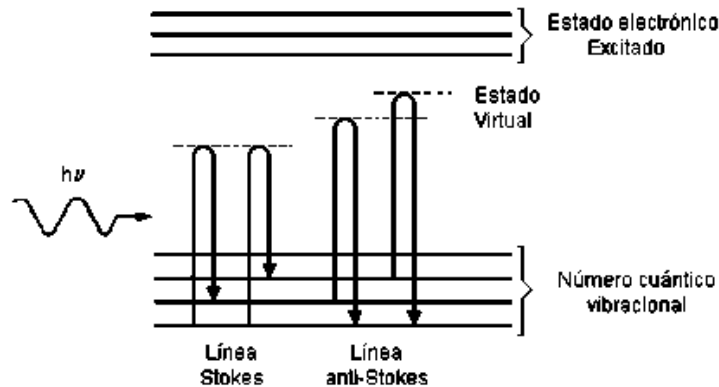


Figura 7. Dispersión Raman [94].

La espectroscopía Raman puede identificar particularidades de los nanotubos de carbono y los diferentes tipos de interacciones que experimentan con los polímeros [93]; 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 [94].

2.5.7 Microdureza Vickers.

La dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada producida por otro cuerpo más duro, identificado como un indentador de una forma y tamaño particular. La dureza Vickers es una prueba en la que se presiona un indentador de diamante en forma de pirámide cuadrada contra la superficie de la muestra. El ángulo α entre las caras de la pirámide es de 136° . Después de la muesca, se mide la distancia entre las diagonales del objeto impreso y se determina la dureza utilizando la siguiente fórmula:

$$HV = \frac{2P}{d^2} \operatorname{sen} \frac{\alpha}{2} \quad (1)$$

donde P es la carga utilizada y d es la longitud diagonal medida. La punta afilada de la pirámide del indentador Vickers permite indentaciones superficiales de decenas de micras [95].

2.5.8 Tribología.

La palabra tribología proviene de la palabra griega 'tribos', que significa frotar, y es la ciencia encargada del estudio de la fricción, el desgaste y la lubricación cuando dos cuerpos interactúan en movimiento relativo [96]. Es muy importante, ya que puede ser

una herramienta útil para ayudar a garantizar el correcto funcionamiento de los componentes dentro de un sistema mecánico; permitiendo optimizar la fricción y el desgaste en aplicaciones tecnológicas, como por ejemplo en componentes de máquinas (Fig. 8) o en sistemas de trabajo de metales, ahorrando dinero y protegiendo más el medio ambiente [97].



Figura 8. Desgaste de engranaje causado por una constante carga cíclica.

Generalmente la ley de fricción conocida como Amontons-Coulomb, se asume como precisa en contactos tribológicos con presiones de contacto ordinarias, como lo son la mayoría de los contactos y es frecuentemente referida como fricción de coulomb [98]. Cabe mencionar que existen tres leyes que gobiernan la fricción las cuales son:

1. La fuerza de fricción es proporcional a la carga normal.
2. La fuerza de fricción es independiente de la aparente área de contacto entre las superficies deslizantes.
3. La fuerza de fricción es independiente de la velocidad de desplazamiento.

De acuerdo la norma DIN 50320, el desgaste se define como la pérdida progresiva de material de la superficie de un cuerpo sólido [99]. Esta pérdida de material es ocasionada por fenómenos mecánicos y químicos, el material removido puede ser expulsado, transferido a otra superficie o quedar atrapado dentro del sistema. Se pueden identificar cuatro principales mecanismos de desgaste: adhesivo, abrasivo y fatiga [100-104].

Desgaste adhesivo.

El desgaste adhesivo ocurre cuando dos superficies que se encuentran en contacto se adhieren fuertemente formando uniones entre ellas. Debido al movimiento relativo, las uniones se desprenden y se transfieren entre las superficies o quedan como partículas

libres (Fig. 9). El movimiento relativo entre las superficies es originado por una fuerza tangencial, ocasionando rompimiento de las uniones, este fenómeno depende de la magnitud de la resistencia al corte de cada uno de los materiales de los cuerpos en contacto [104]. Frecuentemente, el rompimiento ocurre en el cuerpo de menor dureza; sin embargo, algunos defectos cercanos a la unión pueden alterar esta tendencia. Parte del material de una superficie se transfiere siendo adherido a la otra superficie o siendo eliminado como una partícula de desgaste.

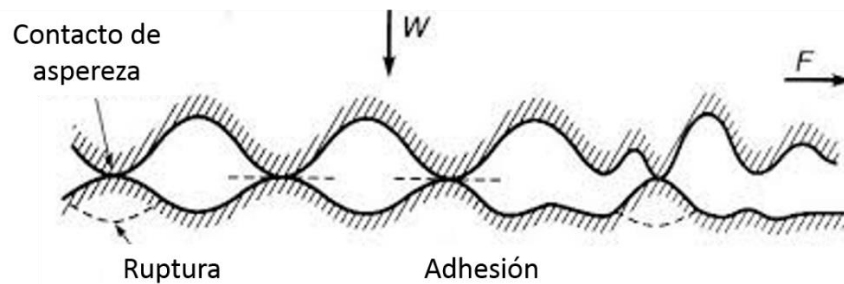


Figura 9. Diagrama esquemático del desgaste por adhesión

El ordenamiento de los átomos y las fuerzas de enlaces entre ellos identifican los diferentes tipos arreglos cristalográficos, cada uno con un porcentaje o factor de empaquetamiento, que describen las propiedades intrínsecas del material. Al aplicar una carga, los planos más densos soportan la carga, contrario a los planos menos densos que se deslizan produciendo una deformación plástica.

Desgaste abrasivo.

El desgaste abrasivo provee una significativa deformación plástica de la superficie del material y ocurre cuando una de las superficies en contacto es significativamente más dura comparada con la otra, o cuando partículas muy duras son introducidas en el sistema tribológico. A menudo se hace una distinción entre dos y tres cuerpos de abrasión donde la última se refiere a situaciones donde partículas duras son introducidas en la interfase de contacto (Fig. 10). No obstante, las asperezas duras o partículas son presionadas contra la superficie más suave, lo cual resulta en una deformación plástica en la misma. Debido al movimiento tangencial de la superficie más dura, la superficie suave se raya en forma de surco lo cual es señal de desgaste [105].

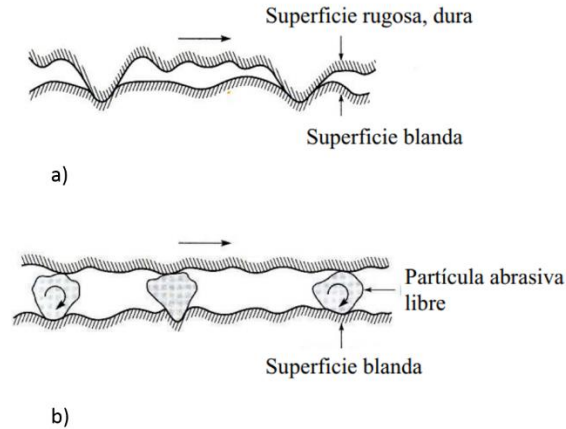


Figura 10. Desgaste por abrasión: a) dos cuerpos y b) tres cuerpos.

Desgaste por fatiga.

Los ciclos repetidos de carga y descarga a los que se somete el material pueden conducir a la formación de grietas, lo que finalmente conduce a la falla de la superficie con la formación de grandes fragmentos después de un número crítico de ciclos. La forma y distribución de estos campos de tensión se ven afectadas por la geometría de contacto, las propiedades elásticas y plásticas de los materiales y la resistencia de las cargas normales y tangenciales aplicadas a estas regiones. Este tipo de desgaste puede provocar grietas. Tanto superficialmente como bajo la superficie.

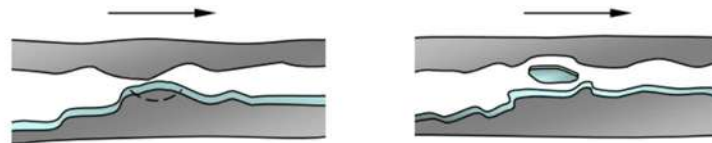


Figura 11. Desgaste por fatiga entre dos superficies en deslizamiento.

Las grietas superficiales se presentan debido a defectos como indentaciones, irregularidades del proceso de mecanizado del material e inclusiones. Las grietas crecen y se propagan debido a los campos fluctuantes de esfuerzos que se generan en las regiones de contacto. La forma y distribución de estos campos son debido a la geometría de contacto, las propiedades elásticas y plásticas de los materiales y la intensidad de las cargas aplicadas en estas zonas. Otro factor que influye es la alta presión hidrostática aplicada al sistema cuando se aplica un lubricante entre las superficies. La viscosidad del

lubricante desempeña un papel importante debido a que, para altos valores, el lubricante no fluye dentro de la grieta evitando que se incremente. Las grietas sub-superficiales pueden existir al interior del material debido a la presencia de inclusiones y de defectos cristalinos. Si las grietas sub-superficiales se propagan paralelas a la superficie se producen placas del material, que origina de laminación [106].

2.5.9 Análisis termogravimétrico.

La información proporcionada por TGA se limita a detectar cambios en la masa de la muestra en función de la temperatura. Así, la técnica se enfoca en gran medida al estudio de las reacciones de descomposición y oxidación, y a procesos físicos tales como vaporización, sublimación y desorción. La evaluación de la estabilidad térmica es una de las aplicaciones más importantes de TGA para el estudio de polímeros. Curvas termogravimétricas proporcionan información acerca de los mecanismos de descomposición de varios materiales. Además, los perfiles de descomposición pueden ser característicos para cada tipo de polímero y, en algunos casos se pueden utilizar para fines de identificación. Las rutas por las cuales los polímeros se degradan se pueden clasificar de acuerdo a seis mecanismos principales:

1. La escisión de la cadena principal.
2. Escisión de grupo lateral.
3. Eliminación.
4. Despolimerización.
5. Ciclación.
6. Entrecruzamiento.

La ciclación y el entrecruzamiento rara vez dan lugar a un cambio en la masa de la muestra, a menos que se produzcan en relación con las rutas 1 a 4, y no son detectados por TGA. Las rutas 1 a 4 suelen dar lugar a la evolución de los productos volátiles con un cambio de masa de acompañamiento. En una atmósfera inerte, algunos polímeros dan un rendimiento casi cuantitativo de sus monómeros precursores [107].

2.5.8 Resistividad.

2.5.8.1 Método de dos puntos.

El principio de este método utiliza dos electrodos asimétricos adheridos a la superficie de una estructura conductora (películas). Luego se aplica una fuente de corriente continua o alterna a los dos electrodos y se mide el voltaje resultante a través de los mismos electrodos. La resistencia eléctrica entre estos dos electrodos se calcula utilizando la ley de Ohm [108]. En la práctica, las mediciones de resistividad que utilizan el método de dos puntos a menudo no son confiables. Por lo general, existe cierta resistencia entre los cables de contacto y el material, o en el medidor mismo. Estas resistencias adicionales hacen que el material sea más resistente de lo que realmente es. Un segundo problema es la modulación de la resistividad de la muestra con la corriente aplicada. Un tercer problema es que los contactos entre los electrodos metálicos y las sondas de semiconductores tienden a tener diferentes propiedades eléctricas, lo que genera estimaciones imprecisas de la resistividad de la sonda. La medición de cuatro puntos supera muchos de estos problemas [109].

2.5.8.2 Método de cuatro puntos.

Es una técnica flexible para estudiar las propiedades eléctricas de sólidos y películas delgadas. La configuración más común es tener cuatro contactos colineales. Los dos contactos exteriores se utilizan para la alimentación y los contactos restantes se utilizan para la detección de caídas de voltaje. La resistencia de la muestra (película) se mide ya que la resistencia de contacto no provoca una caída de tensión adicional. La sonda contiene los cuatro contactos y debe presionarse contra una hoja conductora para medir la resistencia de la hoja. Las mediciones se pueden repetir en varias regiones para detectar la falta de uniformidad. La única condición para una medición correcta es que la capa conductora no esté cubierta con una capa protectora aislante [110].

Método de Van der Pauw.

El método de medición de 4 puntos anterior asume que la muestra de material tiene la forma de una lámina o barra cuadrada delgada. Existe una técnica de medición de resistencia de 4 puntos más general que permite realizar mediciones en muestras de forma arbitraria sin necesidad de medir todas las dimensiones físicas de la muestra. Esto se conoce como método de Van der Pauw, pero hay algunas condiciones de muestra que se deben tener en cuenta al usar esta técnica. [111]:

1. Debe tener una forma plana de espesor uniforme.
2. No debe tener agujeros aislados.
3. Debe ser homogénea e isotrópica.
4. Los cuatro contactos deben ubicarse en los bordes de la muestra.

2.5.8.3 Impedancia.

La impedancia electroquímica es un método basado en la teoría del análisis de circuitos eléctricos, que describe la respuesta de un circuito a una corriente o voltaje en función de la frecuencia. Los sistemas electroquímicos y ciertos fenómenos físicos relacionados con ellos pueden ser representados por redes de componentes eléctricos tales como resistencias, conductores, inductores, que reciben el nombre de circuito equivalente [112].

Teoría para la medida de la impedancia de dieléctricos.

En la teoría de corriente continua (d. c.) que es un caso especial de la teoría de corriente alterna (a. c.), cuando la frecuencia es igual a 0 Hz, se define la resistencia que impide el flujo de electrones en el circuito por la ley de Ohm:

$$E = IR \quad (2)$$

En donde I representa la corriente y R la resistencia. En la teoría de corriente alterna, donde la frecuencia no es cero, la ecuación análoga es:



$$E = IZ \quad (3)$$

Z, representa la impedancia, cuyas unidades son también ohmios, como la resistencia y puede ser, además de resistiva, capacitiva e inductiva, pues los condensadores e inductores también impiden el flujo de electrones en un circuito de corriente alterna. En una celda electroquímica un proceso de electrodo lento, o una reacción electroquímica precedente lenta, o la difusión de la sustancia al electrodo, también impiden el flujo de electrones, y pueden considerarse análogos a resistencias y condensadores

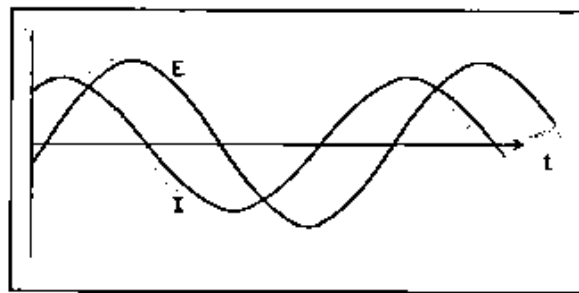


Figura 12. Formas de onda de un potencial a. c. aplicado y la corriente a. c. resultante.

La figura 12, muestra una representación típica de un voltaje sinusoidal E aplicado a un circuito dado con la correspondiente corriente resultante. Las dos curvas son diferentes, no solo en amplitud, sino además se encuentran desfasadas en el tiempo, se dice entonces que están fuera de fase. En el caso de una resistencia pura, las dos curvas no presentan desfase, difiriendo únicamente en la amplitud. La corriente a. c., se define por la ecuación:

$$I(t) = |I| \text{sen}(\omega t + \theta) \quad (4)$$

donde I(t) es la corriente instantánea, |I| es la amplitud máxima, ω es la frecuencia en rad/s ($\omega = 2\pi f$), f es la frecuencia en Hz, t es el tiempo en segundos, y θ es el cambio, o ángulo de fase, en radianes.

Un método apropiado para caracterizar las ondas a. c., es el análisis vectorial, que permite describir las ondas en términos de su amplitud y fase características. La figura 13 muestra el análisis vectorial para la corriente resultante de la figura 12. Utilizando la notación de

los números complejos, el vector de corriente a. c., se puede definir como la suma de sus componentes real e imaginaria:

$$I = I' + jI'' \quad (5)$$

donde:

$$j = \sqrt{-1} \quad (6)$$

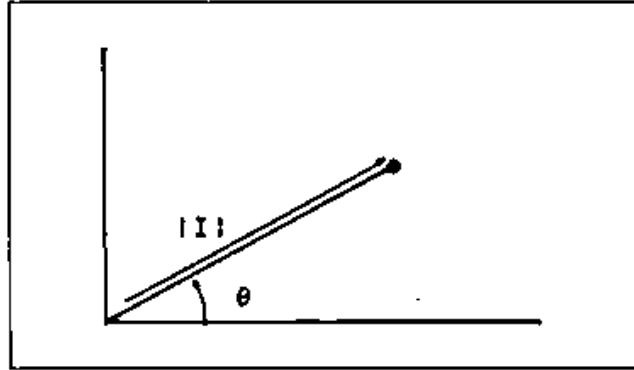


Figura 13. Vector en términos de ángulo de fase y módulo.

Las componentes real e imaginaria de la onda de corriente o voltaje a. c., se definen con respecto a una misma onda de referencia. La componente real está en fase con la onda de referencia y la componente imaginaria está, exactamente, 90° fuera de fase. La onda de referencia nos permite expresar las ondas de corriente y voltaje como vectores con respecto a los mismos ejes de coordenadas. Esto facilita la manipulación de estas cantidades vectoriales. Así el vector impedancia se define como el cociente entre los vectores voltaje y corriente:

$$Z_{total} = (E' + jE'') / (I' + jI'') \quad (7)$$

donde el vector voltaje a. c., se ha expresado también como un número complejo:

$$E = E' + jE'' \quad (8)$$

El vector resultante para la impedancia es:

$$Z = Z' + jZ'' \tag{9}$$

definido en términos de los mismos ejes de coordenadas que los vectores corriente y voltaje. La magnitud de la impedancia, o módulo, (longitud del vector) se expresa como:


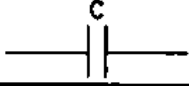
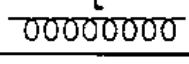

$$|Z| = (Z')^{1/2} + (Z'')^{1/2} \tag{10}$$

y el ángulo de fase se puede expresar:

$$(\tan\theta) = Z''/Z' \tag{11}$$

Esta teoría básica se puede aplicar a algunos circuitos eléctricos simples que figuran en la tabla siguiente:

Tabla 1. Ecuaciones de la impedancia para elementos de circuito sencillos [82].

Componente	Ecuación de la impedancia
	$Z = R + 0j$ $j = \sqrt{-1}$
	$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$ $\omega = 2\pi f$
	$Z = 0 + j\omega L$ $\omega = 2\pi f$
	$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

Si se aplica un potencial sinusoidal a través de una resistencia pura de magnitud R, entonces el módulo de la impedancia es $|Z|= R$ y la fase $\theta = 0^\circ$ para todas las frecuencias. Es decir, la impedancia no tiene componente imaginaria, puesto que la corriente se encuentra en fase con el voltaje. Tanto la corriente como la impedancia son, en este caso,

independientes de la frecuencia. Esto se muestra seguidamente en una representación de Nyquist como un punto sobre el eje real.

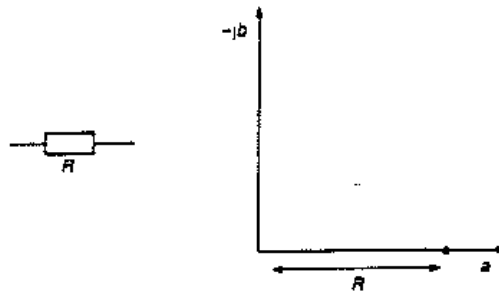


Figura 14. Espectro de impedancia representado como diagrama Nyquist para una resistencia pura [75].

Si, en cambio, la señal sinusoidal se aplica a través de una capacitancia pura, entonces la impedancia depende de la frecuencia, de acuerdo a la relación $Z = 1 / \omega C$, y el ángulo de fase es de 90° (Fig. 14). La corriente a.c. a través de un condensador está 90° desfasada respecto a un voltaje a.c. Por tanto, la impedancia de un condensador no tiene componente real, mientras que su componente imaginaria es una función de la capacidad y la frecuencia. Cuando la frecuencia aumenta, el módulo de la impedancia disminuye como se muestra en la figura 15. Debido a que la impedancia de un condensador varía inversamente con la frecuencia, a altas frecuencias, un condensador actúa como un cortocircuito, esto es que su impedancia tiende a cero. A bajas frecuencias (aproximadamente d.c.) un condensador actúa como un circuito abierto y la impedancia tiende a infinito.

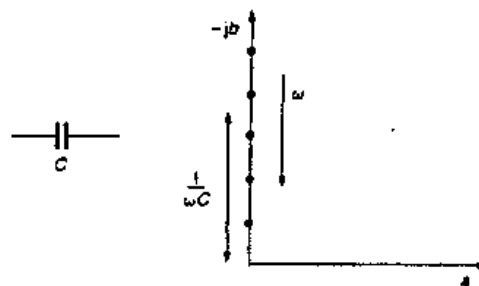


Figura 15. Espectro de impedancia representado como diagrama Nyquist para una capacitancia pura [82].

Finalmente, el tercer componente eléctrico simple es un inductor. Al igual que un condensador, la corriente a través de un inductor está desfasada en 90° con la caída de

voltaje a través de él. Sin embargo, el cambio de fase está en dirección opuesta. También, cuando aumenta la frecuencia, la impedancia de este elemento aumenta y a bajas frecuencias actúa como un cortocircuito. Para determinar la impedancia total de una combinación de elementos simples, se combinan los valores de la impedancia de las componentes individuales, de acuerdo a reglas sencillas. Para un circuito con dos elementos en serie, la impedancia total es simplemente el vector suma de los valores individuales:

$$Z_{total} = Z_1 + Z_2 \tag{12}$$

En la notación compleja, las partes reales deben ser sumadas juntas para tener la componente real de la combinación en serie, y las partes imaginarias se deben sumar para obtener la componente imaginaria de dicha combinación:

$$Z'_s + jZ''_s = (Z'_1 + Z'_2) + j(Z''_1 + Z''_2) \tag{13}$$

Por ejemplo, si se tiene un circuito con una resistencia y un condensador en serie, como el que se muestra en la figura 16, la resistencia total del circuito será la suma de las impedancias de la resistencia y del condensador.

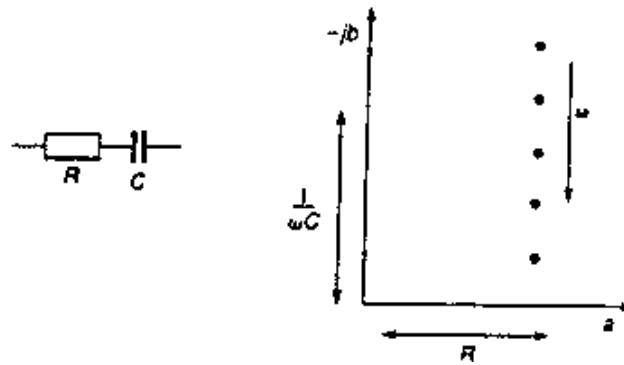


Figura 16. Espectro de impedancia representado como diagrama Nyquist para una resistencia y una capacitancia combinada en serie [113].

Para circuitos más complejos, la expresión de la impedancia se puede hacer muy complicada. Si los elementos del circuito están en paralelo, como en el caso del circuito de la figura 17, los valores de la admitancia (inversa de impedancia) se deben sumar. En este caso, el circuito tiene una constante de tiempo dada por el producto RC.

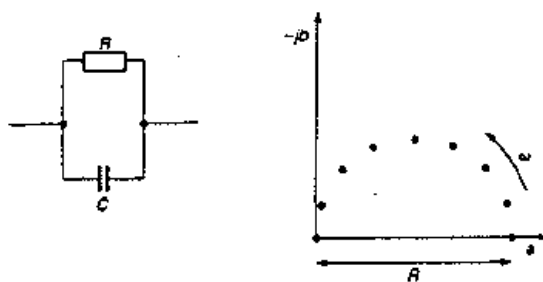


Figura 17. Espectro de impedancia representado como diagrama Nyquist para una resistencia y una capacitancia combinadas en paralelo [82].

La forma más sencilla para el tratamiento de los datos de impedancia consiste en realizar una medida sobre el circuito y analizar la representación resultante de la componente real frente a la imaginaria, y de las características del ángulo de fase y el módulo de la impedancia en función de la frecuencia.

Impedancia de una celda electroquímica.

Cuando un electrodo experimenta reacciones electroquímicas, se tienen que considerar dos procesos interfaciales acoplados: uno es debido a la doble capa que se genera en la interfase y que recuerda el comportamiento de un condensador, y el otro corresponde a la transferencia electrónica a través de la interfase que se produce como un proceso faradaico. Para una reacción electroquímica sencilla en una etapa de transferencia electrónica de la forma siguiente:



la reacción electroquímica se puede representar por medio del circuito equivalente propuesto por Randles [113], el cual está representado en la figura 18. El circuito de Randles consiste en una resistencia no compensada u óhmica de la disolución entre los electrodos de trabajo y de referencia, R_{Ω} ; una capacidad interfacial, C_{DL} , la capacidad de la doble capa eléctrica en la interfase; y una resistencia de transferencia de carga, R_P , la resistencia de polarización, en la interfase electodo-disolución. Si se conoce la resistencia de polarización, se puede calcular la velocidad de la reacción electroquímica, en tanto

que las medidas de C_{DL} dan información sobre fenómenos de adsorción y desorción, así como de la absorción de agua en el caso de una pintura.

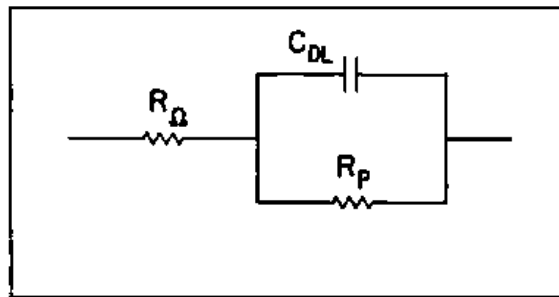


Figura 18. Circuito equivalente para un sistema electroquímico sencillo [82].

