



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA.

DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA

TESIS

**“SINTESIS Y ANÁLISIS DE COMPOSITOS DE
POLICARBONATO CON NANOTUBOS DE CARBONO
PARA PROTECCIÓN DEL ACERO A572”.**

Que para obtener el grado de Doctor en Ciencias en Ingeniería Mecánica.

Presenta:

M.C. Cintya Arroyo Arroyo

Director:

Dra. Lada Domratcheva Lvova

Co- Director:

Dr. Francisco Gabriel Granados Martínez

Morelia, Michoacán. Julio 2025.

Índice

Índice de Figuras.....	4
Índice de Tablas.....	6
Resumen.....	7
Abstract.....	8
CAPITULO 1.....	9
1.1 Introducción.....	9
1.2 Hipótesis.....	11
1.3 Objetivo.....	11
1.3.1 Objetivos Específicos.....	11
1.4 Justificación.....	11
CAPÍTULO 2 Antecedentes.....	13
2.1 Definiciones.....	13
2.1.1 Aceros y su clasificación.....	13
2.1.2 Polímeros.....	16
2.1.3 Nanomateriales de Carbono.....	18
2.1.4 Materiales Compuestos.....	21
2.2 Síntesis de nanoestructuras de carbono por el método CVD.....	23
2.2.1 CNS obtenidas por el método CVD.....	25
2.3 Compositos con CNS como refuerzo.....	28
2.3.1 CNTs como refuerzo.....	28
2.3.2 CNTs en Matrices metálicas.....	31
2.3.3 Mezcla de CNS como refuerzos.....	31
2.4 Compositos poliméricos como recubrimientos.....	33
Capítulo 3 Metodología.....	37
3.1 Materiales.....	37
3.2 Equipos.....	41
3.3 Descripción de la metodología.....	43
Capítulo 4.....	49
4.1 Análisis de Resultados.....	49
4.1.1 Caracterización del acero A572.....	49
4.1.2 Síntesis de nanotubos de carbono.....	51

4.1.3 Caracterización de los nanotubos de carbono.....	52
4.1.4 Síntesis y Caracterización del composito	66
Capítulo 5.....	73
Conclusiones	73
Bibliografía	75

Índice de Figuras

Figura 1 Estructura química del Policarbonato de BPA [13].....	18
Figura 2 Clasificación de nanoestructuras de carbono. La marca «sp ⁿ » corresponde a formas intermedias de carbono con un grado no entero de hibridación de enlaces de carbono [19].	20
Figura 3 Esquema del método CVD obtenido de [26]	23
Figura 4 Imagen de los CNBs sintetizados por Ambriz-Torres et al. [44]	25
Figura 5 CNS obtenidas a partir de: a) isopropanol a 700 °C, b) isopropanol a 750 °C, c) acetato de etilo a 700 °C, d) acetato de etilo a 750 °C y e) SS-A304 tras la reacción de pirólisis. Obtenida de [52].	27
Figura 6 Histograma de la distribución de longitud para MWNTs d = 10–20 nm después del tratamiento de sonicación con bocina de (a) 1 h y (b) 10 h. Obtenida de [61]	30
Figura 7 Imagen de SEM del compuesto obtenido mediante molienda de bolas de baja energía con CNT al 2 % en peso. Obtenido de [63]	31
Figura 8 Imagen del modelo molecular de los a) compuesto CNT/PMMA, b) compuesto grafeno/PMMA, c) y d) son las secciones donde se observa la interacción interfacial. Obtenida de [65]	32
Figura 9 Recubrimiento polimérico en sustrato. Obtenido de [69].....	34
Figura 10 Esquema de la metodología utilizada.....	37
Figura 11 Imagen del proceso CVD de síntesis de las CNS	44
Figura 12 Imagen del proceso de síntesis del compuesto y recubrimiento del acero	47
Figura 13 Microestructura del acero A572	50
Figura 14 Curva de tafel correspondiente al acero A572	50
Figura 15 Imagen de recolección de nanotubos obtenidos	52
Figura 16 Imágenes de FESEM de los CNS sintetizados: a) 750 °C, b) 800 °C y c) 850 °C	53
Figura 17 Imagen con medidas de diámetros de los CNTs obtenidas de SEM	54
Figura 18 CNRs obtenidos a 800 °C	54

Figura 19 CNBs obtenidos a 850 °C	55
Figura 20 Patrón de difracción de los CNTs. a) a 750 °C, b)800 °C y c) a 850 °C	58
Figura 21 Espectros de FTIR de las CNS	59
Figura 22 Espectro RAMAN de las CNS sintetizadas a 750 °C	63
Figura 23 Espectros RAMAN de las nanoestructuras sintetizadas a 800°	63
Figura 24 Espectros de RAMAN de las nanoestructuras sintetizadas a 850°	64
Figura 25 Diagramas de TGA de las diferentes CNS sintetizadas	65
Figura 26 Imagen de la dispersión de CNS en el policarbonato, a) Justo después de la dispersión y b) 6 meses después de la dispersión	67
Figura 27 Imagen del acero A572 recubierto con el composito.....	67
Figura 28 Imagen de las pruebas de corte por enrejado en el acero A572 recubierto	69
Figura 29 Curvas de TAFEL de los compositos	71
Figura 30 Imagen del acero recubierto después de corrosión	72

Índice de Tablas

Tabla 1 Composición química del acero seleccionado.....	38
Tabla 2 Composición de la fracción metanólica	39
Tabla 3 Composición química de impurezas del Argón	40
Tabla 4 Condiciones de síntesis.....	44
Tabla 5 Composición del composito.....	46
Tabla 6 Resultados de velocidad de corrosión.....	51
Tabla 7 Resultados de EDS general de los CNTs.....	56
Tabla 8 Tamaño de cristal (nm).....	57
Tabla 9 Resultados de microdureza del composito.....	68
Tabla 10 Resultados pruebas de adhesión	69
Tabla 11 Resultados de corrosión de los compositos	72

Resumen

En este trabajo se realizó la síntesis y caracterización de composites a base de policarbonato con la adición de 1.5, 3 y 5% de nanoestructuras de carbono y se utilizaron como recubrimientos del acero estructural A572 contra la corrosión. La investigación inicia con la síntesis de las nanoestructuras de carbono a 750, 800 y 850 °C; a partir de un nuevo precursor de reciclado (fracción metanólica obtenida del desecho del proceso de la destilación alcohólica) por el método de deposición química de vapor. Seguido de la caracterización de los tres tipos de nanoestructuras obtenidos, nanotubos de carbono, nanolistones de carbono y nanopérlas de carbono, por las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía (FTIR y RAMAN) y análisis termogravimétrico. De acuerdo con los resultados obtenidos tras la caracterización, se utilizaron las nanoestructuras de carbono sintetizadas a 750 °C como material de refuerzo en la síntesis de los composites de policarbonato. Por último, se procedió al recubrimiento y a la caracterización de las propiedades de adhesión, la corrosión mediante la técnica de polarización potenciodinámica y la microdureza Vickers. Los recubrimientos con una concentración del 5 % de CNS exhibieron los resultados más sobresalientes en las pruebas de adhesión y corrosión. En contraste, se observó una disminución en la microdureza en comparación con el composite que contenía el 3 % de CNS. En consecuencia, se infiere que el compuesto de policarbonato, con la incorporación del 3 y 5 % de CNS, satisface la función de recubrir el acero A572 contra la corrosión.

Palabras Clave: CVD, Nanoestructuras de Carbono, Corrosión, Recubrimientos, Polímeros.

Abstract

In this study, the synthesis and characterization of polycarbonate-based composites with the incorporation of 1.5, 3, and 5% carbon nanostructures were conducted. These composites were utilized as corrosion-resistant coatings for A572 structural steel. The research began with the synthesis of carbon nanostructures at temperatures of 750, 800, and 850 °C. These structures were formed from a novel recycled precursor, which was a methanolic fraction obtained from the waste of the alcoholic distillation process. The chemical vapor deposition method was used to synthesize the carbon nanostructures. The subsequent step involved the characterization of the three types of nanostructures obtained: carbon nanotubes, carbon nanoribbons, and carbon nanobeads. These nanostructures were characterized using a variety of techniques, including X-ray diffraction, scanning electron microscopy, spectroscopy (FTIR and RAMAN), and thermogravimetric analysis. In accordance with the characterization results, carbon nanostructures synthesized at 750°C were utilized as reinforcement in the synthesis of polycarbonate composites. The coating was subsequently applied, and its adhesion, corrosion properties (as determined by potentiodynamic polarization), and Vickers microhardness were characterized. Coatings with 5% CNS demonstrated superior performance in adhesion and corrosion tests, while exhibiting a decrease in microhardness compared to the 3% CNS composite. Therefore, it is concluded that the polycarbonate compound with the addition of 3 and 5% of CNS fulfills the function of coating A572 steel against corrosion.

CAPITULO 1

1.1 Introducción

Se considera que aproximadamente el 80% de los metales producidos es el acero, por lo tanto, se considera que es uno de los materiales mas importantes en la industria y la construcción. La importancia del acero se debe a la combinación de sus principales propiedades, como son la resistencia y facilidad de fabricación, a un bajo costo [1].

Los aceros pueden ser susceptibles a la corrosión al estar expuestos al aire y al agua; la resistencia a la fatiga puede verse afectada si los aceros se usan en ambientes químicos agresivos y son sometidos a cargas cíclicas; así que, se tienen que buscar nuevas tecnologías para la protección y mejora de éstos.

El uso de nanoestructuras de carbono en la síntesis de nuevos materiales es una opción para los grandes desarrollos tecnológicos; los nanotubos de carbono (CNTs) han demostrado tener propiedades físicas y químicas extraordinarias. Se ha propuesto el uso de estas nanoestructuras en la formación de materiales compuestos, en donde se puedan aprovechar sus propiedades al igual que la de los otros materiales.

Uno de los principales desafíos de la síntesis de estos materiales compuestos es la dispersión uniforme en el material que las recibe, ya que tienden a aglomerarse debido a fuerzas intermoleculares [2].

Los compuestos de nanotubos de carbono / polímero pueden ofrecer varias ventajas en términos de buenas propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas, lo que los convierte en candidatos adecuados para muchas aplicaciones. Los CNTs han sido reconocidos como uno de los materiales más fuertes y delgados hechos por el hombre hasta la fecha. Dada su conductividad eléctrica ha aumentado el interés en las aplicaciones relacionadas al área de la electrónica y las comunicaciones. Sin embargo, por su tamaño tan pequeño, las excelentes propiedades de estas

nanoestructuras pueden ser explotadas únicamente si son integradas homogéneamente en matrices de peso ligero como las ofrecidas por toda una serie de polímeros producidos por ingeniería [3].

Los composites de matrices poliméricas están muy difundidos en un gran número de aplicaciones, incluyendo la aviación civil militar, equipos industriales y componentes automotores; por sus excelentes relaciones resistencia - peso y flexibilidad del diseño.

Gracias a que el policarbonato posee un módulo de resistencia alto, ya sea resistencia al impacto, resistencia al calor, resistencia dieléctrica o la resistencia a la tracción; además del módulo de elasticidad, la ductilidad a temperatura ambiente y por ultimo la claridad óptica debido a su temperatura de transición vítrea (T_g). Los policarbonatos a base de Bisfenol A (BPA) son comparados a otros termoplásticos amorfos a temperaturas similares, que están por debajo de las temperaturas de transición vítreas. Sin embargo, mientras que muchos polímeros amorfos son rígidos y quebradizos por debajo de su T_g , el policarbonato mantiene su ductilidad [4].

Una aplicación reciente de los composites de policarbonato con nanotubos de carbono es que se están utilizando en tecnologías de sensores. Cuando estos sensores poliméricos se exponen a una condición o entorno externo, algunas propiedades del material (por ejemplo, conductividad eléctrica) cambian. Esto permite detectar la exposición a la condición externa. Por ejemplo, los polímeros se pueden utilizar para detectar tensión mecánica, temperatura, gas, vapor, pH y líquido.

El objetivo de este trabajo es sintetizar y analizar los composites de policarbonato con nanoestructuras de carbono (CNS), para utilizarlos como protección del acero A572.

1.2 Hipótesis

La incorporación de nanoestructuras de carbono a una matriz de policarbonato resultará en la generación de composites que exhibirán propiedades mecánicas y de corrosión superiores a las del policarbonato pristino, los cuáles servirán como barreras protectoras contra la corrosión del acero A572.

1.3 Objetivo

Sintetizar y analizar composites de policarbonato con nanoestructuras de carbono para la protección del acero A-572.

1.3.1 Objetivos Específicos

1. Elegir un precursor reciclado para la síntesis de nanoestructuras de carbono
2. Sintetizar y caracterizar nanoestructuras de carbono multicapa, por el método de deposición química de vapor.
3. Sintetizar el composite de policarbonato con nanotubos de carbono y recubrir los aceros a proteger.
4. Caracterizar las propiedades mecánicas y de corrosión del acero recubierto con el composite de policarbonato con nanotubos de carbono.

1.4 Justificación

El uso de aceros en el transporte de hidrocarburos y productos derivados del petróleo a nivel nacional e internacional resulta de suma importancia. Asimismo, su aplicación en la mayoría de los equipos utilizados en las industrias aeronáutica y

nuclear es fundamental, dado que se hace imperativo contar con aceros que exhiban propiedades mecánicas óptimas, tales como resistencia, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste y dureza.

En consecuencia, se evidencia la necesidad primordial de explorar alternativas que no solo optimicen la durabilidad, sino que también potencien sus propiedades mecánicas, mitigando la corrosión y el desgaste. Una de las alternativas que se presentan en el ámbito de la investigación son los recubrimientos con materiales compuestos. En el presente estudio se propone un material compuesto a base de policarbonato con nanoestructuras de carbono como recubrimiento de los aceros para su protección y mejora de algunas de sus propiedades.

CAPÍTULO 2 Antecedentes

2.1 Definiciones

2.1.1 Aceros y su clasificación.

Por definición los aceros son aleaciones de hierro y carbono en la cual el contenido de carbono se encuentra en porcentajes desde el 0.05% hasta el 1% y puede llegar a contener hasta el 2%. Se pueden clasificar dependiendo del contenido de carbono y del contenido de otros elementos aleantes; por ejemplo, los aceros llamados al simple carbono son aquellos que generalmente tienen cantidades pequeñas de Mn, Si, S, P, aparte del carbono. El acero 1045, es considerado un acero al simple carbono, porque contiene un 0.45% de carbono, 0.75% de manganeso, 0.40% de fósforo, 0.50% de azufre, y 0.22% de silicio [1].

Los aceros aleados son otro tipo de clasificación, son aquellos que contienen porcentajes específicos de otros elementos en su composición química, los elementos presentes comúnmente en estos aceros son el molibdeno, níquel, vanadio, cromo, tungsteno y el manganeso, pero se especifica que debe de estar dentro de un porcentaje mayor al 1% [1].

El contenido de estos elementos en la aleación puede ser requeridos para proporcionar características especiales en los aceros dependiendo su uso en las diferentes aplicaciones en ingeniería. Como ya se había mencionado anteriormente, el carbono es el principal elemento después del hierro en los aceros, porque la cantidad de carbono presente puede determinar las propiedades de un acero al simple carbono, además de ser clave para la selección del tratamiento térmico aplicable de acuerdo a las propiedades deseadas. De acuerdo a su contenido de carbono los aceros se pueden clasificar en 4 categorías, la primera es cuando su contenido de carbono es menor al 0.30% en peso y se le conoce como aceros al bajo carbono. Dentro de la segunda categoría están cuando contiene entre el 0.30 a 0.60% de carbono el acero y es llamado un acero al medio carbono. Los siguientes

son aceros que contienen arriba de 0.60% de carbono, a estos los llaman aceros de alto carbono y por último están los llamados aceros para herramientas que contienen más del 0.77% de carbono [1].

Aceros Aleados

Se considera que un acero aleado cuando se encuentra en el rango máximo del contenido de elementos de aleación. Los límites de cada uno de los principales elementos contenidos en la aleación son: 1.65% de manganeso, 0.60% para el silicio, el 0.60% de cobre. Los elementos como el aluminio, cobalto, niobio, cromo, molibdeno, titanio, tungsteno, níquel, vanadio, zirconio, o cualquier otro elemento también puede utilizarse en un acero aleado, siempre y cuando sea una cantidad especificada o requerida dentro de los límites en cualquiera de los siguientes elementos de los aceros aleados con la finalidad de obtener un efecto de aleación específico. De acuerdo a la norma AISI-SAE (Grados Estándar de Aceros Aleados) no se debe exceder en aproximadamente 4.0% la cantidad los elementos de aleación normalmente permitida en los aceros al carbón [1].

Aceros inoxidables

Principalmente, el objetivo de agregar otros elementos diferentes al carbono en la aleación es para prevenir y disminuir el daño por corrosión. Los aceros inoxidables son un ejemplo de aleaciones resistentes al calor y a la corrosión por su alto contenido de cromo, alrededor del 10 y 12% en peso [1].

Aceros para herramientas

Los aceros para herramientas tienen un contenido de arriba del 1.2% de carbono en su aleación, además de otros elementos de aleación. La gran mayoría de los aceros para herramientas son muy parecidos en composición a aceros al carbono y aceros aleados, pero la gran diferencia está en la cantidad de producción y la aplicación; ya que estos se producen en menores cantidades y de acuerdo a su aplicación deben de ser resistentes, duros y tenaces [1].

Aceros HSLA

La década de 1960 se presencié el desarrollo de los primeros aceros estructurales de alta resistencia y baja aleación, por sus siglas en inglés HSLA (High-Strength Low-Alloy), entre los que destaca el A572, con varios grados de resistencia. El acero HSLA ofrece un mejor rendimiento en términos de resistencia, soldabilidad y resistencia a la corrosión y a la intemperie. Debido a sus excelentes propiedades, el A572 ha despertado interés en diversas aplicaciones, como martillos, máquinas herramienta, acero para construcción, etc. El comúnmente disponible es el ASTM A572 Gr. 50, y este acero, producido con una composición química diferente a la de los aceros convencionales, se utiliza ampliamente en Norteamérica para aplicaciones de puentes y edificación. Su versión más común tiene un límite elástico mínimo especificado de 350 MPa [5-7]; sin embargo, la superficie del A572 es blanda y se corroe con extrema facilidad, lo que provoca deterioro en condiciones de desgaste como abrasión e impacto. Por lo tanto, algunas propiedades del A572, como la dureza, el desgaste abrasivo y la resistencia al impacto, aún requieren ser mejoradas [8].

2.1.2 Polímeros.

Con el descubrimiento de la celulosa y la baquelita a finales del siglo XIX se atribuye el crecimiento de la industria de los polímeros, ya que este nuevo material sintético siguió tomando gran relevancia hasta llegar a compararse con los materiales más utilizados como los metálicos y cerámicos. Los polímeros consiguieron su mayor auge en la segunda mitad del siglo XX. La gran importancia de los polímeros radica en los diferentes usos y aplicaciones que se les puede dar, por ejemplo, el uso de éstos en los utensilios de cocina, en los tejidos, en los electrodomésticos, automóviles, en la industria aeroespacial, entre otros. Por lo cual, los polímeros son de gran utilidad en nuestra vida cotidiana [9].

El nombre de los polímeros proviene de acuerdo al tipo de moléculas que los componen, ya que son macromoléculas generadas por la unión de 20 o más monómeros (unidades más simples que se repiten) mediante una reacción química llamada polimerización [10]. Los polímeros son compuestos orgánicos por lo que están constituidos principalmente por carbono, hidrógeno y oxígeno; también pueden contener algunos otros elementos como nitrógeno, cloro, azufre o flúor. Se dice que las propiedades únicas, que presentan los polímeros y que los hacen diferentes a los otros tipos de materiales, son debidas a las macromoléculas que los forman. De acuerdo a sus propiedades se pueden observar las ventajas como son la baja densidad, facilidad de obtener piezas de geometrías complejas, su capacidad para modificar sus propiedades mediante aditivos, son buenos aislantes térmicos y eléctricos, su baja temperatura de procesamiento y lo mejor de todo sus costos de producción bajos. Dentro de las desventajas de los polímeros se encuentran las bajas temperaturas de servicio, la alta inflamabilidad, su poca resistencia a la deformación por fluencia, su baja resistencia a la abrasión y al desgaste, además de que sufren una degradación por la radiación ultravioleta [10, 11].

Policarbonato

En la actualidad existen varios de polímeros termoplásticos que, al calentarse por encima de los 100 °C, las moléculas adquieren energía que les permite moverse, estos movimientos permiten que el material se funda. Una vez fundido, el material puede moldearse y al enfriarse, el material se endurece de nuevo. Los materiales termoplásticos pueden repetir una y otra vez los procesos de calentamiento y enfriamiento. Sin embargo, los polímeros pueden dañarse, algunos más que otros, cada vez que se calientan y se cortan, por lo que existe un límite al número de veces que se puede repetir el proceso [9]. El policarbonato (PC) es considerado un polímero termoplástico amorfo, la mayor parte de ellos se basan en la polimerización de ésteres de ácido carbónico con bisfenol A (BPA). Algunas de sus principales propiedades son módulo de resistencia alto y buena resistencia al calor. Los policarbonatos tienen una rigidez hasta aproximadamente los 140 °C, tenacidad, transparencia, excelentes características de aislamiento eléctrico, así como una excelente estabilidad dimensional. Entre las desventajas se encuentran una alta sensibilidad a generar muescas y una tendencia a agrietarse si se someten a una tensión prolongada superior al 0,75 %. También presentan una resistencia algo limitada a los productos químicos, y algunos disolventes pueden causar agrietamiento y fisuración. El policarbonato es uno de los materiales populares para el moldeo por espuma estructural, una de las principales áreas de aplicación son las carcasas para equipos comerciales y electrodomésticos, ya que el número de componentes se puede reducir al mínimo gracias al moldeo integral de paneles de pared, soportes, etc. Otros componentes incluyen paneles de carrocería de vehículos y muebles [9, 10, 12-14].

