



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**
**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA
Y MATERIALES.**



**“EVALUACIÓN DE LA MICRODUREZA Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN
DE ALEACIONES NANOESTRUCTURADAS Al-Mg-NTCs Y PROPIEDADES
CATALÍTICAS EN NTCs Y NTCs-NPsAg”**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS
EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

M.C. ISMAEL SANTOS RAMOS.

DIRECTOR: DR. JUAN ZÁRATE MEDINA

CODIRECTOR: DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO

MORELIA, MICHOACÁN AGOSTO DEL 2021

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero y enorme agradecimiento a mis asesores de tesis, al Dr. Juan Zárate Medina por el apoyo brindado en todo momento para la realización de este proyecto, por sus conocimientos que fueron dando forma y ayudaron a lograr nuestros objetivos y por sus enseñanzas y consejos. De igual mi gratitud al Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo por transmitir sus ideas que ayudaron a alcanzar los resultados, por permitirme formar parte de su equipo de trabajo y por compartir su amistad, de corazón muchas gracias a los dos.

A los miembros del comité tutorial, la Dra. Georgina Carbajal Hernández, el Dr. José Lemus, el Dr. Héctor Guillermo Carreón, y al Dr Jorge Alejandro Verduzco Martínez por los conocimientos transmitidos, sus valiosas aportaciones y el apoyo brindado en la elaboración de esta tesis, Muchas gracias.

A los técnicos que forman parte del instituto, al M.C. Antonio, al M.C. Sayil, al M.C. Héctor Orozco, a la Ing. Remedios por la amistad brindada y muy especial agradecimiento al Ing. Francisco Solorio y la Sra. Victoria por su paciencia, su valioso apoyo y los consejos dados, muchas gracias.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales por recibirnos en sus instalaciones en este tiempo que formamos parte de ellos, muchas gracias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) por el apoyo económico brindado durante la realización del posgrado.

DEDICATORIA

En primer esta tesis es dedicada a Dios padre por todas bendiciones que me ha dado cada día de mi vida, por permitirme alcanzar mis metas, por darme fuerza, salud y sobre todo por cuidarme donde quiera que vaya.

A mis padres, esas grandes personas por todo su apoyo, esfuerzo y amor que me han brindado, por enseñarme a ser buena y mejores personas y siempre estuvieron junto a mí a pesar de la distancia, muchos de mis logros son gracias a ustedes y en especial éste, con todo mi amor.

A mis hermanos y familia, por todos los momentos juntos, por las ocurrencias de ustedes y en especial de mi sobrino que siempre me sacaron una sonrisa y por cuidar de mis padres.

A los asesores y profesores por su paciencia, dedicación y esfuerzo, para lograr juntos este trabajo.

A los buenos amigos que forme en el doctorado, David, Bernardo, Mario Maya, Rodrigo, José Luis, Anabel y Emanuel Reyes, quienes me brindaron su apoyo y me permitieron pasar buenos momentos. Gabriela González y familia González García, por todos los buenos permitirme formar parte de ocasiones especiales, de convivir y pasar muchos momentos agradables.

Y muy especial dedicatoria a Karina Chávez, por iniciar esta aventura juntos como novios y concluirla como esposos, por compartirme tu amor, tu apoyo, por motivarme a dar lo mejor de mí, a seguir adelante a no desistir a pesar de las circunstancias y estar siempre cuando te necesitaba, con todo mi corazón gracias, TE AMO.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	ii
DEDICATORIA.....	iii
ÍNDICE GENERAL.....	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABLAS.....	xiv
RESUMEN	xv
ABSTRACT	xvi
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.....	17
1.1 Objetivos.....	21
1.1.1 Objetivo general	21
1.1.2 Objetivos específicos.....	21
1.2 Justificación	22
1.3 Hipótesis	23
CAPITULO II. MARCO TEÓRICO.....	24
2.1 Nanotecnología.....	24
2.2 Alótropos del nano carbono.....	24
2.2.1 Fullerenos	24
2.2.2 Grafeno	26
2.2.3 Nanotubos de carbono	26
2.2.4 Tipos de enrollamiento	27
2.3 Propiedades de los nanotubos.....	29
2.3.1 Propiedades eléctricas	29
2.3.2 Propiedades mecánicas	30

2.3.3 Propiedades térmicas	30
2.4 Métodos de síntesis de los nanotubos de carbono	30
2.4.1 Descarga por arco	30
2.4.2 Ablación laser	31
2.4.3 Depositación química de vapor (CVD)	31
2.4.4 Pirólisis por pulverización	32
2.5 Purificación de nanotubos de carbono	32
2.5.1 Funcionalización.....	32
2.6 Dispersión de nanotubos de carbono	34
2.6.1 Surfactantes	35
2.7 Decoración de nanotubos de carbono con nanopartículas metálicas.....	36
2.7.1 Rutas de decoración.....	37
2.7.2 Propiedades.....	38
2.8 Materiales compuestos de matriz metálica reforzados con nanotubos de carbono	39
2.8.1 Diferentes matrices	39
2.9 Molienda mecánica.....	40
2.10 Características de las aleaciones de aluminio-magnesio	41
2.11 Ensayo de microdureza Vickers	41
2.12 Pruebas de resistencia a la corrosión	41
2.13 Degradación catalítica de colorantes orgánicos en presencia de nanoestructuras	42
2.14 REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE.....	43
2.14.1 Síntesis y purificación de nanotubos de carbono.....	43
2.14.2 Dispersión de NTCs con surfactantes.....	44
2.14.3 Mecano-síntesis de aleaciones.....	48

2.14.4	Dispersión de NTCs en la matriz de Al-Mg por molienda mecánica.....	53
CAPITULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		57
3.1	Materiales utilizados.....	58
3.2	Síntesis de nanotubos de carbono.....	59
3.3	Purificación de nanotubos de carbono.....	59
3.4	Dispersión de nanotubos de carbono mediante surfactantes comerciales	59
3.5	Mecano-síntesis de las aleaciones Al-Mg en 4 y 6% peso.	60
3.6	Decoración de nanotubos de carbono con nanopartículas de plata	60
3.7	Dispersión de los nanotubos de carbono en los polvos de matriz metálica mediante molienda mecánica de bolas.....	61
3.8	Prensado uniaxial de los polvos en verde.....	61
3.9	Sinterizado de las pastillas.....	61
3.10	Ensayo de la microdureza Vickers	62
3.11	Voltametría Cíclica.....	62
3.12	Pruebas de corrosión.....	63
3.13	Degradación catalítica de colorantes orgánicos en presencia de nanoestructuras....	63
3.14	Caracterización estructural del material	63
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSION		64
4.1	Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono.....	64
4.2	Purificación de NTCs	66
4.3	Análisis por DRX de los NTCs	67
4.4	Análisis por MET de los NTCs purificados	68
4.5	Análisis de los NTCs mediante Espectroscopía de FTIR.....	68
4.6	Espectroscopía Raman de los NTCs.....	69
4.7	Análisis mediante BET (Brunauer, Emmett y Teller) de los NTCs	71

4.8 Espectroscopía Uv-vis de la dispersión de NTCs con surfactantes	71
4.9 Análisis de la dispersión de NTCs por MEB y MET	73
4.10 Mecano-síntesis de Al-4Mg.....	74
4.11 Mecano-síntesis de Al-6Mg.....	74
4.12 Análisis de los datos de DRX	75
4.13 MEB de la aleación Al-4Mg.....	77
4.14 MEB de la aleación Al-6Mg.....	79
4.15 MET de la mecano-síntesis Al-Mg.....	80
4.16 Análisis DSC de las aleaciones	82
4.17 Dispersión del refuerzo en los polvos de matriz metálica mediante molienda mecánica.....	83
4.18 Uso de aditivos y su efecto en la densidad en verde en las aleaciones.....	84
4.19 Análisis del sinterizado de las aleaciones con aditivo.....	85
4.20 análisis DRX de las pastillas sinterizadas.....	86
4.21 Decoración de NTCs con nanopartículas de Ag.....	87
4.21.1 Concentración 10 mM	88
4.21.2 Concentración 5 mM	89
4.21.3 Concentración 1 mM	90
4.21.4 Concentración 0.5 mM	92
4.21.5 Análisis químico y estructural (EDS-DRX) de la decoración de NTCs	93
4.22 MET de la decoración de NTCS-NPs Ag.....	93
4.23 Espectroscopía FTIR de la decoración	94
4.24 Dispersión de NTCs decorados en la matriz Al-4Mg.....	95
4.25 Dispersión de NTCs decorados en la matriz Al-6Mg.....	97
4.26 MEB de la consolidación de los compuestos reforzados con NTCs decorados	98

4.27 DRX de la consolidación de los compuestos reforzados con NTCs decorados	99
4.28 Propiedades del nanocomposito Al-Mg (4 y 6 % peso) /NTCs	100
4.28.1 Microdureza Vickers	100
4.29 Propiedades químicas de los NTCs	102
4.29.1 Voltametría cíclica.....	102
4.30 Propiedades catalíticas de NTCs en la degradación de colorantes industriales	104
4.31 Propiedades catalíticas NTCs en la degradación de azul de metileno.....	107
4.32 Propiedades electroquímicas	109
4.32.1 Potencial de circuito abierto de las aleaciones y nanocompuestos.....	109
4.32.2 Polarización potenciodinámica de las aleaciones y nanocompuestos	110
4.32.3 Polarización lineal (LPR) de las aleaciones y nanocompuestos.....	113
4.32.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica	114
4.32.5 MEB de la corrosión en bioetanol	117
CAPITULO V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	119
5.1 Síntesis de NTCs.	119
5.2 Purificación de NTCs	119
5.3 Mecano-síntesis de las aleaciones Al-Mg	120
5.4 Dispersión de los NTCs en la matriz	121
5.5 Síntesis verde de NPs Ag.....	123
5.6 Corrosión	123
5.7 Decoración de NTCs-NPs Ag.....	124
5.8 Degradación de colorantes.....	126
CAPITULO V CONCLUSIONES	128
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	130
PRODUCTOS OBTENIDOS.....	148