La impedancia de un condensador disminuye cuando la frecuencia aumenta, mientras que la impedancia de una resistencia es constante. Así, por encima de una cierta frecuencia la impedancia del condensador C_{DL} se hace mucho más pequeña que la impedancia de la resistencia R_P . Puesto que C_{DL} está en paralelo con R_P , el condensador actúa como un cortocircuito eliminando la resistencia del circuito. A frecuencias aún más elevadas, la impedancia del condensador se hace también mucho más pequeña que R_{Ω} . Así a altas frecuencias, el comportamiento del circuito de Randles está controlado casi exclusivamente por R_{Ω} , sin embargo, a frecuencias más bajas, el condensador actúa como un circuito abierto y es efectivamente extraído del circuito. La impedancia de la celda de Randles es, entonces, la suma de las dos resistencias en serie: $R_{\Omega} + R_P$. Así, en los límites de altas y bajas frecuencias, la celda se comporta fundamentalmente como una resistencia, lo que resulta en sendas líneas horizontales en R_{Ω} , y en $R_{\Omega} + R_P$ en el correspondiente diagrama de Bode (Fig. 19a), o en puntos de corte con el eje real en la correspondiente representación de Nyquist (Fig. 19b), de forma que es posible determinar estos dos parámetros. La componente imaginaria es muy pequeña y el ángulo de fase es próximo a 0° , no cambiando la impedancia con la frecuencia. A frecuencia intermedia, la impedancia del condensador empieza a tener efecto sobre la impedancia total. El comportamiento de la celda se hace más capacitivo. La componente imaginaria se vuelve significativa y el ángulo de fase se aproxima a 90° , y la impedancia de la celda depende, entonces, de la frecuencia.

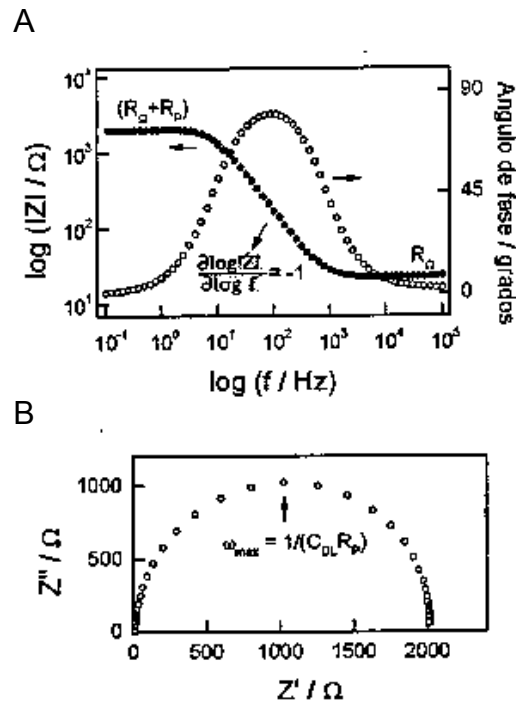


Figura 19. Espectro de impedancia simulado para el circuito equivalente de la figura 18, $R_{\Omega} = 20 \Omega$, $R_p = 2000 \Omega$, y $C_{DL} = 100 \mu\text{F}$. (a) Diagrama de Bode, y (b) diagrama de Nyquist [82].

Aunque el circuito de la figura 18 se puede emplear para la descripción de diversos sistemas electroquímicos, las reacciones electroquímicas responsables de los procesos de corrosión suelen ser más complicadas que las descritas hasta ahora, pues pueden contener más de una constante de tiempo RC, o presentar comportamientos de tipo inductivo. Esta situación puede verse complicada adicionalmente por otros factores tales como la existencia de procesos de difusión y de adsorción, y la presencia de una película superficial interpuesta en la interfase, como la que se encuentra cuando existe sobre la superficie del metal un recubrimiento orgánico o una película porosa de óxido. Como resultado de estos efectos, en la representación de Nyquist se observa un semicírculo deprimido, y en el diagrama de Bode se encuentra un gradiente $-\partial \log|Z| / \partial \log f$ inferior a la unidad. La justificación para esta dispersión, conocida como elemento de fase constante (CPE), se asocia a faltas de homogeneidad tridimensional de la superficie de los electrodos sólidos o a su rugosidad [114].

Este circuito equivalente sencillo puede emplearse incluso para sistemas más complejos cuando se modifica añadiéndole los elementos correspondientes a los fenómenos físicos que ocurren en la celda electroquímica. La figura 20, muestra un circuito equivalente propuesto para un metal que se corroe y que está recubierto con una película polimérica no conductora [115-119]. Los elementos adicionales de este circuito son: la capacidad del recubrimiento, C_c , y la resistencia del poro, R_{PO} .

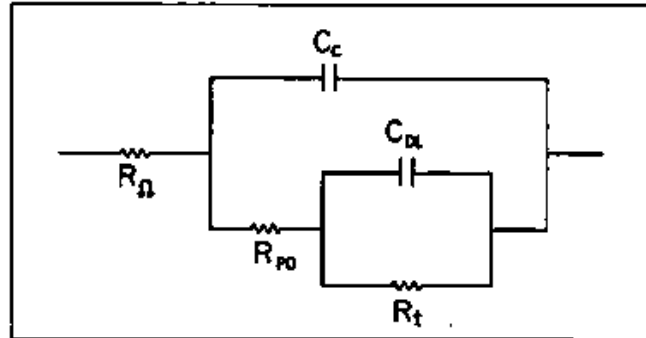


Figura 20 Circuito equivalente para la corrosión de un metal recubierto [115-119].

Para determinar cuál es el circuito equivalente que mejor describe el comportamiento de un sistema electroquímico, hay que medir la impedancia en un rango amplio de frecuencias. La técnica estándar, consiste en aplicar un voltaje, o corriente a.c., a las diferentes frecuencias elegidas y medir la respuesta de corriente o voltaje a.c. del sistema electroquímico. Analizando la respuesta a cada frecuencia, se determina la impedancia del sistema a esa frecuencia. La descripción del sistema electroquímico se completa calculando los valores de las componentes de la impedancia en fase y fuera de fase a todas las frecuencias en el rango de interés. Estas se determinan a partir de la ecuación (8).

Presentaciones gráficas de los espectros de impedancia.

Las representaciones más comunes de los datos son las de Nyquist y Bode. Para el circuito equivalente sencillo de la figura 13, dichas representaciones se encuentran en las figuras 21 y 22, respectivamente. El diagrama de Nyquist (Cole-Cole), muestra la componente imaginaria frente a la real (Fig. 21). Este diagrama ha sido de uso muy popular, no obstante, y puesto que el rango de impedancias es de varios ordenes de magnitud, se

pueden ocultar relaciones importantes dependiendo de la selección de la escala. Por ello este diagrama debería utilizarse para un análisis más detallado, después de que el rango completo del módulo de la impedancia y ángulo de fase haya sido examinado utilizando el formato Bode.

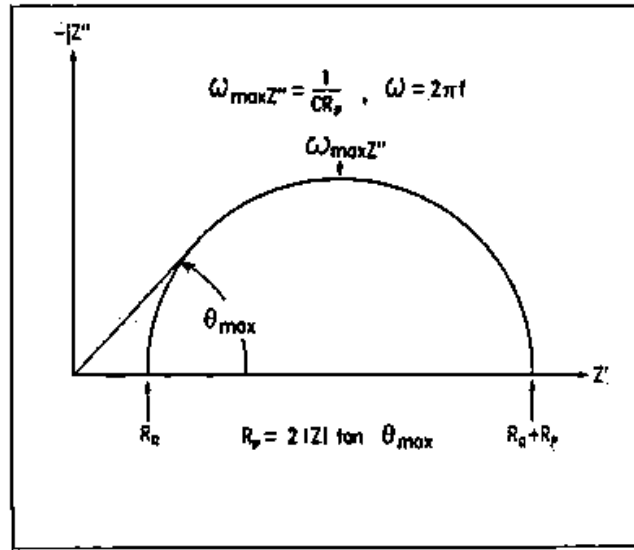


Figura 21. Diagrama de Nyquist para el sistema electroquímico sencillo descrito por el circuito equivalente de la figura 13 [116]

Por su parte, los diagramas de Bode muestran el módulo de la impedancia $|Z|$ y el ángulo de fase θ , como una función de la frecuencia. En la figura 22 se presentan los datos de la figura 21 en formato de Bode.

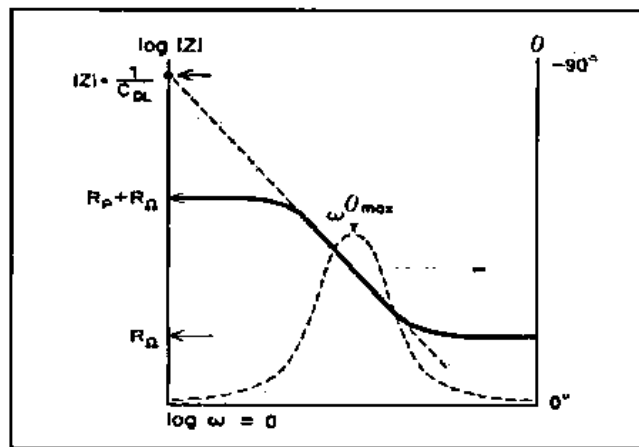


Figura 22. Representación Bode para el sistema electroquímico sencillo [115].

Los parámetros R_P , R_Ω , C_{DL} , y $\omega^{\theta_{max}}$, se definen en las figuras 21 y 22. Nótese que la capacidad de la doble capa se calcula a partir del valor extrapolado de $|Z|$ a $\omega = 1$ rad/s ($\log \omega = 0$). Puesto que $\omega = 2\pi f$, la frecuencia correspondiente es 0.16 Hz. La $\omega^{\theta_{max}}$ se puede determinar también en el punto de inflexión de los datos de Z . En algunos casos se observan en los diagramas de Bode regiones no lineales a bajas frecuencias, lo que se debe normalmente a procesos regidos por la difusión. En tales casos el circuito equivalente se complica, pues hay que añadir una impedancia de difusión en serie con la resistencia del poro [115].

Elementos constituyentes de los circuitos equivalentes.

La principal ventaja de la impedancia electroquímica, en relación con las medidas experimentales realizadas en tiempo real con las técnicas electroquímicas convencionales, radica en que los datos de dispersión con la frecuencia se pueden describir de forma analítica a través del uso de un circuito equivalente. Los elementos del circuito equivalente representan los diversos procesos macroscópicos responsables de los procesos de transporte de masa y de carga en el sistema. Puesto que la dependencia con la frecuencia de la mayoría de los elementos de un circuito equivalente es muy sencilla cuando se considera cada elemento por separado, es posible deducir combinaciones de éstos que permitan su relación directa con procesos físicos específicos cada vez que se observan nuevos efectos a partir de los espectros de impedancia.

Esto se consigue construyendo subcircuitos dentro del circuito equivalente general para el sistema electroquímico, simplificándose de nuevo el proceso de análisis de los datos experimentales. En la tabla 2 se presenta una relación de los elementos que se emplean para la construcción de los circuitos equivalentes para sistemas electroquímicos que permiten el análisis de los espectros de impedancia. En la tabla también se recogen las correspondientes funciones de dispersión para cada elemento, expresadas en forma de impedancia y de admitancia. Además de los componentes sencillos ya considerados anteriormente (resistencia, conductancia e inductancia), se pueden emplear también

componentes de Warburg, elementos de fase constante, y funciones tangentes y cotangente hiperbólica.

Tabla 2 Elementos de carga para circuitos equivalentes de los procesos electroquímicos, con sus correspondientes símbolos y relaciones de dispersión.

Elemento	Símbolo	Admitancia	Impedancia	Parámetros
Resistencia	R	1/R	R	R
Condensador	C	$j\omega C$	$-j/\omega C$	C
Inductancia	L	$-j/\omega L$	$j\omega L$	L
Warburg	W	$Y_0(j\omega)^{1/2}$	$\frac{1}{[Y_0(j\omega)^{1/2}]}$	Y_0
CPE	Q	$Y_0(j\omega)^n$	$\frac{1}{[Y_0(j\omega)^n]}$	Y_0, n
tanhiperbólica	T	$Y_0(j\omega)^{1/2} \tan$	$\frac{\coth [B(j\omega)^{1/2}]}{Y_0(j\omega)^{1/2}}$	Y_0, B
contanhiperbólica	O	$Y_0(j\omega)^{1/2} \cot$	$\frac{\tanh [B(j\omega)^{1/2}]}{Y_0(j\omega)^{1/2}}$	Y_0, B

En un sistema electroquímico es necesario que las especies participantes en la reacción electródica difundan desde o hacia el electrodo. Estos procesos dan lugar a un efecto de dispersión con la frecuencia que es característico, y que se representa a través de un nuevo elemento de carga que se conoce como impedancia de Warburg, W [120]. Su relación de dispersión se obtiene a partir de la segunda ley de Fick, que en el caso de un proceso con difusión lineal resulta en una expresión para la admitancia de la forma:

$$Y(\omega) = Y_0(j\omega)^{1/2} = Y_0^* = [(\omega/2)^{1/2} + j(\omega/2)^{1/2}] \tag{15}$$

Donde Y_0 es el parámetro ajustable que contiene el coeficiente de difusión, así como otros parámetros que dependen de las características del sistema electroquímico [121,122]. Otro elemento de carga necesario para la descripción de los sistemas electroquímicos a través de un circuito equivalente es el elemento de fase constante, que se introduce en el caso de procesos electroquímicos sobre electrodos sólidos [123-125,126]. Para su descripción fenomenológica se puede considerar la expresión siguiente [127-130]:

$$Y(\omega) = Y_0(j\omega)^n = Y_0\omega^n \cos(n\pi/2) + jY_0\omega^n \sen(n\pi/2) \quad (16)$$

Es posible considerar esta ecuación para la dispersión de un CPE como una expresión general puesto que todos los elementos de carga considerados con anterioridad se pueden derivar como casos particulares de ésta con solo seleccionar valores adecuados para el exponente n. Así, la admitancia de una resistencia se obtiene para n = 0, ya que entonces $R = Y_0^{-1}$; se obtiene una capacidad para n = 1, quedando $C = Y_0 / \omega$; para n = 0.5 se tiene un elemento de Warburg; y la inductancia resulta cuando n = -1, por lo que $L = Y_0^{-1}$.

Finalmente, existen otros dos elementos de carga que dan cuenta de otros tantos procesos difusivos, de longitud finita, que se originan en el caso de que existan barreras físicas en la superficie del metal, como es lo que sucede en el caso de la existencia de nuevas interfases interpuestas en la interfase electrodo-disolución. Esta situación se produce cuando existe una barrera que bloquea la difusión de las especies reaccionantes, elemento que se representa por T, y la ecuación de dispersión correspondiente presenta una funcionalidad con la frecuencia del tipo de tangente hiperbólica [121,122,130]:

$$Y(\omega) = Y_0(j\omega)^{1/2} \tanh[B(j\omega)^{1/2}] \quad (17)$$

Para valores grandes del término $B(j\omega)^{1/2}$ la ecuación (15) tiende a la ecuación (13) que describe el elemento de Warburg, mientras que para valores muy pequeños de este término se tiene la admitancia de una combinación de una resistencia y una capacitancia en serie. El restante elemento difusivo de longitud finita a considerar surge cuando se mantiene una concentración o actividad fija para las especies que difunden a través de una cierta barrera. Este tipo de comportamiento se representa con el símbolo O y se encuentra a menudo en problemas de corrosión. La ecuación de dispersión presenta ahora una funcionalidad de cotangente hiperbólica [131,132]:

$$Y(\omega) = Y_0(j\omega)^{1/2} \coth[B(j\omega)^{1/2}] \quad (18)$$

Como en el caso precedente, la expresión de Warburg (16) se puede obtener a partir de esta ecuación para valores suficientemente grandes del término $B(j\omega)^{1/2}$, mientras que para valores pequeños de este término lo que se obtiene es la expresión típica de un circuito formado por la combinación de una resistencia y una capacitancia esta vez en paralelo.

Para estos dos elementos de difusión finita, T y O, el parámetro Y_0 depende del coeficiente de difusión, así como de otros parámetros característicos del material, mientras que el parámetro B responde más bien a las características físicas de la muestra.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

En este capítulo se describen los materiales, métodos y equipos utilizados para la obtención de nanoestructuras de carbono, la vulcanización de cis-1,4-poliisopreno y la obtención de los sistemas de nanoestructuras de carbono con caucho natural.

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 sulfúrico. H_2SO_4 . (2M).

Se utiliza como medio líquido altamente corrosivo que se utiliza para el análisis de impedancia en concentración 2M.

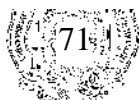
Ácero inoxidable AISI 304.

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

Acetato de etilo. $C_4H_8O_2$ (Ethyl Acetate; 99.8 %, Aldrich).

Líquido incoloro, característico de los ésteres con olor dulce, menos denso que el agua. Se utiliza sin tratamiento previo. Sus vapores son más densos que el aire. Ligeramente miscible con el agua. Punto de ebullición: 77°C. Temperatura de pirólisis: 815°C. (Niveles de Toxicidad 400 ppm en México).

Iso-propanol. C_4H_8O (≥ 99 %, Aldrich).



Se utiliza sin tratamiento previo. Líquido transparente volátil e incoloro, olor característico. Punto de ebullición: 83°C. Temperatura de pirólisis: 680°.

Cis-1,4-poliisopreno.

Cis-1,4-poliisopreno 5 M de pureza 97 % Sigma Aldrich.

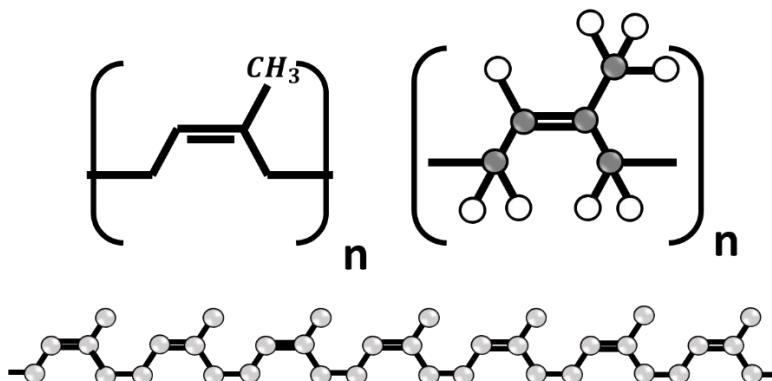


Figura 23. Estructura del Caucho Natural, Cis-1,4-poliisopreno.

Tabla 3. Análisis certificado del cis-1,4-poliisopreno prevulcanizado.

pH	10
Nivel de Calidad	100
Índice Refractivo	n _{20/D} 1.5191
Temperatura de transición	T _g -67°C T _m 36°C
Densidad	0.91 g/mL a 25°C

Azufre

Azufre (S) de pureza 99.998 % Sigma Aldrich.

Óxido de Zinc

Óxido de Zinc (ZnO) de pureza 99.999 % Sigma Aldrich.

Hexano

Hexano (C₆H₁₄) líquido de pureza 98 % Sigma Aldrich.

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. El equipo se prepara como se muestra en el arreglo de la figura 23, posteriormente se introduce el catalizador dentro del tubo de cuarzo apoyado sobre un soporte de cuarzo en cada extremo, a continuación, se coloca el reactor en forma horizontal en el interior del horno y se sellan los extremos. El argón se hace pasar a flujo constante al interior del reactor, posteriormente se enciende el horno y se programa a la temperatura que se desea alcanzar (temperatura cercana a la temperatura de pirólisis del precursor a utilizar). Cuando el horno alcanza la temperatura deseada, se pone a calentar el precursor hasta llegar a la temperatura de ebullición. Cuando el precursor se encuentra en fase vapor es arrastrado por el gas hacia la zona de reacción, al llegar a dicha zona el precursor se craquea en sus principales radicales e inicia la deposición de los radicales de carbono sobre el catalizador, los gases a la salida pasan por una trampa de acetona. Para la síntesis de los CNTs se realizaron cuatro experimentos para cada precursor (acetato de etilo e isopropanol) variando el tiempo, temperatura y flujo (Tabla 4).

Tabla 4 Condiciones de síntesis de CNTs

No. Experimento	Precursor utilizado	Tiempo (min)	Flujo (ml/min)	Temperatura (°C)
1	Acetato de etilo	40	80	815
2	Acetato de etilo	30	70	790
3	Acetato de etilo	30	60	750
4	Acetato de etilo	40	50	700
5	Isopropanol	30	60	750
6	Isopropanol	40	50	700
7	Isopropanol	40	60	650
8	Isopropanol	40	30	600

Al finalizar los experimentos, se apaga el horno, se cierra el flujo de gas y las válvulas de entrada y salida del reactor para evitar que se introduzca aire y contamine la muestra. Por último, se deja enfriar a temperatura ambiente para posteriormente recoger la muestra.

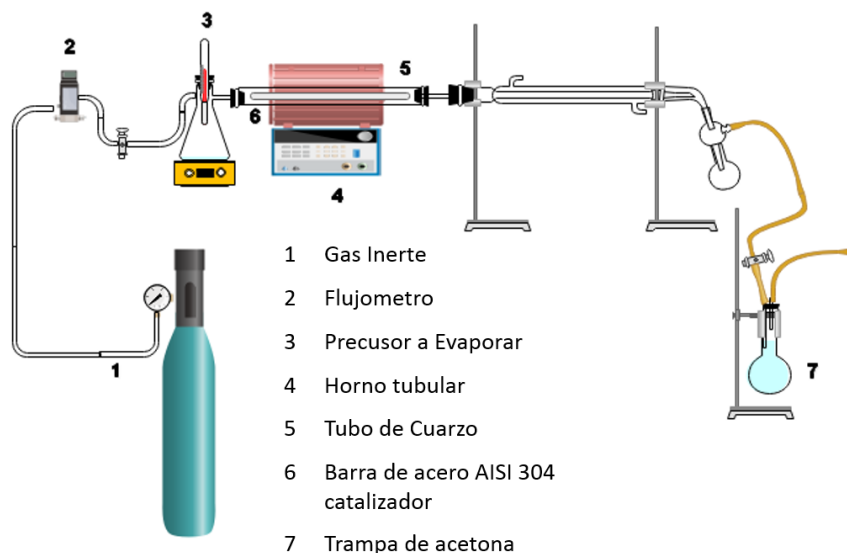


Figura 24. Esquema a detalle del proceso de síntesis mediante la técnica de CVD.

3.1.3 Obtención de compósitos de nanoestructuras de carbono y *cis*-1,4-poliisopreno.

Se prepararon compósitos a partir de nanoestructuras de carbono (CNS) y *cis*-1,4-poliisopreno (Fig. 25). Se dispersaron las nanoestructuras de carbono del 1% a 4.0% en 1 gr del polímero en el medio dispersante, hexano (3 ml). Esta suspensión se sometió a ultrasonido durante 15 minutos. Posteriormente, se adicionaron 0.8% de azufre y 0.4% de óxido de zinc, en base al polímero, a la mezcla y se sometió nuevamente a ultrasonido por 10 min. Finalmente se vertió esta mezcla a una caja Petri calentándola en una mufla



Figura 25 Preparación de Compósitos de Nano estructuras de carbono/*cis*-1,4-poliisopreno: 1-2) pesaje de la muestra, 3) baño ultrasónico de la mezcla, 4-5) evaporación del solvente, 6) obtención de películas de CNS/*cis*-1,4-poliisopreno.

Yamato modelo FO300CR a 100 °C durante 6 horas, obteniendo películas oscuras y flexibles que se caracterizaron posteriormente [20].

3.1.3.1 Vulcanización del *cis*-1,4-poliisopreno.

La vulcanización del polímero *cis*-1,4-poliisopreno se llevó in situ en la mufla FO300CR, una vez evaporado todo el hexano se procede a retirar la mezcla del compuesto aún fresca de las cajas Petri para depositarlos en sustratos de acero AISI 304 y proceder a calentar nuevamente durante 6 horas a 100 °C. Una vez alcanzada las condiciones se retiran los compósitos.

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. 26a 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 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 26.



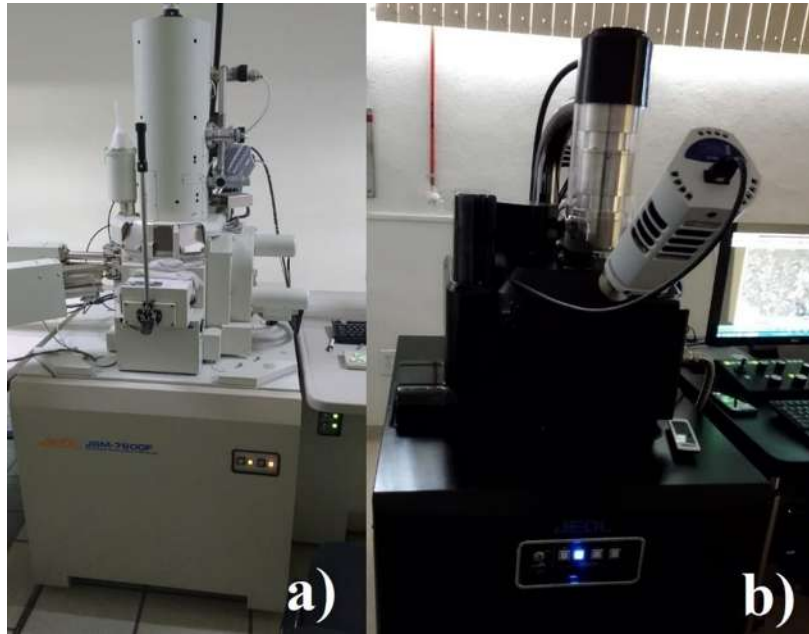


Figura 26. Equipos de microscopía electrónica: a) FESEM, b) SEM.

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. 27a). 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. 27b).



Figura 27. Equipos de espectroscopía: a) FTIR, b) Raman.

3.2.5 Difracción de Rayos X.

La estructura cristalina de los CNTs se obtuvo mediante un difractoro Bruker D8 Advance (Fig. 28a) 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 con un micro durómetro Vickers marca Mitutoyo (Fig. 28b). Se utilizaron cargas de 0.05 kilogramos de fuerza. Se realizaron hasta 6 indentaciones por carga y las indentaciones se midieron a nivel microscópico.