Se dice que el policarbonato apareció por primera vez en 1959 en Europa, fue en 1960 cuando General Electric Co. comenzó su producción en su planta de Mt. Vernon (USA). Mientras que D. W. Fox y H. Schnell, cada uno trabajando independientemente con objetivos diferentes, descubrieron el policarbonato de bisfenol A y lograron reconocer las propiedades únicas de este polímero [13, 14].

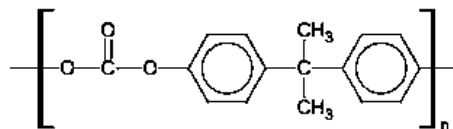


Figura 1 Estructura química del Policarbonato de BPA [13].

En la Figura 1 se muestra la estructura química del policarbonato a base de BPA, esta figura se obtuvo del libro “Advances in Polycarbonates: An overview”. Desde su invención, el policarbonato BPA ha sido objeto de interés, principalmente por comprender el origen de su excepcional ductilidad. A su vez buscan la comprensión de los movimientos moleculares que provocan la absorción y dispersión de la energía de un impacto. Los policarbonatos derivados del BPA y terminados con fenoles monofuncionales son esencialmente polímeros lineales. Las propiedades que diferencian a estos polímeros termoplásticos de otros son su tenacidad inherente, transparencia, amplia resistencia a la temperatura, buenas propiedades eléctricas, alto índice de refracción, facilidad de coloración y composición. El PC tiene amplios usos en aplicaciones militares y comerciales, como ventanas irrompibles, lentes de gafas ligeras, parabrisas, ventanas y bloques de visión para vehículos blindados y embarcaciones, protectores faciales y gafas protectoras, ventanas de sensores transparentes para aeronaves, domos infrarrojos para misiles y ventanas de ignición láser para cañones de calibre mediano y grande. También es altamente utilizado en óptica, la electrónica, en construcción, en el área médica, transporte, en utensilios para bebés, microondas, en accesorios personales, etc. [14, 15].

2.1.3 Nanomateriales de Carbono

El carbono es un elemento abundante y primordial en la naturaleza. En nuestra vida diaria lo encontramos de diversas formas y compuestos como el grafito, el diamante, los hidrocarburos, fibras, hollín, aceite, moléculas complejas, etc. Sin embargo, en

la última década, la ciencia y tecnología del carbono ha incrementado su alcance después del descubrimiento de los fullerenos y la identificación de los nanotubos de carbono. Estas nuevas nanoestructuras poseen propiedades físicas y químicas diferentes de aquellas encontradas en el grafito y el diamante.

Grafeno

El grafeno es un material transparente único con una alta área superficial específica, excelente conductividad térmica, buena absorción (desde visible hasta infrarrojo cercano), transparencia óptica de aproximadamente 97.7% y alto módulo de Young, etc. Consiste en una red plana de una capa de átomos de carbono dispuestos en forma de hexágonos conectados por enlaces. Por lo tanto, la única unidad fundamental del grafeno es el carbono. Idealmente, es una monocapa de átomos de carbono con hibridación sp^2 con una red hexagonal (una capa de grafito). Esta estructura atómica, combinada con la distribución electrónica del grafeno, conduce a una alta conductividad térmica y eléctrica, un comportamiento óptico único, excelentes propiedades mecánicas, estabilidad química extrema y una gran área superficial. El grafeno no solo puede existir en una forma plana bidimensional (2D), sino que, dependiendo de sus dimensiones físicas, se pueden definir diferentes tipos de ondulación, como ondulaciones, arrugas o pliegues. El grafeno se puede transformar en materiales grafenológicos mediante modificaciones químicas y físicas, como el grafeno monocapa y multicapa, el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (RGO), cada uno con propiedades únicas. Mediante el desplazamiento del grafeno, se pueden obtener nanotubos de carbono o nanocuernos (CNHs). Todas estas propiedades permiten que el grafeno sea lo suficientemente eficiente para aplicaciones universales en dispositivos electroquímicos y otras aplicaciones [16]. Los nanotubos de carbono han generado gran expectativa dentro del desarrollo tecnológico de nuestra era por sus avances obtenidos en el estudio de su producción y uso [17].

Nanotubos de Carbono

Los nanotubos de carbono se pueden definir como una capa de grafito que ha sido enrollada en un tubo, o también como fullerenos largos y delgados cuyas paredes

son de carbono hexagonal (estructura de grafito) y, a menudo, están tapadas en cada extremo. Los nanotubos de carbono pueden ser de una sola capa (SWCNTs) o multicapa (MWCNTs), estos últimos están formados por varios SWCNTs concéntricos. Se ha demostrado que estas formas de carbono con forma de jaula exhiben propiedades materiales excepcionales, por consecuencia de su estructura simétrica. Se ha reportado que pueden presentar un módulo elástico extremadamente alto, superior a 1 TPa, similar al del diamante y resistencias de 10 a 100 veces superiores a las del acero más resistente, con una gran diferencia en cuestión del peso [18].

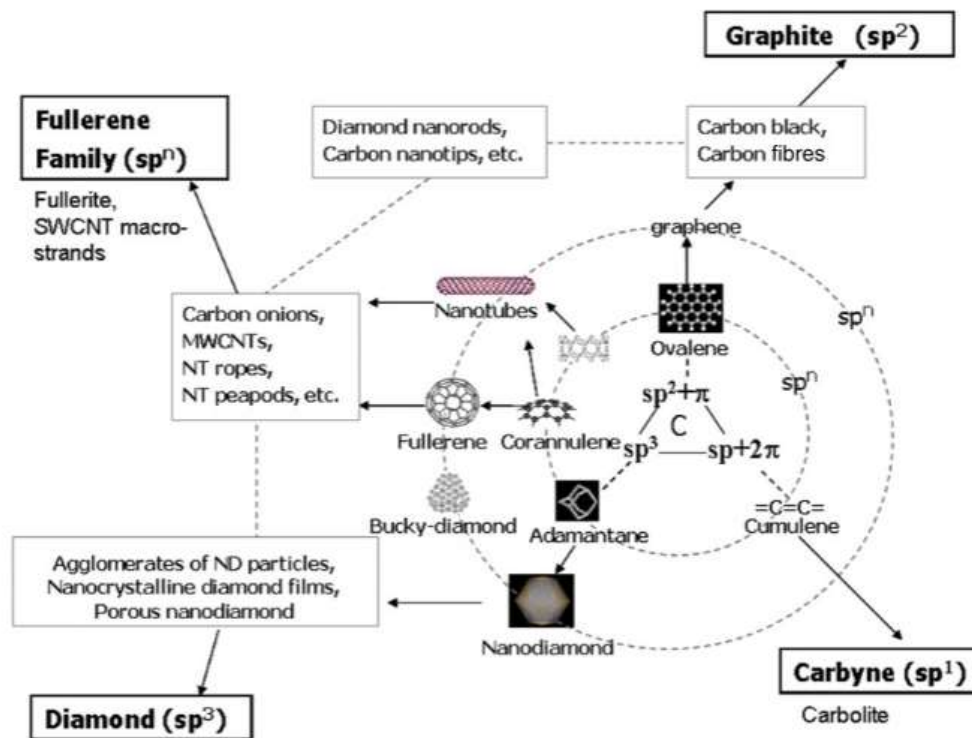


Figura 2 Clasificación de nanoestructuras de carbono. La marca « sp^n » corresponde a formas intermedias de carbono con un grado no entero de hibridación de enlaces de carbono [19].

La Figura 2 esquematiza la clasificación de las nanoestructuras de carbono dentro de la jerarquía general de materiales de carbono. El esquema se basa en dos características principales: el tipo de hibridación de los átomos de carbono y los

tamaños característicos de las nanoestructuras. La jerarquía de materiales de carbono puede describirse como una extensión de las especies moleculares orgánicas a los materiales inorgánicos de carbono, a través de una variedad de entidades de carbono [19].

2.1.4 Materiales Compuestos

Los materiales compuestos se forman cuando dos o más materiales o fases se utilizan juntas para obtener una combinación de propiedades que no se puede lograr de otra manera. Los compuestos se pueden seleccionar para alcanzar combinaciones no usuales de rigidez, peso, desempeño a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad. Los compuestos destacan la forma en que distintos materiales pueden trabajar en sinergia. Algunos ejemplos de materiales compuestos de origen natural son la concha del abulón, la madera, el hueso y los dientes. Un material compuesto a macro escala sería el hormigón armado, mientras que los materiales compuestos a microescala incluyen materiales como los plásticos reforzados con fibra de carbono o con fibra de vidrio (PRFC o PRFV). Éstos ofrecen ventajas significativas en resistencias específicas y su uso es creciente en aviones, componentes electrónicos, automotores y artículos para deportes [20].

En la actualidad la mayoría de los materiales compuestos son fabricados a partir de una resina de polímeros termoestables como el epoxi. Normalmente estas fibras utilizadas les permiten lograr altas resistencias mecánicas como son la alta tenacidad, la alta resistencia a la tracción y alta resistencia al impacto de alta energía. Aunque eso no resuelve uno de los problemas principales que se presentan en los materiales compuestos que es su baja resistencia a los impactos de baja energía. Este tipo de impacto es causado por un simple golpe que se da sobre el material durante su mantenimiento o fabricación. Dicho golpe provoca la delaminación del material, rupturas en la matriz. El problema más grave de este tipo de falla, de un impacto de baja energía, es que no es visible; por lo tanto, no es

sencillo detectarlo [21]. Los materiales compuestos macroscópicos a partir de dos polímeros son aquellos en los que una o ambas fases tienden a presentar estructuras lo suficientemente grandes como para ser fácilmente visibles a simple vista. Estos incluyen películas de pintura, juntas adhesivas y espumas. Los laminados textiles alternan capas de tela inorgánica y plástico. Una subclase importante suele tener múltiples capas de tela de vidrio o fibra cortada intercaladas con capas de materiales reticulados de poliéster-estireno AB insaturado. Estos compuestos de moldeo en láminas se utilizan ampliamente para los cascos de embarcaciones de recreo, debido a su ligereza y alta resistencia a la perforación, así como para carrocerías de automóviles [22].

La matriz, el refuerzo y la interfase son las partes que se generan en los materiales compuestos; en donde la matriz es considerada la fase continua del material, en ésta el refuerzo se encuentra disperso, dependiendo del tipo de refuerzo es la dispersión obtenida. Las propiedades químicas, físicas y funcionales que adquiere el material compuesto están determinadas por el refuerzo. Los tipos matrices normalmente utilizados son metálicas, poliméricas o cerámicas, esto da lugar a tres categorías de materiales compuestos de acuerdo a la naturaleza de la matriz. Dependiendo de la naturaleza de la matriz es el tipo de refuerzo que se elige y la aplicación que tendrá el material compuesto. El refuerzo se define como la fase discontinua del material compuesto. Normalmente, el refuerzo es considerado más rígido que la matriz y su finalidad es soportar la carga mecánica o modificar las propiedades de la matriz. Los tipos de refuerzos se pueden clasificar por su origen inorgánico u orgánico y también en sintéticos o naturales. La interfase, la fase intermedia entre la matriz y el refuerzo, se genera a partir de la interacción entre la matriz y el refuerzo, esta es la encargada de la transferencia de carga mecánica desde la matriz al refuerzo; por lo cual hace que las propiedades del material compuesto dependan del origen y la compatibilidad que exista entre la matriz y el refuerzo, esto determina la conductividad eléctrica y térmica entre los componentes del compuesto. A su vez, es responsable en gran medida de las sinergias que surgen de la combinación de ambos materiales [23, 24].

2.2 Síntesis de nanoestructuras de carbono por el método CVD

Desde que los nanotubos de carbono fueron descubiertos en 1991 por Iijima [25], han sido altamente investigados por las grandes propiedades que presentan; las investigaciones van desde el método de síntesis utilizado hasta sus posibles aplicaciones. Los métodos más utilizados en la síntesis de nanoestructuras de carbono han sido: ablación laser, descarga por arco y deposición química de vapor. Este último se considera como el método más utilizado en la producción de nanomateriales de carbono (CNM) en sistemas comerciales, ya que es la ruta preferida para la síntesis a escala industrial de nanomateriales basados en el carbono [26]. La CVD es un método flexible ya que se puede controlar los parámetros de entrada, como el flujo de gas, la cantidad de la fuente de carbono y la temperatura del precursor [27]. La Figura 3 muestra el esquema del equipo utilizado en la síntesis por CVD en un laboratorio.

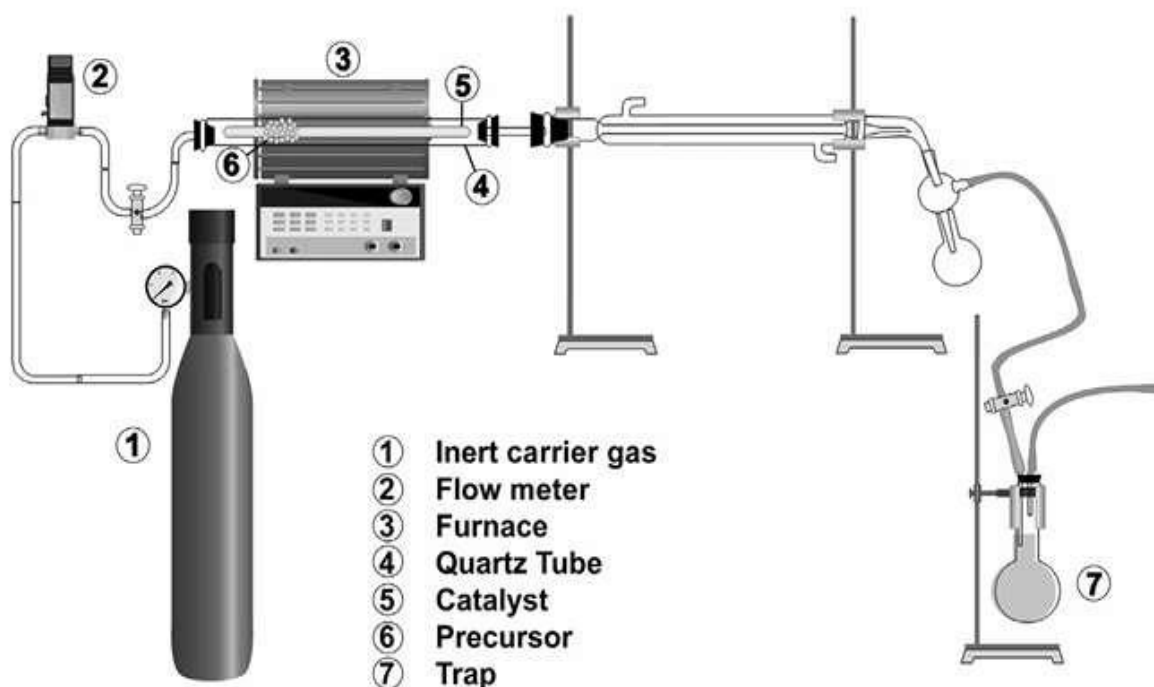


Figura 3 Esquema del método CVD obtenido de [26]

En la síntesis de nanoestructuras de carbono (CNS) por CVD es importante considerar 3 aspectos:

a) Precursor

El precursor es el punto de partida del proceso, ya que contiene los átomos o moléculas que se utilizarán para formar la nanoestructura de carbono, por lo tanto, tienen que ser compuestos orgánicos por su alto contenido de carbono. Una gran parte de los precursores utilizados actualmente se basan en derivados del petróleo, como el hexano [28, 29], el metano [30], el etileno [31], el acetileno [32], el benceno [33], el xileno [34] y el monóxido de carbono [35]. Aunque, algunos investigadores han utilizado materiales botánicos respetuosos con el medio ambiente, como la colofonia [36] y el alcanfor [37], residuos petrolíferos aceitados, como la trementina [38], y aceites naturales como el aceite de eucalipto [39], el aceite de coco [40] y el aceite de palma [41].

b) La temperatura de síntesis

El rango de temperatura, que oscila entre 500 y 1200 °C, tiene la función de proporcionar la energía de activación de la reacción, separar las moléculas gaseosas de hidrocarburos en átomos de carbono.

c) Catalizador

La función del catalizador es absorber el vapor del hidrocarburo para ayudar a descomponerlo y lograda la sobresaturación, la estructura de carbono se precipitará en formas distintas [42]. Los metales como níquel, hierro, cromo, cobalto y aceros inoxidables; y algunos cerámicos como Fe_3O_4 , MgO , CaCO_3 , Co/CaCO_3 y Fe/CaCO_3 han sido utilizados como catalizadores en la síntesis de nanoestructuras de carbono con el método de CVD [43].

Ambriz-Torres et al. [44] menciona algunos de los efectos que genera la elección del tipo de catalizador, la temperatura de síntesis y el precursor. Por ejemplo, las partículas catalizadoras metálicas como el hierro, el cobalto y el níquel afectan la formación y el diámetro de los nanotubos de carbono de acuerdo a lo mencionado en la investigación de Asokan et al. [45]; el papel del metal en la autoorganización

del carbono de acuerdo al trabajo de Domratcheva y sus colegas [46]. Mientras que el diámetro y la cristalinidad de los nanotubos de carbono están controlados eficazmente por la temperatura de síntesis según Lee et al [47]. A su vez, el aumento de la cristalinidad de los nanotubos de carbono está relacionado con el aumento de la temperatura, según los resultados obtenidos en la investigación de Lyu [48]. Nessim et al. [49] sugirieron que varios precursores también podrían ser responsables de la transición estructural.

2.2.1 CNS obtenidas por el método CVD

Durante la síntesis de CNTs por el método CVD, varios investigadores observaron que se pueden obtener nanoestructuras de carbono en diferentes formas no solo en forma de tubos, por ejemplo, en forma de listones (ribbons), en formas esféricas como perlas (beads), cebollas, nanobolas o simplemente esferas.

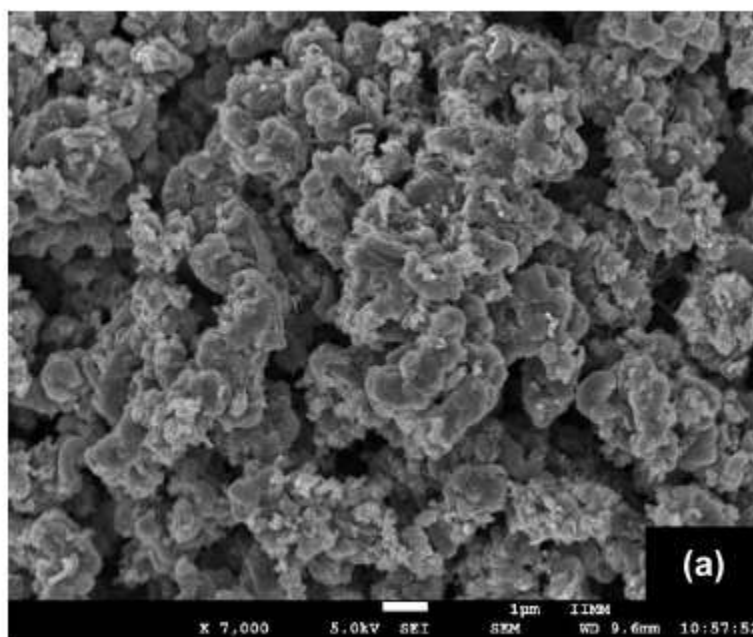


Figura 4 Imagen de los CNBs sintetizados por Ambriz-Torres et al. [44]

En la mayoría de los casos, las nanoperlas de carbono (CNBs) son un tipo de subproducto obtenido durante la síntesis de CNTs por el método CVD, esta morfología apareció accidentalmente, por lo que las investigaciones no se habían centrado en ellas. Sin embargo, la frecuente aparición de CNBs en la síntesis de nanomateriales de carbono atrajo su atención porque han demostrado excelentes propiedades, como alta superficie específica, alta resistencia y buena conductividad eléctrica, lo que destaca sus aplicaciones como portadores de catalizadores, lubricantes y biosensores [44]. Debido a su alta superficie, los CNBs también han sido estudiados por la industria automotriz como ánodos en baterías de iones de litio [50, 51]. La Figura 4 muestra la imagen de FESEM de los CNBs sintetizados por Ambriz-Torres et al., ellos comentan que la formación se atribuyó al alto caudal de flujo que hay en la región y a la menor cantidad de catalizador, lo que provocó el crecimiento de CNBs con diámetros entre 71.4 y 384 nm.

García-Ruíz et al. [52] mediante el uso de un catalizador de acero inoxidable y precursores orgánicos de fuentes renovables, el isopropanol y el acetato de etilo, sintetizaron nanoestructuras de carbono de alta eficiencia, aplicando principios de química verde. Los nanotubos de carbono multipared y los productos secundarios encontrados en las muestras se describieron como nanolistones de carbono (CNRs) con diferentes espacios interplanares. En la Figura 5 se observa la imagen de las CNS obtenidas a partir de a) isopropanol a 700 °C, b) isopropanol a 750 °C, c) acetato de etilo a 700 °C, d) acetato de etilo a 750 °C y e) SS-A304 tras la reacción de pirólisis. Otros investigadores como Ignacio-De la Cruz et al. [36] también obtuvieron una mezcla de nanoestructuras de carbono, mayoritariamente esféricas y algunas tubulares de diferentes diámetros, al sintetizar mediante la técnica de CVD, utilizando exudado de coníferas como precursor y una barra de acero inoxidable AISI 304 como catalizador a 750, 800, 850 y 900 °C durante 30 y 60 minutos a presión atmosférica.

