



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA

TESIS:

**“DESARROLLO DE UN MATERIAL COMPUESTO A
PARTIR DE CAUCHO NATURAL Y NANOESFERAS DE
CARBONO”**

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

Presenta:

M. Sc. Jaime Abraham Guzmán Fuentes

Director de Tesis

Dra. Lada Domratcheva Lvova

Co-Asesor

Dr. José de Jesús Contreras Navarrete

Morelia, Michoacán. septiembre 2025

DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS

Primeramente, a Dios, por permitirme culminar estos estudios.

A mis padres, por sus enseñanzas que han sido la base de todo lo que soy y he logrado. A mi madre, aunque ya no está presente, su amor y cariño siguen guiando mi camino.

A mis dos hijas, la razón de todo mi esfuerzo. A mi esposa, por su amor, comprensión y paciencia a lo largo de este arduo camino.

A mi asesora, la Dra. Lada Domratcheva por su guía, dedicación, paciencia y compromiso que han sido fundamentales para la culminación de este trabajo.

A mis compañeros de trabajo y amigos: Judith, Diana, Jael, José, Gabriel.

Agradezco el apoyo:

- A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y al Departamento de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Mecánica.
- Al CONAHCYT.
- A la Universidad Veracruzana y al Centro de Investigaciones en Micro y Nanotecnología.
- A la ENES UNAM Morelia y al LAMIC, Laboratorio de Microscopía.
- Al Tecnológico Nacional de México Campus Instituto Tecnológico de Morelia.

RESUMEN

La investigación y el desarrollo de nuevos materiales son esenciales para el avance de la tecnología moderna. Los nanomateriales con base en carbono han desempeñado recientemente un papel fundamental en la mejora de las propiedades de los materiales, como polímeros, metales y cerámicos. Sin embargo, persisten dos desafíos clave: El impacto ambiental debido al uso de fuentes de carbono derivadas del petróleo durante la síntesis e inconsistencias en los tamaños de partículas, lo que conduce a un descontrol en las propiedades de los nuevos materiales. Debido a estas declaraciones es que se optó en la presente investigación por incorporar nanoesferas de carbono en una matriz de caucho natural (cis-1,4-poliisopreno) con la finalidad de conseguir un material compuesto y mejorando sus propiedades de dureza y conductividad eléctrica.

En la presente investigación se incorporaron diferentes concentraciones de nanoesferas de carbono de tipo sólidas a una matriz de cis-1,4-poliisopreno; un elastómero que puede ser deformado y regresar a su estado original. Tomando en cuenta los principios de la química verde dichas nanoesferas de carbono se sintetizaron a partir del mismo poliisopreno para probar su uso como fuente sustentable de carbono mediante el método de Deposición Química de Vapor. El uso de un reactor de tubo de cuarzo con y sin catalizadores metálicos dentro de un horno tubular de laboratorio permitió la síntesis a temperaturas variables y la extracción de las diferentes muestras. La caracterización de las muestras se llevó a cabo mediante Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía de Energía Dispersa, Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier y la Espectroscopía Raman. Mediante estas técnicas se lograron identificar nanoesferas de carbono sólidas con tamaños de diámetro y porcentajes de carbono variables. Se obtuvieron los principales grupos funcionales, las bandas que caracterizan la presencia de este tipo de estructuras y que indicaron un alto grado de grafitización y bajo grado de defectos. Asimismo, se realizó el análisis estadístico básico de las muestras obtenidas para realizar una comparación entre muestras provenientes de

métodos de síntesis similares para tratar de predecir el comportamiento sobre el crecimiento de estas estructuras.

Una vez que las nanoestructuras se incorporaron a la matriz de poliisopreno mediante varias técnicas de mezclado se procedió a realizar un proceso de vulcanizado para convertir el material termoplástico en un termoestable y así poder analizar las propiedades del nuevo material. El resultado de este proceso fue la obtención de compósitos prístinos (caucho vulcanizado sin presencia de nanoesferas de carbono) y compósitos con diferentes porcentajes de nanoesferas de carbono. Los compósitos obtenidos se evaluaron mediante técnicas de Microdureza Vickers y pruebas de conductividad eléctrica por el método Van der Pauw lo que dio como resultado un aumento en la dureza de los nuevos materiales en hasta un 72% con respecto la dureza de sus valores prístinos y los materiales con diferentes porcentajes de nanoesferas de carbono presentaron aumentos considerables en conductividad eléctrica con valores que llegaron hasta los 6.62×10^{-7} S/cm.

Las conclusiones de la investigación confirman que es posible la obtención de nanoesferas de carbono a partir de cis-1,4-poliisopreno y su uso para el mejoramiento de las propiedades de dureza y conductividad eléctrica en los compósitos de caucho/CSs. Asimismo, se confirma que el material desarrollado puede ser empleado en procesos de adhesión, principalmente a metales y cerámicos, su uso como películas protectoras anticorrosivas, de resistencia al impacto y de desgarre, entre otras.

Palabras clave: síntesis, estadística, deposición química de vapor, caracterización, nanoesferas de carbono.

ABSTRACT

Research and development of new materials are essential for the advancement of modern technology. Carbon-based nanomaterials have recently played a pivotal role in enhancing the properties of materials such as polymers, metals, and ceramics. However, two key challenges persist: the environmental impact due to the use of petroleum-derived carbon sources during synthesis, and inconsistencies in particle sizes, leading to uncontrolled properties in the new materials. Based on these considerations, this study opted to incorporate carbon nanospheres into a natural rubber matrix (cis-1,4-polyisoprene) to obtain a composite material with improved hardness and electrical conductivity properties.

In this study, different concentrations of solid-type carbon nanospheres were incorporated into a cis-1,4-polyisoprene matrix, an elastomer that can be deformed and return to its original state. In line with green chemistry principles, these carbon nanospheres were synthesized from the same polyisoprene to test its use as a sustainable carbon source using the Chemical Vapor Deposition method. The use of a quartz tube reactor with and without metal catalysts inside a laboratory tube furnace allowed synthesis at variable temperatures and the extraction of different samples. The characterization of the samples was carried out using Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, and Raman Spectroscopy. These techniques identified solid carbon nanospheres with variable diameters and carbon percentages. The main functional groups and bands that characterize the presence of this type of structure were obtained, indicating a high degree of graphitization and low defect rates. Additionally, a basic statistical analysis of the samples was performed to compare samples obtained from similar synthesis methods to attempt to predict the behavior of these structures' growth.

Once the nanostructures were incorporated into the polyisoprene matrix using various mixing techniques, a vulcanization process was carried out to convert the thermoplastic material into a thermoset, allowing the analysis of the new material's

properties. The result of this process was the production of pristine composites (vulcanized rubber without the presence of carbon nanospheres) and composites with different percentages of carbon nanospheres. The obtained composites were evaluated using Vickers Microhardness techniques and electrical conductivity tests by the Van der Pauw method, resulting in a hardness increase up to 72% compared to the pristine materials. The materials with different percentages of carbon nanospheres showed considerable increases in electrical conductivity, with values reaching up to 6.62×10^{-7} S/cm.

The conclusions of the research confirm that it is possible to obtain carbon nanospheres from cis-1,4-polyisoprene and their use for improving the hardness and electrical conductivity properties in rubber/CSs composites. Additionally, it is confirmed that the developed material can be employed in adhesion processes, primarily to metals and ceramics, as well as in protective films with anticorrosive, impact resistance, and tear resistance properties, among others.

Keywords: synthesis, statistics, chemical vapor deposition, characterization, carbon nanospheres.

Tabla de contenido

RESUMEN	2
ABSTRACT	5
ÍNDICE DE FIGURAS	11
ÍNDICE DE TABLAS	14
GLOSARIO DE TÉRMINOS.....	15
CAPÍTULO 1. ESTRUCTURA DE LA INVESTIGACIÓN	18
INTRODUCCIÓN.....	18
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	19
OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	20
General	20
Específicos	20
JUSTIFICACIÓN	21
HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN.....	21
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	22
NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA.....	22
NANOMATERIALES DE CARBONO.....	25
Fullerenos	25
Esferas de carbono	26
Nanotubos de carbono.....	31
Grafeno.....	34
MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LOS NANOMATERIALES DE CARBONO	36
Método de Deposición Química de Vapor CVD	36
Método de Descarga de Arco Eléctrico	38
Método de Ablación Láser	39

Método por Electrólisis	40
FUNCIONALIZACIÓN DE NANOMATERIALES DE CARBONO	41
SÍNTESIS DE NANOMATERIALES Y SU IMPACTO AMBIENTAL	42
Principios de Química Verde	43
Avances en la síntesis de nanomateriales de carbono mediante el uso de precursores verdes	45
APLICACIONES DE LOS NANOMATERIALES DE CARBONO	47
Aplicaciones en el área de desarrollo de nuevos materiales	47
Aplicaciones en el área de la mecánica	50
Aplicaciones en el área de la electrónica	51
Aplicaciones en el área de la instrumentación científica.....	52
Aplicaciones en el área de la medicina	52
Aplicaciones en el área de la biología	53
LOS POLÍMEROS Y EL CAUCHO NATURAL.....	54
Polímeros.....	54
Caucho natural.....	56
MATERIALES COMPUESTOS.....	60
Materiales Compuestos con Nanomateriales de Carbono.....	62
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	64
Microscopía Electrónica de Barrido	64
Espectroscopía de Energía Dispersa	67
Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	68
Espectroscopía Raman.....	70
PRUEBAS DE DUREZA.....	73
Pruebas de Microdureza en Compósitos con Nanomateriales	74

PRUEBAS DE RESISTIVIDAD ELÉCTRICA	76
Prueba de Van der Pauw	77
ESTADÍSTICA PARA EL MANEJO DE DATOS EXPERIMENTALES	79
Distribuciones de frecuencia y de probabilidad	79
Estimación de parámetros, medidas de tendencia central y de variabilidad ..	80
Significancia estadística.....	80
Regresión y correlación de los datos	81
Visualización de datos	81
DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	82
Diseño de experimentos aleatorio o al azar	84
Diseño de experimentos factorial	85
Diseño de experimentos por bloques	86
Diseño de experimentos de Taguchi	87
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	90
MATERIALES Y REACTIVOS.....	90
SÍNTESIS DE NANO Y MICRO ESFERAS DE CARBONO.....	93
DESARROLLO DE COMPÓSITOS CAUCHO/CSs	97
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	99
SEM y EDS.....	99
Espectroscopía FTIR	100
Espectroscopía Raman.....	101
Microdureza Vickers.....	102
Resistividad y Conductividad Eléctrica.....	102
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	104
NANOESTRUCTURAS OBTENIDAS DEL CAUCHO NATURAL	104

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES POR ESPECTROSCOPIAS	109
FTIR.....	109
Raman	112
XRD	115
ESTADÍSTICA DE DATOS.....	116
Pruebas t Y F.....	116
COMPÓSITOS CAUCHO/CSs	119
CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPÓSITOS CAUCHO/CSs.....	120
SEM.....	120
FTIR.....	122
MICRODUREZA VICKERS.....	123
ANOVA microdureza Vickers	125
Pruebas de resistividad y conductividad eléctrica	126
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	128
ACCIONES DE DIFUSIÓN	132
ARTÍCULOS PUBLICADOS.....	133
REFERENCIAS	144

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Formas alotrópicas del carbono	26
Figura 2. Clasificación de las esferas de carbono según su estructura	27
Figura 3. Clasificación de las esferas de carbono según su orientación	28
Figura 4. Coalescencia en nanoesferas de carbono	29
Figura 5. Nucleación de los átomos de carbono en la formación de CSs	30
Figura 6. Sin curvatura, curvaturas positivas y negativas en CSs	30
Figura 7. Morfologías de CNTs según el ángulo de quiralidad del grafeno	33
Figura 8. Formación de CNTs y CSs a partir de una lámina de grafeno	33
Figura 9. Diagrama básico del método CVD	37
Figura 10. Diagrama del método de síntesis por Descarga de Arco Eléctrico	39
Figura 11. Diagrama del método de síntesis por Ablación Láser	40
Figura 12. Diagrama del método de síntesis por Electrólisis	41
Figura 13. Precursores verdes usados en la síntesis de CNSs	46
Figura 14. Forma moléculas poliméricas	55
Figura 15. Estructura molecular cis y trans del caucho natural	57
Figura 16. Cruce de moléculas de poliisopreno con azufre	60
Figura 17. Esquema de funcionamiento de un SEM	65
Figura 18. Lineas Rayleigh, Raman stokes y anti-stokes	72
Figura 19. Equipo microdurómetro Vickers	75
Figura 20. Huella de diamante formada por el indentador Vickers	75
Figura 21. Diagrama de medición del método Van Der Pauw	77
Figura 22. Materiales y reactivos	91
Figura 23. Diagrama de flujo de carriles del proceso de la investigación	92
Figura 24. Diagrama del proceso CVD para la síntesis de CSs	97

Figura 25. Equipo SEM Jeol JSM-IT300LV	100
Figura 26. Equipo FTIR Bruker modelo Tensor 27	101
Figura 27. Equipo Raman Thermo Scientific DXR	101
Figura 28. Equipo Microdurómetro Vickers.....	102
Figura 29. Fuente de poder y multímetro digital para pruebas de resistividad ...	103
Figura 30. Muestras sin catalizador metálico.....	104
Figura 31. Muestras con catalizador metálico.....	105
Figura 32. Micrografías y análisis elemental por EDS (Parte 1).....	106
Figura 33. Micrografías y análisis elemental por EDS (Parte 2).....	107
Figura 34. Espectros FTIR con tratamiento en Origin	110
Figura 35. Espectros FTIR sin tratamiento en Origin	111
Figura 36. Comparación de Espectros FTIR	112
Figura 37. Espectros Raman de las muestras a 800, 850 y 900°C.....	114
Figura 38. Difracción de Rayos X de las muestras sin catalizador.....	116
Figura 39. Análisis t-student	117
Figura 40. Valores individuales de los diámetros de las CSs.....	118
Figura 41. Prueba F para varianzas de dos muestras	118
Figura 42. Proceso de vulcanizado de compósitos de caucho CS's	119
Figura 43. Medición de grosor de los compósitos de caucho/CSs.....	120
Figura 44. Micrografía de compósito con 2% CSs a 800°C	121
Figura 45. Micrografía de compósito con 2% CSs a 800°C	121
Figura 46. Micrografía de compósito con 0.5% CSs a 850°C	121
Figura 47. Micrografía de compósito con 1% CSs a 850°C	122
Figura 48. Micrografía de compósito con 1% CSs a 900°C	122
Figura 49. Espectros FTIR de las diferentes concentraciones de CSs	123

Figura 50. Ejemplo de huellas obtenida por el microdurómetro Vickers	124
Figura 51. Resumen HV compósitos	125
Figura 52. ANOVA ensayos de microdureza Vickers.....	125
Figura 53. Gráfica de Efectos Principales ensayos de microdureza Vickers.....	126

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Importantes aplicaciones y avances en nanociencia y nanotecnología ..	23
Tabla 2. Clasificación de las esferas de carbono	27
Tabla 3. Tipos de Nanotubos de Carbono	31
Tabla 4. Áreas y aplicaciones de las nanoestructuras de carbono.....	47
Tabla 5. Propiedades del caucho natural.....	58
Tabla 6. Lista de etapas para aplicar el método Taguchi	89
Tabla 7. Cumplimiento de los principios de química verde.....	93
Tabla 8. Resumen de condiciones experimentales.....	97
Tabla 9. Diseño de experimentos factorial para compósitos Caucho/CSs	98
Tabla 10. Procedimiento para la elaboración de compósitos caucho/CSs	99
Tabla 11. Muestras obtenidas de pirólisis de caucho natural	105
Tabla 12. Hoja de datos Raman y sus intensidades	115
Tabla 13. Identificación de los espectros FTIR	123
Tabla 14. Resumen de las HV de microdureza Vickers	124
Tabla 15. Resumen del DOE las HV de microdureza	125
Tabla 16. Resistividad y conductividad eléctrica de compósitos caucho/CSs. ...	127

GLOSARIO DE TÉRMINOS

CNMs: Carbon Nano Materials / Nanomateriales de Carbono.

CNTs: Carbon Nanotubes / Nanotubos de Carbono.

CSs: Carbon Spheres / Esferas de Carbono.

SWCNT: Simple Walled Carbon Nanotubes / Nanotubos de Carbono de Pared Simple.

MWCNT: Multy Walled Carbon Nanotubes / Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple.

cis-1,4-poliisopreno: Polímero conocido como hule, poliisopreno o caucho natural.

CVD: Chemical Vapor Deposition / Método de Deposición Química de Vapor.

Pirólisis: Descomposición de un compuesto químico por medio de calor.

SEM / MEB: Scanning Electron Microscopy / Microscópio Electrónico de Barrido.

TEM: Transmission Electron Microscope / Microscopio Electrónico de Transmisión.

EDS: Energy Dispersive Spectroscopy / Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos x.

EBSD: Electron Backscatter Diffraction / Difracción de Electrones Retrodispersados.

XRD: X-Ray Diffraction / Difracción de Rayos X

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy / Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.

Raman Spectroscopy: Espectroscopía Raman.

Van der Pauw method: Técnica para medir la resistividad de una muestra delgada.

DOE: Design of Experiments / Diseño de Experimentos.

Escala nanométrica: Escala de medida de 10^{-9} metros.

nm: Nanómetro.

Sistemas NEMS: Sistemas Nano electro-mecánicos.

Fullereno / buckyball: Molécula de carbono puro que se compone por anillos fusionados que forman una estructura similar a una malla.

Forma alotrópica: Estructura química que puede tener un elemento.

Efecto de coalescencia: Proceso de unión de dos o más materiales para formar un único cuerpo.

Homogéneo: Mezcla en la que dos o más componentes se distribuyen de manera uniforme.

Nucleación: Proceso de formación de una nueva fase a partir de otra a través de la creación de un núcleo.

Quiralidad: Propiedad geométrica que describe objetos que no pueden superponerse con su imagen especular.

Enlaces covalentes híbrido sp^2 : Resultado de la combinación de un orbital s y dos orbitales p en un átomo.

TPa: Medida de presión o esfuerzo en el Sistema Internacional de Unidades, un Terapascal igual a $1,000 \text{ GPa} = 1 \text{ billón de pascalses } (10^{12} \text{ Pa})$.

GPa: Medida de presión o esfuerzo en el Sistema Internacional de Unidades, un Gigapascal igual a $1,000 \text{ MPa} = 1,000 \text{ millones de pascalses } (10^9 \text{ Pa})$.

MPa: Medida de presión o esfuerzo en el Sistema Internacional de Unidades, un Megapascal igual a $1 \text{ millón de pascalses } (10^6 \text{ Pa})$.

kV: Medida de diferencia potencial y de niveles eléctricos, un kilovoltio es igual a mil voltios.

Flujómetro: Instrumento que mide la cantidad de líquido o gas que fluye por un conducto en un determinado tiempo.

Funcionalización de materiales: Proceso que modifica las propiedades de los materiales mediante la incorporación de grupos funcionales en la superficie o la matriz del material base.

COVs: Compuestos Orgánicos Volátiles.

Química verde / Green chemistry: Filosofía que busca diseñar procesos y productos químicos amigables con el medio ambiente.

FDA: Food and Drug Administration, es una agencia del gobierno de Estados Unidos que se encarga de garantizar la seguridad de los alimentos, medicamentos, cosméticos, dispositivos médicos y otros productos.

Compósito: Material que se obtiene de la combinación de dos o más materiales.

Semiconductor: Material con una conductividad eléctrica intermedia que puede actuar como conductor o aislante de electricidad dependiendo de las condiciones en las que se encuentre.

MTC: Medidas de Tendencia Central.

ANOVA: Análisis de Varianzas.

AISI 304: Tipo de acero inoxidable austenítico que se clasifica de acuerdo a la norma AISI, compuesto por 18% de cromo y 8% de níquel.

CAPÍTULO 1. ESTRUCTURA DE LA INVESTIGACIÓN

INTRODUCCIÓN

La importancia en el desarrollo de nuevos materiales compuestos radica en mejorar sus propiedades y características, físicas, mecánicas y/o químicas, al mismo tiempo que se aprovechan los recursos naturales sin comprometer el bienestar de las futuras generaciones. Esto implica el desarrollo de nuevas tecnologías que con base en la investigación y el desarrollo de materiales innovadores contribuyan a mejorar la calidad de vida de las personas.

Las nanoestructuras de carbono como los nanotubos de carbono (CNTs) y las nanoesferas de carbono (CSs) son estructuras artificiales que han atraído la atención de los investigadores gracias a sus propiedades inusuales y posibles áreas de aplicación. Entre algunas áreas en que destacan los nanomateriales de carbono son la física, la electrónica, la mecánica, la medicina y la biología, por mencionar algunas. La historia de las nanoestructuras de carbono se remonta al año 1985 mediante el descubrimiento de los fulerenos por Kroto [1], posteriormente en 1991 lijima descubre los primeros CNTs de pared múltiple (MWCNT) [2] y dos años más tarde los primeros CNTs de pared simple (SWCNT) [3]. En el año 2004 dos científicos rusos de nombre Andre Geim y Konstantin Novoselov sintetizan el grafeno, por lo que en el año 2010 reciben el Premio Nobel de Física [4-8].

Son diversas las técnicas utilizadas para llevar a cabo el proceso de síntesis de estas estructuras de carbono, pero entre los más populares destacan: ablación laser, descarga por arco eléctrico y deposición química de vapor, siendo este último el más utilizado en los últimos años por instituciones de investigación debido a sus características que representan ventajas en comparación con los otros métodos; bajo costo de síntesis, rendimientos más altos, proceso escalable a nivel industrial, selección de materiales base y catalizadores, entre muchas otras ventajas.

Una característica particular de la síntesis de estos nanomateriales de carbono es que normalmente se usan materiales derivados del petróleo como base, es por esto que para llevar un enfoque hacia la sustentabilidad y el cuidado del medio ambiente,

muchos investigadores se han dado a la tarea de aplicar los principios de química verde en la síntesis de estos materiales [9-12]. Esta búsqueda está encaminada a disminuir o evitar la contaminación y el uso de la energía de tal manera que los procesos de síntesis se encuentren encaminados hacia el cuidado de los recursos y el medio ambiente.

Por otro lado, los materiales compuestos pueden contener dos o más materiales diferentes; uno funciona como matriz en donde se dispersan las partículas del segundo material que normalmente funciona como un refuerzo que mejora las propiedades. En esta investigación se planteó incorporar diferentes concentraciones de nanoesferas de carbono a una matriz de cis-1,4-poliisopreno y posteriormente comenzar la caracterización de algunas de las propiedades de los compuestos con la finalidad de proponer posibles aplicaciones al nuevo material.

Los nuevos materiales se estudian para analizar las posibles modificaciones de sus propiedades mediante varias técnicas de caracterización entre las más usadas por los investigadores normalmente destacan: SEM, TEM, EDS, XRD, FTIR, Raman, pruebas Tribológicas, ensayos de macro y micro dureza Rockwell, Brinell, Knoop, Vickers, pruebas de conductividad eléctrica de dos puntos, cuatro puntos, Van der Pauw, por mencionar algunas.

Por último, es común encontrar análisis estadísticos sobre los resultados de las pruebas de caracterización mencionadas anteriormente. El análisis estadístico de los datos que se obtienen de las muestras puede describir el comportamiento de los nuevos materiales e inferir ciertos comportamientos de las nanoestructuras [13-15].

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El desarrollo de nuevos materiales compuestos con base en nanomateriales de carbono y polímeros ha incrementado en los últimos años debido a las propiedades que estas nanoestructuras les confieren, sin embargo, su potencial como refuerzo en diferentes materiales no se ha investigado a fondo aún, y menos con un enfoque de producción sustentable. La síntesis de nanoestructuras de carbono normalmente se realiza a partir de derivados del petróleo y el uso de disolventes tóxicos, causando graves problemas ambientales y de salud. Además, existe un problema

que aún persiste el cual está enfocado en la variación constante de los tamaños de partícula, lo que conduce a un descontrol en las propiedades de los nuevos materiales. Por otro lado, las propiedades físicas y mecánicas de los diferentes materiales compuestos formados con nanoestructuras de carbono y polímeros suelen tener una mejora significativa si se efectúa una correcta dispersión de las nanoestructuras en las matrices base, hecho que comúnmente no se logra en su totalidad.

OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

General

- Desarrollar un material compuesto con propiedades mejoradas con base en nanoesferas de carbono y cis-1,4-poliisopreno.

Específicos

- Configurar un diseño de experimentos para analizar los diferentes escenarios en la síntesis de esferas de carbono y materiales compuestos.
- Realizar la síntesis de esferas de carbono a partir de cis-1,4-poliisopreno mediante el método de CVD tomando en cuenta los principios de química verde.
- Realizar la caracterización de las esferas de carbono mediante diferentes técnicas de análisis.
- Elaborar materiales compuestos basados en una matriz de cis-1,4-poliisopreno y esferas de carbono según el DOE propuesto.
- Realizar la caracterización de los materiales compuestos mediante diferentes técnicas de análisis.
- Realizar pruebas de dureza y conductividad eléctrica a los materiales compuestos.
- Analizar mediante técnicas estadísticas los datos experimentales obtenidos en las pruebas realizadas a los materiales compuestos.
- Realizar una validación del diseño de experimentos para asegurar la obtención de un nuevo material compuesto optimizado.
- Analizar y comparar los resultados obtenidos con otros estudios similares.

- Proponer aplicaciones prácticas de uso al nuevo material desarrollado.

JUSTIFICACIÓN

Los nuevos materiales basados en nanomateriales de carbono han logrado mejorar los productos y tecnologías de forma impresionante, es debido a esto que su investigación debe seguir desarrollándose, pero de una manera sustentable. Asimismo, la amplia gama de aplicaciones que se le pueden dar a estos nuevos materiales requiere realizar estudios cada vez más específicos para tratar de encontrar solución a los problemas que se presentan en la actualidad; estos problemas pueden ir mayormente encaminados a situaciones de desgaste de materiales por fricción o lubricación de equipos, por falta de dureza, flexibilidad o por cuestiones de conductividad eléctrica (por mencionar algunos) que tienen que ser atendidos.

HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN

Es posible desarrollar un material compuesto optimizado a partir de una matriz de cis-1,4-poliisopreno y nanoesferas de carbono mejorando sus propiedades naturales.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

El carbono es un elemento fundamental en la naturaleza y la tecnología ya que gracias a sus propiedades es la base para la formación de la química orgánica y la investigación de nuevas tecnologías tales como la producción y almacenamiento de energía y el incremento en las propiedades de nuevos materiales que actualmente juegan un papel clave en la revolución de la ingeniería, la electrónica, la medicina o incluso la biología. Su capacidad para formar enlaces estables con otros átomos del mismo tipo le permiten el desarrollo de estructuras moleculares más complejas. Actualmente, es la fuente principal para el desarrollo de nanomateriales de carbono, y con esto aumentar las propiedades de los materiales. En el presente marco teórico se abordan todos los temas necesarios para el correcto entendimiento de toda la investigación.

NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA

La nanociencia como algunos investigadores llaman al estudio de los fenómenos en una escala nanométrica es un término que se popularizó a partir de la segunda mitad del siglo XX aproximadamente, esto debido a la idea de trabajar con moléculas y átomos individuales propuestas principalmente por Richard Feynman [16]. La nanociencia trata de manipular la materia a una escala nanométrica con rangos entre 1 y 1000 nanómetros (nm), aunque algunos investigadores aseguran que para llamarse nanociencia debería estarse hablando en términos de 1 y 100 nm [17]. Para poner esto en perspectiva, un nanómetro hace referencia a una mil millonésima parte de un metro, es decir, 10^{-9} metros. En esta escala, las propiedades de los materiales pueden cambiar significativamente con relación a las propiedades que se pueden observar a gran escala debido a los efectos cuánticos y a una alta relación entre la superficie y el volumen de partículas en una determinada muestra. Algunas áreas en las que se puede destacar en gran medida el uso de la nanociencia son: la física, la química, la biología, la ciencia de los materiales, la ingeniería, la medicina, la óptica, la electrónica y las ciencias computacionales [18-20].

La tabla 1 muestra una lista de algunas de las aplicaciones y los avances más importantes en términos de nanociencia y nanotecnología en donde destacan áreas como la ciencia de los materiales e ingeniería, así como algunas otras ramas que han evolucionado a lo largo de los últimos años.

Tabla 1. Importantes aplicaciones y avances en nanociencia y nanotecnología en diversas áreas de estudio [18-25].

APLICACIONES EN NANOTECNOLOGÍA	ÁREA	AVANCES DE LA NANOCIENCIA
• Aleaciones nanocristalinas	Ciencia de los materiales	• Materiales Metálicos Nanocristalinos
• Celdas solares		• Materiales compuestos con base en Grafeno
• Filtración de gases		• Membranas nanoporosas
• Pinturas y Recubrimientos Anticorrosivos		• Nanomateriales para superficies Hidrofóbicas y Superhidrofóbicas
• Nanocompósitos		• Materiales poliméricos compuestos con refuerzos de nanopartículas
• Purificación por magnetismo		• Materiales con Nanopartículas Magnéticas
• Catalizadores nanométricos		• Nanocatalizadores
• Concretos avanzados		• Nanoarcillas
• Ropa inteligente	Ingeniería	• Nanocompósitos para materiales estructurales

• Super Condensadores		• Nanomateriales en aplicaciones eléctricas y electrónicas
• Baterías mejoradas		• Nanomateriales para almacenamiento de energía
• Pantallas flexibles		• Nanotecnología para Electrónica flexible
• Lubricantes y refrigerantes con nanopartículas		• Nanofluidos para Transferencia de calor
• Sensores avanzados		• Sensores NEMS Nanoelectromecánicos
• Membranas nanoporosas		• Nanomateriales para filtración y tratamiento del agua
• Biosensores		• Biosensores nanométricos
• Nanopartículas encapsuladas	Medicina y Biología	• Liberación dirigida de fármacos con Nanomedicina
• Agentes		• Terapia Fototérmica con nanopartículas de oro
• Nanorobots		• Cirugía celular con Nanobots
• Nanofibras		• Nanofibras para ingeniería de tejidos
• Medios de contraste		• Diagnóstico de enfermedades con Nanotecnología

• Andamios para crecimiento y regeneración celular		• Regeneración ósea con nanomateriales
• Nanopartículas de plata		• Antibacterianos con Nanopartículas

Es muy común que se confundan los términos de nanociencia y nanotecnología, o incluso se usen como sinónimo, sin embargo, es importante establecer la diferencia entre los dos conceptos para no caer en errores. La nanociencia es un término que se centra en comprender las características y propiedades de un material en escala nanométrica, es decir, el objetivo de la nanociencia es ampliar el conocimiento fundamental. Por otro lado, la nanotecnología se enfoca en aplicar el conocimiento de la nanociencia para el desarrollo de nuevas tecnologías y productos, es decir, su objetivo es generar aplicaciones prácticas con base en el conocimiento nanocientífico [26].

NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

Los nanomateriales de carbono han surgido como una innovación de gran interés para los científicos debido a sus propiedades sobresalientes. Estos materiales han probado su potencial en considerables áreas y aplicaciones como ya se ha mencionado con anterioridad. La exploración y generación de aplicaciones de estas estructuras ha impulsado el progreso de tecnologías previamente unimaginables, señalando una revolución importante en el ámbito de la ciencia de los materiales y proporcionando nuevas perspectivas para su desarrollo e implementación. Es por esto que a continuación se puntualizan las estructuras de carbono más importantes en forma cronológica según fueron descubiertas.

Fullerenos

Los fullerenos de carbono fueron descubiertos durante el año de 1985 por un grupo de investigadores entre quienes destacó Harold Kroto. Esta nueva forma del carbono se descubrió mientras investigaban el mecanismo de la formación de moléculas de cadenas de carbono en el espacio exterior. Kroto y su equipo

utilizaban la técnica de ablación láser para vaporizar el carbono y estudiar sus posibles configuraciones, y fue entonces que detectaron una nueva forma del carbono, diferente en muchos aspectos al grafito o el diamante [1]. Este nuevo material formaba una estructura cerrada con dimensiones nanométricas y de estructuras muy estables con forma similar a la de una esfera compuesta por exactamente 60 átomos de carbono (C_{60}). Esta nueva estructura de carbono fue llamada por Kroto y su equipo como “buckminsterfullereno” o “*buckyball*” en honor a Buckminster Fuller, un famoso arquitecto que se dio a conocer por diseñar grandes cúpulas geodésicas que poseen una estructura muy similar al nuevo material descubierto. Kroto y su equipo fueron galardonados con el Premio Nobel de Química por este hallazgo y recibieron una gran atención por parte de la comunidad científica debido a que estos fullerenos estaban dotados de propiedades excepcionales, tanto que abrieron las puertas a nuevas áreas de investigación en la ciencia de los materiales y la nanotecnología [27]. En la figura 1 pueden observarse diferentes formas alotrópicas del carbono entre las que destacan los fullerenos

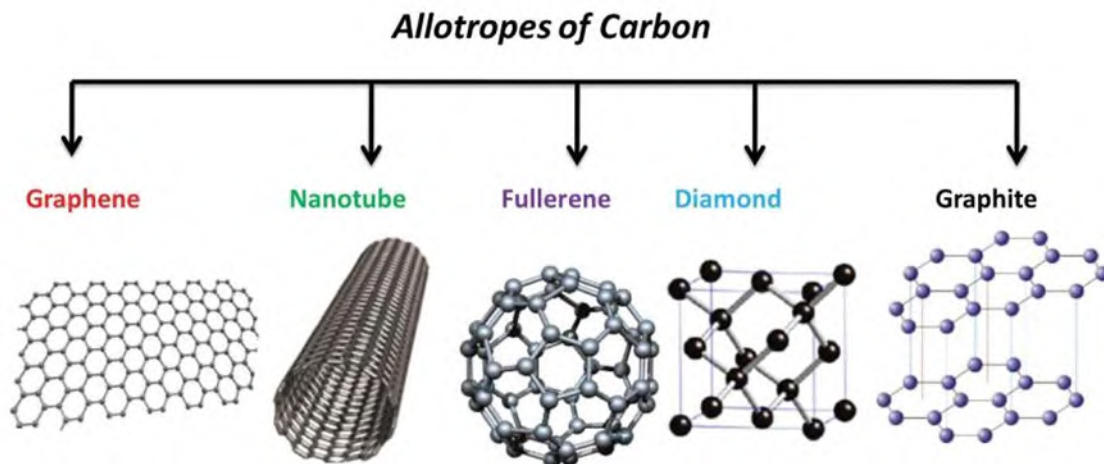


Figura 1. Formas alotrópicas del carbono [26].

Esferas de carbono

Las esferas de carbono (CSs) parten del descubrimiento de los fullerenos y aunque están muy relacionadas, son distintas en términos de tamaño, estructura y aplicaciones. Se puede decir entonces, que las esferas de carbono son un tipo especial de nanoestructuras de carbono, teniendo la particularidad de presentarse

de forma esférica en tamaños nano y micrométrico. Los investigadores que se dedican a su estudio las clasifican normalmente mediante 4 categorías principales que pueden observarse en la tabla 2. Asimismo, pueden observarse en las figuras 2 y 3 las clasificaciones de las esferas de carbono según su estructura y su orientación [28-31].

Tabla 2. Clasificación de las esferas de carbono.

CLASIFICACIÓN DE LAS ESFERAS DE CARBONO.	
Tipo de estructura	• Sólidas • Huecas • Carcasa con núcleo
Orientación	• Random • Concéntrica • Radial
Tamaño de partícula.	• 1-20 nm • 50-100 nm • 100-1000 nm
Método de Síntesis	• Deposición Química de Vapor • Ablación láser • Descarga por arco eléctrico • Descomposición de plasma • Etc.



Figura 2. Clasificación de las esferas de carbono según su estructura [31].



Figura 3. Clasificación de las esferas de carbono según su orientación [28].

Las CSs también pueden presentar efectos de coalescencia, lo cual hace referencia al fenómeno en el que dos o más nanopartículas o en este caso esferas de carbono, al estar en proximidad se fusionan para formar una estructura mucho más grande y homogénea. Este proceso de coalescencia ocurre a un nivel nanométrico y es impulsado por la tendencia natural de las partículas a minimizar su energía superficial [30-31]. Este efecto de coalescencia es particularmente relevante durante la síntesis de las esferas de carbono ya que a menudo al provenir de un método de pirólisis como el de Deposición Química de Vapor provoca que el tamaño final de las partículas y sus propiedades mecánicas, eléctricas o térmicas se vean modificadas, lo que afecta directamente las posibles aplicaciones de los materiales [29]. Se ha demostrado que cuando las esferas de carbono se utilizan como electrodos en el método de síntesis por descarga de arco eléctrico, las esferas tienden a formar acumulaciones a altas temperaturas y posteriormente generan nanotubos de carbono de pared múltiple debido a este mismo efecto [30]. En la figura 4 se puede observar este efecto de coalescencia entre varias esferas con orientación concéntrica.

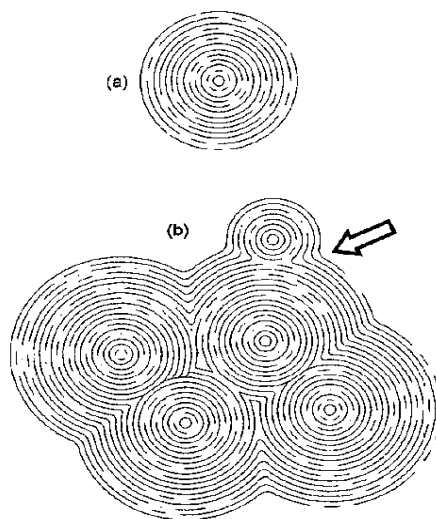


Figura 4. Coalescencia en nanoesferas de carbono [24].

Mecanismos de formación de las esferas de carbono

Existen muchos mecanismos que se han propuesto para la síntesis de nanoesferas de carbono y parecen depender de las condiciones de reacción. Los precursores con base carbono, los catalizadores, entre otros factores también influyen en los mecanismos de formación. Aún no se conoce a detalle la forma en que ocurre la nucleación de los átomos de carbono de las CSs más grandes, sin embargo, existen propuestas de que son formadas a partir de un anillo pentagonal seguido de un crecimiento en forma de caparazón en espiral [31] como puede observarse en la figura 5. Esta formación de CSs en forma de escamas u hojuelas es lo que genera la forma curva necesaria para la síntesis de estas esferas. En la figura 5 puede observarse que los hexágonos y heptágonos forman una curvatura debido a como lo permiten los pentágonos, favoreciendo la estructura para generar este tipo de CSs.