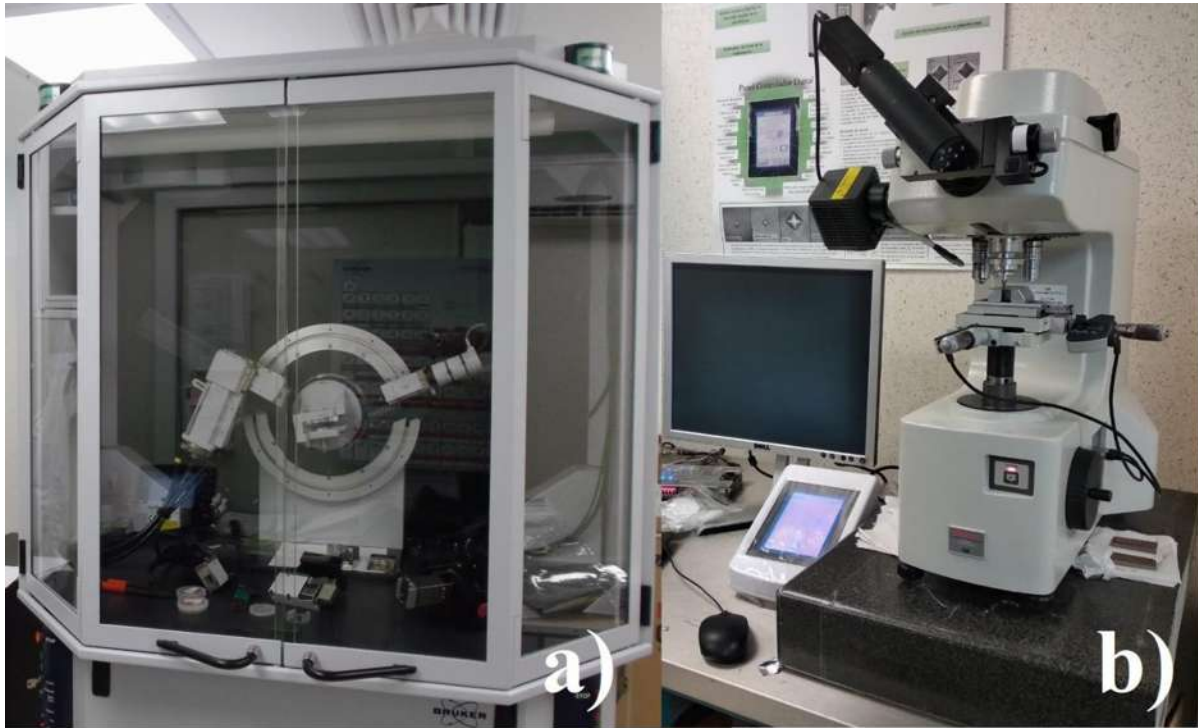


Figura 28. Equipos: a) XRD, b) Microdurómetro Vickers.

3.2.7 Microscopio electrónico de transmisión.

La morfología y tamaño de los CNTs se obtuvo mediante el microscopio electrónico de transmisión (TEM) modelo Tecnai supertwin con emisión de campo (Fig. 29) con modos operativos de campo claro, campo oscuro y difracción electrónica que tiene resolución de hasta 0.19 nm. Las muestras se colocaron en un medio acuoso usando como dispersante alcohol etílico; para mejorar la dispersión se sometieron las muestras a un baño ultrasónico durante 15 min. Finalmente se depositó una gota de la muestra dispersada en una rejilla con un filme carbono para ser observada directamente una vez que se haya secado.



Figura 29. Microscopio electrónico de transmisión .

3.2.8 Resistividad y conductividad eléctrica.

Las resistividades eléctricas de los compósitos en forma de películas se cortaron en dimensiones cuadradas de 10 x 10 mm y con un espesor de 0.12 mm para realizar los cálculos convenientes. Se determinó por el método de Van der Pauw (Figura 30a). El voltaje fue suministrado por una fuente poder MCH-305D-11 MICH (21.6 V) y la intensidad fue medida por el multímetro digital UT61E. La resistencia de la película se calculó utilizando la resistividad de la muestra dada por la ecuación siguiente:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} R \quad (19)$$

donde R es la resistencia medida entre los contactos 1-2 y 3-4 y t es el espesor de la muestra [93]. La conductividad eléctrica (σ) de los compósitos se obtuvo por medio del inverso de la resistividad (ρ). Como método complementario se utilizó el método de 2 puntass en algunos casos, en el cual se utilizó únicamente el multímetro digital previamente mencionado. Las películas de nanocompositos de nanotubos y cis-1,4-poliisopreno se por el método de 4 puntos a 20 V y 10 nA-155 nA (Fig. 30b).

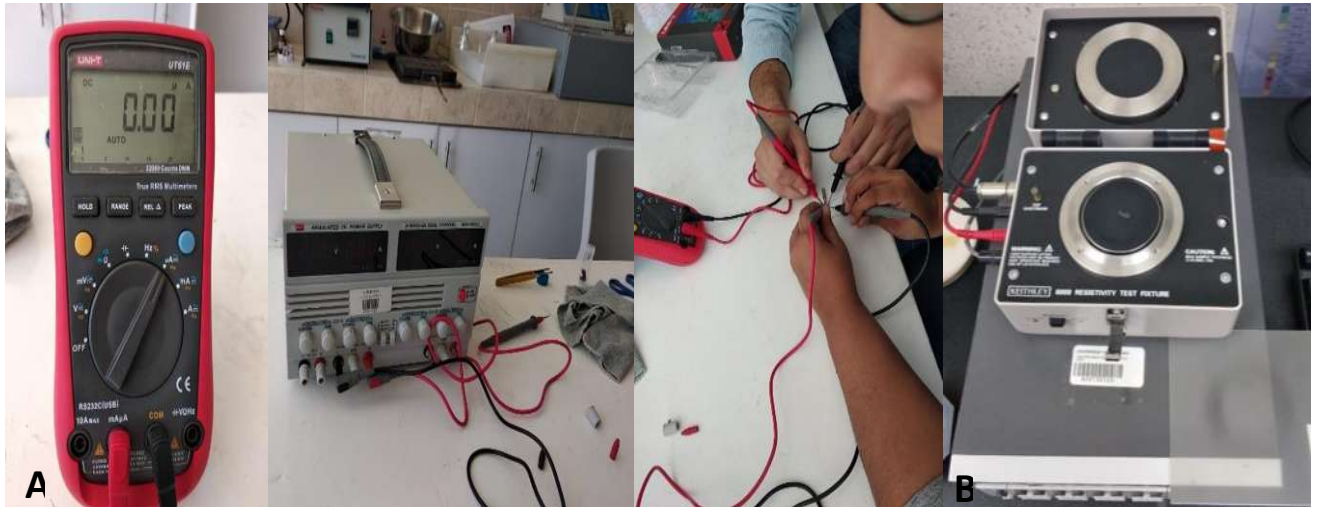


Figura 30 Equipos para mediciones eléctricas: A) método de Van der Pauw, , B) método de cuatro puntos.

3.2.9 Tribología.

Las propiedades tribológicas de desgaste por fricción se llevaron a cabo en un tribómetro CSM. En los nanocompuestos de nanoestructuras de carbono en base polimérica del cis-1,4-poliisopreno se evaluaron en seco utilizando un pin-en-cilindro (100Cr6) bajo diferentes condiciones de operación, como la carga normal aplicada (2 y 5 N), la velocidad de deslizamiento (0.3–1.5 m / s) y la distancia de deslizamiento (90–500 m).



Figura 31. Tribómetro CSM y PIN 100Cr6.

3.2.10 Análisis termogravimétrico.

Los termogramas se registraron con una termobalanza TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo, acoplada a un sistema de control por microprocesador y a una estación de procesamiento de datos. Se operó en régimen dinámico a 20 °C/min, con muestras de unos 10 miligramos bajo atmósfera de nitrógeno (50 ml/min) y en el rango de temperatura ambiente hasta 800 °C.



Figura 32. Equipo TGA Q5000IR de TA Instruments.

3.2.11 Impedancia.

El análisis de impedancia se estudió en un Pontentiostat / Galvanostat 600 con electrodo de calomel en un medio ácido de H₂SO₄ (2M); las celdas son de acrílico armadas para la exposición de la probeta al medio donde se analizan probetas (Fig. 33). Las probetas se comprenden de un sustrato y un compuesto en forma de recubrimiento. El sustrato es acero al carbono AISI 304, se utilizan en forma de moneda de 5 cm de diámetro y 0.5 mm. de grueso; se preparan haciendo pulidos a espejo con pasta de diamante, posteriormente se lavan con NaOH y se procede a colocar los compósitos como recubrimiento en forma de películas.

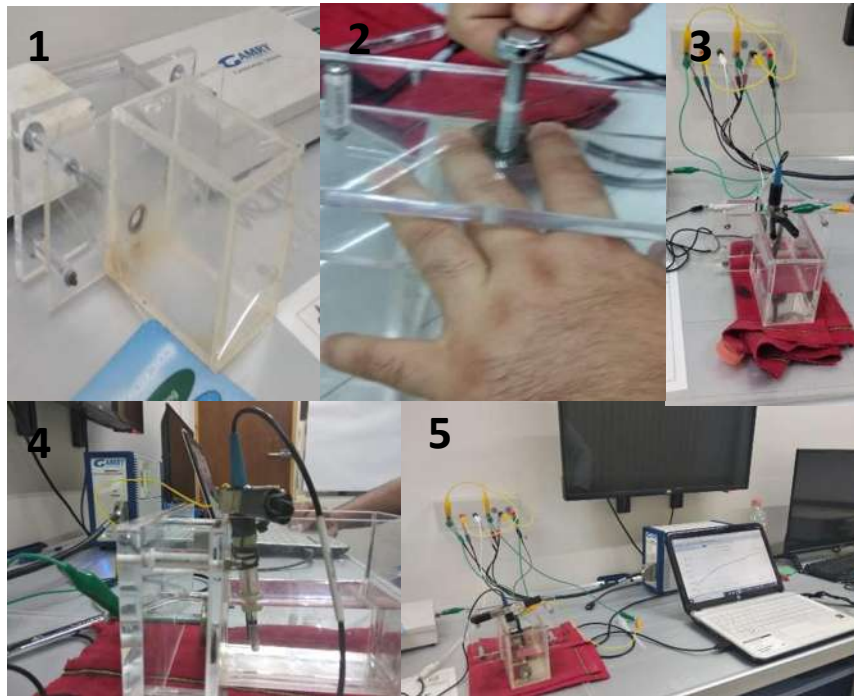


Figura 33. Arreglo de la técnica de impedancia 1) celda de acrílico, 2) ajuste de probeta en la celda, 3) arreglo de electroquímico, 4) electrodo de calomel, 5) obtención de espectros de impedancia.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Nanotubos de carbono.

En esta sección se describen las características encontradas en los nanotubos de carbono a partir de cada una de las técnicas de caracterización realizada para todas las muestras, así como el análisis de los mismos.

4.1.1 Microscopía electrónica de barrido.

4.1.1.1 Nanoestructuras obtenidas de Isopropanol.

En la tabla 5 se observan las condiciones experimentales para las distintas muestras, la cantidad de precursor consumido y la cantidad de muestra que se obtuvo. Las micrografías obtenidas mediante el SEM muestran la morfología de las nanoestructuras obtenidas en los experimentos a partir del precursor isopropanol. En la figura 34 se muestran las imágenes tomadas al caracterizar las muestras por el microscopio SEM donde se muestran estructuras de carácter cilíndrico, se alcanzan a observar algunos tubos gruesos con puntas abiertas y puntas incluídas de los furellos, de las cuales podemos señalar que son nanotubos con partículas metálicas.

Tabla 5. Condiciones experimentales para isopropanol.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Flujo (ml/min)	Consumidos (ml)	Muestra (mg)
750	30	60	15	40.08
700	40	50	10	84.66
650	30	60	15	286.1
600	40	30	14	90.02

La figura 34 muestra también una variedad de estructuras delgadas y gruesas. Las gruesas son cilíndricas y tienden a tener cierta linealidad mientras que las más delgadas tienden

a curvarse levemente. Los nanotubos que se alcanzan a divisar se les atribuye que en las puntas tienen partículas metálicas, posiblemente debido a la presencia del catalizador; estas partículas metálicas quedan atrapadas en el interior de los nanotubos al momento de llevar a cabo la pirólisis y dar paso al crecimiento de estas nanoestructuras.

Las micrografías de las imágenes muestran similitud en forma y distribución de los diámetros para las 4 diferentes temperaturas. En la figura 34a también se aprecian nanoestructuras cilíndricas, sin embargo, se observan con crecimiento disperso en forma de espiral y poco lineal. L.A. Montoro et al. reportaron nanoestructuras similares usando como precursor isopropanol [166].

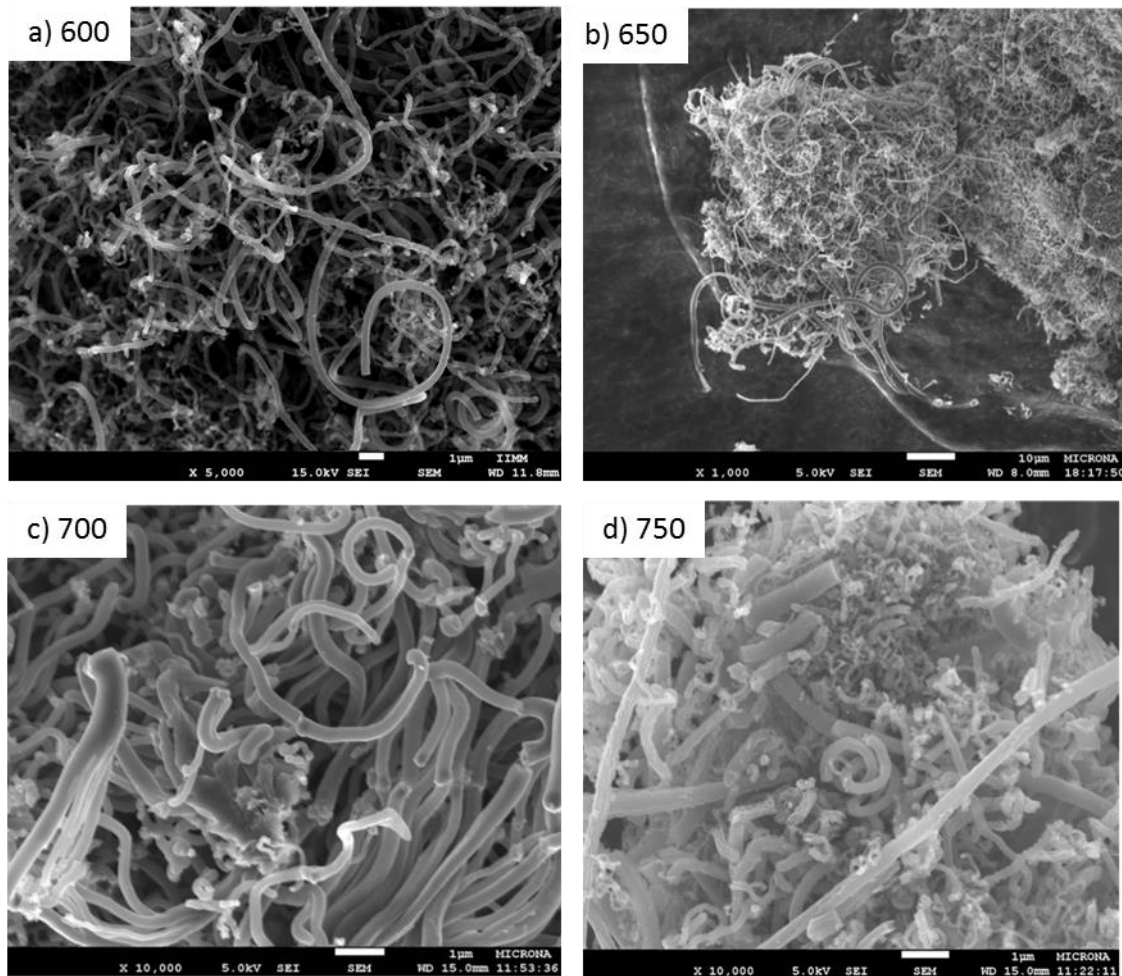


Figura 34. Micrografías SEM de las muestras obtenidas por el isopropanol a la temperatura: a)600 °C, b) 650°C, c)700°C y d) 750°C

En la figura 34b también se pueden observar formaciones de nanoestructuras tubulares gruesas, fragmentadas y con comportamiento lineal de lo que podrían ser asequiblemente nanotubos como los reportados por Oida et al. [133].

El crecimiento lineal que se observa en las micrográficas de las estructuras va aumentando conforme la temperatura aumenta. No obstante, se ve que a la temperatura más alta de 750°C los nanotubos se comienzan a fragmentar. Por otro lado, las estructuras más delgadas empiezan a enrollarse en forma de espiral (Fig. 34c y 34d).

La microscopia electrónica de barrido permite realizar mediciones de diámetros y de longitudes para las estructuras. En la figura 35 y la tabla 6 se muestran estructuras que van desde los 20 nm hasta cerca de los 180 nm de diámetro considerados como CNTs. En cuanto a la longitud de las nanoestructuras, fue difícil de medir debido a la poca linealidad que presentan.

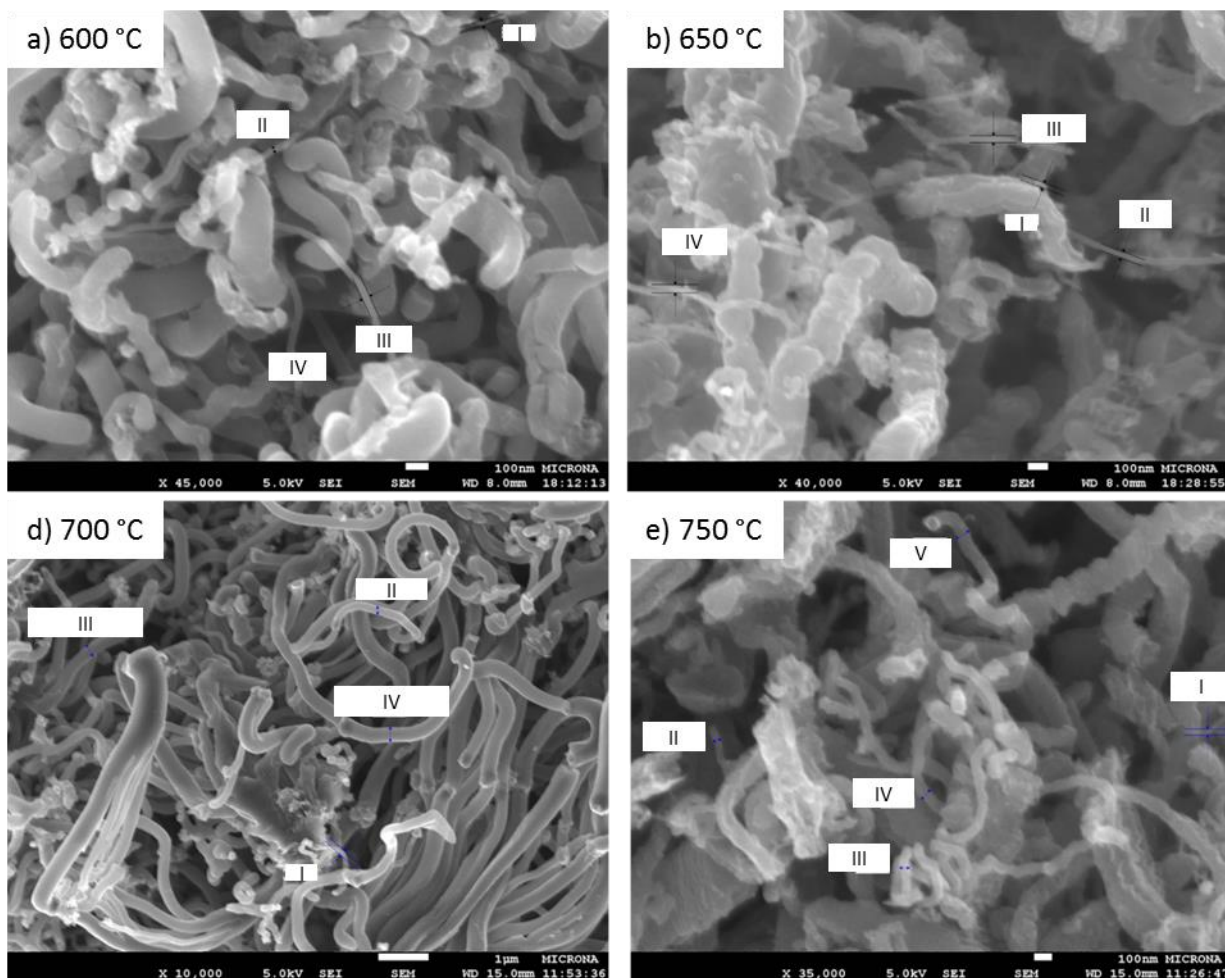


Figura 35. Diámetros de las nanoestructuras obtenidas a partir de isopropanol a temperatura de: a) 600°C, b) 650°C, c) 700°C y d) 750°C.

Tabla 6. Diámetros de los nanomateriales de carbono obtenidos por isopropanol en la micrografía de la figura 35

	600 °C	650 °C	700 °C	750 °C
I	21.8 nm	27.4 nm	110 nm	34.8 nm
II	32.9 nm	32.6 nm	180 nm	47.5 nm
III	34.5 nm	35.2 nm	270 nm	56.3 nm
IV	35 nm	42.2 nm	300 nm	72.1 nm
V	41 nm	55.8 nm	320 nm	86.4 nm

El análisis de electrones retrodispersados mostró partículas metálicas de mayor masa atómica en la punta de los nanotubos en todas las muestras (Fig. 36) el elemento de mayor masa fue el hierro “Fe”.

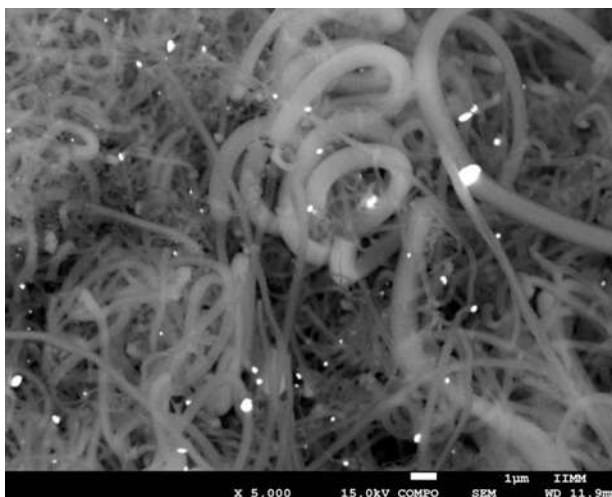


Figura 36. Micrografía por electrones retrodispersados.

4.1.1.2 Nanoestructuras obtenidas de acetato de etilo.

Las condiciones experimentales se resumen en la tabla 7, la cantidad de acetato de etilo consumido y la cantidad de muestra que se obtuvo. Se pueden observar un cúmulo de nanoestructuras de considerables longitudes, conglomeradas de manera enredada (Fig. 37). Se consiguen observar 2 tipos de CNTs: nanotubos gruesos y muy delgados. Los más gruesos tienden a una formación lineal, mientras que los más delgados forman cúmulos. Es importante la mención que algunas de las estructuras cilíndricas no son completamente huecas y podemos concluir que se tratan de pequeños cúmulos de nano barras de carbono, que también forman parte de la clasificación 1D.

Tabla 7. Condiciones experimentales para acetato de etilo.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Flujo (ml/min)	Consumido (ml)	Muestra (mg)
815	40	80	25	18.23
790	30	70	10	20.45
750	30	60	15	40.33
700	40	50	16	153.1

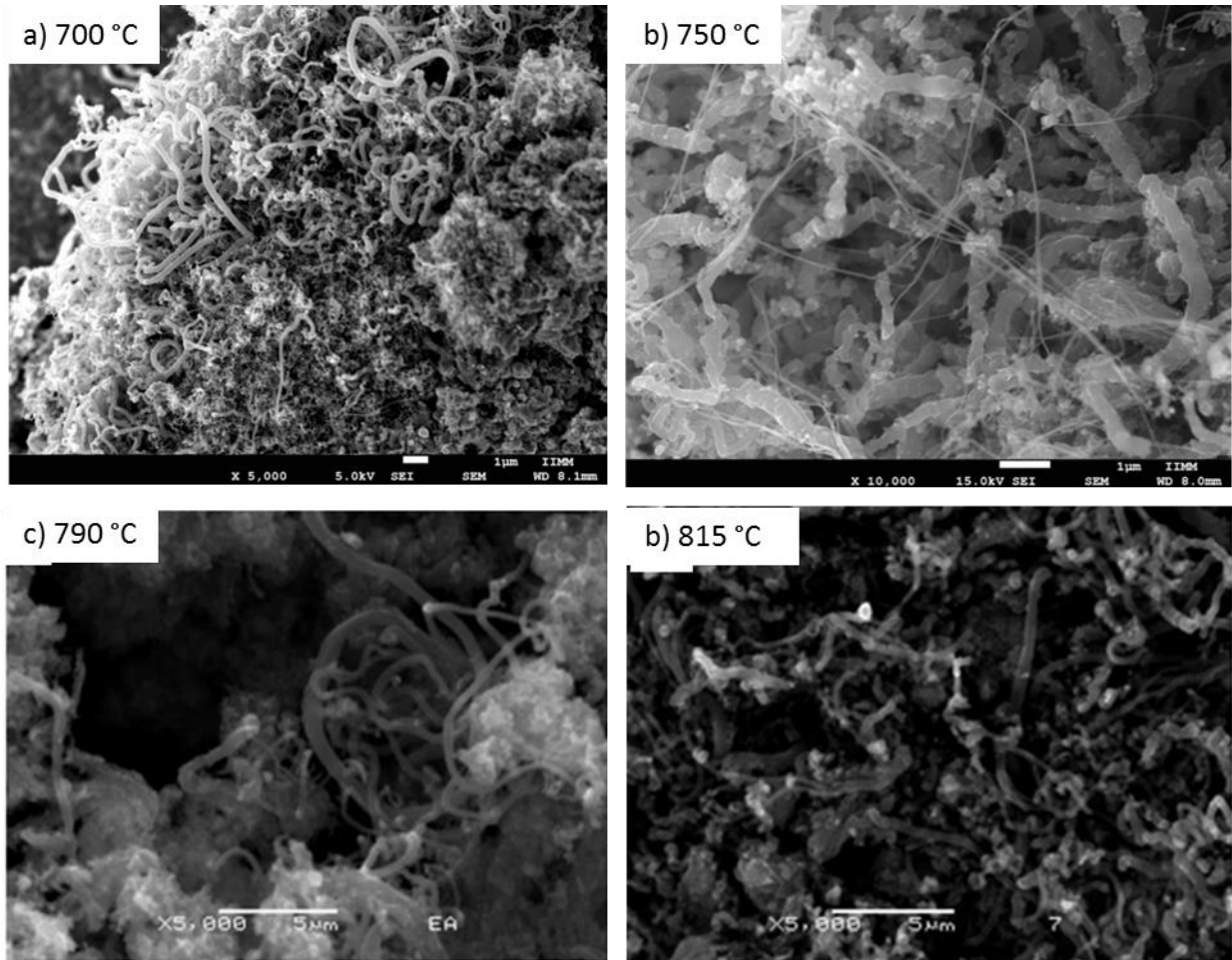


Figura 37. Micrograffías de muestras obtenidas a: a) 700 °C, b)750 °C, c)790 °C y d)815.°C

Los nanotubos más delgados se alcanzan a observar casi transparentes, de longitudes muy largas y terminan en puntas cerradas (Fig. 37).