Como ejemplos de síntesis de CNS donde solo se obtuvieron formas diferentes a las tubulares están Poiré-de la Cruz et al. [53] que en su investigación proponen que las nanoesferas de carbono (CNE) sintetizadas, utilizando poliestireno expandido

como precursor con acero inoxidable AISI 304 como catalizador, son adecuadas para diversas aplicaciones como la electrónica, almacenamiento de energía, vehículos de administración de fármacos, compuestos y otros. Campos-Delgado et al. [54] sintetizaron por el método de CVD la producción a granel (gramos por día) de cintas de grafeno largas, delgadas y altamente cristalinas ($<20\text{-}30\text{ }\mu\text{m}$ de longitud), con anchos de $20\text{-}300\text{ nm}$ y espesores pequeños (2-40 capas). Estas capas presentaron un apilamiento ABAB... perfecto, como en los cristales de grafito. Mientras que Ezawa [55] establece que los nanolistones de carbono tienen propiedades electrónicas similares a los CNTs.

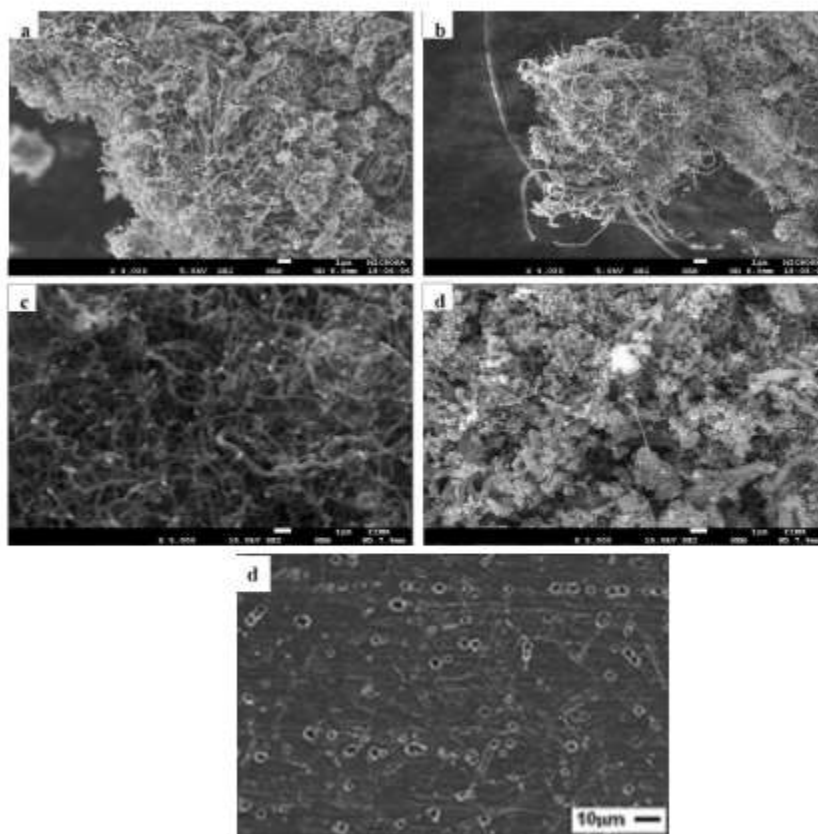


Figura 5 CNS obtenidas a partir de: a) isopropanol a 700 °C, b) isopropanol a 750 °C, c) acetato de etilo a 700 °C, d) acetato de etilo a 750 °C y e) SS-A304 tras la reacción de pirólisis. Obtenida de [52].

2.3 Compositos con CNS como refuerzo

Una de las aplicaciones más estudiadas para las CNS es su uso como material de refuerzo en la formación de compositos, ya que la matriz polimérica se puede fabricar fácilmente sin dañar los CNTs mediante técnicas de fabricación convencionales, lo que podría suponer una ventaja para la reducción de costos en la producción en masa de nanocompuestos en el futuro. Ma et al. [56] explica que la incorporación de nanotubos de carbono, a escala nanométrica, en un polímero es en forma de relleno entre las fibras más resistentes y rígidas, por lo que las propiedades de los compuestos pueden modificarse en gran medida incluso con un contenido extremadamente bajo de relleno. Estas excelentes propiedades mecánicas, combinadas con otras propiedades físicas de los CNTs, ejemplifican el enorme potencial de aplicaciones de los nanocompuestos de CNT/polímero. A continuación, en este apartado se expondrán algunos de los trabajos de investigación realizados hasta la fecha, en donde se analizan la síntesis de estos compositos.

2.3.1 CNTs como refuerzo

Coleman et al. [57] en su resumen comentan que existen cuatro requisitos principales para un refuerzo eficaz: una es la relación de aspecto, una buena dispersión, una buena alineación y la transferencia de tensión interfacial. La relación de aspecto debe ser amplia para maximizar la transferencia de carga a los nanotubos, esto es crucial para optimizar la resistencia y la rigidez del compuesto. La dispersión es probablemente un aspecto más fundamental, los nanotubos deben estar uniformemente dispersos como nanotubos aislados recubiertos individualmente con polímero. Esto es imperativo para lograr una transferencia de carga eficiente a la red de nanotubos. Esto también resulta en una distribución de tensiones más uniforme y minimiza la presencia de centros de concentración de tensiones. Se menciona también que el requisito más importante para un compuesto

reforzado con CNTs es que las tensiones externas aplicadas al compuesto en su conjunto se transfieran eficientemente a los nanotubos, permitiéndoles absorber una parte desproporcionada de la carga. La tensión en el nanotubo es proporcional a la tensión de cizallamiento en el polímero en la interfaz, que a su vez es proporcional a la tensión aplicada a bajas deformaciones. En un nivel crítico de tensión aplicada, la interfaz fallará. En este punto, la tensión de cizallamiento en el polímero en la interfaz se conoce como tensión de cizallamiento interfacial (IFSS). Este parámetro controla la transferencia máxima de tensión al nanotubo. Bokobza sintetizó un compuesto en donde la matriz es un copolímero de estireno-butadieno relleno de nanotubos de carbono multipared. Sus resultados de las mediciones de tensión-deformación de los compuestos demostraron que los nanotubos de carbono aportan mejoras significativas en las propiedades mecánicas con respecto al polímero puro. La espectroscopía Raman, uno de los métodos más utilizados para la caracterización de materiales de carbono, reveló una transferencia de tensión insignificante, por lo cual sugiere una interfaz débil entre los tubos y las cadenas de polímero [58]. Otros ejemplos de este tipo de compuestos son los sintetizados por Granados-Martinez et al. a base de poliestireno con grupos hidroxilo terminales y nanotubos de carbono multipared; ellos demuestran la interacción entre las nanoestructuras de carbono y los polímeros, mediante espectroscopía Raman, lo que modifica sus propiedades mecánicas y eléctricas. También explican que la resistividad y la transparencia disminuyeron al aumentar las concentraciones de CNTs en los compuestos, mientras que el compuesto adquiere conductividad y se promueve el transporte de electrones: por último, sugieren que el principal reto de la investigación reside en la dispersión de estos materiales de carbono en las matrices, causada por la formación de cúmulos generados por las fuerzas intermoleculares[59, 60]. Huang y Terentjev en su investigación también comentan que la dispersión controlada de CNTs en una solución o matriz de compuestos sigue siendo un desafío debido a las fuertes energías de enlace de Van der Waals asociadas con los CNTs. Además, explican que la relación entre la microestructura y las propiedades físicas del compuesto no está suficientemente definida. Por lo tanto, resumen y adaptan el análisis teórico relevante para guiar el diseño y la

selección de la dispersión, desde los procesos de mezcla/sonicación hasta la aplicación de surfactantes para la estabilización y la prueba final de las propiedades del compuesto, con la finalidad de que estos enfoques sean aplicables a la fabricación de otros materiales compuestos que involucren nanopartículas dispersas homogéneamente [61]. En la Figura 6 se muestra el histograma donde explican la distribución de los MWCNTs después de a) 1 h y b) 10 h de sonicación.

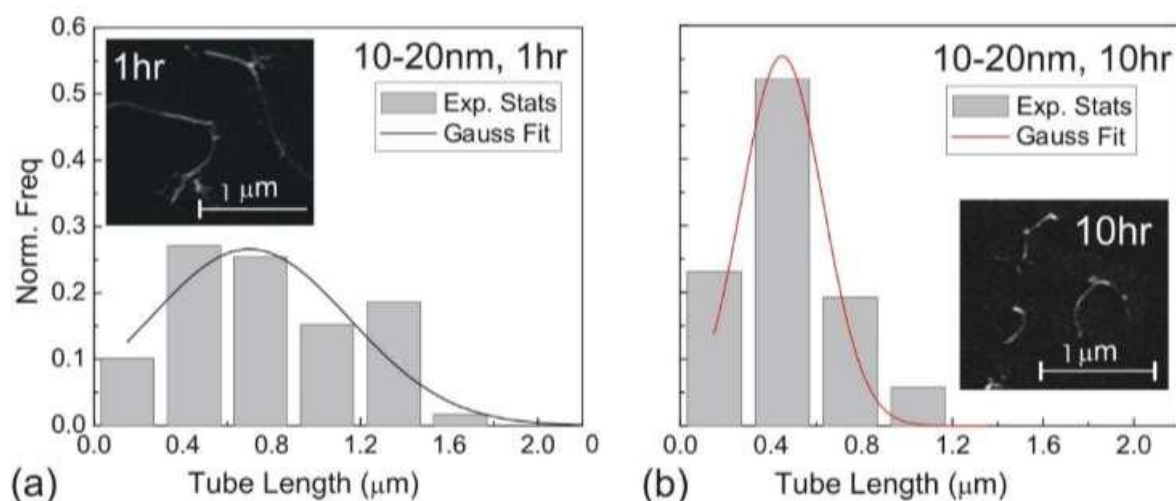


Figura 6 Histograma de la distribución de longitud para MWNTs $d = 10\text{--}20\text{ nm}$ después del tratamiento de sonicación con bocina de (a) 1 h y (b) 10 h. Obtenida de [61]

Los métodos de síntesis de composites poliméricos son variados, Nguyen-Thi et al. prepararon un compuesto de matriz de policarbonato moldeado por microinyección relleno de nanotubos de carbono multipared. Ellos expresan la importancia de centrarse en investigar el efecto del tiempo total de moldeo por inyección, la temperatura del molde y la temperatura de fusión sobre la red eléctrica y la conductividad; para obtener como resultado una estructura de núcleo/capa con un alto grado de CNTs interconectados en la región del núcleo. La conductividad de este composite no es homogénea a lo largo de la dirección de inyección [62].

2.3.2 CNTs en Matrices metálicas

Los trabajos anteriores son ejemplos de composites a base de matrices poliméricas, aunque son de las más estudiadas, también existen investigaciones de composites con matrices metálicas y CNTs como refuerzo. En la Figura 7 se observa la imagen de SEM del composite sintetizado por Carvalho et al. ellos proponen el desarrollo de composites de aluminio y silicio reforzados con nanotubos de carbono a partir de pulvimetalurgia mediante prensado en caliente. Se centraron en estudiar la influencia de diferentes fracciones volumétricas de nanotubos de carbono en las propiedades metalúrgicas y mecánicas del compuesto [63].

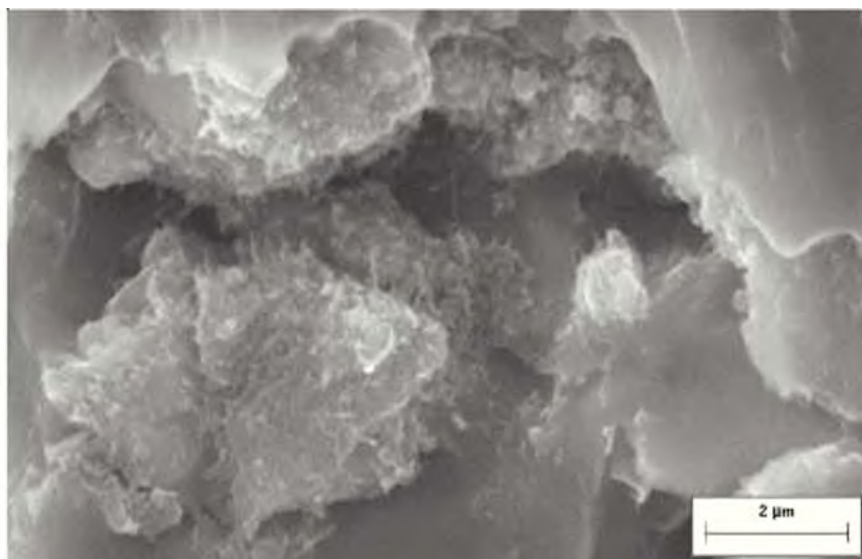


Figura 7 Imagen de SEM del composite obtenido mediante molienda de bolas de baja energía con CNT al 2 % en peso. Obtenido de [63]

2.3.3 Mezcla de CNS como refuerzos

Kumar et al. [64] recopilaron información acerca de las propiedades mecánicas en los composites poliméricos reforzados con mezclas de diferentes CNS, algunas de las investigaciones mencionadas en su resumen son las de Li et al. [65], ellos modelaron y compararon las propiedades de compuestos epóxicos reforzados con

el mismo porcentaje en peso de grafeno y nanotubos de carbono. Observaron una mejora del 18 % y del 8,7 % en el módulo de Young y la resistencia a la tracción para los compuestos de grafeno/epoxi, así como un 5 % más de energía de grieta superficial obtenida con la incorporación de grafeno en comparación con los compuestos de CNT/epoxi, lo que reveló un mejor retraso en la propagación de grietas. En la Figura 8 se muestra la imagen del modelo molecular que desarrollaron donde a) es el compuesto CNT/PMMA, b) el compuesto grafeno/PMMA, c) y d) son las secciones donde se observa la interacción interfacial de cada uno. Otro ejemplo de las investigaciones mencionadas es la de Wang et al. [66], ellos prepararon nanocompuestos de (polialcohol vinílico) (PVA) funcionalizados no covalentemente a base de óxido de grafeno reducido mediante un método de mezcla en solución. Observaron un incremento máximo del 48 % en la resistencia a la tracción y del 55 % en el módulo de Young de los nanocompuestos con cargas de relleno de 0.1 y 0.3 % en peso de RGO, respectivamente, en comparación con el PVA puro.

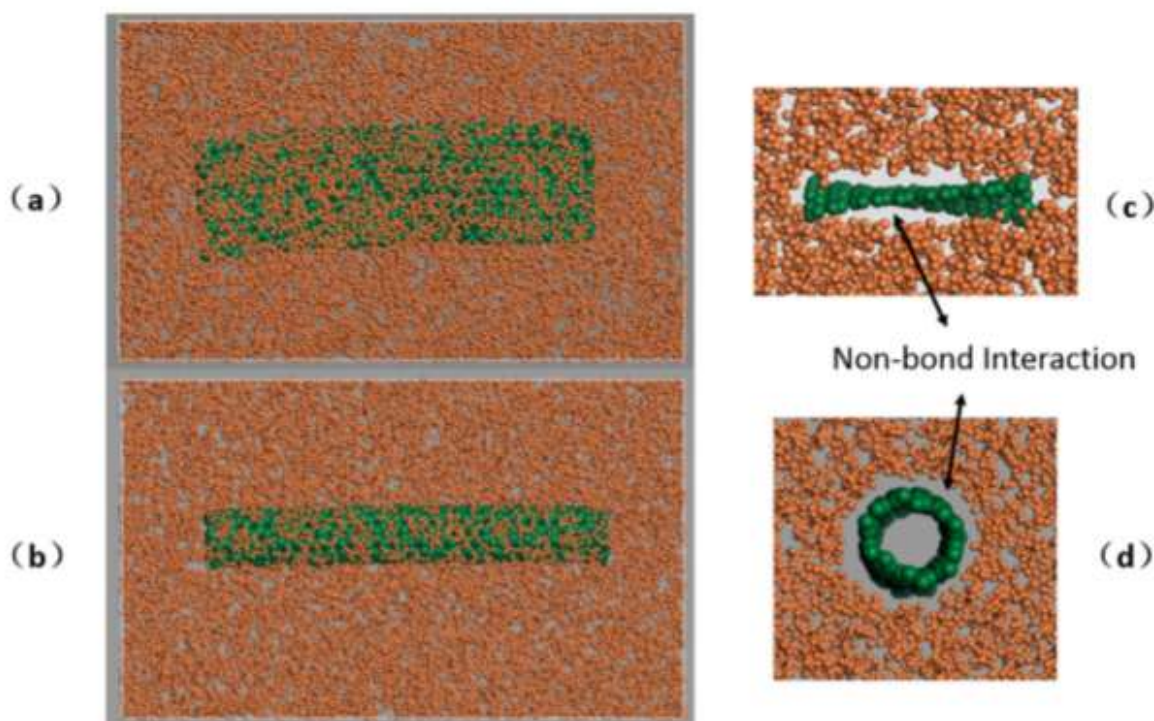


Figura 8 Imagen del modelo molecular de los a) compuesto CNT/PMMA, b) compuesto grafeno/PMMA, c) y d) son las secciones donde se observa la interacción interfacial. Obtenida de [65]

Lalwani et al.[67] investigó la eficacia de nanoestructuras bidimensionales (2D) de carbono e inorgánicas como agentes de refuerzo para compuestos reticulados de fumarato de polipropileno (PPF), polímero biodegradable y biocompatible. Los compuestos de PPF se reforzaron utilizando diversas nanoestructuras 2D: nanolistones de óxido de grafeno de pared simple y múltiple (SWGONR, MWGONR), nanoplaquetas de óxido de grafeno (GONP) y nanoplaquetas de disulfuro de molibdeno (MSNP). Las pruebas de compresión y flexión mostraron una mejora significativa en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos de PPF reforzados en 2D. Potschke et al. comparó diferentes CNS respecto a su eficacia en la producción de polímeros termoplásticos con comportamiento antiestático y eléctricamente conductor. Las fases dispersas son negro de humo en forma de partículas esféricas, nanotubos de carbono multipared como relleno fibroso y grafito expandido como relleno plaquetario. Cada uno se incorporó al policarbonato mediante mezclado en estado fundido a pequeña escala [68].

2.4 Compositos poliméricos como recubrimientos

Un recubrimiento es simplemente una cobertura que se aplica a la superficie, a menudo denominada sustrato. Los recubrimientos orgánicos están compuestos de polímeros y resinas. Los recubrimientos poliméricos pueden aplicarse a sustratos de metal, cerámica y material sintético, como se muestra en la Figura 9 que representa a un recubrimiento polimérico en un sustrato. Los recubrimientos poliméricos pueden ofrecer una buena adherencia, protección y las propiedades deseadas a la superficie subyacente [69]. La aplicabilidad de un recubrimiento polimérico inteligente, estable y sensible a estímulos, puede extenderse a diversas aplicaciones industriales y comerciales [70]. En el campo de la biomedicina, estas características incluyen resistencia al desgaste, mayor resistencia mecánica, protección contra la corrosión, mayor biocompatibilidad, conductividad eléctrica y química superficial personalizada; incluso es posible el uso de materiales inteligentes en al menos estos dos últimos casos [71].

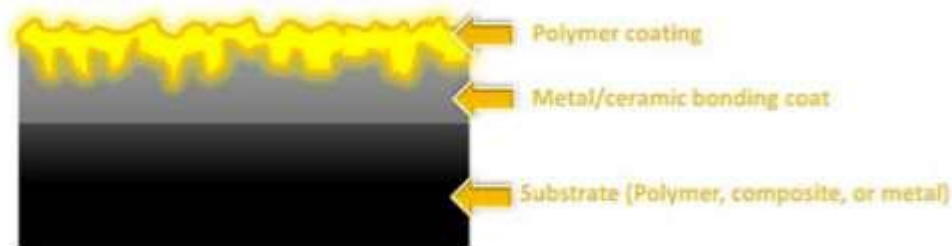


Figura 9 Recubrimiento polimérico en sustrato. Obtenido de [69]

Como ya se ha mencionado anteriormente, la investigación y el desarrollo de nanoestructuras de carbono y sus nanocompuestos son gran importancia industrial. Por lo cual, se han realizado varios resúmenes que describen trabajos publicados sobre recubrimientos con nanoestructuras de carbono. Por ejemplo, Saji realizó uno que abarca trabajos realizados en superficies superhidrofóbicas y recubrimientos de nanotubos de carbono, nanofibras, nanoesferas, nanoespinas, nanodiamantes, fullerenos y sus diversos nanocompuestos con metales, cerámicas y polímeros. También se presenta hollín de carbono nanoestructurado superhidrofóbico, carbono grafitico y otros. E incluye informes sobre diferentes áreas de aplicación, como anticorrosión, antihielo, separación de aceite, antiincrustaciones biológicas y sensores [72]. Algunos otros resúmenes se han realizado enfatizando áreas de aplicación como el realizado por Sharma et al., en donde hablan de la investigación sobre recubrimientos anticorrosivos, desempeñando un papel fundamental para aumentar la durabilidad del material sin afectar sus propiedades generales. Ellos explican que un recubrimiento anticorrosivo debe poseer durabilidad intrínseca, flexibilidad, adherencia y tenacidad adecuadas para soportar impactos, grietas y mejorar su apariencia al ser sometido a tensión, dilatación, abuso mecánico o intemperie. Por lo tanto, su artículo se enfoca en revisar el impacto de los recubrimientos superhidrofóbicos (SHC) basados en nanomateriales en metales y aleaciones, con una breve descripción de los desafíos asociados, las posibles soluciones y las oportunidades futuras [73]. Hussain et al. [74] en su resumen acerca de recubrimientos a base de composites grafeno/polímero para protección de metales, explican que los nanolistones de grafeno incorporados en una matriz

polimérica brindan protección adicional contra la corrosión a los metales al dificultar la penetración de las moléculas del electrolito a través de los defectos del grafeno debido a la fase polimérica circundante. Además, con ayuda de la investigación de Wang et al. [75] confirman que el nanocompuesto de polímero reforzado con grafeno proporciona una mayor capacidad anticorrosiva a los recubrimientos, principalmente debido a los siguientes mecanismos de protección: (I) distribución homogénea de la fase polimérica sobre la superficie del sustrato, lo que resulta en la formación de una capa pasiva lisa y uniforme; (II) limitación de la penetración y una vía de difusión tortuosa para los agentes corrosivos a lo largo del espesor del recubrimiento; y (III) mayor resistencia mecánica para resistir grietas y una mejor adhesión a la superficie metálica.