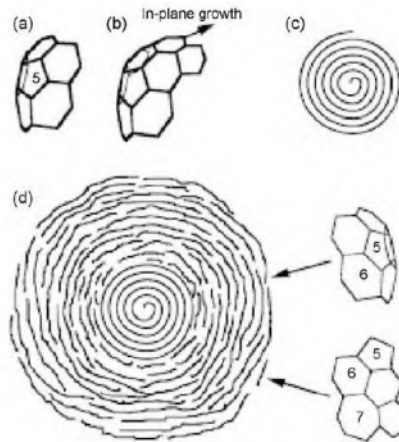


Figura 5. Nucleación de los átomos de carbono en la formación de nanoesferas de carbono [24].

Para formar una CSs gráfica, la estructura atómica de cada hojuela y la red gráfica debe modularse para adaptarse a la curvatura de la esfera. Es indispensable que esto requiera la presencia de anillos pentagonales y heptagonales para poder lograr una curvatura positiva o negativa de la CSs [32] lo cual puede observarse en la figura 6.

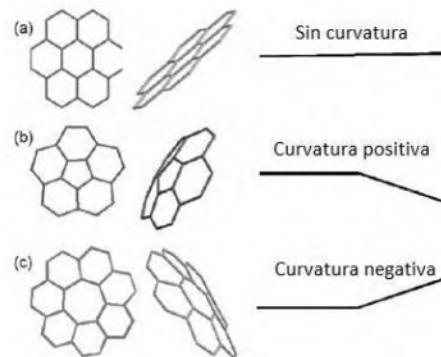


Figura 6. Sin curvatura, curvaturas positivas y negativas en CSs [24].

Ahora que se sabe cómo funciona la formación de estas CSs, se siguen realizando estudios para la generación de nuevas aplicaciones de estos materiales, impulsando el desarrollo científico en diversas áreas del conocimiento mediante el uso de estos CNMs.

Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNTs) son estructuras de forma cilíndrica formadas únicamente por átomos de carbono dispuestos de tal manera que forman una red hexagonal muy similar a la estructura del grafito. Estas estructuras en forma de tubos tienen un diámetro del orden nanométrico y pueden alcanzar longitudes de varios micrómetros que es por lo que se caracterizan ya que poseen una alta relación de aspecto con relación a su diámetro [33]. Los CNTs se dividen normalmente en dos tipos principales, los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) y los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs). La tabla 3 muestra las diferencias entre cada uno de los dos tipos de estructuras.

Tabla 3. Tipos de Nanotubos de Carbono [34].

TIPOS DE NANOTUBOS DE CARBONO	
NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED SIMPLE	- Formados por una sola capa de átomos de carbono en forma cilíndrica. - Diámetro típicamente menor a los 10 nm. - Altas propiedades eléctricas que dependen de su quiralidad lo que les permite comportarse como metales o semiconductores.
NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE	- Formados por varias capas de nanotubos de carbono concéntricas “tubos dentro de tubos”. - Diámetro típicamente entre los 10-100 nm. - Estructura más robusta, pero con menores propiedades

	eléctricas que los de pared simple.
--	-------------------------------------

Los MWCNTs fueron descubiertos primero, durante el año de 1991 por Sumio Iijima. Mientras estudiaba materiales de carbono descubrió por serendipia la aparición de nuevas formas de carbono que en un inicio pensó que eran fullerenos. Usando un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) observó una nueva estructura de forma tubular compuesta por varias capas concéntricas de átomos de carbono y que en sus polos tenían lo que parecía ser la mitad de un fullereno. Este descubrimiento fue revolucionario ya que al igual que los fullerenos mostró una nueva forma del carbono, extendiendo los conocimientos sobre ese elemento y abriendo el paso hacia nuevas tecnologías [2].

Dos años más tarde, en 1993, Iijima descubrió los SWCNTs de manera casi simultánea que Donald Bethune [3]. La forma más sencilla de los nanotubos de carbono que consiste en una sola lámina o capa de átomos de carbono enrollada en forma cilíndrica volvió a causar un gran impacto en el ámbito científico ya que ahora era posible teorizar sobre aplicaciones potenciales más específicas y que mejorarían en gran medida a la ciencia de los materiales.

La estructura de los dos tipos de CNTs consta entonces de enlaces puros de carbono unidos entre sí por enlaces covalente híbrido sp^2 y se caracterizan por tener propiedades electrónicas inusuales [2,19]. La morfología de estos tubos de carbono está dictada por el ángulo en el que se enrollan con respecto a los hexágonos formados por los enlaces de carbono, de esta manera es posible categorizar tres morfologías según su ángulo [34-36] como puede observarse en la figura 7. Cabe mencionar que en la actualidad es común representar el ángulo de formación de los CNTs con una lámina de grafeno como puede observarse en la figura 8.

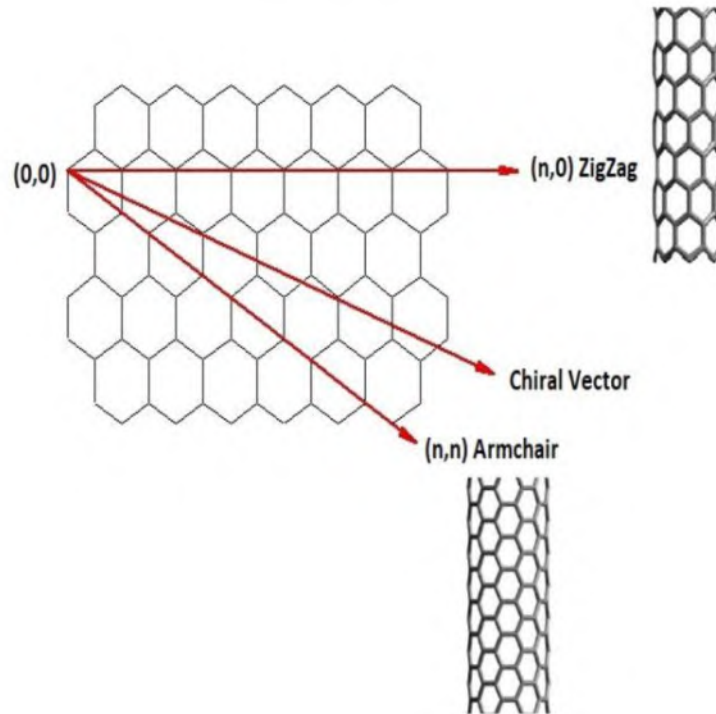


Figura 7. Morfologías de CNTs según el ángulo de quiralidad del grafeno [36].

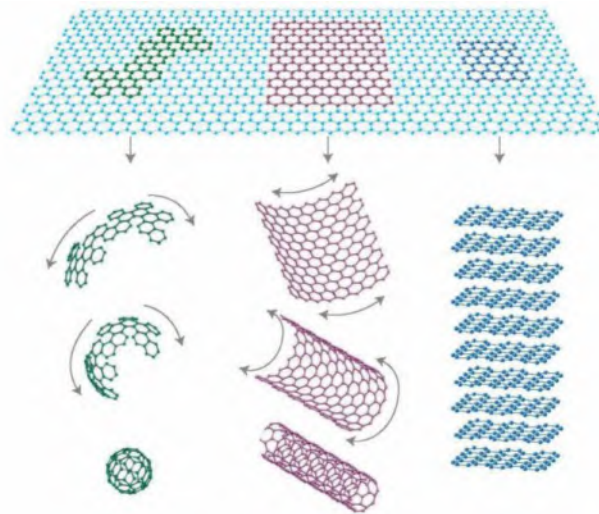


Figura 8. Formación de CNTs y CSs a partir de una lámina de grafeno. [8]

Los nanotubos de carbono se destacan por ser el material más rígido y resistente descubierto hasta ahora, además de exhibir módulos de Young excepcionalmente elevados, generalmente en el rango de los TPa. Su resistencia a la tracción se sitúa entre 11-63 GPa para MWCNTs y entre 13-52 GPa para los SWCNTs. Asimismo, los CNTs poseen una notable conducción térmica y eléctrica [23]. Gracias a estas

propiedades (mecánicas, eléctricas y térmicas) es que los CNTs pueden ser útiles como refuerzos en compuestos que requieren gran resistencia y ligereza.

Nanotubos Armchair

Obsérvese como la morfología de tipo armchair tiene un ángulo de quiralidad de 30° , los bordes de los hexágonos en la red de carbono forman un patrón que pudiera parecer una “silla” vista desde la sección transversal del tubo. Este tipo de nanotubos tiene propiedades parecidas a las de los metales ya que debido a su simetría y su estructura presentan una alta conductividad eléctrica, lo que los hacen ideales para aplicaciones electrónicas [36].

Nanotubos Zig-Zag

La morfología de los nanotubos zig-zag tiene un ángulo de quiralidad de 0° , los bordes de los hexágonos del tubo siguen un patrón en zig-zag cuando se ven en su sección transversal y sus propiedades son las de un semiconductor ya que dependiendo de su diámetro no son tan buenos conductores como los nanotubos de carbono del tipo armchair [36].

Nanotubos Quirales

La morfología de estos nanotubos de carbono tiene un ángulo de quiralidad entre 0° y 30° , es decir, cualquier otro ángulo que no pertenezca al tipo armchair o zig-zag. Estos nanotubos de carbono tienen una estructura helicoidal, lo que significa que los hexágonos del grafeno se enrollan en una forma “retorcida” a lo largo del eje del tubo y los hace semiconductores, esto como se ha mencionado con anterioridad implica un comportamiento de carácter electrónico [36].

Grafeno

El grafeno es un material bidimensional debido a que está compuesto por una sola lámina o capa de átomos de carbono dispuestos de tal manera que forman un patrón hexagonal similar al de un panal de abejas. Esta estructura es extremadamente delgada ya que como se mencionó anteriormente tiene un solo átomo de grosor, es flexible, aproximadamente 200 veces más fuerte que el acero, unas 5 veces más ligero que el aluminio y posee propiedades eléctricas excepcionales por lo que se ha convertido en uno de los materiales más prometedores del siglo XXI [37-38].

Durante el año 2004, los científicos rusos Andre Geim y Konstantin Novoselov descubrieron el grafeno por primera vez de manera práctica ya que se había teorizado desde varias décadas antes pero no se había podido aislar de manera experimental hasta ese año. Lo innovador fue que lograron aislar una capa atómica única de carbono utilizando un método muy simple conocido como técnica de exfoliación mecánica, la cual consiste en usar una cinta adhesiva para despegar capas de grafito de un simple lápiz hasta obtener una única capa de átomos de carbono [4,8].

Los investigadores rusos recibieron el Premio Nobel de Física en el año 2010 por sus innovadores experimentos y por haber demostrado sus propiedades excepcionales. Este logro, como era de esperarse, abrió nuevamente un gran campo de investigación en la ciencia de los materiales, la electrónica y la mecánica. En la actualidad, muchos científicos consideran que el grafeno se puede denominar como tal cuando tiene entre una y hasta 10 láminas o capas de carbono de un átomo de espesor; cuando se encuentra con una sola capa, generalmente se le clasifica como grafeno monocapa y cuando tiene más de una se le clasifica como grafeno multicapa [6,7].

También existen algunos otros términos importantes sobre el grafeno como lo es el óxido de grafeno que es una forma modificada del grafeno que consiste en agregar grupos funcionales oxigenados a las capas de grafeno como pueden ser grupos hidroxilos, epóxidos, carboxilos o carbonilos, que a diferencia del grafeno puro, presenta oxígeno adherido a su estructura, lo que altera sus propiedades químicas, mecánicas y eléctricas [39].

MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LOS NANOMATERIALES DE CARBONO

Existen varios métodos para la obtención de los nanomateriales de carbono los cuales tienen como base someter a los materiales basados en carbono a altas temperaturas con la finalidad de obtener diferentes morfologías y propiedades [40-41]. Asimismo, estas técnicas incluyen procesos físicos y químicos que requieren equipos de mayor o menor especialización. A continuación, se presenta una breve descripción de los métodos más utilizados.

Método de Deposición Química de Vapor CVD

El método de Deposición Química de Vapor, también conocido como CVD por sus siglas en inglés, es la técnica preferida por muchos científicos debido a que implica la deposición de átomos de carbono en una superficie mediante la descomposición de un precursor de carbono, principalmente en estado gaseoso. La selección de los diversos materiales que funcionan como precursores en diferentes estados de agregación como metano, acetileno, benceno, naftaleno, entre muchos otros, permite la formación de nanoestructuras de carbono sin tener que elevar a temperaturas muy altas el reactor necesario para la síntesis. Aunque el método por pirólisis de estos precursores es esencial para obtener las nanoestructuras, se ha comprobado en diversas investigaciones que pueden usarse variaciones del método como spray pirólisis, pirólisis de precursores líquidos, por medio de microondas, por medio de baja o alta presión, entre muchas otras variaciones [42-43].

Diferentes catalizadores metálicos pueden usarse en la síntesis de estos CNMs, principalmente metales de transición como lo son el Cobre, Níquel, Hierro y otras aleaciones en donde se produce el crecimiento de estas estructuras. Sin embargo, han surgido nuevas investigaciones en las que es posible la síntesis de estas estructuras sin el uso de catalizadores metálicos de por medio.

Todo el proceso de síntesis por CVD pasa en un reactor de tubo de cuarzo en presencia de un gas de arrastre de alta pureza como el Argón (Ar), Nitrógeno (N₂), Hidrógeno (H₂), entre otros, que ayudan a transportar los gases del precursor a lo largo del reactor y hacia el sustrato donde se depositarán las nanoestructuras,

además también ayudan a mantener el reactor en ausencia de oxígeno lo cual es muy importante para la formación de las estructuras de carbono y no generar productos secundarios indeseables en el proceso [43-44].

Por el método de CVD es posible obtener fullerenos, CNTs, nanoesferas y otras nanoestructuras de carbono no mencionadas en esta investigación [45]. En la figura 9 puede observarse un diagrama general del método CVD utilizado a lo largo de esta investigación; obsérvese que se cuenta con un flujómetro para controlar el flujo de gas argón dentro del reactor y una trampa de acetona al final del proceso para retener todos los gases que no reaccionan durante el recorrido del proceso y que no lleguen por completo a la atmósfera.

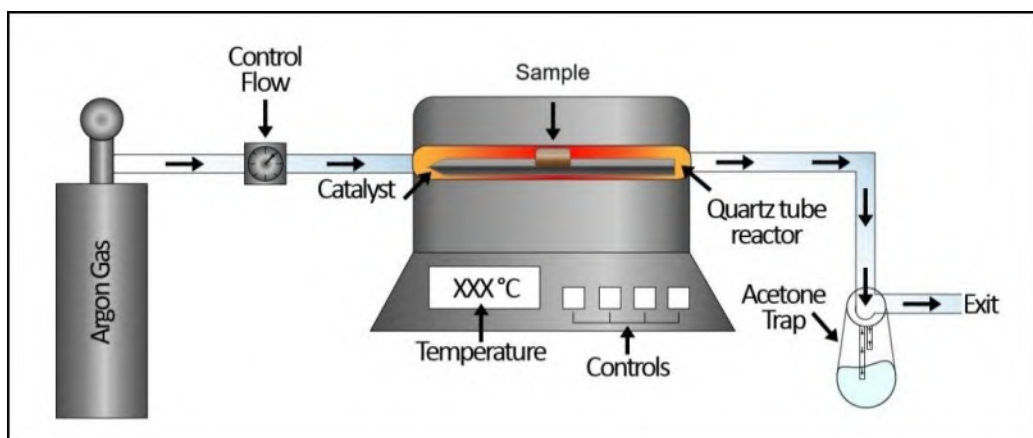


Figura 9. Diagrama básico del método CVD.

Las ventajas de este método son significativas con respecto a los otros métodos de síntesis debido a que presenta altos rendimientos de nanomateriales obtenidos, especialmente ya que es una alternativa viable para la producción a gran escala de este tipo de nanomateriales [45]. El método por CVD permite un control más preciso sobre la reacción, lo que facilita la obtención de los nanomateriales deseados, esta selectividad es crucial para aplicaciones avanzadas en donde se requieren materiales con características particulares. El control de las condiciones de síntesis tales como la temperatura, la presión, el flujo de los gases y el tiempo de reacción pueden ajustarse de manera precisa para influir en la morfología y propiedades [44].

Más adelante se hablará sobre los doce principios de la química verde desarrollados por Paul Anastas y John Warner que hablan sobre la reducción o eliminación de sustancias químicas peligrosas para el ambiente y la salud del ser humano; el método CVD cumple con la gran mayoría de estos principios, por lo que puede ser considerado como un método que ayuda a reducir el impacto ambiental y favorecer la sustentabilidad de los recursos del planeta. Algunos de los principios que favorecen estas declaraciones son la eficiencia energética, la prevención de residuos y productos secundarios, uso de materias primas renovables, reducción de sustancias peligrosas, así como el análisis y monitoreo del proceso de síntesis en tiempo real [12].

Método de Descarga de Arco Eléctrico

Mediante este método de síntesis se pueden producir SWCNTs o MWCNTs. En la figura 10, puede observarse un diagrama de este procedimiento. El método se basa principalmente en el paso de corriente directa a través de dos electrodos de grafito de alta pureza dentro de una atmósfera de Helio, lo que genera un arco eléctrico. Durante este proceso, se forman depósitos sobre el cátodo, mientras que el ánodo se va consumiendo poco a poco [36]. Estos depósitos se cubren por una capa gris dura, y en el centro, de tonalidad oscura y consistencia más blanda, pueden encontrarse CNTs y láminas de grafeno. Para la formación de los SWCNTs se requiere de un catalizador metálico, como ocurre con otros métodos de síntesis [46].

Este método resulta muy costoso debido al uso de electrodos de grafito, polvos metálicos, y gases nobles de alta pureza como el Argón y el Helio. Además, se presentan limitaciones en el control de las dimensiones de los CNTs y se produce una gran cantidad de subproductos, por lo que la purificación es un paso adicional indispensable que se tiene que realizar en el proceso de síntesis [46].

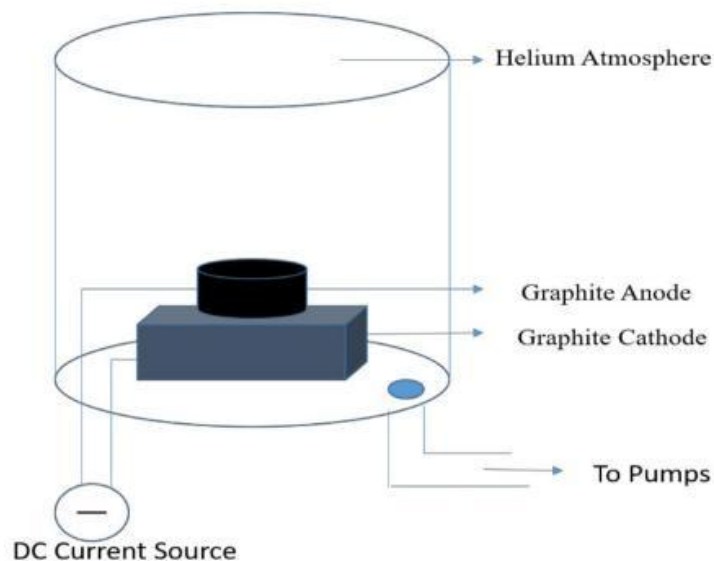


Figura 10. Diagrama del método de síntesis por Descarga de Arco Eléctrico [36].

Método de Ablación Láser

Este proceso permite la obtención tanto de SWCNTs como de MWCNTs mediante una combinación de láser de alta potencia con temperaturas extremadamente elevadas. En particular, los MWCNTs se sintetizan debido a la evaporación del precursor inducido por el láser bajo las condiciones térmicas explicadas anteriormente. En la figura 11 se ilustra el proceso llevado a cabo en un reactor herméticamente sellado y en una atmósfera de Argón de alta pureza. Y aunque este proceso es muy útil para la obtención de CNSs, esta técnica presenta una desventaja (como en otros métodos) y es su costo elevado de producción, ya que se utiliza grafito de alta pureza y una elevada potencia láser. Además, el rendimiento de los CNTs producidos resulta ser menor en comparación con otros métodos de síntesis disponibles actualmente [47-48].

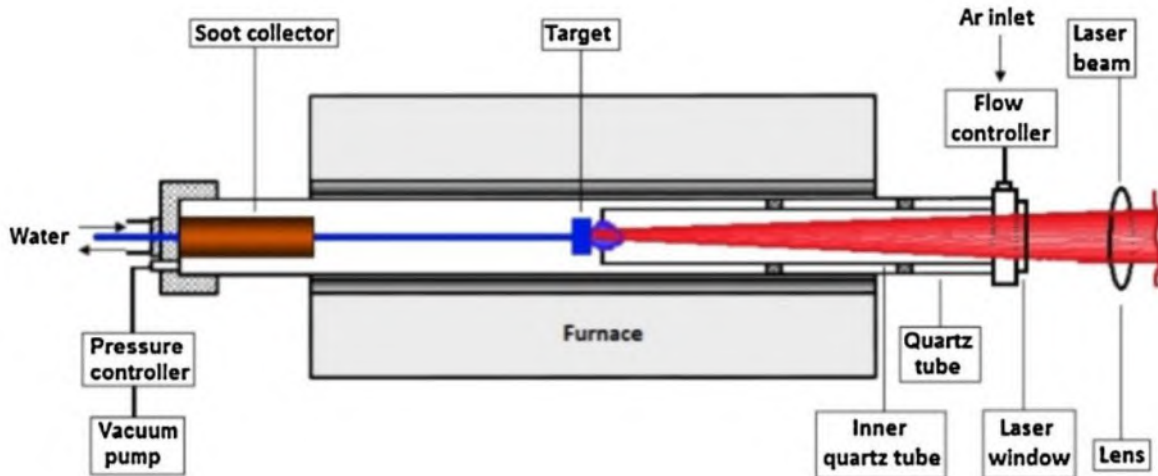


Figura 11. Diagrama del método de síntesis por Ablación Láser [48].

Método por Electrólisis

En la figura 12 puede observarse un esquema de este método el cual consiste en sumergir electrodos de grafito en cloruro de litio fundido dentro de una atmósfera de Argón de alta pureza y aplicar un voltaje entre los electrodos [49]. A través de este sistema es posible obtener MWCNTs con altos rendimientos. Después, tras la electrólisis, el equipo debe enfriarse para permitir la separación de los materiales carbonosos, lo cual se logra disolviendo la sal iónica en agua destilada. Posteriormente, mediante un proceso de filtración se recuperan los sólidos obtenidos que contienen CNTs junto con otras nanoestructuras.

Aunque esta técnica no implica costos tan elevados, por lo general, su uso es limitado debido a la dificultad para controlar tanto los rendimientos como las dimensiones de los CNTs, además, de la gran cantidad de subproductos resultantes. Cabe destacar, además, que este proceso no permite producir SWCNTs [50-51].

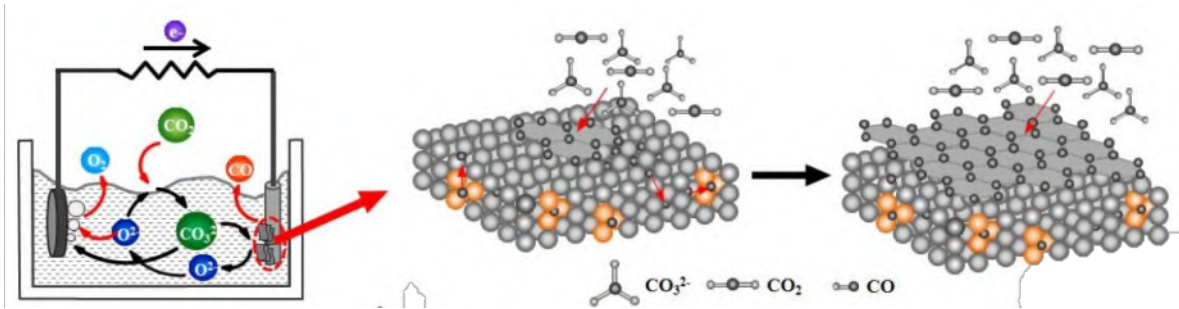


Figura 12. Diagrama del método de síntesis por Electrólisis [52].

FUNCIONALIZACIÓN DE NANOMATERIALES DE CARBONO

La funcionalización de los nanomateriales de carbono es un paso muy importante si se desean usar dichos materiales en aplicaciones específicas ya que dicha funcionalización consiste en modificar la superficie de estos materiales mediante la adición de grupos funcionales para alterar o mejorar las propiedades físicas y químicas de los materiales de refuerzo. Esto se debe a que es común encontrar aglomeraciones en las nanoestructuras debido a las fuerzas de Van der Waals que interactúan con los materiales, lo que hace más difícil la dispersión de los mismos en las matrices [53]. Resolver esto es crucial ya que como se comentó al inicio de este documento uno de los principales problemas en la ciencia de los nanomateriales de carbono es la dificultad para dispersarlos y alinearlos en la matriz.

Existen tres métodos de funcionalización muy usados para las nanoestructuras de carbono como los CNTs y las CSs: funcionalización de defectos, funcionalización covalente y funcionalización no covalente.

La funcionalización de defectos consiste en la introducción de grupos funcionales en los defectos de las nanoestructuras mediante la purificación de las mismas por medio de oxidación con la finalidad de remover las partículas de carbono amorfo. Estos defectos normalmente surgen durante el proceso de síntesis y pueden incluir imperfecciones en la red de carbono que ayudan a actuar como sitios de anclaje para el material matriz [54].

La funcionalización covalente implica la creación de enlaces covalentes entre los grupos funcionales y la superficie del material y se lleva a cabo mediante la adición de radicales logrando estabilidad y una unión fuerte entre los grupos funcionales y la superficie del material matriz [55].

La funcionalización no covalente es una funcionalización que puede ser reversible, esto implica una recuperación de las propiedades del material en su estado original. Este es el método más sencillo y menos costoso que los anteriores ya que no requiere de reacciones químicas complicadas. Generalmente este tipo de funcionalización se usa para aplicaciones en recubrimientos de polímeros, aditivos surfactantes o incluso para la integración de las nanoestructuras de carbono en aplicaciones biomédicas [55].

SÍNTESIS DE NANOMATERIALES Y SU IMPACTO AMBIENTAL

Aunque los nanomateriales de carbono sin lugar a dudas ofrecen grandes promesas tecnológicas en los tiempos modernos, su producción y uso plantean importantes preocupaciones en materia ambiental. Al igual que otros nanomateriales, las nanoestructuras de carbono pueden presentar riesgos debido a su tamaño tan pequeño ya que facilitan su movilidad en el aire, el agua y el suelo, por lo que pueden provocar riesgos a la salud y al medio ambiente que nos rodea. Entre algunos de los riesgos podrían destacar:

Toxicidad: La exposición de los organismos vivos a las nanopartículas de carbono podrían generar efectos adversos debido a que las partículas pueden ingresar fácilmente al sistema respiratorio o al agua potable, lo que podría provocar problemas en los organismos. El tamaño tan pequeño de las partículas es lo que realmente podría favorecer la penetración de los sistemas biológicos, ser inhalados, ingeridos o absorbidos; tanto la flora como la fauna se verían afectadas [56].

Impacto ambiental: El impacto de las nanopartículas podría alterar en menor o mayor medida debido a emisiones de gases tóxicos y contaminación atmosférica. Algunos métodos de síntesis utilizan pirólisis a altas temperaturas de hidrocarburos

como el metanol o el acetileno que durante el proceso emiten gases contaminantes como compuestos volátiles COVs o partículas de carbono que contribuirían a la contaminación del aire [57-58].

Generación de residuos químicos: Debido al uso de disolventes y el proceso de pirólisis en la síntesis de los nanomateriales de carbono, se generan subproductos y residuos químicos. Estos desechos pueden incluir restos de metales utilizados como catalizadores, compuestos orgánicos no descompuestos en el proceso, y subproductos carbonáceos que deben gestionarse adecuadamente para evitar la contaminación [59].

Las regulaciones específicas para la producción y eliminación de los nanomateriales de carbono representan un desafío, y aunque las normativas ambientales tradicionales cubren algunos aspectos generales, la gestión de estos residuos aún es un área emergente que requiere más investigaciones y desarrollo de políticas para minimizar el impacto ambiental. La FDA en Estados Unidos, se dedica a la regulación y administración de alimentos y medicamentos que pudieran contener este tipo de nanomateriales, tales como productos médicos, cosméticos y alimenticios, evaluando si pudiera existir riesgo para la salud pública y el medio ambiente pero no considerando la parte de la síntesis de los mismos [60-61].

Por otro lado, existe el término de química verde, el cual ha sido usado como uno de los conceptos más importantes para referirse a la reducción y eliminación de sustancias peligrosas que pueden dañar la salud y el medio ambiente. El término de green chemistry se acuñó debido a los doce principios propuestos por Paul Anastas y John Warner a finales de 1990 [12].

Principios de Química Verde

Dichos principios marcan un conjunto de directrices diseñadas específicamente para minimizar el impacto ambiental y mejorar la sostenibilidad de los procesos químicos durante la síntesis de cualquier reacción química.

A continuación, se enumeran los doce principios de la química verde [12]:

1. Prevención de residuos: Es mejor prevenir la formación de los residuos que tratar de limpiarlos tras su formación.
2. Economía atómica: Los métodos de síntesis deben ser diseñados para conseguir la máxima incorporación en el producto final de todas las materias usadas en el proceso, lo que implica una reducción de subproductos y residuos.
3. Síntesis de productos menos peligrosos: Se deben diseñar metodologías de síntesis para el uso y la generación de sustancias con escasa toxicidad ambiental y humana, sin sacrificar la funcionalidad de los materiales.
4. Diseño de productos más seguros: Los productos químicos se deben de diseñar preservando la eficacia de su función y presentando una toxicidad escasa.
5. Uso de disolventes y condiciones seguras: Las sustancias auxiliares como disolventes, agentes de separación, etc., deben resultar innecesarias en lo posible o cuando menos deben ser inocuas.
6. Eficiencia energética: Las necesidades energéticas deben ser consideradas en relación con sus impactos ambientales y económicos y ser minimizadas. Los métodos de síntesis deben ser llevados en lo posible a término en temperatura y presión ambiente y promoviendo el uso de fuentes de energía renovables.
7. Uso de materias primas renovables: Las materias primas de partida deben ser renovables y no extingüibles, como el petróleo, para minimizar el impacto en los recursos naturales.
8. Reducción de productos derivados: La formación innecesaria de derivados (bloqueo de grupos, protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos) debe ser evitada con la intención de reducir la generación de productos secundarios, intermedios y residuos generados.
9. Uso de catalizadores selectivos: El uso de catalizadores es preferible a los reactivos estequiométricos, ya que los catalizadores pueden ser reutilizados y son más eficientes, reduciendo el uso de materiales y energía en el proceso de síntesis.

10. Diseño para la degradación: Los productos químicos deben ser diseñados de tal forma que al final de su vida útil no persistan en el ambiente.
11. Análisis en tiempo real: Las metodologías analíticas de síntesis deben ser diseñadas de tal forma que permitan el monitoreo del proceso en tiempo real y permitan tener un control previo a la formación de sustancias peligrosas.
12. Minimización del potencial de accidentes: Las sustancias y las formas de uso en un proceso químico deben ser elegidas de manera que resulte mínima la posibilidad de accidentes, tales como explosiones, incendios o liberaciones de sustancias o gases tóxicos.

Se puede observar en estos principios que un proceso verde tiene como base fundamental el desarrollo de métodos y procedimientos que generen nuevos productos tomando en cuenta una reducción de los riesgos presentes en materia de cuidado de la salud y del medio ambiente.

En México, se han realizado esfuerzos para el desarrollo de nuevos materiales, productos, sustancias y procesos, siendo lo más “amigables” con el cuidado del medio ambiente [61]. Sin embargo, aún es mucha la investigación que se tiene que llevar a cabo y que enriquezca el área de las nanoestructuras de carbono y que ayude a resolver los problemas actuales y futuros que puedan presentarse.

Avances en la síntesis de nanomateriales de carbono mediante el uso de precursores verdes

Actualmente cada vez más son los investigadores que se suman a la sustentabilidad ambiental y a la aplicación de los doce principios de la química verde y que realizan síntesis de diferentes tipos de CNSs mediante el uso de precursores que no dañan la salud o el medio ambiente. El crecimiento de nanoestructuras de carbono ha llevado a investigar diversas fuentes orgánicas naturales o residuos orgánicos tales como la biomasa, los polímeros naturales, ácidos grasos y aceites, azúcares y almidones e incluso residuos alimenticios, todo esto con la finalidad de disminuir el uso de derivados del petróleo [62-68]. Algunos de los precursores que más se utilizan para la síntesis verde de nanomateriales de carbono son los polímeros

naturales y los aceites, en la figura 13 se pueden observar algunos de los más utilizados.

Biomasa: La biomasa es materia orgánica que se utiliza como fuente de energía y puede aparecer en diversas formas: residuos agrícolas, residuos vegetales, cáscaras, etc.

Polímeros naturales: Los polímeros naturales son macromoléculas compuestas por la unión de monómeros y provienen directamente del reino vegetal o animal: algodón, seda, caucho (látex), almidón, celulosa, etc.

Ácidos grasos y aceites: La composición en estado sólido o líquido de las grasas y los aceites depende de la temperatura y estas pueden provenir de orígenes vegetales o animales: aceite de alcanfor, aceite de ricino, aceite de palma, aceite de eucalipto, aceite de sésamo, aceite de coco, aceite de trementina, aceite de girasol, aceite de aguacate, aceite de maíz, grasa de pollo, etc.



Figura 13. Precursores verdes usados en la síntesis de nanomateriales de carbono [62-68].

Entre estos precursores de carbono destacan algunas variaciones de alcanfor, que han logrado un gran rendimiento de nanomateriales y alta pureza en carbono sin la generación de productos secundarios [62-65]. Sin embargo, aunque se han

desarrollado diversas investigaciones utilizando como base a los precursores verdes para el avance tecnológico, aún siguen existiendo muchas áreas de oportunidad en la búsqueda del precursor definitivo que favorezca la síntesis de estas estructuras de carbono y que sean fácilmente escalable a nivel industrial.

Lo relevante sobre el empleo de precursores verdes en la síntesis de CNSs radica en la posibilidad de desarrollar nuevas tecnologías y conocimientos a través de procesos sostenibles y sustentables, de procesos limpios, que minimicen la contaminación y que al mismo tiempo puedan reemplazar los métodos convencionales sin frenar el progreso tecnológico, contribuyendo al cuidado de la salud humana y el entorno ambiental que nos rodea.

APLICACIONES DE LOS NANOMATERIALES DE CARBONO

Los nanomateriales de carbono han revolucionado diversos campos de la ciencia, las tecnologías que hemos logrado gracias a sus propiedades excepcionales sin duda han mejorado la calidad de vida de las personas. Gracias a la versatilidad que poseen estas estructuras y al ingenio de los científicos a lo largo del mundo se han podido desarrollar nuevas aplicaciones en diversos campos como la electrónica, la mecánica, la medicina e incluso la biología.

Aplicaciones en el área de desarrollo de nuevos materiales

Los CNMs pueden funcionar como la base para el desarrollo de nuevos materiales compuestos debido a que pueden ser incorporados a diferentes tipos de matrices para desarrollar materiales compuestos con lo que se logra una mejora considerable de sus propiedades físicas, eléctricas y térmicas, por mencionar algunas. La tabla 4 muestra algunas de las aplicaciones en esta área:

Tabla 4. Áreas y aplicaciones de las nanoestructuras de carbono [18, 69-75].

Área	Aplicación	Descripción
	Industria Aeroespacial	Compósitos reforzados para la fabricación de componentes,

Materiales compuestos reforzados	• Industria Automotriz	permiten el desarrollo de piezas más ligeras y resistentes, lo que mejora su rendimiento, durabilidad, disminuye su peso y mejora la eficiencia energética de los sistemas.
	• Industria Deportiva	
Control de Superficies	• Revestimientos de protección anticorrosivos	Revestimientos que actúan como barreras anticorrosivas en ambientes agresivos, tales como industrias químicas, o ambientes húmedos. Protegen los materiales metálicos de la degradación y reducen la necesidad de mantenimiento.
	• Revestimientos con agentes antimicrobianos	Pinturas útiles para las industrias médicas y alimenticias en donde es esencial mantener las superficies libres de microorganismos.
	• Revestimientos conductores y aislantes	Revestimientos que tienen una alta o nula conductividad eléctrica, lo que favorece a la protección contra descargas eléctricas o incluso blindaje electromagnético que reduce la interferencia.
Conductores y semiconductores avanzados	• Materiales semiconductores	Desarrollo de transistores que operen a velocidades extremadamente altas, superando las limitaciones de los

		semiconductores basados en silicio.
	• Electrodo conductores	Dispositivos flexibles como pantallas, paneles solares, materiales transparentes que permitan mejorar el rendimiento de los dispositivos electrónicos.
Membranas de filtración y separación	• Filtros de agua y aire	Las membranas basadas en nanomateriales de carbono se usan para fabricar filtros que eliminan contaminantes del agua, como metales pesados, y del aire, como partículas finas y gases tóxicos.
	• Filtros de separación de gases	En la industria química, las membranas se utilizan para mejorar los procesos de separación de gases y la filtración de productos químicos que permitan mejorar la eficiencia de los procesos y disminuir el consumo de energía.
Almacenamiento de energía	• Super condensadores	Ofrecen una alta capacidad de almacenamiento de energía reducen los tiempos de carga y reducen el peso.
	• Baterías	
Aislamientos térmicos y conductores de calor	• Aislantes térmicos	Recubrimientos y materiales con baja conductividad térmica que son ideales para aislamiento de edificios y vehículos, mejorando la eficiencia energética.

	Disipadores de calor	Alta conductividad térmica para disipar calor en dispositivos electrónicos, permitiendo que los equipos funcionen a temperaturas más bajas y tengan estabilidad.
Materiales Biocompatibles	Implantes médicos	Materiales reforzados con nanomateriales que se utilizan para la fabricación de huesos y articulaciones debido a su alta resistencia y compatibilidad con los tejidos del cuerpo humano.
	Andamios para crecimiento de tejidos	Fabricación de andamios que permiten el crecimiento de tejido humano, tales como huesos o músculos que han sido muy utilizados en aplicaciones de ingeniería de tejido en áreas multidisciplinarias.