Los CNTs obtenidos a la temperatura más cercana del punto de pirólisis del precursor demostraron formaciones helicoidales de los nanotubos más gruesos, con algunos enrollados entre sí (Fig. 37a).

A temperaturas más altas, 790 y 815 °C se observan nanotubos gruesos que se presentan una morfología de estructuras tubulares dobladas y enredadas, cuyas puntas terminan abiertas y tienden a ser más cortos (Fig. 37c y 37d).

A partir de las micrografías SEM descritas anteriormente, se procedió hacer la medición correspondiente de las nanoestructuras donde se lograron medir y obtener las dimensiones promedio de los diámetros de CNTs que se encuentran en las muestras, que van desde los 16 hasta 260 nm (Fig. 38). Los diámetros más pequeños se encontraron cuando se utilizaron las temperaturas más bajas (Fig. 38a).

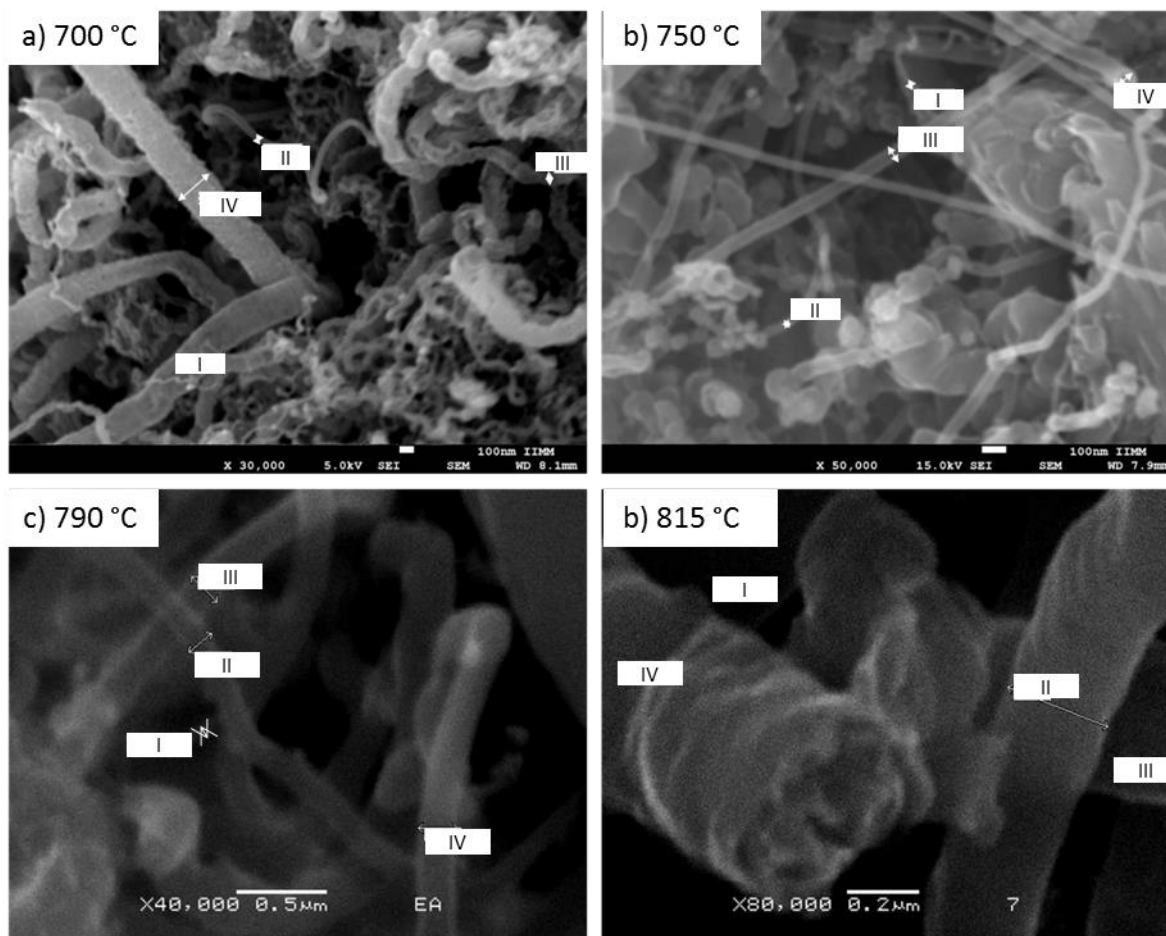


Figura 38. Diámetros de las nanoestructuras obtenidas a partir de acetato de etilo a temperatura de: a) 700°C, b) 750°C, c) 790°C y d) 815°C.

Tabla 8. Diámetros de los nanomateriales de carbono obtenidos por acetato de etilo en la micrografía de la figura 38.

	700 °C	750 °C	790 °C	815 °C
I	27.8 nm	25.2 nm	88 nm	24.7 nm
II	39.2 nm	74.4 nm	160 nm	297 nm
III	88 nm	36.4 nm	194 nm	310 nm
IV	297 nm	75.7 nm	215 nm	385 nm

Mediante el análisis de electrones retrodispersados se mostraron partículas metálicas de mayor masa atómica en la punta de los nanotubos en todas las muestras (Fig. 39), en donde el elemento de mayor masa fue el hierro. Lo anterior indica que el catalizador empleado en la síntesis favoreció un modelo de crecimiento en la base.

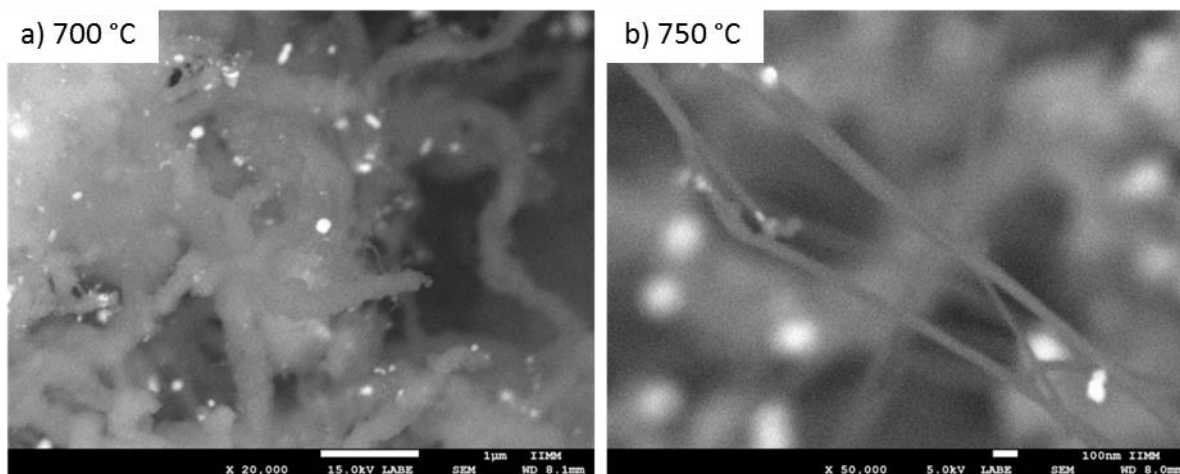


Figura 39. Micrografías por electrones retrodispersados.

4.1.2 Espectroscopía de energía dispersa.

Se realizó un análisis puntual y por área de cada muestra sintetizada, determinando los elementos y en qué cantidad se encontraban presentes. La mayoría de los análisis dieron como resultado la presencia de carbono, hierro y oxígeno. En el análisis también se encontraron otros elementos presentes como manganeso y silicio, pero en ínfimas cantidades, sin un aporte significativo.

La presencia de oxígeno, puede deberse principalmente a dos razones: la primera a que forma parte de la estructura química de los hidrocarburos precursores (isopropanol y acetato de etilo) como el grupo funcional OH y CO, la segunda es posible que se adsorba en la muestra durante el proceso de enfriamiento, ya que el reactor no es completamente hermético. Los elementos hierro y manganeso provienen del catalizador (barra de acero inoxidable AISI 304), debido a un desgaste del material al ser sometido a altas

temperaturas de forma constante [133]. La presencia de silicio se debe a las bases de cuarzo que se utilizan para soportar el catalizador durante el proceso de pirólisis.

4.1.2.1 EDS de CNS obtenidas de Isopropanol.

En el análisis puntual y por área hecho a las muestras obtenidas de isopropanol se observa la presencia de carbono, oxígeno y hierro, con bajos porcentajes de silicio.

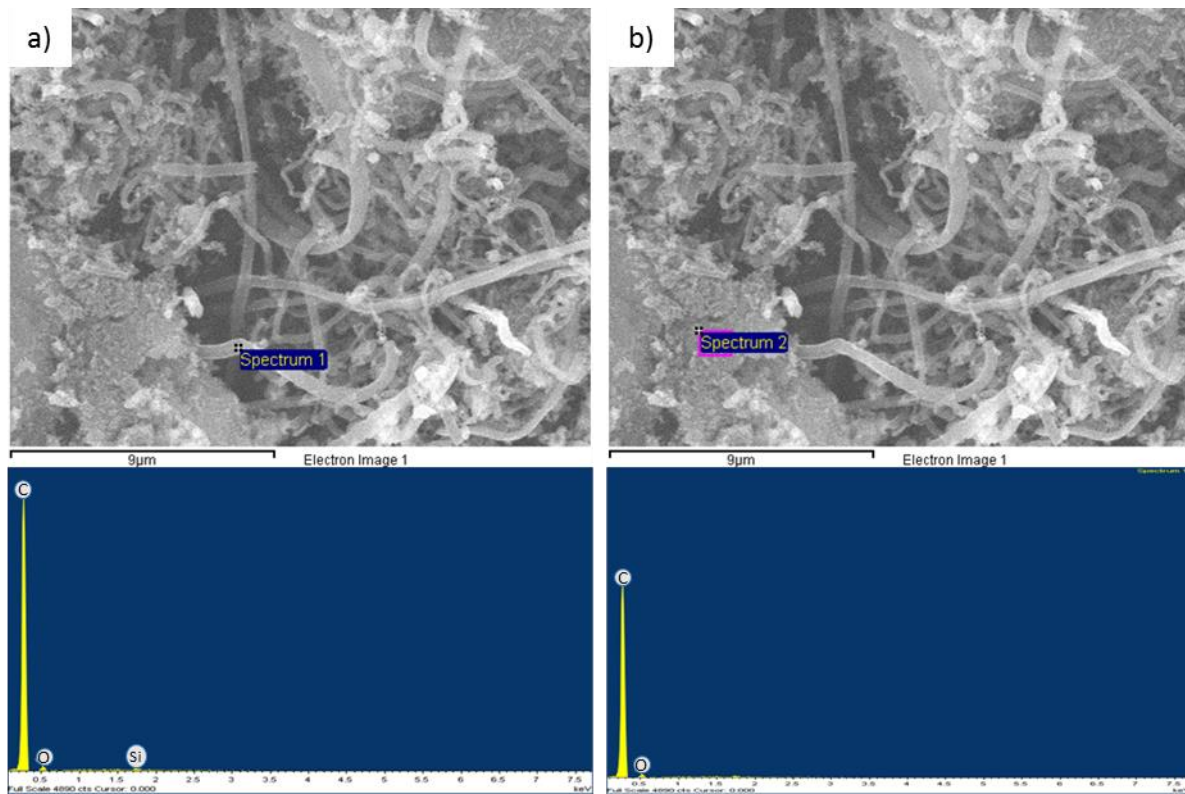


Figura 40. Análisis EDS a) puntual y b) por área de las muestras obtenida a partir de isopropanol como precursor.

En la tabla 9 se presentan los porcentajes atómicos promedio de los elementos químicos hallados en cada muestra.

Tabla 9. Porcentaje atómico por elemento.

<i>Elemento</i>	600°C	650°C	700°C	750°C
<i>Carbono</i>	94.91	95.05	94.44	94.49
<i>Oxígeno</i>	5.02	4.60	4.99	5.30
<i>Hierro</i>	0	0.29	0.57	0.11
<i>Silicio</i>	0.06	0.05	0	0.09

4.1.2.2 EDS de CNS obtenidos de acetato de etilo.

En el análisis puntual y por área realizado a las muestras obtenidas de acetato de etilo se observa la presencia de carbono, oxígeno y hierro con bajos porcentajes de silicio y manganeso.

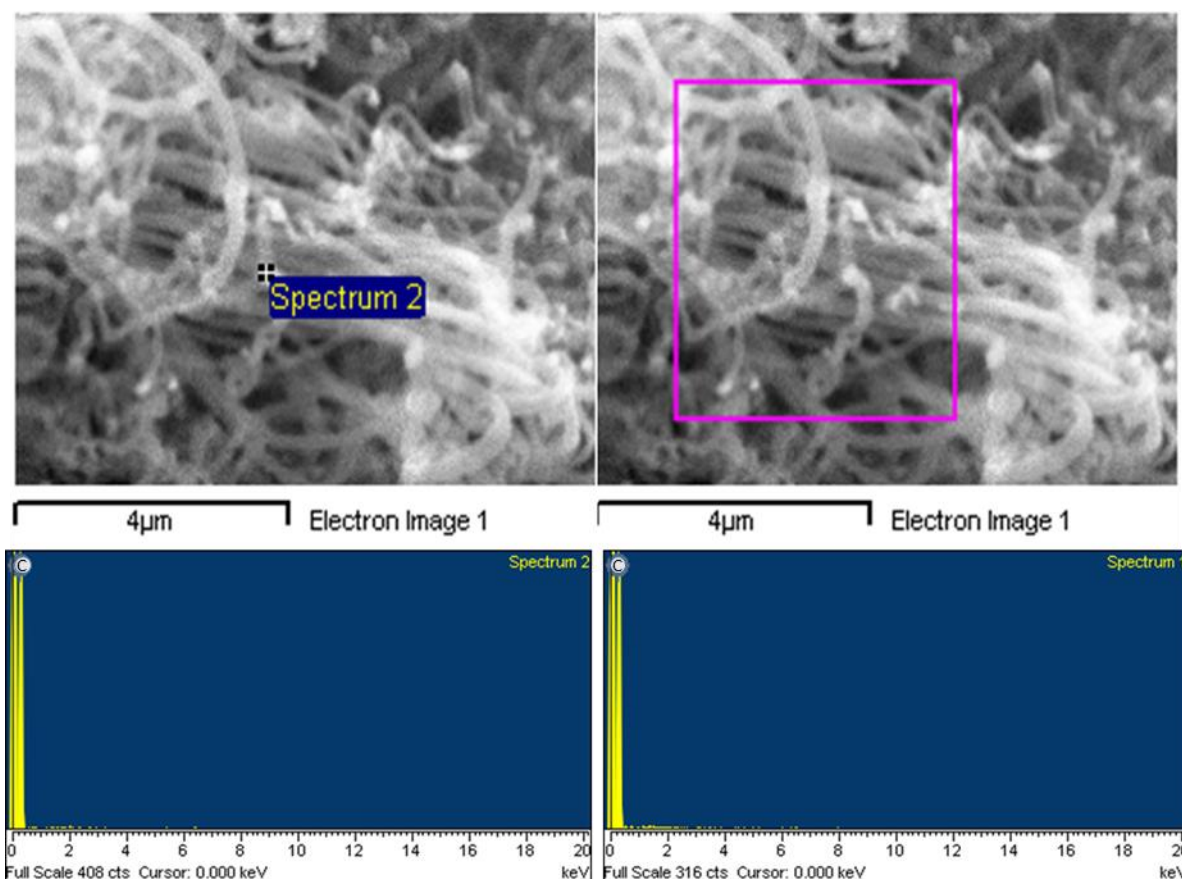


Figura 41. Análisis EDS puntual y por área de los CNTs sintetizados a partir de acetato de etilo.

En la tabla 10 se muestra el promedio de porcentaje atómico de los elementos encontrados en los CNTs bajo las diferentes temperaturas. El análisis de espectroscopía de energía dispersa nos muestra un alto contenido de carbono con pocas impurezas.

Tabla 10. Porcentaje atómico por elemento.

<i>Elemento</i>		<i>700°C</i>	<i>750°C</i>	<i>790°C</i>	<i>815°C</i>
<i>Carbono</i>	<i>C</i>	95.02	98.69	99.31	96.24
<i>Oxigeno</i>	<i>O</i>	0.98	0.00	0.00	3.42
<i>Hierro</i>	<i>Fe</i>	4.00	1.18	0.69	0.34
<i>Manganeso</i>	<i>Mn</i>	0.00	0.13	0.00	0.00

4.1.3 Espectroscopía FTIR.

4.1.3.1 FTIR de CNS obtenidas de isopropanol.

La técnica FTIR permite determinar que grupos funcionales polares se encuentran presentes en las muestras a caracterizar y estas muestras se analizan en un rango de 400 a 4000 cm^{-1} .

En la figura 42 se presentan los espectros referentes a las muestras sintetizadas a partir de isopropanol con temperaturas de 600 y 650 $^{\circ}\text{C}$; las señales detectadas fueron similares a las encontradas en las demás temperaturas. En la curva correspondiente a 650 $^{\circ}\text{C}$ se puede observar la presencia de picos a 1176 cm^{-1} , la cual se atribuye a las vibraciones para los grupos C-O. La bibliografía indica que los modos de vibración característicos para los nanotubos de carbono multicapa están reportados en las señales 868, 874, 1445, 1575, 1598 y 1737 cm^{-1} , el espectro muestra un pico en 1580 cm^{-1} que cae dentro de este rango [135]. Los picos presentes que están bien definidos revelan una interacción química entre los grupos funcionales polares presentes en la muestra. En las dos curvas se observa la banda correspondiente al grupo hidroxilo (OH) en 3441 cm^{-1} y al grupo carbonilo (1737

cm^{-1}) correspondiente al modo de fonón activo IR de los nanotubos. Los grupos CH_x se observan en el doblete alrededor de 2848 cm^{-1} y 2917 cm^{-1} [136].

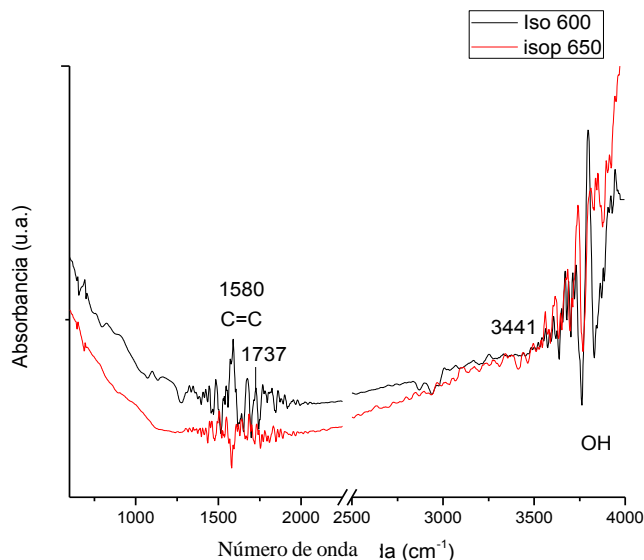


Figura 42. Espectros FTIR de los CNTs a partir de isopropanol a 600 y 650 °C.

La presencia del oxígeno en la muestra como OH^- es similar en las 4 temperaturas a las que se llevó a cabo la experimentación, y es considerable con relación al porcentaje presente en la muestra respecto a los demás elementos. Esto se debe a que los grupos funcionales se encuentran interactuando con las nanoestructuras y se puede considerar favorecedor puesto que no será necesaria una funcionalización posterior.

4.1.3.2 FTIR de CNS obtenidas de acetato de etilo.

El análisis mediante el FTIR confirmó el estiramiento vibracional de CH_x y $\text{C}=\text{C}$ en los anillos aromáticos que se señalan en la figura 43b. La banda a 1529 cm^{-1} es característica del grupo éster, mientras las bandas dentro del rango de $1550\text{-}1560 \text{ cm}^{-1}$ corresponden al enlace $\text{C}=\text{C}$ [137]. Las vibraciones de C-H fuera del plano son localizados en la región de 900 a 600 cm^{-1} [138]. El pico en 2160 cm^{-1} pertenece a la banda compleja del CO que puede estar atrapado en las paredes de los nanotubos [139]. Dentro el rango de $2300\text{-}3000$

cm^{-1} se encuentran picos correspondientes a las nanoestructuras formadas por deposición química de vapor [140].

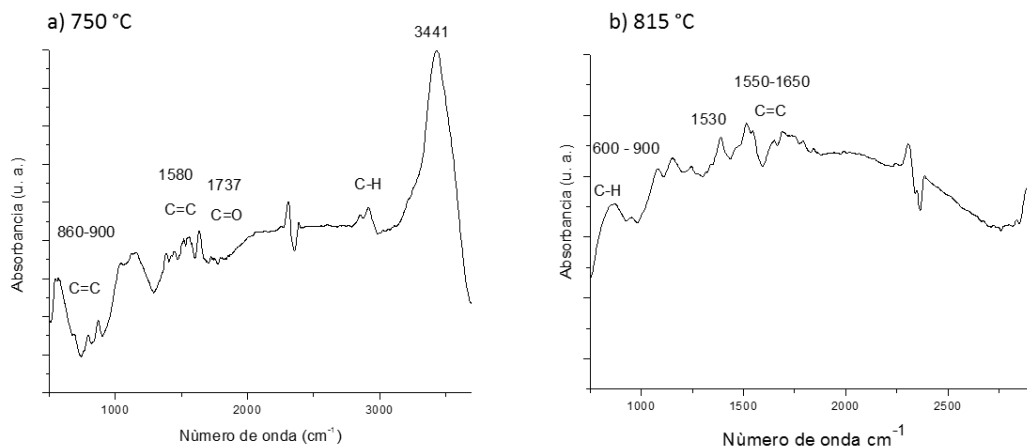


Figura 43. Espectro FTIR de los CNTs a partir de acetato de etilo obtenidos a temperatura: a)750°C y b)815°C.

Para las temperaturas de 750 y 790 °C se encontraron espectros FTIR semejantes y se muestra el de 750 °C en la figura 43a. Se observa una región perteneciente al enlace hidroxilo, que muestra varios picos delgados y distintivos para CNTs de alcoholes. Todos los espectros muestran un pico a 1580 cm^{-1} , que corresponden al modo vibracional del fonón activo IR de los nanotubos. Estas vibraciones son características de los estiramientos C=C, que aumentan por la adsorción de oxígeno, tal como Mawhinney et al. reportaron [141]. Además, la pronunciada banda FTIR observada a 3441 cm^{-1} y la débil señal a 1638 cm^{-1} se atribuyeron, respectivamente, a las vibraciones asimétricas de flexión y tijera como resultado de trazas de agua [142]. En la figura 43, la fuerte banda de estiramiento de carbonilo a 1737 cm^{-1} denota la existencia de vibraciones del enlace covalente de C=O con nanotubos de carbono de múltiples capas [143]. La región de 1445-1736 cm^{-1} tiene también un número de picos distintivos que corresponden al estiramiento vibratorio característico de los MWCNTs. Las señales observadas en el rango 3000-2850 cm^{-1} son el resultado de la interacción de los C-H_x [144]. Finalmente, se encuentra presente en las muestras un modo activo de la vibración aromática el doble enlace C=C atribuido las bandas en el rango de 860-900 cm^{-1} [145].

4.1.4 Espectroscopía Raman.

Se implementó su análisis al ser la técnica más utilizada para adquirir espectros de nanoestructuras de carbono, incluidos los defectos presentes en la muestra.

4.1.4.1 Espectroscopía Raman de CNS obtenidas de isopropanol.

La figura 44 muestra el espectro Raman de las nanoestructuras de carbono obtenidas a partir de isopropanol. Se atisba la banda G a 1587 cm^{-1} , característica de las capas gráficas en CNS y corresponde a la vibración tangencial de los átomos de carbono [146]. Se puede confirmar la existencia de un desplazamiento en los picos Raman de la banda G (Tabla 11) para las estructuras obtenidas a partir de isopropanol. La relación de intensidad I_D / I_G es sensible a los defectos estructurales de los nanotubos de carbono [147], lo que apunta a la presencia de pocas imperfecciones de las nanoestructuras obtenidas a partir de isopropanol. La banda G' se localizó a 2694 cm^{-1} , esta se deriva de un proceso de dispersión causada por fonones de segundo orden en la estructura [192].

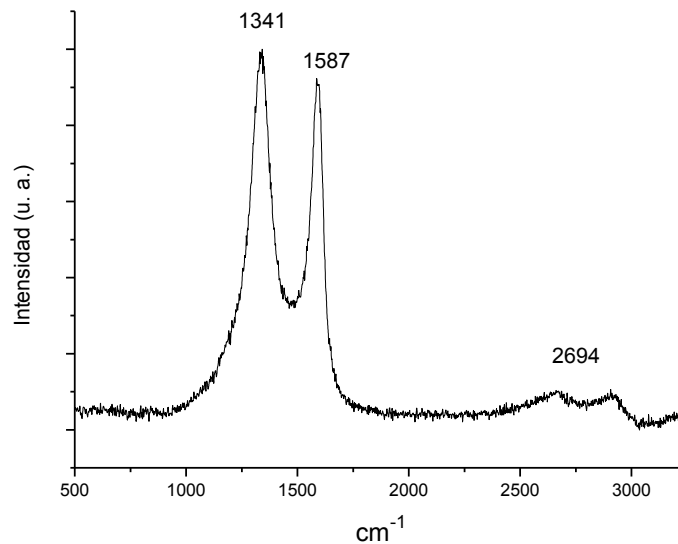


Figura 44. Espectro Raman de muestras obtenidas a partir de isopropanol.