Zhai et al. [76] realizaron una revisión exhaustiva de los desarrollos de cuatro nanomateriales de carbono típicos, incluyendo fullerenos, nanotubos de carbono, grafeno y nanodiamantes en tribología. El bajo coeficiente de fricción de los recubrimientos de fullereno lo atribuyen a su baja adhesión a la superficie de contacto y a su baja energía superficial. Sin embargo, comentan que la propiedad antidesgaste de los recubrimientos de fullereno está limitada debido a la adhesión inadecuada por la deposición sublimada (método de síntesis); basándose en las investigaciones de Bhushan et al. [77, 78]. Mencionan que además de las condiciones externas como la carga normal, la velocidad de deslizamiento y el efecto térmico, los defectos en los nanotubos de carbono, que podrían proporcionar sitios excitados para la unión de otros átomos o moléculas, desempeñan un papel crítico en el comportamiento de la fricción. Esto podría, posteriormente, alterar las propiedades tribológicas de los recubrimientos. En el caso de sistemas de nanotubos de carbono largos, la deformación por flexión y curvatura también se convertiría en problemas más prácticos. De acuerdo a las investigaciones tribológicas y mecánicas del grafeno que revisaron [79-81], indican un aumento de la fricción a medida que disminuye el número de capas atómicas, lo que podría atribuirse al fuerte acoplamiento electrón-fonón en el grafeno epitaxial monocapa y al efecto de fruncido. A nanoescala, la fricción del grafeno también podría verse afectada por la funcionalización sp^3 de su superficie. Esto se debe a que se pueden

desarrollar menos contactos de Van der Waals y mayores brechas de banda, lo que reduce las fuerzas de adhesión y el número de electrones libres [79, 82]. Por la investigación de Bernan et al. se ha demostrado que la extraordinaria estabilidad protectora y la resistencia al desgaste del grafeno como recubrimiento se originaron a nivel de monocapa [83].

Continuando por el área de aplicación, Vovchenko et al. sintetizaron un recubrimiento protector contra la radiación electromagnética (EMR) a base de un polímero lleno de dos tipos de partículas de grafito (grafito ultradisperso y nanoplaquetas de grafito (GNPs)), utilizando a la pintura y la resina epoxi como matriz polimérica; el contenido de relleno de grafito en el compuesto fue de 5–15% en peso y la capa de compuesto se aplicó como recubrimiento sobre un sustrato de polietileno (PE). Como resultados obtuvieron que el uso de GNPs como relleno en el recubrimiento resultó ser más prometedor para el blindaje EMR, mientras que la eficiencia de apantallamiento SET aumenta con el contenido de grafito en el recubrimiento CM y es de 8-10 dB para las capas compuestas de 10 % en peso de GNPs-epoxi sobre sustrato de PE [84].

Capítulo 3 Metodología

En este capítulo se describen los materiales, equipos y métodos utilizados en la elaboración de este proyecto. En la Figura 10 se muestra el esquema de la metodología seguida.

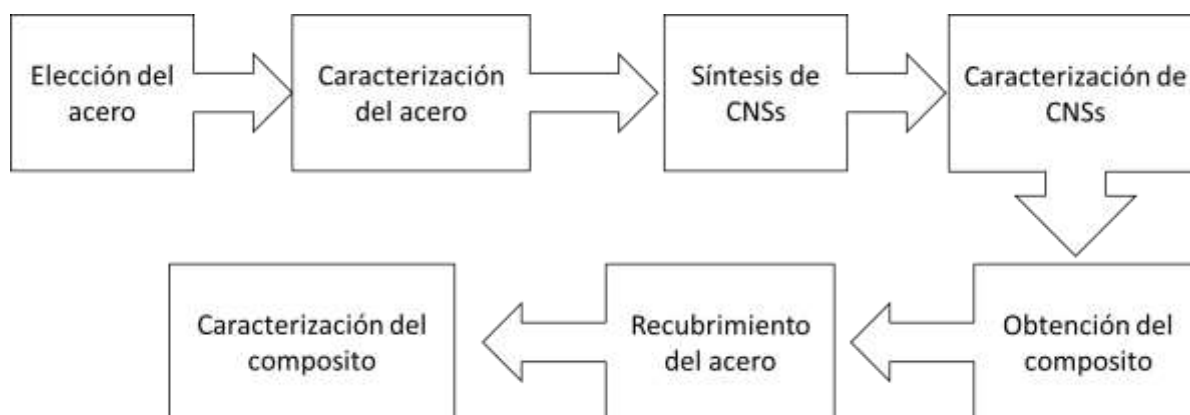


Figura 10 Esquema de la metodología utilizada

3.1 Materiales

A continuación, en forma de lista se nombran los materiales utilizados en este proyecto y su función.

- Acero A572.

Es el acero seleccionado para la investigación, su composición química se realizó en la empresa “Fundidora Morelia” y se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1 Composición química del acero seleccionado.

COMPONENTES	%At
Carbono	0.052
Manganeso	1.325
Fosforo	0.011
Azufre	0.022
Silicio	0.051
Vanadio	0.061
Aluminio	0.068
Cobre	0.058
Níquel	0.005
Cromo	0.675
Molibdeno	0.007
Nitrógeno	0.016

- **Fracción metanólica**

La fracción metanólica, precursor de las nanoestructuras de carbono sintetizadas, es una solución obtenida del residuo del proceso de destilación alcohólica. Se adquirió de una destilería Michoacana, por lo cual se le realizó un análisis químico mediante un cromatógrafo de gases marca Thermo Scientific TRACE TM 1310 para obtener el porcentaje volumétrico de la solución; la Tabla 2 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 2 Composición de la fracción metanólica

COMPONENTES	% V
Metanol	65
Etanol	30
Agua	5

- Barra de acero inoxidable 304

Se utilizó una barra de acero inoxidable AISI 304 de 60 cm de largo por 2 cm de diámetro como catalizador en la síntesis de CNS por CVD.

- Tubo de cuarzo.

Se utilizó un tubo de cuarzo de 60 cm de largo y 2.5 cm de diámetro para la síntesis de las nanoestructuras de carbono.

- Argón de alta pureza.

Se utilizó como gas de arrastre en la síntesis de las nanoestructuras, así como medio para crear una atmósfera inerte. En la Tabla 3 se muestra la composición química del argón.

Tabla 3 Composición química de impurezas del Argón

Elemento	Composición
O ₂	< 3 ppm
N ₂	< 5 ppm
CH ₄	< 0.2 ppm
H ₂ O	< 3 ppm
CO ₂	< 0.3 ppm

- Policarbonato

El policarbonato es la matriz del compuesto, se utilizaron pellets de policarbonato de 3 mm marca Sigma Aldrich.

- Cloroformo.

Se utilizó para disolver el policarbonato.

- Solución de cloruro de sodio 3.5% peso.

Solución utilizada como medio corrosivo en el análisis de corrosión electroquímica.

3.2 Equipos

Para la síntesis y caracterización de las nanoestructuras obtenidas y del compuesto, así como la caracterización del acero, se necesitaron algunos equipos que son descritos a continuación.

- Microscopio Óptico

El microscopio óptico marca Olympus modelo GX41F fue el utilizado para observar la microestructura del acero a recubrir.

- Potenciostato

Para el análisis de la corrosión electroquímica del acero antes y después de recubrirlo, mediante la técnica de polarización potenciodinámica, se realizó en un potenciostato controlado por una computadora marca ACM instruments. La celda electroquímica utilizada consta del electrodo de trabajo (acero a recubrir), del electrodo de referencia (electrodo de calomel saturado (SCE)) y del electrodo auxiliar (grafito).

- Horno tubular

Para la síntesis de las CNS se utilizó un horno tubular marca Thermo Scientific.

- Raman

Para la caracterización de la estructura química de las CNS se utilizó un espectroscopio Raman marca Thermo Scientific DXR Raman con una longitud de onda de 532 nm.

- Microscopio Electrónico de Barrido

El microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FESEM) marca JEOL JSM-5910LV se utilizó para observar la morfología de las CNS. Mientras que el análisis de la composición química de las CNS se hizo por espectroscopía de

energía dispersiva (EDS) mediante el detector dual marca JEOL JSM-IT300 escaneando 6 áreas de 3.2 por 2.4 micrómetros.

- Espectrofotómetro Infrarrojo

Para la identificación de grupos funcionales presentes en las CNS y la caracterización de los compositos se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) marca Nicolet iS10 FTIR.

- Difractómetro de rayos X

Por medio de la difracción de rayos X se identificaron las CNS obtenidas en la síntesis; así mismo, se utilizó para determinar el tamaño de cristal de éstas. El difractómetro utilizado fue marca Bruker D2 PHASER (radiación Cu K α , λ = 1.54184 Å), con 0.5 s por paso.

- TGA

El análisis termogravimétrico (TGA) fue realizado para determinar el cambio de masa de las CNS sintetizadas a diferentes temperaturas en el equipo NETZSCH STA 449 F1 Jupiter bajo una atmosfera de N₂.

- Micro durómetro Vickers

La medición de la dureza del acero y del composito se realizó en un micro durómetro Vickers marca Mitutoyo Hardness Testing Machine HM-200 con una carga de 0.02kg por 15 s por muestra.

- Medidor de espesor

El espesor del composito, sintetizado para recubrir el acero A570, se midió con el medidor de espesor de recubrimiento marca HW300PRO el cual cuenta con un rango de 0 a 2000 micrometros con una variación de +/- 3%.

- Equipo de Adhesión por corte enrejado

Con el fin de analizar la adhesión del composito al acero A570 se utilizó el medidor de adherencia por corte enrejado con una cinta marca Scotch (600 1 roll, $\frac{3}{4}$ in x 1296 in (36Y) de 19 mm).

3.3 Descripción de la metodología

- Elección del acero

La elección del acero se hizo a partir de una búsqueda bibliográfica con la finalidad de buscar los aceros utilizados en estructuras que están expuestas a ambientes corrosivos y que fueran de bajo costo, para así mejorar sus propiedades de corrosión con el recubrimiento a sintetizar. Se eligió el acero A572 para ser recubierto por el composito formado por policarbonato con nanotubos de carbono.

- Caracterización del acero

Se realizó la caracterización microestructural del acero por medio de microscopía óptica, las probetas se desbastaron hasta acabado espejo para observar su microestructura. Así mismo, se le hizo análisis de corrosión electroquímica por la técnica de polarización potenciodinámica con el objetivo de medir la velocidad de corrosión de acero A572 sin recubrir. También con el fin de conocer la dureza del acero se le realizó ensayos de microdureza Vickers (HV).

- Síntesis de las CNS

La síntesis de las nanoestructuras de carbono se realizó por el proceso de CVD en un horno tubular, dentro del horno se ingresa un tubo de cuarzo que lleva en su interior el catalizador. El precursor utilizado está en forma líquida, por lo tanto, se evaporó a una temperatura de aproximadamente 70 °C por baño maría y se ingresó al horno por arrastre de vapor con ayuda del argón. La síntesis se llevó a cabo a 3 diferentes temperaturas con la finalidad de estudiar el efecto de la temperatura en la formación de las CNS, sin variar el tiempo, el flujo ni la cantidad de precursor consumida. En la Figura 11 se muestra la imagen del proceso de CVD, mientras que en la Tabla 4 se resumen las condiciones de síntesis utilizadas.

Tabla 4 Condiciones de síntesis

Temperatura de síntesis (°C)	Tiempo de síntesis (min)	Flujo(ml/min)	Precursor consumido (ml).
750	60	20	10
800	60	20	10
850	60	20	10



Figura 11 Imagen del proceso CVD de síntesis de las CNS

- Caracterización de las CNS

Con la finalidad de conocer la morfología, composición química, presencia de grupos funcionales y pérdidas de masa por la influencia de la temperatura de síntesis; se caracterizaron las CNS mediante las técnicas de DRX, FESEM, RAMAN, FTIR y TGA.

- Cálculo de tamaño de cristal.

El tamaño de cristal se determinó a partir de la ecuación de Scherrer, como sugieren Ambriz et al. [44] para los resultados de DRX, y de la ley de Tuinstra-Koenig adaptada, como proponen Mallet-Ladeira et al. [85] para los datos obtenidos por espectroscopía Raman.

Ecuación de Scherrer:

$$L = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

donde L es el tamaño del cristal, k la forma del factor, λ la longitud de onda, β la línea que se ensancha en FWHM y θ el ángulo de Bragg.

Ley Tuinstra-Koenig adaptada:

$$L_a(nm) = \frac{4.4}{\frac{I_D}{I_G}} \times \left(\frac{2.41}{E_L(eV)} \right)^4 \quad (2)$$

donde L_a es el tamaño del cristal, I_D es la intensidad de la banda D, I_G es la intensidad de la banda G y E_L es la energía de excitación de la luz en eV.

- Obtención del compuesto y recubrimiento del acero A572

Para la síntesis del compuesto se prepararon 4 diferentes mezclas, en las cuales una de ellas fue 100% policarbonato (matriz) a la cual se le llamó pristino, la segunda fue con adición del 1.5% en masa de CNS, la tercera fue con la adición del 3% en masa de CNS y la última fue con la adición del 5% en masa de las CNS. En la Tabla 5 se muestra las cantidades de los componentes de las mezclas utilizadas.

Tabla 5 Composición del compuesto

Mezcla	Policarbonato (g)	CNS (g)
Pristino	0.0553	--
1.5	0.0528	0.0008
3	0.0516	0.0016
5	0.0516	0.0027

Después de pesados los componentes de las mezclas, se les agregaron 3 ml de cloroformo para disolver el policarbonato y se sometieron a baño ultrasónico, a temperatura ambiente durante 1 h, con la finalidad de lograr una buena dispersión de las CNS en la mezcla. Una vez mezcladas y dispersas, se tomó 1 ml de cada mezcla y se depositó en las probetas circulares de 1 pulgada de diámetro de acero A572; las probetas se dejaron con las marcas de torno para asegurar una superficie rugosa, esperando tener una mejor adhesión del recubrimiento. Se dejaron secar a temperatura ambiente. En la Figura 12 se muestra la imagen del proceso utilizado en la síntesis del compuesto y a su vez el recubrimiento del acero.

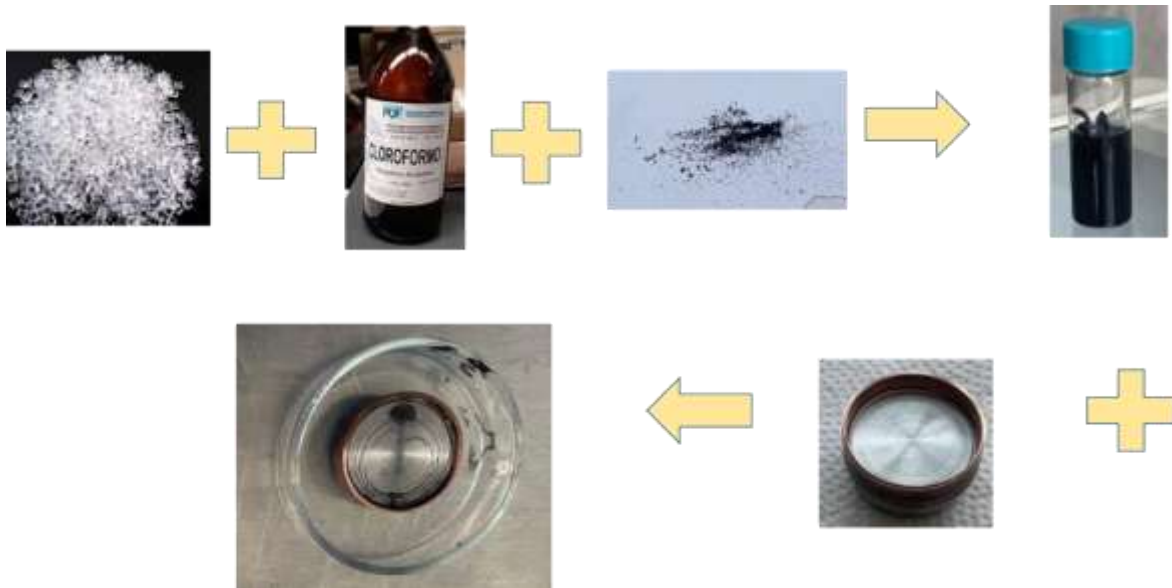


Figura 12 Imagen del proceso de síntesis del compuesto y recubrimiento del acero

- Caracterización del compuesto

Se realizó la caracterización del compuesto mediante las técnicas de polarización potenciodinámica para medir la velocidad de corrosión, corte enrejado para medir la adhesión del compuesto al acero, microdureza Vickers y también se midió el espesor del compuesto.

- Pruebas de adhesión

Las pruebas de adhesión por corte enrejado se realizan para medir la compatibilidad que existe entre el recubrimiento y la base metálica, en este caso acero A572. Se utilizó una herramienta multicuchilla con un espaciado entre las cuchillas para realizar cortes paralelos en forma de enrejado sobre la superficie recubierta. Después de generar las marcas de corte, se revisa visualmente el área afectada y se le pega la cinta adhesiva, para observar el desprendimiento del recubrimiento. Dependiendo del grado de desprendimiento se determina una evaluación que está

clasificada según la norma UNE EN ISO 2409:2021 [86] y la ASTM D3359 [87].

La norma **UNE EN ISO 2409** clasifica la adhesión en una escala de 0 a 5, donde:

0: Sin desprendimiento del recubrimiento, lo que indica una excelente adhesión.

1: Desprendimiento muy leve (inferior al 5 % del área cortada), lo que indica una buena adhesión.

2 a 5: Indican mayores grados de desprendimiento, con una adhesión decreciente.

La **ASTM D3359** clasifica la adhesión con una escala de 0 a 5B, donde:

5B: Sin desprendimiento del recubrimiento, lo que indica una excelente adhesión.

4B: Desprendimiento muy leve (inferior al 5 % del área cortada), lo que indica una buena adhesión.

3B a 0: Indican mayores grados de desprendimiento, con una adhesión decreciente.

- Pruebas de corrosión

La técnica de polarización se utilizó para determinar las características activas/pasivas de un sistema. El potencial de corrosión nos ayuda a determinar la tendencia termodinámica a producir el fenómeno de corrosión, con el uso de la técnica de extrapolación de Tafel logramos obtener la corriente de corrosión (I_{corr}), que es proporcional a la velocidad de corrosión. Las pruebas se hicieron con un barrido de -1000 mV hasta 1500 mV y la velocidad de escaneo de 1.0 mV/s.

- Espesor del composito

Para determinar el espesor del composito se hicieron 10 mediciones de cada uno de los compositos con las diferentes concentraciones de CNS, después se hizo un promedio.

Capítulo 4

4.1 Análisis de Resultados

En este capítulo se muestran y explican los resultados obtenidos de acuerdo a la metodología anteriormente descrita.

4.1.1 Caracterización del acero A572

El acero A572 tiene una microestructura a base de ferrita y perlita como lo comentan Sajid et al. [88] en su investigación acerca de los cambios microestructurales en aceros estructurales expuestos a accidentes de incendio; Gowda et al. [89] dicen que el tamaño y la morfología de la ferrita, junto con las partículas de carburo aleatoriamente espaciadas, son factores importantes que determinan su dureza, propiedades de tracción y su comportamiento de fractura a nivel microscópico fino cuando la muestra de acero se somete a una carga uniaxial a nivel global. Figura 13 nos muestra la microestructura del acero A572, en ésta podemos confirmar que presenta una microestructura formada por ferrita con perlita orientada. Los ensayos de la microdureza Vickers medida del acero fue de 230HV_{10} .