Aplicaciones en el área de la mecánica

En el área de la mecánica, la energía y los combustibles, los nanomateriales de carbono sin lugar a dudas juegan un papel fundamental, además de ser temas de gran interés a nivel global. Entre las aplicaciones más destacadas de los CNMs se encuentran el almacenamiento de energía, los supercondensadores, el desarrollo de nuevas baterías, más ligeras y con gran capacidad de almacenamiento interno. Las aplicaciones en celdas solares también es uno de los ejemplos más claros que demuestran lo impactante que puede llegar a ser la aplicación de los nanomateriales [18].

El empleo de CNMs en la fabricación de diversos tipos de sensores también ha crecido notablemente en los últimos años, impulsado por los avances tecnológicos que hoy permiten realizar investigaciones en entornos de difícil acceso. Ejemplos de esto son los sensores para detección de gas, de vapor, para ensayos mecánicos más eficientes, o los sensores térmicos que pueden ser capaces de medir cambios de temperatura con mayor precisión y en áreas poco accesibles [71].

Algunas investigaciones interesantes hablan sobre el uso de CSs en combinación con aceites y lubricantes mejorando su estabilidad química y mecánica, lo que ha concluido en una reducción sustancial en la fricción entre dos materiales y un menor desgaste de los materiales, entre un 10 - 25%, además de utilizar tan solo una pequeña cantidad de nanomateriales de carbono, menor al 3% de esferas de carbono suspendidas en un aceite comercial de motor. En comparación con el aceite puro sin nanomateriales es posible señalar que la reducción a la fricción y el desgaste de los materiales es bastante significativa, y si a eso le sumamos que los aceites con nanomateriales de carbono no presentan un cambio en la viscosidad del aceite, estamos hablando de un avance muy importante en el área [72].

Sin lugar a dudas, el desarrollo de nuevos materiales basados en nanomateriales de carbono ha logrado grandes e importantes avances en la rama de la ingeniería, la ciencia y la tecnología, mejorando muchos de los aspectos fundamentales y con la intención de llegar más lejos en las aplicaciones de estos nanomateriales.

Aplicaciones en el área de la electrónica

Los CNMs debido a sus propiedades como semiconductor, principalmente los CNTs, los hacen sumamente interesantes y valiosos para su uso en nano circuitos. De esta forma los materiales conductores son usados como nano cables o interconectores que permiten el desarrollo de dispositivos interesantes como los transistores y los diodos. Es de esta forma que los CNMs muestran una ventaja importante en la miniaturización de la electrónica, disminuyendo costos de producción y transporte y representando interesantes soluciones para problemas comunes de sobrecalentamiento debido al alto paso de corriente [73]. Otras aplicaciones de los nanomateriales de carbono consisten en el desarrollo de

películas muy delgadas que poseen una excelente capacidad de conductividad eléctrica, lo que permite el desarrollo de dispositivos electrónicos con una fuerte aceptación en el campo de la electrónica [74].

Aplicaciones en el área de la instrumentación científica

La aplicación de los CNMs ha llevado al campo de la investigación a nuevos avances en aplicaciones de dispositivos ópticos debido a una mayor resolución, como resultado se han mejorado de manera sustancial los equipos de laboratorio. Algunos casos particulares nos llevan al uso de estos materiales compuestos para la fabricación de sensores y filamentos de equipos de instrumentación científica lo cual nos lleva a pensar que se pueden realizar estudios con un menor rango de error y con una mayor capacidad para la solución de problemas actuales, problemas que no han podido ser resueltos hasta ahora debido a la falta de opciones tecnológicas [18]. Por otro lado, los dispositivos antiestáticos han mejorado y se ha comenzado a hablar de tecnologías más complejas para evitar la electricidad estática y de esta forma agregar una protección adicional a los propios dispositivos cuando se requiera. Algunos estudios sobre películas antiestáticas y recubrimientos elaborados a partir de nanoestructuras de carbono que reducen, amortiguan e incluso inhiben la acumulación de electricidad estática que puede dañar los componentes eléctricos o incluso encender líquidos o gases inflamables han demostrado que las aplicaciones de estos materiales compuestos con CNMs ayudan en gran medida a todas las áreas del conocimiento [18].

Aplicaciones en el área de la medicina

Las investigaciones que dan a conocer aplicaciones de los nanomateriales en el área médica han visto reflejado un mayor impacto ya que es una de las áreas con mayor interés de desarrollo humano debido a lo que la salud representa. Diversos estudios han explorado sus aplicaciones en la terapia y el diagnóstico médico, destacando su uso en terapia fototérmica para destruir células tumorales mediante calor generado por irradiación infrarroja, así como en imagenología in vivo para facilitar diagnósticos precisos [76]. Además, los CNTs funcionalizados han mostrado ser vehículos eficaces para la entrega controlada de fármacos, mejorando la eficacia terapéutica y reduciendo los efectos secundarios [77]. Otros avances incluyen el

desarrollo de agentes biomédicos multifuncionales que combinan capacidades de hipertermia, sensores de temperatura y liberación de medicamentos, ofreciendo un enfoque integral para el tratamiento y monitoreo de enfermedades. La funcionalización de los CNMs ha permitido preservar sus propiedades ópticas intrínsecas, esenciales para aplicaciones como biosensores, imagenología y terapias dirigidas [78].

Algunas otras aplicaciones médicas son: andamios para crecimiento de tejidos, materiales compuestos para nuevas y mejoradas prótesis, equipo médico más sofisticado [75].

Estas aplicaciones confirman el potencial de los CNMs en el campo de la medicina y el tratamiento de las enfermedades, lo que contribuye al desarrollo de tecnologías más efectivas y precisas.

Aplicaciones en el área de la biología

Diversas aplicaciones en el campo de la biología han surgido desde el descubrimiento de los CNTs y el grafeno. Estos estudios han demostrado que los CNMs tienen una notable capacidad para interactuar con diversos sistemas biológicos; atravesar membranas celulares para lograr entregas de biomoléculas del tipo ADN, ARN y proteínas, hasta actuar como agentes antimicrobianos que interfieren con la funcionalidad bacteriana [79-80]. Por otro lado, existen estudios sobre biosensores basados en grafeno que han permitido la detección precisa de biomoléculas en tiempo real, facilitando los avances en el diagnóstico de enfermedades y estudios sobre el metabolismo [81]. Asimismo, los puntos cuánticos de carbono que son nanopartículas de carbono que tienen propiedades fotoluminiscentes, ofrecen nuevas posibilidades en bioimagenología, lo que permite el monitoreo no invasivo de procesos celulares mediante técnicas y equipos radiológicos para obtener imágenes del cuerpo.

En aplicaciones de bioingeniería como la ingeniería tisular, encargada de crear tejidos funcionales para restaurar, reemplazar o mejorar tejidos biológicos, los CNTs y nanoesferas de carbono se han utilizado como andamios tridimensionales impresos en tecnología 3D que favorecen el crecimiento celular, replicando

condiciones naturales para la regeneración de tejidos dañados [82-83]. Sin embargo, investigaciones sobre toxicidad y biocompatibilidad resaltan la importancia de optimizar el diseño de estos materiales para el aseguramiento y seguridad en aplicaciones biológicas, lo que deja aún espacios para nuevas investigaciones [84].

LOS POLÍMEROS Y EL CAUCHO NATURAL

En esta sección del marco teórico abordaremos las definiciones de polímero y cis-1,4-poliisopreno (mejor conocido como caucho natural), con la intención de evaluar las propiedades y características de estos materiales. Posteriormente, en la siguiente sección, se abordará el proceso de vulcanización del caucho y el desarrollo de materiales compuestos avanzados.

Polímeros

Los polímeros son macromoléculas constituidas por la repetición de unidades estructurales denominadas monómeros. Estos monómeros están unidos mediante enlaces covalentes, lo que resulta en una elevada masa molar, atributo que se relaciona con una gran cantidad de sustancia medida en gramos por cada mol de molécula. Los monómeros, que suelen ser compuestos de bajo peso molecular, se ensamblan para formar largas cadenas, las cuales pueden estar compuestas de estructuras orgánicas o inorgánicas, dependiendo de los elementos constitutivos y de los procesos de síntesis involucrados [85].

Por sus propiedades versátiles, los polímeros encuentran aplicaciones extensivas en diversas industrias. Entre sus usos destacan su incorporación como matrices en compuestos reforzados y como fibras en aplicaciones estructurales. Sin embargo, los polímeros de uso comercial presentan ciertas limitaciones inherentes, como una rigidez moderada y una resistencia térmica insuficiente para entornos de alta temperatura. Estas restricciones han impulsado el desarrollo continuo de la ciencia de los materiales, cuyo objetivo principal es optimizar las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los polímeros para satisfacer las exigencias de aplicaciones más complejas y específicas [85].

El diseño y la ingeniería de polímeros buscan adaptar sus propiedades a requerimientos particulares mediante modificaciones estructurales y químicas. Algunas de las propiedades físicas más relevantes incluyen su capacidad de aislamiento eléctrico, transparencia, alta resistencia a la corrosión y al ataque químico. Estas características convierten a los polímeros en materiales clave en sectores como la industria química, electrónica y metal-mecánica, donde su desempeño frente a ambientes agresivos es un factor determinante [85].

Desde el punto de vista estructural, los polímeros pueden clasificarse según la forma en que sus monómeros están conectados. En la figura 14 es posible observar las diferentes formas de las moléculas poliméricas; lineal, ramificada, en cruz, tipo semiescalera, escalera y red. Por ejemplo, los polímeros lineales están formados por cadenas largas donde los monómeros se unen de manera secuencial, con unidades terminales distintas de las internas para cumplir los requisitos de valencia. En los polímeros ramificados, por otra parte, las cadenas principales poseen extensiones adicionales, cuyas configuraciones pueden variar desde formas simples, como ramas cortas, hasta estructuras más complejas como cruces o peines. Cuando las ramificaciones están interconectadas, se forma una red tridimensional que otorga al material características únicas, como mayor rigidez, estabilidad y resistencia mecánica [85-86].

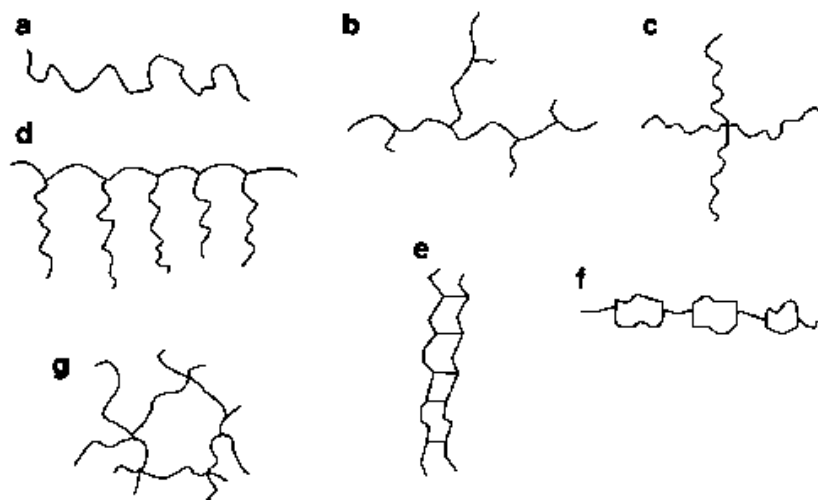


Figura 14. Forma moléculas poliméricas a) lineal, b) ramificada, c) cruz, d) peine, e) escalera, f) semiescalera, g) red [85].

Los polímeros también se clasifican con base en su comportamiento térmico y mecánico como termoplásticos, termoestables y elastómeros.

Polímeros Termoplásticos

Los polímeros termoplásticos están compuestos por largas cadenas moleculares que no presentan enlaces cruzados, lo que les permite ablandarse y fluir bajo la acción del calor. Esta propiedad facilita su conformado y reciclado, lo que los hace idóneos para aplicaciones como envases, componentes electrónicos y piezas plásticas moldeadas [85].

Polímeros Termoestables

En contraste con los polímeros termoplásticos, los polímeros termoestables presentan una estructura con enlaces cruzados entre las cadenas, generando redes tridimensionales que les confieren una alta resistencia térmica y mecánica. Una vez moldeados, estos polímeros no pueden ser reformados mediante el calor, lo que los hace ideales para aplicaciones que requieren estabilidad dimensional bajo condiciones extremas [85].

Polímeros Elastómeros

Por último, los elastómeros representan una categoría intermedia con propiedades distintivas. Estas macromoléculas presentan una ligera formación de enlaces cruzados, lo que les permite deformarse significativamente bajo una carga y recuperar su forma original al eliminarla. Este comportamiento elástico, junto con su flexibilidad inherente, los hace particularmente valiosos en aplicaciones como neumáticos, juntas y sellos, donde se requieren propiedades de amortiguación y resistencia al desgaste [85].

Caucho natural

El caucho natural es un polímero de origen natural clasificado como un elastómero, compuesto principalmente por cis-1,4-poliisopreno, el cual es un material que se obtiene del látex producido por plantas tropicales, especialmente del árbol *Hevea brasiliensis*, mediante la coagulación del látex recolectado por medio de incisiones en la corteza del árbol [87]. El látex es una emulsión que contiene entre un 30 – 40% de caucho y su formación es llevada a cabo mediante la llamada biosíntesis

que ocurre en las células laticíferas del árbol, donde el isopentil pirofosfato (IPP) actúa como monómero. Es de esta forma que la enzima transferasa del caucho cataliza la polimerización del IPP formando largas cadenas de cis-1,4-poliisopreno.

Este polímero se caracteriza por su configuración cis en los enlaces dobles de su estructura molecular, lo que le confiere propiedades únicas. La designación "cis-1,4" se refiere a la disposición espacial de los átomos en la molécula de poliisopreno. Esta configuración puede observarse en la figura 15, los grupos metilo (-CH₃) adyacentes a los dobles enlaces están en el mismo lado de la cadena polimérica, lo que resulta en una estructura más flexible y elástica en comparación con la configuración trans que puede ser observada en la misma figura [88].

Algunas de las propiedades físicas, químicas y mecánicas que distinguen al caucho natural pueden observarse en la tabla 5. También cabe destacar que el caucho combina una gran resistencia a la fatiga ya que tiene una alta resistencia, además de contar con una excelente adherencia natural, lo que le permite adherirse a otros materiales.

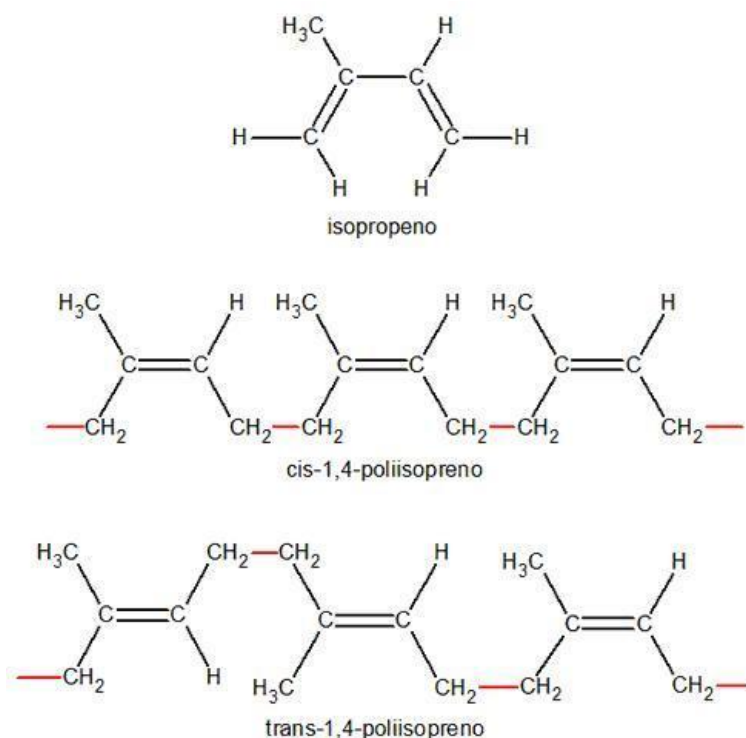


Figura 15. Estructura molecular cis y trans del caucho natural [87].

Tabla 5. Propiedades del caucho natural [86-88].

Propiedades físicas, mecánicas y eléctricas del caucho natural.	
Dureza	30 – 90 grados Shore A
Densidad	Aprox. 1.00 g/cm ³
Temperatura de servicio	-50 a 85°C
Resistencia a la tracción	15 - 25 MPa
Alargamiento de rotura	>1000%
Módulo de Elasticidad (Young)	1 – 5 MPa
Resistencia química	Resistente a ácidos diluidos, bases y sales. Poco resistente a aceites, grasas e hidrocarburos.
Resistividad eléctrica	Muy alta entre 10^{13} – 10^{15} $\Omega \cdot m$
Resistencia al envejecimiento	Sensible a la luz solar y al calor.

Proceso de vulcanizado del caucho natural

El proceso de vulcanización es un tratamiento químico fundamental que transforma el caucho natural de un material blando y pegajoso en un producto más duro, resistente y elástico, adecuado para una amplia gama de aplicaciones industriales. Este proceso de vulcanización fue descubierto por Charles Goodyear en 1839 mediante serendipia y revolucionó la industria del caucho. Goodyear había estado experimentando durante varios años con el caucho natural para intentar resolver los problemas de que, a temperaturas altas, el caucho se volvía pegajoso y muy blando, mientras que a bajas temperaturas se endurecía y perdía flexibilidad. Goodyear estaba obsesionado con encontrar una manera de hacer que el caucho fuera más útil y estable en diferentes condiciones. Mientras trabajaba en su laboratorio, Goodyear accidentalmente dejó caer una mezcla de caucho y azufre sobre una estufa caliente. En lugar de derretirse o quemarse por completo, el material se transformó en una sustancia más resistente y elástica que no se ablandaba del todo con el calor ni se endurecía con el frío. Goodyear llamó a este proceso vulcanización, en honor al dios romano del fuego; Vulcano [89-92].

Actualmente el proceso de vulcanización implica la adición de un agente vulcanizante (generalmente azufre) junto con otros aditivos como aceleradores, activadores, cargas y antioxidantes para lograr materiales más duraderos resistentes y versátiles. Entre los aditivos más frecuentes se encuentra el óxido de zinc, guanidinas, tiazoles, xantatos y tiuramos, por mencionar algunos [91].

Una vez mezclados los elementos descritos anteriormente, el caucho se moldea en la forma deseada del producto final, como neumáticos, bandas transportadoras, soportes, antivibradores, mangueras, guantes, etc. La mezcla de caucho se somete a calor y presión en una prensa de vulcanización o autoclave, a temperaturas que suelen oscilar entre 80°C y 160°C. Durante esta etapa ocurre la reacción química buscada mediante la cual el azufre forma puentes de azufre llamados enlaces cruzados entre las cadenas de polímeros del caucho; puede observarse este proceso en la figura 16. Estos enlaces cruzados serán los responsables de mejorar las propiedades mecánicas y térmicas del material ya que el caucho natural está compuesto principalmente por polímeros de isopreno (C_5H_8). En su estado natural las cadenas de polímeros están débilmente unidas, lo que hace que el material sea blando y pegajoso, pero durante la vulcanización el azufre reacciona con los dobles enlaces de las cadenas de isopreno creando una red tridimensional de enlaces cruzados [91-92].

La cantidad de azufre utilizada determina el grado de vulcanización y las propiedades finales del caucho y esta cantidad puede variar entre un 3 – 30% normalmente. Un bajo contenido de azufre produce un caucho más elástico y suave, ideal para aplicaciones como guantes o bandas elásticas, mientras que un alto contenido de azufre da como resultado un caucho más duro y rígido, normalmente más adecuado para neumáticos o suelas de zapatos [91].

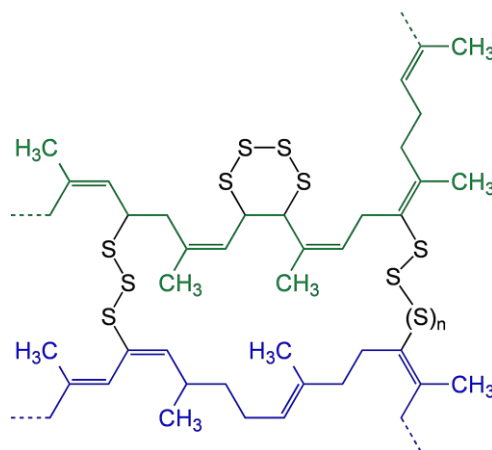


Figura 16. Cruce de moléculas de poliisopreno con azufre [87].

Una vez completada la vulcanización el producto debe enfriarse y retirarse del molde. El caucho entonces vulcanizado presentará una serie de propiedades mejoradas tales como mayor resistencia mecánica a la tracción, resistencia al desgarre y a la abrasión, una mejor elasticidad, mayor resistencia al calor, a productos químicos y menor sensibilidad a los cambios de temperatura [91].

También existen variantes del proceso de vulcanización, algunas de estas variantes utilizan peróxidos como agentes vulcanizantes, normalmente usados para cauchos especiales y que requieren mayor resistencia al calor. Otra de las variantes de vulcanización es la vulcanización en frío, que emplea compuestos químicos para permitir la vulcanización a temperatura ambiente, es decir, sin la necesidad de presión y calor para realizar el proceso [91].

MATERIALES COMPUESTOS

Los materiales compuestos son sistemas formados por la combinación de dos o más materiales con propiedades físicas y químicas diferentes y que al unirse dan como resultado un nuevo material con características superiores a las de sus componentes individuales. Estos materiales están diseñados para aprovechar las ventajas de cada uno de sus componentes, logrando un equilibrio entre propiedades como la resistencia mecánica, la conductividad eléctrica, la ligereza, su durabilidad y la resistencia en condiciones ambientales adversas [93].

Un material compuesto básico debe constar con al menos dos fases, la primera es el material matriz y la segunda fase actuará como refuerzo de la primera. La matriz es entonces el material continuo que rodea y sostiene el refuerzo, transmitiendo las cargas aplicadas y protegiendo el refuerzo de recibir daños. Entre los materiales más comunes para usarse como matriz se incluyen los polímeros, los metales y los materiales cerámicos, principalmente. Por otro lado, el refuerzo es el material disperso en el interior de la matriz, el cual es el encargado de proporcionar resistencia y rigidez al compuesto. Entre los refuerzos más utilizados se tienen las fibras, partículas o las láminas y normalmente están hechos de materiales como carbono, vidrio, cenizas, arenas o cerámicas [93].

La clave del éxito de los materiales compuestos radica en la sinergia que hay entre la matriz y el refuerzo, por ejemplo, en un compuesto de fibra de carbono y resina epóxica, la fibra de carbono aporta alta resistencia y rigidez, mientras que la resina epóxica distribuye las cargas y protege a las fibras de la humedad y otros agentes externos. Esta combinación permite crear materiales ligeros y resistentes, ideales para aplicaciones en industrias como la aeroespacial, automotriz, construcción, deportes, etc. [93].

Los materiales compuestos más utilizados son con frecuencia los que tienen una matriz polimérica y utilizan resinas termoestables como resinas epóxicas o poliéster, o incluso las termoplásticas como el polietileno o el nylon. Otros materiales compuestos utilizan metales como aluminio o titanio como matriz. Los compuestos cerámicos utilizan materiales como óxido de aluminio o carburo de silicio [93].

En cuanto al refuerzo, los materiales pueden estar compuestos por materiales fibrosos con fibras continuas o discontinuas, partículas normalmente de tamaño micro o nanométrico o laminares tipo sándwich conformados por capas alternadas de diferentes materiales con forma de paneles y diferentes grosores [93].

En la actualidad, los nanomateriales de carbono han sido utilizados en la ciencia de los materiales para formar compuestos con propiedades mejoradas y sorprendiendo por su gran versatilidad y uso en diversas áreas del conocimiento. A continuación,

se mencionarán diferentes ejemplos de materiales compuestos con nanomateriales de carbono.

Materiales Compuestos con Nanomateriales de Carbono

Los nanomateriales de carbono como los CNTs, las CSs, el grafeno y las nanofibras de carbono, han revolucionado el campo de los materiales compuestos debido a sus propiedades únicas y excepcionales que confieren a las matrices. Estos nanomateriales se utilizan como refuerzos en matrices poliméricas, metálicas o cerámicas para mejorar propiedades como la resistencia mecánica, la conductividad eléctrica y la estabilidad térmica [69,94].

Los nanotubos de carbono tienen una relación de aspecto extremadamente alta (longitud/diámetro) y propiedades mecánicas excepcionales, como una resistencia a la tracción de hasta 63 GPa y un módulo de Young de aproximadamente 1 TPa, son excelentes conductores eléctricos y térmicos y cuando se incorporan en una matriz polimérica como las resinas epóxicas se observa una mejora significativa en las propiedades mecánicas de los compuestos. Los CNTs actúan como refuerzos a nivel nanométrico, aumentando la resistencia a la tracción, la rigidez y la tenacidad del material. Además, los CNTs pueden mejorar la conductividad eléctrica y térmica del compuesto, lo que es útil en aplicaciones como sensores, dispositivos electrónicos flexibles y materiales antiestáticos [95].

La incorporación de CNTs en materiales compuestos, sin embargo, presenta desafíos como la dispersión homogénea de los nanotubos en la matriz y la adherencia interfacial entre los CNTs y las matrices. Para superar estos desafíos, se han desarrollado técnicas como la funcionalización química que mejora la compatibilidad con las matrices y los métodos de procesamiento avanzados como la mezcla por ultrasonido o la extrusión en estado fundido [96].

Por otro lado, las esferas de carbono son partículas esféricas de tamaño micro o nanométrico con una estructura similar a la del grafito que han sido utilizadas al igual que los CNTs para el desarrollo de nuevos materiales compuestos mejorados. Estas esferas de carbono tienen una alta relación superficie/volumen, lo que las hace ideales para aplicaciones en las que se requiere una alta área superficial,

como es el caso de catalizadores, almacenamiento de energía y materiales compuestos. Además, las esferas de carbono pueden ser sintetizadas de diferentes tipos, las hay completamente sólidas, huecas o como si fueran la carcasa de un huevo que contiene un tercer material en su interior. En materiales compuestos, las nanoesferas de carbono se siguen utilizando como refuerzos para mejorar propiedades como la resistencia al desgaste en pruebas tribológicas o incrementar la dureza de los materiales de forma exponencial [25,28,72,97].

Por último, pero no menos importante, el grafeno que es una lámina bidimensional de átomos de carbono organizados en una red hexagonal también es conocido por ser uno de los materiales más fuertes y conductores que existen, con una resistencia a la tracción de 130 GPa y una conductividad térmica de hasta 5000 W/m*K (vatios por metro Kelvin). Cuando se incorpora grafeno en una matriz polimérica, se ha observado una mejora significativa en las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas del compuesto al igual que con otros nanomateriales de carbono [98-99].

Entonces, podemos concluir este apartado mencionando que los materiales compuestos reforzados con nanomateriales de carbono tienen una amplia gama de aplicaciones en diversas áreas e industrias del mundo moderno. En la industria aeroespacial, por ejemplo, se utilizan para fabricar componentes ligeros y resistentes, como paneles estructurales y revestimientos de aviones. En la industria automotriz, se emplean en la fabricación de neumáticos, piezas de motor y mejores y más ligeras carrocerías. En la industria de la electrónica se utilizan para fabricar sensores, dispositivos electrónicos flexibles, recubrimientos conductores o antiestáticos.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

La caracterización de materiales constituye un pilar esencial dentro de la ciencia de los materiales, ya que permite identificar y comprender las propiedades y características específicas de un material determinado. Este proceso se lleva a cabo mediante técnicas especializadas que analizan muestras preparadas meticulosamente, utilizando diversos métodos con base en la interacción de la muestra con formas de energía como la luz visible, los rayos X y los haces de electrones de alta energía. Entre las técnicas más destacadas se encuentran la microscopía óptica, la difracción de rayos X y la microscopía electrónica, las cuales son ampliamente empleadas para obtener información detallada sobre la estructura, composición y comportamiento de los materiales [100].

La selección de una técnica de caracterización depende de las propiedades que se deseen estudiar y del tipo de material en cuestión. Una vez que se conocen las características del material, es posible determinar su naturaleza y explorar sus aplicaciones potenciales. En este contexto, se realiza una revisión de las técnicas más relevantes para la caracterización de nanomateriales de carbono, con especial énfasis en la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido, conocida como MEB por sus siglas en español, aunque más conocida por sus siglas en inglés SEM (Scanning Electron Microscopy), es una técnica ampliamente utilizada para analizar la morfología y topografía de materiales a escalas micro y nanométricas. Su origen se remonta a 1927, cuando se presentó la primera patente relacionada con este concepto en Alemania [101]. Sin embargo, fue en 1935 cuando Knoll desarrolló el primer dispositivo óptico-electrónico capaz de generar imágenes de superficies mediante la detección de electrones secundarios emitidos por la muestra [101-102]. Posteriormente, en 1942, Zworykin demostró que el principio de escaneo era viable para obtener resoluciones útiles en el examen de superficies sólidas, aunque no logró desarrollar un equipo comercialmente viable en ese momento [103]. No fue hasta 1965, gracias a los avances realizados en la Universidad de Cambridge, que se comercializó el primer SEM bajo el nombre de Stereoscan [102,104]. Desde

entonces, esta técnica ha experimentado una evolución significativa, convirtiéndose en una herramienta indispensable en diversas ramas de la ciencia y la ingeniería [105].

El principio de funcionamiento del SEM se basa en la emisión de un haz de electrones desde un cátodo, el cual es acelerado mediante voltajes que oscilan entre 0.5 y 30 kV. Este haz, con una sección transversal reducida y un diámetro de entre 10 y 50 micras, es enfocado mediante un sistema de lentes electromagnéticas y dirigido hacia la superficie de la muestra. La interacción del haz de electrones con la muestra genera diversas señales, como electrones secundarios y retrodispersados, que son detectados y procesados para formar una imagen de alta resolución [102]. La figura 17 muestra el esquema de un SEM convencional en donde se observa la columna del microscopio que incluye el emisor de electrones, las lentes electromagnéticas, las bobinas de desviación, las aberturas, la base para la muestra y los detectores. Adicionalmente, se muestra la consola electrónica que contiene la fuente de alimentación, el generador de escaneo y los amplificadores de señales, así como una computadora para el control y procesamiento de datos [101].

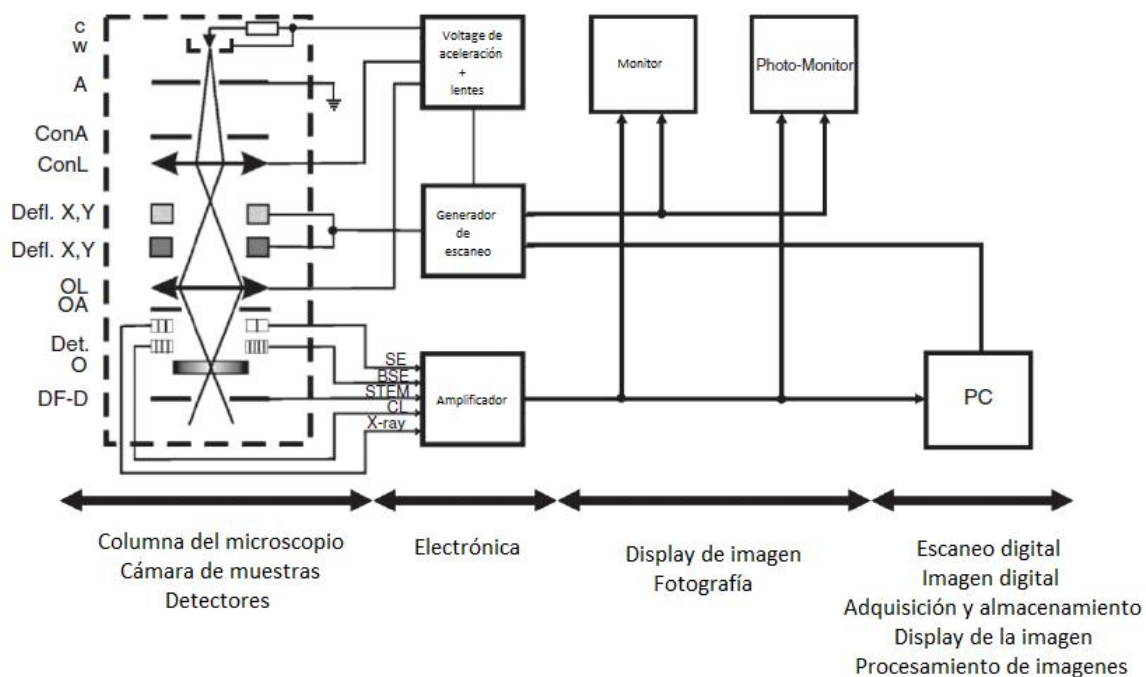


Figura 17. Esquema de funcionamiento de un SEM [101].

El SEM es posiblemente la técnica de caracterización más utilizada en la actualidad debido a su versatilidad y capacidad para proporcionar imágenes detalladas de la superficie de los materiales. Entre sus ventajas destacan la facilidad de preparación de muestras, la interpretación sencilla de las imágenes y la excelente resolución espacial que permite ampliaciones desde 10X hasta 1,000,000X, dependiendo del equipo. Además, el SEM ofrece acceso a técnicas analíticas complementarias, como la Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos x (EDS-X por sus siglas en inglés), la Difracción de Electrones Retrodispersados (EBSD) y otras modalidades que permiten obtener información sobre la composición química y la estructura cristalina de los materiales [102].

Otra ventaja del SEM es su gran profundidad de enfoque que permite obtener imágenes con un alto contraste y una iluminación uniforme, incluso en muestras con superficies irregulares. Asimismo, la posibilidad de utilizar software especializado para el procesamiento de datos y la generación de imágenes 3D amplía aún más las capacidades de esta innovadora técnica de caracterización de materiales. A diferencia de la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), que requiere muestras extremadamente delgadas, el SEM puede analizar muestras de mayor tamaño, lo que lo convierte en una herramienta más versátil para el estudio de nanomateriales, aunque cada uno de los equipos tiene sus ventajas en ciertas ocasiones [102].

En el contexto de los nanomateriales de carbono, el SEM se utiliza para determinar la morfología, topografía, estructura, diámetros y pureza de los materiales. Esta técnica es especialmente útil para analizar la distribución y el tamaño de partículas, así como para identificar impurezas o defectos en las estructuras. Su capacidad para proporcionar imágenes de alta resolución y su compatibilidad con otras técnicas analíticas hacen del SEM una herramienta indispensable en la caracterización de nanomateriales de carbono.

A continuación, se explica el conjunto de siglas que pueden observarse en la figura 17 para un total entendimiento del diagrama:

- A: Ánodo.
- BSE: Electrones Retrodispersados.
- C: Cátodo.
- W: Cilindro Wehnelt.
- ConA: Apertura del Condensador.
- ConL: Lente del Condensador.
- CL: Cátodo de Luminiscencia.
- Defl. X: Par de bobinas para la desviación del haz en la dirección X.
- Defl. Y: Par de bobinas para la desviación del haz en la dirección Y.
- Det.: Detectores.
- DF-D: Detector de Campo Oscuro.
- O: Muestra.
- OA: Apertura Objetiva.
- OL: Lente Objetivo.
- SE: Electrones Secundarios.
- STEM: Escaneo de la señal del Microscopio Electrónico de Transmisión de Barrido.
- X-ray: Señal de Rayos X

Así podemos llegar a la conclusión de que la Microscopía Electrónica de Barrido es una técnica de caracterización de materiales esencial para el análisis dentro de la ciencia de los materiales y particularmente en el estudio de nanomateriales de carbono, por lo que es una herramienta de gran utilidad en esta investigación. Su capacidad para generar imágenes detalladas de la superficie de los materiales, combinada con su versatilidad y facilidad de uso la convierte en una de las técnicas más utilizadas en la actualidad. Además, su integración con otras técnicas analíticas amplía su alcance, permitiendo obtener información valiosa sobre la composición, estructura y propiedades de los materiales.

Espectroscopía de Energía Dispersa

La Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS), también conocida como Espectroscopía de Rayos X por Dispersión de Energía, es una técnica analítica ampliamente utilizada para identificar la composición química de una muestra en un área de interés específica. Esta técnica se lleva a cabo en conjunto con el SEM o el TEM, donde un haz de electrones de alta energía incide sobre la muestra de forma

vertical lo que genera diversas interacciones que permiten obtener información sobre los elementos presentes en la zona analizada [102,106].

Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra se producen diferentes tipos de radiaciones y señales entre las que destacan los electrones de baja energía que oscilan entre 2 y 5 eV. Estos electrones se generan cuando el haz incidente interactúa con los electrones de los orbitales atómicos de la muestra provocando su desprendimiento y emisión como electrones secundarios. Si estos electrones secundarios se producen cerca de la superficie de la muestra pueden escapar y ser detectados, proporcionando información sobre la topografía y morfología de la superficie. Por otro lado, cuando los electrones del haz incidente interactúan con los electrones de los orbitales internos de los átomos de la muestra pueden excitar estos electrones a niveles de energía más altos. Al regresar a su estado fundamental los electrones emiten radiación en forma de rayos X característicos, cuya energía es específica para cada elemento químico, es así que esta radiación es captada por un detector de EDS que mide la energía de los rayos X emitidos y la convierte en un espectro de energía. Dicho espectro permite identificar los elementos presentes en la muestra y cuantificar su concentración relativa [102].

La técnica de EDS es altamente valorada por su capacidad para realizar análisis químicos rápidos y no destructivos, lo que la convierte en una herramienta esencial en campos como la ciencia de materiales, la geología, la biología y la ingeniería. Además, su integración con el SEM o TEM permite correlacionar la información química con la morfología y estructura de la muestra, lo que facilita una caracterización más completa y precisa en una misma sesión de análisis.

El detector EDS, como se ha podido analizar, sirve entonces como una técnica poderosa que aprovecha la interacción entre un haz de electrones y una muestra para generar rayos X característicos y así permitir identificar y cuantificar los elementos químicos presentes en la muestra.

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) es una técnica analítica fundamental en la química y la ciencia de materiales, utilizada para estudiar

la estructura molecular de sustancias mediante la absorción de radiación infrarroja. Esta técnica tiene sus raíces en el descubrimiento de la radiación infrarroja por el astrónomo de nombre William Herschel en 1800. Sin embargo, no fue hasta la Segunda Guerra Mundial que se desarrollaron los primeros espectrómetros infrarrojos comerciales. Posteriormente, en la década de 1960, se introdujo la técnica de transformada de Fourier que revolucionó el campo al permitir la conversión de señales de dominio temporal a espectros de frecuencia, mejorando significativamente la resolución y la velocidad de adquisición de datos [107].