Tabla 11. Bandas características obtenidas por Raman.

Precursor	Banda D (cm ⁻¹)	Banda G (cm ⁻¹)	Banda G' (cm ⁻¹)	ID/IG
Isopropanol	1341	1587	2694	1.10

4.1.4.2 Espectroscopía Raman de CNS obtenidas a partir de etil acetato

El análisis por espectroscopía Raman permitió observar bandas propias de nanoestructuras de carbono y los defectos en las muestras obtenidas por el método CVD a 790 °C. La intensidad del pico en la banda D (Tabla 12) está presente a 1343 cm⁻¹, la cual es característica del grafito residual mal organizado. La banda G (1574 cm⁻¹) corresponde a un estiramiento del grafito, lo que indica la presencia de multicapas gráficas [148]. La relación de intensidad de las bandas D/G que se observan en los espectros de las muestras a temperatura de 790°C (Fig. 45) sugiere cierta cantidad de defectos[149].

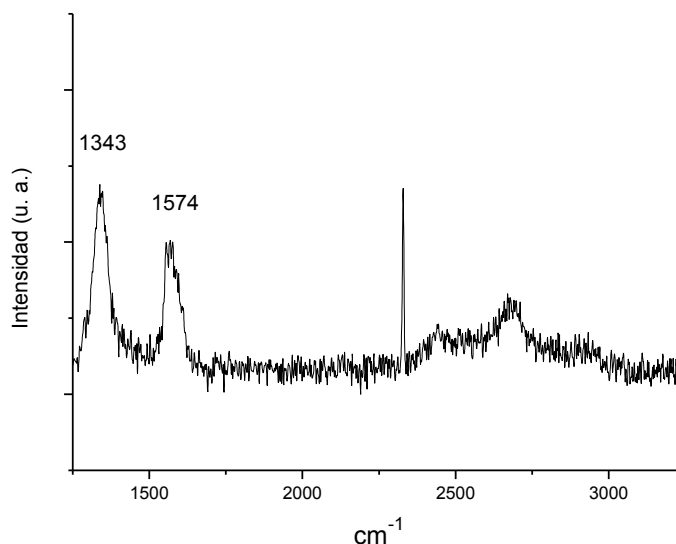


Figura 45. Espectro Raman de muestras obtenidas a partir de acetato de etilo.

Tabla 12. Bandas principales del Raman para CNTs.

Precursor	Banda D (cm-1)	Banda G (cm-1)	Banda G' (cm-1)	ID/IG
Acetato de Etilo	1343	1574	2697	1.16

4.1.5 Difracción de Rayos X.

La cristalinidad de las muestras se analizó a partir de los diagramas obtenidos por difracción de rayos X.

4.1.5.1 XRD de CNS obtenidos de isopropanol.

Se utilizó un difractómetro para obtener los espectros XRD de las nanoestructuras de carbono del isopropanol como precursor, y se muestra en la figura 46. El pico de difracción alrededor de $26^\circ 2\theta$ corresponde al plano (002) de grafito hexagonal, que se encuentra en nanoestructuras de carbono [150]. La distancia interplanar es de 3.44 \AA con un grado de grafitización del 47%. El valor es similar a los nanotubos de carbono obtenidos por Ermakova et al. a partir de metano con Fe / TiO_2 como catalizador de [138]. El plano (101) es una reflexión de grafito adicional y se encontró en $43^\circ 2\theta$ para todos los espectros. Las nanoestructuras sintetizadas a partir de isopropanol mostraron picos referidos a la cromita en los planos (220) y (311) a 30° y $35.4^\circ 2\theta$ [151]. La presencia de este compuesto se debe al catalizador de acero inoxidable [152]; además, esta estructura sobre las nanoestructuras podría ser utilizada como Ensafi et al. describió, en la decoración de los nanotubos de carbono con nanopartículas de FeCr_2O_4 para producir un sensor electroquímico [153].

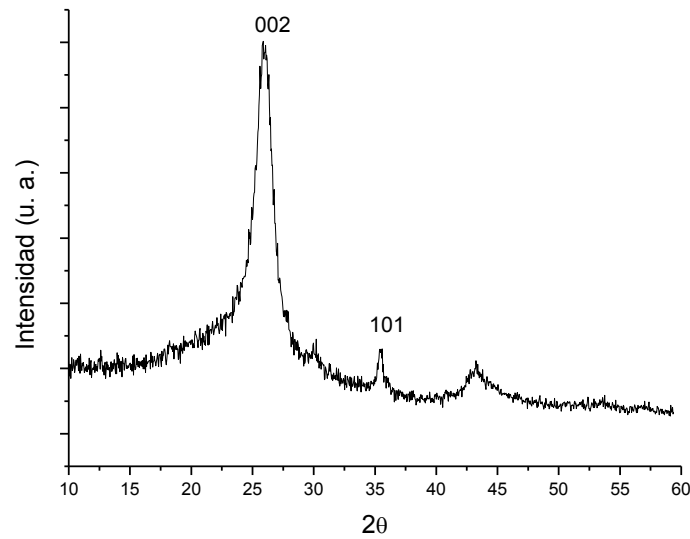


Figura 46. Espectro XRD de estructuras de carbono obtenidas a partir de isopropanol.

4.1.5.2 XRD de CNS obtenidos de acetato de etilo.

El patrón de rayos X de las nanoestructuras se muestra en la figura 47. El pico $2\theta \approx 23^\circ$ se reportó para láminas de grafeno libremente acopiadas, diferentes del grafito cristalino [154]. El reflejo de grafito hexagonal (002), advierte la presencia de nanotubos de carbono u otras nanoestructuras en la difracción de rayos X y se observa con la intensidad $2\theta \approx 26^\circ$ [155, 156]. De la misma forma que en el espectro obtenido de las estructuras sintetizadas a partir de isopropanol, también se muestran las señales características de la cromita.

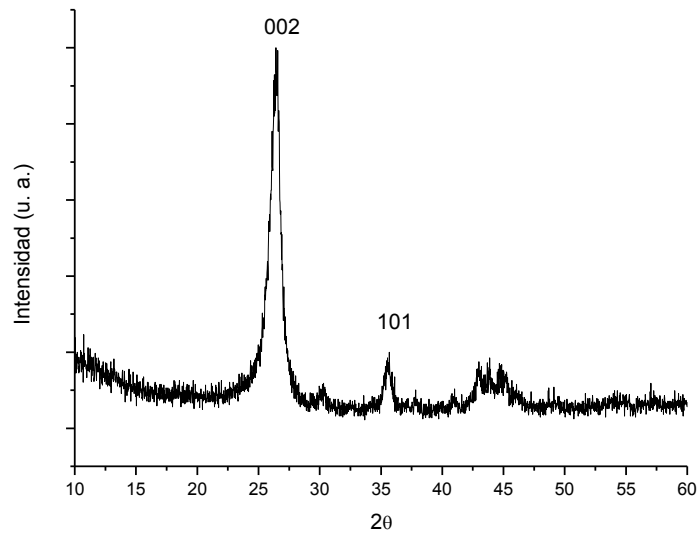


Figura 47. Espectro XRD de estructuras obtenidas de acetato de etilo.

4.1.6 Microscopía electrónica de transmisión.

En las micrografías TEM se muestra a detalle la nanoestructura de los nanotubos de paredes múltiples del tipo 1D. Previamente detectados por espectroscopia Raman. La figura 48 muestra la presencia de un nanotubo de extremo abierto cuya punta está cubierta con un relleno en el que se incrustan partículas metálicas. Estas estructuras se pueden clasificar en tres tipos. Hay partículas de metal en el interior, en la parte superior y en la parte inferior del CNT.

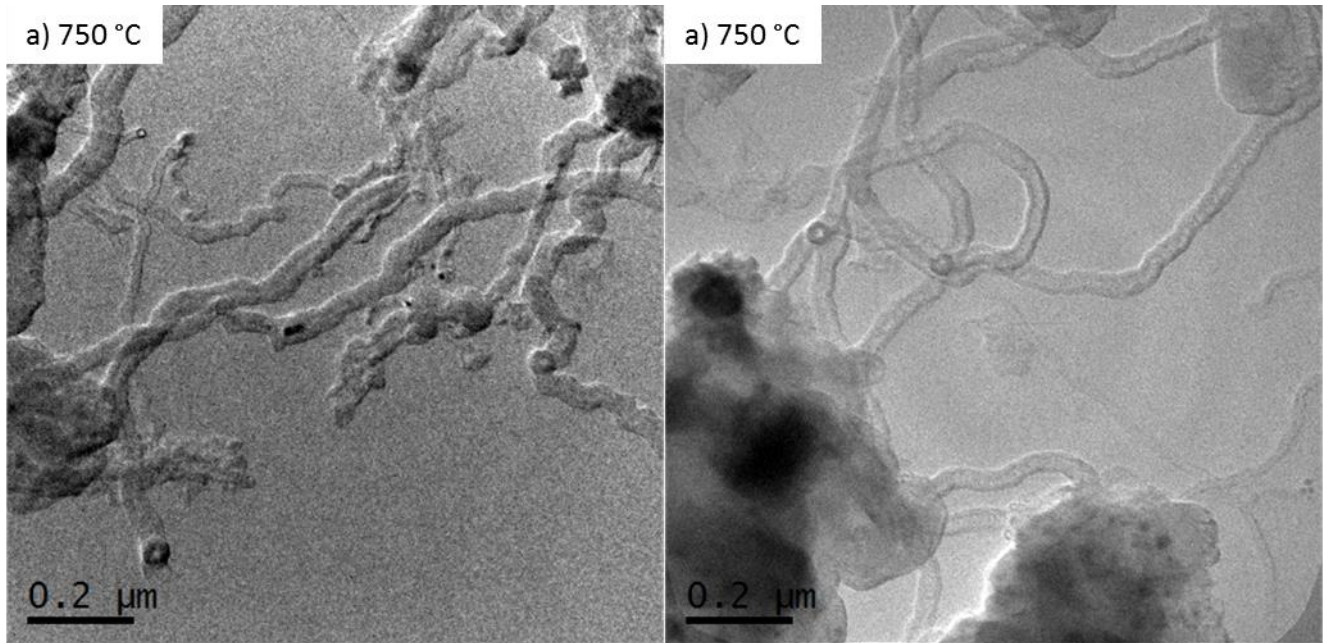


Figura 48. Micrografías TEM de campo claro de los CNTs obtenidos a partir de: a) acetato de etilo a 750°C y b) isopropanol a 750°C.

Una imagen de alta resolución (HRTEM) muestra la estructura típica de los MWCNTs. En las micrografías se destaca la calidad de las nanoestructuras obtenidas y el alto grado de grafitización. Se pueden observar diversas morfologías gracias a las imágenes de las muestras tomadas con el HRTEM (Fig. 49). En algunas de las imágenes se pueden observar partículas de color más oscuro en forma “shoot-shape” que se atribuyen a nanopartículas metálicas envueltas en hojas de grafeno (Fig. 49a). La microscopía de transmisión proporciona el número de capas o laminas enumeradas en la tabla 13.

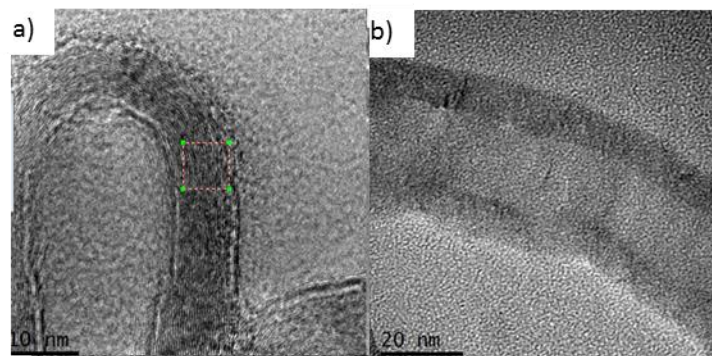


Figura 49. Micrografías de alta resolución de CNTs a partir de: a) acetato de etilo a 750°C, b) isopropanol a 750°C.

Se observó la presencia de 2 tipos de nanoestructuras presentes en las muestras, nanotubos de carbono y nanobarras de carbono (Fig. 50). A pesar que los nanotubos de carbono se encuentran en todas las muestras sintetizadas a partir de isopropanol y acetato de etilo, algunas de las estructuras encontradas como las CNBs solo se encontraron en las muestras obtenidas a partir de acetato de etilo a temperaturas de 700 y 750 ° C.

El número de paredes de CNBs sintetizadas se resume en la tabla 13, donde las distancias interplanares para las nanoestructuras obtenidas a partir de acetato de etilo a 700 °C son similares a las de Tennet H. G. y colaboradores [154], donde describen a sus nanobarras con propiedades mecánicas únicas y buena conductividad eléctrica. Por su parte Gadd G. E. encontró nanomateriales tubulares sólidos con capas >20, mostrando excelentes propiedades para el almacenamiento de gases [158].

Tabla 13. No. de paredes en las nanoestructuras 1D.

Experimento	Nanoestructura	No. Capas	Distancia Interplanar
Acetato de etilo a 700°C	CNBs	13-50	3.35 Å
Acetato de etilo a 750°C	CNBs	34-41	3.39 Å

La distancia interplanar de las nanoestructuras del isopropanol y del acetato de etilo son 3.37 y 3.36 Å respectivamente. El grado de grafitización de los nanotubos con menor distancia interplanar, 47%, fue calculado con la ecuación de Mare y Mering, dicha fórmula enuncia a d como la distancia interplanar (d se encuentra en Å y g es el porcentaje de grafitización).

$$d_{002} = 3.354 + 0.086(1 - g) \tag{20}$$



El valor es similar a las nanoestructuras de carbono obtenidas por Ermakova et al. a partir de metano con un catalizador de Fe / TiO₂ [138].

Las nanopartículas dentro de los nanotubos están constituidas por hierro y óxidos de metales, como óxido de hierro y manganeso; también se encontraron pequeñas partículas de Ni y Mn en los límites o rodeando las nanoestructuras de carbono. La distancia interplanar de las estructuras cristalinas se resume en la tabla 14.

Tabla 14. Datos de las muestras obtenidas por XRD.

		Muestras				
	Precursor	T(°C)	Pico Reflexión (2θ)	Planos	Distancia Interplanar	Compuestos
26	[002]	3.37	Grafito Hexagonal			
43	[110]	2.06	Fe			
43	[400]	2.14	Mn ₂ O ₃			
AE	750	30	[220]	2.96	FeCr ₂ O ₄	
		35	[201]	3.28	MnO ₂	
		26	[002]	3.39	Grafito Hexagonal	
		45	[101]	2.02		
IPOH	750	26	[002]	3.37	Grafito Hexagonal	
		45	[101]	2.03		
		35	[311]	2.52	FeCr ₂ O ₄	
		43	[400]	2.09		

La ecuación de Scherrer se utiliza para determinar el tamaño de cristal

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (21)$$

donde:

L es el tamaño de cristal.

k es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0

λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu}).

β es el tamaño promedio de cristal.

θ es la posición del pico de difracción, el ángulo de Bragg.

El tamaño del cristal, calculado mediante la ecuación de Scherrer, en nanómetros es 5.323 nm para los CNTs obtenidos a partir del isopropanol a 750 °C, 8.078 nm para los CNTs sintetizados del acetato de etilo a 700 °C y 7.851 nm para los nanotubos producidos a base del isopropanol a 750°C. Estos tamaños de cristal se pueden corroborar mediante mediciones hechas en las micrografías del HRTEM (Fig. 50).

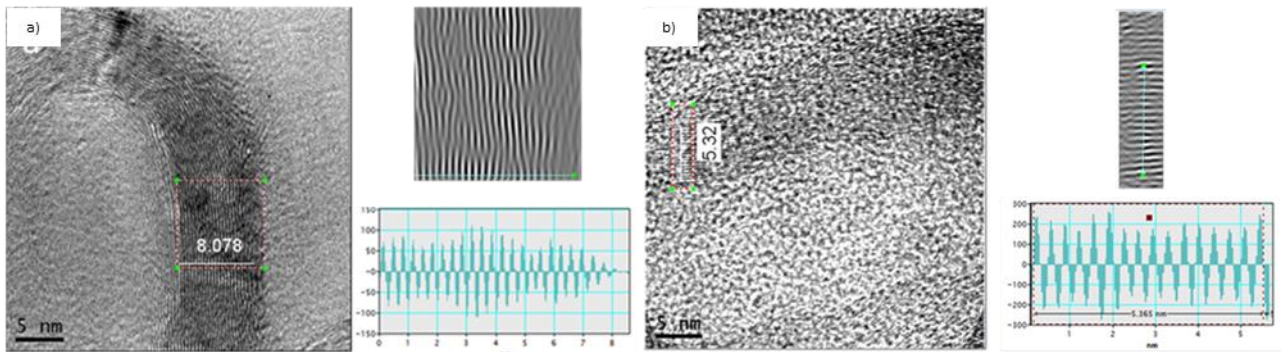


Figura 50. Mediciones del tamaño de cristal de las muestras sintetizadas a partir del precursor y la temperatura: a) acetato de etilo a 750°C b)isopropanol a 750°.

La mayoría de las nanoestructuras sintetizadas son cristalinas, especialmente las nanobarras. Las imágenes del HRTEM de las nanoestructuras individuales, muestran los

MWCNTs y CNBs. Las láminas corresponden al grafito hexagonal cuyo plano es el (002). El plano de las nanobarras tiene una distancia interplanar de 3.5 Å, correspondiente para la muestra sintetizada a partir del acetato de etilo a 700°C y 3.9 Å para las muestras obtenidas a partir del mismo precursor, pero a 750°C, las cuales fueron medidas por las micrografías del HRTEM. Las mediciones del XRD demostraron también una buena cristalinidad de estas nanoestructuras (obtenidas por las tarjetas JCPDS, adjuntas al software utilizado para ver los picos del XRD). Las figuras 48 y 49 muestran picos distintos para el grafito hexagonal. Este pico podría pertenecer tanto a las nanobarras de carbono como a los nanotubos, lo que indica una buena cristalinidad de estas nanoestructuras. Sin embargo, los MWCNTs fueron en su mayoría observados por TEM, y sus picos son más intensos y nítidos que los de los CNBs por XRD.

El tamaño del cristal calculado a partir de datos XRD utilizando la ecuación de Scherrer está respaldado por el tamaño promedio medido a partir de imágenes HRTEM. Otras nanopartículas se encontraron por el análisis de XRD, las cuales se corroboraron por las imágenes tomadas por HRTEM, donde la cromita (FeCr_2O_4) se localizó en los nanotubos obtenidos por acetato de etilo a $37.8^\circ \approx 2\theta$ y $30.19^\circ \approx 2\theta$ la cual corresponde al plano (311) y (200) respectivamente. De la misma manera se encontraron partículas de hierro en la punta de los CNTs sintetizados a partir del acetato de etilo a $45^\circ \approx 2\theta$ para el plano (002). Los nanotubos que se produjeron a partir del acetato de etilo a 750°C mostraron la presencia de MnO_2 a $18.24^\circ \approx 2\theta$ que corresponde al plano (211).

4.2 Compósitos.

Tras la obtención y caracterización de las nanoestructuras de carbono (CNTs y CNBs). Posteriormente se procedió, como se mencionó anteriormente en la metodología a incorporarlos en el polímero base (cis-1,4-poliisopreno). Los compuestos de nanoestructuras de carbono y cis-1,4-poliisopreno exhibieron diferentes morfologías.

4.2.1 SEM y EDS de compósitos.

Los resultados de los análisis por microscopía electrónica de barrido muestran la integración y dispersión de las nanoestructuras de carbono en el caucho natural, cis-1,4-poliisopreno. Las nano estructuras se mezclaron con el material base a diferentes concentraciones que van desde 1 al 4 % en peso. La película oscura que se obtuvo al final de la vulcanización se caracterizó mediante SEM para cada concentración de nanoestructuras de carbono. A primera vista se alcanza a observar superficialmente una morfología uniforme con pequeñas protuberancias en forma de puntos como se alcanza a observar en la figura 51. Se presume que estas protuberancias superficiales en el material polimérico son las puntas de los nanotubos de carbono dispersos casi uniformemente en la matriz, comportamiento similar al reportado por Kumar et al. [159].

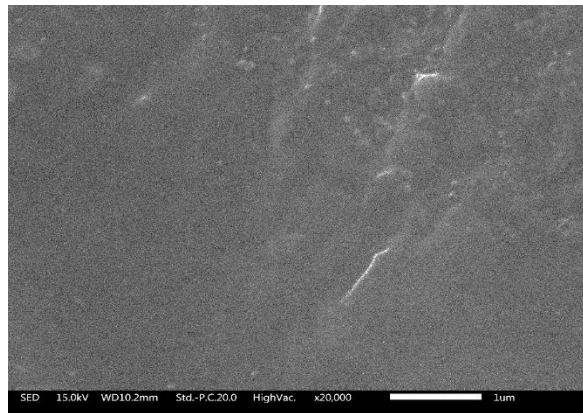


Figura 51. Micrografía SEM de la superficie del compuesto.

En la figura 52, tras varios aumentos se muestra la morfología superficial del caucho y la dispersión de las nanoestructuras de carbono, así como las CNS envueltas en el polímero que se observan en la figura 52d, morfología similar a la de Riyajan [56].

Los nanomateriales que conforman el material reforzante son nanotubos de carbono multicapa primordialmente [160].

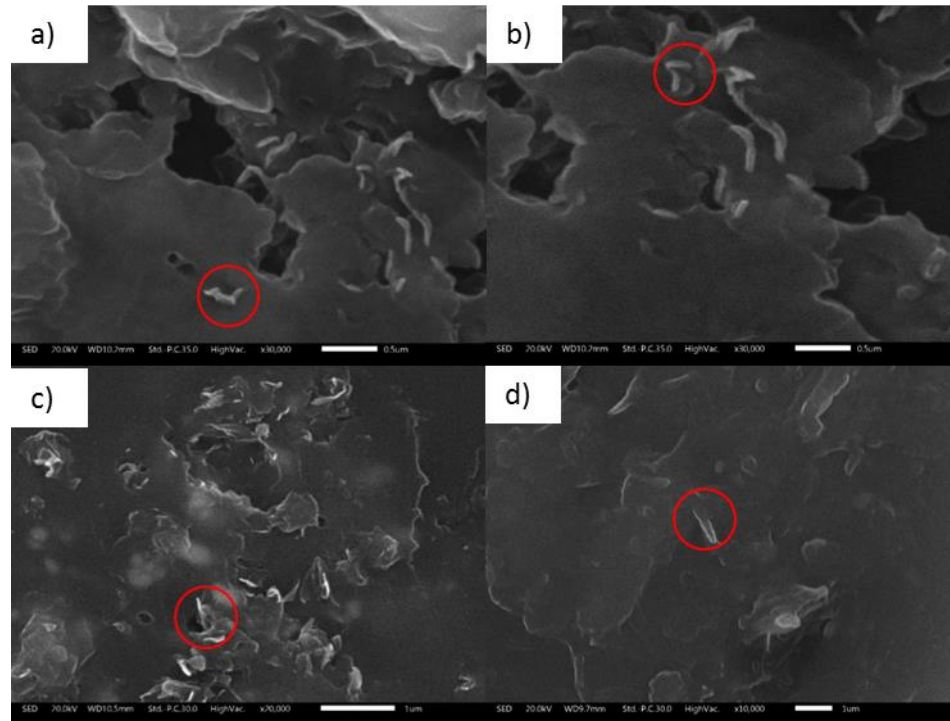


Figura 52. FESEM de las muestras del compuesto con CNS al: a)1%, b)2%, c)3%, d) 4% de composición de CNS en base al caucho.

Para aseverar la presencia de las nanoestructuras se procedió a romper el material en diversas partes y de manera irregular. Estos pedazos se observaron en el SEM y se alcanzó a visualizar la presencia de los nanomateriales dentro del compuesto, desde los tubos más gruesos y rectos hasta los más delgados y enrollados entre sí (Fig. 53).

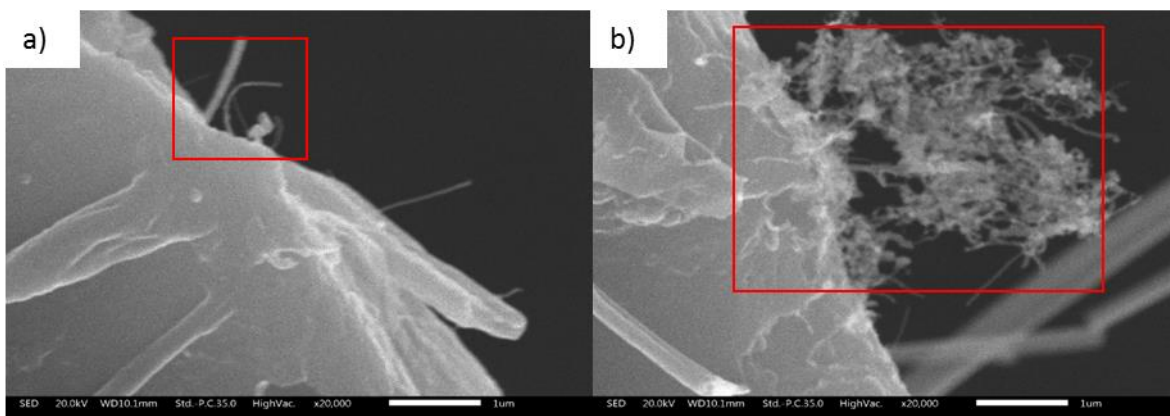


Figura 53. Imagen SEM de compósitos partidos con nanoestructuras de carbono al: a) 2% y b)4% en peso.

La matriz polimérica con los materiales nanoestructurados incorporados como refuerzo se colocaron de manera transversal al porta muestras para poder hacer la medida del grosor del compuesto, obteniendo un valor de $178.7 \mu\text{m}$ (Fig. 54), similar para las 4 diferentes concentraciones.