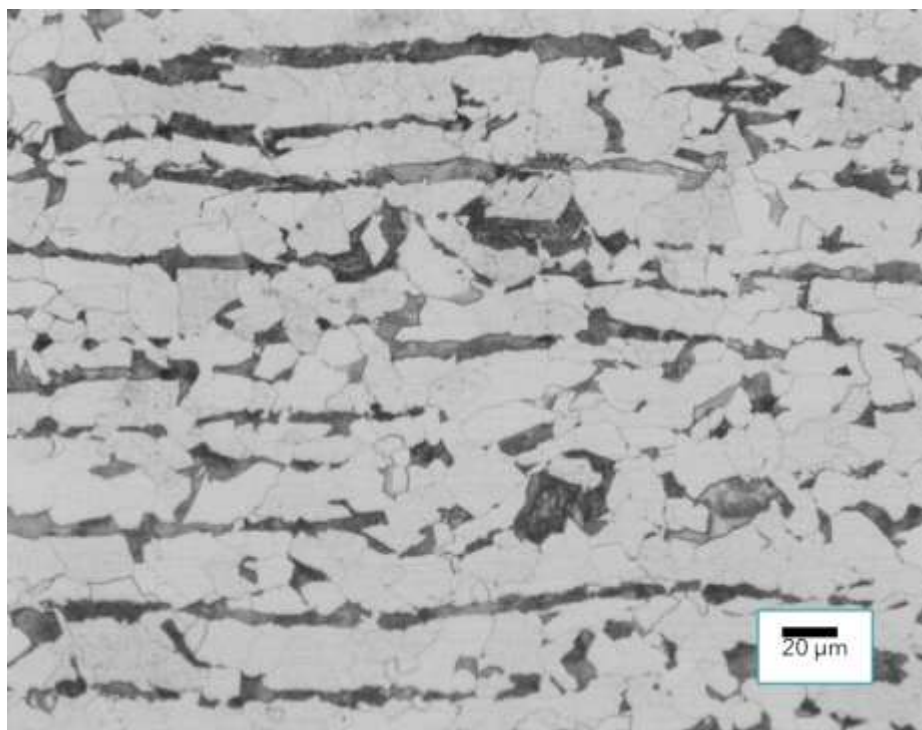


Figura 13 Microestructura del acero A572

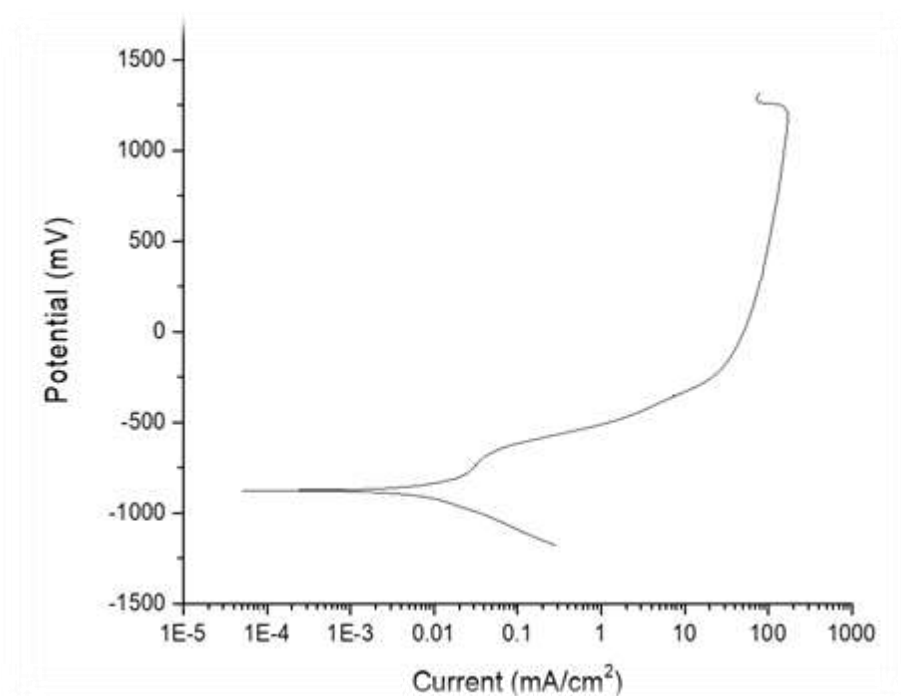


Figura 14 Curva de tafel correspondiente al acero A572

En la Figura 14 se muestran la curva de tafel del acero A572. En donde se puede observar una polarización por activación en la zona catódica y de lado de la zona anódica una disolución general del material a partir de -500 mV. En la Tabla 6 se muestran los resultados del cálculo de la velocidad de corrosión. Al-Kaseasbeh et al. [90] sugieren, basándose en otras investigaciones, a la corriente de corrosión (I_{corr}) y el potencial de corrosión (E_{corr}) para evaluar cualitativamente el comportamiento de la corrosión, ya que la alta velocidad de escaneo utilizada para la corriente en el método potenciodinámico puede afectar la precisión de los valores de corrosión.

Tabla 6 Resultados de velocidad de corrosión

MUESTRA	E_{corr}	I_{corr}	MR (g/m² D)
A572	-867.06	0.0012	0.0002

4.1.2 Síntesis de nanotubos de carbono

Como resultados de la síntesis, el crecimiento de las nanoestructuras de carbono obtenido, a las 3 diferentes temperaturas, fue solamente en el catalizador como se puede observar en la Figura 15.



Figura 15 Imagen de recolección de nanotubos obtenidos

4.1.3 Caracterización de los nanotubos de carbono.

Los resultados de la caracterización de las nanoestructuras de carbono, sintetizadas a las 3 diferentes temperaturas (750, 800 y 850 °C), mediante las técnicas de FESEM, DRX, FTIR, RAMAN y TGA se explican y discuten a continuación.

FESEM

La Figura 16 corresponde a las imágenes de FESEM de las nanoestructuras de carbono sintetizadas a las 3 diferentes temperaturas, la imagen a) corresponde a la temperatura de síntesis de 750 °C, el b) a la de 800 °C y la c) a la de 850 °C. De acuerdo con las imágenes, los MWCNTs [91], los CNRs [92, 93] y los CNBs [51] fueron las nanoestructuras obtenidas. Los CNTs tienen forma helicoidal y diámetros de 20 a 100 nm, como se puede observar en la Figura 17 los CNRs y CNBs tienen anchos de alrededor de 200 a 500 nm. A la temperatura de 750 °C se aprecia mayor cantidad de CNTs que CNRs, mientras que los CNBs no se observan fácilmente pero no se puede descartar al 100% su ausencia. En la Figura 18 se observa un acercamiento a los CNRs obtenidos a 800 °C, a esta temperatura aumenta la

presencia de los CNRs, pero sin superar a los CNTs, los CNBs aún es complicado observarlos.

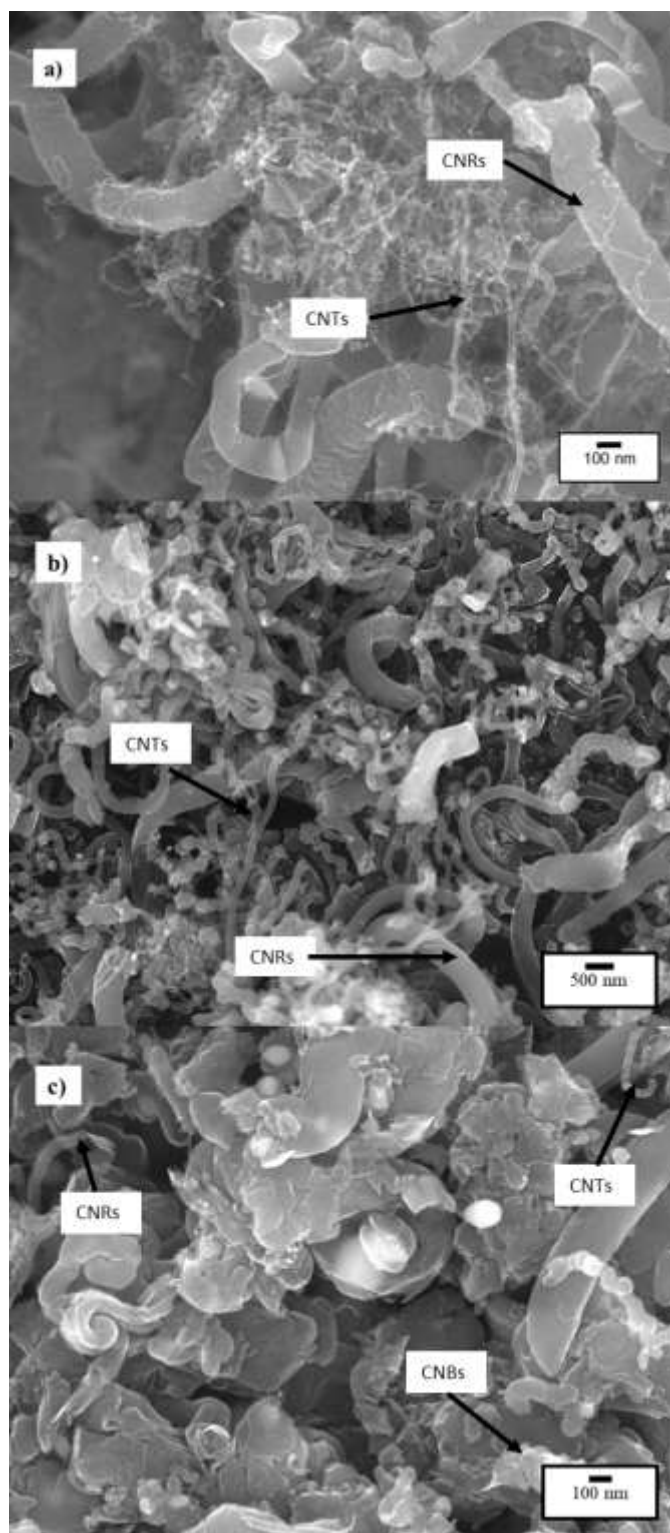


Figura 16 Imágenes de FESEM de los CNS sintetizados: a) 750 °C, b) 800 °C y c) 850 °C

A diferencia de las otras temperaturas de síntesis, en la de 850 °C, los CNBs son claramente apreciables. La Figura 19 muestra otra imagen de los CNBs obtenidos a esta temperatura, además de que se observa una disminución en la cantidad de CNTs, comparado con las otras temperaturas, los CNRs también se aprecian claramente.

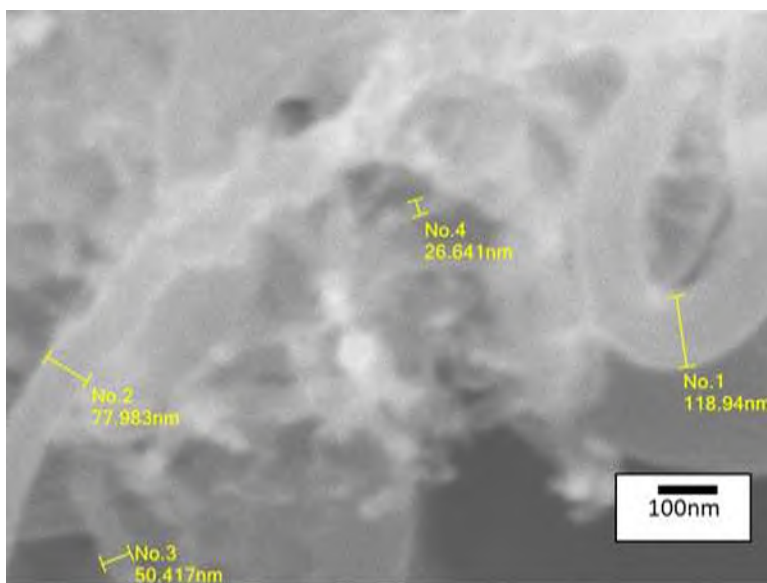


Figura 17 Imagen con medidas de diámetros de los CNTs obtenidas de SEM

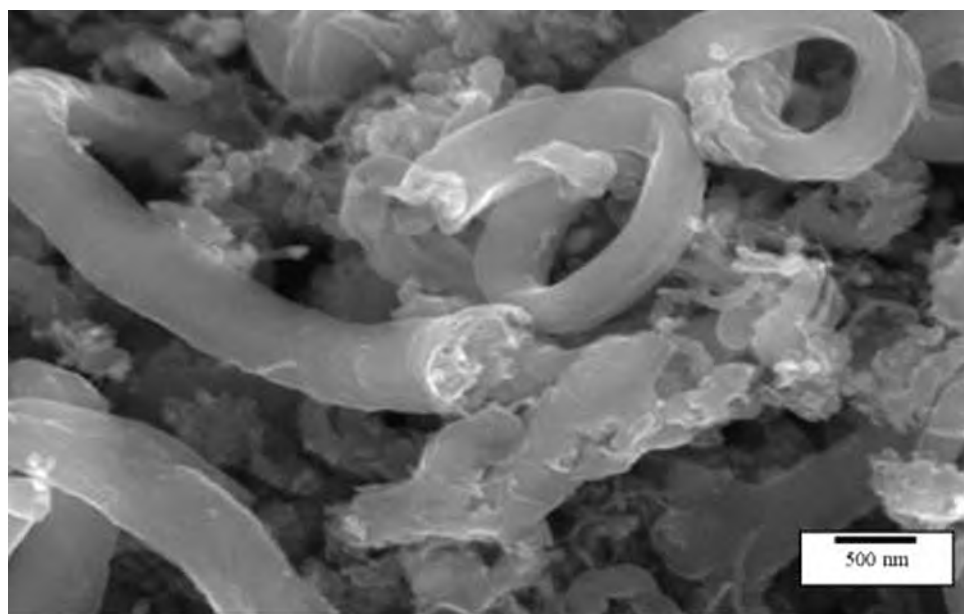


Figura 18 CNRs obtenidos a 800 °C

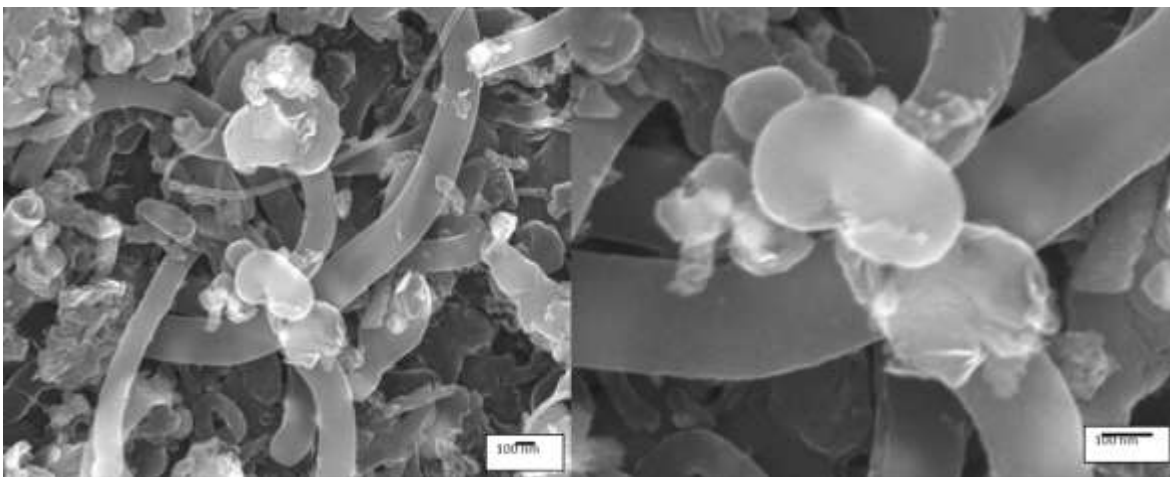


Figura 19 CNBs obtenidos a 850 °C

Los resultados de espectroscopia de energía dispersa que se muestran en la Tabla 7, revelaron que el elemento en mayor proporción es el carbono, con un porcentaje atómico superior al 97% para las 3 temperaturas, el oxígeno y hierro son elementos que también se encuentran presentes en todas las muestras; cabe resaltar que el contenido de oxígeno disminuye conforme la temperatura de síntesis aumenta. La presencia del hierro se debe a que las nanopartículas del catalizador se encuentran en estado líquido a la temperatura de síntesis, por lo tanto, la fuerza de estiramiento provoca su elongación y, finalmente, su rotura. De esta manera, son arrastradas por la nanoestructura durante su crecimiento, como lo explican Chen et al. [94] y Camilli et al. [95] en sus trabajos acerca de la síntesis de nanotubos de carbono por CVD utilizando acero inoxidable como catalizador.

Tabla 7 Resultados de EDS general de los CNTs

Temperatura °C	Elemento (% atómico)		
	C	O	Fe
750	97.80	1.89	0.31
800	97.92	1.30	0.78
850	98.26	1.19	0.55

DRX

Los patrones de difracción de rayos X de los CNS sintetizados se muestran en la Figura 20, en la cual el inciso a) corresponde a la temperatura de 750 °C, el b) a 800 °C y el c) para 850 °C. La presencia del hierro, mencionada anteriormente, que se origina a partir de la barra de acero inoxidable AISI 304 (catalizador) se corrobora por los picos de Fe_2O_3 en los patrones de DRX de las 3 temperaturas de síntesis; Asteman et al. [96] muestran el patrón de DRX de productos de corrosión de acero inoxidable AISI 304 en el que aparece el pico representativo de Fe_2O_3 ; también, este patrón de óxido de hierro concuerda con los mostrados por Ismail et al. [97] y Hirano et al. [98]. Además, se observan los planos representativos (002) y (100) del carbono grafitico para todos los patrones de DRX. Iijima [25] describió en la investigación, “Microtúbulos helicoidales de carbono grafitico”, los planos de patrones característicos de las nanoestructuras de carbono. Otro de los picos observados es el característico del óxido de grafeno (GO), que se muestra aproximado en 9.40° (2θ) para todas las temperaturas de síntesis, lo que corresponde a una distancia interplanar de 0.93 nm. El aumento en la distancia interplanar del GO se debe a la presencia de grupos funcionales de oxígeno y algunos otros defectos estructurales. Una mayor distancia interplanar del GO puede ser favorable para ser exfoliado completamente durante el proceso de reducción para producir láminas de grafeno [99-101].

Tabla 8 Tamaño de cristal (nm)

Temperatura (°C)	DRX	RAMAN	
		ID/IG < 1	ID/IG > 1
750	20.76	3.41	-
800	14.82	4.77	5.48
850	12.2	4.24	7.8

Los átomos de oxígeno, observados en los resultados provienen del precursor, están unidos al carbono en la molécula de metanol; a temperaturas de síntesis más bajas, 750 °C y 800 °C, el OH aún podría estar unido al carbono y quedar atrapado entre las láminas de grafeno, pero a energías más altas, el oxígeno podría separarse completamente de las especies de carbono en la formación de grafeno, como OH o CO y reaccionar con otros elementos, y luego podría colocarse en los bordes de las nanoestructuras de carbono; estas formaciones de isómeros radicales múltiples son posibles para la pirólisis de metanol en hornos tubulares [102]. La intensidad de los picos de GO y Fe₂O₃ disminuyen al aumentar la temperatura de síntesis, lo que indica una reducción de su cristalinidad. De igual manera, el tamaño de los cristales de las CNS disminuye al aumentar la temperatura de síntesis, de 20 nm en 750 °C a 12 nm en 850 °C, de acuerdo con los resultados obtenidos con los datos de DRX; la Tabla 8 muestra los resultados del cálculo del tamaño de cristal de las CNS con los datos de los patrones de difracción y RAMAN.

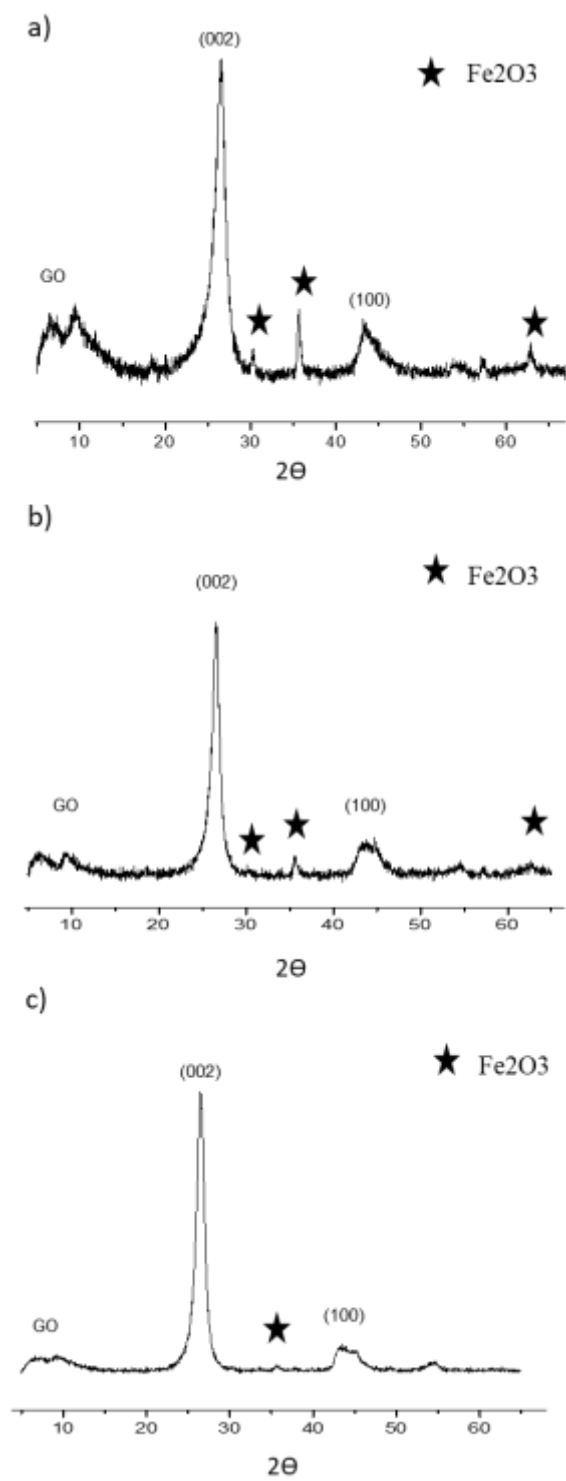


Figura 20 Patrón de difracción de los CNTs. a) a 750 °C, b) 800 °C y c) a 850 °C

FTIR

En la Figura 21 se muestran los espectros de FTIR, en el rango de 500–4000 cm^{-1} , de las tres diferentes temperaturas de síntesis. Esta técnica se utilizó para caracterizar los grupos funcionales adsorbidos junto con los posibles enlaces moleculares de las nanoestructuras de carbono [103]. Los grupos funcionales pueden asociarse con bandas de absorción infrarrojas características, que corresponden a las vibraciones fundamentales de los grupos funcionales. Se detectan las vibraciones asimétricas de todas las moléculas, pero no las simétricas, esto permite analizar las propiedades de casi todos los grupos químicos en una sola muestra, en particular de aminoácidos y moléculas de agua, que difícilmente pueden observarse mediante otras técnicas espectroscópicas [104].