Los espectrómetros infrarrojos son herramientas esenciales para observar los espectros vibracionales de una muestra por lo que estos espectros se generan cuando las moléculas de la muestra absorben radiación infrarroja, lo que induce vibraciones moleculares específicas de cada molécula. Como si fuera una huella dactilar, cada molécula tiene un patrón de absorción único determinado por su estructura química, configuración, conformación y entorno. Por esta razón los espectros infrarrojos de dos moléculas diferentes siempre serán distintos, lo que convierte a esta técnica en una herramienta poderosa para la identificación de sustancias. De hecho, un espectro infrarrojo puede determinar qué moléculas y grupos funcionales contiene cada compuesto y permite su identificación mediante la comparación con espectros de referencia [108].

Los espectros infrarrojos presentan bandas de absorción que corresponden a vibraciones específicas de grupos funcionales dentro de la molécula. Estas bandas están definidas por rangos de frecuencia e intensidad bien establecidos, lo que permite inferir la estructura molecular de la muestra. Una de las ventajas más destacadas de la espectroscopía FTIR es su versatilidad, ya que puede aplicarse a una amplia variedad de muestras, incluyendo líquidos, disoluciones, polímeros, geles, fibras, películas, entre muchos otros. Además, esta técnica es no destructiva, lo que significa que la muestra no sufre alteraciones durante el análisis, permitiendo su posterior uso en otros estudios [107-108].

El principio de funcionamiento de la espectroscopía FTIR se basa en la interacción de la radiación infrarroja con las moléculas de la muestra. Cuando la radiación infrarroja incide sobre la muestra, ciertas longitudes de onda son absorbidas, lo que

induce vibraciones moleculares. Estas vibraciones son el resultado de los movimientos relativos de los átomos dentro de la molécula, los cuales pueden describirse como una superposición de modos normales de vibración. Cada modo normal de vibración implica que todos los átomos de la molécula vibran con la misma fase y frecuencia, y el número de estos modos depende de la estructura geométrica de la molécula, las masas de los átomos involucrados y la fuerza de los enlaces químicos [108].

Las vibraciones moleculares pueden clasificarse en dos tipos principales: vibraciones de tensión (stretching), en donde los átomos se acercan o alejan entre sí, y las vibraciones de flexión (bending), en donde los ángulos entre los enlaces cambian. Estas vibraciones ocurren en rangos de frecuencia específicos, lo que da lugar a un espectro de absorción característico para cada molécula y la región del espectro infrarrojo se extiende desde el extremo del espectro visible hasta la región de las microondas, es así que la absorción de radiación en esta región proporciona información detallada sobre los grupos funcionales presentes en la muestra [108].

Otra ventaja importante de la espectroscopía FTIR es su rapidez, ya que el tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro infrarrojo suele ser de solo unos minutos. Además, las intensidades de las bandas de absorción en el espectro son proporcionales a las concentraciones de los componentes individuales en la muestra, lo que permite realizar análisis cuantitativos posteriores. Esto es particularmente útil en el estudio de mezclas complejas en donde es posible determinar la concentración de cada componente mediante la comparación de las intensidades de las bandas correspondientes [107-108].

Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que permite obtener información química y estructural de un material o compuesto, ya sea orgánico o inorgánico y en cuestión de segundos. Esta técnica es ampliamente utilizada para la identificación y caracterización de materiales ya que el espectro Raman de una molécula es único y específico, actuando como una "huella dactilar" al igual que en la espectroscopía FTIR y que permite determinar la presencia o

ausencia de dicha molécula en una muestra [109]. La espectroscopía Raman se basa en el fenómeno de dispersión inelástica de la luz en donde existe un intercambio de energía entre los fotones incidentes y las moléculas de la muestra, lo que genera cambios en la frecuencia de la luz dispersada que son característicos del material analizado [108].

El análisis mediante espectroscopía Raman se realiza al hacer incidir un haz de luz monocromático, generalmente proveniente de una fuente láser y sobre la muestra, de esta forma, cuando la luz interactúa con el material, la mayor parte de ella se dispersa de manera elástica, es decir, sin cambio en su frecuencia (dispersión Rayleigh). Sin embargo, una pequeña fracción de la luz sufre dispersión inelástica, lo que implica un cambio en su frecuencia debido a la transferencia de energía entre los fotones y las moléculas de la muestra. Este cambio de frecuencia, conocido como efecto Raman, es específico de las vibraciones moleculares del material y proporciona información detallada sobre su estructura química y enlaces moleculares [110].

Para que se produzca el efecto Raman es necesario que la nube electrónica de la molécula experimente una deformación durante la vibración molecular. Las vibraciones que generan los cambios más significativos en la polarizabilidad de la molécula, como aquellas asociadas a enlaces no polares y con una distribución simétrica de cargas, son las que producen las señales más intensas en el espectro Raman. Esto hace que la técnica sea especialmente sensible a ciertos tipos de vibraciones moleculares, lo que permite identificar grupos funcionales y estructuras específicas en la muestra [110].

En el proceso de obtención del espectro Raman, la luz monocromática incide sobre la muestra y la luz dispersada es detectada en un ángulo de 90 grados con respecto a la fuente de luz, es así que el equipo Raman mide la intensidad de la luz dispersada en función de su frecuencia, generando un espectro que incluye una línea intensa correspondiente a la dispersión elástica (línea Rayleigh) y líneas menos intensas correspondientes a la dispersión inelástica (líneas Raman). Estas últimas se dividen en dos tipos: líneas Stokes, donde la frecuencia de la luz dispersada es menor que la de la luz incidente, y líneas anti-Stokes, donde la

frecuencia es mayor. En la práctica, las líneas Stokes son las más utilizadas debido a su mayor intensidad, mientras que las líneas anti-Stokes suelen emplearse en casos específicos, como cuando la muestra presenta fluorescencia que interfiere con la medición [107,111-113].

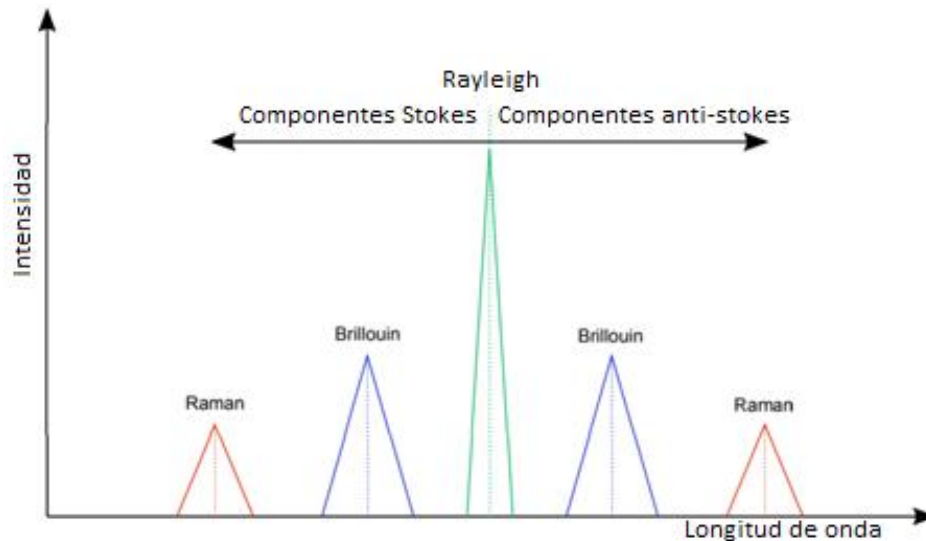


Figura 18. Líneas Rayleigh, Raman stokes y anti-stokes [113].

La espectroscopía Raman es particularmente útil en el estudio de nanomateriales de carbono, como los nanotubos de carbono, el grafeno y las nanoesferas de carbono debido a que en estos materiales el espectro Raman muestra bandas características, como lo son las bandas D y G, que proporcionan información valiosa sobre la estructura y las propiedades del material. Por un lado, la banda D está asociada a defectos en la red cristalina y a la presencia de bordes o desorden estructural, mientras que la banda G, por otro lado, corresponde a las vibraciones de los enlaces carbono-carbono en una red hexagonal ordenada. La relación entre las intensidades de estas bandas (relación I_D/I_G) se utiliza comúnmente para evaluar el grado de grafitización y la calidad estructural de los nanomateriales de carbono [111].

Como se puede observar, en resumen, la espectroscopía Raman es una técnica poderosa y versátil que permite la identificación y caracterización de materiales mediante el análisis de la luz dispersada inelásticamente. Su capacidad para proporcionar información detallada sobre la estructura molecular, su rapidez y su

naturaleza no destructiva la convierten en una herramienta indispensable en campos como la ciencia de materiales, la química, la biología y la nanotecnología. Además, su aplicación en el estudio de nanomateriales de carbono ha permitido avanzar en la comprensión de sus propiedades estructurales y funcionales, lo que ha impulsado su uso en aplicaciones tecnológicas innovadoras.

PRUEBAS DE DUREZA

Las pruebas de dureza son una de las técnicas más utilizadas en la ciencia e ingeniería de materiales para evaluar la resistencia de un material a la deformación plástica, particularmente a la penetración, el rayado o la abrasión. La dureza no es una propiedad intrínseca del material, sino que más bien depende de factores como la microestructura, la composición química y el tratamiento térmico o mecánico al que haya sido sometido. Es debido a esta razón que las mediciones de dureza proporcionan información valiosa sobre el comportamiento mecánico de los materiales, lo que es crucial para su selección y aplicación en diversos campos industriales y de la ciencia [114].

Existen varios métodos para medir la dureza, cada uno adecuado para diferentes tipos de materiales y escalas de medición. Entre los métodos más comunes se encuentran las pruebas de dureza Brinell, Rockwell y Vickers. La prueba de Brinell, por ejemplo, utiliza una esfera de acero o carburo de tungsteno que se presiona contra la superficie del material bajo una carga específica, midiendo el diámetro de la huella resultante para calcular la dureza. Por otro lado, la prueba de Rockwell se basa en la profundidad de penetración de un indentador bajo una carga menor seguida de una carga mayor, lo que permite obtener resultados rápidos y precisos. La prueba de Vickers, en cambio, utiliza un indentador piramidal de diamante y es especialmente útil para materiales duros o frágiles, ya que permite medir la dureza en escalas micro y nano [115], es por esta razón que en el presente trabajo se optó por llevar a cabo esta técnica para medir la micro dureza de los compósitos desarrollados.

Pruebas de Microdureza en Compósitos con Nanomateriales

En el caso de los compósitos con nanomateriales de carbono, las pruebas de microdureza adquieren una relevancia particular debido a la naturaleza heterogénea y a menudo anisotrópica de estos materiales. Los compósitos desarrollados con nanomateriales usados como refuerzo, que combinan una matriz polimérica, metálica o cerámica con refuerzos a escala nanométrica como nanotubos de carbono, nanopartículas o nanoesferas, presentan propiedades mecánicas mejoradas, como mayor resistencia, rigidez y tenacidad. Sin embargo, estas propiedades pueden variar significativamente dependiendo de la distribución, orientación y adhesión interfacial de los nanomateriales dentro de la matriz [69,94].

Las pruebas de microdureza como la microdureza Vickers o Knoop, son especialmente adecuadas para caracterizar estos materiales, ya que permiten realizar mediciones localizadas en áreas específicas de la muestra, lo que es esencial para evaluar la influencia de los nanomateriales en la matriz. En estas pruebas se utiliza un indentador de geometría definida (piramidal para Vickers y romboidal para Knoop) que se presiona contra la superficie del material bajo cargas que suelen oscilar entre unos pocos gramos y varios kilogramos. La huella resultante se mide con un microscopio óptico o electrónico, y la dureza se calcula en función del área de la huella y la carga aplicada [116]. El equipo de la figura 19 muestra la forma de un microdurómetro Vickers estándar en vistas frontal y lateral, mientras que en la figura 20 puede observarse una huella piramidal en una muestra cualquiera. Obsérvese como en la figura 20 pueden verse las líneas guía que sirven para poder realizar las mediciones de la huella con tanta precisión como el microscopio lo permita.

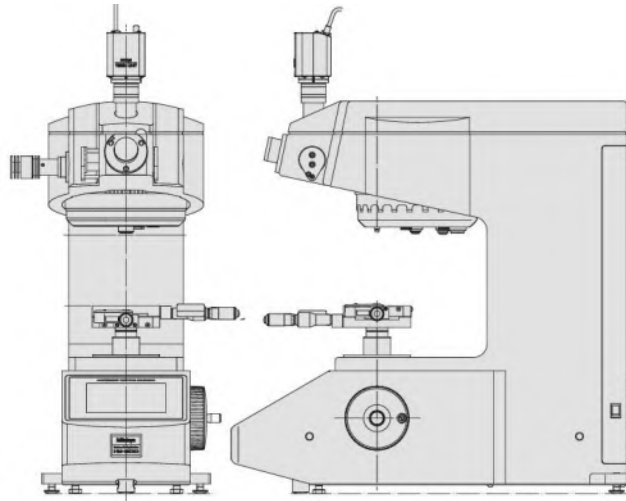


Figura 19. Equipo microdurómetro Vickers [116].

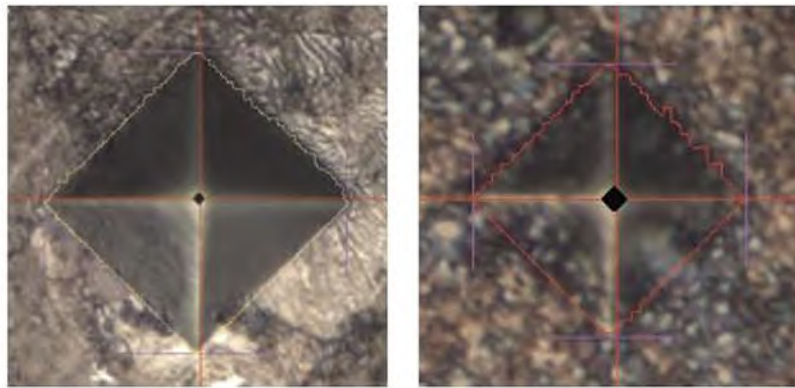


Figura 20. Huella de diamante formada por el indentador Vickers [116].

Una de las ventajas de las pruebas de microdureza en compósitos de nanomateriales es su capacidad para proporcionar información sobre la homogeneidad y la distribución de fases dentro del material. Por ejemplo, en un compósito de matriz polimérica reforzado con nanotubos de carbono, las mediciones de microdureza pueden revelar variaciones locales en la dureza debido a la presencia de aglomerados de nanotubos o a una distribución no uniforme de los refuerzos. Además, estas pruebas permiten evaluar el efecto de los tratamientos superficiales o los procesos de fabricación en las propiedades mecánicas del material [94].

Otro aspecto importante de las pruebas de microdureza en compósitos de nanomateriales es su capacidad para estudiar el comportamiento mecánico a

escala nanométrica. Con el desarrollo de técnicas avanzadas como la nanoindentación, es posible medir no solo la dureza, sino también otras propiedades mecánicas, como el módulo elástico y la resistencia a la fractura, en áreas extremadamente pequeñas [69]. Esto es particularmente útil en el estudio de interfaces entre la matriz y los nanomateriales, donde las interacciones interfaciales juegan un papel crucial en el desempeño mecánico del compuesto.

PRUEBAS DE RESISTIVIDAD ELÉCTRICA

La resistividad y la conductividad eléctrica son dos propiedades fundamentales de los materiales que describen su capacidad para oponerse o permitir el flujo de corriente eléctrica a través de un determinado material. Por un lado, la resistividad denotada comúnmente por la letra griega ρ (rho), es una medida de la oposición que un material presenta al paso de la corriente eléctrica, mientras que la conductividad representada por σ (sigma), es el inverso de la resistividad y cuantifica la facilidad con la que un material conduce la electricidad. Estas propiedades son críticas cuando se requiere proponer, probar o aplicar nuevos materiales en áreas que van desde la electrónica y la generación de energía hasta la fabricación de materiales compuestos avanzados [69].

La resistividad y la conductividad dependen de factores intrínsecos del material, como su estructura cristalina, la presencia de impurezas, la temperatura y su microestructura. En lo que respecta a los metales, por ejemplo, la alta densidad de electrones libres resulta en una baja resistividad y una alta conductividad, por el contrario, en aislantes como los polímeros o las cerámicas la falta de electrones libres conduce a una alta resistividad y una baja conductividad. En materiales semiconductores estas propiedades pueden modificarse significativamente mediante la adición de dopantes, lo que los hace esenciales para la fabricación de dispositivos electrónicos [117].

Las técnicas para medir la resistividad y la conductividad varían según el tipo de material y la escala de medición, pero algunos métodos comunes incluyen el uso de ohmímetros para mediciones directas en cables y componentes electrónicos, así

como técnicas más avanzadas como la sonda de cuatro puntas, que elimina la influencia de la resistencia de contacto en mediciones precisas. En materiales anisotrópicos o heterogéneos como los compósitos, es esencial utilizar métodos que permitan evaluar la resistividad en diferentes direcciones y escalas [117].

Prueba de Van der Pauw

El método de Van Der Pauw es uno de los métodos más utilizados para la evaluación de las propiedades eléctricas de materiales semiconductores. Mediante esta técnica es posible calcular la resistividad de un material y por ende su conductividad eléctrica. La técnica de Van der Pauw es muy utilizada en la investigación de nuevos materiales y principalmente en el análisis de compósitos con películas muy delgadas, principalmente para determinar su calidad. Para la realización de este método es necesario un flujo de corriente a través de dos esquinas vecinas del material semiconductor, mientras que por las otras dos esquinas vecinas se mide el voltaje; en la figura 21 puede observarse un diagrama de este método [94,118].

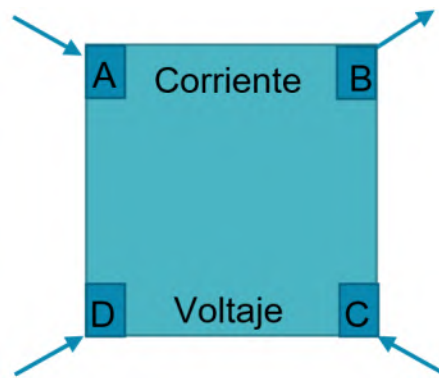


Figura 21. Diagrama de medición del método Van Der Pauw.

En el caso de los compósitos con nanomateriales, que combinan una matriz polimérica, metálica o cerámica con refuerzos a escala nanométrica como nanotubos de carbono, nanoesferas o grafeno, las mediciones de la resistividad y la conductividad adquieren una complejidad adicional debido a la naturaleza heterogénea y anisotrópica de estos materiales. En estos casos la técnica de Van der Pauw se convierte en una herramienta invaluable debido a su precisión y

versatilidad para medir propiedades eléctricas en muestras delgadas y planas [69,94].

La técnica de Van der Pauw fue desarrollada por el físico holandés Leo Van der Pauw en 1958 y se basa en el principio de medición de la resistividad en muestras de geometría arbitraria, siempre que sean delgadas, planas y homogéneas en espesor. El método requiere cuatro contactos eléctricos colocados en la periferia de la muestra, preferiblemente en los bordes, en donde se aplica una corriente entre dos contactos adyacentes y se mide la diferencia de voltaje entre los otros dos contactos. Este proceso se repite en diferentes configuraciones para obtener mediciones redundantes que permiten calcular la resistividad y la conductividad de la muestra con alta precisión [118-119].

Una de las ventajas clave de la técnica de Van der Pauw es su capacidad para medir la resistividad en muestras con formas irregulares, lo que la hace ideal para compósitos de nanomateriales en donde la distribución de los refuerzos puede no ser uniforme a lo largo de toda la matriz. Además, el método es insensible a la posición exacta de los contactos siempre que estén ubicados en la periferia de la muestra, lo que simplifica la preparación de las muestras y reduce los errores experimentales [120].

En compósitos de nanomateriales la técnica de Van der Pauw permite evaluar cómo la incorporación de nanomateriales afecta las propiedades eléctricas de la matriz, por ejemplo, supongamos un compósito de matriz polimérica que se encuentra reforzado con nanotubos de carbono, en este caso la resistividad puede disminuir significativamente debido a la formación de redes conductoras dentro de la matriz. Esta técnica también es útil para estudiar el efecto de la orientación de los nanomateriales, lo cual es un aspecto comúnmente evaluado en este tipo de investigaciones en donde la concentración de refuerzos y las interacciones interfaciales entre la matriz y los nanomateriales se ve directamente reflejado en el resultado final [69,94].

Otra aplicación importante de la técnica de Van der Pauw en compósitos de nanomateriales es la caracterización de materiales anisotrópicos en donde las

propiedades eléctricas varían según la dirección de medición. Materiales anisotrópicos hace referencia a aquellos materiales cuyas propiedades físicas como la conductividad eléctrica, la resistencia mecánica o la conductividad térmica varían según la dirección en la que se miden. En estos casos la técnica puede adaptarse para medir la resistividad en diferentes direcciones, proporcionando información valiosa sobre la anisotropía eléctrica del material. Esto es particularmente relevante en aplicaciones modernas de los compósitos con CNMs como la electrónica flexible en donde los compósitos de nanomateriales se utilizan para fabricar dispositivos con propiedades eléctricas direccionales específicas [120].

ESTADÍSTICA PARA EL MANEJO DE DATOS EXPERIMENTALES

El comportamiento de cualquier proceso puede ser examinado mediante el análisis estadístico de los datos necesarios, sin embargo, es importante recordar que cualquier proceso cuenta con un comportamiento diferente de sus variables e incertidumbre, es debido a esto que la variabilidad es inevitable en cualquier proceso. Por lo tanto, es necesario realizar un análisis de la estimación de los errores inherentes en el proceso, de esta manera las investigaciones que se realicen tomarán un rumbo más preciso y los modelos realizados serán mejor ajustados al proceso real.

Para llevar a cabo un análisis y manejo de datos experimentales de forma exitosa es necesario tener conocimientos básicos de probabilidad, estadística, análisis de errores experimentales y sistemáticos, pruebas de hipótesis, presentación de datos, y en algunos casos la formulación y simulación de modelos matemáticos [121-122].

A continuación, se presentan los conceptos centrales más importantes para el análisis de datos experimentales:

Distribuciones de frecuencia y de probabilidad

Uno de los conceptos centrales y fundamentales en el manejo de datos experimentales es la distribución de frecuencias, que describe cómo se distribuyen los valores observados en un conjunto de datos. Esta distribución puede seguir

patrones específicos como la distribución normal (o distribución gaussiana) que es común en muchos fenómenos naturales y experimentales. Asimismo, la identificación de la distribución de probabilidad subyacente es crucial para seleccionar las técnicas estadísticas adecuadas, como pruebas de hipótesis o los intervalos de confianza que permiten inferir propiedades poblacionales a partir de muestras limitadas [121-124].

Estimación de parámetros, medidas de tendencia central y de variabilidad

Otro aspecto clave para el manejo de datos experimentales es la estimación de parámetros que consiste en calcular valores representativos de la muestra, tales como las medidas de tendencia central (MTC) o las de dispersión (variabilidad), por ejemplo, la media, la mediana o la desviación estándar. La estimación de estos parámetros se utiliza para resumir las características principales de los datos muestrales, es así que la media aritmética, por ejemplo, proporciona una medida de la tendencia central, mientras que la desviación estándar cuantifica la dispersión de los datos alrededor de la media. Estas métricas son esenciales para comparar diferentes conjuntos de datos o evaluar el efecto de variables experimentales [123-124].

Significancia estadística

Además de la estimación de parámetros, la estadística puede utilizar métodos para la evaluación de la significancia estadística de los resultados, eso implica realizar pruebas de hipótesis, como la prueba t de Student, la prueba F de Fisher o el análisis de varianza (ANOVA), permiten determinar si las diferencias observadas entre grupos o tratamientos son estadísticamente significativas o si podrían deberse al azar. Estas pruebas se basan en el cálculo de valores p que indican la probabilidad de obtener resultados iguales o más extremos que los valores observados, de esta forma es posible asumir que la hipótesis nula es verdadera, aceptándola o rechazándola. Por último, el calcular el valor p y obtener un valor menor que un umbral predefinido llamado alfa (generalmente 0.05 que representa el nivel de significancia) sugiere que los resultados son estadísticamente significativos [121].

Regresión y correlación de los datos

La regresión y correlación de los datos experimentales son otras herramientas estadísticas ampliamente utilizadas en el análisis de datos ya que la regresión permite modelar la relación entre una variable dependiente y una o más variables independientes, por lo que permite predecir resultados o identificar patrones en los datos. Por otro lado, la correlación mide la fuerza y la dirección de la relación lineal entre dos variables, esto ayuda a identificar posibles asociaciones o dependencias [121-124].

Visualización de datos

La visualización de los datos es otra de las partes integrales del manejo de datos experimentales ya que presenta de forma gráfica su comportamiento, normalmente en forma de histogramas, diagramas de caja y bigotes, diagramas de dispersión, boxplots o incluso tablas dinámicas que permiten representar de manera clara y concisa la distribución y las relaciones entre los datos, facilitando su interpretación y comunicación. La combinación de técnicas estadísticas y de visualización no solo mejora la comprensión de los datos, sino que también ayuda a identificar los patrones presentes, las tendencias o las anomalías que podrían pasar desapercibidas en un análisis numérico [121-122].

DISEÑO DE EXPERIMENTOS

El diseño de experimentos (DOE, por sus siglas en inglés) es una metodología estadística que permite investigar la influencia de uno o varios factores en los resultados de un experimento con el fin de optimizar procesos y mejorar la eficiencia en la toma de decisiones. Esta técnica se basa en la manipulación sistemática de variables controladas para analizar su impacto en la respuesta del sistema, lo que facilita la identificación de relaciones causa-efecto y la reducción de la incertidumbre en los resultados [125-126].

El objetivo principal del DOE radica en la experimentación controlada ya que se ha demostrado que repetir un experimento bajo las mismas condiciones reduce la variabilidad y aumenta la consistencia de los resultados. Por el contrario, cuando se realizan experimentos bajo condiciones no controladas, la variabilidad tiende a incrementarse, lo que dificulta la interpretación de los datos. Por lo tanto, el control riguroso de las variables experimentales no solo minimiza la variabilidad, sino que también permite gestionar y reducir los errores experimentales, lo que resulta en conclusiones más confiables y reproducibles.

Para la aplicación del DOE en la ciencia e ingeniería es fundamental determinar si la implementación de un tratamiento específico produce una mejora significativa en los resultados del experimento, lo que puede realizarse mediante las pruebas de hipótesis correspondientes. Para ello es necesario comparar los resultados obtenidos con y sin la aplicación del tratamiento, lo que permitirá observar cambios (de haberlos) y evaluar el impacto del tratamiento. Si la variabilidad en los resultados es alta solo será posible detectar la influencia del tratamiento cuando este genere cambios sustanciales en comparación con el error experimental. Este enfoque comparativo es fundamental para identificar qué factores tienen un efecto significativo en la variable de respuesta buscada y cuáles no [125].

La metodología del DOE no solo facilita la detección de cambios significativos en los resultados, sino que también proporciona información valiosa sobre el comportamiento del proceso en estudio. De esta forma, un diseño experimental bien planificado se sustenta en tres pilares fundamentales: la experimentación

sistemática, el análisis riguroso de los resultados y el control preciso de los factores involucrados. Estos elementos permiten maximizar la eficiencia del experimento, reducir costos y tiempo, y obtener conclusiones robustas que pueden aplicarse para mejorar los procesos de cualquier área de las ciencias y la ingeniería, incluyendo la química, la biología, la medicina, las aplicaciones en la industria de la manufactura y por supuesto la ciencia de los materiales [126].

Existen múltiples DOE que pueden ser usados para estudiar el comportamiento de una serie de variables, pero en general, el procedimiento para la planeación, elección y ejecución de un DOE debe seguir los siguientes pasos:

1. Definir los objetivos del experimento.
2. Identificar las variables independientes, factores y fuentes de variación del experimento.
3. Seleccionar el número de unidades experimentales a realizar según las condiciones de estudio.
4. Especificar las variables de respuesta del proceso experimental.
5. Ejecutar un experimento piloto para asegurar el correcto procedimiento experimental general; si existe un error inicial es posible solucionarlo en este paso.
6. Elegir el DOE a utilizar según los factores y niveles deseados.
7. Determinar el tamaño de muestras y réplicas a realizar.
8. Seleccionar las pruebas estadísticas a realizar una vez se obtengan las respuestas de cada experimento.
9. Llevar a cabo el análisis de los datos correspondientes.
10. Interpretar los resultados obtenidos y realizar las conclusiones pertinentes.

Utilizar la metodología del diseño de experimentos ayudará a entender el efecto que tienen las variables independientes (factores) sobre el comportamiento del proceso (respuestas esperadas). Entender la relación que existe entre las variables de entrada y salida de un proceso facilita la identificación de las condiciones óptimas del mismo, de igual manera, es posible reducir la variabilidad y por ende mejorar la

confiabilidad de los resultados y reducir los tiempos y costos del proceso experimental.

Diseño de experimentos aleatorio o al azar

Un diseño de experimentos aleatorio es un enfoque metodológico en el que los tratamientos o condiciones experimentales se asignan de manera completamente aleatoria a las unidades experimentales, sujeto únicamente a las observaciones y restricciones establecidas por el investigador [127-128]. Este tipo de diseño es fundamental en la investigación científica, ya que garantiza que cada unidad experimental tenga la misma probabilidad de recibir cualquier tratamiento, lo que minimiza los sesgos y asegura que las diferencias observadas en los resultados se deban principalmente a los tratamientos aplicados y no a otros factores externos.

La estructura de este diseño se puede representar mediante un modelo matemático simple en donde la respuesta observada en el experimento se expresa como la suma de tres componentes principales: una constante, que representa el valor base o promedio de la respuesta, el efecto del tratamiento que refleja la influencia del tratamiento aplicado y el error experimental, que captura la variabilidad no explicada por el tratamiento o la constante. Este modelo se expresa de la siguiente manera:

$$\text{Respuesta} = \text{Constante} + \text{Efecto del tratamiento} + \text{Error}$$

La constante en este modelo representa el valor esperado de la respuesta cuando no se aplica ningún tratamiento o cuando el efecto del tratamiento es nulo. Por otro lado, el efecto del tratamiento cuantifica el impacto específico que tiene la aplicación de un tratamiento en la respuesta observada. Finalmente, el error experimental incluye todas las fuentes de variabilidad que no están relacionadas con el tratamiento, como errores de medición, fluctuaciones ambientales o diferencias inherentes entre las unidades experimentales [128].

Una de las principales ventajas del diseño aleatorio es su simplicidad y facilidad de implementación. Al asignar los tratamientos al azar, se reduce la posibilidad de que factores no controlados influyan en los resultados, lo que aumenta la validez interna del experimento, además, este diseño es especialmente útil cuando no se tiene

información previa sobre las posibles influencias de variables externas o cuando se desea evitar la introducción de sesgos sistemáticos.

Sin embargo, el diseño aleatorio también tiene algunas limitaciones, por ejemplo, en situaciones donde existen fuentes conocidas de variabilidad (como diferencias entre lotes de materiales o condiciones ambientales), puede ser más eficiente utilizar diseños más complejos, como los diseños por bloques o los diseños factoriales, que permiten controlar y cuantificar estas fuentes de variación de mejor forma.

Diseño de experimentos factorial

Los diseños factoriales son otro tipo de DOE ampliamente utilizados para estudiar el efecto de múltiples factores y sus interacciones. Sin embargo, una de las principales limitaciones de estos diseños es que a medida que se incrementa el número de factores y niveles la cantidad de tratamientos (combinaciones de niveles y factores) crece exponencialmente. Esto puede resultar en un número de tratamientos que supera con creces las unidades experimentales disponibles, lo que no solo dificulta la ejecución del experimento, sino que también aumenta significativamente el tiempo y los recursos necesarios para su finalización [127-128].

Es común recurrir a la selección de un subconjunto de combinaciones de tratamientos en lugar de evaluar todas las posibles combinaciones. Este enfoque, conocido como diseño factorial fraccionado permite reducir el número de experimentos necesarios mientras sigue proporcionando información valiosa sobre los efectos principales y las interacciones entre factores, sin embargo, la selección de este subconjunto debe realizarse de manera cuidadosa y estratégica para garantizar que los resultados sean interpretables y que no se pierda información crítica.

La implementación de diseños factoriales fraccionados requiere el uso de métodos especiales de análisis y diseño ya que estos métodos incluyen técnicas estadísticas avanzadas como el análisis ANOVA adaptado para diseños fraccionados, y la aplicación de criterios de optimalidad, como el criterio de resolución o el criterio de alias que ayudan a determinar qué combinaciones de tratamientos deben incluirse

en el experimento. Además, es fundamental considerar la confusión de efectos, un fenómeno en el que los efectos de ciertos factores o interacciones no pueden distinguirse entre sí debido a la reducción en el número de tratamientos. Para minimizar este problema, los diseños fraccionados suelen priorizar la estimación de los efectos principales sobre las interacciones de orden superior, asumiendo que estas últimas son menos significativas [127-128].

Diseño de experimentos por bloques

El diseño de bloques es una metodología experimental en la que las unidades experimentales se organizan en grupos homogéneos conocidos como bloques, con el objetivo de controlar fuentes de variabilidad externas que podrían afectar a los resultados del experimento. En este tipo de diseño primero se dividen las unidades experimentales en bloques, luego se determinan los tratamientos que se aplicarán en cada bloque, y finalmente se asignan las unidades dentro de cada bloque a los tratamientos de manera completamente aleatoria, garantizando que las comparaciones entre tratamientos se realicen dentro de condiciones similares, lo que aumenta la precisión del experimento y reduce el impacto de factores no controlados [127-128].

En este tipo de DOE los bloques se consideran como los niveles de un único factor de bloque, aunque en la práctica pueden estar definidos por una combinación de niveles de varios factores molestos o fuentes de variabilidad. El modelo matemático que describe la respuesta en este tipo de diseño se expresa como:

$$\text{Respuesta} = \text{Constante} + \text{efecto del bloque} + \text{efecto del tratamiento} + \text{error}$$

En este modelo la constante representa el valor base de la respuesta, el efecto del bloque captura la variabilidad asociada a las diferencias entre bloques, el efecto del tratamiento refleja la influencia del tratamiento aplicado, y el error incluye la variabilidad no explicada por los bloques o los tratamientos [127-128].

El diseño de bloques completos es la forma más simple y común de este tipo de diseño en el que cada tratamiento se aplica el mismo número de veces dentro de cada bloque por lo que esta característica asegura que las comparaciones entre

tratamientos sean equilibradas y que los efectos de los bloques y los tratamientos puedan estimarse de manera independiente. Por ejemplo, si se tienen cuatro tratamientos y tres bloques, cada tratamiento se aplicará una vez en cada bloque, lo que resulta en un total de doce unidades experimentales.

Una de las principales ventajas del diseño de bloques completos es su capacidad para controlar la variabilidad entre bloques, lo que aumenta la sensibilidad del experimento para detectar diferencias significativas entre tratamientos. Además, este diseño es relativamente sencillo de implementar y analizar, por lo que es adecuado para una amplia gama de aplicaciones. Sin embargo, el diseño de bloques completos también tiene algunas limitaciones. Por ejemplo, si el número de tratamientos es muy grande, el tamaño de los bloques puede volverse impráctico, lo que dificulta la asignación aleatoria dentro de cada bloque. En estos casos, es posible utilizar variantes del diseño, como los diseños de bloques incompletos, donde no todos los tratamientos se aplican en cada bloque, pero se mantiene un equilibrio estadístico que permite estimar los efectos de los tratamientos de manera confiable [127-128].

Diseño de experimentos de Taguchi

El diseño de experimentos de Taguchi es una metodología estadística desarrollada para abordar problemas que presentan una variabilidad excesiva, con el objetivo de reducirla y optimizar los procesos. Esta técnica fue propuesta por el Dr. Genichi Taguchi quien promovió una filosofía de mejora continua de la calidad en productos y procesos. Taguchi demostró que el diseño estadístico de experimentos podía ser una herramienta eficaz para disminuir la variabilidad en los procesos, lo que no solo mejora la calidad, sino que también reduce los costos de producción. En 1986, Taguchi defendió el uso de arreglos ortogonales para asignar factores en los experimentos, destacando su eficiencia en la reducción del número de pruebas necesarias. Entre los arreglos ortogonales más comunes se encuentran el L8, L16 y L18, que corresponden a 8, 16 y 18 corridas experimentales [129-130].

Método Taguchi

El método Taguchi sigue un proceso estructurado que consta de varias etapas clave que pueden ser observadas en la tabla 6. Aunque es cierto que no existe un número de etapas determinadas, en este caso se optó por colocar 9 ya que representan fielmente el proceso de diseño, corrida, análisis y validación de un DOE Taguchi. En la tabla puede observarse que el primer paso consiste en formular el problema para comprender su naturaleza y alcance, posteriormente, se identifican las variables de respuesta más relevantes, es decir, aquellas que se desean optimizar o manipular. En el siguiente paso se determinan los factores de control, que son las variables que pueden ajustarse durante el experimento y los factores de ruido que son variables difíciles de controlar pero que pueden afectar los resultados. Una vez identificados estos factores se seleccionan los niveles que cada uno de ellos tomará durante el experimento, considerando también las posibles interacciones entre ellos y los grados de libertad asociados, esto es de suma importancia debido a que el siguiente paso es diseñar un arreglo ortogonal adecuado que permita organizar las combinaciones de factores y niveles de manera eficiente cosa que no puede lograrse si no se tiene claridad en los niveles que podrá tomar cada uno de los factores. Una vez seleccionado el arreglo ortogonal adecuado se prepara y ejecuta el experimento, lo que implica la recopilación de los datos de manera sistemática. Por último, se realiza el análisis estadístico de los resultados que incluye la interpretación de los datos y la validación del diseño que lo optimiza mediante una corrida de confirmación [129-132].

Tabla 6. Lista de etapas para aplicar el método Taguchi.

Paso	Descripción
1	Formular el problema y comprender su naturaleza.
2	Identificar las variables de respuesta del problema.
3	Identificar los factores de control y de ruido.
4	Seleccionar los niveles de cada factor y su posible interacción.
5	Diseñar un arreglo ortogonal apropiado.
6	Realizar los preparativos para el experimento.
7	Realizar las corridas experimentales con la colección de datos apropiada.
8	Analizar e interpretar estadísticamente los resultados obtenidos.
9	Validar el análisis con una corrida de confirmación del experimento.