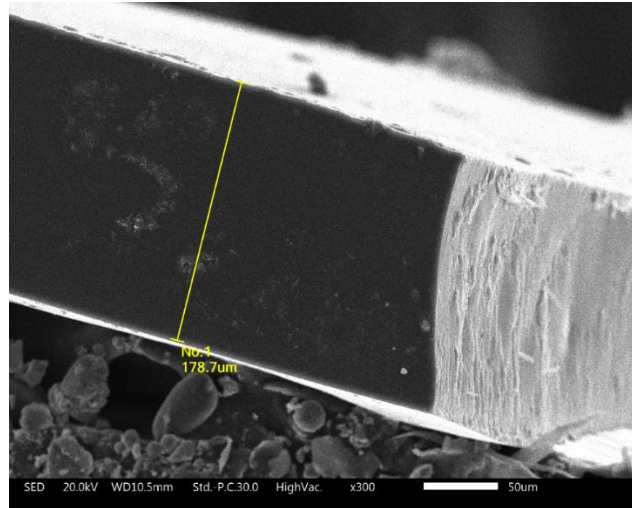


Figura 54. Grosor de película de CNS/caucho natural.

4.2.2 Análisis Raman de los compósitos.

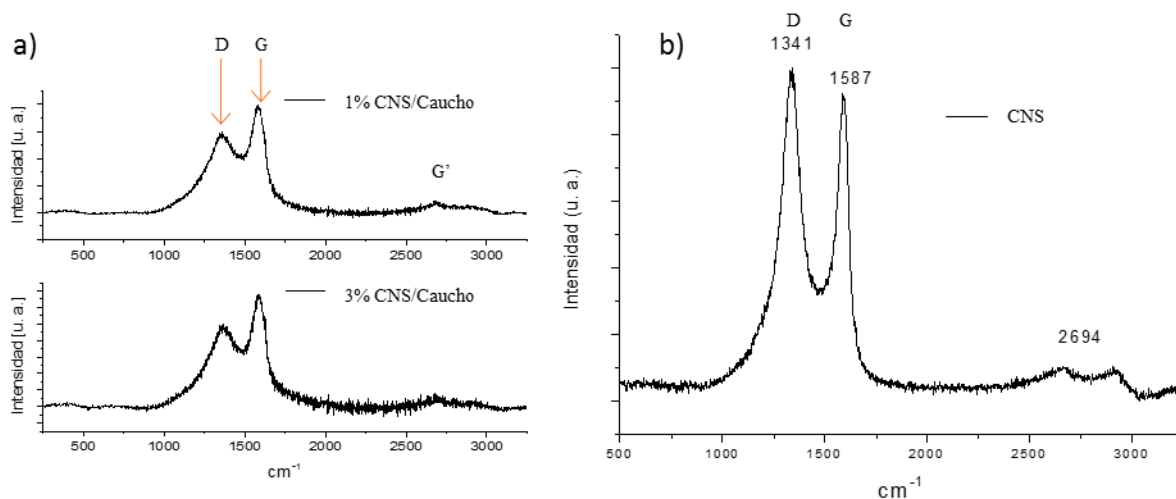


Figura 55. Espectros Raman a) compuesto y b) CNS.

Mediante espectroscopía Raman se observó el efecto de las interacciones intermoleculares sobre los compósitos reforzados con nanoestructuras de carbono. Los picos representativos de las nanoestructuras y el polímero se observan en la figura 55. Los espectros exhiben picos a 1353, 1585, 2675 y 2896 cm⁻¹. La banda G de las nanoestructuras de carbono (1585 cm⁻¹), que se observa en la figura 55, se refiere a un estiramiento tangencial del enlace C-C [16]; este pico, alrededor de los 1580 cm⁻¹ se refiere a el grafito hexagonal. La banda G muestra un cambio ascendente definido después de que los nanotubos se incrustaron en la matriz. La banda localizada alrededor de 1275 cm⁻¹ se asigna generalmente a las estructuras de grafito desordenadas (banda D del grafito). La banda D se activa en el proceso de dispersión de los carbonos sp² por la presencia de heteroátomos sustituidos en el plano, vacantes, límite grano, u otros defectos, y por efectos de tamaño finito, todos los cuales disminuyen la simetría cristalina de la red casi infinita. La banda G' que se alcanza a distinguir alrededor de 2675 cm⁻¹, puede coincidir con la de los CNS puros y no se ve afectada durante el proceso de vulcanización. Se sugiere que el polímero ejerce una presión sobre los tubos incrementando las frecuencias de modo tangencial [161]. En contraste, la posición del pico G' se desplaza hacia arriba en 10 cm⁻¹, intensidad causada por la presencia dominante de las nanoestructuras de carbono a lo largo de la matriz. Un efecto similar

fue encontrado por Hadjiev y colaboradores, que describe este desplazamiento como la efectividad de la transferencia de carga de las cuerdas de nanotubos incrustados en un nanocompuesto [162].

4.2.3 Análisis FTIR de los compósitos.

A través del análisis FTIR de los compuestos poliméricos se logró descifrar las señales en los espectros, se mostraron diferencias en el caucho vulcanizado y en los compuestos cargados con CNS (Fig. 56a). El ensanchamiento de la señal a 1024 cm^{-1} podría estar compuesta por varias contribuciones de banda. En 974 cm^{-1} , surge una señal a modo de hombro sólo para los espectros de los compuestos; Nallasamy y Mohan calcularon esta señal, sin embargo, mencionaron que esta banda es observable preferentemente para la configuración trans [163]. Linnig y Stewart también habían observado este pico en su trabajo de vulcanización del caucho natural para compuestos totalmente vulcanizados con un 2% de azufre [164]. En la presente investigación, el contenido de azufre de los compuestos era del 0,8%, sin embargo, se añadieron cargas de CNS con grupos funcionales. Otra contribución a este ensanchamiento podría estar asociada al estiramiento del C-C, el oscilamiento del CH_3 y el hombro a 1074 cm^{-1} de las vibraciones del estiramiento en los enlaces C-S [163, 165]. Una parte de los picos, en regiones seleccionadas, fue deconvolucionada por funciones Lorentzianas y Voigt para una mejor comprensión, y se muestran en la figura 56b y 56c.

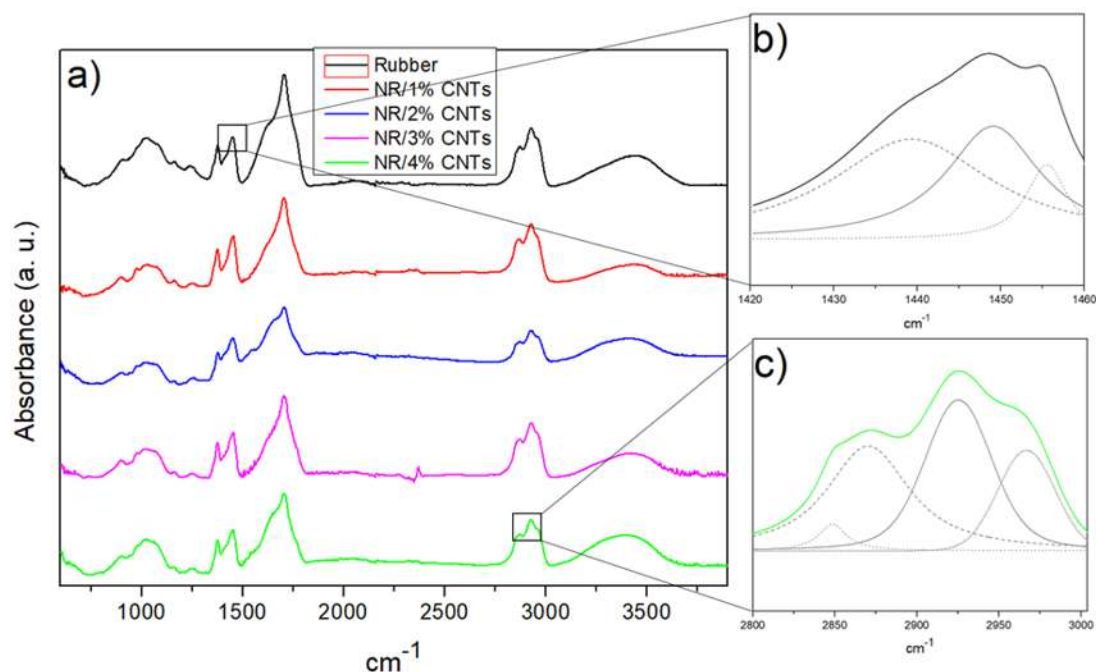


Figura 56 Espectros FTIR: a) compuestos de caucho y CNTs/Caucho, b) deconvolución 1420 a 1460 cm^{-1} , c) deconvolución 2600 a 3000 cm^{-1} .

Las señales en torno a 1430 y 1460 cm^{-1} son el resultado de tres picos relacionados con la deformación del CH_2 [163]; aunque estas señales aparecen para todas las muestras, las situadas en torno a 1439 y 1449 cm^{-1} se hacen visibles en números de onda más bajos para los materiales compuestos. A 1706 cm^{-1} es observable una banda intensa con un hombro alrededor de 1650 cm^{-1} para los compuestos. La primera señal podría estar presente por los carbonilos formados por la oxidación de la cadena [164]; la señal de carbonilo fue observada en números de onda más altos por Lian et al. y atribuida al ácido estérico en su investigación sobre el comportamiento de fragmentación del azufre [166]; cabe destacar que los CNTs utilizados demostraron tener grupos funcionales carbonilo e hidroxilo en su espectro FTIR. La señal de hombro está asociada al estiramiento $\text{C}=\text{C}$. Las bandas de estiramiento simétrico CH_2 están presentes en el caucho a 2850, 2865 y 2826 cm^{-1} , (Fig. 56c); en el caso de los compuestos, la primera señal se desplazó a números de onda más altos. La banda de 2965 cm^{-1} se debe al estiramiento asimétrico del CH_3 [163]. Como han mencionado Gunasekaran et al., la oxidación durante la vulcanización produce una absorción de hidroxilo, y la señal amplia en torno a 3400 cm^{-1} está relacionada con el compuesto de hidroxilo polimérico [165].

4.2.4 Análisis XRD de los compósitos .

Se realizó el análisis XRD a las películas con las nanoestructuras de carbono como material de refuerzo. La figura. 57a muestra los patrones de difracción XRD de los compuestos CNS/caucho, una señal amplia característica por debajo de $20^\circ 2\theta$. Johns y Rao encontraron un patrón similar en la preparación de materiales biodegradables a partir de mezclas de caucho natural y quitosano [167]; sin embargo, en su investigación la cristalinidad del caucho natural disminuye con la adición de quitosano, al contrario que en los patrones de la figura 57a, donde la adición de nanoestructuras aumenta la intensidad según las cantidades son más altas.

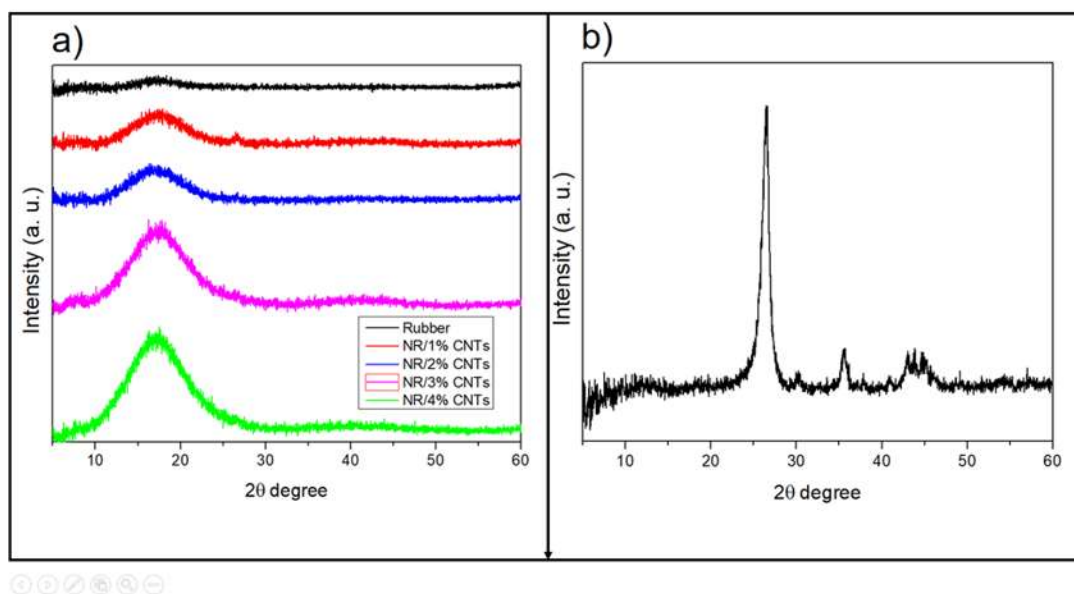


Figura 57. XRD a) CNTs/Caucho y b) MWCNTs.

En el caso de las nanoestructuras, en la figura 57b, destaca el pico a $26.63^\circ 2\theta$ del plano (002) del grafito con un espaciado interplanar de 3.34 \AA ; según la ecuación de Scherer el tamaño del cristal es de 271 \AA , lo que se refiere a 81 capas gráficas [168]; asimismo, el pico a $44.92^\circ 2\theta$ se refiere al plano (101) del grafito [169]. Las señales a 35.58 , 37.92 , 40.94 y 43.11 grados 2θ podrían estar relacionadas con trazas de óxido de hierro (JCPDS 00-039-1088) y cromita (JCPDS 00-024-0512); estos compuestos han aparecido en superficies de acero inoxidable a altas temperaturas o altas energías [170], [171].

4.2.5 Dureza Vickers de compósitos.

Se midió la dureza, a nivel microscópico, de las películas de cis-1,4-poliisopreno prístino y de los compósitos de caucho/CNS, con las condiciones previamente descritas (0.05 kgf, 6 indentaciones por carga).

En la figura 58 se muestra la marca de la pirámide cuadrangular en la superficie del material después de la indentación, este patrón se encontró de forma similar al aplicar el ensayo en cada compósito.

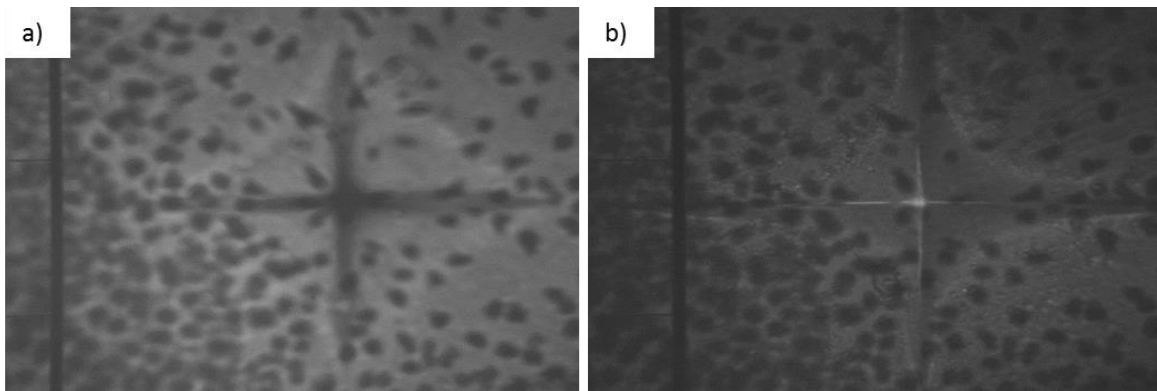


Figura 58. Microindentaciones realizadas a 0.05 kgf en los compósitos: a) 1% y b)3% en peso de en base del cis-1,4-poliisopreno

Se realizó el análisis de la dureza Vickers entre el polímero prístino y los compósitos de CNS/caucho a diferentes concentraciones, donde se obtuvieron 45 HV para la película prístina. Se encontró un aumento de la microdureza para los compósitos con 1% de nanoestructuras de carbono de 50 HV. Los mejores resultados se obtuvieron en materiales compuestos con 4% en peso de CNS con 90 HV. Estos valores muestran una mejora significativa en la microdureza, logrando un aumento de casi el doble (1.8 veces). En la tabla 15 y la figura 59 se pueden observar los valores de dureza obtenidos respecto a las cargas de nanoestructuras en los compósitos poliméricos.

Tabla 15. Valores de microdureza Vickers de cis-1,4-poliisopreno prístino y de CNSs/Caucho

CNS %	Compósito con CNS _{isopropanol} HV	Compósito con CNS _{Etil Acetato} HV
0	45	45
1	53	52
2	68	60
3	79	72
4	92	90

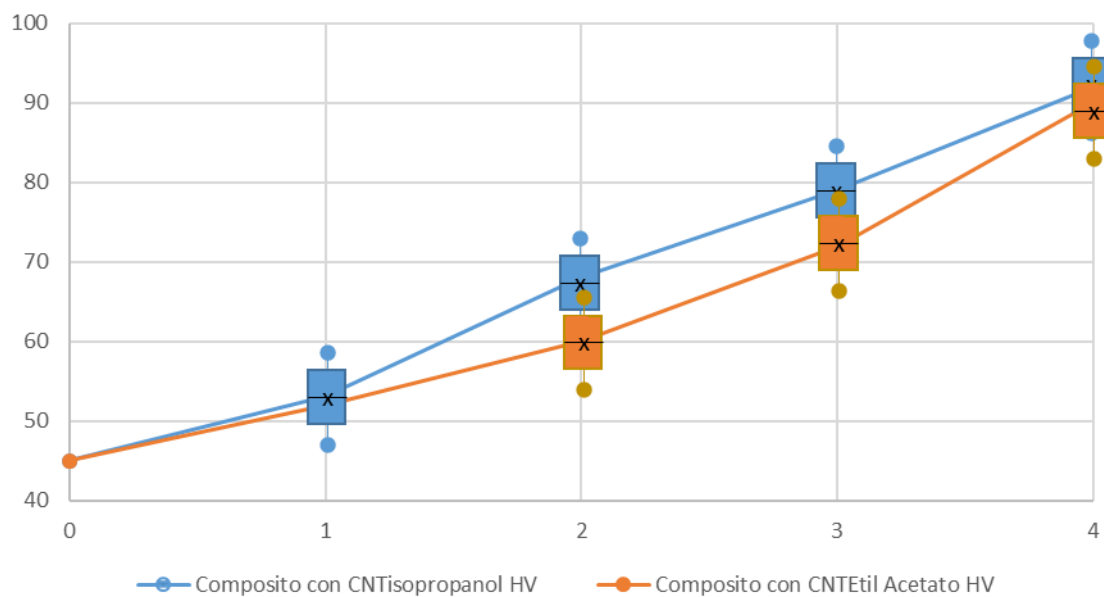


Figura 59. Microindentación. Cuadro comparativo de microdureza Vickers y porcentaje de carga de material de refuerzo de CNS.

4.2.6 Conductividad de compósitos.

La interacción de las moléculas afecta las propiedades eléctricas de los compósitos. En la tabla 16 se observan los valores de conductividad obtenidos para los compósitos con

diferentes concentraciones. Conforme aumenta la cantidad de nanoestructuras como refuerzo en las matrices, el material adquiere conductividad y el paso de los electrones se promueve. El efecto se relaciona con la nanoestructuras de carbono, que demostró tener una alta cristalinidad y de acuerdo a la relación ID/IG, sugiere un alto grado de grafitización. Se corroboró un aumento significativo de esta propiedad en los nanocompuestos, con referencia a la baja o casi nula conductividad el polímero cis-1,4-poliisopreno prístino (10^{-11} S/cm, conductividad teórica del caucho [172]). En la tabla 16 se muestran los valores de conductividad bajo las diferentes técnicas de valoración de esta propiedad.

Tabla 16. Conductividad eléctrica de los nanocompuestos.

CNS % de concentración	Método para determinar la conductividad eléctrica (S/cm)		
	Dos puntas	Van Der Pauw	4 Puntas
0	1×10^{-11}	1×10^{-11}	1×10^{-11}
1	1.6×10^{-10}	1.33×10^{-10}	1.5×10^{-10}
2	7.8×10^{-9}	$6,8 \times 10^{-9}$	7.03×10^{-9}
3	2.33×10^{-8}	1.78×10^{-8}	1.94×10^{-8}
4	8.62×10^{-7}	7.26×10^{-7}	6.33×10^{-7}

Todos los compósitos mostraron una mejora en la conductividad eléctrica, la cual aumentó con el incremento de CNS. El valor máximo de conductividad eléctrica fue 8.62×10^{-7} S/cm con un 4 % wt de CNS

4.2.7 Análisis de impedancia del compósito

Los análisis de impedancia se realizaron de 10^0 Hz a 10^5 KHz y se presentan en diagramas de Nyquist para concentraciones de nanotubos de carbono del 1 al 4 % en peso en el compuesto de polímero basado en cis-1,4-poliisopreno.

Las siguientes expresiones permiten obtener los diagramas de impedancia ya mencionados: el diagrama de Nyquist, donde la parte imaginaria negativa Z'' se traza contra la parte real Z' , y el diagrama de Bode, donde la impedancia Z y el ángulo de fase φ se trazan simultáneamente contra el logaritmo de la frecuencia.

$$Z^* = Z' \pm jZ'' \tag{24}$$

$$Z^* = \frac{1}{Y^*} = R_1 + \frac{1}{i\omega C_i} \tag{25}$$

$$i = (-1)^{\frac{1}{2}} \tag{26}$$

$$\omega = 2\pi f \tag{23}$$

$$\omega_{max} = \frac{1}{R_B C_B} \tag{22}$$

La figura 61 muestra una serie de curvas correspondientes a las concentraciones de CNS en el compuesto de revestimiento, en cada barrido se observa un semicírculo bien definido a altas frecuencias que se asocia a los cambios en el revestimiento y se representa como un circuito RC paralelo. Por otro lado, se empieza a formar una línea recta a bajas frecuencias, que se asocia a un fenómeno de difusión. Se observa para las curvas de 2, 3 y 4 % en peso; se muestra un ruido alrededor del inicio donde con el semicírculo, siendo

más intenso para la curva de 4 % en peso probablemente debido al contacto de la película con el medio.

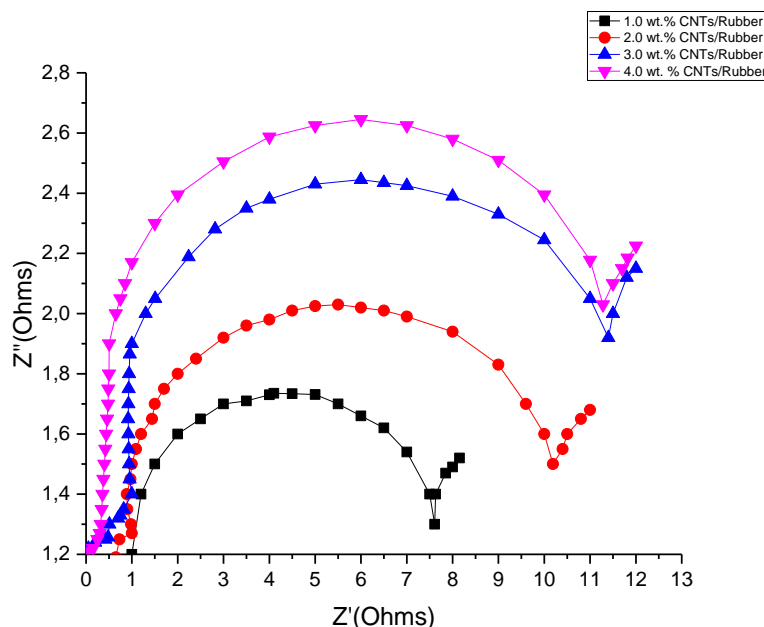


Figura 60. Diagrama de Nyquist a diferentes concentraciones de CNS.

Las curvas son más abiertas a medida que aumenta la concentración de nanoestructuras de carbono, la razón es que con el paso del tiempo aumenta el contacto con el medio dispersante y la película. Esto se refleja en una disminución de la impedancia como un aumento de la capacitancia debido al aumento del contacto con el ácido y la película y paralelamente a una disminución de la resistencia de la película al flujo de carga ya que el paso del tiempo permite una mayor movilidad de la carga en la película que se refleja como un aumento de la corriente que atraviesa el recubrimiento y por tanto como una caída de la resistencia del mismo [173].

Es importante destacar que mientras el semicírculo disminuye sus valores en resistencia y aumenta en capacitancia mostrándose más cerrado con el paso del tiempo la forma recta se desplaza hacia las altas frecuencias conservando la misma tendencia y con la misma pendiente. Esto muestra ser diferente de 45° lo que indica ser un Warburg finito o circuito abierto; incluso podría estar acompañado de otros elementos del circuito.

El gráfico de impedancia, figura 62, o ángulo de fase frente al logaritmo de la frecuencia muestra regiones aproximadamente horizontales correspondientes a los valores de $RE+RP+R$, $RE+R$ y RE a frecuencias crecientes [174].

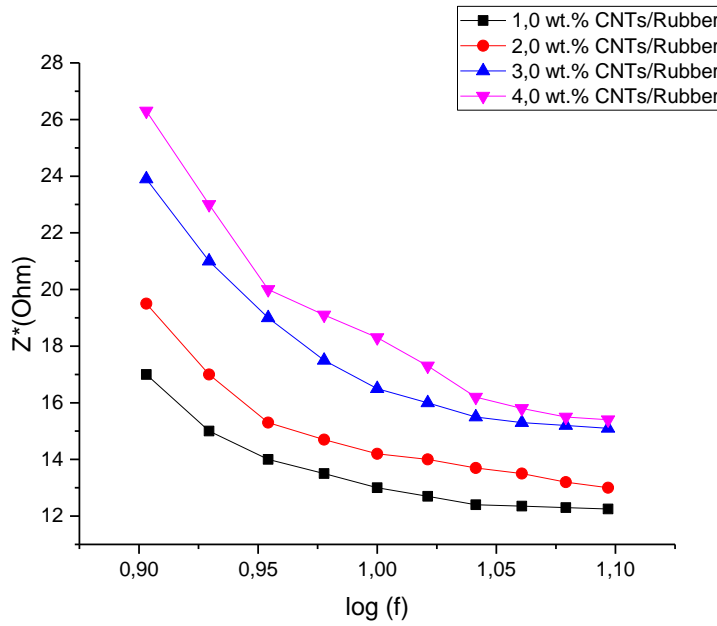


Figura 61. Módulo de impedancia contra el logaritmo de la frecuencia.