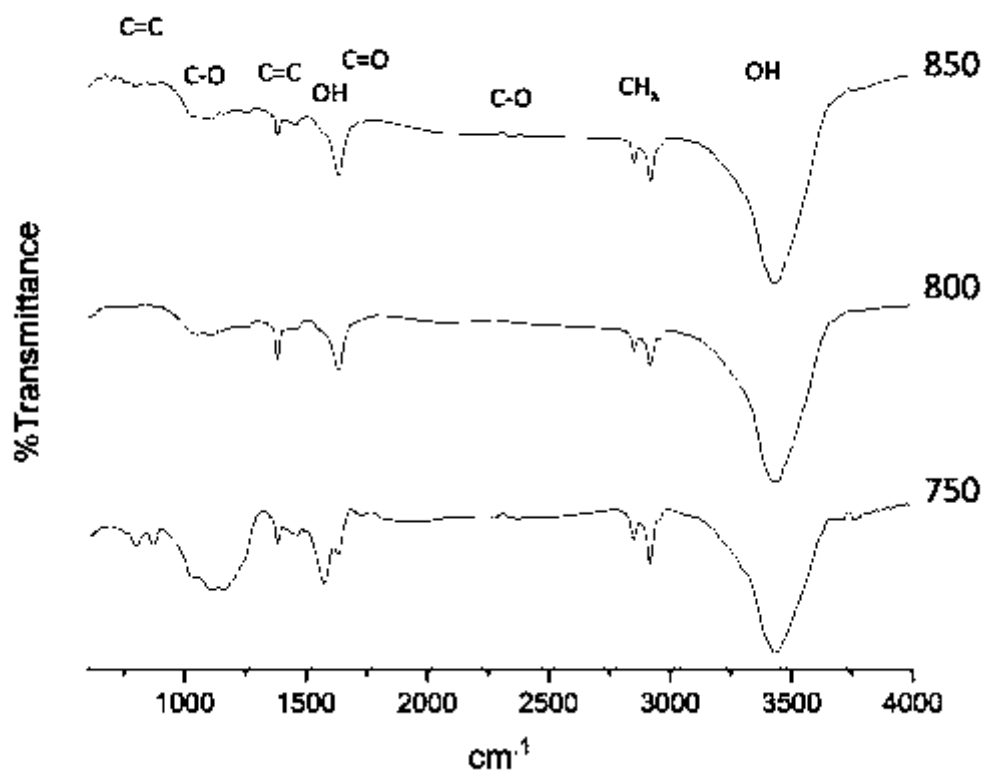


Figura 21 Espectros de FTIR de las CNS

En los tres espectros FTIR se pueden observar las señales características de los CNS funcionalizados. Con base en la información de Tucurena et al. [105], una amplia recopilación de espectroscopía vibracional FTIR para materiales de carbono, los picos alrededor de 760 y 1250 cm^{-1} pueden asignarse al estiramiento C=C, las señales alrededor de 1600 cm^{-1} indican la estructura gráfica de los MWCNTs y el pico a 1640 cm^{-1} podría asociarse con la interacción del esqueleto de los CNTs y los grupos carboxilo o cetona (C=O); también está relacionado con la conjugación de C=C con C=O. Cabe destacar que el autor menciona que esta señal se ha relacionado con el agua absorbida en el bromuro de potasio. Zhao et al. [106] trabajaron en la introducción de grupos carboxilo y amino en la superficie de los MWCNTs mediante un tratamiento de ácido mixto y una reacción de diazonio con señales similares a las encontradas en las 3 temperaturas de síntesis; un pico alrededor de 1750 cm^{-1} aparece en los espectros y puede asignarse al estiramiento de C=O del grupo ácido carboxílico, las señales a 1000 cm^{-1} pueden asignarse a C-O y las del rango de 2800 a 2950 cm^{-1} corresponden al estiramiento asimétrico y simétrico de CH_x . Además, los picos alrededor de 3600 cm^{-1} representan vibraciones de estiramiento de OH del grupo ácido carboxílico. Las principales diferencias observadas entre los espectros de las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas, 750, 800 y 850 $^{\circ}\text{C}$, son las intensidades de los picos C=O y C-O, que muestran una disminución con el aumento de la temperatura de síntesis. Esto podría estar relacionado con el contenido de oxígeno, que es mayor en 750 que en 800 y 850 $^{\circ}\text{C}$; de manera similar, la señal relacionada con la estructura de los MWCNTs muestra el mismo comportamiento; por el contrario, la señal a 1640 cm^{-1} aumenta con el incremento de la temperatura de síntesis. Rathinavel et al., en su revisión, aborda los tipos, la síntesis, el método de caracterización, las propiedades, las aplicaciones y el efecto tóxico de las nanoestructuras de carbono, y Arcudi et al. explicaron en su investigación la síntesis, purificación, caracterización y aplicaciones de los nanodots de carbono [107, 108]. Se observan resultados similares de los grupos funcionales característicos de los CNTs funcionalizados por métodos de oxidación, como son los grupos carboxílicos e hidroxilo.

RAMAN

El espectro Raman de las nanoestructuras de carbono se observa en la Figura 22 para la temperatura de síntesis de 750 °C, la Figura 23 para 800 °C y la Figura 24 para la de 850 °C. Esta técnica se utilizó para caracterizar la grafitización de las nanoestructuras de carbono, ya que proporciona información sobre la estructura cristalina y la presencia de trastornos y defectos [109, 110]. Los espectros Raman muestran diferentes patrones posibles para diferentes formas de nanoestructuras de carbono. Para nanomateriales de carbono las señales Raman típicas son la banda D, alrededor de 1340 cm^{-1} , que corresponde al modo de respiración de anillos de 6 átomos y requiere un defecto para su activación; representa el grado de defectos o efectos de tamaño finito en los carbonos sp^2 , no implica necesariamente que las nanoestructuras de carbono tengan una estructura de pared desordenada, estos defectos podrían estar presentes en los bordes [111]. La banda G, alrededor de 1580 cm^{-1} , que corresponde al fonón E_{2g} en el centro de la zona de Brillouin y otras señales por encima de 2600 cm^{-1} , que involucran procesos de resonancia [58], se genera por la oscilación en el plano de los átomos de carbono en la pared de grafeno de los CNTs [112, 113]. Para la temperatura de 750 °C (Figura 22), siempre se observó un mismo patrón, con una relación I_D/I_G mayor que 1. Esto podría estar relacionado con que los MWCNTs sean mayoría a esta temperatura y por su funcionalización; Bokobza, L. informa espectros Raman obtenidos en dos longitudes de onda láser diferentes para MWCNTs puros, para una longitud de onda láser de 514 nm, la banda D es mayor que la banda G [58]; Nayak et al. también muestran MWCNTs prístinos con $I_D/I_G > 1$, que aumenta tras la funcionalización [114]. Sin embargo, los espectros de la temperatura de 800 °C (Figura 23) mostraron tres tipos de patrones con $I_D/I_G > 1$, $I_D/I_G \sim 1$ e $I_D/I_G < 1$. Mientras que para la de 850 °C se encontraron cuatro tipos de patrones, considerando el comportamiento de G' (Figura 24); los espectros b) y d) con una $I_D/I_G > 1$ y a) y c) con una $I_D/I_G < 1$. La razón I_D/I_G más alta, 1.48, se encuentra en la temperatura de síntesis de 750 °C, lo que puede atribuirse al mayor porcentaje de oxígeno mostrado por el análisis EDS. Campos-

Delgado et al. mostraron el análisis de espectros RAMAN de CNRs donde la banda D y la banda G están cercanas, pero la banda D es aún más alta. La banda D', un hombro cerca de la banda G, fue enunciada e identificada con el gran número de estructuras de tipo CNRs finalmente, la banda G', a 2674 cm^{-1} , fue extremadamente fuerte [54]; por lo tanto, una gran cantidad de CNR podría estar presente en los espectros a) y b) de la Figura 23 y en el de la Figura 24 b). Ambriz-Torres et al. mencionaron que los CNB tienen mayor cristalinidad que los CNTs, como lo indican los espectros DRX y RAMAN [44]; de manera similar, la presencia de CNBs se puede observar a través de la Figura 19 y la Figura 24 a) para la temperatura de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jorio ha notado que la banda G' depende del número de capas de grafeno [115]; esta señal aparece en todos los patrones de las 3 temperaturas, pero la intensidad es mayor en $850\text{ }^{\circ}\text{C}$; a medida que aumenta la temperatura de síntesis, se podrían formar algunas nanoestructuras de carbono con menos capas, y esto podría estar relacionado con el aumento de la intensidad de G'. Cabe mencionar que las señales Raman del óxido de grafeno, la estructura identificada por los difractogramas de DRX para los materiales sintetizados a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, concuerdan con las bandas que se muestran en los espectros RAMAN; sin embargo, dado que hay más de una nanoestructura de carbono, no es posible aislar sus señales [116, 117]. El propósito general del artículo de Mallet-Ladeira et al. [85] es proponer una metodología integral para comprender los espectros Raman (D, G y D') de los materiales basados en grafeno y usarlos para estimar el tamaño de los dominios perfectos en un rango completo de valores de L_a , desde 2 nm hasta el infinito. Los resultados de cristalinidad obtenidos por la metodología de Mallet-Ladeira et al. difieren de los obtenidos por difracción de rayos X, especialmente para las temperaturas de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde se encontraron diferentes patrones Raman. Podría asumirse que la proposición de Antunes et al. [118] es cierto, la relación I_D/I_G no es el parámetro más adecuado para comparar la pureza cristalina de los MWCNT, ya que los efectos de la curvatura en el tamaño del dominio inducen variaciones en la banda D. Ambos cálculos de cristalinidad incluyen la relación I_D/I_G , y esta variación en la banda D podría ser la diferencia entre los resultados de difracción de rayos X y Raman (Tabla 8).

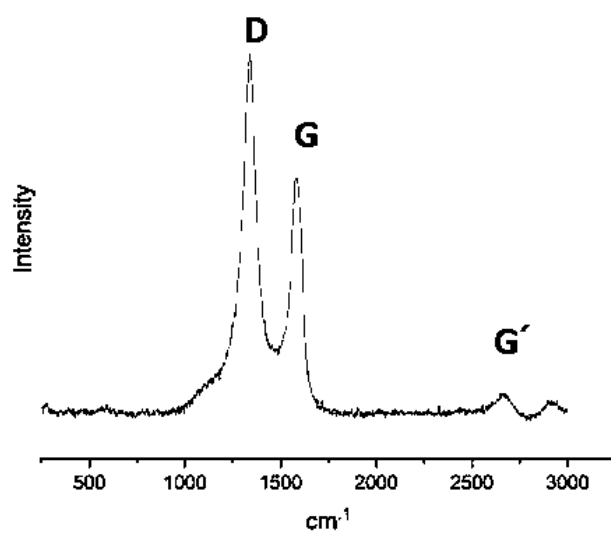


Figura 22 Espectro RAMAN de las CNS sintetizadas a 750 °C

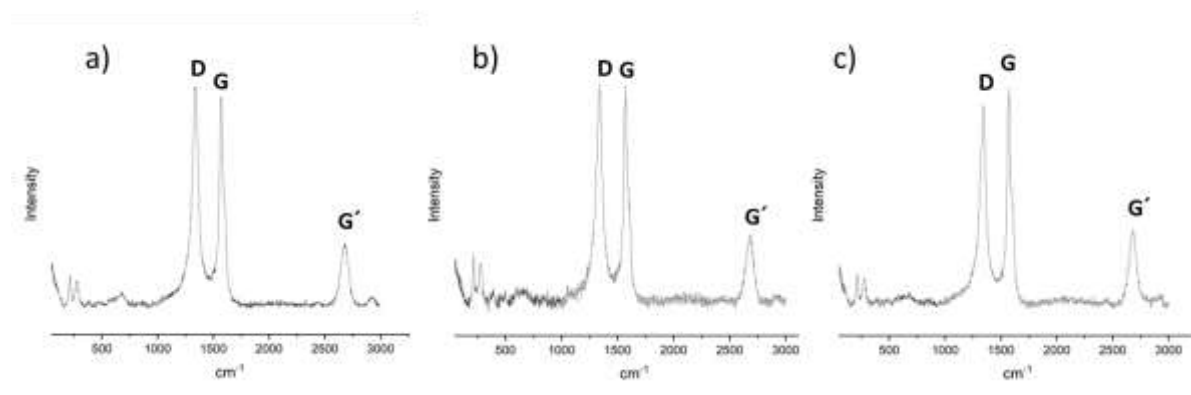


Figura 23 Espectros RAMAN de las nanoestructuras sintetizadas a 800°

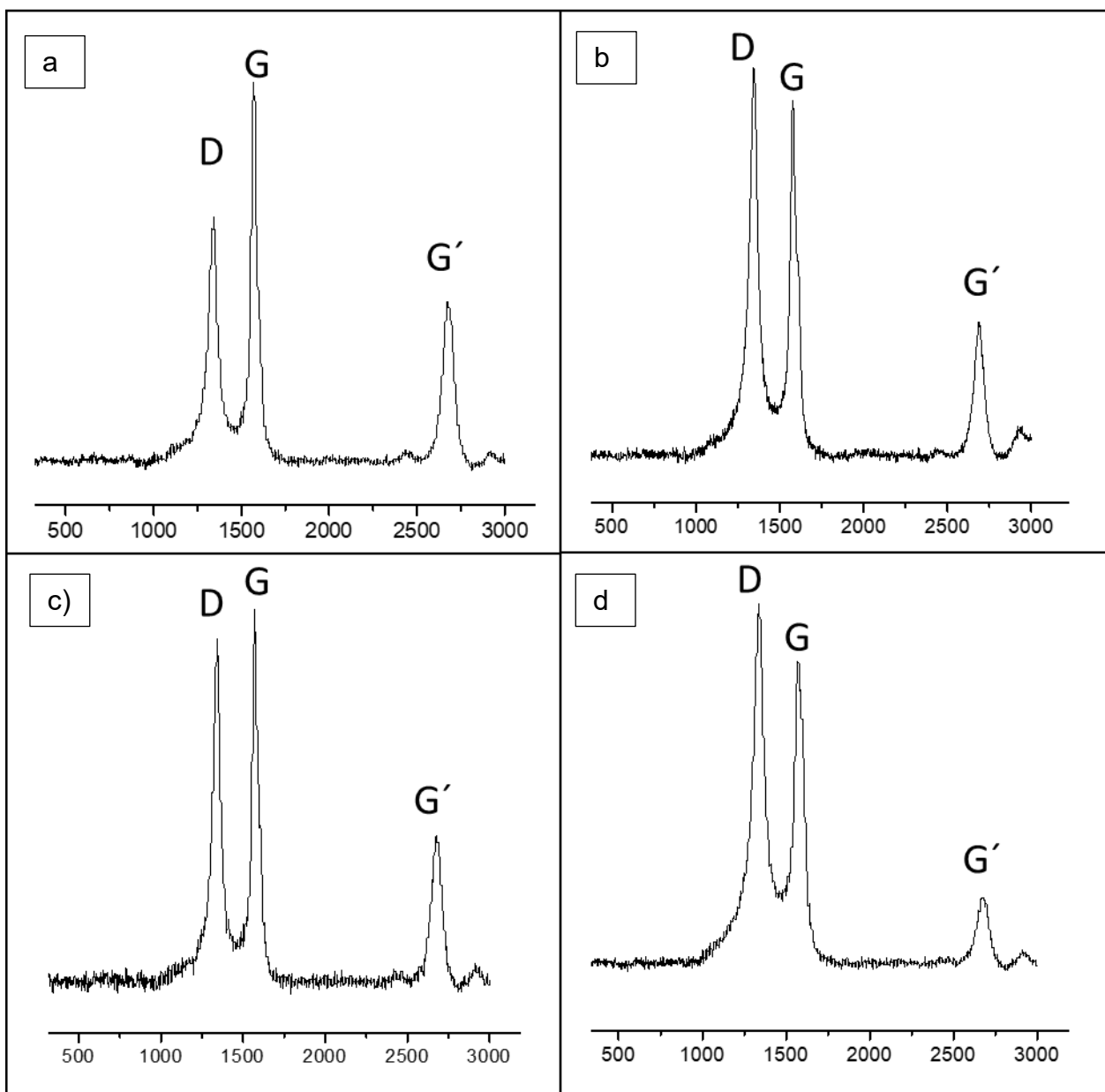


Figura 24 Espectros de RAMAN de las nanoestructuras sintetizadas a 850°

Resultados TGA

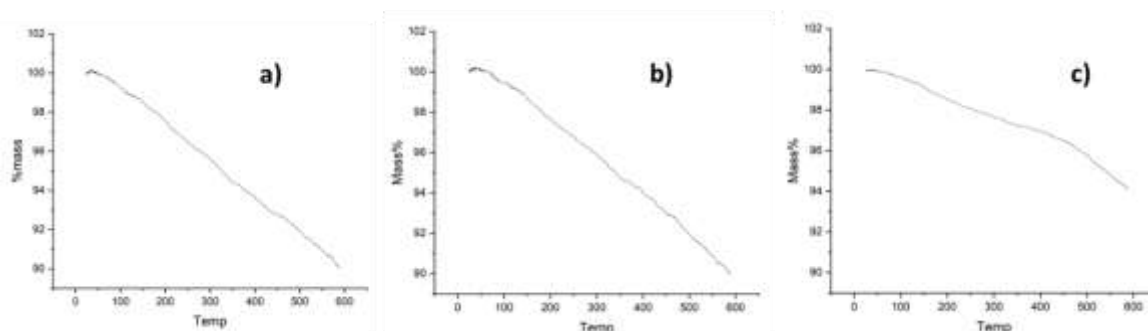


Figura 25 Diagramas de TGA de las diferentes CNS sintetizadas

Chudoba et al. [119] afirman en su investigación que el TGA es una herramienta útil, ampliamente recomendada en la caracterización de nanomateriales no solo en la investigación de procesos como la adsorción, sino también para cuantificar el grado de funcionalización, descomposición y posible daño estructural. Por esta razón, el análisis térmico se llevó a cabo en una atmósfera inerte o en una atmósfera oxidante. Lehman et al. [120] explicaron que para las mediciones a escala industrial y el control de calidad lote a lote, el TGA es posiblemente la herramienta más común y práctica. En el caso de las muestras a granel, el TGA se ha utilizado para el control de calidad de las poblaciones de nanotubos de carbono con el fin de garantizar la homogeneidad entre lotes. El TGA se puede utilizar para evaluar la estabilidad térmica de un material y caracterizar la pureza. En la Figura 25 se muestran los resultados de TGA de los CNS sintetizados en 750 °C (a)), 800 °C (b)) y 850 °C (c). Kaskun et al. [121] han investigado la caracterización de MWCNTs mediante análisis de XRD, SEM, TGA, TEM y BET. Kong et al. [122] en su investigación, titulada "Funcionalización de nanotubos de carbono de pared múltiple mediante polimerización radical de transferencia atómica y desfuncionalización de los productos", caracterizaron MWCNTs prístinos. Ambas investigaciones muestran resultados de TGA para MWCNTs prístinos similares. Sin embargo, hay una disminución en el porcentaje de pérdida de masa de la temperatura de 750 °C a la

de 850 °C (89% para 750, 90% para 800 y 93% para 850), la disminución se le atribuye a la pérdida de oxígeno que existe cuando aumenta la temperatura de síntesis. En todas las técnicas de caracterización utilizadas, se observa este patrón. Por lo tanto, los CNS en 850 °C tienen más pureza. Azmina et al. [123] hablaron de la existencia de un catalizador de Fe que podría encontrarse entre o dentro de las paredes internas de los CNTs. Las ganancias de peso debidas a la oxidación ocurrieron cuando las partículas del catalizador se expusieron o adhirieron a la superficie de los CNTs. Por lo tanto, a través de TGA se sugiere que el Fe estaba completamente encapsulado dentro de la pared del tubo.

4.1.4 Síntesis y Caracterización del composito

En la Figura 26 se muestra la imagen del 3% de CNS dispersas en el policarbonato disuelto en cloroformo, a) es la imagen tomada justo saliendo del baño ultrasónico y b) fue tomada 6 meses después del baño ultrasónico. Claramente se observa que la dispersión de las CNS en la matriz disuelta se ha mantenido a pesar del tiempo. Xie et al. [124] en su resumen mencionan que los métodos de dispersión de alta potencia como el ultrasonido y el cizallamiento de alta velocidad, son los más simples y convenientes para mejorar la dispersión de los CNTs en una matriz polimérica. A su vez mencionan, basándose en las investigaciones de Hill et al. [125], Cao et al. [126], Mitchell et al. [127] entre otras, que la funcionalización química de los CNTs mejora su interacción con la matriz polimérica aumentando su dispersión en los compuestos. La Figura 27 es la imagen de las probetas del acero A572 recubiertas con el composito a las diferentes concentraciones, en donde se observa que a mayor concentración de CNS el recubrimiento se torna más oscuro.

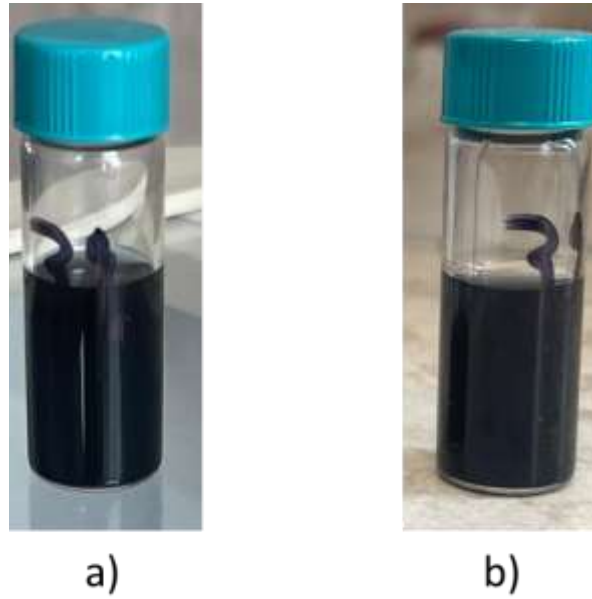


Figura 26 Imagen de la dispersión de CNS en el policarbonato, a) Justo después de la dispersión y b) 6 meses después de la dispersión

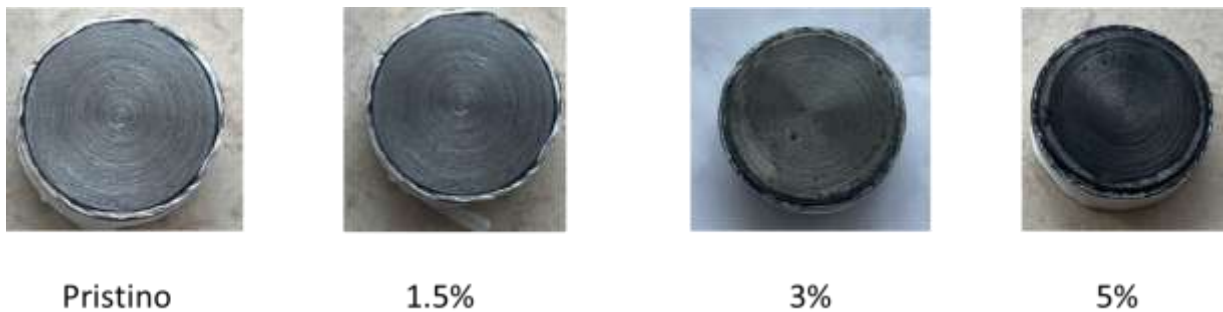


Figura 27 Imagen del acero A572 recubierto con el compuesto

Microdureza

En la %.