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 2.1 Comparación en la escala nanométrica [66].</i>	25
<i>Figura 2.2 Estructura cristalina de los fulerenos [66].</i>	25
<i>Figura 2.3 Estructura cristalina del grafeno [66].</i>	26
<i>Figura 2.4 Estructura cristalina de los NTCs, a) pared simple (SWCNTs) y b) pared múltiple (MWCNTs) [66].</i>	28
<i>Figura 2.5 Vectores de los nanotubos de carbono [67].</i>	28
<i>Figura 2.6 Tipos de enrollamiento de los nanotubos de carbono [66].</i>	29
<i>Figura 2.7 Estructura del surfactante.</i>	35
<i>Figura 2.8 Análisis de NTCs sintetizados por spray pyrolysis y purificados con un tratamiento ácido a)-c) imágenes de AR-MET, e)-f) espectros FTIR [137].</i>	44
<i>Figura 2.9 Análisis de la dispersión de NTCS con surfactantes a) EDTA, b) SDS, c)-d) micrografías de MEB de las mejores concentraciones [138].</i>	45
<i>Figura 2.10 Dispersión de NTCs mediante SDS, (a) comparación con otros surfactantes, (b) espectro uv-vis de NTCs, espectro FT-IR de la dispersión y (d) concentración de SDS [139].</i>	46
<i>Figura 2.11 Dispersión de NTCS con SDS a diferentes tiempos, a) análisis por uv-vis, b) imagen de MET a 15 min de dispersión, c) 90 min de dispersión y d) imagen de alta resolución de un NTC [119].</i>	48
<i>Figura 2.12 Análisis de la molienda mecánica de la aleación Al-5Si %peso, a)-c) imágenes de MEB de las partículas, d) tamaño de cristal y e) ensayo de microdureza Vickers [95].</i>	49
<i>Figura 2.13 Análisis de la fabricación por molienda mecánica de una aleación Al-Cu-Mg después de 20 h, a) DRX, b) tamaño de cristal-deformación de la red, c)-d) polvos de molienda y e) imagen de MET en campo claro [126].</i>	50
<i>Figura 2.14 Mecano síntesis de la aleación AW 6082, (a) DRX de los tiempos de molienda, (b) tamaño de cristal en función del tiempo de molienda, (c) partícula de la aleación y (d) medición de la microdureza [127].</i>	51
<i>Figura 2.15 Aleación Al-Mg-Si, (a) análisis por DRX, (b) consolidación de los polvos a 416 MPa y 500 oC, (c) porcentaje de densificación, (d) microestructura del compacto [128].</i>	53
<i>Figura 2.16 Dispersión de NTCs en matriz de aluminio vía metalurgia de polvos, (a) espectro de IR de funcionalización de los NTCs, (b) y (c) NTCs dispersos en partículas de</i>	

Al, (d) DRX del compuesto, (e) alta resolución del compuesto con fases presentes [134].	54
Figura 2.17 Material compuesto obtenido mediante un molino planetario, (a) medición de la microdureza, (b) análisis por DRX, (c) fases presentes analizadas por MET y (d) ensayo de tensión [135].	56
Figura 3.1 Esquema experimental.	57
Figura 3.2 Configuración de la celda electroquímica para las técnicas de polarización linear y voltametría cíclica.	62
Figura 4.1 Análisis mediante MEB de los NTCs sintetizados.	65
Figura 4.2 Caracterización de los NTCs después del proceso de purificación, a-d) micrografías de MEB a diferentes magnificaciones y e) análisis químico mediante EDS.	66
Figura 4.3 Análisis de los NTCs por DRX a) sin purificar y b) purificados.	67
Figura 4.4 Imágenes de alta resolución de MET a) nanotubo de carbono, b) nanopartícula de hierro en punta de NTCs.	68
Figura 4.5 Análisis por espectroscopía de FTIR de los NTCs a) sin purificar y b) purificados.	70
Figura 4.6 Análisis de los NTCs mediante espectroscopía Raman a) sin purificar y b) purificados.	70
Figura 4.7 Análisis de la isoterma de BET de los NTCs sintetizados y purificados.	71
Figura 4.8 Espectros de Uv-vis, a) surfactante ATMP a diferentes concentraciones, b) surfactante NF a diferentes concentraciones.	72
Figura 4.9 Imágenes de MEB de la dispersión usando las mejores concentraciones de a) ATMP, b) NP y c) Imagen de MET de campo claro de la dispersión utilizando el tensoactivo ATMP.	74
Figura 4.10 Análisis de la mecano-síntesis de la aleación Al-4Mg % peso mediante difracción de rayos X.	75
Figura 4.11 Análisis de la mecano-síntesis de la aleación Al-6Mg % peso mediante difracción de rayos X.	76
Figura 4.12 Análisis de los datos obtenidos por DRX de los diferentes tiempos de molienda, a),b) parámetro de red contra cuantificación de fase y c),d) tamaño de cristal contra deformación de la red.	78
Figura 4.13 Análisis mediante MEB de los polvos Al-Mg 4% peso a)-e) a diferentes tiempos de molienda y f) análisis químico EDS.	79

<i>Figura 4.14 Análisis mediante MEB de los polvos Al-Mg 6% peso a)-e) a diferentes tiempos de molienda y f) análisis químico EDS.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 4.15 Análisis mediante MET de la mecano-síntesis de la aleación Al-6Mg, a) imagen de campo claro, b) imagen de campo oscuro y c) imagen de ARMET.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 4.16 Análisis DSC de las aleaciones mecánica, a) Al-4Mg y b) Al-6Mg.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 4.17 a)-d) Análisis mediante MEB de la dispersión del refuerzo en la matriz y e) análisis químico EDS.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 4.18 Análisis mediante micrografías de MEB de las pastillas utilizando diferentes concentraciones de aditivos, a) sin aditivos, b) 1%, c) 5 %, d) 10% y e) gráfica del densificado.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 4.19 Imágenes MEB del sinterizado de las pastillas con diferentes concentraciones de alcohol polivinílico, a) 1%, b) 5% y c) 10%.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 4.20 Análisis mediante DRX de las pastillas con diferentes concentraciones de APV, a) 1%, b) 5% y c) 10%.</i>	<i>87</i>
<i>Figura 4.21 Decoración de NTCs utilizando la concentración 10 mM de AgNO₃, a) análisis mediante Espectroscopía de Uv-vis a diferentes tiempos, b), c) y d) análisis mediante MEB-LABE a 60 min, 24 h y 48 h de reacción, respectivamente.</i>	<i>89</i>
<i>Figura 4.22 Decoración de NTCs utilizando la concentración 5 mM de AgNO₃, a) análisis mediante Espectroscopía de Uv-vis a diferentes tiempos, b), c) y d) análisis mediante MEB-LABE a 30 min, 60 min y 24 h de reacción, respectivamente.</i>	<i>90</i>
<i>Figura 4.23 Decoración de NTCs utilizando la concentración 1 mM de AgNO₃, a) análisis mediante Espectroscopía de Uv-vis a diferentes tiempos, b), c) y d) análisis mediante MEB-LABE a 30 min, 60 min y 24 h de reacción, respectivamente.</i>	<i>91</i>
<i>Figura 4.24 Decoración de NTCs utilizando la concentración 0.5 mM de AgNO₃, a) análisis mediante Espectroscopía de Uv-vis a diferentes tiempos, b), c) y d) análisis mediante MEB-LABE a 30 min, 60 min y 24 h de reacción, respectivamente.</i>	<i>92</i>
<i>Figura 4.25 Caracterización química y estructural de la decoración de NTCs, a) análisis por EDS y b) patrón de DRX.....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 4.26 Análisis de la decoración de los MWCNT, a)-b) imágenes del MET de campo claro, c)-d) imágenes de AR-MET de los NPs Ag distribuidas en los NTCs.</i>	<i>94</i>
<i>Figura 4.27 Espectros FT-IR de los NTCs a) purificados y b) decorados con NPs Ag.....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 4.28 Análisis mediante MEB de la dispersión de los nanotubos de carbono decorados en la matriz de Al-4% Mg.....</i>	<i>96</i>

<i>Figura 4.29 Análisis mediante MEB de la dispersión de los nanotubos de carbono en la matriz de Al-6% Mg.</i>	97
<i>Figura 4.30 Efecto de la temperatura de sinterización en la consolidación del material a diferentes temperaturas, a) 480 °C, b) 500 °C, c) 540 °C y d) 580°C.</i>	99
<i>Figura 4.31 Análisis mediante EDS de las pastillas sinterizadas a diferentes temperaturas, a) 480 °C, b) 500 °C, c) 540 °C, d) 580°C y e) porcentaje de O.</i>	99
<i>Figura 4.32 Patrón de DRX de los polvos de la aleación combinados con los polvos de la matriz, mediante molienda mecánica.</i>	100
<i>Figura 4.33 Análisis de la microdureza para los diferentes aleaciones de Al- a) 4% y b) 6% Mg, materiales compuestos con NTCs c) 4% y d) 6% Mg y nanotubos decorados con Ag como refuerzo e) y f) para 4% y 6%, respectivamente.</i>	101
<i>Figura 4.34 Voltamperogramas de los nanotubos de carbono a) sin purificar, b) purificados y c) NTCs decorados con NPs Ag</i>	102
<i>Figura 4.35 Voltamperogramas de las aleaciones a) Al-4Mg, b) Al-6Mg y de las aleaciones con NTCs c) Al-4%Mg y d) Al-6%Mg.</i>	103
<i>Figura 4.36 Espectros Uv-vis del análisis de la degradación de MB, RhB y MO usando a)-c) NTCs dispersos, y d)-f) solución de NaBH₄.</i>	104
<i>Figura 4.37 Espectros Uv-vis de la degradación de MB, RhB y MO usando a)-c) NTCs sintetizados +NaBH₄, y d) -f) NTCs dispersos+NaBH₄.</i>	105
<i>Figura 4.38 a) Velocidades de degradación de los tintes y b) medición de la banda prohibida...</i>	106
<i>Figura 4.39 Espectro FT-IR de los NTCs en contacto con NaBH₄.</i>	107
<i>Figura 4.40 (a) - (d) Espectros Uv-vis del catalizador NTCs/ NPs Ag en la degradación del colorante azul de metileno después de cuatro ciclos de reutilización.</i>	108
<i>Figura 4.41 a) Degradación del colorante con NaBH₄, b) Curvas de velocidad de degradación de MB del catalizador NTCs-NPs Ag durante cuatro ciclos.</i>	109
<i>Figura 4.42 Análisis del valor de OCP en función del tiempo para los diferentes compuestos de base de Al en Etanol grado combustible.</i>	110
<i>Figura 4.43 Curvas de polarización potenciodinámica para las diferentes compuestos de Al en etanol grado combustible.</i>	112
<i>Figura 4.44 Cambio en el valor de R_p con el tiempo, para los diferentes compositos de matriz de Al en FGE.</i>	113
<i>Figura 4.45 Diagramas de a) Nyquist y b) Bode para los diferentes compuestos de matriz de Al-Mg en FGE.</i>	114