4.2.8 Análisis tribológico del compuesto.

Los mejores resultados se obtuvieron en materiales compuestos con 4% en peso de CNS. Estos valores muestran una mejora significativa en la microdureza. Las propiedades tribológicas de desgaste por fricción en los nanocompuestos de nanoestructuras de carbono en base polimérica del cis-1,4-poliisopreno se evaluaron en seco utilizando un pin-en-cilindro (100Cr₆) bajo diferentes condiciones de operación, como la carga normal aplicada (2 y 5 N), la velocidad de deslizamiento (0.3–1.5 m/s) y la distancia de deslizamiento (90–500 m). Los resultados experimentales mostraron que la adición de CNS afectó significativamente las características de fricción del caucho natural; se disminuyó la pérdida de peso por abrasión hasta un 35% en comparación con el caucho sin relleno, según las condiciones de la prueba y la concentración de las CNS.

En la figura 63 se puede observar el comportamiento de las diferentes cargas de CNS de reforzamiento en la matriz polimérica, demostrando que a bajas concentraciones se obtiene un cambio más significativo al momento de evaluar las propiedades mecánicas del material compuesto en comparación con el pristino.

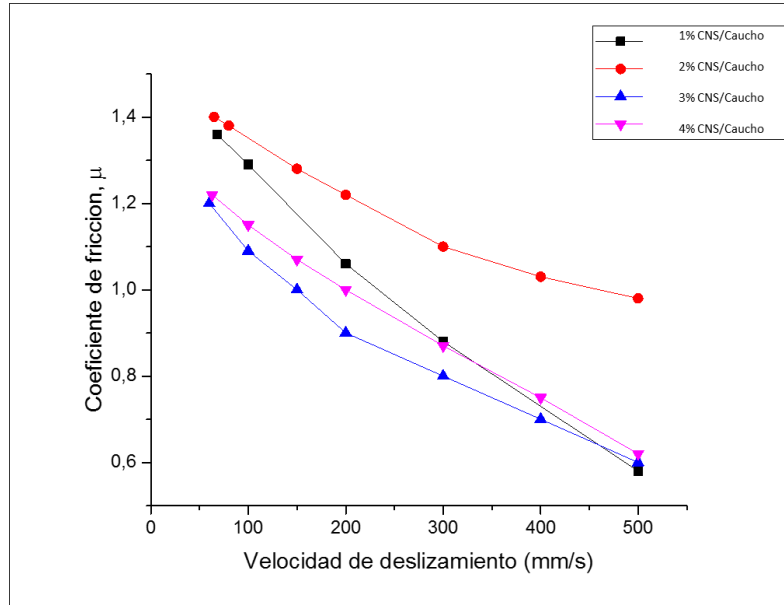


Figura 62. Efecto del porcentaje de CNS en el caucho sobre la velocidad de deslizamiento/coeficiente de fricción.

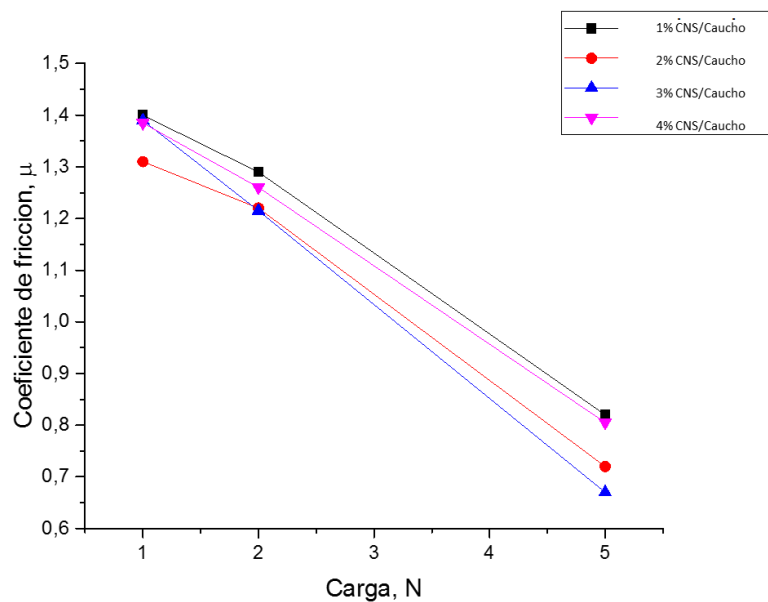


Figura 63. Efecto del porcentaje de CNS en el caucho sobre la carga normal de fricción.

4.2.9 Análisis termogravimétrico del compuesto.

Se construyeron las curvas TG (termogravimetría) y DTG (termogravimetría derivativa), figuras 65 y 66, obteniendo la temperatura correspondiente al 50% de pérdida de masa, el valor DTG (%/min) y el porcentaje de residuo, con lo que es posible evaluar la estabilidad térmica de los nanocompuestos. El objetivo de este análisis fue obtener información sobre la estabilidad térmica del cis-1,4-poliisopreno y del compuesto, comparando los resultados para determinar cuál de ellos es más estable térmicamente y cómo se ve favorecida o desfavorecida la matriz al incorporar los refuerzos.

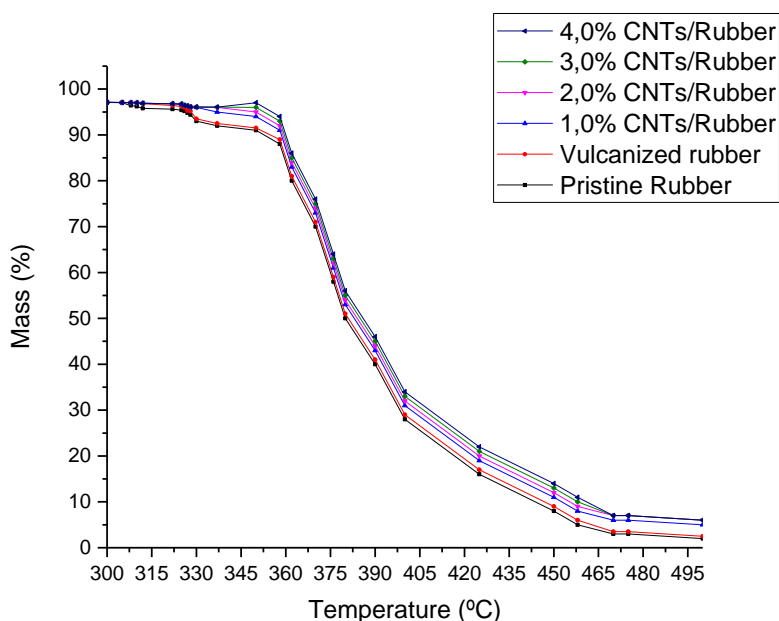


Figura 64. Análisis termogravimétrico de la concentración de CNS en el compuesto de polímero de cis-1,4-poliisopreno.

El aumento de la estabilidad térmica es de 6 °C para el caucho vulcanizado, de 9 °C para el 1 % en peso de NR/CNS de 11 °C para el 2 % en peso, de 13 °C para el 3 % en peso y de 15 °C para el 4 % en peso de la mayor concentración de nanomateriales, en correlación con el caucho pristino. La velocidad de descomposición térmica disminuyó aproximadamente un 10% para el caucho vulcanizado, un 14% para el compuesto con NR con 1 phr de CNS, un 16% para el compuesto con NR con 2 phr de CNT, un 18% para los compuestos con 3 phr de nanotubos y un 20% para la mayor concentración de

CNS, el 4%. La adición de refuerzos aumenta la temperatura de degradación y disminuye la velocidad de descomposición térmica en comparación con las matrices sin refuerzos. De acuerdo con la información, las muestras presentan una mayor estabilidad frente al aumento de la temperatura, probablemente asociada a las propiedades de los nanotubos.

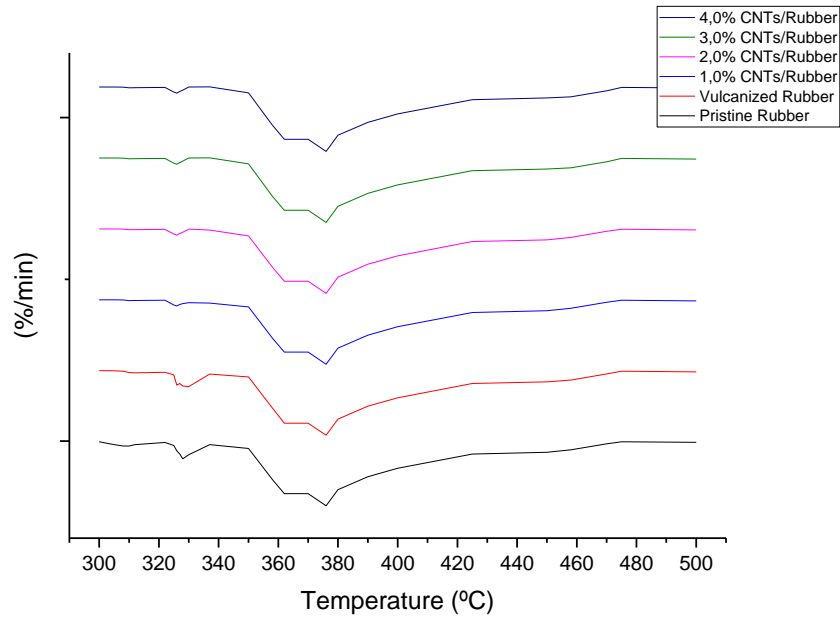


Figura 65. Análisis termogravimétrico de la concentración de CNT en el compuesto de polímero de cis-1,4-poliisopreno.

Conclusiones

Se sintetizaron compósitos de caucho natural reforzados con 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5 y 4 % wt de nanoestructuras de carbono. Se mostró cómo la incorporación de CNS favorece la reacción de vulcanización de caucho natural y cómo este cambio es importante para interpretar la función de los nanotubos como refuerzo en materiales compuestos.

La microscopía electrónica de barrido permitió observar que las estructuras formadas son principalmente nanotubos de carbono multicapa. Los diámetros más pequeños se encontraron cuando se utilizaron las temperaturas más bajas. El crecimiento lineal aumenta conforme la temperatura es más alta, no obstante, se ve que a temperaturas más altas de 750°C las nanoestructuras se comienzan a fragmentar. A pesar que los nanotubos de carbono se encuentran en todas las muestras sintetizadas a partir de isopropanol y acetato de etilo, las nanobarras de carbono solo se encontraron en las muestras obtenidas a partir de acetato de etilo a temperaturas de 700 °C, información que pudo ser corroborada por la alta resolución del microscopio electrónico de transmisión.

A través de la espectroscopía FTIR se pudo comprobar que el precursor isopropanol y acetato de etilo producen nanoestructuras de carbono con ciertos cambios en sus grupos funcionales que también se ven afectados por la temperatura de reacción, mencionando el ensanchamiento de la banda OH y la presencia de los carbonilos. Con la espectroscopía Raman se pudo verificar que efectivamente las estructuras son, en su mayoría, formadas por capas gráficas de hibridación sp^2 , lo que le proporciona excelentes propiedades a las nanoestructuras de carbono. Al momento de analizar el compósito a través de las espectroscopías, además de la difracción de rayos X, se corroboró que hay cierta interacción entre las nanoestructuras de carbono y el caucho natural, ya que hubo cambios y desplazamientos en las principales señales y macroscópicamente se percibió por una buena dispersión del material de refuerzo en la matriz.



El análisis de dureza Vickers confirmó los efectos de refuerzo de los nanotubos en la matriz del polímero. La incorporación de bajas concentraciones de CNS da lugar a un material con mayor microdureza, como un efecto positivo para su posible aplicación como medio de almacenamiento, ya que llega casi al doble de su capacidad de ser penetrado en comparación con el polímero sin el material de refuerzo.

Evaluar la conductividad y la impedancia del material compuesto permitió corroborar que efectivamente existe un entrecruzamiento en las nanoestructuras que forman el compuesto. Los valores obtenidos lo hacen prospecto para ser utilizado en protección de interferencias para aparatos electrónicos y como material dieléctrico para conformar capacitores con un mejoramiento de su resistencia.

El estudio de las propiedades tribológicas se llevó a cabo realizando ensayos sin la utilización de lubricante. En iguales condiciones de ensayo tribológico, el caucho natural con bajas concentraciones presenta una mayor resistencia al desgaste que el caucho pristino, lo que puede ser asociado a la dispersión homogénea del material de refuerzo, así como una buena interacción molecular del medio reforzante y la matriz; esto fue demostrado en las mediciones de dureza al observar que los CNS son efectivos al proporcionar una mayor transferencia de carga.

La estabilidad térmica del caucho se mejoró con la presencia de las nanoestructuras de carbono. A partir de los datos de TGA se puede deducir que la adición de refuerzos aumenta la temperatura de degradación y disminuye la velocidad de descomposición térmica comparada con la matriz sin refuerzos. Esto indica que las muestras presentan mayor estabilidad frente al aumento de temperatura, probablemente asociado a las propiedades del vulcanizante y de las nanoestructuras. Al momento de incorporar refuerzos en la matriz se observa un aumento en el porcentaje de residuo, debido principalmente a la presencia del azufre, el óxido de zinc y de compuestos que se hayan formado con las nanoestructuras de carbono.



Comentarios

Durante mis estudios de doctorado en la Facultad de Ingeniería Mecánica se logró cumplir con los objetivos planteados:

- Obtener y caracterizar nanotubos de carbono multicapa, por el método de deposición química de vapor, para utilizarlos como material de refuerzo en una matriz polimérica.
- Realizar caracterización de nanotubos a través de microscopía electrónica de barrido, espectroscopias Infrarroja por transformada de Fourier, de energía dispersa y Raman.
- Caracterizar el polímero cis-1,4-poliisopreno con espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.
- Obtener un sistema a base de nanomateriales de carbono y cis-1,4-poliisopreno
- Analizar las características del sistema, mediante microscopía, espectroscopías infrarroja de la transformada de Fourier y Raman para conocer la morfología, estructura e interacciones moleculares presentes en el sistema.
- Realizar análisis termogravimétrico del compuesto obtenido para estudiar su descomposición térmica.
- Analizar la micro dureza Vickers de sistemas en base a nanotubos de carbono y cis-1,4-poliisopreno.
- Realizar mediciones de conductividad eléctrica de sistemas en base a nanotubos de carbono funcionalizados y cis-1,4- poliisopreno.
- Realizar comparación y análisis de diferencias en las propiedades de los sistemas en base a nanomateriales de carbono y cis-1,4-poliisopreno, y el polímero cis-1,4-poliisopreno sin reforzamiento.

Además de la información planteada se realizaron otras caracterizaciones para promover el uso del compuesto, durante las cuales se llevaron a cabo 3 estancias cortas en el centro de Micro y Nanotecnología en Veracruz. Se participó en 7 congresos nacionales, 4 congresos internacionales y se publicaron 12 artículos en revistas indexadas.



PARTICIPACIONES EN CONGRESOS NACIONALES

- XXXIX Encuentro nacional del AMIDIQ con el trabajo titulado “Obtención de nanomateriales de carbono a partir de un precursor orgánico verde”, 2018
- XL Encuentro nacional del AMIDIQ con el trabajo titulado “Análisis de propiedades de un compósito a base de un polímero natural y nanomateriales de carbono”, 2019
- 14 Congreso estatal de ciencia tecnología e innovación con el trabajo titulado “Análisis de propiedades y posibles aplicaciones eléctricas de un compósito a base de caucho natural y nanomateriales de carbono”, 2019
- XVI Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales con el trabajo titulado “Uso de nanoestructuras de carbono como material de refuerzo en matriz de cis-1,4-poliisopreno”, 2019
- XLI Encuentro nacional del AMIDIQ con el trabajo titulado “Síntesis de esferas de carbono a partir de residuos de neumáticos”, 2020
- 15 Congreso estatal de ciencia tecnología e innovación con el trabajo titulado “Influencia de nanoestructuras en las propiedades tribológicas y térmicas de un polímero natural”, 2020
- XLII Encuentro nacional del AMIDIQ con el trabajo titulado “Comportamiento térmico y mecánico del cis-1,4 poliisopreno con adición de nanoestructuras 1d”, 2021

PARTICIPACION EN CONGRESOS INTERNACIONALES

- XXVIII International Materials Research Congress con el trabajo titulado “Mechanical and electrical properties of rubber/carbon nanostructures composites”, 2019
- XII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum con el trabajo titulado "Tribology and Impedance testing of natural rubber pristine and filler with carbon nanostructures", 2019
- XXIX International Materials Research Congress con el trabajo titulado "Impedance analysis of reinforced CNTs/cis-1,4,-poliisoprene", 2021
- 16th European Vacuum Conference con el trabajo titulado " Synthesis, thermal stability and impedance behavior of a cnt-rubber composite ", 2021.

PUBLICACION DE ARTICULOS

Carbon nanostructures synthesis from isopropanol and ethyl acetate applying green chemistry principles. Revista Mexicana de Ingeniería Química, García-Ruiz, D. L., Granados-Martínez, F. G., Gutiérrez García-Cajal, Ambriz-Torres, J. M., Contreras-



Navarrete, J. J., Flores Ramírez, N.,... & Domratheva-Lvova, L. (2019),18(2), 659-671. DOI:<https://doi.org/10.24275/uam/izt/dcbi/revmexingquim/2019v18n/GarciaR>

Synthesis of carbon nanomaterials by chemical vapor deposition method using green chemistry principles. García-Ruiz, D. L., Granados-Martínez, F. G., Gutiérrez-García, C. J., Ambriz-Torres, J. M., de Jesús Contreras-Navarrete, J., Flores-Ramírez, N., ... & DomrathevaLvova, L. (2021). In Handbook of Greener Synthesis of Nanomaterials and Compounds (pp. 273-314). Elsevier. DOI:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821938-6.00008-6>

Statistical student's t-test in carbon nanospheres synthesis from cis- 1, 4-polyisoprene, Guzmán-Fuentes, J. A., Contreras-Navarrete, J. J., Cadenas-Calderón, E., Ambriz-Torres, J. M., García-Ruiz, D. L., Gutiérrez-García, C. J., ... & Domratheva-Lvova, L. (2020)..MRS Advances,5(63), 3371-3377. DOI:<https://doi.org/10.1557/adv.2020.399>

Composite synthesis from carbon nanotubes and styrene oligomers, the functionalization and magnetic field effect in their properties.Granados-Martínez, F. G., García-Ruiz, D. L., ContrerasNavarrete, J. D. J., Ambriz-Torres, J. M., Gutiérrez-García, C.J., FloresRamírez, N., ... & Domratheva-Lvova, L. (2020). Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 31(10), 7461-7469. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02968-w>

Synthesis of carbon spheres by atmospheric pressure chemical vapor deposition from a serial of aromatic hydrocarbon precursors. Gutiérrez-García, C. J., Ambriz-Torres, J. M., de Jesús Contreras Navarrete, J., Granados-Martínez, F. G., García-Ruiz, D. L., García González, L., ... & Domratheva-Lvova, L. (2019).Physica E: Low dimensional Systems and Nanostructures,112, 78-85. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.04.007>

Synthesis and Characterization of Carbon Spheres/Poly (Methyl Methacrylate) Composites with Enhanced Electrical Conductivity and Vickers Microhardness, Ambriz-Torres, J. M., C. J. GutiérrezGarcía, J. J. Contreras-Navarrete, Granados-Martínez, F. G., García-Ruiz D.L., et al. Journal of Electronic Materials (2019): 1-8. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07326-z>

Carbon nanotubes and carbon nanobeads synthesis by one-pot chemical vapor deposition method: morphology and crystallinity. Ambriz-Torres, J. M., Granados-Martínez, F. G., de Jesús Contreras Navarrete, J., Gutiérrez-García, C. J., García-Ruiz, D. L., de Lourdes Mondragón-Sánchez, M., ... & Domratheva-Lvova, L. (2018).. Materials Research Express, 5(8), 085008. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad260>

Electrical and Mechanical Properties Enhancing of PMMA and PA6 by Functionalized MWCNTs Addition, Contreras-Navarrete, José J., Jael M. Ambriz-Torres, Carmen J.



Gutiérrez-García, D.L. García-Ruiz, et. al. MRS Advances 3, no. 62 (2018): 3715-3721.
DOI: <https://doi.org/10.1557/adv.2018.600>

Electrical Conductivity and Vickers Hardness Enhancement by Pristine and Functionalized MWCNTs Incorporation in Polycaprolactam Matrix, Contreras-Navarrete, J. J., Ambriz-Torres, J. M., Gutiérrez-García, C. J., Granados-Martínez, F. G., García-Ruiz D.L. et. al. (2018), Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29(18), 15776- 15783. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9302-y>

MWCNTS-Polymer Composites Characterization Through Spectroscopies: Ftir and Raman, Granados-Martínez, F. G., GarcíaRuiz D.L. José J. Contreras-Navarrete, Jael M. Ambriz-Torres, et al. MRS Advances 3, no. 63 (2018): 3757-376 DOI: <https://doi.org/10.1557/adv.2018.627>

MWCNTS-PSOH Dispersion and Interaction Using Low Magnetic Fields, Granados-Martínez, F. G., García-Ruiz D.L., José Contreras Navarrete, Jael M. Ambriz-Torres, Carmen J. Gutiérrez-García, et al. MRS Advances 3, no. 63 (2018): 3757-3762. DOI: <https://doi.org/10.1557/adv.2018.107>

Mwcnts-PSOH Dispersion and Interaction Using Low Magnetic Fields Granados-Martínez, F. G., García-Ruiz, D. L., Contreras-Navarrete, J. J., Ambriz-Torres, J. M., Gutiérrez-García, C. J., García-González, L., ... & Domratcheva-Lvova, L. (2017)..MRS Advances,2(62), 3891-3897. DOI: <https://doi.org/10.1557/adv.2018.107>

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 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.



- 14 P.C. Ma, N.A. Siddiqui, G. Marom, J.K. Kim, Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-
based nanocomposites: A review, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 41 (2010) 1345-1367,
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003>.
- 15 S. Kim, A. Lee, H. Park, S. Kim, M. Kim, J. Lee, S. Kim, W. Kim, Y. Jeong, K. Park, Carbon nanotube web-based
current collectors for high-performance lithium ion batteries, *Mater. Today Commun.* 4 (2015) 149–155,
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2015.06.010>.
- 16 S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature.* 354 (1991) 56–58, <https://doi.org/10.1038/354056a0>
- 17 N.M. Mubarak, E.C. Abdullah, N.S. Jayakumar, J.N. Sahu, Journal of Industrial and Engineering Chemistry An
overview on methods for the production of carbon nanotubes, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1186–1197,
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.001>.
- 18 K. Koziol, B.O. Boskovic, N. Yahya, Synthesis of Carbon Nanostructures by CVD Method, *Carbon and Oxide
Nanostructures* (2010) 23–49, <https://doi.org/10.1007/8611>.
- 19 Fisher, F. T., Bradshaw, R. D., & Brinson, L. C. (2002). Effects of nanotube waviness on the modulus of nanotube-
reinforced polymers. *Applied Physics Letters*, 80(24), 4647-4649.
- 20 Xie, S., Li, W., Pan, Z., Chang, B., & Sun, L. (2000). Mechanical and physical properties on carbon nanotube.
Journal of Physics and Chemistry of solids, 61(7), 1153-1158.
- 21 R.S. Ruoff, D.C. Lorents, Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes, Ruoff, R. S., & Lorents, D. C.
(1995). Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *carbon*, 33(7), 925-930.
- 22 Radhamani, A. V., Lau, H. C., & Ramakrishna, S. (2018). CNT-reinforced metal and steel nanocomposites: A
comprehensive assessment of progress and future directions. *Composites Part A: Applied Science and
Manufacturing*, 114, 170-187.
- 23 Britto, P. J., Santhanam, K. S., Rubio, A., Alonso, J. A., & Ajayan, P. M. (1999). Improved charge transfer at
carbon nanotube electrodes. *Advanced Materials*, 11(2), 154-157.
- 24 Chen, P., Wu, X., Lin, J., & Tan, K. L. (1999). High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient
pressure and moderate temperatures. *Science*, 285(5424), 91-93.
- 25 Liu, C., Fan, Y. Y., Liu, M., Cong, H. T., Cheng, H. M., & Dresselhaus, M. S. (1999). Hydrogen storage in single-
walled carbon nanotubes at room temperature. *Science*, 286(5442), 1127-1129.
- 26 de Menezes, B. R. C., Rodrigues, K. F., da Silva Fonseca, B. C., Ribas, R. G., do Amaral Montanheiro, T. L., &
Thim, G. P. (2019). Recent advances in the use of carbon nanotubes as smart biomaterials. *Journal of Materials
Chemistry B*, 7(9), 1343-1360.
- 27 Samuel Ratna Kumar, P. S., Robinson Smart, D. S., & John Alexis, S. (2017). Corrosion behaviour of aluminium
metal matrix reinforced with multi-wall carbon nanotube. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 5(1), 71-75.
- 28 S.K. Soni, et al. *Materials Today Communications* 25 (2020) 10154630 *Asian Ceram. Soc.* 5 (2017) 71–75,
<https://doi.org/10.1016/j.jascer.2017.01.004>.
- 29 Wang, R., Xie, L., Hameed, S., Wang, C., & Ying, Y. (2018). Mechanisms and applications of carbon nanotubes in
terahertz devices: A review. *Carbon*, 132, 42-58.
- 30 Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (1993). Electronic structure and growth mechanism of
carbon tubules. *Materials Science and Engineering: B*, 19(1-2), 185-191.
- 31 Z.Z. Chowdhury, S. Sagadevan, R. Bin Johan, S.T. Shah, A. Adebesei, S.I. Md,
32 Zahid, M. U., Pervaiz, E., Hussain, A., Shahzad, M. I., & Niazi, M. B. K. (2018). Synthesis of carbon nanomaterials
from different pyrolysis techniques: a review. *Materials Research Express*, 5(5), 052002.
- 33 Eatemadi, A., Daraee, H., Karimkhanloo, H., Kouhi, M., Zarghami, N., Akbarzadeh, A., ... & Joo, S. W. (2014).
Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale research letters*, 9(1), 1-
13.
- 34 Endo, M., Strano, M. S., & Ajayan, P. M. (2007). Potential applications of carbon nanotubes. In *Carbon nanotubes*
(pp. 13-62). Springer, Berlin, Heidelberg.
- 35 Lee, W. J., Lee, J. M., Kochuveedu, S. T., Han, T. H., Jeong, H. Y., Park, M., ... & Kim, S. O. (2012).
Biomaterialized N-doped CNT/TiO₂ core/shell nanowires for visible light photocatalysis. *ACS nano*, 6(1), 935-943.
- 36 Chakoli, A. N., He, J. M., & Huang, Y. D. (2018). Collagen/aminated MWCNTs nanocomposites for biomedical
applications. *Materials Today Communications*, 15, 128-133.
- 37 NASA Technology Roadmaps T.A. 10, Nanotechnology (2015).
- 38 Jagannatham, M., Chandran, P., Sankaran, S., Haridoss, P., Nayan, N., & Bakshi, S. R. (2020). Tensile properties of
carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites: A review. *Carbon*, 160, 14-44.
- 39 Ando, Y., et al., *Growing carbon nanotubes*. *Materials Today*, 2004. 7(10): p. 22-29.