Este tipo de DOE es muy particular y muy poco usado en la ciencia de los materiales, sin embargo, con la llamada a la multidisciplinariedad que ha surgido en los últimos años se ha utilizado cada vez más para optimizar todo tipo de procesos, incluyendo la síntesis de nanomateriales de carbono y la búsqueda de las condiciones óptimas para resolver problemas específicos [129-133].

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

En este capítulo se describirá la metodología llevada a cabo para este trabajo de investigación que tiene como base un diseño de experimentos, el cual engloba todo el proceso de síntesis de nanomateriales usando caucho natural, la caracterización de los materiales obtenidos, su clasificación, el desarrollo de compósitos caucho/CSs a diferentes concentraciones, la caracterización de los compósitos, el análisis de los resultados y la corrida de validación del diseño óptimo. El proceso completo puede observarse con mayor claridad en el diagrama de flujo de carriles de la figura 23.

MATERIALES Y REACTIVOS

A continuación, se listan los materiales, reactivos, solventes y el equipo experimental usado a lo largo del proceso de experimentación. Asimismo, en la figura 22 pueden observarse los reactivos, solventes y materiales utilizados a lo largo del proceso de experimentación.

Lista de materiales:

- A. Caucho Natural cis-1,4-poliisopreno de alta pureza 97% Sigma Aldrich®.
- B. Azufre de alta pureza 99.998% Sigma Aldrich®.
- B. Óxido de zinc de alta pureza 99.999% Sigma Aldrich®.
- C. Moldes de acero AISI 304 para vulcanizado.
- Argón de alta pureza Infra®.
- D. Baño ultrasónico Branson®.
- E. Horno de mufla Thermolyne®.
- F. Pistola Termómetro Infrarrojo Sovarcate®.
- G. Horno tubular Thermo Scientific®.



Figura 22. Materiales y reactivos.

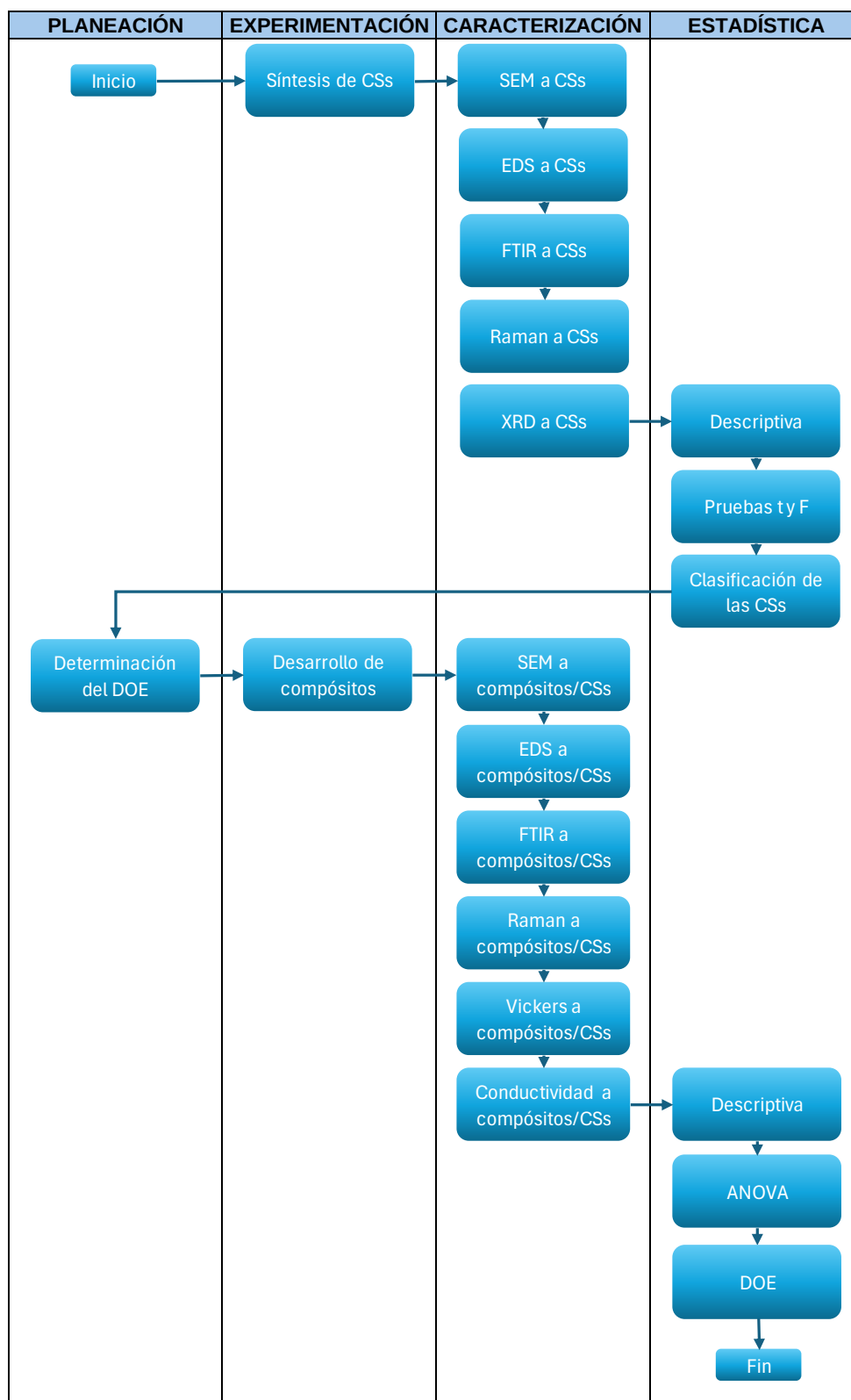


Figura 23. Diagrama de flujo de carriles del proceso de la investigación.

SÍNTESIS DE NANO Y MICRO ESFERAS DE CARBONO

La síntesis de las esferas de carbono se llevó a cabo mediante el proceso de Deposición Química de Vapor (CVD) y el uso de caucho natural como fuente de carbono. Para el proceso de síntesis se tomaron en cuenta los principios de química verde propuestos por Paul Anastas y John Warner [12-13], cada principio y su cumplimiento se muestran en la tabla 7. El proceso consistió en colocar el precursor de caucho natural en el centro de un tubo de cuarzo de 60 cm de longitud, posteriormente este tubo de cuarzo se colocó dentro de un horno tubular de laboratorio para calentar el precursor. Por el conducto inicial se colocó un flujómetro de gas con la finalidad de dejar pasar un flujo constante y controlado de gas argón que funcionó como gas de arrastre desplazando el oxígeno del reactor para obtener un ambiente en ausencia de oxígeno. Los gases que no reaccionaron dentro del reactor de tubo de cuarzo se desplazaron hacia el conducto final en donde una trampa de acetona retuvo la mayoría de los gases para que no salieran en su totalidad hacia la atmósfera. En la figura 24 puede observarse un diagrama del proceso.

Las condiciones controladas para la síntesis de los experimentos fueron: 3 g de precursor de caucho natural como fuente de carbono (Sigma Aldrich) sin el uso de disolventes, temperaturas de 800, 850°C y 900°C durante 15 minutos de reacción, un flujo de gas argón a 10 ml/min, un proceso con y sin catalizador metálico dentro del reactor; para el caso de catalizador se utilizó una barra de acero inoxidable AISI 304.

Tabla 7. Cumplimiento de los principios de química verde.

Principio verde	Definición	Cumplimiento
1. Prevenir la generación de residuos.	Es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de limpiarlo una vez que se haya formado.	El proceso de síntesis se presenta en fase vapor gracias al método por CVD, por lo que no se generan residuos sólidos secundarios.

2. Economía de los átomos.	Los métodos de síntesis deben diseñarse de manera que maximicen la incorporación de cada material utilizado en el proceso, minimizando la formación de subproductos.	El caucho reacciona dentro del reactor, la muestra se deposita en el catalizador metálico o en el tubo de cuarzo, la cantidad de gases que no reaccionan quedan atrapados en una trampa de acetona.
3. Síntesis químicas menos peligrosas (tóxicas).	Los métodos de síntesis deben diseñarse para utilizar y generar sustancias con la mínima toxicidad para el hombre y el medio ambiente.	El caucho natural es de baja toxicidad en comparación con los precursores derivados del petróleo utilizados comúnmente.
4. Diseño de productos y compuestos menos peligrosos.	Los productos químicos se deben diseñar de manera que mantengan su eficacia y posean una toxicidad mínima.	Los CNMs obtenidos son la materia prima para la generación de productos tecnológicos y no son tóxicos.
5. Empleo de disolventes seguros.	Las sustancias auxiliares de los procesos químicos (disolventes, reactivos para llevar a cabo separaciones, etc.), deben ser inocuas y reducidas al mínimo.	El caucho natural se descompone dentro del reactor sin necesidad de utilizar disolventes.
6. Disminución del consumo de energía.	Debe minimizarse los requerimientos energéticos para los procesos químicos, los	El método CVD usa menos energía que otros métodos de síntesis, además, la síntesis se

	cuales serán evaluados por su impacto medioambiental y económico, y reducirlos al máximo, intentando llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambiente.	lleva a cabo a presión atmosférica.
7. Empleo de materias primas provenientes de recursos renovables.	Los materiales de partida utilizados deben proceder preferiblemente de fuentes renovables, siempre que sea técnica y económicamente factible.	El caucho natural es un producto extraído del árbol de caucho Hevea brasilienses que es un recurso de fuente renovable.
8. Reducción de productos derivados.	La síntesis debe diseñarse con el uso mínimo de grupos protectores para evitar pasos extras y reducir los desechos.	La síntesis se lleva a cabo usando el método de CVD de un solo paso por lo que no hay productos derivados intermediarios y no se obtienen desechos.
9. Uso de catalizadores selectivos.	Deben emplearse catalizadores lo más selectivos y reutilizables posibles.	Como catalizador se usa una barra de acero AISI 304 reutilizable y en algunos casos sin el uso del catalizador.
10. Diseño para la degradación al final de la vida útil.	Los productos deben diseñarse de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio	Las nanoestructuras de carbono obtenidas son la materia prima para la producción de productos

	ambiente, sino que se transformen en productos de degradación inocuos.	tecnológicos con grandes propiedades.
11. Monitoreo del proceso en tiempo real para evitar contaminantes.	Las metodologías deben ser desarrolladas para permitir una monitorización y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas.	El método de CVD permite monitorear el proceso desde que inicia hasta que termina por lo que los problemas que surjan pueden ser solucionados y tomar las medidas de seguridad necesarias.
12. Minimización de riesgos de accidentes químicos.	Los procesos químicos y métodos utilizados deben estar diseñados de forma que reduzcan y minimicen los daños cuando se produzca un accidente.	El método de CVD requiere el uso de un gas inerte, el cual evita la posibilidad de que ocurra un proceso de combustión durante la síntesis ya que desplaza el oxígeno. Además, el proceso de síntesis ocurre a presión atmosférica lo que evita accidentes químicos.

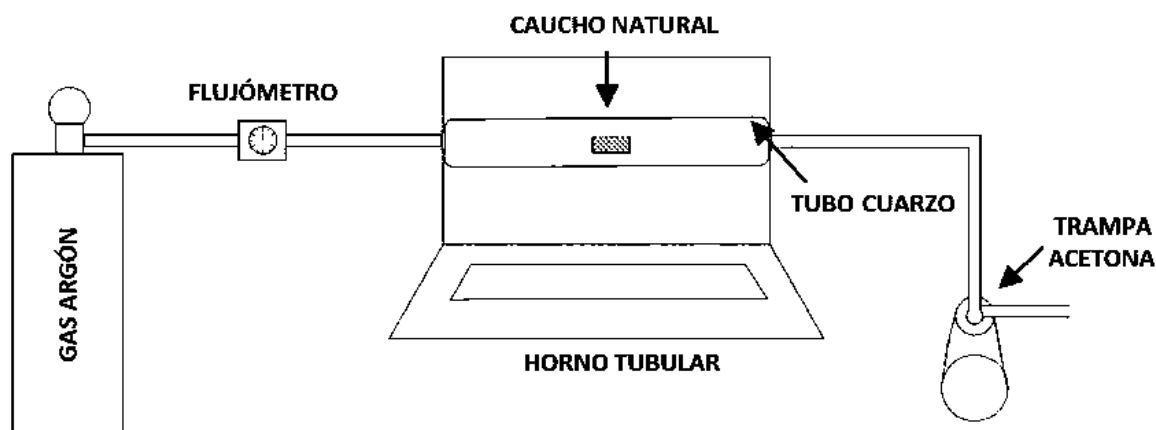


Figura 24. Diagrama del proceso CVD para la síntesis de CSs.

Tabla 8. Resumen de condiciones experimentales.

Condición	Tiempo (min)	Catalizador	Temperatura (°C)	Flujo (ml/min)
1	15	SI	800	10
2	15	NO	800	10
3	15	SI	850	10
4	15	NO	850	10
5	15	SI	900	10
6	15	NO	900	10

DESARROLLO DE COMPÓSITOS CAUCHO/CSs

Para el desarrollo de los compósitos se tuvo como base la realización de un diseño de experimentos factorial para llevar un mejor control del proceso. El diseño puede observarse en la tabla 9. La estructura del diseño de experimentos factorial fue la siguiente:

Factores y niveles:

- Concentración de CS's en compósitos (0.5, 1 y 2%); tres niveles.
- Tamaño CSs (<500 nm, 500-1000 nm, >1000 nm); tres niveles.

Variables de respuesta:

- Pruebas de microdureza Vickers.
- Pruebas de conductividad eléctrica.

Tabla 9. Diseño de experimentos factorial para compósitos Caucho/CSs.

Corrida	Concentración CSs (%)	Tamaño CSs (nm)
1	0.50	<500
2	0.50	500 - 1000
3	0.50	>1000
4	1	<500
5	1	500 - 1000
6	1	>1000
7	2	<500
8	2	500 - 1000
9	2	>1000

El procedimiento para el desarrollo de los compósitos caucho/CSs puede observarse en forma de pasos resumidos en la tabla 10. El primer paso consiste en ablandar un poco el caucho natural de forma manual ya que en su estado natural y a temperatura ambiente su consistencia es bastante pegajosa. De esta forma es más fácil manejarlo y poder pesarlo en las cantidades deseadas. Posteriormente, es necesario mezclar el caucho natural llevándolo a un baño ultrasónico a 60°C durante un tiempo aproximado de 15 minutos, esto permitirá que el caucho se ablande aún más para posteriormente poder agregarle las CSs en diferentes concentraciones. Cabe señalar que estas CSs deben estar totalmente identificadas y caracterizadas para poder llegar a utilizarse en este punto de la experimentación.

El siguiente paso consiste en mezclar nuevamente en baño ultrasónico a 60°C durante 30 minutos el caucho junto con las CSs, este paso es crucial ya que una correcta dispersión de las CSs en la matriz de caucho depende del éxito de esta etapa. Una vez garantizada la dispersión de las estructuras en el caucho es necesario colocar un 8% de azufre como agente vulcanizante y un 2% de óxido de zinc como agente activante y seguir mezclando hasta obtener una mezcla totalmente homogénea.

Por último, es necesario colocar la mezcla de caucho con sus agentes activantes y vulcanizantes en un sustrato circular de aluminio y sobre unos moldes circulares de 2 cm de diámetro. La mezcla se vulcaniza dentro de una mufla de laboratorio a 200°C durante 4 hrs y posteriormente pasado este tiempo se deja enfriar sin rampas de temperatura durante 24 horas. Una vez pasado el tiempo de enfriamiento es posible retirar las muestras para dar seguimiento a su caracterización.

Tabla 10. Procedimiento para la elaboración de compósitos caucho/CSs.

Paso	Descripción
1	Mezclar el caucho de forma manual-mecánica para ablandarlo por 5 min.
2	Mezclar el caucho en baño ultrasónico a 60°C por 15 min para ablandarlo.
3	Agregar concentración de %CSs al caucho.
4	Mezclar caucho/CSs a 60°C durante 30 minutos.
5	Mezclar caucho/CSs más 8% azufre y 2% de óxido de zinc.
6	Colocar mezcla de caucho en un sustrato circular de aluminio.
7	Vulcanizar caucho en mufla a 200°C durante 4 hrs.
8	Enfriar mufla por 24 hrs.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

SEM y EDS

Para determinar las morfologías y la composición química de las estructuras sintetizadas se empleó un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL JSM-IT300LV, ubicado en la ENES-UNAM, campus Morelia, como se muestra en la figura 25, que cuenta con la más reciente tecnología en la modalidad de emisión termoiónica. El análisis EDS se realizó utilizando el detector de energía dispersiva de rayos x acoplado en el mismo equipo. Asimismo, el voltaje de aceleración del equipo es de 0.3 kV – 30 kV con una resolución de 3nm (30 kV) y 15 nm (1 kV).



Figura 25. Equipo SEM Jeol JSM-IT300LV.

Espectroscopía FTIR

Mediante la técnica de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) se obtuvieron los espectros utilizando un equipo espectrofotómetro marca Bruker, modelo Tensor 27, perteneciente al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, puede observarse en la figura 26. El rango de resolución es de 4000 a 650 cm^{-1} , registrándose 32 escaneos por muestra para cada espectro. Además, se realizaron pastillas de bromuro de potasio (KBr) para poder analizar las muestras.



Figura 26. Equipo FTIR Bruker modelo Tensor 27.

Espectroscopía Raman

La caracterización por espectroscopía Raman se llevó a cabo mediante el uso de un equipo Thermo Scientific DXR ubicado en el laboratorio Microna de la Universidad Veracruzana, obsérvese figura 27. Los parámetros empleados fueron: longitud de onda del láser de 532 nm con una potencia de 10 mW, apertura de 25 μm , 50 escaneos con un tiempo de 5 segundos cada uno, y una resolución de 3500 a 50 cm^{-1} .



Figura 27. Equipo Raman Thermo Scientific DXR.

Microdureza Vickers

Los compósitos fueron analizados mediante un microdurómetro Vickers marca Mitutoyo modelo Autovick HM-200 como puede observarse en la figura 28. Cada medición se repitió 5 veces utilizando una carga de $0.003 \text{ kgf} = 0.03 \text{ N}$ y punta piramidal de diamante.



Figura 28. Equipo Microdurómetro Vickers.

Resistividad y Conductividad Eléctrica

Para medir la resistividad de los compósitos, se utilizó el método de Van der Pauw, para lo cual se obtuvo la muestra de los compósitos en forma cuadrada con un área de 0.5 cm^2 y con un espesor de $0.5 - 0.8 \text{ mm}$. El voltaje fue suministrado por una fuente de poder MCH-305D-11 MICH (21.6 V). La intensidad de la corriente se midió por medio de un multímetro digital UNI-T UT61E. La resistividad a partir de este método se calculó mediante el uso de la siguiente relación matemática:

$$\rho = \frac{\Omega d V_{DC}}{\ln 2 I_{AB}}$$

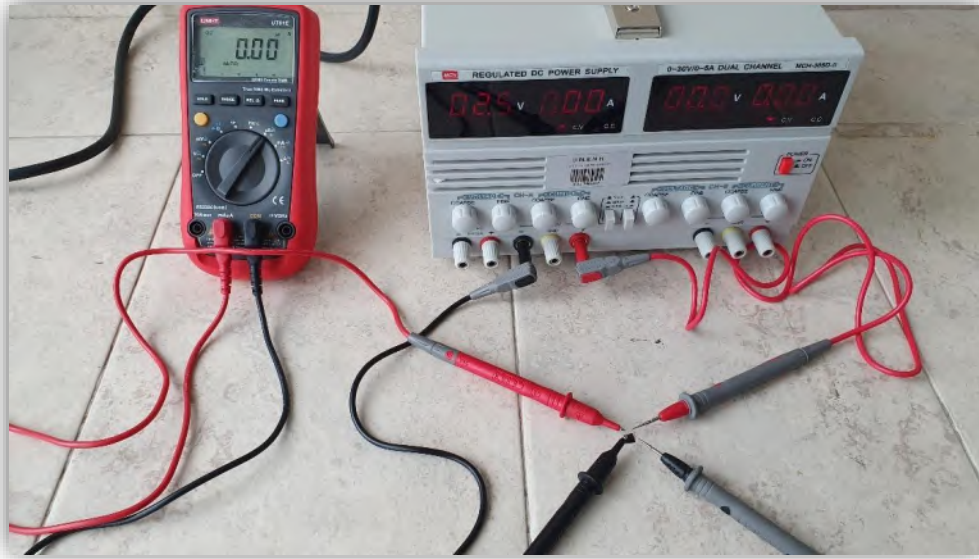


Figura 29. Fuente de poder y multímetro digital para pruebas de resistividad.

Obtenidos los valores de resistividad, la conductividad eléctrica de los compósitos se obtuvo a partir de la siguiente fórmula:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la investigación y se discuten los hallazgos con relación a otras investigaciones similares con la finalidad de dar un mayor contexto y alinear los resultados con base en un marco científico. Siguiendo la base de la investigación presentada en la figura 23 se comenzará con los resultados obtenidos a partir de la síntesis de materiales, posteriormente su caracterización y análisis, seguido de la obtención de los compósitos de caucho/CSs, su caracterización y posterior análisis.

NANOESTRUCTURAS OBTENIDAS DEL CAUCHO NATURAL

De los resultados de la síntesis se obtuvieron muestras formadas a lo largo del tubo de cuarzo en forma de láminas y polvo. En las figuras 30 y 31 pueden observarse los distintos tipos de muestra de los experimentos, obsérvese como la muestra obtenida de la barra de acero AISI 304 tiene forma de polvo, mientras que la muestra recolectada del tubo de cuarzo tiene un aspecto parecido a una lámina enrollada; muestras obtenidas con y sin catalizador metálico.



Figura 30. Ejemplo de muestras generales obtenidas sin catalizador metálico.

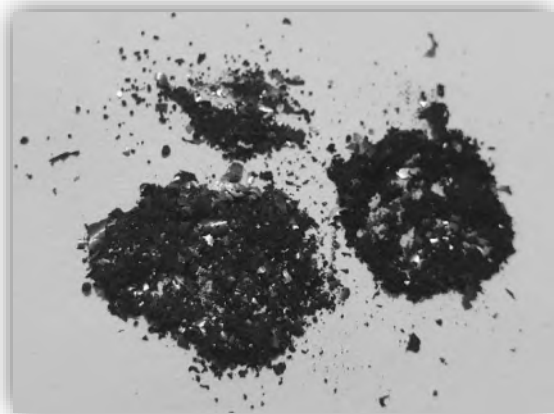


Figura 31. Ejemplo de muestras generales obtenidas con catalizador metálico.

Las muestras resultantes fueron pesadas, en la tabla 11 pueden observarse los pesos de algunas muestras con las temperaturas correspondientes.

Tabla 11. Muestras obtenidas de pirólisis de caucho natural.

Condiciones	Muestra obtenida
800°C sin catalizador	0.1326 g
850°C sin catalizador	0.0882 g
900°C sin catalizador	0.1198 g
800°C con catalizador	0.0978 g
850°C con catalizador	0.0942 g
900°C con catalizador	0.0741 g

Las muestras resultantes de la síntesis se caracterizaron mediante SEM y EDS obteniendo las micrografías para evaluar la forma y tamaño de las estructuras, así como su análisis elemental. En la tabla 12 se muestran algunas de las micrografías obtenidas, su análisis EDS y una breve descripción de las observaciones más relevantes correspondientes a cada muestra. En general, los porcentajes de carbono en las muestras se encuentran por encima del 90% y menor al 10% para el oxígeno, lo cual es bueno ya que representa un alto grado de carbono sin la presencia de otros elementos. El oro presente en algunos análisis EDS está relacionado con un baño en recubrimiento para una mejor visualización de las

muestras. El recubrimiento de oro mencionado constó en 30 segundos de exposición a 30 mA.

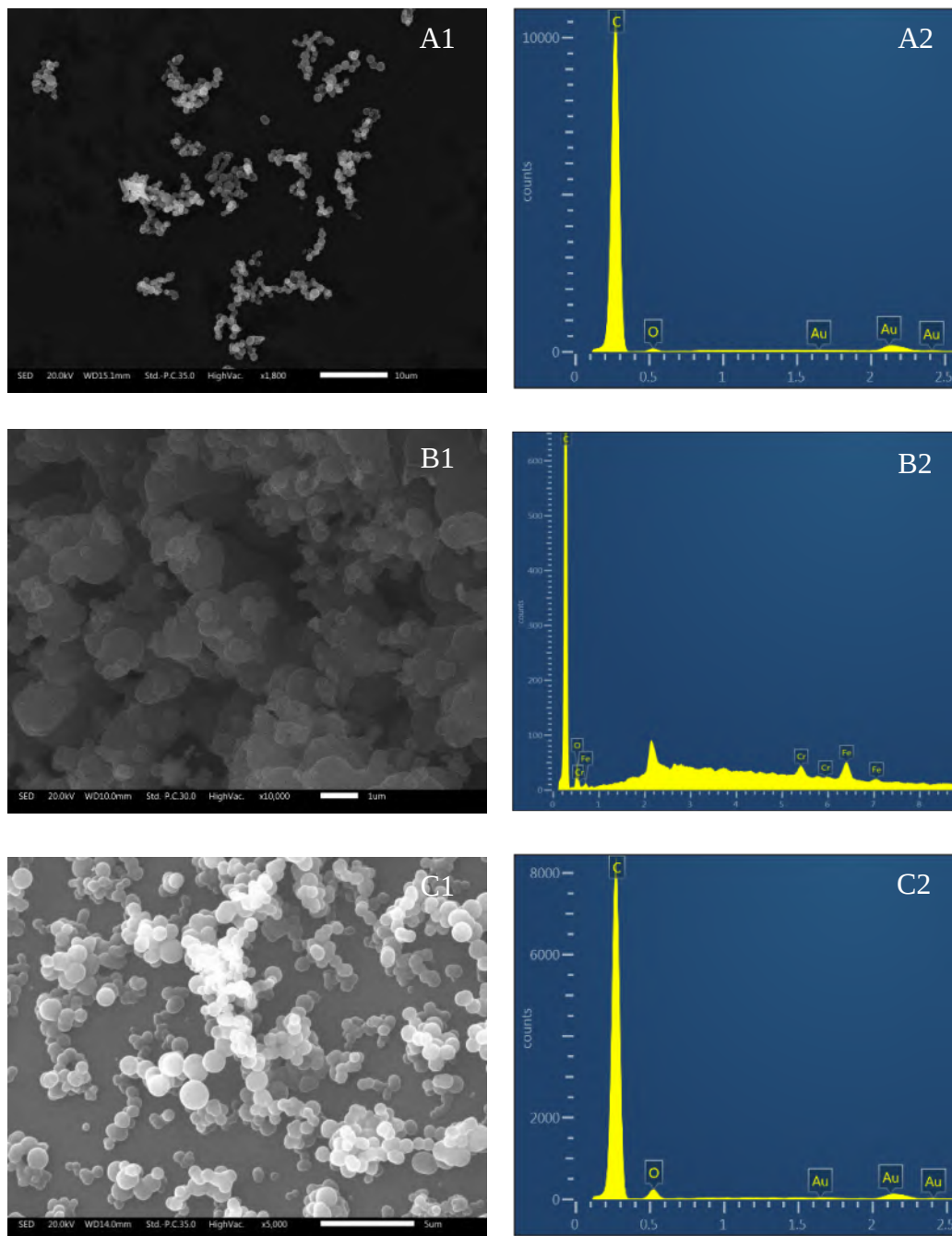


Figura 32. Micrografías (A1, B1, C1). y análisis elemental por EDS (A2, B2, C2).

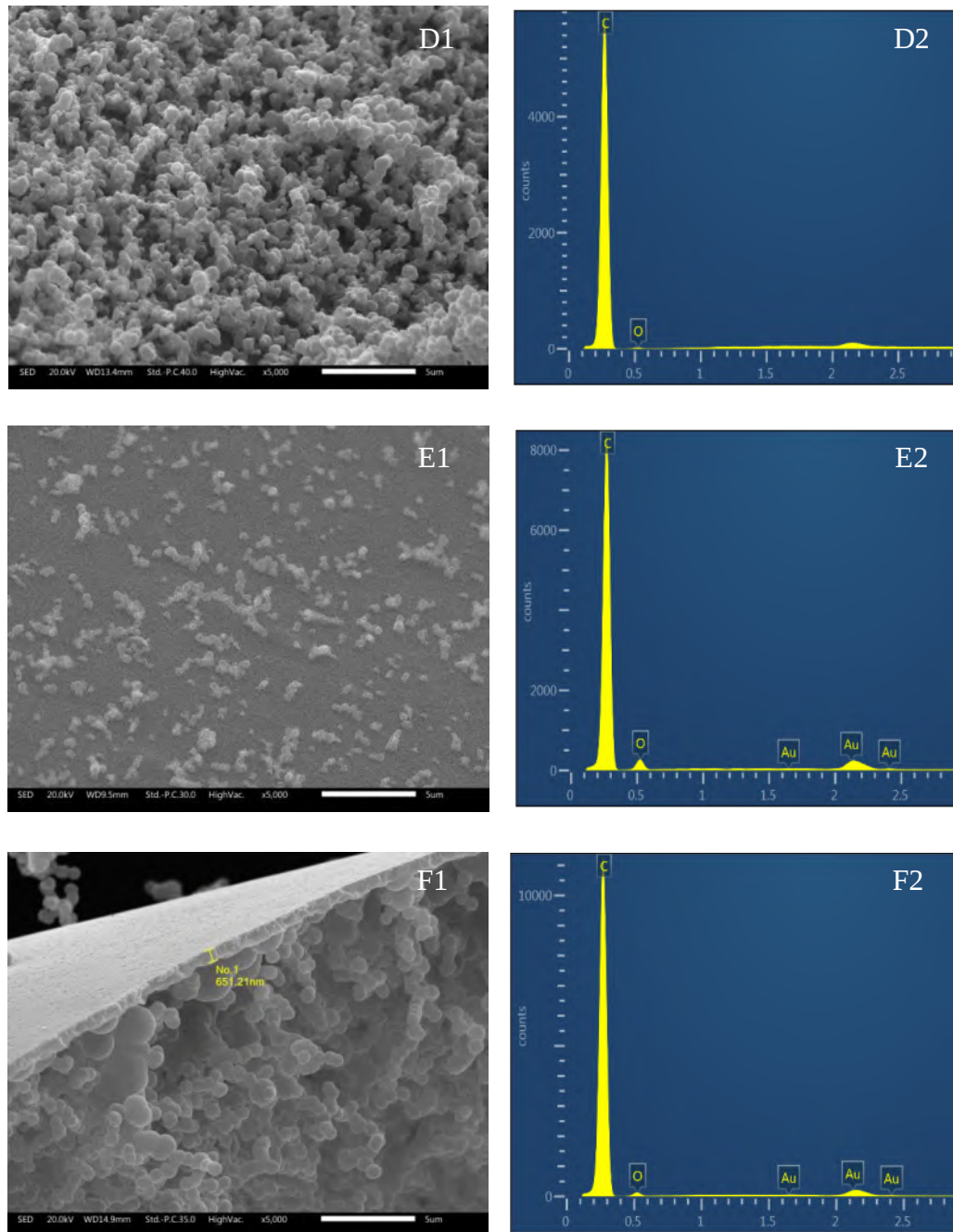


Figura 33. Micrografías (D1, E1, F1) y análisis elemental por EDS (D2, E2, F2).

La micrografía A1 de la figura 32 fue obtenida de una muestra sin catalizador metálico proveniente del tubo de cuarzo a 800°C. Se observan estructuras de tipo esféricas en orden de micras, sólidas y con presencia de coalescencia sin productos secundarios. Se observan diámetros máximos de 2,300 nm y mínimos de 350 nm, lo que sugiere un alto nivel de variación en los tamaños de partícula. En el análisis

EDS de esa muestra (A2) se observan altos porcentajes de carbono y bajos de oxígeno. También es posible observar la presencia de oro debido al recubrimiento realizado a la muestra.

La micrografía B1 fue obtenida de una muestra con catalizador metálico proveniente de la barra de acero AISI 304 a 800°C. Se observan estructuras esféricas en orden de micras, sólidas y con presencia de coalescencia. Pueden observarse diámetros máximos de 1,200 nm y mínimos de 200 nm, lo que sugiere un alto nivel de variación en los tamaños de partícula. El análisis EDS (B2) muestra altos porcentajes de carbono y bajos de oxígeno. Asimismo, es posible observar la presencia de otros elementos como el Fe y Cr que se atribuyen a un desprendimiento de la barra de acero AISI 304 al momento de retirar la muestra del sustrato.

La micrografía C1 proviene de una muestra sin catalizador metálico proveniente del tubo de cuarzo a 850°C. Se observan estructuras esféricas, sólidas y con presencia de efectos de coalescencia sin productos secundarios. Se observan diámetros entre 350 – 1,500 nm lo que indica una alta variación en los tamaños de partícula. El gráfico EDS (C2) muestra el análisis elemental de la muestra en donde resaltan altos porcentajes de carbono y bajos en oxígeno. Asimismo, la presencia de partículas de oro se debe al recubrimiento de la muestra.

La micrografía D1 proviene de una muestra sintetizada con un catalizador metálico AISI 304 a 850°C. Se pueden observar estructuras esféricas, sólidas y con presencia de efectos de coalescencia sin mezcla de productos secundarios. Se observan diámetros entre 200 - 800 nm lo que sugiere un nivel medio de variabilidad. El análisis EDS (D2) muestra altos porcentajes de carbono y bajos de oxígeno sin la presencia de algún otro elemento en la muestra.

La muestra E1 proviene de un proceso de síntesis con catalizador metálico proveniente de una barra de acero AISI 304 a 900°C. Estructuras esféricas no muy bien formadas pueden observarse, además de encontrarse medianamente distribuidas y la presencia de efectos de coalescencia entre ellas. Asimismo, pueden observarse espacios sin esferas visibles. Se observan diámetros con máximos de 500 nm y mínimos de 150 nm. El análisis EDS (E2) muestra altos porcentajes de

carbono y bajos de oxígeno. La presencia de oro es debido al recubrimiento antes del análisis.

La micrografía F1 proviene de una muestra sin catalizador metálico proveniente del tubo de cuarzo a 900°C. Se observan estructuras esféricas por debajo de una primera capa de grafito, las esferas son completamente sólidas y además se observa el efecto de coalescencia entre ellas. Los diámetros de las esferas están entre 400 - 2000 nm, sin embargo, son muy pocas las esferas que pueden observarse de gran tamaño, estando entre 400 – 600 nm la mayoría de ellas. El análisis EDS (F2) muestra altos porcentajes de carbono y bajos de oxígeno, así como la presencia de oro debido al recubrimiento.

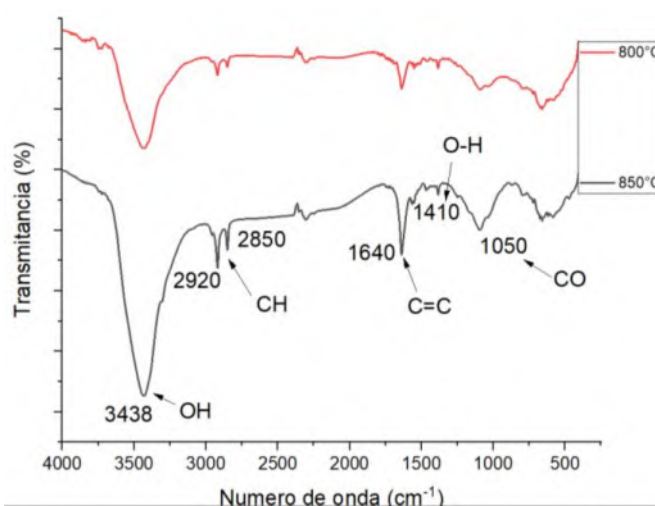
CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES POR ESPECTROSCOPIAS

FTIR

Las muestras también fueron caracterizadas mediante FTIR en donde fue posible observar los principales grupos funcionales asociados a estas estructuras de carbono esféricas. La figura 34 muestra la comparación entre dos espectros, a 800 y 850°C, ambos sin catalizador. Obsérvese que los espectros ya han sido previamente tratados por medio del software Origin. Otros espectros sin tratamiento pueden observarse en la figura 35, ordenados de menor a mayor intensidad corresponden a las siguientes muestras: 850°C sin catalizador (línea roja), 850°C sin catalizador (línea rosa), 800°C sin catalizador (línea verde militar), 800°C sin catalizador (línea gris), 800°C sin catalizador (línea verde limón), 850°C con catalizador (línea azul rey), 850°C sin catalizador (línea turquesa) y 800°C con catalizador (línea amarilla). Puede observarse que todos los espectros correspondientes a diferentes muestras son iguales variando en intensidad. Además, se realizó el análisis y comparación [107-108,134-135] entre los espectros obtenidos encontrando lo siguiente:

- Las bandas presentes entre 3700-2500 cm^{-1} , que presentan normalmente bandas intensas, representan las vibraciones de alargamiento de OH libres; es el caso la banda a 3438 cm^{-1} .

- Las vibraciones de valencia entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ representan C-H en donde su posición es siempre muy estable y corresponden a los movimientos localmente acoplados de los hidrógenos unidos a un mismo carbono; las bandas a 2920 y 2850 cm^{-1} se deben a la vibración de estiramiento simétrica y asimétrica del enlace C-H respectivamente.
- A la altura de 1640 cm^{-1} se puede observar la presencia de enlaces dobles C=C con una banda de intensidad media, y en 1470 cm^{-1} se encuentra la vibración de doblaje de tijeras CH_2 que usualmente aparece superpuesta con la banda CH_3 del grupo metilo.



Numero de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
3438	-OH
2920 y 2850	Vibración simétrica y asimétrica de $-\text{CH}_2-$
1640	C=C
1410	O-H
1050	C-O

Figura 34. Espectros FTIR.