<i>Figura 4.46 Circuitos eléctricos utilizados para simular datos EIS para los diferentes compuestos de base Al en FGE.....</i>	<i>116</i>
<i>Figura 4.47 Micrografías de MEB de los materiales a) Al puro, b) Al-4Mg y c) Al-4Mg-NTCs analizados en FGE.</i>	<i>118</i>
<i>Figura 5.1 Ostwald ripening observado en la decoración de NTCs mediante la síntesis verde.</i>	<i>125</i>
<i>Figura 5.2 Imágenes de AR-MET del fenómeno de Ostwald ripening en la decoración de NTCs-NPs Ag.....</i>	<i>126</i>

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Grupos funcionales [78].....	33
Tabla 3.1 Reactivos utilizados.	58
Tabla 4.1 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de los compositos de matriz de Al en FGE.....	111
Tabla 4.2 Parámetros utilizados para ajustar los datos EIS para los compositos de matriz de Al en FGE.....	115

RESUMEN

En este trabajo, se sintetizaron aleaciones nanoestructuradas de Al-Mg (4, 6% en peso) y se reforzaron con un 0.5% en peso de NTCs mediante molienda mecánica de bolas. Los polvos molidos se compactaron uniaxialmente y sinterizaron. Los NTCs se prepararon mediante el método de pirólisis por aspersión, se purificaron mediante tratamiento ácido (1HCl:3HNO₃) y se dispersaron en soluciones acuosas incorporando los tensioactivos comerciales ácido amino trimetilfosfónico (ATMP) y Nonilfenol (NF). Se realizaron pruebas de microdureza Vickers en los compactos y nanocompuestos. Así mismo, se aplicaron diferentes técnicas de corrosión en bioetanol potencial de circuito abierto (OCP), resistencia a la polarización lineal (LPR) y espectroscopía de impedancia electroquímica (IES). Los NTC se decoraron con Ag NP empleando un método verde utilizando *Hamelia patens*. En particular, los NTCs y los NTCs decorados se evaluaron como materiales catalíticos en la degradación de tintes industriales: azul de metileno (MB), naranja de metilo (MO) y rodamina B (RhB). La caracterización estructural se realizó en cada etapa del proceso utilizando técnicas MEB, MET, DRX, BET, Raman, FT-IR y UV-vis. Los resultados indican que las aleaciones se obtuvieron después de 24 y 30 h de molienda con tamaños de cristal menores a 50 nm. Se prepararon paquetes de NTCs de 500 µm a 1 mm de longitud y diámetros superiores a 100 nm. Además, después de la purificación-dispersión, tienen diámetros de 70 a 80 nm y una pureza del 98%. Se obtuvo una dispersión coloidal de NTCs estable a una concentración de 0.5 mg/mL de ATMP. Se utilizaron las siguientes condiciones para obtener el 85% de densificación de los materiales compuestos (Al-Mg-NTCs): 5% de alcohol polivinílico, 516 MPa de presión uniaxial y 480 °C-3 h de sinterización. La adición de NTCs en las aleaciones aumentó la microdureza (74% Al-4Mg y 63% Al-6Mg). En los estudios de corrosión, la picadura aumentó de tamaño y profundidad con la adición de NTCs. Así mismo, los NTCs dispersos muestran mejores valores de degradación de MB, RhB y MO en comparación con los NTCs sintetizados, esto atribuido a su funcionalización con borohidruro de sodio (NaBH₄), mientras que, los NTCs decorados mostraron una eficiencia de degradación del 86% del tinte azul de metileno en el primer ciclo y se reutilizaron como catalizador durante 4 ciclos obteniendo aún un 40% en el último ciclo.

Palabras clave: Nanotubos de carbono, aleaciones, molienda, degradación, corrosión.

ABSTRACT

In this work, nanostructured Al-Mg alloys (4.6% by weight) were synthesized and reinforced with 0.5 wt% CNTs by mechanical ball milling. The milled powders were uniaxially compacted and sintered. The CNTs were prepared by the spray pyrolysis method, purified by acid treatment (1HCl:3HNO₃), and dispersed in aqueous solutions incorporating the commercial surfactants amino trimethylphosphonic acid (ATMP) and Nonylphenol (NF). Vickers microhardness tests were performed on the compacts and nanocomposites. Likewise, different corrosion techniques were applied in bioethanol open circuit potential (OCP), linear polarization resistance (LPR), and electrochemical impedance spectroscopy (IES). In other experiments, CNTs were decorated with Ag NPs using a green method using *Hamelia patens*. In particular, CNTs and decorated CNTs were evaluated as catalytic materials in the degradation of industrial dyes: methylene blue (MB), methyl orange (MO), and rhodamine B (RhB). The structural characterization was carried out at each stage of the process using SEM, TEM, XRD, BET, Raman, FT-IR, and UV-vis techniques. The results indicate that the alloys were obtained after 24 and 30 h of milling with crystal sizes smaller than 50 nm. CNTs packets of 500 μm to 1 mm in length and diameters greater than 100 nm were prepared. Furthermore, after purification-dispersion, they have diameters of 70 to 80 nm and a purity of 98%. A stable colloidal dispersion was obtained at a concentration of 0.5 mg/mL of ATMP. The following conditions were used to obtain 85% densification of the composite material (Al-Mg-CNTs): 5% polyvinyl alcohol, 516 MPa of uniaxial pressure, and 480 °C-3 h of sintering. The addition of CNTs in the alloys increased the microhardness (74% Al-4Mg and 63% Al-6Mg). While, in the corrosion studies, the pit was increasing in size and depth with the addition of CNTs. Likewise, the dispersed CNTs show better degradation values of MB, RhB, and MO than the synthesized CNTs; this is attributed to their functionalization with sodium borohydride (NaBH₄). In contrast, the decorated CNTs showed a degradation efficiency of 86% of the blue dye of methylene in the first cycle, and they were reused as a catalyst for 4 cycles, still obtaining 40% in the last cycle.

1. CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

Desde su descubrimiento por Ijima [1] en 1991, los nanotubos de carbono (NTCs) han sido considerados un material de refuerzo ideal para mejorar las propiedades mecánicas en materiales tanto poliméricos, cerámicos como metálicos, en los cuales uno de las principales metas es obtener materiales ligeros pero con alta resistencia. Recientemente, con el avance científico y tecnológico surgió la necesidad de obtener materiales con mejores propiedades, fue así cómo surgieron los materiales compuestos, en donde la resistencia y ductilidad son proporcionadas por la matriz del metal y la fuerza y/o rigidez, es proporcionada por el refuerzo [2]. En el desarrollo de materiales compuestos de matriz metálica los nanotubos de carbono han surgido como refuerzos de escala nanométrica ideal, debido a sus grandes relaciones de aspecto, alto módulo de Young (alrededor de 1 TPa), alta resistencia a la tracción y estabilidad química, así como a su baja densidad [3]. Por consiguiente, estos materiales ofrecen un gran potencial como refuerzo en materiales compuestos de diferentes matrices y para diferentes aplicaciones [4-6]. De igual manera, los NTCs poseen características eléctricas y estructurales exclusivas que los convierten en candidatos potenciales para una serie de aplicaciones catalíticas [7, 8]. Recientemente, se han implementado como absorbentes eficientes para la eliminación de contaminantes orgánicos, inorgánicos y biológicos del agua [9-11]. Las propiedades físicas, químicas, eléctricas, estructura tubular pequeña, hueca y en capas hacen que los NTCs sean un adsorbente muy eficiente para una variedad de contaminantes orgánicos. Mallas de NTCs se colocan en filtros portátiles para purifican el agua contaminada, eliminando bacterias, virus y contaminantes orgánicos electroquímicamente [12, 13]. El rendimiento de los NTCs en la eliminación de contaminantes depende de sus características, que se pueden afinar mediante modificaciones para lograr una mayor eficiencia. Se han empleado varios enfoques para modificar la superficie y las propiedades estructurales de los NTCs. Una técnica muy implementada es la funcionalización mediante la adición de agentes reductores que promuevan la degradación de los contaminantes [14-16].

Actualmente, el interés en el desarrollo de compuestos metálicos reforzados con NTCs ha crecido significativamente con potencial de aplicaciones que van desde térmicas empleando

matrices de cobre y plata [17, 18] hasta de refuerzo mecánico utilizando matrices de aluminio, magnesio y principalmente titanio [19-21]. Sin embargo, la incorporación de NTCs en matriz metálica tiene sus propias barreras y limitaciones que podrían obstruir las propiedades deseadas de NTCs, mientras tanto, la dispersión de NTCs en la matriz metálica de los nanocompuestos es considerada como la etapa más difícil en la fabricación de nanocompuestos metálicos reforzados con NTCs [22], debido a su tendencia a aglomerarse, pues después de obtenerse se encuentran empaquetados y entrelazados provocado principalmente por las fuerzas de Van der Waals producto de su alta área superficial [23], lo que disminuye la función del refuerzo afectando las propiedades finales del material compuesto [24]. Por tal motivo, la dispersión es un requisito clave para lograr obtener las propiedades de los NTCs, así como un buen enlace interfacial entre el refuerzo y la matriz [25].

Con este fin se emplean técnicas tanto químicas como físicas que incluyen la funcionalización de los nanotubos, así como dispersión mecánica o por medio de ultrasonido. En la ruta química, la dispersión se logra empleando diferentes cantidades de surfactantes disueltos en agua o alcohol para obtener la máxima dispersión, así como la energía suministrada por la ultrasonificación. Donde, las moléculas del surfactante se adsorben en la superficie de los nanotubos y previenen su reagrupación de modo que una estabilidad coloidal de las dispersiones puede mantenerse durante varios meses. Sin embargo, surge el problema de que los NTCs dispersos en disolución, son difíciles de adsorber, por ejemplo, en una superficie de polvo de Al, resultado de su incompatibilidad [26]. Lo cual puede generar una re-aglomeración durante los procesos de combinación con los polvos metálicos, post secado y consolidación disminuyendo considerablemente las propiedades finales del compuesto. El reforzamiento de Al con NTCs en general se basa en la buena dispersión, relación de aspecto y grado de alineación de los NTCs. Además, la resistencia interfacial entre la matriz Al y la superficie NTCs juega un papel muy importante para producir efectivamente una fuerte resistencia mecánica y prevenir una fractura inesperada dentro de la matriz [27].