- 40 Sahoo, N.G., et al., *Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(7): p. 837-867.
- 41 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
- 42 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.
- 43 Hou, P., et al., *Multi-step purification of carbon nanotubes*. Carbon, 2002. **40**(1): p. 81-85.
- 44 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
- 45 Alarcón Alvarado, J. E. (2008). *Síntesis y caracterización de nanohilos de Óxido de Zinc fabricados por rociado pirolítico y crecidos en soluciones supersaturadas de Nitrato de Zinc e Hidróxido de Sodio para la desinfección fotocatalítica del agua* (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de Ingeniería).
- 46 Ravve, A., *Principles of polymer chemistry*. 3 ed. 2012: Springer.
- 47 Química, R.C., *9a. edición*. McGrawHill, México, 2007: p. 1040-1044
- 48 Ignatz-Hoover, F., To, B. H., & Rodgers, B. (2004). Rubber compounding: chemistry and applications. Rubber Compounding: Chemistry and Applications.
- 49 Peng, Z., Feng, C., Luo, Y., Li, Y., & Kong, L. X. (2010). Self-assembled natural rubber/multi-walled carbon nanotube composites using latex compounding techniques. Carbon, 48(15), 4497-4503.
- 50 Subramaniam A. The chemistry of natural rubber latex. *Immunol. Allergy Clin. N. Am.* 151995120
- 51 Vijayaram, T. R. (2009). A technical review on rubber. *International Journal on Design and Manufacturing Technologies*, 3(1), 25-37.
- 52 Coran, A. Y. (2003). Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: a review of the achievements. *Journal of Applied Polymer Science*, 87(1), 24-30.
- 53 Krejsa, M. R., & Koenig, J. L. (1993). A review of sulfur crosslinking fundamentals for accelerated and unaccelerated vulcanization. *Rubber chemistry and technology*, 66(3), 376-410.
- 54 Rodríguez Garraza, A. L. (2015). *Estudio de la microestructura y su influencia en propiedades físicas del caucho polibutadieno y caucho poliisopreno reticulado con peróxido* (Doctoral dissertation, Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales).
- 55 Valentín, J. L., Bernal-Ortega, P., Bernal, P. P., Torres, A. F., Herrero, R., Muscas, F., ... & González-Jiménez, A. (2018). Diseño y desarrollo sostenible de materiales poliméricos. *Revista de plásticos modernos*, 115(730).
- 56 Riyajan, S. A. (2015). Robust and biodegradable polymer of cassava starch and modified natural rubber. *Carbohydrate polymers*, 134, 267-277.
- 57 Forrest, M., Davies, J., & Davies, Y. (2007). *The Rapra collection of infrared spectra of rubbers, plastics and thermoplastic elastomers*. iSmithers Rapra Publishing.
- 58 Hansupalak, N., Srisuk, S., Wiroonpochit, P., & Chisti, Y. (2016). Sulfur-free prevulcanization of natural rubber latex by ultraviolet irradiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(14), 3974-3981
- 59 Sánchez, G. and R. Askeland, *Ciencia e ingeniería de los materiales*. México, 1998: p. 449-498.
- 60 Mangonon, P.L., *Ciencia de materiales: selección y diseño*. 2001: Pearson Educacinón. 666-722
- 61 Wang, C., et al., *Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures*. Progress in Polymer Science, 2004. **29**(11): p. 1079-1141
- 62 Spitalsky, Z., et al., *Carbon nanotube-polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(3): p. 357-401
- 63 Sahoo, N.G., et al., *Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(7): p. 837-867.
- 64 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.
- 65 Andrews, R. and M. Weisenberger, *Carbon nanotube polymer composites*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2004. **8**(1): p. 31-37.
- 66 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.
- 67 Thomas, B., & Soni, S. K. A Review on Polymer Nanocomposites Used in Aerospace. *Repair of Advanced Composites for Aerospace Applications*, 1-11.

- 68 Chen, X., I.J. Beyerlein, and L.C. Brinson. "Bridged Crack Models for the Toughness of Composites Reinforced
with Curved Nanotubes". *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 59, no. 9 (2011): 1938–1952.
doi:10.1016/j.jmps.2010.12.012
- 69 Biercuk, M.J., M.C. Llaguno, M. Radosavljevic, J.K. Hyun, A.T. Johnson, and J.E. Fischer. "Carbon Nanotube
Composites for Thermal Management". *Applied Physics Letters* 80, no. 15 (2002): 2767–2769
- 70 Velasco-Santos, C., A.L. Martinez-Hernandez, F. Fisher, R. Ruoff, and V.M. Castano. "Dynamical-Mechanical and
Thermal Analysis of Carbon Nanotube-Methyl-Ethyl Methacrylate Nanocomposites". *Journal of Physics D:
Applied Physics* 36 (2003): 1423–1428
- 71 Bin-Jie, X., C. Zhuo-Ming, W. Xiang-Ji, and W. Xiao-Feng. "Study on the Thermal Behaviour of Polysulfonamide/
Multi-Wall Carbon Nanotube Composites". *Journal of Industrial Textiles* 42, no. 4 (2013): 434–445
- 72 Wang, S., R. Liang, B. Wang, and C. Zhang. "Dispersion and Thermal Conductivity of Carbon Nanotube
Composites". *Carbon* 47, no. 1 (2009): 53–57.
- 73 Kwon, S.Y., I.M. Kwon, Y.G. Kim, S. Lee, and Y.S. Seo. "A Large Increase in the Thermal Conductivity of Carbon
Nanotube/Polymer Composites Produced by Percolation Phenomena". *Carbon* 55 (2013): 285–290.
- 74 Sandler, J., Kirk, J. E., Kinloch, I. A., Shaffer, M. S. P., & Windle, A. H. (2003). Ultra-low electrical percolation
threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. *Polymer*, 44(19), 5893-5899.
- 75 Choi, E. S., Brooks, J. S., Eaton, D. L., Al-Haik, M. S., Hussaini, M. Y., Garmestani, H., ... & Dahmen, K. (2003).
Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field
processing. *Journal of Applied physics*, 94(9), 6034-6039.
- 76 Seichepine, F., Flahaut, E., & Vieu, C. (2011). A simple and versatile method for statistical analysis of the electrical
properties of individual double walled carbon nanotubes. *Microelectronic engineering*, 88(7), 1637-1639.
- 77 Gong, S., & Zhu, Z. H. (2014). On the mechanism of piezoresistivity of carbon nanotube polymer
composites. *Polymer*, 55(16), 4136-4149.
- 78 Agüí, L., Yáñez-Sedeño, P., & Pingarrón, J. M. (2008). Role of carbon nanotubes in electroanalytical chemistry: a
review. *Analytica chimica acta*, 622(1-2), 11-47.
- 79 Aguila, Z., Bittencourt, E., Garcia, T., & Trochmann, J. L. Influencia de la utilización de compuestos de negro de
humo y caucho nitrílico en el desempeño antiestáticos de correas de transmisión.
- 80 Yue, D., Liu, Y., Shen, Z., & Zhang, L. (2006). Study on preparation and properties of carbon nanotubes/rubber
composites. *Journal of materials science*, 41(8), 2541-2544.
- 81 Endo, M., Noguchi, T., Ito, M., Takeuchi, K., Hayashi, T., Kim, Y. A., ... & Dresselhaus, M. S. (2008). Extreme-
Performance Rubber Nanocomposites for Probing and Excavating Deep Oil Resources Using Multi-Walled Carbon
Nanotubes. *Advanced Functional Materials*, 18(21), 3403-3409.
- 82 Sadasivuni, K. K., Ponnamma, D., Kumar, B., Strankowski, M., Cardinaels, R., Moldenaers, P., ... & Grohens, Y.
(2014). Dielectric properties of modified graphene oxide filled polyurethane nanocomposites and its correlation
with rheology. *Composites Science and Technology*, 104, 18-25.
- 83 Bhattacharyya, S., Sinturel, C., Bahloul, O., Saboungi, M. L., Thomas, S., & Salvétat, J. P. (2008). Improving
reinforcement of natural rubber by networking of activated carbon nanotubes. *Carbon*, 46(7), 1037-1045.
- 84 Nakaramontri, Y., Nakason, C., Kummerlöwe, C., & Vennemann, N. (2015). Influence of modified natural rubber
on properties of natural rubber-carbon nanotube composites. *Rubber Chemistry and Technology*, 88(2), 199-218.
- 85 Aljuraide, N. I., Abd Elbary, A. M., & Tammam, M. T. (2022). Effect of pre-axial tensile tension, temperature, and
hysteresis loss of natural rubber doped MWCNTs on the electrical properties for sensors applications. *Journal of
Elastomers & Plastics*, 00952443221087350.
- 86 Anastas, P., & Eghbali, N. (2010). Green chemistry: principles and practice. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 301-
312.
- 87 Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B., & Asiri, A. M. (2018). Scanning electron microscopy: Principle and
applications in nanomaterials characterization. In *Handbook of materials characterization* (pp. 113-145). Springer,
Cham.
- 88 Larkin, P. (2017). *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier.
- 89 Vázquez, S. B., & Cabrera, I. E. (2012). Microscopía electrónica de barrido. Introducción a la microscopía
electrónica, 1, 1-30.
- 90 Calderón, H. A. (2020). Microscopía electrónica de transmisión para observar átomos: principios y
desarrollo. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 13(25), 133-156.
- 91 Willard, H. H. (1988). Métodos instrumentales de análisis.
- 92 Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. A. (2014). *Introduction to spectroscopy*. Cengage
learning.

- 93 Larkin, P. (2017). *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier.
- 94 Pérez, J. L., Murillo, R., & Gómez, R. (2011). Espectroscopías infrarroja y Raman. *línea*. <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf>. Consultado el, 4.
- 95 Mangonon, P. L., & y García, H. J. E. (2001). *Ciencia de materiales: selección y diseño*. Pearson Educación.
- 96 Y. Wang, T. Lei, J. Liu, Tribo-metallographic Behavior of High Carbon Steels in Dry Sliding I. *Wear Mechanisms and their Transition*. *Wear*, 231: p. 1-11.1999.
- 97 N.P. Suh, An Overview of the Delamination Theory of Wear. *Wear*, 44: p. 1-16.1977
- 98 C. Vergne, et al., *Influence of Oxides on Friction in Hot Rolling: Experimental Investigations and Tribological Modelling*. *Wear*, 260: p. 957-975.2006.
- 99 J. Jiang, F.H. Stott, M.M. Stack, *The Role of Triboparticules in Dry Sliding Wear*. *Tribology International*, 31(5): p. 245-256.1998.
- 100 C. Kim, V. Biss, W.F. Hosford, *A New Procedure for Determining Volume Fraction of Primary Carbides in High-speed and Relate Tool Steels*. *Metallurgical Transactions A*, 13A(2): p. 185-191.1982
- 101 D. Delagnes, et al., *Influence of Silicon Content on the Precipitation of Secondary Carbides and Fatigue Properties of a 5%Cr Tempered Martensitic Steel*. *Materials Science and Engineering A*, 394: p. 435-444.2005
- 102 S. Merrick, D. Kotecki, J. Wu, *Materials and Applications - Part 2*. 8 ed. *Welding Handbook: American Welding Society*, p. 422. 1998.
- 103 D. Dean, M. Hidekazu, Prediction of Welding Residual Stress in Multi-pass Butt-welded Modified 9Cr-1Mo Steel Pipe Considering Phase Transformation Effects. *Computacional Materials Science*, In press.2005
- 104 N.P. Suh, The Delamination Theory of Wear. *Wear*, 25: p. 111-124,1973
- 105 T.S. Eyre, Wear of Metals: A. D. Sarkar. *Tribology Internnacional*, 9 p. 203-244.1976.
- 106 M.E. Fine, Y. Chung, Fatige and Fracture. Vol. 19: ASM International. Handbook Committee. 148-167. 2003
- 107 Saadatkah, N., Carillo Garcia, A., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., ... & Chaouki, J. (2020). Experimental methods in chemical engineering: thermogravimetric analysis—TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1), 34-43.
- 108 Ngabonziza, Y. "Electrical Percolation Effect on Electromechanical Behavior of CNT Nanocomposites", *systemics, cybernetics and informatics*, 9, 6, (2011), 15-19.
- 109 Heaney, M.B. "Electrical Conductivity and Resistivity", *Electrical Measurement, Signal Processing, and Displays*, (2003), 7-1.
- 110 Kazani, G. De Mey, Hertleer, C., Banaszczyk, J., Schwarz, A., Guxho, G. & Van Langenhove L. "About the collinear four-point probe technique's inability to measure the resistivity of anisotropic electroconductive fabrics", *Text. Res. J*, 83, 15, (2013), 1587-1593.
- 111 Gutiérrez-García, C. J., Ambriz-Torres, J. M., Contreras-Navarrete, J.J., Granados-Martínez, F. G., García-Ruiz, D. L., García-González, L., Zamora-Peredo, L., Ortega-Varela, L. F., Richaud, A., Méndez, F., Domratcheva-Lvova, L. "Synthesis of carbon spheres by atmospheric pressure chemical vapor deposition from a serial of aromatic hydrocarbon precursors", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 112, (2019), 78-85
- 112 Chang, B. Y., & Park, S. M. (2010). Electrochemical impedance spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 3(1), 207.
- 113 M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, Wiley (2008), pp. 309-
- 114 M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, Wiley (2008), pp. 309-340.
- 115 M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, Wiley (2008), pp. 309-340.
- 115 F. Mansfeld, M.W. Kendig y S. Tsai, *Corrosion*, 38 (1982) 478.
- 116 F. Mansfeld y M.W. Kendig, *Werkstoffe und Korrosion*, 36 (1985) 473
- 117 F. Mansfeld y C.H. Tsai, *Corrosion*, 47 (1991) 958.
- 118 F. Mansfeld, *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 1891.
- 119 F. Mansfeld, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (1995) 187
- 120 E. Warburg, *Wied Annalen*, 67 (1899) 493.
- 121 I.D. Raistrick y R.A. Huggins, *Solid State Ionics*, 7 (1982) 213.
- 122 A. Honders y G.H.J. Broers, *Solid State Ionics*, 15 (1985) 173.

- 123 G.J. Brug, A.L.G. van den Eden, M. Sluyters-Rehbach y J.H. Sluyters, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 176 (1984) 275.
- 124 J.B. Bates, J.C. Wang y R.L. Anderson, *Electrochemical Society Fall Meeting (Nueva Orleans, 1984)*, Extended Abstracts, Vol. 84-2, p. 233
- 125 W.H. Mulder y J.H. Sluyters, *Electrochimica Acta*, 33 (1988) 303.
- 126 E.P.H. van Westing, G.M. Ferrari y J.H.W. de Wit, *Corrosion Science*, 34 (1993) 1511.
- 127 A.K. Jonscher, *Physics of Thin Films*, 11 (1980) 202.
- 128 P.G. Bruce, A.R. West y D.P. Almond, *Solid State Ionics*, 7 (1983) 57.
- 129 D.P. Almond y A.R. West, *Solid State Ionics*, 9-10 (1983) 277.
- 130 B.A. Boukamp y G.A. Wiegers, *Solid State Ionics*, 9-10 (1983) 1193.
- 131 G.H.J. Broers y M. Schenke, *Proceedings of the International Conference on Fuel Cells*. Akademie Verlag, Dresde (1976), p. 299
- B.A. Boukamp, en “Computer Aided Acquisition of Corrosion Data”, editado por M.W.
- 132 Kendig. *Proceedings Vol. 85-3*. The Electrochemical Society, Pennington (1985), p. 146.
- 133 Oida, S., Sakai, A., Nakatsuka, O., Ogawa, M., & Zaima, S. (2008). Effect of alcohol sources on synthesis of single-walled carbon nanotubes. *Applied surface science*, 254(23), 7697-7702.
- Schäfer, H., Beladi-Mousavi, S. M., Walder, L., Wollschläger, J., Kuschel, O., Ichilmann, S., ... & Schneider, L.
- 134 (2015). Surface oxidation of stainless steel: oxygen evolution electrocatalysts with high catalytic activity. *ACS Catalysis*, 5(4), 2671-2680.
- 135 Țucureanu, V., Matei, A., & Avram, A. M. (2016). FTIR spectroscopy for carbon family study. *Critical reviews in analytical chemistry*, 46(6), 502-520.
- Tanideh, N., Azarpira, N., Sarafraz, N., Zare, S., Rowshanghiyas, A., Farshidfar, N., ... & El Fray, M. (2020). Poly
- 136 (3-hydroxybutyrate)-multiwalled carbon nanotubes electrospun scaffolds modified with curcumin. *Polymers*, 12(11), 2588.
- 137 Teng, L. H., & Tang, T. D. (2008). IR study on surface chemical properties of catalytic grown carbon nanotubes and nanofibers. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 9(5), 720-726.
- Ermakova, M. A., Ermakov, D. Y., Chuvilin, A. L., & Kuvshinov, G. G. (2001). Decomposition of methane over
- 138 iron catalysts at the range of moderate temperatures: the influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments. *Journal of catalysis*, 201(2), 183-197.
- 139 Rena, Z. Y., Wub, H. P., Mab, J.M, Maa, D.Z. (2004). FTIR studies on the model polyurethane hard segments based on a new waterborne chain extender dimethylol butanoic acid (DMBA). *高分子科学: 英文版*, 22(3), 225-230.
- 140 Byl, O., Liu, J., & Yates, J. T. (2005). Etching of carbon nanotubes by ozone a surface area study. *Langmuir*, 21(9), 4200-4204.
- Mawhinney, D. B., Naumenko, V., Kuznetsova, A., Yates, J. T., Liu, J., & Smalley, R. E. (2000). Infrared spectral
- 141 evidence for the etching of carbon nanotubes: ozone oxidation at 298 K. *Journal of the American Chemical Society*, 122(10), 2383-2384.
- 142 Dandekar, A., Baker, R. T. K., & Vannice, M. A. (1998). Characterization of activated carbon, graphitized carbon fibers and synthetic diamond powder using TPD and DRIFTS. *Carbon*, 36(12), 1821-1831.
- 143 Jayatissa, A. H., & Guo, K. (2009). Synthesis of carbon nanotubes at low temperature by filament assisted atmospheric CVD and their field emission characteristics. *Vacuum*, 83(5), 853-856.
- Shamsuddin, S. A., Derman, M. N., Hashim, U., Kashif, M., Adam, T., Halim, N. H. A., & Tahir, M. F. M. (2016,
- 144 July). Nitric acid treated multi-walled carbon nanotubes optimized by Taguchi method. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1756, No. 1, p. 090002). AIP Publishing LLC.
- Contreras-Navarrete, J. J., Granados-Martínez, F. G., Domratcheva-Lvova, L., Flores-Ramírez, N., Cisneros-
- 145 Magaña, M. R., García-González, L., ... & Mondragón-Sánchez, M. L. (2015). MWCNTs oxidation by thermal treatment with air conditions. *Superficies y vacío*, 28(4), 111-114.
- 146 Antunes, E. F., Lobo, A. O., Corat, E. J., & Trava-Airoldi, V. J. (2007). Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 45(5), 913-921.
- 147 Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Jorio, A. (2007). Raman spectroscopy of carbon nanotubes in 1997 and 2007. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(48), 17887-17893.
- 148 Avdeeva, L. B., Reshetenko, T. V., Ismagilov, Z. R., & Likholobov, V. A. (2002). Iron-containing catalysts of methane decomposition: accumulation of filamentous carbon. *Applied Catalysis A: General*, 228(1-2), 53-63.

- Azmina, M. S., Suriani, A. B., Falina, A. N., Salina, M., & Rusop, M. (2012). Temperature effects on the production of carbon nanotubes from palm oil by thermal chemical vapor deposition method. In *Advanced Materials Research* (Vol. 364, pp. 359-362). Trans Tech Publications Ltd.
- Mahanandia, P., Vishwakarma, P. N., Nanda, K. K., Prasad, V., Barai, K., Mondal, A. K., ... & Subramanyam, S. V. (2008). Synthesis of multi-wall carbon nanotubes by simple pyrolysis. *Solid State Communications*, 145(3), 143-148.
- Shane, M., & Mecartney, M. L. (1990). Sol-gel synthesis of zirconia barrier coatings. *Journal of materials science*, 25(3), 1537-1544.
- Ensafi, A. A., Allafchian, A. R., & Rezaei, B. (2012). Multiwall carbon nanotubes decorated with FeCr₂O₄, a new selective electrochemical sensor for amoxicillin determination. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(11), 1-11.
- Luo, Y., Kong, D., Jia, Y., Luo, J., Lu, Y., Zhang, D., ... & Yu, T. (2013). Self-assembled graphene@ PANI nanoworm composites with enhanced supercapacitor performance. *Rsc Advances*, 3(17), 5851-5859.
- Teo, K. B., Singh, C., Chhowalla, M., & Milne, W. I. (2003). Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, 10(1).
- Park, C., & Baker, R. T. K. (2000). Carbon deposition on iron–nickel during interaction with ethylene–carbon monoxide–hydrogen mixtures. *Journal of Catalysis*, 190(1), 104-117.
- Jiang, N., Koie, R., Inaoka, T., Shintani, Y., Nishimura, K., & Hiraki, A. (2002). Carbon nanofibers synthesized by decomposition of alcohol at atmospheric pressure. *Applied physics letters*, 81(3), 526-528.
- De Heer, W. A. (2004). Nanotubes and the pursuit of applications. *MRS bulletin*, 29(4), 281-285.
- Gadd, G. E., Blackford, M., Moricca, S., Webb, N., Evans, P. J., Smith, A. M., ... & Hua, Q. (1997). The world's smallest gas cylinders?. *Science*, 277(5328), 933-936.
- Kumar, V., & Lee, D. J. (2019). Effects of purity in single-wall carbon nanotubes into rubber nanocomposites. *Chemical Physics Letters*, 715, 195-203.
- Garcia-Ruiz D.L., Granados-Martínez F.G., Gutiérrez-García C.J., Ambriz-Torres J.M., Contreras-Navarrete J. J. et. al.. In-press. Carbon nanostructures synthesis from isopropanol and ethyl acetate applying green chemistry principles. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*
- López-Manchado, M. A., Biagiotti, J., Valentini, L., & Kenny, J. M. (2004). Dynamic mechanical and Raman spectroscopy studies on interaction between single-walled carbon nanotubes and natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(5), 3394-3400.
- Hadjiev, V. G., Lagoudas, D. C., Oh, E. S., Thakre, P., Davis, D., Files, B. S., ... & Tour, J. M. (2006). Buckling instabilities of octadecylamine functionalized carbon nanotubes embedded in epoxy. *Composites Science and Technology*, 66(1), 128-136.
- P. Nallasamy and S. Mohan, "Vibrational spectra of cis-1, 4-polyisoprene," *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 29, no. 1; PART A, pp. 17–26, 2004.
- F. J. Linnig and J. E. Stewart, "Infrared study of some structural changes in natural rubber during vulcanization," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 31, no. 4, pp. 719–736, 1958.
- S. Gunasekaran, R. K. Natarajan, and A. Kala, "FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 68, no. 2, pp. 323–330, 2007.
- Q. Lian, Y. Li, K. Li, J. Cheng, and J. Zhang, "Insights into the vulcanization mechanism through a simple and facile approach to the sulfur cleavage behavior," *Macromolecules*, vol. 50, no. 3, pp. 803–810, 2017.
- J. Johns and V. Rao, "Characterization of natural rubber latex/chitosan blends," *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 13, no. 4, pp. 280–291, 2008.
- D. N. Futaba, T. Yamada, K. Kobashi, M. Yumura, and K. Hata, "Macroscopic wall number analysis of single-walled, double-walled, and few-walled carbon nanotubes by X-ray diffraction," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 15, pp. 5716–5719, 2011.
- D. K. Singh, P. K. Iyer, and P. K. Giri, "Diameter dependence of interwall separation and strain in multiwalled carbon nanotubes probed by X-ray diffraction and Raman scattering studies," *Diamond and Related Materials*, vol. 19, no. 10, pp. 1281–1288, 2010.
- L. Carvalho, W. Pacquentin, M. Tabarant, A. Semerok, and H. Maskrot, "Metal decontamination by high repetition rate nanosecond fiber laser: Application to oxidized and Eu-contaminated stainless steel," *Applied Surface Science*, vol. 526, p. 146654, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146654>.
- N. Karimi *et al.*, "Characterization of the oxides formed at 1000°C on the AISI 304 stainless steel by X-ray diffraction and infrared spectroscopy," *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 8, pp. 2292–2299, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.018>

- 172 Nakaramontri, Y., Pichaiyut, S., Wisunthorn, S., & Nakason, C. (2017). Hybrid carbon nanotubes and conductive carbon black in natural rubber composites to enhance electrical conductivity by reducing gaps separating carbon nanotube encapsulates. *European Polymer Journal*, *90*, 467-484.
- 173 Piratoba Morales, U., Vera López, E., & ORTIZ OTÁLORA, C. E. S. A. R. (2010). Aspectos básicos en la interpretación de diagramas de impedancia electroquímica. *Dyna*, *77*(162), 13-19.
- 174 Casalbore-Miceli, G., Zanelli, A., Rinaldi, A. W., Giroto, E. M., Yang, M. J., Chen, Y. S., & Li, Y. (2005). A model of polyelectrolyte conductance in moist solvents as a basis of water sensors. *Langmuir*, *21*(21), 9704-9708.