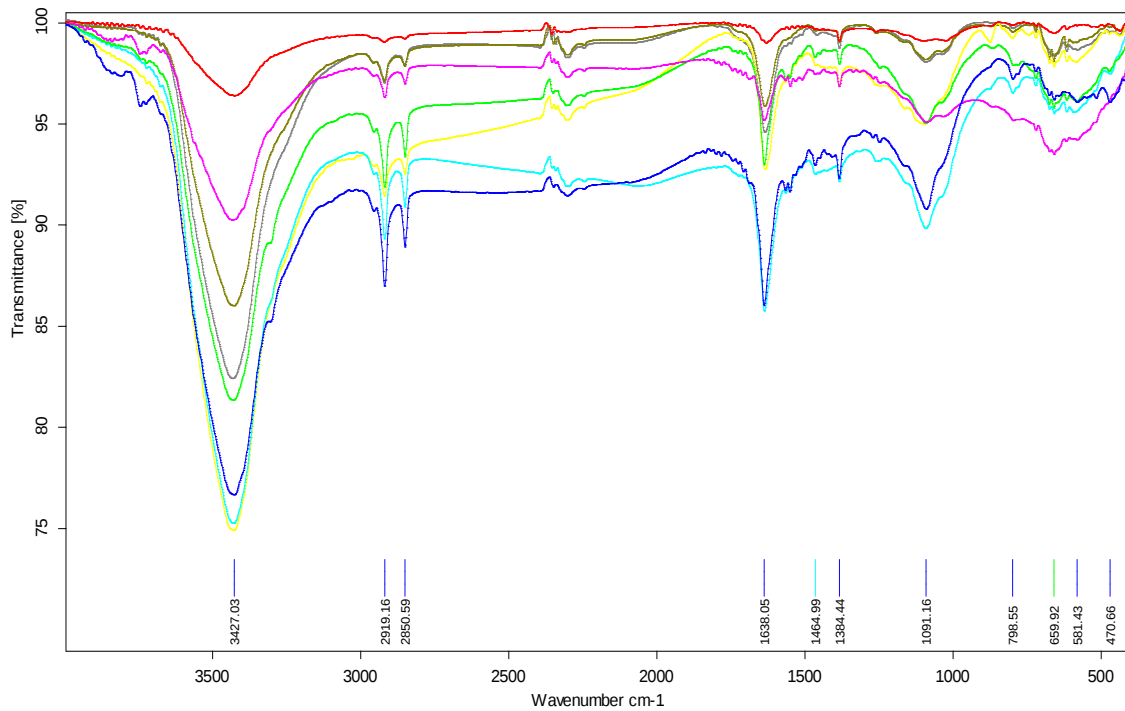


Figura 35. Espectros FTIR.

La figura 36 muestra una comparación entre el espectro obtenido del caucho natural pristino (representado por una línea roja) y el espectro de la base de datos del equipo FTIR utilizado (línea azul). Puede observarse como los espectros son prácticamente idénticos solo variando un poco en sus intensidades, lo que nos ayuda a validar la identificación del material y sostener la conclusión de que la muestra es efectivamente caucho natural cis-1,4-poliisopreno.

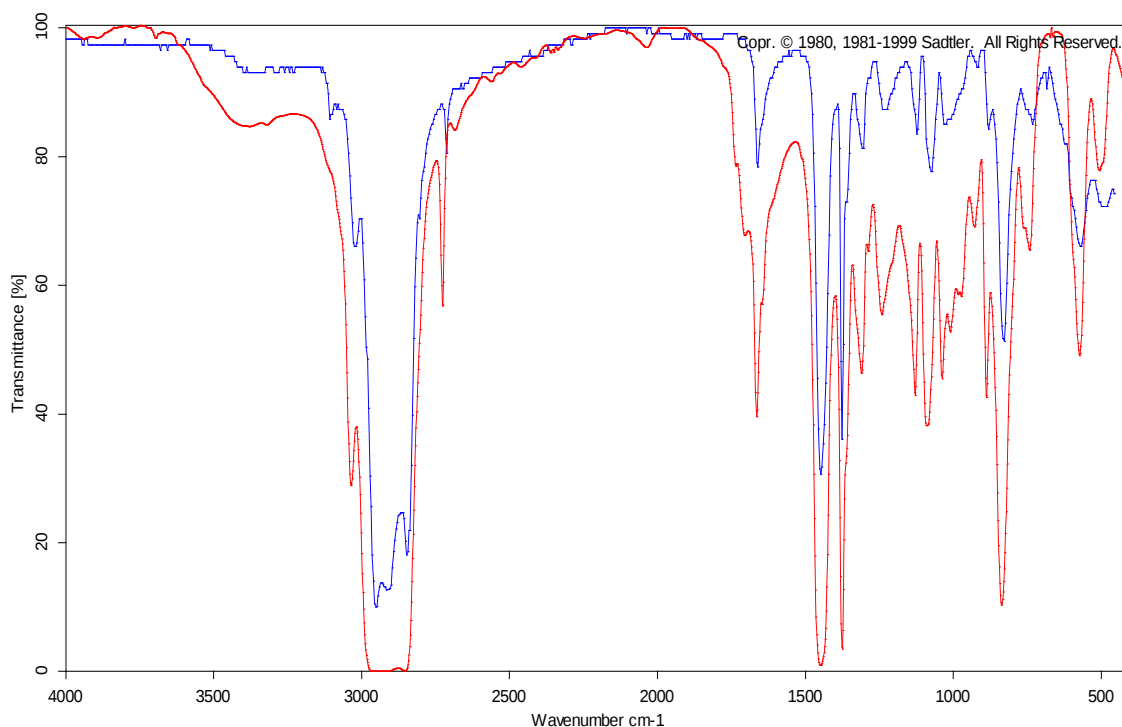


Figura 36. Comparación de Espectros FTIR del caucho natural vs base de datos.

Raman

Las muestras fueron analizadas mediante Espectroscopía Raman para localizar las bandas características; en la figura 37 pueden observarse algunos de los espectros obtenidos.

Con base en la intensidad de las bandas G y D alrededor de los 1580 y 1350 cm^{-1} respectivamente, fue posible inferir ciertas cosas, por ejemplo, que una gran intensidad en la banda G sugiere una mayor cantidad de carbonos hexagonales, es decir, una estructura gráfica asociada a enlaces C-C estables, mientras que una alta intensidad en la banda D se asocia con los defectos y enlaces C-C inestables, lo que significaría que hay estructuras diferentes y no solo hexagonales, es decir, como se sabe por la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) que las estructuras presentes son de forma esférica, esto quiere decir que existen estructuras pentagonales y heptagonales. Asimismo, mediante la relación entre las intensidades I_D/I_G fue posible realizar el cálculo para evaluar el nivel de grafítización

de las estructuras, esto puede observarse en la tabla 12. La relación ID/IG en la última columna de la tabla 12 muestra y confirma la presencia de defectos causados por hibridaciones sp^3 . Todas las muestras presentan un alto grado de grafitización ya que $ID/IG < 1$.

Es normal que los materiales grafiticos presenten una fuerte banda en el rango de los 2500-2800 cm^{-1} como una resonancia de la banda G que es una manifestación unidimensional del espectro de fotones en las estructuras de carbono y es normalmente conocida como G', en este caso los espectros Raman no muestran esta banda de resonancia.

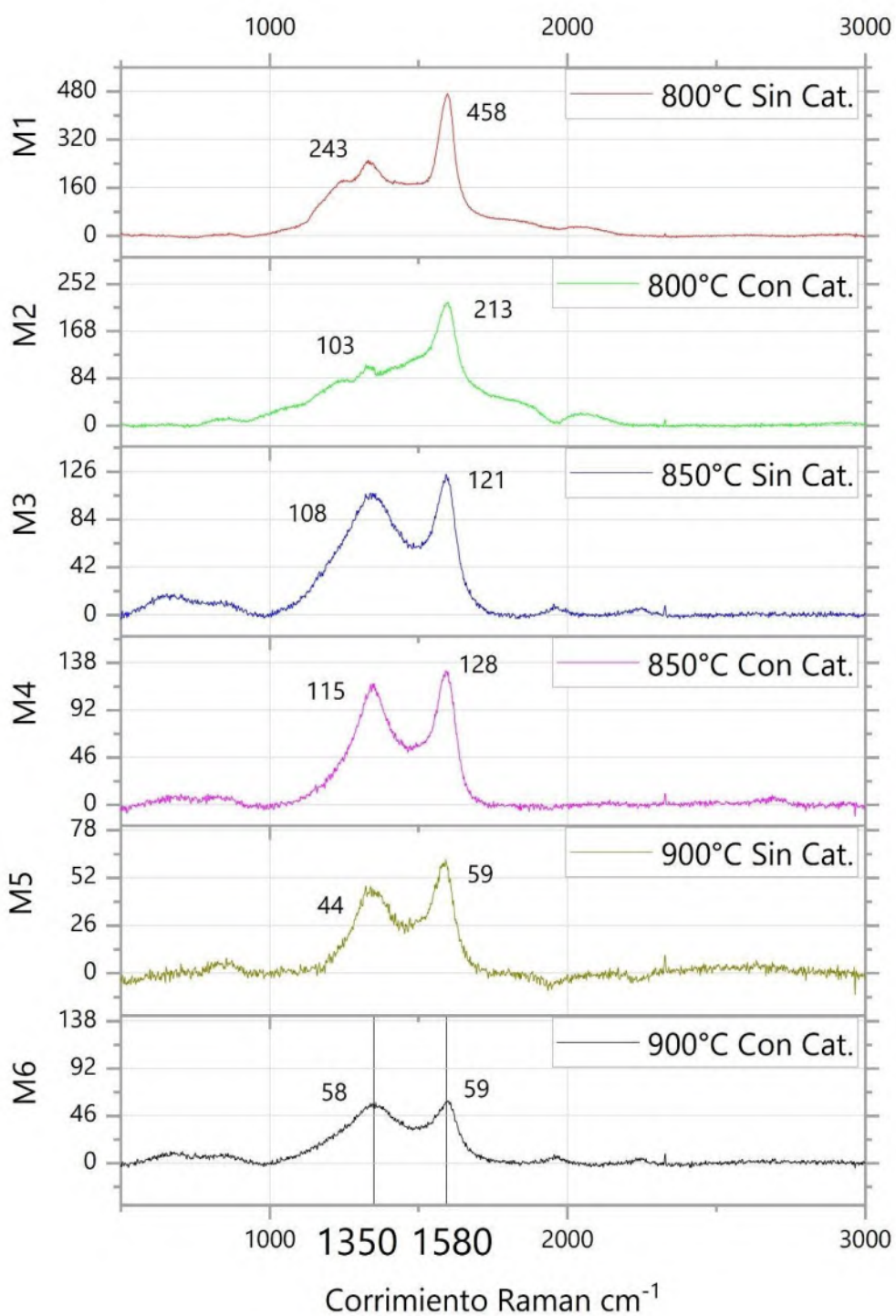


Figura 37. Espectros Raman de las muestras a 800, 850 y 900°C.

Tabla 12. Hoja de datos Raman y sus intensidades.

Muestra	Característica	ID	IG	ID/IG
M1	800°C Sin Cat.	243	458	0.531
M2	800°C Con Cat.	103	213	0.484
M3	850°C Sin Cat.	108	121	0.893
M4	850°C Con Cat.	115	128	0.898
M5	900°C Sin Cat.	44	59	0.746
M6	900°C Con Cat.	58	59	0.983

XRD

Las muestras fueron analizadas mediante Difracción de Rayos X, obteniendo los espectros que se muestran en la figura 38. Mediante esta técnica fue posible analizar en concreto dos picos ligeramente ensanchados, uno alrededor de los 15° (002) que puede ser asignado al carbón grafítico de la muestra y el otro pico alrededor de los 30° que puede ser fácilmente asignado a la difracción del grafeno (100), indicando una red de grafito hexagonal. La presencia de una banda ancha y fuerte en las muestras sugiere un alto grado de grafitización que concuerda con lo reportado anteriormente en el análisis Raman mediante las intensidades ID/IG, esto corrobora ambos análisis, además de que las esferas de carbono formadas están compuestas por carbono cristalino.

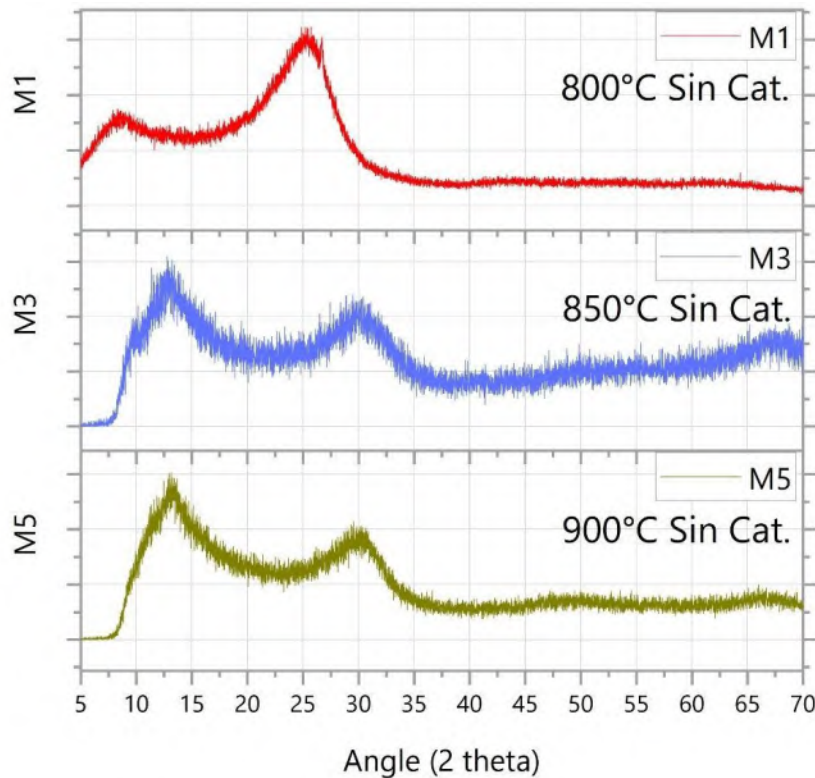


Figura 38. Difracción de Rayos X de las muestras sin catalizador.

ESTADÍSTICA DE DATOS

Se realizó la estadística básica correspondiente para analizar los datos obtenidos.

Pruebas t Y F

Se realizó una prueba t de Student al proceso de síntesis de las nanoesferas de carbono ya que se supuso la hipótesis de que las muestras resultantes que se recolectaron de la superficie de la barra de acero AISI 304 y de la superficie del tubo de cuarzo de un mismo experimento no provienen de la misma población y deberían de ser tratadas como muestras independientes. La muestra sintetizada a 850°C fue la seleccionada para este análisis. Primero se realizó la siguiente hipótesis:

H0: Las medias son iguales, provienen de la misma población.

H1: Las medias no son iguales, provienen de diferente población.

Fue necesario calcular el tamaño de la muestra para una población infinita para tener la certeza de que el estudio es realmente representativo, en este caso se usó un valor tabulado de 1.645 para un nivel de confianza (Z_α) del 90% para una distribución normal y un error (E) del 10%, así mismo se tomó una probabilidad de ocurrencia (p) de 0.75.

$$n = \frac{(Z_\alpha^2)(p)(1 - p)}{E^2}$$

Al realizar la ecuación obtuvimos como resultado una $n=50$, por lo que se midió el diámetro de 50 esferas necesarias para un estudio representativo basado en la ecuación antes mencionada. De esta forma y utilizando el software de minitab se realizó el estudio estadístico de la prueba t-student. El análisis, como puede observarse en la figura 39 mostró una media y desviación estándar alta en la muestra proveniente de la barra de acero AISI 304 y una mejor distribución de los datos, estos valores pueden observarse en la figura 40. Basado en este estudio fue posible rechazar la hipótesis nula cuando el valor $p \leq \alpha$ ya que esto indica que las medias de los diámetros de las CSs no son iguales una con otra, por lo que deben considerarse como poblaciones diferentes.

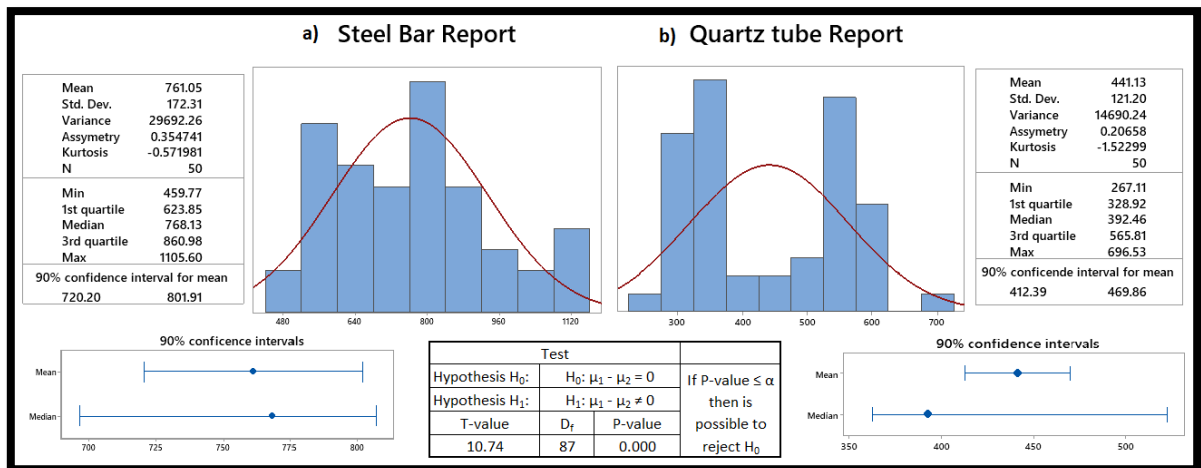


Figura 39. Análisis t-student. a) Muestra barra de acero. b) muestra tubo de cuarzo.

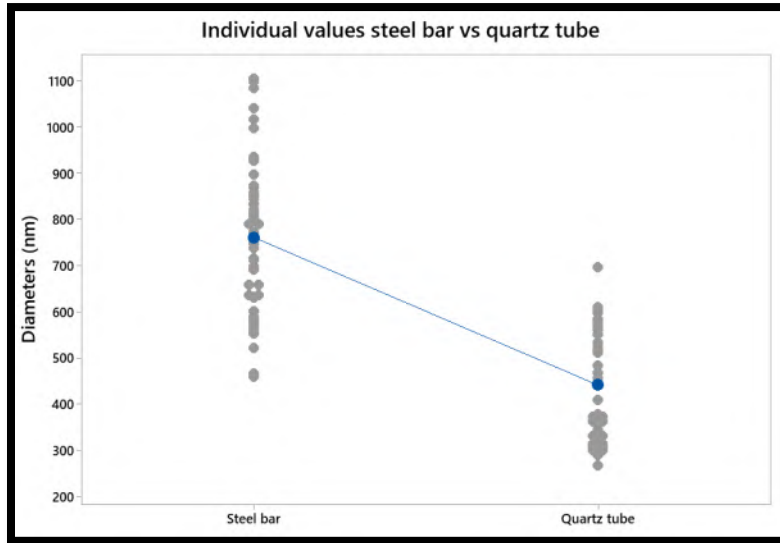


Figura 40. Valores individuales de los diámetros de las CSs.

Al realizar la prueba F correspondiente para analizar la diferencia entre las varianzas de las dos muestras se obtuvieron los resultados de la figura 41, en donde puede observarse que F calculado es mayor que el valor crítico de la prueba F por lo que podemos asegurar que las varianzas de las dos muestras son diferentes, rechazando nuevamente la hipótesis de que las muestras provienen de la misma población.

Prueba F para varianzas de dos muestras NC= 95%

	<i>Steel bar</i>	<i>Quartz tube</i>
Media	761.05444	441.12592
Varianza	29692.25604	14690.23769
Observaciones	50	50
Grados de libertad	49	49
F	2.021223664	
P(F<=f) una cola	0.007634087	
Valor crítico para F (una cola)	1.607289463	

Figura 41. Prueba F para varianzas de dos muestras.

COMPÓSITOS CAUCHO/CSs

El desarrollo de los compósitos se llevó a cabo siguiendo el diseño de experimentos planeado al inicio de la investigación. Usando caucho natural como matriz y la dispersión mediante baño ultrasónico de CSs como refuerzo. El caucho natural fue maleado hasta obtener una consistencia homogénea, posteriormente se agregó un 8% de azufre como agente vulcanizante y un 2% de óxido de zinc como agente activante a la mezcla. En este punto del proceso el caucho se separó en diferentes porciones iguales a las cuales se les agregaron las diferentes concentraciones de CSs (0, 0.5, 1 y 2%). Las diferentes mezclas se colocaron en moldes como puede observarse en la figura 42 y fueron introducidas en una mufla precalentada a 200°C durante 4 horas para pasar por el proceso de vulcanización. Una vez realizado este proceso, los compósitos de caucho/CSs se dejaron enfriar durante 24 horas. El grosor de los compósitos obtenidos fue medido con un vernier, obteniendo valores de 0.5 - 0.8 mm de grosor.



Figura 42. Proceso de vulcanizado de compósitos de caucho CS's.



Figura 43. Medición de grosor de los compósitos de caucho/CSs.

CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPÓSITOS CAUCHO/CSs

SEM

Se realizó el análisis de los compósitos de Caucho/CSs obteniendo las micrografías que se observan en las figuras 44-48. Mediante esta técnica fue posible observar las esferas de carbono dentro de la matriz de caucho natural, garantizando que las estructuras se encuentran bien dispersas dentro de cada uno de los compósitos.

En las micrografías mencionadas fue posible observar nano y microesferas de carbono dentro de las diferentes matrices de caucho natural. Sin embargo, en algunos casos fue más difícil apreciar dichas esferas debido a la gran similitud de los materiales de carbono. Asimismo, fue posible apreciar diferencias en la distribución de estas esferas de carbono, presentándose una mejor y más clara dispersión en los compósitos con esferas de menor diámetro.

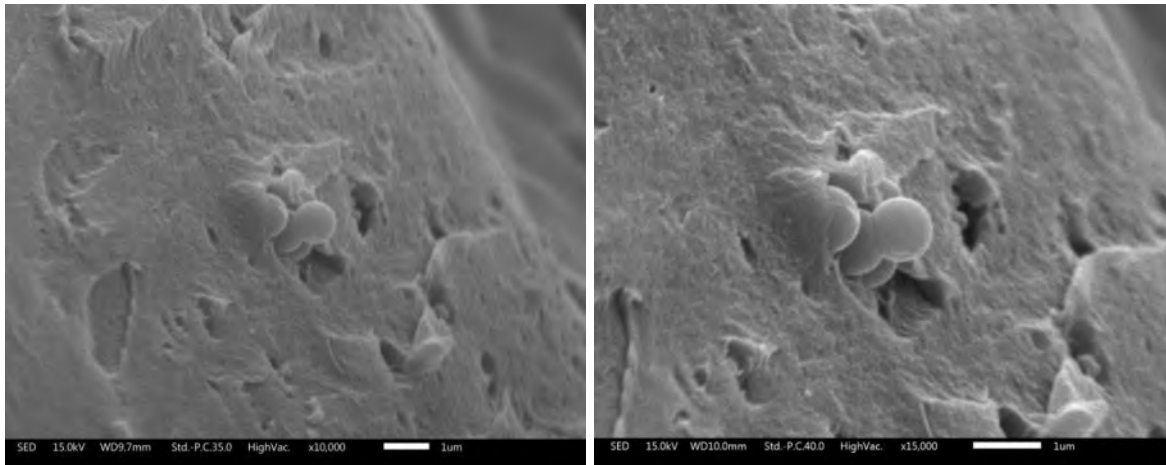


Figura 44. Micrografía de compósito con 2% CSs a 800°C.

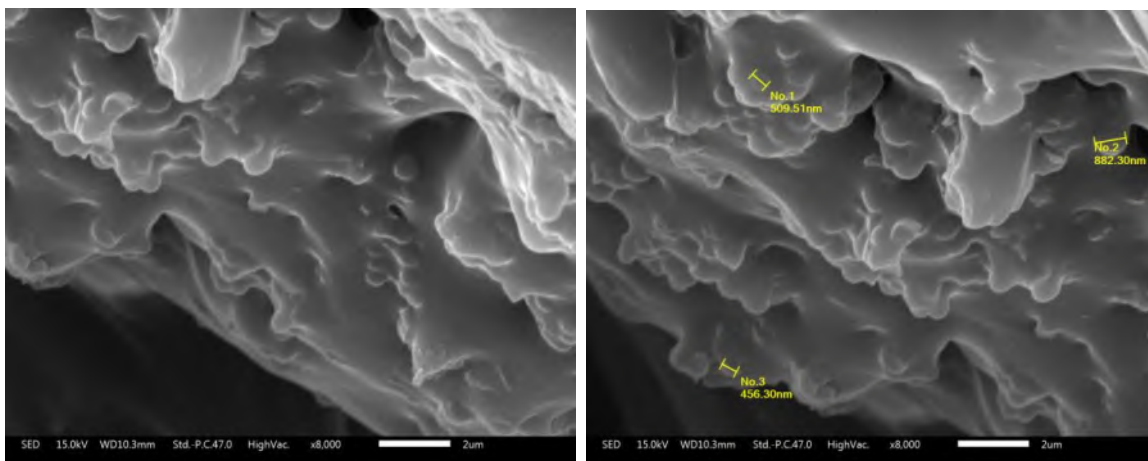


Figura 45. Micrografía de compósito con 2% CSs a 800°C.

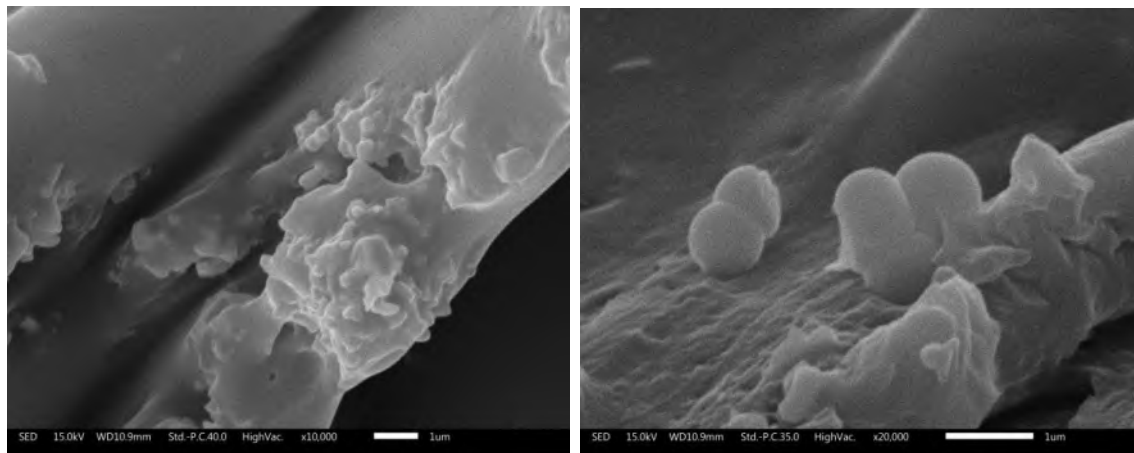


Figura 46. Micrografía de compósito con 0.5% CSs a 850°C.

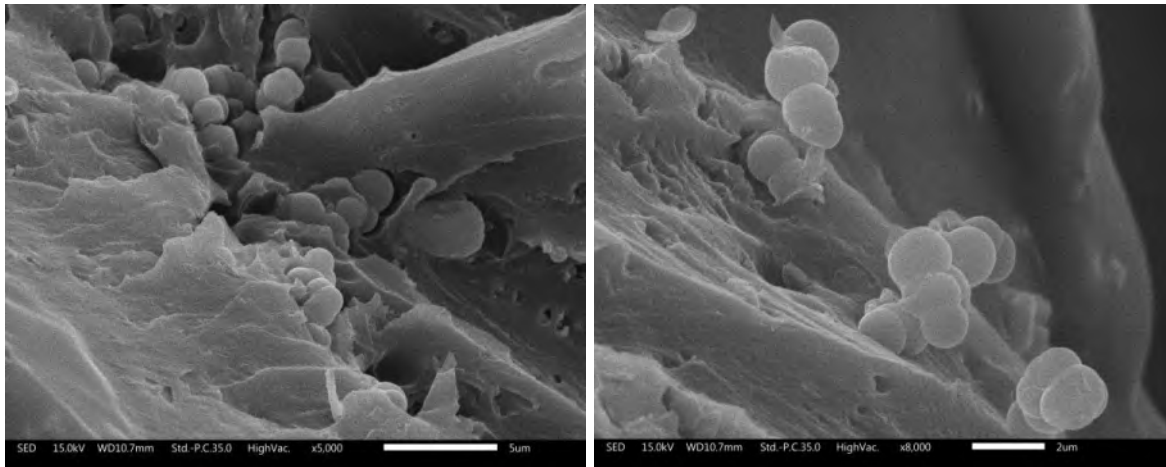


Figura 47. Micrografía de compuesto con 1% CSs a 850°C.

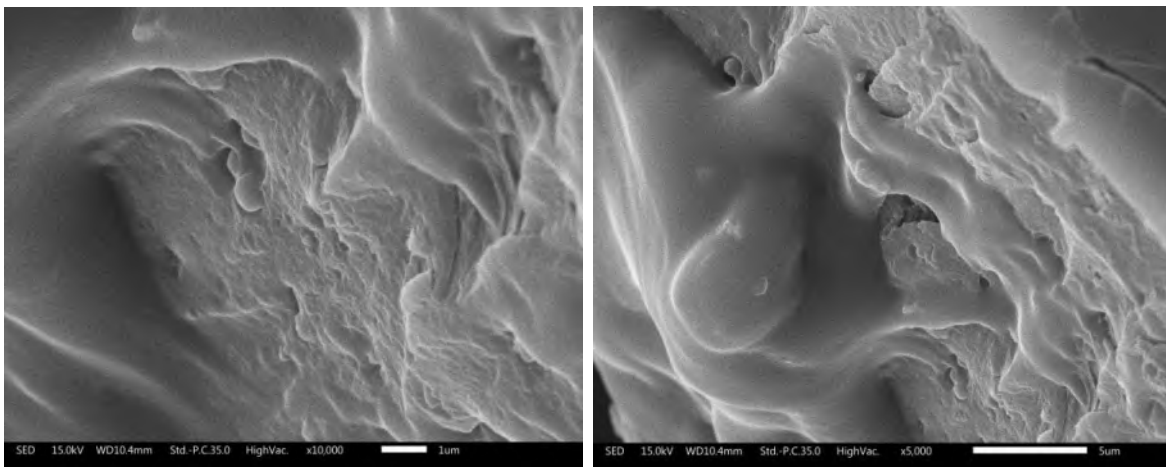


Figura 48. Micrografía de compuesto con 1% CSs a 900°C.

FTIR

Los compósitos fueron caracterizados mediante FTIR, pudiendo obtener los espectros para las muestras a diferentes concentraciones de CSs, dichas muestras se compararon como se muestra en la figura 49.

A simple vista puede observarse como los picos a 2920 y 2850 cm^{-1} van creciendo al aumentar el porcentaje de esferas de carbono en la muestra. Asimismo, es posible observar un incremento en la banda azul alrededor de los 3400 cm^{-1} . La identificación de los espectros puede observarse en la tabla 13.

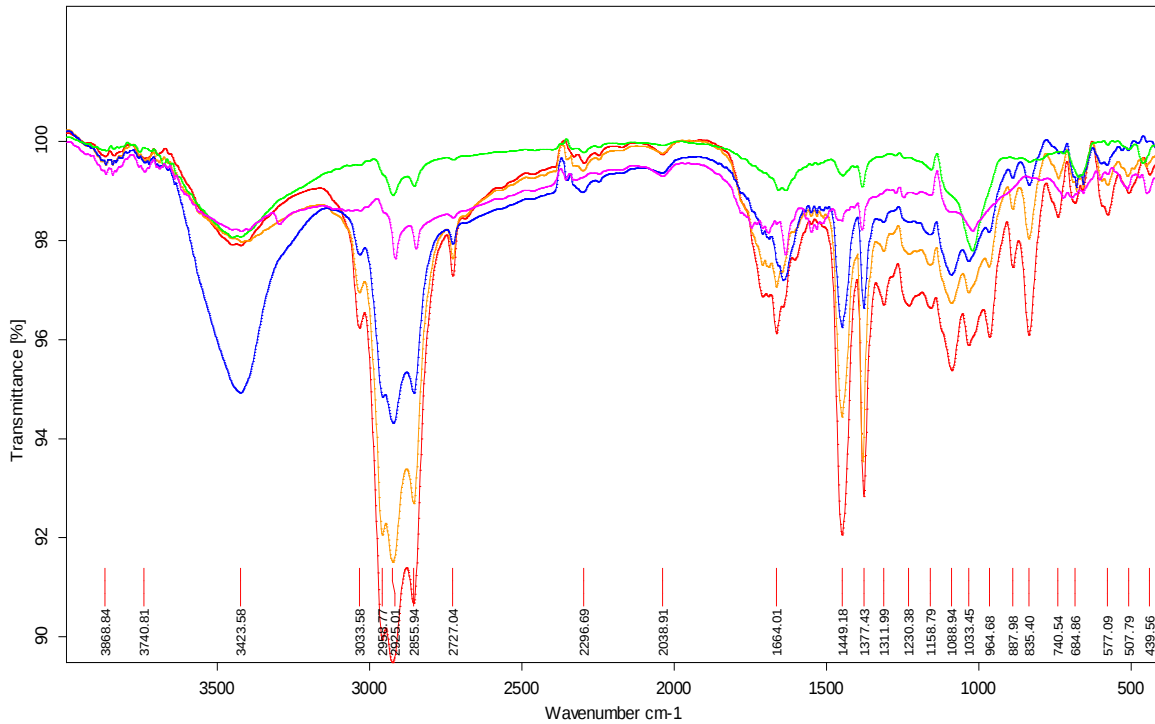


Figura 49. Espectros FTIR de las diferentes concentraciones de CSs.

Tabla 13. Identificación de los espectros FTIR.

Muestra	Color Línea	Descripción	% CSs
M1	Verde	Caucho Pristino vulcanizado.	0
M2	Rosa	Caucho Pristino vulcanizado.	0
M3	Azul	Caucho/CSs vulcanizado.	0.05
M4	Amarilla	Caucho/CSs vulcanizado.	1
M5	Roja	Caucho/CSs vulcanizado.	2

MICRODUREZA VICKERS

Se aplicaron pruebas de microdureza Vickers a los compósitos de caucho/CSs con la intención de poder observar la huella de forma piramidal y calcular cada uno de los valores de microdureza de los compósitos. Un ejemplo de las huellas dejadas por el equipo se muestra en la figura 50, en donde se observa la marca de la pirámide en la superficie del material después de la indentación. En la tabla 14

puede observarse un resumen de las 105 mediciones de dureza HV a diferentes compósitos con diferentes concentraciones de CSs y tamaños de partícula.

Tabla 14. Resumen de las HV de microdureza Vickers.

Muestra	1	2	3	4	5	Promedio	Desv. Std.	% CSs	TAMAÑO CSs	Promedio de promedios
1	6.2	6.5	6.5	6.8	6.2	6.44	0.25	Pristina sin CS's	0	6.35
2	6.5	6.1	5.8	6.5	6.4	6.26	0.30	Pristina sin CS's	0	
3	10.6	12.8	11.5	10.8	11.7	11.48	0.87	3% CSs	<500 nm	
4	12.3	10.3	11.7	10	10.6	10.98	0.98	3% CSs	500 - 1000 nm	10.92
5	10.2	11	9.6	12	10.1	10.58	0.94	3% CSs	>1000 nm	
6	10.1	11	11.5	10.4	10.1	10.62	0.61	3% CSs	500 - 1000 nm	
7	8.4	8	6.9	8.2	8.6	8.02	0.66	2% CSs	500 - 1000 nm	8.52
8	9.8	9.9	7.4	7.4	7.9	8.48	1.27	2% CSs	>1000 nm	
9	10.7	9.8	9.1	9	9.1	9.54	0.72	2% CSs	<500 nm	
10	8.1	8.6	8.6	8	8	8.26	0.31	2% CSs	500 - 1000 nm	
11	7.6	8.4	8.6	8.9	8.1	8.32	0.50	2% CSs	>1000 nm	
12	9.3	7.6	8.7	8.8	8.5	8.58	0.62	1% CSs	<500 nm	7.88
13	11.1	6.4	7.3	7.6	7.1	7.9	1.84	1% CSs	500 - 1000 nm	
14	8.3	7.7	5.6	8.6	6.6	7.36	1.25	1% CSs	>1000 nm	
15	8.1	7.9	7.4	7.6	7.6	7.72	0.28	1% CSs	<500 nm	
16	7.5	7.7	7.8	8.4	7.8	7.84	0.34	1% CSs	500 - 1000 nm	
17	7.5	7.4	8.5	7.8	6.9	7.62	0.59	0.5% CSs	>1000 nm	6.98
18	6.3	6.4	6.3	7.2	7	6.64	0.43	0.5% CSs	<500 nm	
19	7.3	6.6	6.6	7.8	7.9	7.24	0.63	0.5% CSs	500 - 1000 nm	
20	6.8	7.2	6.1	6.8	6.6	6.7	0.40	0.5% CSs	>1000 nm	
21	7.4	6.7	6.6	6.5	6.2	6.68	0.44	0.5% CSs	<500 nm	

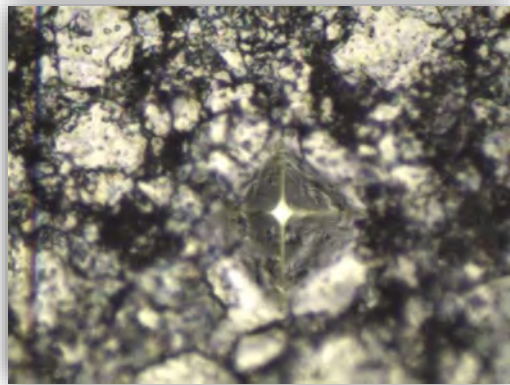
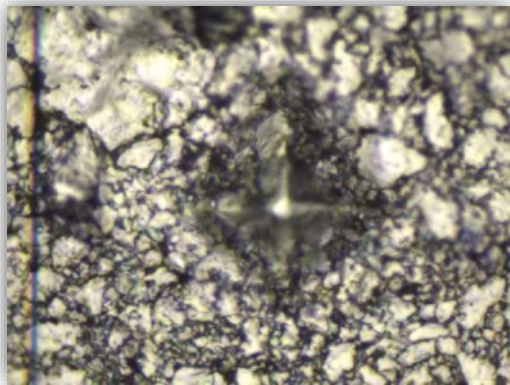


Figura 50. Ejemplo de huellas obtenida por el microdurómetro Vickers.

Los mejores resultados de dureza se obtuvieron con los materiales compuestos con 3% de CSs, alcanzando promedios de 10.9 HV como puede observarse en el diagrama de cajas y bigotes de la figura 51. A diferencia de la dureza con el caucho sin CSs se puede observar una mejora significativa al lograr un aumento del 72% en dureza (1.72 veces) con solo el 3% de CSs.