La integración de NTCs en metales ligeros o aleaciones como el Al, se realiza para pretender formar compuestos fuertes, pero ligeros, adecuados para las industrias automotriz o aeroespacial, donde la economía de combustible y la reducción de peso son el principal

objetivo [28-30]. El rendimiento final de un compuesto de matriz metálica depende de tres factores clave que consisten en la matriz, el refuerzo y la interfaz matriz/refuerzo [31, 32]. La matriz es la fase continua en la cual las propiedades están siendo mejoradas por la incorporación de los refuerzos. Se han utilizado diferentes matrices metálicas para la fabricación de un compuesto metálico reforzado con nanotubos de carbono basados en un procesamiento simple, el cual genere un buen rendimiento mecánico final y su consecuente aplicación [33]. Históricamente, se suponía que el único papel de la matriz era mantener los refuerzos en su lugar. Sin embargo, la importancia de la matriz y su influencia en las propiedades junto con las propiedades del refuerzo va más allá, también es muy importante comprender la interacción entre la matriz y el refuerzo. La interface o la región entre la matriz y el refuerzo desempeñan realmente un papel significativo en la transferencia de tensiones entre la matriz y el refuerzo [34, 35]. Si la unión entre los dos es débil, que puede ocurrir debido a la falta de interacción entre ellos, el compuesto final tendrá propiedades mecánicas deficientes [36].

Se han propuesto e implementado varios métodos para sintetizar la matriz nanocristalina reforzada con nanotubos de carbono, como la pulverización térmica, la metalurgia de polvos (PM), la aleación mecánica, por sus siglas en inglés (MA), procesamiento de polvo semisólido, el proceso de agitación por fricción, la metalurgia del polvo en escamas, la extrusión del plasma por chispa, entre otros más [37-42]. En la molienda mecánica, es especialmente útil para sintetizar aleaciones donde los materiales se trituran en polvo extremadamente fino, por la acción de la alta presión generada localmente debido a la colisión entre los medios de molienda y los polvos, así como entre la pared del contenedor [43-45]. La adición de materiales de aleación (Mg, Si, Ti), permite su implementación en aplicaciones estructurales. El uso de Mg disminuye la temperatura de fusión de la aleación, una disminución en la ductilidad del Al y la característica más importante una disminución en la densidad de la aleación [46-49].

De igual forma, la acción de la MA permite la dispersión efectiva de NTCs en la matriz de aluminio, posteriormente, los NTCs se incrustan en la matriz con soldadura en frío de los polvos deformados, protegiéndolos también de las duras condiciones de molienda [50]. De igual manera, esta técnica se ha utilizado extensamente debido a la facilidad de incorporar

los NTCs en el polvo de la matriz [51, 52]. Además, los requisitos de baja temperatura ayudan a minimizar el posible daño térmico a los NTCs, convirtiéndose en la tecnología más utilizada para la fabricación de compuestos Al/NTCs, debido a su simplicidad, flexibilidad y controlabilidad [53, 54]. Uno de los pasos más críticos en la MA es obtener NTCs uniformemente dispersos sin que sufran daños en su estructura dentro de los polvos de partida de Al, que tiene un efecto significativo sobre la distribución final del refuerzo en la matriz [55].

En los materiales compuestos Al/NTCs, el carburo de aluminio (Al_4C_3) es un compuesto común formado durante la fabricación de los compuestos debido a una energía libre de formación relativamente baja. Se ha confirmado que el fuerte enlace interfacial en compuestos NTCs/Al se debe principalmente a la existencia de una delgada capa de Al_4C_3 entre el refuerzo y la matriz, con lo que se obtiene un aprovechamiento de las propiedades del refuerzo [56, 57].

En este trabajo, se sintetizaron aleaciones nanoestructuradas de Al-Mg (4, 6% en peso) y se reforzaron con un 0.5% en peso de NTCs y NTCs decorados con NPs Ag mediante molienda mecánica plantearía. Los NTCs sintetizados mediante el método de pirólisis por aspersión, fueron purificados mediante tratamiento ácido ($1HCl:3HNO_3$) y desaglomerados en soluciones de tensioactivos ácido amino trimetilfosfónico (ATMP) y Nonilfenol (NF). Los NTCs se decoraron con Ag NP empleando un método verde utilizando *Hamelia patens*. En particular, los NTCs y los NTCs decorados se evaluaron como materiales catalíticos en la degradación de tintes industriales: azul de metileno (MB), naranja de metilo (MO) y rodamina B (RhB). Los compactos (Al-Mg) y nanocompuestos (Al-Mg-NTCs y NTC-NPs Ag) fueron compactados a 516 MPa de presión uniaxial y sinterizados a 480 °C-3 h y se les realizaron pruebas de microdureza Vickers. Así mismo, se aplicaron diferentes técnicas de corrosión en bioetanol potencial de circuito abierto (OCP), resistencia a la polarización lineal (LPR) y espectroscopía de impedancia electroquímica (IES). La caracterización estructural se realizó en cada etapa del proceso utilizando técnicas MEB, MET, DRX, BET, Raman, FT-IR y UV-vis.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

El objetivo del presente trabajo es evaluar las propiedades microdureza y resistencia a la corrosión de un material nanocompuesto de matriz metálica Al-Mg reforzado con 0.5% peso de NTCs y NTCs-NPs Ag y medir las propiedades catalíticas de NTCs y NTCs-NPs Ag.

1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar NTCs de pared múltiple altamente alineado mediante el método de spray pirolisis de una mezcla de ferroceno y tolueno.
- Lograr una pureza de NTCs mayor al 98% mediante un tratamiento ácido a los NTCs
- Obtener soluciones coloidales estables de NTCs empleando surfactantes comerciales de bajo costo.
- Lograr una aleación de magnesio en aluminio mediante un molino planetario empleando una relación peso de bola polvos de 30:1, para obtener un tamaño de cristal menor a 50 nm, así como evitar la formación de segundas fases o intermetálicos.
- Lograr una dispersión estable de NTCs en el extracto de la planta *Hamelia patens*.
- Mediante síntesis verde, obtener NPs de plata con tamaño homogéneo y lograr una decoración homogénea de los NTCs con las nanopartículas en un solo paso sin adicionar surfactantes.
- Obtener una dispersión homogénea de NTCs y NTCs-NPsAg mediante molienda mecánica conservando su relación de aspecto.
- Establecer la relación adecuada de aditivos orgánicos: peso del material en la cual se obtenga un material densificado mayor al 90% de la densidad teórica.
- Evitar la formación excesiva de carburos, que pueden ser perjudiciales para las propiedades del compuesto, en el proceso de sinterización.
- Lograr la degradación de colorantes industriales sin catalizador para obtener un proceso altamente verde y con la adición del catalizador para comparar su influencia en la velocidad de la degradación.
- Evaluar las propiedades de corrosión de las aleaciones de Al-Mg reforzada con nanotubos de carbono.

- Evaluar y comparar las propiedades de microdureza del material compuesto con las del material sin refuerzo para conocer la influencia de los nanotubos como material de refuerzo en las propiedades químicas y mecánicas.
- Analizar los cambios estructurales de los materiales en cada etapa del proceso mediante la caracterización por las técnicas de microscopia de barrido y transmisión, difracción de rayos X, así como los cambios químicos por medio de Espectroscopía de IR y Raman.

1.2 Justificación

El aluminio puro tiene poca resistencia mecánica y una alta ductilidad, debido a que posee muchos planos de deslizamiento. Su baja resistencia mecánica lo excluye para ser utilizado en aplicaciones estructurales, pero aleado con otros metales puede mejorar sus propiedades mecánicas, entre los más comunes se encuentran, zinc, silicio y magnesio, este último el de mayor aplicación cuando se desea incrementar la resistencia y disminuir la densidad del material. En los últimos años, se ha reportado la producción de materiales compuestos de matriz metálica empleando aleaciones ligeras siendo las de magnesio las de mayor fabricación. En este sentido, el número de trabajos de investigación va en constante aumento, sin embargo, investigaciones en las aleaciones de Al-Mg reforzadas con nanotubos de carbono han sido poco estudiadas. Investigaciones previas han demostrado que se puede lograr una dispersión coloidal de NTCs que se mantenga por varios meses, no obstante, el surfactante utilizado es grado reactivo con un alto costo, es por ello que surfactantes comerciales de muy bajo costo pueden emplearse obteniendo excelentes resultados tanto en la dispersión coloidal como en la dispersión del refuerzo en la matriz.

Los materiales compuestos se han producido por diferentes rutas de síntesis que van desde muy complejas y costosas hasta simples y económicas, siendo la metalurgia de polvos una de esta última clasificación, donde se emplea molienda mecánica con la que se obtienen materiales nanométricos que cuentan con mejores propiedades en comparación con los materiales micrométricos, y donde es posible obtener aleaciones metálicas sin la necesidad de usar temperaturas muy altas, que puedan originar la formación de segundas fases. La única desventaja de esta ruta es que se obtienen materiales poco densificados, para resolver este

problema se han empleado diferentes aditivos orgánicos, con la característica de tener bajo punto de fusión para poder ser eliminados en la etapa de sinterizado, y que ayudan a aumentar el densificado y por lo tanto mejorar las propiedades mecánicas del material compuesto.