Tabla 9 se muestran los resultados de las pruebas de microdureza de los composites con diferentes porcentajes de nanoestructuras, en la cual se observa como aumenta la dureza del policarbonato al añadir las CNS como refuerzo, la mayor dureza

observada fue con el 3% de refuerzo, ya que al incrementar el porcentaje a 5% de CNS se observó una disminución. Hornbostel et al. [128] caracterizaron composites de policarbonato con CNTs, sus resultados de la microdureza Vickers mostraron que añadir CNTs como refuerzo al policarbonato mejora su dureza; sin embargo, entre el 4 y 5% de CNTs disminuye la dureza, comparando entre los porcentajes de CNTs inferiores, vuelve a aumentar la dureza al incrementar la cantidad de CNTs. Ambriz-Torres et al. [129] sintetizaron y compararon los resultados de la conductividad eléctrica y microdureza Vickers en composites, usando como matriz al polimetilmetacrilato y como refuerzo MWCNTs y nanoesferas de carbono, el porcentaje de CNS que utilizaron fue de 2.3 y 4%. Contreras-Navarrate et al. [130] también analizaron el aumento en la conductividad eléctrica y microdureza Vickers en composites de matriz de policaprolactama y MWCNTs como refuerzo, con adición del 1, 2 y 4% de refuerzo. En ambas investigaciones la microdureza del polímero aumentó con la adición de CNS como refuerzo, presentando la mayor dureza en porcentajes del 4%.

Tabla 9 Resultados de microdureza del composito

Mezcla	Microdureza (HV₁₀)
Pristino	12~
1.5	15.9
3	17.6
5	12.9

Pruebas de adhesión

La adhesión se define como la interacción interatómica e intermolecular en la interfaz de dos superficies. Es un tema multidisciplinario que abarca la química de superficies, la física, la reología, la química de polímeros, el análisis de tensiones,

la física de polímeros y el análisis de fracturas. Diversos mecanismos de adhesión, basados en fenómenos de difusión, mecánicos, moleculares, químicos y termodinámicos, son actualmente objeto de debate en la literatura [131]. Una de las pruebas más sencillas y utilizadas en la industria para medir la adhesión de recubrimientos poliméricos en matrices metálicas es la prueba de corte por enrejado, esta técnica se basa en la norma ISO2409-1992 [86, 132] y en la ASTM D3359 [87, 133]. La Tabla 10 muestra los resultados obtenidos por ambas normas de las pruebas de corte por enrejado que se les realizó a las probetas del acero recubierto. La adhesión del recubrimiento polimérico presenta una mejora conforme se le adicionan las CNS como refuerzo, a partir del 3% de refuerzo el recubrimiento ya tiene una excelente adherencia a la matriz metálica. Se confirma los resultados obtenidos con observar la Figura 28, la probeta recubierta con el policarbonato puro (pristino) se desprendió completamente del acero; para la probeta con el 3% de CNS en el recubrimiento, no existió desprendimiento.



Figura 28 Imagen de las pruebas de corte por enrejado en el acero A572 recubierto

Tabla 10 Resultados pruebas de adhesión

NORMA	PRISTINO	1.5	3	5
ISO2409-1992	5	4	0	0
ASTM D3359	0	1B	5B	5B

Corrosión

Los resultados del comportamiento de la corrosión de los composites se muestran en la Tabla 11 y se determinaron por las curvas de polarización de TAFEL observadas en la Figura 29, estos parámetros electroquímicos, E_{corr} e I_{corr} , se consideran los factores clave que afectan el proceso de corrosión; donde un E_{corr} más alto y un I_{corr} más bajo generalmente implican mejores propiedades anticorrosivas y una velocidad de corrosión [114, 134, 135]. El recubrimiento con 5% de CNS es el que presentó mejores resultados de resistencia a la corrosión, comparándolo con el recubrimiento pristino disminuyó su I_{corr} dos unidades en su exponente (de $1.15E^{-5}$ a $3.39E^{-7}$), en cambio los recubrimientos con el 1.5 y 3% de CNS no tuvo un cambio significativo en su densidad de corriente. La Figura 30 son imágenes del acero recubierto después de las pruebas de corrosión, en estas imágenes no se observa daño aparente del recubrimiento en ninguna probeta, ni tampoco alguna filtración que dañara el acero.

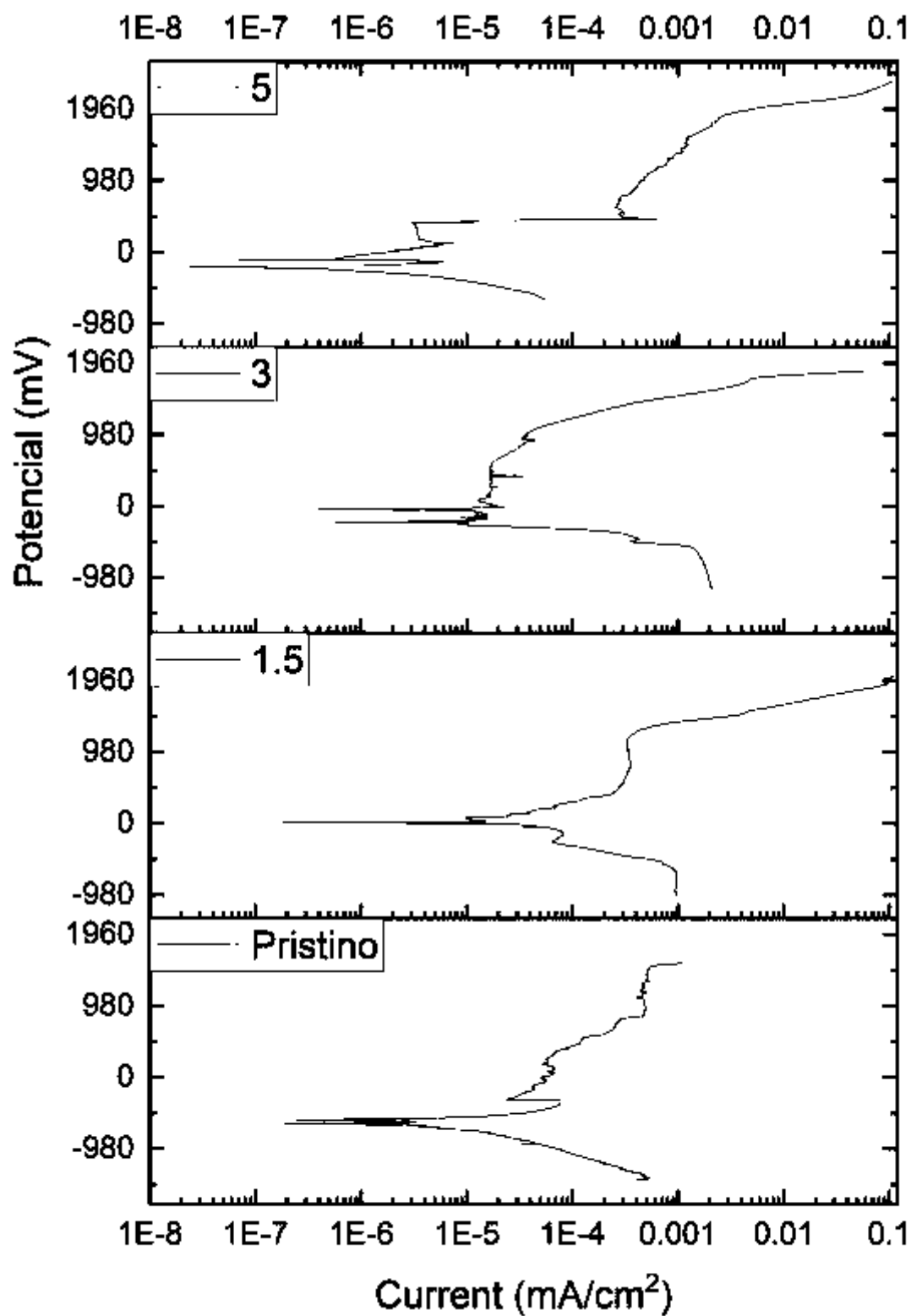


Figura 29 Curvas de TAFEL de los compositos

Tabla 11 Resultados de corrosión de los compositos

Muestra	Ecorr	Icorr
Pristino	-636.88	$1.15E^{-5}$
1.5	4.17	$1.61E^{-5}$
3	-217.57	$1.20E^{-5}$
5	-181.15	$3.39E^{-7}$



Pristino



1.5



3



5

Figura 30 Imagen del acero recubierto después de corrosión

Capítulo 5

Conclusiones

De acuerdo a los dos primeros objetivos específicos se concluye que el reciclaje de la fracción metanólica obtenida del proceso de la destilación alcohólica, como precursor, es un método viable, ecológico y económico para la síntesis de nanoestructuras de carbono por el método de deposición química de vapor, ya que es una forma sencilla de obtener nanoestructuras de carbono funcionalizadas con un alto grado de grafitización y cristalinidad, independientemente de la temperatura de síntesis, en un solo paso, que pueden ser aplicadas en diferentes áreas. Las nanoestructuras encontradas fueron nanotubos de carbono multicapa, nanoribbons y nanobeads. Con los resultados de los patrones de difracción DRX, se determinó que las capas de grafito que forman estas nanoestructuras presentan alta cristalinidad y la presencia de óxido de grafeno. Asimismo, el contenido de oxígeno y el tamaño de los cristales disminuyeron de la temperatura de 750 a la de 850 °C; todos los resultados de caracterización mostraron que los CNS sintetizados a 850°C presentaron la mayor pureza. Los resultados de RAMAN y las imágenes de FESEM comprobaron la presencia de nanotubos multicapa en mayor cantidad en la muestra sintetizada a 750° C, por lo tanto, esa fue la temperatura de síntesis elegida para la síntesis de las nanoestructuras que formaron los composites de policarbonato.

Las conclusiones obtenidas para los objetivos específicos tres y cuatro, que correspondieron a la formación del composite, recubrimiento del acero y caracterización demostraron que la dispersión de las CNS en la matriz polimérica se debe a que éstas están funcionalizadas. La adición de CNS como refuerzo en el recubrimiento de policarbonato ayuda a mejorar la adhesión en el acero. A su vez, mejora las propiedades de dureza del policarbonato, aunque no sigue un comportamiento lineal, es decir, que mayor concentración no asegura la mayor dureza, ya que hay un punto de saturación. Los datos obtenidos del análisis de corrosión muestran una mejora significativa desde el recubrimiento pristino,

comparado contra el acero, y aumenta considerablemente con la adición del 5% de CNS.

Por lo tanto, se concluye que el composito de policarbonato con la adición del 3 y 5 % de CNS cumple la función de recubrir al acero A572 contra la corrosión de una manera efectiva de acuerdo a las pruebas realizadas.

Bibliografía

- [1] J. L. Maldonado Flores, “Steels and their Applications” Universidad Autónoma de Nuevo León 1996.
- [2] H. Terrones, “ Nanostructures with curvature” *Revista de la Academia Mexicana de Ciencias*, pp. 40–52, 2003.
- [3] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis, “Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 35, no. 3, pp. 357–401, 2010, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003.
- [4] C. Espejo. “Study of ionic liquids and carbon nanotubes in reducing friction and wear of polystyrene, polycarbonate and polymethyl methacrylate”. Thesis, Universidad politécnica de Cartagena. 2012.
- [5] R. Bjorhovde, “Development and use of high-performance steel,” *J Constr Steel Res*, vol. 60, no. 3–5, pp. 393–400, 2004, doi: 10.1016/S0143-974X(03)00118-4.
- [6] E. M. Aziz and V. K. Kodur, “Effect of temperature and cooling regime on mechanical properties of high-strength low-alloy steel,” *Fire Mater*, vol. 40, no. 7, pp. 926–939, Nov. 2016, doi: 10.1002/fam.2352.
- [7] S. H. Lee and B. J. Choi, “Mechanical properties of astm a572 grades 50 and 60 steels at high temperatures,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 11, no. 24, Dec. 2021, doi: 10.3390/app112411833.
- [8] N. Srisuwan, N. Kumsri, T. Yingsamphanchaoen, and A. Kaewvilai, “Hardfacing Welded ASTM A572-based, high-strength, low-alloy steel: Welding, characterization, and surface properties related to the wear resistance,” *Metals (Basel)*, vol. 9, no. 2, Feb. 2019, doi: 10.3390/met9020244.
- [9] J. Brydson, “Polymers, Plastics and Rubbers,” in *Manufacturing Engineer’s Reference Book*, Elsevier, 1993, pp. 2/1-2/45. doi: 10.1016/b978-0-08-052395-8.50006-0.
- [10] R.J. Crawford. “Plastics Engineering”. Butterworth Heinemann (Third edition), 1998.
- [11] T. A. . Osswald and Georg. Menges, *Material science of polymers for engineers*. Hanser Publishers, 2012.
- [12] M. Chanda, “Plastics Technology Handbook Fifth Edition,” Boca Ratón, USA, 2006.

- [13] D. J. Brunelle, "Advances in Polycarbonates: An Overview," 2005, pp. 1–5. doi: 10.1021/bk-2005-0898.ch001.
- [14] Bendler, J.T. (Ed.). (1999). Handbook of Polycarbonate Science and Technology (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781482273694>
- [15] B. Yuan-chen Chin, "design and fabrication of transparent polycarbonate/carbon nanotube composite films." 2007.
- [16] N. Slepíčková Kasálková, P. Slepíčka, and V. Švorčík, "Carbon nanostructures, nanolayers, and their composites," Sep. 01, 2021, *MDPI*. doi: 10.3390/nano11092368.
- [17] M. Terrones and H. Terrones, "The carbon nanocosmos: Novel materials for the twenty-first century," *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 361, no. 1813, pp. 2789–2806, 2003, doi: 10.1098/rsta.2003.1262.
- [18] E. T. Thostenson, Z. Ren, and T.-W. Chou, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review." [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/compscitech
- [19] Y. Hu, O. A. Shenderova, Z. Hu, C. W. Padgett, and D. W. Brenner, "Carbon nanostructures for advanced composites," *Reports on Progress in Physics*, vol. 69, no. 6, pp. 1847–1895, Jun. 2006, doi: 10.1088/0034-4885/69/6/R05.
- [20] G. Sanchez and R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de Materiales, 6ta edición*. Mexico: Cengage Learning, 1998.
- [21] J. Arevalo *et al.*, "Tema A1 Materiales : Materiales Compuestos ‘ Evaluación de la resistencia a la tracción de un laminado fibra de carbono- policarbonato por moldeo por compresión ,” 2019.
- [22] L. H. Sperling. "Introduction to physical polymer science". Wiley (fourth edition). United States 2006.
- [23] P. I. Soto "Obtención de Nanocompósitos en Base de Caucho Natural y Nanorefuerzos de Grafito Sometido a Procesos de Oxidación, Óxidos de Grafito Funcionalizados con Ácido Itacónico o Grafito Reducido Térmicamente". Tesis, Universidad de Chile, Santiago de Chile, 2015.
- [24] C. Andrea Castillo Durán "Obtaining Nanocomposites Based on Natural Rubber and Graphite Nanoreinforcements Subjected to Oxidation Processes, Graphite Oxides Functionalized with Itaconic Acid, or Thermally Reduced Graphite". Thesis to obtain the degree of chemis. Chile University. Santiago de Chile, april 15th.
- [25] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.

- [26] *Handbook of Greener Synthesis of Nanomaterials and Compounds*. Elsevier, 2021. doi: 10.1016/c2019-0-03121-4.
- [27] C. Arroyo-Arroyo *et al.*, "Recycling of the methanolic fraction obtained from rum distillation for carbon nanostructures synthesis," *MRS Adv*, vol. 7, no. 35, pp. 1185–1188, Dec. 2022, doi: 10.1557/s43580-022-00385-1.
- [28] Z. Sadeghian, "Large-scale production of multi-walled carbon nanotubes by low-cost spray pyrolysis of hexane," *Xinxing Tan Cailiao/ New Carbon Materials*, vol. 24, no. 1, pp. 33–38, 2009, doi: 10.1016/S1872-5805(08)60034-7.
- [29] C.-N. J. J, G.-R. D. L, and M.-S. M. L, "MWCNTs synthesis from butanol, diethyl ether, ethyl acetate and hexane by chemical vapor deposition with a stainless steel core as catalyst," 2015.
- [30] J. Kong, A. M. Cassell, and H. Dai, "Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes," *Chem Phys Lett*, vol. 292, no. 4–6, pp. 567–574, 1998, doi: 10.1016/S0009-2614(98)00745-3.
- [31] L. M. Giraldo Fernando, "Synthesis and functionalization of silicate and carbon nanotubes," *Chem Phys*, no. 36, pp. 777–781, 2007.
- [32] W. Z. Li *et al.*, "Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes," *Science* (1979), vol. 274, no. 5293, pp. 1701–1703, 1996, doi: 10.1126/science.274.5293.1701.
- [33] K. Otsuka, Y. Abe, N. Kanai, Y. Kobayashi, S. Takenaka, and E. Tanabe, "Synthesis of carbon nanotubes on Ni/carbon-fiber catalysts under mild conditions," *Carbon N Y*, vol. 42, no. 4, pp. 727–736, 2004, doi: 10.1016/j.carbon.2003.12.076.
- [34] K. Kuwana, H. Endo, K. Saito, D. Qian, R. Andrews, and E. A. Grulke, "Catalyst deactivation in CVD synthesis of carbon nanotubes," *Carbon N Y*, vol. 43, no. 2, pp. 253–260, 2005, doi: 10.1016/j.carbon.2004.09.008.
- [35] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide," *Chem Phys Lett*, vol. 260, no. September, pp. 471–475, 1996.
- [36] J. L. Ignacio-De la Cruz *et al.*, "Carbon nanomaterials synthesis by chemical vapor deposition from conifer exudate," *MRS Adv*, vol. 7, no. 30, pp. 668–673, Nov. 2022, doi: 10.1557/s43580-022-00372-6.
- [37] R. J. Andrews, C. F. Smith, and A. J. Alexander, "Mechanism of carbon nanotube growth from camphor and camphor analogs by chemical vapor

- deposition,” *Carbon N Y*, vol. 44, no. 2, pp. 341–347, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.carbon.2005.07.025.
- [38] A. K. Chatterjee, M. Sharon, R. Banerjee, and M. Neumann-Spallart, “CVD synthesis of carbon nanotubes using a finely dispersed cobalt catalyst and their use in double layer electrochemical capacitors,” *Electrochim Acta*, vol. 48, no. 23, pp. 3439–3446, Oct. 2003, doi: 10.1016/S0013-4686(03)00427-4.
 - [39] P. Ghosh, R. A. Afre, T. Soga, and T. Jimbo, “A simple method of producing single-walled carbon nanotubes from a natural precursor: Eucalyptus oil,” *Mater Lett*, vol. 61, no. 17, pp. 3768–3770, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2006.12.030.
 - [40] S. Paul and S. K. Samdarshi, “A green precursor for carbon nanotube synthesis,” *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials*, vol. 26, no. 2, pp. 85–88, 2011, doi: 10.1016/S1872-5805(11)60068-1.
 - [41] A. B. Suriani, A. A. Azira, S. F. Nik, R. Md Nor, and M. Rusop, “Synthesis of vertically aligned carbon nanotubes using natural palm oil as carbon precursor,” *Mater Lett*, vol. 63, no. 30, pp. 2704–2706, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.matlet.2009.09.048.
 - [42] Y. D. Lim *et al.*, “Enhanced Carbon Nanotubes Growth Using Nickel/Ferrocene-Hybridized Catalyst,” *ACS Omega*, vol. 2, no. 9, pp. 6063–6071, Sep. 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b00858.
 - [43] K. Behler, S. Osswald, H. Ye, S. Dimovski, and Y. Gogotsi, “Effect of thermal treatment on the structure of multi-walled carbon nanotubes,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 8, no. 5, pp. 615–625, Oct. 2006, doi: 10.1007/s11051-006-9113-6.
 - [44] J. M. Ambriz-Torres *et al.*, “Carbon nanotubes and carbon nanobeads synthesis by one-pot chemical vapor deposition method: morphology and crystallinity,” 2018, doi: 10.1088/2053.
 - [45] V. Asokan, D. N. Madsen, P. Kosinski, and V. Myrseth, “Transformation of carbon black into carbon nano-beads and nanotubes: the effect of catalysts,” *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials*, vol. 30, no. 1, pp. 19–29, Feb. 2015, doi: 10.1016/S1872-5805(15)60172-X.
 - [46] D. L. Lada *et al.*, “The role of metal in self-organization of carbon into graphite- or diamond-like nanotubes,” in *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, Dec. 2006, pp. 193–200. doi: 10.1080/15363830600663727.
 - [47] C. J. Lee and J. Park, “Growth and structure of carbon nanotubes produced by thermal chemical vapor deposition,” *Carbon N Y*, vol. 39, no. 12, pp. 1891–1896, 2001, doi: 10.1016/S0008-6223(00)00311-0.