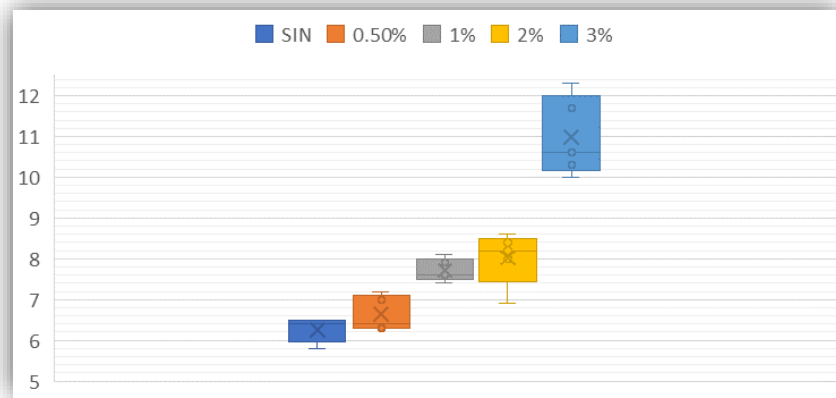


Figura 51. Resumen HV compósitos.

ANOVA microdureza Vickers

Los valores de respuesta para el DOE planteado al inicio de la investigación se muestran en la tabla 15. En la figura 52 puede observarse el análisis ANOVA de los ensayos de microdureza, observando que no hay una diferencia significativa entre las medias por concentración y tamaño de CSs.

Tabla 15. Resumen del DOE las HV de microdureza.

Corrida	Cons %CSs	Tamaño CSs	RESPUESTA HV
1	0.50%	<500 nm	6.68
2	0.50%	500 - 1000 nm	7.24
3	0.50%	>1000 nm	7.62
4	1%	<500 nm	8.58
5	1%	500 - 1000 nm	7.9
6	1%	>1000 nm	7.36
7	2%	<500 nm	9.54
8	2%	500 - 1000 nm	8.26
9	2%	>1000 nm	8.48

Análisis de Varianza					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Cons %CSs	2	3.7457	1.8728	4.37	0.099
Tamaño CSs	2	0.4177	0.2088	0.49	0.646
Error	4	1.7138	0.4284		
Total	8	5.8772			

Figura 52. ANOVA ensayos de microdureza Vickers.

En la figura 53 puede observarse una gráfica de efectos principales en donde claramente se obtiene una mayor dureza Vickers al aumentar el porcentaje de CSs en los compósitos. Asimismo, puede observarse como a medida que el tamaño de las CSs va disminuyendo su dureza va aumentando, es decir, si se requiere una mayor dureza en los compósitos debe optarse por reducir el tamaño de las CSs.

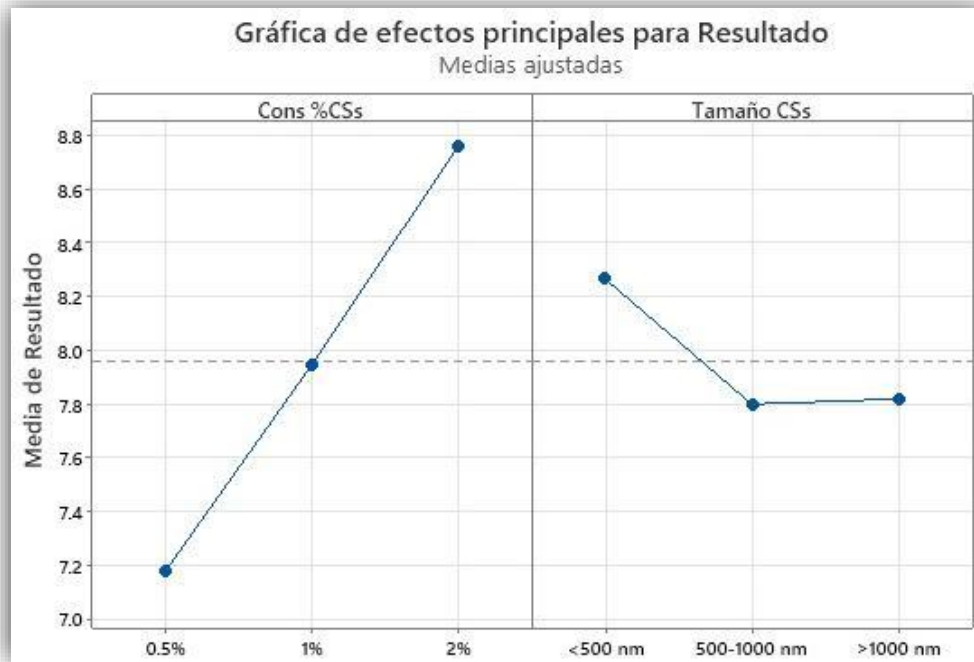


Figura 53. Gráfica de Efectos Principales ensayos de microdureza Vickers.

Pruebas de resistividad y conductividad eléctrica

Las pruebas de resistividad y conductividad eléctrica de los compósitos de caucho/CSs con la incorporación de 0.5, 1 y 2% no pudieron efectuarse mediante el método de Van der Pauw ya que los valores de resistividad eléctrica del caucho son muy altos y no pueden ser medidos mediante este método, sin embargo, los valores de resistividad y conductividad eléctrica en compósitos de 3 y 4% de CSs, si pudieron observarse, la tabla 16 muestra los valores obtenidos. Los compósitos aumentaron de manera significativa su conductividad eléctrica, y se cree que es debido a la relación entre ID/IG obtenida mediante los análisis Raman que sugieren un alto grado de grafitización en los compósitos.

Tabla 16. Resistividad y conductividad eléctrica de los compósitos caucho/CSs.

	Van Der Pauw	
CSs %cons	Resistividad = ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Conductividad = σ (S/cm)
0	10^{16}	10^{-16}
3%	4.26×10^7	2.35×10^{-8}
4%	1.51×10^6	6.62×10^{-7}

Los resultados obtenidos pueden compararse con algunas investigaciones como las reportadas por Ambriz-Torres [94,136] en donde puede observarse un incremento en los valores de conductividad eléctrica de materiales compuestos por CSs/PMMA. Asimismo, existen muchas otras investigaciones en donde la incorporación de CNTs ya sean SWCNTs o MWCNTs en matrices poliméricas incrementan la conductividad de los materiales [69,137].

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis de CSs a partir de caucho natural usando el método de CVD de forma exitosa y siguiendo los principios de la química verde, sin la generación de productos secundarios ni uso de procesos adicionales de separación de materiales. Las muestras se obtuvieron por medio de dos formas diferentes; mediante el uso de un catalizador metálico AISI 304 y sin el uso de un catalizador metálico (tubo de cuarzo del reactor).

Las muestras obtenidas de la síntesis fueron analizadas mediante la técnica de caracterización de materiales SEM, observando CSs de tipo sólidas con presencia de coalescencia. Las CSs se encontraron en el orden de nm y de micras, con tamaños de partículas que varían entre 150 y 2500 nm. Las CSs se clasificaron en rangos de <500 nm, 500 – 1000 nm y >1000 nm para la generación de compósitos.

Se realizó la caracterización de las CSs mediante el análisis elemental EDS en donde se pudo observar que todas las muestras contaban con altos porcentajes de carbono (>85%) y bajos porcentajes de oxígeno. Asimismo, en algunas de las muestras obtenidas de la superficie del catalizador metálico AISI 304 se observó una ligera presencia de otros elementos, tales como cromo y hierro, lo que se relaciona con los elementos presentes en la barra de acero.

Se realizó la caracterización de las CSs mediante la espectroscopía FTIR en donde fue posible observar los principales grupos funcionales asociados a estas estructuras de carbono. Principalmente las bandas que representan las vibraciones de alargamiento de OH libres, las vibraciones de valencia que representan a los C-H con posiciones muy estables y los enlaces dobles C=C con una banda de intensidad media. Pudo observarse también, cómo algunas de estas bandas son más intensas en algunas muestras, lo que representa una mayor o menor cantidad de CNMs.

El análisis Raman se llevó a cabo para analizar las muestras en busca de sus picos característicos, principalmente las bandas G y D que representan el nivel de

grafitización y defectos presentes. En general, se observó una mayor intensidad en la banda G, lo que sugiere una mayor cantidad de carbonos hexagonales, es decir, enlaces C-C estables, lo cual se puede comparar con las estructuras vistas en las micrografías por SEM en donde no se observan muchos defectos. Asimismo, por medio del cálculo de las intensidades ID/IG fue posible determinar el nivel de grafitización de las muestras, siendo en general un alto grado de grafitización ya que $ID/IG < 1$. Por último, el análisis Raman no mostró en ningún caso la banda de resonancia G'.

Se realizó el análisis por XRD en donde fue posible observar en concreto dos picos ligeramente ensanchados, uno alrededor de 15° (002) que se asigna al carbón grafitico de la muestra y otro alrededor de los 30° que se asigna a la difracción del grafeno en el plano (100) y que indica una red de grafito hexagonal. Esto se puede contrastar con los resultados del análisis Raman que sugieren un alto grado de grafitización, además de que las CSs observadas mediante SEM están compuestas por carbono cristalino.

Mediante el análisis de los materiales realizado por las técnicas de caracterización explicadas con anterioridad, se lograron identificar los materiales de las muestras y se realizó la estadística básica correspondiente. Se realizaron pruebas t y F debido a algunas dudas sobre el comportamiento del crecimiento de las estructuras al usar o no la barra de acero inoxidable AISI 304 como catalizador. La conclusión de las pruebas estadísticas dio como resultado el rechazo de una hipótesis que aseguraba que el crecimiento de las CSs es el mismo si se usa o no el catalizador metálico. Con este sencillo análisis se logró asegurar que las muestras de un mismo experimento no pueden considerarse que provienen de la misma población y deben de ser tratadas como muestras independientes, esto se comprobó al analizar los tamaños de las CSs; sus medias y sus varianzas son diferentes.

Se realizaron los compósitos de caucho/CSs siguiendo el DOE factorial planteado al inicio de la investigación. El proceso de vulcanización de los compósitos de caucho con diferentes concentraciones de CSs se realizó de forma exitosa usando un 8% de azufre como agente vulcanizante y un 2% de óxido de zinc como agente

activante. Las concentraciones de CSs en cada compósito fueron de 0.5, 1, 2, 3 y 4%. Los compósitos se vulcanizaron en una mufla precalentada a 200°C durante 4 horas. Los compósitos obtenidos tuvieron diámetros de 1 cm y grosor entre 0.5 – 0.8 mm.

Los compósitos se caracterizaron nuevamente para observar el comportamiento de las CSs en la matriz de caucho cis,1,4-poliisopreno. Mediante las micrografías SEM se pudieron observar las CSs dentro de las matrices de caucho; en algunos casos mejor distribuidas. Se corroboraron los diámetros de las CSs en las matrices para garantizar que los tamaños de las partículas fueran los indicados en cada experimento.

Mediante la espectroscopía FTIR se observaron las bandas características de las CSs creciendo a medida que se aumenta el porcentaje de nanoestructuras. Se observó que todos los espectros obtenidos siguen el mismo patrón y tienen las mismas bandas con excepción de los compósitos con 0.5% de CSs que muestran una banda más intensa en transmitancia alrededor de 3400 cm^{-1} que se debe a la presencia de una mayor cantidad de grupos funcionales -OH.

Se realizaron pruebas de microdureza Vickers a los compósitos con la finalidad de observar los cambios en la dureza del nuevo material dependiendo de los porcentajes de CSs. Se realizaron un total de 105 mediciones de dureza para 21 compósitos a diferentes concentraciones de CSs. Fue posible observar un incremento pico del 72% en la dureza Vickers de los compósitos con 3% de CSs. Pudo observarse como al incrementar el porcentaje de CSs en los compósitos también su dureza aumenta. Se pudo completar el DOE factorial con nueve corridas de dureza Vickers lo que dio como resultado una gráfica de efectos principales que asegura que al aumentar el porcentaje de CSs en los compósitos su dureza se ve altamente afectada. Asimismo, se observó que los compósitos con un menor tamaño de partículas (<500 nm) da como resultado incrementos en la dureza del material más significativos que si aumentamos el tamaño de la partícula.

Por último, se realizaron las pruebas de resistividad y conductividad eléctrica a los compósitos. Los compósitos de caucho natural con 0.5, 1 y 2% de CSs no se

pudieron medir debido a su alta resistividad eléctrica, sin embargo, se desarrollaron nuevos compósitos con 3 y 4% de CSs y se logró comprobar que los valores de conductividad eléctrica aumentaron llegando a alcanzar 6.62×10^{-7} S/cm al usar un 4% de CSs.

Con todos los datos expuestos a lo largo de esta investigación se ha llegado a la conclusión de que el desarrollo de este nuevo material basado en caucho natural y CSs puede ser usado en aplicaciones industriales como recubrimiento de sustratos metálicos. Su uso como protección contra la corrosión seguramente sería una aplicación potencial debido a la alta adhesión que presenta el material. Asimismo, el aumento en la vida útil de los materiales revestidos con este nuevo material se vería altamente favorecida debido a que las nanopartículas de carbono en forma esférica aumentan las propiedades de dureza, lo que se ve traducido en un aumento en la vida útil del material recubierto.

Por otro lado, en la industria de los neumáticos, la adhesión del caucho a las cuerdas de acero es un aspecto fundamental para la durabilidad y el rendimiento del neumático por lo que tal vez su uso en esta área sea igualmente prometedor, sin embargo, como en esta investigación no se realizaron pruebas tribológicas para medir el nivel de desgaste del material no se sabría a ciencia cierta si aumentaría la vida útil del neumático.

Finalmente, el caucho en la actualidad es muy usado en la industria química como protector de equipos ya que es resistente a la corrosión por lo que crear películas delgadas que puedan unirse de forma eficiente a diferentes sustratos es un factor crítico.

ACCIONES DE DIFUSIÓN

Presentación en congresos de:

- Participación en el Congreso Nacional de Física 2020.
- Participación en el Simposio de Resonancia Magnética Nuclear 2020.
- Participación en el Congreso AMIDIQ 2021.
- Participación en el Congreso Nacional de Física 2021.
- Participación en el ICTI 2021.
- Participación en el Congreso de Superficies y Vacío 2021.
- Participación en el IMRC 2021.
- Participación en el XIV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2021.
- Participación en el IMRC 2022.
- Participación en el congreso XLIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ 2022.
- Participación en el congreso XV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2022.
- Participación en el Simposio de Superficies y Tribología 2022.
- Participación en el congreso de Investigadoras de Iberoamérica 2022.
- Participación en el IMRC 2023.

Se colaboró en la publicación de los artículos:

- Coautoría artículo en la revista MRS Advances 2022 con el título: "Recycling of the methanolic fraction obtained from rum distillation for carbon nanostructures synthesis". DOI: 10.1557/s43580-022-00385-1

Se publicó el siguiente artículo:

- Publicación de un artículo científico en la revista MRS Advances con el título: "Statistical student's t-test in carbon nanospheres synthesis from cis-1,4-polyisoprene" DOI: 10.1557/adv.2020.399.

ARTÍCULOS PUBLICADOS

MRS Advances © The Author(s), 2020, published on behalf of Materials Research Society by Cambridge University Press
DOI: 10.1557/adv.2020.399



Statistical student's t-test in carbon nanospheres synthesis from cis-1,4-polyisoprene

Jaime A. Guzmán-Fuentes¹, José J. Contreras-Navarrete², Erasmo Cadenas-Calderón¹, Jael M. Ambríz-Torres², Diana L. García-Ruiz¹, Carmen J. Gutiérrez-García¹, Francisco G. Granados-Martínez³, Leandro García-González⁴, Luis Zamora-Peredo⁴, Yesenia Arredondo-León⁵, Orlando Hernández-Cristóbal⁵, Lada Domratcheva-Lvova^{1*}

¹Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería Mecánica, México.

²Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Morelia, División de Estudios de Posgrado e Investigación, México.

³Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Morelia, México.

⁴Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana, México.

⁵Escuela Nacional de Estudios Superiores, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Morelia, México.

ABSTRACT

A student's t-test was applied in carbon nanospheres synthesis from cis-1,4-polyisoprene considering the green chemical principles. The synthesis was carried out by Chemical Vapor Deposition method with a quartz tube reactor using an AISI 304 steel bar as catalyst. It was possible to obtain two types of different samples, one from the surface of the steel bar (catalyst) and another from the quartz tube surface (without catalyst) in the same experiment. Carbon spheres were observed in both samples by micrographs obtained by FESEM. The Raman and FTIR spectroscopies shown characteristic bands of this carbon structures (G and D). The results obtained by student's t-test proved a statistical significance between spheres means of samples collected from steel bar and quartz tube surface.

INTRODUCTION

The research of new carbon precursors used in synthesis of Carbon Nanostructures (CNs) has been increasing due to the intents of develop new technologies with an environmentally friendly approach. Different types of CNs have been synthesized using several natural precursors to find substitutes for petroleum derivatives and new environmentally friendly synthesis methods [1-4]. Carbon Nanotubes (CNTs), Carbon Nanospheres (CSs), and other carbon structures have been used in the last decade to reinforce several types of materials to improve some mechanical, thermal, and electrical properties [5]. Diameters and formation of CNs are an important factor to accomplish improved properties of synthesized materials [6]. Secondly, CNs well dispersion in base matrix of the composite ensures the improvement of the properties; some aspects can affect the dispersion of the structures in base matrix, type of solvents used, solubility and intermolecular forces as Van der Waals forces [7]. CNs have a large number of applications and can replace conventional materials by CNs composites in areas as automotive, aerospace, electronics, etc. [8-11].

On the other hand, statistics is usefully applied in collect, analysis and making decisions based on a set of data to solve problems. Statistical tools are widely use in several branches of science and engineering [12]. In the present research, a student's t-test was applied in CSs synthesis from a natural precursor (cis-1,4-polyisoprene better known as natural rubber, which is renewable source) considering green chemical principles to determine if two samples obtained from the same experiment but different kind of surfaces (steel bar and quartz tube internal surface) can be belonging to the same population and be treated as one in future works.

EXPERIMENTAL METHOD

Carbon spheres synthesis

The synthesis of CSs was carried out by Chemical Vapor Deposition (CVD) method (Fig. 1) using 1.5 g of cis-1,4-polyisoprene as carbon source without solvents, and AISI 304 steel bar as catalyst, a quartz tube reactor, and argon as the carrier gas. The 12 green principles were applied in the synthesis method in order to obtain CNs based on the minimization or non-use of toxic solvents, energy consumption, reduction of chemical and health accidents, non-generation of residues and use of raw materials from renewable resources in chemical processes [13,14]. The experimental conditions were 850°C temperature during 30 minutes of reaction time and 10 ml/min argon gas flow. Two samples were obtained, one from surface of the AISI 304 steel bar (catalyst) and another from the quartz tube surface (without catalyst).

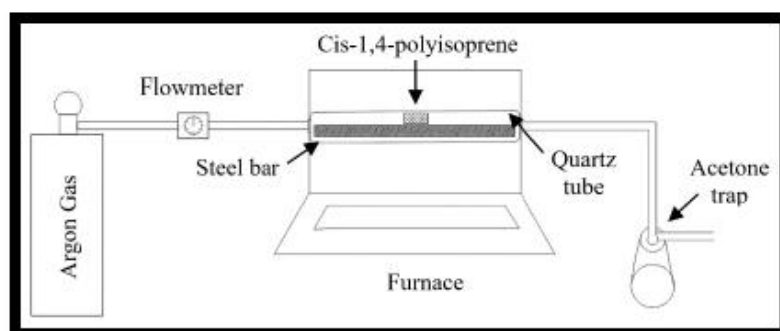


Figure 1. Chemical Vapor Deposition reactor.

Characterization techniques

Samples morphology was analyzed by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) with a JEOL JSM-7600F operated at 15 kV. CNs were characterized by FTIR with a TENSOR 27 BRUKER equipment with 4000-650 cm^{-1} measurement range and 32 scans. Raman spectroscopy was analyzed with a Thermo Scientific DXR, the parameters were 532 nm wavelength, 10 mW laser power, 25 μm aperture, 50 scans and work range of 3500-50 cm^{-1} .

Student's t-test

Student's t-test is used to determine a possible statistically significant difference between the means of two samples or groups and can be an option in hypothesis testing; the statistical analysis is used to analyzed the behavior of the samples with the purpose to discover implicit patterns and trends [12]. In order to test the statistical hypothesis that the means of the two samples obtained from the experiment can be consider as one, and that exist a statistically significant relationship, is necessary to realize a t-test. It was necessary to calculate the sample size of an infinite population using Equation 1 to be more certain that the study is really representative [12,15], in this case, it was used a tabulated value 1.645 as confidence level (Z_α) of 90% for standard normal distribution, an error (E) of 10%, and taking the probability of occurrence (p) as 0.75.

Table 1. Statistical hypothesis.

H_0 :	The means are equal. Can be used as one.
H_1 :	The means are not equal. Can't be used as one.

$$n = \frac{(Z_\alpha^2)(p)(1 - p)}{E^2}$$

Equation 1. Equation to calculate size of an infinite population sample.

RESULTS AND DISCUSSION

FESEM analysis

Solid CSs with concentric orientations were observed by FESEM (Fig 2b); some authors have reported the same type of spheres from different precursors and synthesis conditions [16,17]. All the obtained micrographs were observed to x5,000 and x16,000 magnifications to standardize. Figure 2 a-b shows micrographs obtained from the steel bar catalyst surface. Figure 3 a-b shows micrographs obtained from the quartz tube internal surface. In all cases it was possible to observe agglomerations and a coalescence effect between the spheres; this effect has already been reported by other authors [16, 18]. Inside the samples another kind of CNs or secondary products were not found. The CSs diameters from the steel bar are greater than those from the quartz tube as can be observed on the micrograph scale.

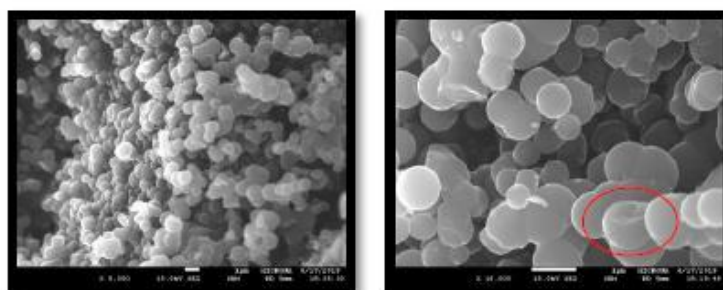


Figure 2. CSs from steel bar, a) 5,000x and b) 16,000x.

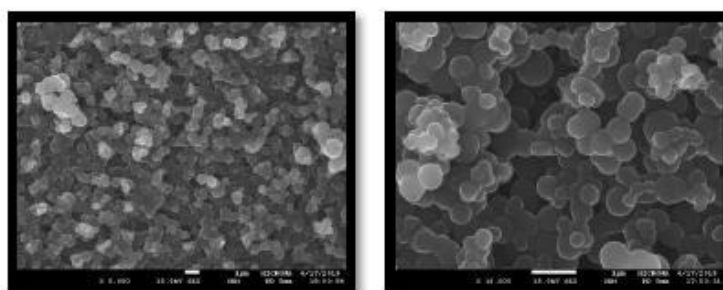


Figure 3. CSs from quartz tube a) 5,000x and b) 16,000x.

Statistical analysis

It was possible to measure 50 CSs diameters based on Equation 1 and applied statistical tools to analyze the samples to obtain the mean distribution from both samples (Figure 4). Statistical analysis showed a higher mean and standard deviation in steel bar

sample and better distributed data. Based on the student-t test, it was possible to reject the null hypothesis since $p\text{-value} \leq \alpha$ indicating that CSs means are not equal to each other [12]. Figure 5 shows the individual diameter values for each sample and their distribution.

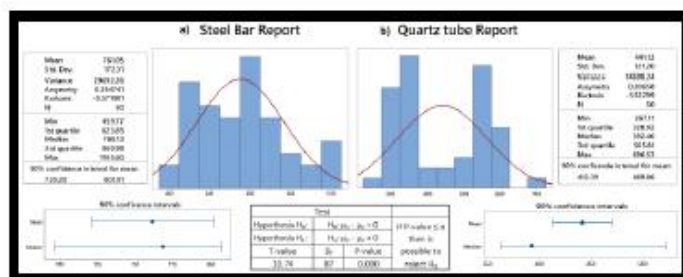


Figure 4. Statistical analysis. a) Steel bar distribution, b) Quartz tube distribution.

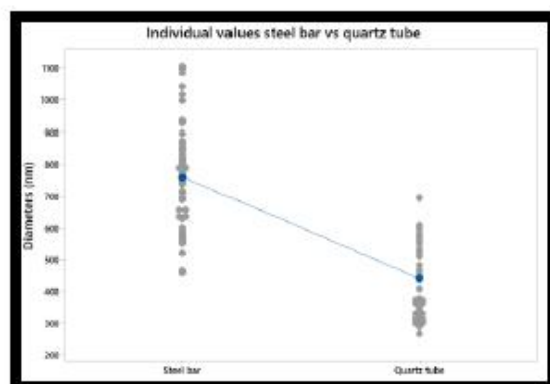


Figure 5. Individual diameter values.

Raman spectroscopy

Raman technique was performed to the synthesized samples on steel bar and quartz tube and showed the presence of the D band around 1350 cm^{-1} representing the level of defects in the CSs structures, and the G band around 1590 cm^{-1} representing the degree of graphitization; these bands are characteristic of carbon nanostructures [19,20]. Figure 6a shows the comparison of the Raman spectra obtained with their respective bands.

FTIR spectroscopy

Fourier-Transform Infrared spectroscopy was realized to determine the functional groups in the samples obtained from the steel bar and the quartz tube; Figure 6b shows the obtained spectra. Valence vibrations in the $3700\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ ranges represent the free OH elongation vibrations; the bands present at 2853 and 2926 cm^{-1} correspond to the

in-phase and out-of-phase CH_2 vibration respectively of the coupled character methyl group [21,17]. At a height of 1640 cm^{-1} , the presence of $\text{C}=\text{C}$ double bonds can be observed; and at 1463 cm^{-1} we find the CH_2 scissors bending vibration, which is the most interesting and which usually appears superimposed with the CH_3 band of the methyl group [22].

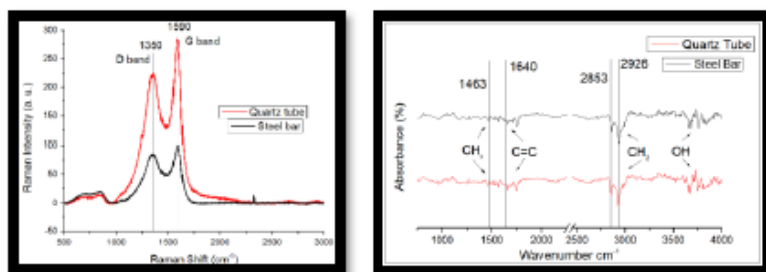


Figure 6. a) Raman Spectroscopy, b) FTIR Spectroscopy.

Inside the CVD reactor there are two different synthesis surfaces, an AISI 304 bar core and the reactor quartz tube. Both have interaction with the carrier gas flow. Between the two surfaces there is a slight temperature variation, this may make difference in the nucleation conditions, so as the difference in substrate, which trigger the formation of different carbon nanostructures.

CONCLUSIONS

The CSs were synthesized from cis-1,4-polyisoprene on two kind of surfaces by original method using green chemistry principles. The statistical analysis showed the behaviour of the data for both samples of CSs. The student-t test was used to confirm a statistical significance between diameters of carbon spheres obtained from steel bar and quartz tube. Through this simple but efficient study it was possible to prove that the two samples of CSs obtained from this synthesis method cannot be considered as the same sample and must be used separately in subsequent studies, composite materials or to try another application. CSs obtained from different zones (steel bar and quartz tube) had not a similar behaviour. G band of Raman spectrum of CSs obtained on the surface of quartz tube was more intense, that means better graphitization of carbon spheres in quartz tube sample.

ACKNOWLEDGEMENTS:

Acknowledgements to Scientific Research Coordination of UMSNH and CONACYT for the financial support.

References:

- [1]. M. Kumar, Y. Ando, *Diamond Relat. Mater.* **12**(10-11), 1845, (2003).
- [2]. P. Ghosh, T. Soga, R. A. Afre, T. Jimbo, *J. Alloy. Compd.* **462**(1), 289, (2008).
- [3]. P. Ghosh, R.A. Afre, T. Soga, T. Jimbo, *Mat. Lett.* **61**(17), 3768, (2007).
- [4]. S. Paul, S. K. Samdarshi, *New Carbon Mater.* **26**(2), 85-88, (2011).
- [5]. J. M. Ambriz-Torres, C. J. Gutiérrez-García, D. L. García-Ruiz, J. J. Contreras-Navarrete, F. G. Granados-Martínez, N. Flores-Ramírez, M. L. Mondragón-Sánchez, L. García-González, L. Zamora-Peredo, O. Hernández-Cristóbal, F. Méndez, L. Domratheva-Lvova, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **31**, 7411 (2020).
- [6]. E. T. Thostenson, Tsu-Wei Chou, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 573, (2003).
- [7]. F. G. Granados-Martínez, J. J. Contreras-Navarrete, J. M. Ambriz-Torres, C. J. Gutiérrez-García, D. L. García-Ruiz, J. A. Guzmán-Fuentes, N. Flores-Ramírez, M. R. Cisneros-Magaña, L. García-González, L. Zamora-Peredo, L. Domratheva-Lvova, *MRS Advances* **3**(63), 3757, (2018).
- [8]. M. S. Islam, Y. Deng, L. Tong, S. N. Faisal, A. K. Roy, A. I. Minett, V. G. Gomes, *Carbon* **96**, 701, (2016).
- [9]. O. Lucas Flores, O. V. Kharissova, U. Ortiz Méndez, H. Leija Gutiérrez, E. de Casas Ortiz, B. I. Kharisov, *J. Chem.*, (2013).
- [10]. Jing Li, Yijiang Lu, M. Meyyappan, *IEEE Sensors J.* **6**(5), 1047, (2006).
- [11]. Manishkumar D. Yadav, Kinshuk Dasgupta, Ashwin W. Patwardhan, Jyeshtharaj B. Joshi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**(44), 12407, (2017).
- [12]. M. M. William, L. S. Terry, *Statistics for engineering and the sciences*. Sixth ed. (CRC Press, Taylor and Francis Group, New York, 2016).
- [13]. B. A. de Marco, B. S. Rechelo, E. G. Tótolí, A. C. Kogawa, H. R. Nunes Salgado, *Saudi Pharm. J.* **27**(1), 1, (2019).
- [14]. E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **14**, 644, (2014).
- [15]. M. R. Islam, *Inter. J. Phys. & Math.* **1**(1), 37, (2018).
- [16]. A. A. Deshmukh, S. D. Mhlanga, N. J. Coville, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **70**, 1, (2010).
- [17]. C. J. Gutiérrez García, J. M. Ambriz Torres, J. J. Contreras Navarrete, F. G. Granados Martínez, D. L. García Ruiz, ..., L. Domratheva Lvova, *Phys. E: Low-dimens. Syst. and Nanostruct.* **112**, 78, (2019).
- [18]. D. B. Buchholz, S. P. Doherty, R. P. H. Chang, *Carbon* **41**, 1625, (2003).
- [19]. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Phys. Rep.* **409**, 47, (2005).
- [20]. S. D. M. Brown, A. Jorio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **64**, 073403, (2001).
- [21]. C. S. Pérez Martínez, P. J. Ortiz del Toro, *Espectroscopía: Introducción/UV-Visible/IR-Raman/Masas*. (Editorial Félix Varela, La Habana, 2010) p. 171.
- [22]. J. M. Ambriz-Torres, C. J. Gutiérrez-García, J. J. Contreras-Navarrete, F. G. Granados-Martínez, D. L. García-Ruiz, N. Flores-Ramírez, ..., L. Domratheva-Lvova, *J. Elec. Materi.* **48**(8), 5161 (2019).



Recycling of the methanolic fraction obtained from rum distillation for carbon nanostructures synthesis

Cintya Arroyo-Arroyo¹ · Lada Domratheva-Lvova² · Luis Béjar-Gómez¹ · Jaime Abraham Guzmán-Fuentes¹ · Francisco Gabriel Granados-Martínez² · Luis Zamora-Peredo³ · Leandro García-González³ · Rafael Huirache-Acuña⁴

Received: 9 September 2022 / Accepted: 7 November 2022
© The Author(s), under exclusive licence to The Materials Research Society 2022

Abstract

In this work, the methanolic fraction obtained from a rum distillation process was recycled as a precursor for the synthesis of carbon nanostructures by chemical vapor deposition. The nanostructures obtained were characterized by scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and X-ray diffraction. SEM micrographs showed the presence of carbon nanotubes, mostly with helicoidal shape, with diameters about 20–70 nm; also, nanoribbons structures were found with 500 nm width. EDS demonstrated the presence of 94% of C, about 6% of O and traces of Fe. From XRD, the (002) and (100) planes of graphitic carbon were acquired. The D and G bands, typical of carbon nanomaterials, are present in the Raman spectra. The methanolic fraction recycling from the rum distillation can be a viable, ecologic, and cheap method for the synthesis of carbon nanostructures that can be subsequently used in different fields.

Introduction

Nowadays, the carbon nanomaterials are widely investigated and multiple applications of these materials in different fields of technology are proposed. Carbon nanotubes (CNTs) can be visualized as a layer of graphite that has been rolled into a tube [1]. They are unique species between traditional carbon fibers and novel forms of carbon, such as fullerenes, that offer exciting possibilities in science and technology [2]. The CNTs can be inert and can have a high aspect ratio, high tensile strength, low mass density, high heat conductivity, large surface area and a versatile electronic behavior, including high electron conductivity [3]. Several methods

to produce CNTs are used, the chemical vapor deposition (CVD) is one of the most popular methods. CVD is versatile because it offers harnessing plenty of hydrocarbons in any state (solid, liquid or gas), enables the use of various substrates, and allows CNTs growth in a variety of presentations, such as powder, thin or thick films, aligned or entangled, straight or coiled nanotubes, or a desired architecture of nanotubes on predefined sites of a patterned substrate. CVD is a flexible method to control inlet parameters, before the reaction zone, as carrier gas flow, carbon source quantity and the precursor temperature [4]. A large part of currently used precursors are based on oil derivatives such as hexane [5]. Another CNTs precursors used are methane [6], ethylene [7], acetylene [8], benzene [9], xylene [10] and carbon monoxide [11]. Bio-feedstocks such as biopolymers or bio-derived chemical compounds like essential oils, which are available in high amounts, have a range of advantages in comparison with synthetic precursors. They are inexpensive, abundant regardless of location (to a large extent), and constantly replenished by nature. Most importantly, because of the high content of carbon, they are valuable as building blocks for nanocarbon synthesis. In some cases such carbon reservoirs are even considered as problematic waste, smart ways to utilize them should be devised to make the world more sustainable [12]. Some alcohols have been used in the nanocarbon materials synthesis [13, 14], but an interesting precursor could come from the methanolic fraction

✉ Lada Domratheva-Lvova
ladamex@yahoo.es

¹ Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 58060 Morelia, Michoacán, Mexico

² Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 58060 Morelia, Michoacán, Mexico

³ Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana, Ruiz Cortines 455, Costa Verde, 94294 Boca del Río, Veracruz, Mexico

⁴ Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 58060 Morelia, Michoacán, Mexico

generated in alcoholic fermentations. The methanolic fraction is separated from alcoholic beverages by a distillation process because it is highly toxic in humans.

Materials and methods

For carbon nanostructure synthesis, a tubular furnace (Thermolyne), a quartz tube, and an AISI 304 stainless steel bar were used. The methanolic fraction obtained from a rum distillation process was used as carbon precursor. The methanolic fraction was continuously evaporated into a flask, placed before the reaction zone, with a temperature below 70 °C. The synthesis process was carried out under argon atmosphere; a constant 10 ml/min Ar flow transported the carbon precursor through the reactor. A stainless steel bar, used as catalyst, was placed into the quartz tube. The synthesis temperature was maintained at 750 °C for 50 min. Under these conditions, each experiment consumed 60 ml of the methanolic fraction. Carbon nanostructures growth only over the stainless steel bar surface; later, these structures were carefully removed from the catalyst to be characterized. X-ray diffraction patterns were obtained in a Bruker diffractometer D2 PHASER (Cu K α radiation, $\lambda = 1.54184$ Å), with 0.5 s per step. The scanning electron microscopy were performed in a JEOL JSM-5910LV field emission scanning electron microscope (FESEM). Spectroscopy analyses were acquired in a Nicolet iS10 FTIR Spectrometer for Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and in a Bruker Senterra dispersive Raman spectrometer, equipped with a microscope and a 785 nm laser, for Raman spectroscopy.

Results

The X-ray diffraction pattern of the carbon nanostructures is shown in Fig. 1; the (002) and (100) representative patterns of graphitic carbon are observed. A single walled carbon nanotube is formed by a sheet of graphene; so, the carbon nanotube cylinders, in multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs), try to keep the interplanar distance near to 3.4 Å, similar to graphite. The diffraction for the (002) plane took place at 26.6° 2 θ , close to the diffraction of this plane in graphite; according to Bragg's law the interplanar distance is around 3.35 Å [15].

FESEM micrographs of the nanostructures obtained from the methanolic fraction are shown in Fig. 2. The presence of carbon nanotubes is observed; also, some wider structures, similar to nanoribbons, are shown. Figure 2a shows the presence of carbon nanotubes with diameters below 100 nm, these structures have a helical shape. In the Fig. 2b, a higher presence of nanoribbons was observed, their widths were around 400 nm and their length measurement were difficult

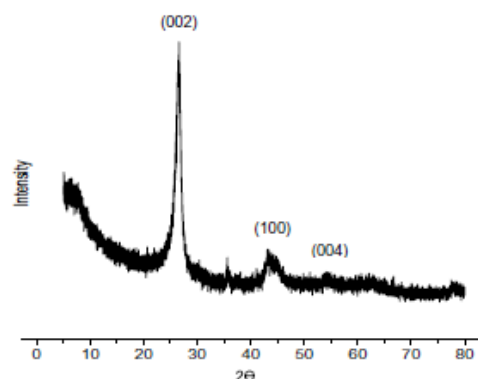


Fig. 1 Diffraction pattern of CNTs obtained from the methanolic fraction

due to their large size. According to XRD data, these structures are formed by graphitic layers.