1.3 Hipótesis

El proceso continuo de soldadura y fractura presente durante la molienda mecánica y la generación de espacios provocados por la introducción de una gran cantidad de defectos cristalinos permitirá incrementar la solubilidad de Mg en Al hasta un 4 y 6% peso, lo cual generará la obtención de una aleación mecánica con menor tamaño de cristal (<50nm) aumentando así la posibilidad de contar con mejores propiedades mecánicas del material. El uso de un surfactante en concentración adecuada y aplicación de ultrasonido ayudarán a vencer las fuerzas de Van der Waals de los NTCs purificados, promoviendo su desempaquetamiento y promoviendo una suspensión coloidal estable que se mantenga por varios meses; aprovechando esta desaglomeración se producirá una mayor área superficial y una mayor número de sitios activos que permitirá la funcionalización con moléculas de agentes reductores y la decoración homogénea con nanopartículas de Ag, obtenidas por el método verde, promoviendo y mejorando la degradación de colorantes orgánicos. Una buena dispersión dentro de la matriz sin la formación de aglomerados inducirá un incremento en las propiedades mecánicas y químicas del material base. El uso de aditivos orgánicos tales como: aglomerantes, ligantes y lubricantes permitirá que partículas de la aleación obtenida mediante molienda mecánica, tengan un mayor de interacción entre sí, aumentando la resistencia en verde del compuesto y por lo tanto el densificado, lo cual producirá un incremento en la microdureza y resistencia a la corrosión de los nanocompuestos.

2. CAPITULO II. MARCO TEÓRICO

El siguiente capítulo recopila los conceptos más importantes usados en los nanomateriales, para conocer los métodos de síntesis de los NTCs, propiedades mecánicas y químicas y su procesamiento para ser implementados como refuerzo en materiales compuestos de matrices metálica.

2.1 Nanotecnología

La nanotecnología se define comúnmente como el estudio de parámetros clave para la comprensión, el control y la fabricación de materiales del orden de nanómetros (es decir $1 \times 10^{-9} \text{m}$) para crear materiales con propiedades y funciones fundamentalmente nuevas al combinarse entre sí de formas muy diferentes [58, 59]. La nanotecnología es una rama de la ciencia interdisciplinaria en constante evolución y desarrollo que requiere la cooperación mutua de biólogos, químicos y físicos para comprender y resolver diversos problemas y procesos que permiten obtener materiales a escala nanométrica [60-62]. Una de las ventajas de la nanotecnología es la variación de tamaño que influye fuertemente en las propiedades eléctricas de los materiales, la figura 2.1 muestra una comparación de los diversos sistemas. Así mismo, un aumento en el área superficial y su relación superficie/volumen confieren a los nanomateriales mejores propiedades. El impacto de la nanotecnología es prometedor en una serie de áreas diferentes, incluidas la bionanotecnología, la ingeniería de tejidos, remediación de aguas residuales, entre otras [63, 64]. El término nanotecnología fue presentado en 1959 por el premio Nobel Richard P. Feynman en su publicación "*There's Plenty of Room at the Bottom*". Desde entonces se han demostrado sus ideas sobre la manipulación de la materia a un nivel de moléculas y átomos [65].

2.2 Alótropos del nano carbono

2.2.1 Fullerenos

Los fullerenos son moléculas compuestas por átomos de carbono que pueden adoptar una forma geométrica, que recuerda a una esfera, un elipsoide, o un anillo. Los fullerenos son similares al grafito, compuesto de hojas de anillos hexagonales enlazadas, pero conteniendo anillos pentagonales y a veces heptagonales; como se muestra en la figura 2.2, donde se aprecia la forma esférica de los fullerenos, lo que impide que la hoja sea plana. Los fullerenos son la tercera forma molecular estable conocida de carbono, tras el grafito y el diamante [34].

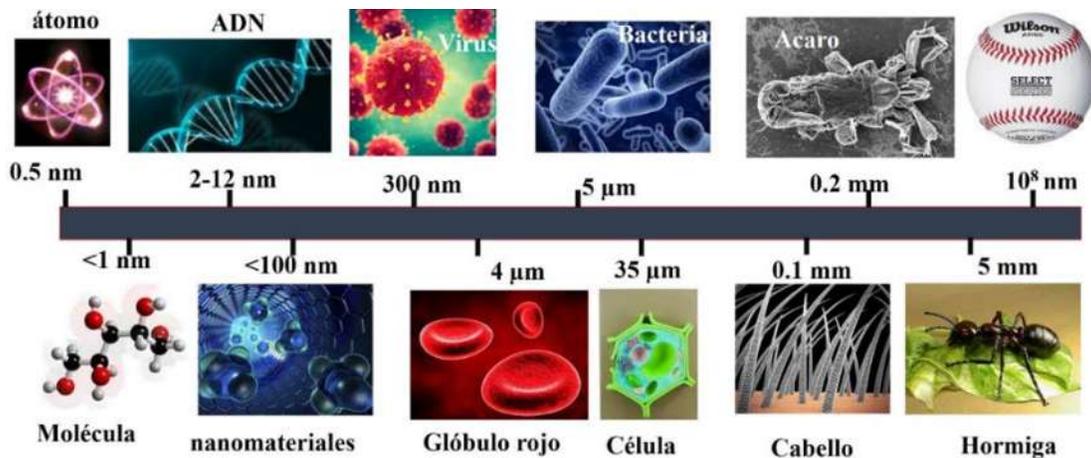


Figura 2.1 Comparación en la escala nanométrica [66].

Los fullerenos fueron descubiertos en 1985 por Harold Kroto, Robert Curl y Richard Smalley [24], descubrieron accidentalmente una nueva forma alotrópica del carbono: los fullerenos. Lo que les valió la concesión del Premio Nobel de Química en 1996. El primer fullereno descubierto fue el C₆₀, que consta de 12 pentágonos y 20 hexágonos. Cada pico corresponde a un átomo de carbono y cada lado a un enlace covalente.

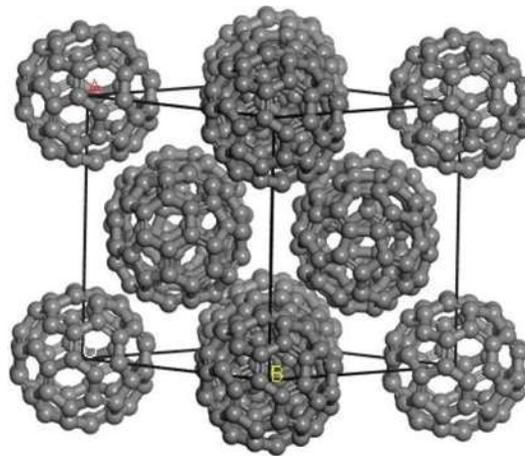


Figura 2.2 Estructura cristalina de los fullerenos [66].

2.2.2 Grafeno

A diferencia del diamante, en el grafito los átomos de carbono forman anillos de seis lados que se unen entre sí como si fuesen baldosas hexagonales, dando lugar a láminas planas. Cada una de estas láminas se denomina grafeno, la cual presenta una estructura cristalina HCP, como se aprecia en la Figura 2.3.

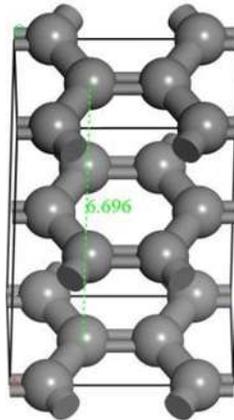


Figura 2.3 Estructura cristalina del grafeno [66].

Cada átomo de carbono tiene entonces tres vecinos cercanos, dispuestos en ángulos de 120° , con los que comparte un par de electrones con cada uno de ellos. El cuarto electrón de valencia de cada átomo se encuentra también enlazado, pero de forma más débil y no localizada, dando lugar a estructuras de enlaces resonantes. Son estos electrones deslocalizados los que permiten la conducción eléctrica a lo largo de una fila, y los responsables del color negro, con brillo metálico, característico del grafito. Las distintas láminas se mantienen unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals. Estas fuerzas de atracción son sólo ligeramente superiores a las fuerzas de cohesión de los líquidos, de lo que resulta que la distancia entre lámina y lámina, sea más del doble de la distancia de enlace entre átomos de carbono en la lámina [34].

2.2.3 Nanotubos de carbono

Se denominan nanotubos a estructuras tubulares cuyo diámetro es del orden del nanómetro. Existen nanotubos de muchos materiales, tales como silicio o nitruro de boro, pero

generalmente el término se aplica a los nanotubos de carbono. Se puede decir que la estructura de los nanotubos de carbono es el resultado de enrollar una lámina de grafito, denominada grafeno, en la que los átomos de carbono mantienen una hibridación de tipo sp^2 [22]. La relación de aspecto de estas moléculas es del orden de 10^3 - 10^4 , con diámetros que pueden ir desde de 1 nm, en el caso de los nanotubos de pared simple (SWCNTs), hasta decenas de nanómetros para los nanotubos de pared múltiple (MWCNTs). Las longitudes suelen alcanzar varias micras, aunque se han llegado a conseguir moléculas de varios centímetros de longitud [23].

Los nanotubos de carbono (NTCS), son el cuarto alótropo del carbono (carbón grafito, diamante y fulerenos) que han sido ampliamente investigados en todo el mundo después de su descubrimiento. El mismo Smalley [24] postuló la existencia de fulerenos tubulares que un año más tarde fueron descubiertos a través de imágenes de MET, por Lijima [25] nombrándolos nanotubos de carbono de pared múltiple. Dos años más tarde fueron encontrados nanotubos de carbono de pared simple [26]. Su estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafito enrollada sobre sí misma. Dependiendo del grado de enrollamiento, y la manera como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos de distinto diámetro y geometría interna. Éstos están conformados como si los extremos de una hoja se unieran por sus extremos formando un tubo, a los de una sola capa se les denominan nanotubos monocapa o de pared simple (Fig. 2.4a) existen, también, nanotubos cuya estructura se asemeja a la de una serie de tubos concéntricos, incluidos unos dentro de otros, lógicamente, de diámetros crecientes desde el centro a la periferia, estos son los nanotubos multicapa (MWNTCs) [35]. Así mismo, se conocen derivados en los que el tubo está cerrado por media esfera de fullereno, y otros que no están cerrados.