- [48] S. C. Lyu, H. W. Kim, S. J. Kim, J. W. Park, and C. J. Lee, "Synthesis and crystallinity of carbon nanotubes produced by a vapor-phase growth method," *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 79, no. 3, pp. 697–700, 2004, doi: 10.1007/s00339-003-2252-z.
- [49] G. D. Nessim *et al.*, "Precursor gas chemistry determines the crystallinity of carbon nanotubes synthesized at low temperature," *Carbon N Y*, vol. 49, no. 3, pp. 804–810, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2010.10.018.
- [50] M. Zeiger, N. Jäckel, V. N. Mochalin, and V. Presser, "Review: Carbon onions for electrochemical energy storage," 2016, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c5ta08295a.
- [51] J. C. Chang, Y. F. Tzeng, J. M. Chen, H. T. Chiu, and C. Y. Lee, "Carbon nanobeads as an anode material on high rate capability lithium ion batteries," *Electrochim Acta*, vol. 54, no. 27, pp. 7066–7070, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2009.07.020.
- [52] D. L. García-Ruiz *et al.*, "Carbon nanostructures synthesis from isopropanol and ethyl acetate applying green chemistry principles" *Rev Mex Ing Quim*, vol. 18, no. 2, pp. 659–671, 2019
- [53] D. R. Poiré-De la Cruz *et al.*, "The use of Taguchi statistical tool for synthesis of carbon nanostructures by chemical vapor deposition from EPS," *MRS Adv*, vol. 7, no. 32, pp. 956–961, Dec. 2022, doi: 10.1557/s43580-022-00363-7.
- [54] J. Campos-Delgado *et al.*, "Bulk production of a new form of sp² carbon: Crystalline graphene nanoribbons," *Nano Lett*, vol. 8, no. 9, pp. 2773–2778, Sep. 2008, doi: 10.1021/nl801316d.
- [55] M. Ezawa, "Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 73, no. 4, 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.045432.
- [56] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, and J. K. Kim, "Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review," 2010, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.compositesa.2010.07.003.
- [57] J. N. Coleman, U. Khan, and Y. K. Gun'ko, "Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes," Mar. 17, 2006. doi: 10.1002/adma.200501851.
- [58] L. Bokobza, "Vibrational spectroscopic and mechanical investigation of carbon nanotube-reinforced styrene-butadiene rubbers," in *Macromolecular Symposia*, Jul. 2011, pp. 1–9. doi: 10.1002/masy.201000119.
- [59] F. G. Granados-Martínez, L. Domratcheva-Lvova, N. Flores-Ramírez, L. García-González, L. Zamora-Peredo, and M. De Lourdes Mondragón-

- Sánchez, “Composite films from polystyrene with hydroxyl end groups and carbon nanotubes,” in *Materials Research*, Universidade Federal de Sao Carlos, Dec. 2016, pp. 133–138. doi: 10.1590/1980-5373-MR-2016-0783.
- [60] F. G. Granados-Martínez *et al.*, “Composite synthesis from carbon nanotubes and styrene oligomers, the functionalization and magnetic field effect in their properties,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, no. 10, pp. 7461–7469, May 2020, doi: 10.1007/s10854-020-02968-w.
- [61] Y. Y. Huang and E. M. Terentjev, “Dispersion of carbon nanotubes: Mixing, sonication, stabilization, and composite properties,” 2012. doi: 10.3390/polym4010275.
- [62] T. B. Nguyen Thi, S. Ata, T. Morimoto, T. Okazaki, T. Yamada, and K. Hata, “Visualizing electrical network in microinjection-molded CNT polycarbonate composite,” *Carbon N Y*, vol. 153, pp. 136–147, 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2019.07.019.
- [63] O. Carvalho, G. Miranda, D. Soares, and F. S. Silva, “CNT-reinforced aluminum composites: Processing and mechanical properties,” *Ciencia e Tecnologia dos Materiais*, vol. 25, no. 2, pp. 75–78, 2013, doi: 10.1016/j.ctmat.2014.03.002.
- [64] A. Kumar, K. Sharma, and A. R. Dixit, “A review on the mechanical properties of polymer composites reinforced by carbon nanotubes and graphene,” Apr. 01, 2021, *Springer*. doi: 10.1007/s42823-020-00161-x.
- [65] Y. Li, S. Wang, Q. Wang, and M. Xing, “A comparison study on mechanical properties of polymer composites reinforced by carbon nanotubes and graphene sheet,” *Compos B Eng*, vol. 133, pp. 35–41, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.09.024.
- [66] X. Wang *et al.*, “Non-covalently functionalized graphene strengthened poly(vinyl alcohol),” *Mater Des*, vol. 139, pp. 372–379, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2017.11.023.
- [67] G. Lalwani *et al.*, “Two-dimensional nanostructure-reinforced biodegradable polymeric nanocomposites for bone tissue engineering,” *Biomacromolecules*, vol. 14, no. 3, pp. 900–909, Mar. 2013, doi: 10.1021/bm301995s.
- [68] P. Potschke *et al.*, “Comparisons among electrical and rheological properties of melt-mixed composites containing various carbon nanostructures,” *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 47, no. 1, pp. 12–19, Jan. 2010, doi: 10.1080/10601320903394397.
- [69] A. Kausar, “Polymer coating technology for high performance applications: Fundamentals and advances,” May 04, 2018, *Taylor and Francis Inc*. doi: 10.1080/10601325.2018.1453266.

- [70] M. Hosseini, A. Salam, and H. Makhoulf, "Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings."
- [71] J. R. Smith and D. A. Lamprou, "Polymer coatings for biomedical applications: A review," Jan. 2014. doi: 10.1179/0020296713Z.000000000157.
- [72] V. S. Saji, "Carbon nanostructure-based superhydrophobic surfaces and coatings," Jan. 01, 2021, *De Gruyter Open Ltd*. doi: 10.1515/ntrev-2021-0039.
- [73] V. Sharma *et al.*, "Recent progress in nano-oxides and CNTs based corrosion resistant superhydrophobic coatings: A critical review," Mar. 01, 2020, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.105512.
- [74] A. K. Hussain, I. Sudin, U. M. Basheer, and M. Z. M. Yusop, "A review on graphene-based polymer composite coatings for the corrosion protection of metals," Aug. 01, 2019, *De Gruyter*. doi: 10.1515/corrrev-2018-0097.
- [75] X. Wang, X. Qi, Z. Lin, and D. Battocchi, "Graphene reinforced composites as protective coatings for oil and gas pipelines," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 12, Dec. 2018, doi: 10.3390/nano8121005.
- [76] W. Zhai, N. Srikanth, L. B. Kong, and K. Zhou, "Carbon nanomaterials in tribology," Aug. 01, 2017, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.carbon.2017.04.027.
- [77] B. Bhushan, B. K. Gupta, G. W. Van Cleef, C. Capp, and J. V. Coe, "Fullerene (C60) films for solid lubrication," *Tribology Transactions*, vol. 36, no. 4, pp. 573–580, 1993, doi: 10.1080/10402009308983197.
- [78] B. Bhushan and B. K. Gupta, "Friction and wear of ion-implanted diamondlike carbon and fullerene films for thin-film rigid disks," *J Appl Phys*, vol. 75, no. 10, pp. 6156–6158, 1994, doi: 10.1063/1.355440.
- [79] R. Balog *et al.*, "Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption," *Nat Mater*, vol. 9, no. 4, pp. 315–319, 2010, doi: 10.1038/nmat2710.
- [80] S. Kwon, J. H. Ko, K. J. Jeon, Y. H. Kim, and J. Y. Park, "Enhanced nanoscale friction on fluorinated graphene," *Nano Lett*, vol. 12, no. 12, pp. 6043–6048, Dec. 2012, doi: 10.1021/nl204019k.
- [81] X. Wu, M. Sprinkle, X. Li, F. Ming, C. Berger, and W. A. De Heer, "Epitaxial-graphene/graphene-oxide junction: An essential step towards epitaxial graphene electronics," *Phys Rev Lett*, vol. 101, no. 2, Jul. 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.101.026801.
- [82] L. Lu, Y. Shen, X. Chen, L. Qian, and K. Lu, "Ultrahigh Strength and High Electrical Conductivity in Copper," *Science (1979)*, vol. 304, no. 5669, pp. 422–426, Apr. 2004, doi: 10.1126/science.1092905.

- [83] D. Berman, S. A. Deshmukh, S. K. R. S. Sankaranarayanan, A. Erdemir, and A. V. Sumant, "Extraordinary Macroscale Wear Resistance of One Atom Thick Graphene Layer," *Adv Funct Mater*, vol. 24, no. 42, pp. 6640–6646, Nov. 2014, doi: 10.1002/adfm.201401755.
- [84] L. Vovchenko, Y. Perets, I. Ovsienko, L. Matzui, V. Oliynyk, and V. Launetz, "Shielding coatings based on carbon-polymer composites," *Surf Coat Technol*, vol. 211, pp. 196–199, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.08.018.
- [85] P. Mallet-Ladeira *et al.*, "A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: A better alternative to the Tuinstra-Koenig law," *Carbon N Y*, vol. 80, no. 1, pp. 629–639, 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2014.09.006.
- [86] Norma Española UNE-EN ISO 2409-2021
- [87] ASTM D3359-95
- [88] H. U. Sajid, D. L. Naik, and R. Kiran, "Microstructure–Mechanical Property Relationships for Post-Fire Structural Steels," *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 32, no. 6, Jun. 2020, doi: 10.1061/(asce)mt.1943-5533.0003190.
- [89] S. Gowda, C. Hotz, A. Patnaik, K. Manigandan, and T. S. Srivatsan, "The microstructure, tensile response and fracture behavior of a high-performance structural steel: Influence of orientation," *Emerging Materials Research*, vol. 4, no. 2, pp. 255–264, Dec. 2015, doi: 10.1680/jemmr.15.00018.
- [90] Q. Al-Kaseasbeh, Z. Lin, Y. Wang, F. Azarmi, and X. Qi, "Electrochemical Characterization of Steel Bridge Welds under Simulated Durability Test," *Journal of Bridge Engineering*, vol. 23, no. 10, Oct. 2018, doi: 10.1061/(asce)be.1943-5592.0001246.
- [91] T. Maruyama, "Carbon nanotubes," *Handbook of Carbon-Based Nanomaterials*, pp. 299–319, 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-821996-6.00009-9.
- [92] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence," 1996.
- [93] M. Terrones *et al.*, "Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications," 2010, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.nantod.2010.06.010.
- [94] X. Chen, R. Wang, J. Xu, and D. Yu, "TEM investigation on the growth mechanism of carbon nanotubes synthesized by hot-filament chemical vapor deposition," in *Micron*, Aug. 2004, pp. 455–460. doi: 10.1016/j.micron.2004.02.006.

- [95] L. Camilli *et al.*, "The synthesis and characterization of carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition using a stainless steel catalyst," *Carbon* N Y, vol. 49, no. 10, pp. 3307–3315, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2011.04.014.
- [96] H. Asteman, J.-E. Svensson, M. Norell, and L.-G. Johansson, "Influence of Water Vapor and Flow Rate on the High-Temperature Oxidation of 304L; Effect of Chromium Oxide Hydroxide Evaporation," 2000.
- [97] I. Ismail, A. H. Abdullah, A. S. Abdul Arifin, I. R. Ibrahim, F. N. Shafiee, and R. S. Azis, "Phase, morphological, and magnetic properties of iron oxide nanoparticles extracted from mill scale waste and its surface modification with CTAB surfactant," *Journal of the Australian Ceramic Society*, vol. 56, no. 2, pp. 729–743, Jun. 2020, doi: 10.1007/s41779-019-00391-x.
- [98] Y. Hirano, Y. Kasai, K. Sagata, and Y. Kita, "Unique approach for transforming glucose to C3 platform chemicals using metallic iron and a Pd/C catalyst in water," *Bull Chem Soc Jpn*, vol. 89, no. 9, pp. 1026–1033, 2016, doi: 10.1246/bcsj.20160114.
- [99] V. A. Nebol'sin, V. Galstyan, and Y. E. Silina, "Graphene oxide and its chemical nature: Multi-stage interactions between the oxygen and graphene," Dec. 01, 2020, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.surfin.2020.100763.
- [100] V. Gupta, N. Sharma, U. Singh, M. Arif, and A. Singh, "Higher oxidation level in graphene oxide," *Optik (Stuttg)*, vol. 143, pp. 115–124, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.ijleo.2017.05.100.
- [101] G. Wang, X. Sun, C. Liu, and J. Lian, "Tailoring oxidation degrees of graphene oxide by simple chemical reactions," *Appl Phys Lett*, vol. 99, no. 5, Aug. 2011, doi: 10.1063/1.3622637.
- [102] T. S. Norton and F. L. Dryer, "Toward a Comprehensive Mechanism for Methanol Pyrolysis."
- [103] M. A. Mohamed, J. Jaafar, A. F. Ismail, M. H. D. Othman, and M. A. Rahman, "Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy," in *Membrane Characterization*, Elsevier Inc., 2017, pp. 3–29. doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2.
- [104] C. Berthomieu and R. Hienerwadel, "Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy," Sep. 2009. doi: 10.1007/s11120-009-9439-x.
- [105] V. Țucureanu, A. Matei, and A. M. Avram, "FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study," Nov. 01, 2016, *Taylor and Francis Ltd.* doi: 10.1080/10408347.2016.1157013.

- [106] Z. Zhao, Z. Yang, Y. Hu, J. Li, and X. Fan, "Multiple functionalization of multi-walled carbon nanotubes with carboxyl and amino groups," *Appl Surf Sci*, vol. 276, pp. 476–481, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.03.119.
- [107] S. Rathinavel, K. Priyadharshini, and D. Panda, "A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application," Jun. 01, 2021, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.mseb.2021.115095.
- [108] F. Arcudi, L. Đorđević, and M. Prato, "Design, Synthesis, and Functionalization Strategies of Tailored Carbon Nanodots," *Acc Chem Res*, vol. 52, no. 8, pp. 2070–2079, Aug. 2019, doi: 10.1021/acs.accounts.9b00249.
- [109] H. Okuda, R. J. Young, D. Wolverson, F. Tanaka, G. Yamamoto, and T. Okabe, "Investigating nanostructures in carbon fibres using Raman spectroscopy," *Carbon N Y*, vol. 130, pp. 178–184, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2017.12.108.
- [110] E. Perevedentseva, A. Karmenyan, P. H. Chung, Y. T. He, and C. L. Cheng, "Surface enhanced Raman spectroscopy of carbon nanostructures," *Surf Sci*, vol. 600, no. 18, pp. 3723–3728, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.susc.2006.01.074.
- [111] Y. C. Choi, K. I. Min, and M. S. Jeong, "Novel method of evaluating the purity of multiwall carbon nanotubes using raman spectroscopy," *J Nanomater*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/615915.
- [112] A. Jorio and R. Saito, "Raman spectroscopy for carbon nanotube applications," *J Appl Phys*, vol. 129, no. 2, Jan. 2021, doi: 10.1063/5.0030809.
- [113] A. Jorio and A. G. Souza Filho, "Raman Studies of Carbon Nanostructures," Jul. 01, 2016, *Annual Reviews Inc.* doi: 10.1146/annurev-matsci-070115-032140.
- [114] S. R. Nayak, K. N. S. Mohana, M. B. Hegde, K. Rajitha, A. M. Madhusudhana, and S. R. Naik, "Functionalized multi-walled carbon nanotube/polyindole incorporated epoxy: An effective anti-corrosion coating material for mild steel," *J Alloys Compd*, vol. 856, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.158057.
- [115] A. Jorio, "Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology," *ISRN Nanotechnology*, vol. 2012, pp. 1–16, Dec. 2012, doi: 10.5402/2012/234216.
- [116] S. Xu, L. Yong, and P. Wu, "One-pot, green, rapid synthesis of flowerlike gold nanoparticles/reduced graphene oxide composite with regenerated silk fibroin as efficient oxygen reduction electrocatalysts," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 5, no. 3, pp. 654–662, Feb. 2013, doi: 10.1021/am302076x.

- [117] D. Zhan *et al.*, “Electronic structure of graphite oxide and thermally reduced graphite oxide,” *Carbon N Y*, vol. 49, no. 4, pp. 1362–1366, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2010.12.002.
- [118] E. F. Antunes, A. O. Lobo, E. J. Corat, and V. J. Trava-Airoldi, “Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes,” *Carbon N Y*, vol. 45, no. 5, pp. 913–921, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2007.01.003.
- [119] D. Chudoba, K. Łudzik, M. Jażdżewska, and S. Wołoszczuk, “Kinetic and equilibrium studies of doxorubicin adsorption onto carbon nanotubes,” *Int J Mol Sci*, vol. 21, no. 21, pp. 1–24, Nov. 2020, doi: 10.3390/ijms21218230.
- [120] J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, and V. Meunier, “Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes,” 2011, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.carbon.2011.03.028.
- [121] S. Kaskun, Y. Akinay, and M. Kayfeci, “Improved hydrogen adsorption of ZnO doped multi-walled carbon nanotubes,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 60, pp. 34949–34955, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.304.
- [122] H. Kong, C. Gao, and D. Yan, “Functionalization of multiwalled carbon nanotubes by atom transfer radical polymerization and defunctionalization of the products,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 11, pp. 4022–4030, Jun. 2004, doi: 10.1021/ma049694c.
- [123] M. S. Azmina *et al.*, “Variety of Bio-Hydrocarbon Precursors for the Synthesis of Carbon Nanotubes,” *Nano Hybrids*, vol. 2, pp. 43–63, Aug. 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/nh.2.43.
- [124] X. L. Xie, Y. W. Mai, and X. P. Zhou, “Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review,” May 19, 2005, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.mser.2005.04.002.
- [125] D. E. Hill, Y. Lin, A. M. Rao, L. F. Allard, and Y. P. Sun, “Functionalization of carbon nanotubes with polystyrene,” *Macromolecules*, vol. 35, no. 25, pp. 9466–9471, Dec. 2002, doi: 10.1021/ma020855r.
- [126] L. Cao, H. Chen, M. Wang, J. Sun, X. Zhang, and F. Kong, “Photoconductivity study of modified carbon nanotube/oxotitanium phthalocyanine composites,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 35, pp. 8971–8975, Sep. 2002, doi: 10.1021/jp020680n.
- [127] C. A. Mitchell, J. L. Bahr, S. Arepalli, J. M. Tour, and R. Krishnamoorti, “Dispersion of functionalized carbon nanotubes in polystyrene,” *Macromolecules*, vol. 35, no. 23, pp. 8825–8830, Nov. 2002, doi: 10.1021/ma020890y.

- [128] B. Hornbostel, P. Pötschke, J. Kotz, and S. Roth, "Single-walled carbon nanotubes/polycarbonate composites: Basic electrical and mechanical properties," in *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, Nov. 2006, pp. 3445–3451. doi: 10.1002/pssb.200669199.
- [129] J. M. Ambriz-Torres *et al.*, "Electrical conductivity and Vickers microhardness of composites synthesized from multiwalled carbon nanotubes and carbon spheres with poly(methyl methacrylate): a comparative study," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, no. 10, pp. 7411–7422, May 2020, doi: 10.1007/s10854-020-02868-z.
- [130] J. J. Contreras-Navarrete *et al.*, "Electrical conductivity and Vickers hardness enhancement by pristine and functionalized MWCNTs incorporation in polycaprolactam matrix," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, no. 18, pp. 15776–15783, Sep. 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9302-y.
- [131] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, and P. J. Pigram, "Adhesion of polymers," Sep. 2009. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007.
- [132] AIDIMME "Aditivos y recubrimientos naturales de inhibición de la corrosión "naturinox". Informe de proyectos 2024.
- [133] L.M. Anchaluiza y W.I. Castro "Determinación de los parámetros de calidad de tratamientos superficiales de acuerdo con las normas astm d 3363, astm d 4138, astm d 3359 en los estribos y roll bars de vehículos, y los factores que inciden dentro de los procesos productivos de la empresa "INARECROM S.A." de la ciudad de ambato" Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Ecuador 2018.
- [134] K. Pan, X. Li, L. Meng, L. Hong, W. Wei, and X. Liu, "Photo-Cross-Linked Polycarbonate Coating with Surface-Erosion Behavior for Corrosion Resistance and Cytocompatibility Enhancement of Magnesium Alloy," *ACS Appl Bio Mater*, vol. 3, no. 7, pp. 4427–4435, Jul. 2020, doi: 10.1021/acsabm.0c00411.
- [135] S. Singh, S. M. Shaikh, P. Kumar M K, B. S. Murty, and C. Srivastava, "Microstructural homogenization and substantial improvement in corrosion resistance of mechanically alloyed FeCoCrNiCu high entropy alloys by incorporation of carbon nanotubes," *Materialia (Oxf)*, vol. 14, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.mtla.2020.100917.

Cintya Arroyo Arroyo

SINTESIS Y ANÁLISIS DE COMPOSITOS DE POLICARBONATO CON NANOTUBOS DE CARBONO PARA PROTECCIÓN DEL ACER

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid::3117:471781988

Fecha de entrega

4 jul 2025, 1:18 p.m. GMT-6

Fecha de descarga

4 jul 2025, 1:20 p.m. GMT-6

Nombre de archivo

SINTESIS Y ANÁLISIS DE COMPOSITOS DE POLICARBONATO CON NANOTUBOS DE CARBONO PA.....docx

Tamaño de archivo

10.4 MB

86 Páginas

18.753 Palabras

101.346 Caracteres

33% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Fuentes principales

- 32%  Fuentes de Internet
- 22%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alertas de integridad para revisión

No se han detectado manipulaciones de texto sospechosas.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión		
Programa educativo	Doctorado en Ciencias en Ingeniería Mecánica	
Título del trabajo	Síntesis y análisis de compósitos de policarbonato con nanotubos de carbono para protección del acero A572	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	Cintya Arroyo Arroyo	cintya.arroyo@umich.mx
Director	Dra. Lada Domratcheva Luova	
Codirector	Francisco Gabriel Granados Martínez	1231893h@umich.mx
Coordinador del programa	Dr. Gilberto González Avalos	gilberto.gonzalez@umich.mx

Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	NO	

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Traducción al español	NO	
Traducción a otra lengua	NO	
Revisión y corrección de estilo	NO	
Análisis de datos	NO	
Búsqueda y organización de información	NO	
Formateo de las referencias bibliográficas	NO	
Generación de contenido multimedia	NO	
Otro	NO	

Datos del solicitante	
Nombre y firma	[Redacted Signature]
Lugar y fecha	Morelia Michoacán 30-Junio-2025