The energy dispersive spectroscopy analysis is shown in Table 1. The highest element proportion corresponds to carbon; oxygen and iron are present in lesser proportion. The presence of iron in the nanostructures could be for the catalyst particles; these particles begin the carbon nanostructures growth and could carry away part of the catalyst. The pretreatment effect in stainless steel surface for carbon nanostructures synthesis was reported by Vander Wal et al. [16]. It is possible that the presence of the hydroxyl group, proceeded from methanol, can produce a similar effect to the one described by Vander Wal [16] in the formation of carbon nanotubes and carbon nanoribbons. This effect can be suggested based on the presence of iron and oxygen within the carbon nanostructures, showed by EDS.

FTIR was used to characterize the functional groups adsorbed by carbon nanostructures. Figure 3a shows the FTIR spectrum in the range 600–4000 cm⁻¹. A 1558 cm⁻¹ signal is attributed to the vibration of the carbon skeleton of the MWCNTs; several peaks observed in the 1750–1550 cm⁻¹ region is related to C=C stretch in aromatic rings [17, 18]. The band at 2362 cm⁻¹ corresponds to C-O bonds, and is observed in addition to the characteristic signal between 2851 and 2925 cm⁻¹ that is consistent with the C-H_x stretching vibrations of adsorbed hydrogen of various types present in all carbon nanostructures [19]. This analysis demonstrates that even the carbon precursor has an OH group in every molecule, this functional group had no representative presence within the carbon nanostructures because this signal should be found in the 3400–3640 cm⁻¹ region [20, 21].

The Raman spectrum of the carbon nanostructures is observed in Fig. 3b. This technique was used to characterize

Recycling of the methanolic fraction obtained from rum distillation for carbon nanostructures...

Fig. 2 FESEM images of CNTs obtained from the methanolic fraction: **a** helicoidal CNTs, **b** CNTs and nanoribbons

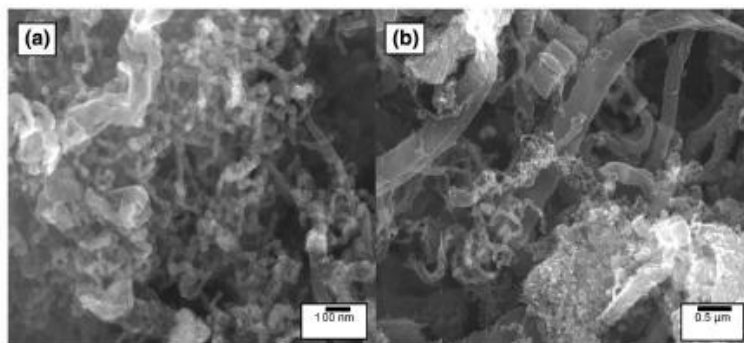


Table 1 General EDS results of carbon nanostructures

Element	Wt pct
Carbon	93.78
Oxygen	5.7
Iron	0.51

the graphitization degree of the obtained carbon nanostructures is high [5, 15].

Conclusions

The recycling of the methanolic fraction obtained from a rum distillation process can be an effective and sustainable precursor to produce carbon nanostructures. According to the XRD diffraction pattern, graphitic layers with high crystallinity form these nanostructures. FESEM micrographs showed that the obtained nanostructures are multiwalled carbon nanotubes and nanoribbons with diameter and width variation, below 100 nm for the nanotubes and around 400 nm for nanoribbons. EDS analysis showed high weight percentage of carbon, and the presence of small quantity of oxygen and traces of iron. Raman spectrum corroborates the signals for carbon nanostructures due to their sp^2 hybridization, which form graphitic layers and show a

the graphitization of carbon nanostructures. It provides information about the crystal structure and the presence of disorder and defects. The G band signal at 1582 cm^{-1} corresponds to in-plane oscillation of carbon atoms in the graphene wall of CNTs. The appearance of the D-band peak at 1323 cm^{-1} represents the degree of defects or finite size effects in sp^2 carbons, it does not necessarily imply that the carbon nanostructures have a disordered wall structure, these defects could be present in the edges. The ratio of ID/IG is 1.005 for the carbon nanostructures synthesized using the methanolic fraction of rum distillation as precursor. This value demonstrates the presence of defects; notwithstanding,

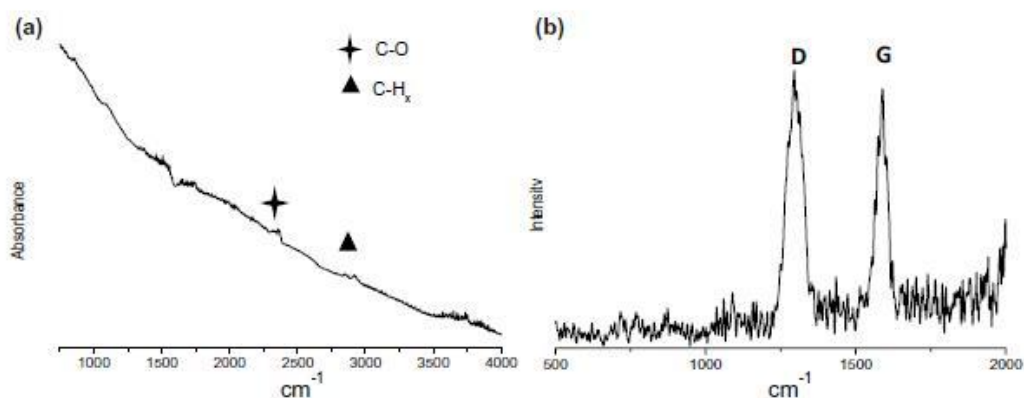


Fig. 3 **a** FTIR spectrum of CNTs obtained from the methanolic fraction and **b** Raman spectrum of CNTs

high graphitization degree. The methanolic fraction obtained from rum distillation can be a viable, ecological, and cheap precursor for the CVD synthesis of carbon nanostructures.

Acknowledgments Acknowledgment to the Scientific Research Coordination of UMSNH and CONACYT for Dr. Granados-Martínez (CVU 488498) postdoctoral scholarship and PhD scholarships of Cintya Arroyo-Arroyo and Jaime Abraham Guzmán-Fuentes.

Data availability All data generated or analyzed during this study are included in this published article.

Declarations

Conflict of interest We have no conflicts of interest to declare.

References

1. E.T. Thostenson, Z. Ren, T. Wei Chou, *Compos. Sci. Technol.* **61**, 1899 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(01\)00094-X](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00094-X)
2. T.W. Ebbesen, *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties* (CRC Press, Boca Raton, 1994). <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.24.080194.001315>
3. K. Awasthi, A. Srivastava, O.N. Srivastava, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **5**(10), 1616–1636 (2005). <https://doi.org/10.1166/jnn.2005.407>
4. M. Kumar, Y. Ando, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**(6), 3739–3758 (2010). <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2939>
5. Z. Sadeghian, *New Carbon Mater.* **24**(1), 33–38 (2009). [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(08\)60034-7](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(08)60034-7)
6. J. Kong, A.M. Cassell, H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **292**(4–6), 567–574 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00745-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00745-3)
7. L.M. Giraldo Fernando, *Scientia et Technica* (2007). <https://doi.org/10.22517/23447214.5099>
8. W.Z. Li et al., *Science* **274**(5293), 1701–1703 (1996). <https://doi.org/10.1126/science.274.5293.1701>
9. K. Otsuka, Y. Abe, N. Kanai, Y. Kobayashi, S. Takenaka, E. Tanabe, *Carbon* (2004). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.12.076>
10. K. Kuwana, H. Endo, K. Saito, D. Qian, R. Andrews, E.A. Grulke, *Carbon* **43**(2), 253–260 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.09.008>
11. H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **260**(3–4), 471–475 (1996). [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00862-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00862-7)
12. D. Janas, *Sustainability* **12**(10), 4115 (2020). <https://doi.org/10.3390/su12104115>
13. A.G. Nasibulin, A. Moisala, H. Jiang, E.I. Kauppinen, *J. Nanopart. Res.* **8**(3), 465–475 (2006). <https://doi.org/10.1007/s11051-005-9027-8>
14. S. Musso, G. Fanchini, A. Tagliaferro, *Diam. Relat. Mater.* (2005). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.12.030>
15. A.M. Rao et al., *Phys. Rev. Lett.* (2000). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.1820>
16. R.L. Vander Wal, L.J. Hall, *Carbon* **41**(4), 659–672 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00369-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00369-X)
17. D.W. Seo, W.J. Yoon, S.J. Park, M.C. Jo, J.S. Kim, *Carbon Sci.* **7**(4), 266–270 (2006)
18. F.G. Granados, J.J. Contreras-Navarrete, D.L. García-Ruiz et al., *Superf. vacío* **28**(4), 108–110 (2015)
19. A. Misra, P.K. Tyagi, P. Rai, D.S. Misra, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **7**(6), 1820–1823 (2007). <https://doi.org/10.1166/jnn.2007.723>
20. V. Tucureanu, A. Matei, A.M. Avram, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **46**(6), 502–520 (2016). <https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1157013>
21. D.L. García et al., *Revista Mexicana de Ingeniería Química* **18**(2), 659–671 (2019). <https://doi.org/10.24275/uam/izt/dcb/revme.xingquim/2019v18n2/GarciaR>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

REFERENCIAS

1. Kroto, H. W., Allaf, A. W., Balm, S. P. (1991). C60: Buckminsterfullerene. *Chem. Rev.* 91, 1213-1235.
2. Iijima, S. (1991). Helical Microtubules Graphitic Carbon. *Nature* 354, 56-58.
3. Iijima, S., Ichihashi, T. (1993). Single-Shell Carbon Nanotubes of 1nm Diameter. *Nature* 363, 603-605.
4. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* Vol 306.
5. Sergey Mikhailov. (2011). Physics and applications of graphene experiments. *Inthech*.
6. Mildred S. Dresselhaus, Paulo T. Araujo. (2010). Perspectives on the 2010 Nobel Prize in Physics for Graphene. Vol. 4, NO. 11 pp. 6297–6302.
7. B. Partoens, F. M. Peeters. (2006). From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. *Physical Review B* 74.
8. A. K. Geim, K. S. Novoselov. (2007). The rise of graphene. *Nature materials*. Vol 6. pp. 183-191.
9. Rodríguez, M., Espinoza, G. (2002). Gestión ambiental en América Latina y el Caribe: Evolución, tendencias y principales prácticas. Banco Interamericano de Desarrollo. pp. 15-24.
10. Centi, G., Perathoner, S. (2003). Catalysis and sustainable (Green) Chemistry. Vol. 77. pp. 287-297.
11. Vilches, A., Gil, D. (2013). Creating a sustainable future: Some philosophical and education considerations for chemistry teaching. *Sci. & Edu.* 22. pp. 1857-1872.
12. Anastas, P., Warner, J. (1988). *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford: Oxford University Press.
13. Stuart J. Goldie, Scott Bush, Jonathan A. Cumming, and Karl S. Coleman. (2020). A Statistical Approach to Raman Analysis of Graphene-Related Materials: Implications for Quality Control. *ACS Applied Nano Materials*.

14. Shiren Wang, Zhiyong Liang, Ben Wang and Chuck Zhang. (2006). Statistical characterization of single-wall carbon nanotube length distribution. IOP Publishing Nanotechnology
15. Mohammad Hemmat Esfe, Seyfolah Saedodin, Mojtaba Biglari, Hadi Rostamian. (2015). Experimental investigation of thermal conductivity of CNTs-Al₂O₃/water: A statistical approach. International Communications in Heat and Mass Transfer. pp. 29-33.
16. Mridula Guin and N.B. Singh. (2023). Nanomaterials: Overview and Historical Perspectives, Materials Research Foundations, Vol. 135, pp 1-22.
17. Morán López J. L., Rodríguez López J. L. (2012). Los Materiales Nanoestructurados: Sus propiedades y aplicaciones en la revolución científica y tecnológica del siglo XXI. Sociedad Mexicana de Física y Fondo de Cultura Económica.
18. Volder, Michael F. L., Tawfick, Sameh H., Baughman, Ray H., Hart, A. John. (2013). Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. Science. 339, 535-539.
19. Collins, P., Avouris, P. (2000). Nanotubes for Electronics. Scientific American Inc. 283. pp. 62-69.
20. Baughman, R., Zakhidov, A., Heer, W. (2002). Carbo Nanotubes-the Route toward Applications. Science's compass. 297, 787-792.
21. Venkataraman, A., Amadi, E.V., Chen, Y. et al. (2019). Carbon Nanotube Assembly and Integration for Applications. Nanoscale Res Lett 14, 220.
22. Severin N. Habisreutinger, Robin J. Nicholas, Henry J. Snaith. (2006). Carbon Nanotubes in Perovskite Solar Cells. Advanced Energy Materials.
23. Amin Termeh Yousefi, Minoru Fukumori, Pandey Reetu Raj, Polin Liu, Lingxiang Fu, Samira Bagheri, Hirofumi Tanaka. (2016). Process on nanoparticle-based carbon nanotube complex: fabrication and potential application. Rev. Inorg. Chem.
24. Amit A. Deshmukh, Sabelo D. Mhlana, Neil J. Coville. (2010). Carbon spheres. Materials Science and Engineering R 70. pp. 1-28.

25. Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu. (2000). Monodispersed colloidal spheres: old materials with new applications. *Adv. Mater.* 12 pp. 693.
26. Binns, C. (2021). *Introduction to nanoscience and nanotechnology*. John Wiley & Sons.
27. Pope, C. J., Marr, J. A., & Howard, J. B. (1993). Chemistry of fullerenes C60 and C70 formation in flames. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(42), 11001-11013.
28. M. Inagaki. (1997). Discussion of the formation of nanometric texture in spherical carbon bodies., *Carbon* 31. pp. 711.
29. Serp, R. Feurer, Kalck, Y. Kihn, J.L. Faria, J.L. Figueiredo. (2001). A chemical vapour deposition process for the production of carbon nanospheres. *Carbon* vol 39. pp. 621.
30. D. B. Buchholz, S. P. Doherty, R.P.H. Chang. (2003). Mechanism for the growth of multiwalled carbon-nanotubes from carbon black., *Carbon* vol 41. pp. 1625.
31. Z. L. Wang, Z. C. Wang, J. (1996). Pairing of Pentagonal and Heptagonal Carbon Rings in the Growth of Nanosize Carbon Spheres Synthesized by a Mixed-Valent Oxide-Catalytic Carbonization Process. *Phys. Chem.* 100.
32. Z. C. Kang, Z. L. Wang, J. (1996). On Accretion of Nanosize Carbon Spheres *Phys. Chem. B* 100.
33. Peigney, A., Laurent, Ch., Flahaut, E., Bacsa, R. R., Rousset, A. (2001). Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon*. 39. pp. 507-514.
34. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., and Saito, R. (1995). Physics of carbon nanotubes. *Carbon*. 33. pp. 883-891.
35. Gogotsi, Y. (2006) *Nanotubes and nanofibers*. Taylor and Francis group. pp. 1-10.
36. Nikita Gupta, Shipra Mital Gupta, S. K. Sharma. (2019). Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications. *Carbon Letters*.

37. Urcuyo, R., González-Flores, D., & Cordero-Solano, K. (2021). Perspectivas y aplicaciones reales del grafeno después de 16 años de su descubrimiento. *Revista Colombiana de Química*, 50(1), 51-85.
38. Xiao Huang, Zongyou Yin, Shixin Wu, Xiaoying Qi, Qiyuan He, Qichun Zhang, Qingyu Yan, Freddy Boey, Hua Zhang. (2011). Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Nano Micro Small*. pp. 1876-1902.
39. Gao, W. (2015). The Chemistry of Graphene Oxide. In: Gao, W. (eds) *Graphene Oxide*. Springer, Cham.
40. C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Leek, J. E. Fischer. (1997). Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature* Vol 388. pp. 756-758.
41. Yibo Yan, Jianwei Miao, Zhihong Yang, Fang-Xing Xiao, Hong Bin Yang, Bin Liu and Yanhui Yang. (2015). Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications. *Chem. Soc. Rev.*
42. Wasel, W., Kuwama, K., Reilly, P.T.A., Saito, K. (2007). Experimental characterization of the role of hydrogen in CVD synthesis of MWCNTs. *Carbon*. 45. pp. 833-838.
43. Mukul Kumar, Yoshinori Ando. (2010). Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* Vol. 10. pp. 3739–3758.
44. Ming Su, Bo Zheng, Jie Liu. (2000). A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity. *Chemical Physics Letters* 322. pp. 321–326.
45. Ruiz Hernández, Ali Roberto, Gutiérrez Cruz, Adrián, Luna, Daniela, Vega, José Fernando, Patiño Guillén, Gerardo, Lozano, Alan, & Campos-Delgado, Jessica. (2021). Síntesis de nanoestructuras de carbono mediante la Técnica de Deposición Química de Vapores: una revisión general. *TIP. Revista especializada en ciencias químico-biológicas*, 24, e323.

46. Neha Arora, N.N. Sharma. (2014). Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond and Related Materials*. 50, pp. 135-150.
47. Chen, C., Chen, W., Zhang, Y. (2005). Synthesis of carbon nano-tubes by pulsed laser ablation at normal pressure in metal nano-sol. *Physica E*. 28. pp. 121-127.
48. Justyna Chrzanowska, Jacek Hoffman, Artur Małolepszy, Marta Mazurkiewicz, Tomasz A. Kowalewski, Zygmunt Szymanski, Leszek Stobinski. (2015). Synthesis of carbon nanotubes by the laser ablation method: Effect of laser wavelength. *Phys. Status Solidi B* 252, No. 8, pp. 1860–1867.
49. W. K. Hsu, M. Terrones, J. P. Hare, H. Terrones, H. W. Kroto, D. R. M. Walton. (1996). Electrolytic formation of carbon nanostructures. *Chemical Physics Letters* 262. pp. 161-166.
50. Terrones, M. (2004). Carbon Nanotubes: Synthesis and Properties, Electronic Devices and Other Emerging Applications. *Int. Mat. Rev.* 49. pp. 325-377.
51. Yi Cheng, San Ping Jiang. (2015). Advances in electrocatalysts for oxygen evolution reaction of water electrolysis-from metal oxides to carbon nanotubes. *Progress in Natural Science: Materials International*, 25, Issue 6, pp. 545-553.
52. Liwen Hu, Yang Song, Prof. Dr. Shuqiang Jiao, Yingjun Liu, Jianbang Ge, Handong Jiao, Jun Zhu, Junxiang Wang, Prof. Dr. Hongmin Zhu, Prof. Dr. Derek J. Fray. (2016). Direct Conversion of Greenhouse Gas CO₂ into Graphene via Molten Salts Electrolysis. *ChemSusChem* 9, pp. 588-594.
53. Ando, Y., et al. (2004). Growing carbon nanotubes. *Materials Today* 7(10). pp. 22-29.
54. Sahoo, N.G., et al. (2010). Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science* 35(7). pp. 837-867.
55. Mawhinney, D.B., et al. (2000). Surface defect site density on single walled carbon nanotubes by titration. *Chemical Physics Letters* 324(1). pp. 213-216.

56. Navarro-Espinoza, Sofía, Meza-Figueroa, Diana, Soto-Puebla, Diego, Castañeda, Beatriz, & Pedroza-Montero, Martín. (2021). Nanopartículas: efectos en la salud humana y el medio ambiente. *Epistemus* 15 (30). pp. 58-64.
57. Vázquez-Muñoz, Roberto, & Huerta-Saquero, Alejandro. (2018). Toxicidad de los nanomateriales de interés biomédico en los sistemas biológicos. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 11 (20), 65-75.
58. Medina-Pérez, Gabriela, & Fernández-Luqueño, Fabián. (2018). Nanotoxicidad: retos y oportunidades. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 11 (20), 7-16.
59. T. J. Imholt, C. A. Dyke, B. Hasslacher, J. M. Perez, D. W. Price, J. A. Roberts, J. B. Scott, A. Wadhawan, Z. Ye, and J. M. Tour. (2003). Nanotubes in Microwave Fields: Light Emission, Intense Heat, Outgassing, and Reconstruction. *Chem. Mater* 15. pp. 3969-3970.
60. D'Mello, S., Cruz, C., Chen, ML. et al. (2017). The evolving landscape of drug products containing nanomaterials in the United States. *Nature Nanotech* 12, pp. 523-529.
61. Ramirez, M., Gavilán, A., Martínez, M. (2004). La química verde en México. *Gaseta ecológica* 72. pp. 35-44.
62. Mukul Kumar, Yoshinori Ando. (2007). Carbon Nanotubes from Camphor: An Environment-Friendly Nanotechnology. *Journal of Physics: Conference Series* 61. pp. 643–646.
63. Robert J. Andrews, Catriona F. Smith, Andrew J. Alexander. (2006). Mechanism of carbon nanotube growth from camphor and camphor analogs by chemical vapor deposition. *Carbon* 44. pp. 341–347.
64. Mukul Kumar, Yoshinori Ando. (2003). Single-wall and multi-wall carbon nanotubes from camphor—a botanical hydrocarbon. *Diamond and Related Materials* 12. pp. 1845–1850.

65. M. Sharon., W. K. Hsu., H. W. Kroto., D. R. M. Walton., A. Kawahara., T. Ishihara., Y. Takita. (2002). Camphor-based carbon nanotubes as an anode in lithium secondary batteries. *Journal of power sources* 104. pp. 148-153.
66. Pradip Ghosh, Rakesh A. Afre, T. Soga, T. Jimbo. (2007). A simple method of producing single-walled carbon nanotubes from a natural precursor: Eucalyptus oil. *Materials Letters* 61. pp. 3768–3770.
67. S. Paul, S. K. Samdarshi. (2011). A green precursor for carbon nanotube synthesis. *NEW Carbon Materials* Vol. 26.
68. Rajesh Kumar, Radhey Shyam Tiwari, Onkar Nath Srivastava. (2011). Scalable synthesis of aligned carbon nanotubes bundles using green natural precursor: neem oil. *Nanoscale Research Letters*. pp. 6-92.
69. Contreras, J. J., Ambriz, J. M., Gutiérrez, C. J., Granados, F. G., Flores, N., Vásquez, S. R., Mondragón, M. L., García, L., ... Domratcheva, L. (2018). Electrical conductivity and Vickers hardness enhancement by pristine and functionalized MWCNTs incorporation in polycaprolactam matrix. *Journal of materials science: Materials in electronics*.
70. Zhuyin Sui, Qinghan Meng, Xuetong Zhang, Rui Ma and Bing Cao. (2012). Green synthesis of carbon nanotube–graphene hybrid aerogels and their use as versatile agents for water purification. *Journal of Materials Chemistry* Vol. 22. pp. 8767-8771.
71. Douglas, R. (2008). Carbon nanotubes gas and vapor sensors. *Angewandte Chemie. Int. Ed.* Vol. 47. pp. 6550-6570.
72. Abdullah A. Alazemi, Vinodkumar Etacheri, Arthur Dysart, Lars-Erik Stacke, Vilas Pol, Farshid Sadeghi. (2015). Ultrasooth Submicron Carbon Spheres as Lubricant Additives for Friction and Wear Reduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces*.
73. Rivas M, R. J. (2007). Aplicaciones Actuales y Futuras de los Nanotubos de Carbono. *Informe de Vigilancia Tecnológica* 11. pp. 21-66.
74. Michael S. Arnold, Alexander A. Green, James F. Hulvat, Samuel I. Stupp, Mark C. Hersam. (2006). Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nature nanotechnology* Vol. 1. pp. 60-65.

75. Cintas, I. (2006). Nanotecnología: La revolución industrial del siglo XXI. UCM Madrid. Vol. 2. pp. 11.
76. Robinson, J.T., Welsher, K., Tabakman, S.M. et al. (2010). High performance in vivo near-IR ($>1\ \mu\text{m}$) imaging and photothermal cancer therapy with carbon nanotubes. *Nano Res.* 3, 779–793.
77. Ruediger Klingeler, Silke Hampel, Bernd Buechner. (2009). Carbon nanotube based biomedical agents for heating, temperature sensing and drug delivery. *Int. Journal of Hyperthermia* 24. pp. 496-505.
78. Zhuang Liu, Scott Tabakman, Zhuo Chen, Hongjie Dai. (2009). Preparation of Carbon Nanotube Bioconjugates for Biomedical Applications. *Nature Protocols* 4. pp. 1372-1382.
79. P. Ferreira, M. Riscado, S. Bernardo, M. G. Freire, J. L. Faria, APM. Tavares, CG. Silva, F. Sousa. (2023). Pristine Multi-walled carbon nanotubes for a rapid and efficient plasmid DNA clarification. *Separation and Purification Technology* 320. pp. 124224.
80. Zahir Ali, Maged F. Serag, Gozde S. Demirer, Bruno Torre, Enzo di Fabrizio, Markita P. Landry, Satoshi Habuchi, and Magdy Mahfouz. (2022). DNA–Carbon Nanotube Binding Mode Determines the Efficiency of Carbon Nanotube-Mediated DNA Delivery to Intact Plants. *ACS Applied Nano Materials* 5 (4), 4663-4676.
81. Nadeem Hussain Solangi, Rama Rao Karri, Nabisab Mujawar Mubarak, Abdul Sattar Jatoi, et al. (2024). 16 - Applications of carbon nanotubes-based biosensors: a comprehensive review. *Water Treatment Using Engineered Carbon Nanotubes. Micro and Nano Technologies.* pp. 457-477.
82. Lin Bao, Xuejing Cui, Monika Mortimer, Xiaoyu Wang, Junguang Wu, Chunying Chen. (2023). The renaissance of one-dimensional carbon nanotubes in tissue engineering. *Nanotoday* 49.
83. Murjani, B.O., Kadu, P.S., Bansod, M. et al. (2022). Carbon nanotubes in biomedical applications: current status, promises, and challenges. *Carbon Lett.* 32, pp. 1207-1226.

84. Maghima M., Suresh Sagadevan, Boojhana E, Is Fatimah, J. Anita Lett, Srikanta Moharana. (2024). Enhancing biocompatibility and functionality: Carbon nanotube-polymer nanocomposites for improved biomedical applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 99.
85. A. Ravve. (2012). *Principles of Polymer Chemistry*. Springer New York, NY.
86. Das, T. K., & Prusty, S. (2012). Review on Conducting Polymers and Their Applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51(14), 1487–1500.
87. Rodgers, B. (Ed.). (2004). *Rubber Compounding: Chemistry and Applications*. CRC Press.
88. Subramaniam, A. (1995). The chemistry of natural rubber latex. *Immunology and Allergy Clinics of North America* 15. pp. 1-20.
89. Ignatz-Hoover, F., To, B. H., & Rodgers, B. (2004). Rubber compounding: chemistry and applications. *Rubber Compounding: Chemistry and Applications*.
90. Rodríguez Garraza, A. L. (2015). Estudio de la microestructura y su influencia en propiedades físicas del caucho polibutadieno y caucho poliisopreno reticulado con peróxido. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.
91. James E. Mark, Burak Erman and C. Michael Roland. (2013). *The Science and Technology of Rubber*. Academic Press.
92. Gagandeep Singh, Aishna Mahajan and Manoj Kumar. (2018). A Review Paper on Vulcanization of Rubber and It's Properties. *Global Journal of Engineering Science And Researches*.
93. Sánchez, G. and R. Askeland. (2013) *Ciencia e ingeniería de los materiales*. pp. 651-696.
94. J. M. Ambriz Torres, C. J. Gutiérrez García, J. J. Contreras Navarrete, F. G. Granados Martínez, D. L. García Ruiz, N. Flores Ramírez, ..., L. Domratcheva Lvova. (2019). Synthesis and Characterization of Carbon Spheres/Poly(Methyl Methacrylate) Composites with Enhanced Electrical Conductivity and Vickers Microhardness. *Journal of Electronic Materials*.

95. Kausar, A., Rafique, I., & Muhammad, B. (2016). Review of Applications of Polymer/Carbon Nanotubes and Epoxy/CNT Composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(11), 1167–1191.
96. Biao Chen, Shufeng Li, Hisashi Imai, Lei Jia, Junko Umeda, Makoto Takahashi, Katsuyoshi Kondoh. (2015). An approach for homogeneous carbon nanotube dispersion in Al matrix composites. *Materials & Design* 72. pp. 1-8.
97. Han, T., Wang, H., Jin, X. et al. (2015). Multiscale carbon nanosphere–carbon fiber reinforcement for cement-based composites with enhanced high-temperature resistance. *J Mater Sci* 50. pp. 2038–2048.
98. Xianxian Sun, Chuanjin Huang, Lidong Wang, Lei Liang, Yuanjing Cheng, Weidong Fei, Yibin Li. (2020). Recent Progress in Graphene/Polymer Nanocomposites. *Adv. Mater.* 33. pp. 1-28.
99. W. K. Chee, H. N. Lim, N. M. Huang and I. Harrison. (2015). Nanocomposites of graphene/polymers: a review. *RSC Adv* 5. pp. 1-93.
100. David Brandon, Wayne D. Kaplan. (2008). *Microstructural Characterization of Materials*. John Wiley & Sons Ltd.
101. Peter W. Hawkes, John C. H. Spence. (2008). *Science of Microscopy*. Springer. pp. 133-272.
102. Frank, L. (2002). *Advances in Scanning Electron Microscopy*. Advances in imaging and electron physics. 123. pp. 327-370.
103. Oatley, C. W. (1981). The early history of the scanning electron microscope. *J. Appl. Phys.* 53. pp. 1-13.
104. Bogner, A., Jouneau, P. H., Thollet, G., Basset, D., Gauthier, C. (2007). A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging. *Micron* 38. pp.390-401.
105. Hamada, N., Sawada, S. Oshiyama A. (1992). New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules. *Phys. Rev. Lett.* 68. pp. 1579-1581.
106. Mahdiani, M., Soofivand, F., Ansari, F., & Salavati-Niasari, M. (2018). Grafting of CuFe₂O₄ nanoparticles on CNT and graphene: eco-friendly

- synthesis, characterization and photocatalytic activity. *Journal of cleaner production*, 176, 1185-1197.
107. C. S. Pérez Martínez, P. J. Ortiz del Toro. (2010). *Espectroscopía: Introducción/UV-Visible/IR-Raman/Masas*. Editorial Félix Varela. La Habana Cuba.
 108. Bernhard Schrader. (1995). *Infrared and Raman spectroscopy: Methods and applications*. VCH.
 109. Rakov, E. G., Grishin, D. A., Gavrilov, Yu. V., Rakova, E. V., Nasibulin, A. G., Jiang, H., Kauppinen E. I. (2004). The morphology of pyrolytic carbon nanotubes with a small number of walls. *Russ J. Phys. Chem* 78. pp. 1966-1971.
 110. Hussain, S., Jha, P., Chouksey, A., Raman, R., Islam, S.S., Islam, T., Choudhary, P.K., Harsh. (2011). Spectroscopic Investigation of Modified Single Wall Carbon Nanotube. *Journal of modern physics*. 2. pp. 538-543.
 111. Zheling Li, Libo Deng, Ian A. Kinloch, Robert J. Young. (2023). Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres. *Progress in Materials Science* 135.
 112. Weiwei Chang, Tao Luo, Tianxiang Zhu, Qianqian Li, Bo Lu, Zhen-Yan Deng, Yi Liu, Takahiro Maruyama, and Xinluo Zhao. (2023). Anti-Stokes Raman Scattering of the Smallest Carbon Nanowires Made of Long Linear Carbon Chains Inserted inside Single-Walled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C* 127 (25), 12068-12076.
 113. Khalid Miah, David K. Potter. (2017). A review of Hybrid Fiber-Optic distributed simultaneous vibration and temperature sensing technology and it's geophysical application. *Sensors* 17.
 114. Khisamov, R.K., Nazarov, K.S., Zubairov, L.R. et al. (2015). Fabrication, microstructure, and microhardness of copper composites reinforced by carbon nanotubes. *Phys. Solid State* 57. pp. 1206–1212.
 115. Hotami, M. M., & Yang, S. (2023). Investigation on Micro-Hardness, Surface Roughness and SEM of Nano TiO₂/B₄C/Graphene Reinforced AA

- 7075 Composites Fabricated by Frictional Stir Processing. *Crystals*, 13(3), pp. 522.
116. S. Prem kumar, S.T. Selvamani, M. Vigneshwar, S.J. Hariharan. (2018). Tensile, Microhardness, and Microstructural Analysis on Mg-CNT Nano Composites. *MaterialsToday: Proceedings* 5. pp. 7882-7888.
 117. A. Mora, P. Verma, S. Kumar. (2020). Electrical conductivity of CNT/polymer composites: 3D printing, measurements and modeling. *Composites Part B: Engineering* 183. pp. 107600.
 118. Van Der Pauw L J. (1958). A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape *Philips Res. Rep.* 13. pp. 1–9.
 119. Van Der Pauw L J. (1961). Determination of resistivity tensor and Hall tensor of anisotropic conductors *Philips Res. Rep.* 16. pp. 187–95.
 120. Yanbo Yao, Xiaoshuang Duan, Jiangjiang Luo and Tao Liu. (2017). Two-probe versus van der Pauw method in studying the piezoresistivity of single-wall carbon nanotube thin films. *Nanotechnology* 28.
 121. William M. Mendenhall, Terry L. Sincich. (2015). *Statistics for Engineering and the Sciences*. CRC Press. Taylor & Francis Group.
 122. Siegmund Brandt. (2014). *Data Analysis: Statistical and Computational Methods for Scientists and Engineers*. Springer.
 123. Verma, S. P. (2005). *Estadística básica para el manejo de datos experimentales: Aplicación en la Geoquímica (Geoquimiometría)*. Universidad Nacional Autónoma de México, México, D. F., 186 p.
 124. Verma, S. P. (2016). *Análisis estadístico de datos composicionales*. Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 746 p.
 125. Ferré, J., Rius, F. X. (2002). *Introducción al diseño estadístico de experimentos*. Departamento de Química Analítica y Química Orgánica.
 126. Napolitano, H. (2010). *Diseño de Experimentos*. *Industria y química* Vol 354. pp 62-78.
 127. Dean, Angela., Voss, Daniel., Draguljic, Daniel. (2017). *Design and Analysis of Experiments*. Springer.

128. Humberto Gutiérrez Pulido, Román de la Vara Salazar. (2008). *Análisis y diseño de experimentos*. McGraw Hill. 545 p.
129. Contreras, J. J., Granados, F. G., Durán, A., Domratheva, L., Flores, N., Gutiérrez, C. J., Aguilar, O., Mondragón, M. L. (2016). Taguchi experimental design in carbon nanomaterials synthesis. IMECE 2016.
130. Jiju Antony, Frenie Jiju Antony. (2001). *Teaching the Taguchi method to industrial engineers*. MCB University Press. pp. 141-149.
131. Jahanshahi, M., Jabari, R., Raoof, J., Khorram, M. (2009). Optimization of experimental conditions for fabrication of carbon nanotubes based on Taguchi robust design method. *International Journal Nanoscience and Nanotechnology*. pp 9-17.
132. Santagelo, S., Messina, G., Malara, A., Lisi, N., Dikonimos, T., Capasso, A., Ortolani, L., Morandi, V., Faggio, G. (2013). Taguchi optimized synthesis of Graphene films by copper catalyzed ethanol decomposition. *Diamond & Related Materials*. pp. 73-78.
133. Poiré-De la Cruz, D.R., García-Ruiz, D.L., Ignacio-De la Cruz, J.L. et al. (2022). The use of Taguchi statistical tool for synthesis of carbon nanostructures by chemical vapor deposition from EPS. *MRS Advances* 7. pp. 956–961.
134. Carmen Judith Gutiérrez-García, Jael Madaí Ambriz-Torres, José de Jesús Contreras-Navarrete, Francisco Gabriel Granados-Martínez, Diana Litzajaya García-Ruiz, Leandro García-González, Luis Zamora-Peredo, Luis Fernando Ortega-Varela, Arlette Richaud, Francisco Méndez, Lada Domratheva-Lvova. (2019). Synthesis of carbon spheres by atmospheric pressure chemical vapor deposition from a serial of aromatic hydrocarbon precursors. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 112. pp. 78-85.
135. Granados-Martínez FG, Contreras-Navarrete JJ, Ambriz-Torres JM, et al. (2018). MWCNTs-polymer composites characterization through spectroscopies: FTIR and Raman. *MRS Advances* 3(63). pp. 3757-3762.

136. Ambriz-Torres, J.M., Gutiérrez-García, C.J., García-Ruiz, D.L. et al. (2020). Electrical conductivity and Vickers microhardness of composites synthesized from multiwalled carbon nanotubes and carbon spheres with poly(methyl methacrylate): a comparative study. *J Mater Sci: Mater Electron* 31. pp. 7411–7422.
137. Abiodun Oluwalowo, Nam Nguyen, Songlin Zhang, Jin Gyu Park, Richard Liang. (2019). Electrical and thermal conductivity improvement of carbon nanotube composites. *Carbon* 146. pp. 224-231.

Jaime Abraham Guzmán Fuentes

DESARROLLO DE UN MATERIAL COMPUESTO A PARTIR DE CAUCHO NATURAL Y NANOESFERAS DE CARBONO.pdf

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:490428030

Fecha de entrega

2 sep 2025, 10:41 a.m. GMT-6

Fecha de descarga

2 sep 2025, 10:46 a.m. GMT-6

Nombre del archivo

DESARROLLO DE UN MATERIAL COMPUESTO A PARTIR DE CAUCHO NATURAL Y NANOESFERAS DEpdf

Tamaño del archivo

6.1 MB

157 páginas

34.831 palabras

201.176 caracteres

18% Similitud general

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

Filtrado desde el informe

- Texto citado
- Texto mencionado
- Coincidencias menores (menos de 10 palabras)

Fuentes principales

- 18%  Fuentes de Internet
- 10%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alerta de integridad para revisión

-  **Texto oculto**
311 caracteres sospechosos en N.º de páginas
El texto es alterado para mezclarse con el fondo blanco del documento.

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	DESARROLLO DE UN MATERIAL COMPUESTO A PARTIR DE CAUCHO NATURAL Y NANOESFERAS DE CARBONO	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	JAIME ABRAHAM GUZMÁN FUENTES	0619525f@umich.mx
Director	LADA DOMRATCHEVA LVOVA	ladamex@yahoo.es
Codirector	JOSÉ DE JESÚS CONTRERAS NAVARRETE	josecontrerasna@gmail.com
Coordinador del programa	GILBERTO GONZÁLEZ ÁVALOS	gilmichga@yahoo.com.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	✓ 11 JAIME ABRAHAM GUZMÁN FUENTES
Lugar y fecha	MORELIA MICHOACÁN 1-SEPTIEMBRE-2025