2.2.4 Tipos de enrollamiento

Las láminas de grafito enrolladas tienen forma de panal de abeja. La quiralidad o enrollamiento de un nanotubo se define mediante un conjunto de números enteros (n, m) que especifica la estructura geométrica de un NTCS y, por tanto, sus propiedades físicas [24a] y se expresa en términos de celda unitaria unidimensional, definida por el vector (Fig. 2.5):

$$v = n * a_1 + m * a_2$$

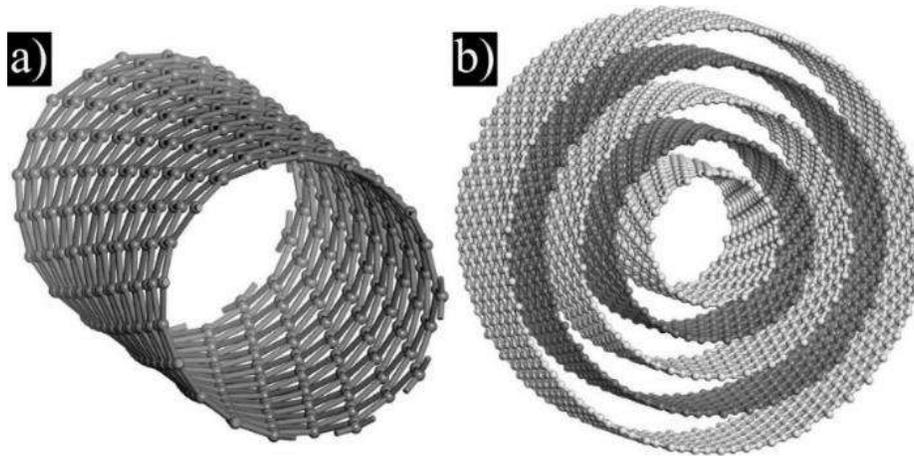


Figura 2.4 Estructura cristalina de los NTCs, a) pared simple (SWCNTs) y b) pared múltiple (MWCNTs) [66].

donde a_1 y a_2 son vectores unitarios, y n y m son números enteros. Un nanotubo construido de esta manera se le conoce como nanotubo (n, m) .

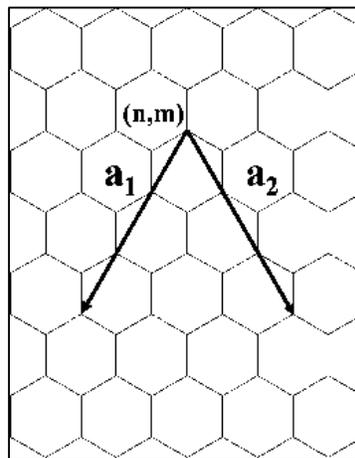


Figura 2.5 Vectores de los nanotubos de carbono [67].

Algunas características pueden variar significativamente en relación con un número de paredes de los NTCs. Por ejemplo, sus propiedades de transporte pueden ser diferentes y dependen del tipo de enrollamiento en los nanotubos el cual puede ser: armchair (sillón), quiral o zig-zag. Los casos de zig-zag dependen del índice del vector (n, m) . Si la relación

$(n - m)/3$ es un número entero, los NTCs tienen carácter metálico. Además, si la relación anterior es un número irracional, los NTCs tienen carácter semiconductor. No obstante, cuando $m=0$ el nanotubo se considera de zigzag, (figura 2.6a). En la estructura de sillón, todos los NTCs tienen un comportamiento metálico, ya que los índices (n, m) son siempre iguales y $(n - m) / 3 = 0$ [24], (Fig. 2.6b). Los NTCs con enrollamiento quiral no tienen simetría de reflexión y no presentan isomorfismo o que presente una forma similar en su estructura, (figura 2.6c) [24,43].

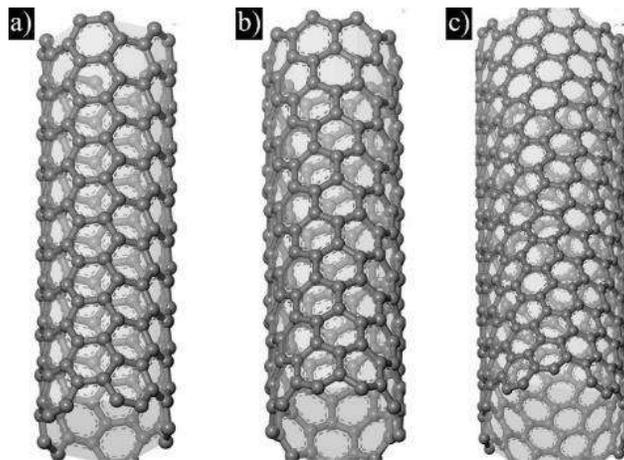


Figura 2.6 Tipos de enrollamiento de los nanotubos de carbono [66].

2.3 Propiedades de los nanotubos

Los nanotubos de carbono son nanomateriales unidimensionales debido a la alta relación de aspecto que poseen, estructura geométrica única y propiedades distintivas que los hacen muy prometedores para nuevas aplicaciones en materiales compuestos [27].

2.3.1 Propiedades eléctricas

Estas estructuras pueden comportarse, desde un punto de vista eléctrico, en un amplio margen de formas, comenzando por el comportamiento semiconductor hasta presentar, en algunos casos, superconductividad. Este amplio margen de conductividades viene dado por relaciones fundamentalmente geométricas, en función de su diámetro y el número de capas de su composición. En cuanto a la capacidad para transportar corriente, se sabe que puede llegar a cantidades de aproximadamente, mil millones de A/cm^2 , mientras que los alambres de cobre

convencionales se funden al llegar a densidades de corriente del orden del millón de A/cm² [28].

2.3.2 Propiedades mecánicas

La resistencia mecánica de estas estructuras resulta muy atractiva de cara al diseño de nuevos materiales. La resistencia mecánica de los nanotubos de carbono se basa en las propiedades de uno de los enlaces más fuertes que existe en la naturaleza y es responsable de que el valor teórico del módulo elástico de los nanotubos de carbono, sea de los más altos conocidos en la naturaleza, mientras que su resistencia a la tracción es similar a la del acero con una densidad varias veces menor. Esta resistencia, su dureza y flexibilidad los convierte en materiales perfectos para ser usados como aditivo de refuerzo en todo tipo de matrices [29]. La estabilidad y resistencia de los enlaces entre los átomos de carbono, del tipo sp², les proporciona la capacidad de ser la fibra más resistente que se puede fabricar [30] y tener las siguientes propiedades:

- Módulo de Young: Debido a la fuerte unión C-C, oscila entre 1 y 1.3 TPa.
- Esfuerzo de tensión: la tensión máxima podría rondar en 150 GPa [31].

2.3.3 Propiedades térmicas

Algunos modelos predicen que la conductividad térmica de los nanotubos puede llegar a ser tan alta como 6000 W/mK a temperatura ambiente, esto se debe principalmente al número de capas que posee, la manera que es enrollado y la relación de aspecto del nanotubo, comparado con el diamante que transmite 3320 W/mK [32], la cual es otra forma alotrópica.

2.4 Métodos de síntesis de los nanotubos de carbono

Existen diversos métodos de preparación de nanotubos de carbono. Son procesos que buscan aumentar la pureza del producto para evitar la fase posterior de purificación, así como la reducción en los costos de producción.

2.4.1 Descarga por arco

Desde 1991, la presencia de nanotubos se ha podido observar en el hollín producido al provocar un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito. La corriente típica para producir

dicho arco es de unos 100 A, aunque paradójicamente lo que se pretendía era producir fullerenos [68].

La descarga de arco es un tipo de descarga eléctrica continua que genera luz y calor. Se produce entre dos electrodos dentro de una atmósfera de gas inerte a baja presión. Por los electrodos de grafito, se hace pasar una corriente intensa, (cientos de amperes) la cual hace sublimar los átomos de carbono de la superficie de los electrodos, formando un plasma alrededor de éstos, el rendimiento típico usando esta técnica, es del orden del 30% en peso y los productos obtenidos son tanto nanotubos de pared simple, como de pared múltiple con una longitud típica de unas 50 micras [69].

2.4.2 Ablación laser

La "ablación láser" es un proceso que consiste en vaporizar un blanco de grafito mediante la radiación de un pulso láser, en un reactor de alta temperatura y en presencia de un gas inerte. Los nanotubos se forman cuando el grafito vaporizado entra en contacto con la superficie fría, condensando sobre las paredes del reactor. Este procedimiento suele presentar un rendimiento típico del 70 % en peso y produce nanotubos de pared simple [70].

2.4.3 Depositación química de vapor (CVD)

En CDV, se prepara un sustrato con una capa de metal, las nanopartículas de metal se pueden producir también, por otros medios incluidos la reducción de óxidos o soluciones de óxidos sólidos. Los diámetros de los nanotubos que van a formarse están relacionados con el tamaño de las partículas de metal. Este tamaño se puede controlar por deposición de patrones o máscaras de metal, el sustrato se calienta aproximadamente a unos 700 °C [71].

Para iniciar el crecimiento de nanotubos, se mezclan dos gases en el reactor. Un gas de proceso tal como amoníaco, nitrógeno, hidrógeno y otro gas que se usa como fuente de carbono; acetileno, etileno, etanol, metano, etc. Los nanotubos crecen impulsados por el catalizador de metal. El gas que contiene carbono se descompone sobre la superficie de las partículas catalíticas, y el carbono es transportado a los límites de la partícula, donde se forman los nanotubos. Las partículas catalíticas pueden permanecer sobre las puntas de crecimiento de los nanotubos durante el proceso de crecimiento, o continuar sobre la base del nanotubo, dependiendo de la unión entre las partículas catalíticas y el sustrato [72-74].

2.4.4 Pirólisis por pulverización

Siguiendo el mismo principio del proceso de CVD, la pirólisis de una mezcla que contiene los precursores del catalizador y del carbono se llevan a cabo simultáneamente, en donde se obtienen nanotubos de carbono a 850 °C en ambiente de nitrógeno. Tal sistema de depositación permite crecer NTCS sin agente reductor a presión atmosférica en una configuración sencilla que conduce a una depositación de nanotubos de carbono alineados sobre el sustrato [75].

El CVD y spray pyrolysis son métodos populares y simples para sintetizar nanotubos de carbono. La única diferencia es la vaporización y la pirólisis de la fuente de carbono que ocurre simultáneamente en la pirólisis por pulverización, mientras que, en el método CVD es un proceso de dos pasos [76].

2.5 Purificación de nanotubos de carbono

El proceso de purificación de nanotubos de carbono involucra una serie de pasos como son: la oxidación selectiva, ataques con sustancias químicas, ultrasonificación y filtrado, en algunos casos es posible emplear centrifugación. El objetivo principal es separar las formas indeseables de los nanotubos de carbono, tales como: fulerenos, carbón amorfo, óxidos metálicos y nanopartículas metálicas. Los procesos más importantes son el tratamiento ácido y básico. En el primero, la superficie del metal se encuentra en contacto con el ácido, por ejemplo, HNO₃ (ácido nítrico), HF (ácido fluorhídrico), y HCl (ácido clorhídrico), que son utilizados para remover el metal catalizador y las impurezas presentes en las paredes de los nanotubos de carbono. Mientras que, en el segundo, las impurezas presentes en los nanotubos de carbono, son eliminadas de la misma forma que en el tratamiento ácido, utilizando generalmente NaOH (hidróxido de sodio); a diferencia del tratamiento ácido, los nanotubos de carbono llevan un tratamiento previo de oxidación a temperaturas elevadas de 500 °C lo que ayuda al proceso de purificación.

2.5.1 Funcionalización

El proceso de funcionalización en los nanotubos de carbono se basa en reacciones químicas y electroquímicas, lo que da como resultado la obtención de átomos de carbono sp³ enlazados a grupos funcionales que contienen C-O-H, como son carbonilos, hidroxilos, carboxílicos y

éter [77]. Estos grupos funcionales tienen picos característicos en ciertas longitudes de onda en el espectro de infrarrojo, en la Tabla 2.1 se enlistan grupos funcionales con su respectiva longitud de onda.

Tabla 2.1 Grupos funcionales [78].

Enlace	Tipo de compuesto	Frecuencias cm^{-1}	Frecuencia repetición cm^{-1}
C-H	Alcanos	2850-2970	1340-1470
C-H	Alquenos (C=C)	3010-3095	675-995
C-H	Alquinos (C≡C)	3300	690-900
C-H	Anillos aromáticos	3010-3100	
O-H	Alcoholes monoméricos, fenoles	3590-3650	
	Alcoholes con puente de hidrógeno	3200-3600	
	Ácidos carboxílicos	3500-3650	
	Ácidos carboxílicos con puente de H	2500-2700	
N-H	Aminas, amidas	3300-3500	
C=C	Alquenos	1610-1680	

C=C	Anillos aromáticos	1500-1600	
C≡C	Alquinos	2100-2260	
C-N	Aminas, amidas	1180-1360	
C-O	Alcoholes, éter, ácidos carboxílicos, ésteres	2210-2280	
C=O	Aldehídos, cetona, ácidos carboxílicos, ésteres	1050-1300	
NO₂	Compuestos nitro	1690-1760	
		1500-1570	1300-1370

2.6 Dispersión de nanotubos de carbono

Debido a la deslocalización de los electrones- π , los NTCs son extremadamente hidrófobos. La gran superficie de los nanotubos de carbono y las considerables atracciones de Van der Waals entre tubos conducen a agregación de NTCs en paquetes que constan de varias decenas de tubos individuales enredados en una red complicada [12,13]. Particularmente, las energías del contacto tubo-tubo son tan altas como 500 eV/m [14]. Por lo tanto, para una energía de interacción tan alta, es una tarea desafiante dispersar los NTCs de manera uniforme.

Los métodos mecánicos y químicos son los más utilizados para dispersar aglomeraciones de NTCs. Los métodos mecánicos, se utilizan generalmente introduciendo alta energía o contacto mecánico directo [15,16]. La dispersión por ultrasonido es la técnica más típica para dispersar los NTCs en agua al exponerlos a la cavitación. Los altos esfuerzos cortantes generados por la cavitación pueden desagrupar fácilmente los racimos de NTCs. Sin embargo, la dispersión inducida por ultrasonido es reversible a corto plazo al dejar de suministrar la energía [17]. Por otro lado, los enfoques químicos incluyen métodos covalentes

y no covalentes. Los métodos covalentes se caracterizan por la funcionalización con una variedad de grupos funcionales polares, es decir, grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo a las paredes laterales de los CNT que ayudan a mejorar la solubilidad de los NTCs en disolventes. Sin embargo, una funcionalización química agresiva crea defectos en la superficie de los NTCs y, en consecuencia, una alteración de las propiedades de los NTCs. El método no covalente se basa en la adsorción de moléculas apropiadas en la superficie de los NTCs [7]. Las moléculas más utilizadas para preparar suspensiones estables son, copolímeros de bloque [11,12], polímeros naturales [13], proteínas [14] y surfactantes o tensioactivos [8,9], que ayudan a incrementar la compatibilidad del material y permite aprovechar las propiedades del material.

2.6.1 Surfactantes

Los surfactantes son compuestos orgánicos anfífilicos (tienen dos grupos, uno polar o también conocido como hidrófilo y otro no polar también llamado hidrófobo) como se muestra en la figura 2.7, que en medios líquidos migran hacia las superficies para que su componente hidrófilo permanezca en la fase acuosa y el hidrófobo quede fuera de esa fase. Esta organización y agregación de las moléculas de surfactante en las interfaces agua-aire o agua-aceite afecta las propiedades en las superficies.

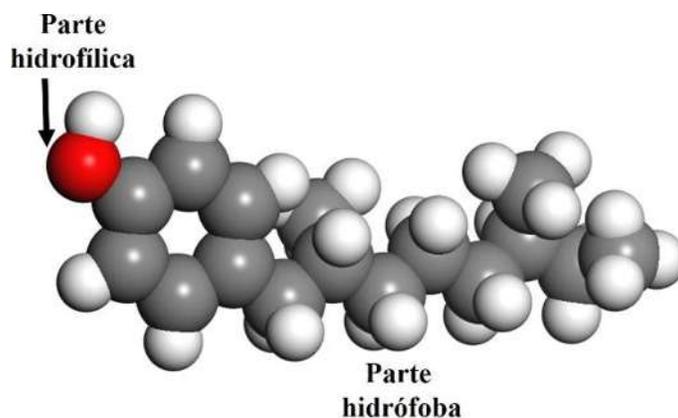


Figura 2.7 Estructura del surfactante.

Los tensoactivos presentan actividad en la superficie, reduciendo la superficie del líquido en el que está disuelto o bien la tensión superficial de la interfase si es que se encontrara otra

fase presente, ejerciendo ahí diversas funciones, por ejemplo, humedecen, dispersan, solubilizan, lubrican y pueden afectar ciertas propiedades reológicas [79]. Los tensoactivos también son llamados surfactantes, derivado del inglés Surface-active-agents. Su clasificación se fundamenta en el poder de disociación del tensoactivo en presencia de un electrolito y de sus propiedades fisicoquímicas.

Por la carga iónica de la parte superficialmente activa de la molécula se clasifican en aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros. Los surfactantes iónicos con fuerte afinidad por el agua, motivada por su atracción electrostática hacia dipolos del agua, pueden arrastrar consigo a las soluciones de cadenas de hidrocarburos, éstos a su vez se clasifican en aniónicos y catiónicos. Los surfactantes aniónicos son aquellos que en solución se ionizan, el grupo hidrófobo queda cargado negativamente, se caracterizan por la existencia en su molécula de cationes orgánicos e inorgánicos y una parte hidrofílica que contiene los grupos aniónicos unidos a la fracción orgánica. Están constituidos por una cadena alquílica lineal o ramificada que va de 10 a 14 átomos de carbono, y en su extremo polar de la molécula se encuentra un anión. Los surfactantes catiónicos en solución forman iones, resultando cargado positivamente el grupo hidrófobo de la molécula, se caracterizan de una cadena de 8 a 25 átomos de carbono, derivados de ácidos grasos o de un derivado petroquímico y un nitrógeno cargado positivamente, el anión suele ser $\text{Cl-Br-OH-SO}_4^{-2}$, la cadena larga es el grupo hidrofóbico y el grupo hidrófilo pequeño y altamente ionizado lo constituyen el N-cuaternario.

2.7 Decoración de nanotubos de carbono con nanopartículas metálicas

Los NTCs decorados con nanopartículas, son considerados como una nueva clase de nanomateriales multifuncionales muy prometedores para aplicaciones generalizadas debido a las ventajas de varios materiales. Estos nanocompuestos presentan propiedades mecánicas, ópticas o eléctricas superiores en comparación con los NTCS individuales. El proceso de decoración consiste en unir, mediante interacciones físicas y químicas, nanopartículas (NPs) a lo largo de toda la superficie de los nanotubos, lo que puede conducir, a la nueva clase de nanomateriales con características novedosas para diversas aplicaciones. Una decoración adecuada se garantiza cuando las NPs están distribuidas homogéneamente a lo largo de todo el nanotubo y con poca aglomeración. El tipo de nanopartículas utilizadas en el proceso

pueden ser variado por el tipo de aplicación final que se requiere: óxido de zinc [80], dióxido de titanio [81]. Metales de transición como el Co [82, 83], Ni [84, 85] y Ru [86] hasta los metales nobles como el Au [87], Pt [88] y Ag [89], los cuales pueden estar en diferentes arreglos para obtener nuevas y mejores propiedades.

2.7.1 Rutas de decoración

Las rutas utilizadas para la decoración de los NTCs principalmente son: técnicas de evaporación térmica o CVD donde la decoración consiste en un nebulizador que vaporiza la fuente de plata principalmente una solución de nitrato de plata con diferentes concentraciones en porcentaje peso. Este proceso se logra mediante vaporizaciones de la solución de plata en un período de 20 min o en algunos casos se realiza a la par del proceso de crecimiento de los NTCs [90, 91], decoración in situ con el método sol-gel donde los NTCs son dispersados en alcohol isopropílico, se adiciona un precursor metálico, el uso de un polímero como polivinilpirrolidona (PVP) o surfactante dodecil sulfato de sodio (SDS) para controlar el tamaño de las NPs. Posteriormente se añade agua destilada para realizar la hidrólisis. Una parte importante es controlar el pH lo que ayuda a la decoración de los NTCs, que posteriormente se lavan y se secan a temperatura ambiente o a 100 °C [92, 93], molienda mecánica de bolas y mezclado en seco donde se usan baja revoluciones para evitar daños en los NTCs, se agregan principalmente las sales precursoras con agua destilada o un solvente y un agente reductor en relaciones molares para la formación de NPs [94] de igual manera se ha implementado la formación de las NPs por molienda mecánica como primera etapa y posteriormente adicionarlas a los NTCs dentro del contenedor de molienda, cuidando la cantidad de bolas y la velocidad de molienda [95]. También se utilizado la técnica de reflujo en un solvente orgánico, en este proceso primero se dispersan los NTCs para posteriormente adicionar la sal precursora y el agente reductor. La solución es puesta a reflujo a 200 °C por un tiempo indefinido [96] y muy ampliamente utilizada la técnica múltiples etapas donde primero se realiza la síntesis de NPs el cual puede ser por el método convencional [97] o por la síntesis verde [98], y posteriormente serán agregadas a los NTCs que se encuentran dispersos en algún tipo de surfactante, para que se lleve a cabo la decoración.

Las técnicas mencionadas permiten la decoración de NTCs con los diferentes tipos de NPs, sin embargo, cada una presenta complejidad diferente entre sí, así mismo la disposición de

equipos y materiales para llevar acabo. El control de los parámetros también juega un papel importante en las características de las NPs y en su distribución. No obstante, la última técnica mencionada es muy utilizada pues se conocen las características de las NPs previo a su combinación, así como las concentraciones adecuadas de surfactante para mantener la suspensión coloidal estable, lo que permite poder tener un mejor control de la decoración.

2.7.2 Propiedades

Estos nanocompuestos presentan propiedades superiores en comparación con los NTCs individuales. En la parte física se han mostrado el uso como supercapacitadores o almacenadores de energía donde la combinación de dos materiales permite incrementar el área superficial que proporcionan más sitios electroactivos para reacciones electroquímicas, y a la red porosa de NTCs, acorta la ruta de transporte de iones, lo que da como resultado una cinética más alta para las reacciones electroquímicas [99-102] para mejorar la producción de hidrógeno, donde el efecto sinérgico de las NPs combinado con los NTCs y en especial los grupos funcionales oxidados como COOH, OH, juegan un papel importante para incrementar la cantidad de hidrógeno a partir de una mayor velocidad en la hidrólisis del agua [103], sensores de gas sulfhídrico NO₂, metanol y etanol donde los NTCs incrementan la transferencia de carga, además de que sirven como soporte para moléculas de oxígeno en su superficie y al entrar en contacto con gases reductores se produce la liberación de electrones y un cambio en la conductividad del nanocompuesto lo que permite detectar los gases [80, 104, 105]. En la parte catalítica se han comprobado la eficiencia en usos biológicos en la inactivación de bacterias donde la combinación de los nanomateriales permite una mayor cantidad de área superficial expuesta que se adhiere a la superficie de las células e interrumpir la membrana y la pared celular; para penetrar en el interior de las células y provocar daños en el ADN y se formen productos secundarios como especies reactivas de oxígeno de lo que provoca la inhibición del agente biológico [92, 106, 107], remoción de metales y degradación de colorantes donde la decoración genera una mayor cantidad de sitios de adsorción, además de la presencia de los grupos funciones (-COOH y -OH) permite la unión de con los iones metálicos o de las moléculas orgánicas de los colorantes para que mediante reacciones de óxido reducción se realice la eliminación de los contaminantes [108, 109].

2.8 Materiales compuestos de matriz metálica reforzados con nanotubos de carbono

Los materiales compuestos de matriz metálica se han estudiado intensamente como la próxima generación de materiales estructurales fuertes y ligeros para aplicaciones en la industria aeroespacial y automotriz [110]. Los compuestos de matriz metálica son una clase de materiales que constan de al menos dos materiales constituyentes, uno de los cuales es un metal. Estos materiales han demostrado ser eficaces en la mejora de una gama de propiedades de los materiales, ejemplos de propiedades mejoradas incluyen materiales de alta resistencia, alta relación resistencia-peso, alta resistencia a la corrosión y baja conductividad térmica [111].

Los nanotubos son un candidato ideal para el refuerzo a nanoescala de materiales compuestos multifuncionales, la adición de nanotubos de carbono a metales o aleaciones produce una serie de importantes ventajas prácticas, incluyendo una expansión térmica reducida y una conductividad eléctrica más alta. En la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica reforzados con NTC, dos cuestiones son de vital importancia; la primera es la mejora de la resistencia de la unión interfacial entre los nanotubos de carbono y la matriz circundante y la segunda es la efectiva transferencia de carga de la matriz a los NTCs [112]. La resistencia de la unión interfacial se mejora a través de la funcionalización química de la superficie NTC[113]. La comprensión del mecanismo para mejorar la resistencia efecto de la presencia de los NTC es esencial para diseñar MMC de alta resistencia [114].

2.8.1 Diferentes matrices

Los compuestos son materiales que se construyen a partir de dos o más sólidos constituyentes con diferentes propiedades, de tal manera que cuando se combinen den como resultados materiales con las propiedades generales deseadas.

Los materiales compuestos, surgen como consecuencia de las necesidades de materiales con ciertas características para aplicaciones donde los materiales tradicionales no cumplen, así como a necesidades actuales como el ahorro de energía, control de la contaminación y demanda de artículos especiales que operen con un alto rendimiento, poseen una combinación especial útil de las propiedades de los materiales que los forman como son: ligereza, resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, ductilidad, tenacidad, entre otras

propiedades [115]. Para comprender de mejor manera, es preciso conocer la clasificación de los materiales compuestos, los cuales se clasifican de acuerdo al tipo de material usado en la matriz: polímeros, cerámicos y metales. Los materiales de cada grupo tienen características en común: propiedades similares, procesos de fabricación afines e incluso aplicaciones parecidas [116].

2.9 Molienda mecánica

La molienda mecánica de alta energía y de baja energía puede ser un proceso eficaz para sintetizar materiales compuestos nano y micro estructurados, es un proceso ventajoso para la síntesis a gran escala debido a su bajo costo y simplicidad operacional [117]. El proceso de molienda de bolas ha recibido mucha atención como una poderosa herramienta para la fabricación de diversos materiales cristalinos incluyendo intermetálicos y cuasicristales, es una técnica de procesamiento que implica fracturación de las partículas del polvo o intermetálicos frágiles hasta el límite de conminución.

En un molino de bolas de alta energía existe la molienda húmeda, donde ocurre menor aglomeración de las partículas del polvo, gracias al agente controlador de proceso que en muchos casos es utilizado el alcohol isopropílico (IPA), aunque algunas ocasiones se emplean alcohol etílico y agua. Es también un factor útil para obtener partículas más finas, debido a que las moléculas adsorbidas del disolvente en la superficie de las partículas disminuye la energía superficial [118].

La contaminación es un problema serio que ocurre generalmente durante la molienda. La contaminación resulta de la interacción entre los medios de molienda y el vial lo que conduce a un rendimiento deficiente del ciclo. El uso de un vial de molienda 'experimentado' en el que el medio de molienda se reviste con el polvo de producto, ayuda a reducir al mínimo la contaminación de Fe y de otros componentes de las bolas. Además, disminuye el tiempo de molienda y el uso de polvos pre-aleados, para la molienda, puede ayudar a minimizar la contaminación [119]. Una deformación plástica excesiva de las partículas de polvo, sobre todo si son dúctiles, conduce a la soldadura en frío entre las partículas produciendo la formación de una aleación mecánica [120].

2.10 Características de las aleaciones de aluminio-magnesio

El aluminio es el metal más abundante en la tierra con una baja densidad ideal para ser aleado o combinado con otros metales. Las aleaciones de aluminio son, en general, resistentes a la oxidación, son fáciles de moldear y mecanizar, tienen elevada resistencia mecánica en relación a su peso, gran conductividad térmica y eléctrica, con una densidad menor a la de los aceros [121]. Las aleaciones de Al son ampliamente utilizadas en la construcción de automóviles y las industrias aeroespaciales debido a la alta relación resistencia-densidad, tenacidad a la fractura, capacidad de tolerancia al daño y ductilidad después de tratamientos térmicos adecuados [122]. Estas aleaciones tienen como principal objetivo mejorar la dureza y resistencia del aluminio, que es en estado puro un metal muy blando [123], pueden contener proporciones inferiores al 10% de otros metales con menor densidad, en algunos casos, el Al puede ir con otros elementos como el cobre, silicio, zinc, estaño, galio y magnesio. El magnesio tiene una densidad más baja en comparación con el aluminio y una resistencia específica más alta en comparación con otros sistemas metálicos disponibles. Las propiedades finales de la aleación es altamente dependiente de la formación de la microestructura durante el proceso de preparación [124].

2.11 Ensayo de microdureza Vickers

Es un método que mide la resistencia de un material a la deformación plástica o a la penetración de un indentador. La huella producida por este método es tan pequeña que se observa con la ayuda de un microscopio óptico para ser medida y cuantificada. Para comprender y controlar las propiedades mecánicas de las aleaciones la prueba de microdureza de Vickers es una técnica atractiva, ya que la muesca puede ser lo suficientemente pequeña como para existir y responder a los cambios en la estructura que ocurren en una pieza. Luego, la prueba puede usarse para correlacionar las condiciones con la estructura. La dureza Vickers (HV) se calcula midiendo ópticamente las longitudes diagonales de la impresión dejada por el penetrador. Las mediciones se convierten en HV mediante una tabla o fórmula.

2.12 Pruebas de resistencia a la corrosión

La corrosión se define como la alteración de un material a un ataque químico debido a la interacción que tiene con el medio que lo rodea, y produce un deterioro de sus propiedades

físicas y químicas. Durante el ataque químico los átomos metálicos pasan a ser compuestos químicos o minerales. Así mismo, la corrosión es la tendencia que tienen los metales a volver a su estado que se encontraba en la naturaleza, lo que se entiende en términos termodinámicos, su estado más estable. La corrosión es un fenómeno electroquímico y engloba diferentes tipos como; la producida por la corrosión atmosférica en aire húmedo, la producida en suelos, la provocada por medios electrolíticos (agua de mar, soluciones ácidas, sales y alcalinas) y por sales fundidas [125].

Para que se lleve a cabo el proceso de corrosión es necesario tener un electrolito, un ánodo y un cátodo. La reacción de oxidación es una reacción anódica, es decir, el ánodo libera electrones y se dirigen al cátodo, ocasionando que el primero pierda electrones y por lo tanto se corroa y el segundo presente una ganancia de electrones y en su defecto se proteja. Siempre que la corrosión esté originada por una reacción química, la velocidad a la que el material se corroa dependerá del medio que lo rodee, parámetros como la temperatura, salinidad del electrolito y propiedades químicas de los materiales son de vital importancia a la hora de analizar fenómenos de corrosión [126].

2.13 Degradación catalítica de colorantes orgánicos en presencia de nanoestructuras

Las aguas residuales contienen varios tipos de contaminantes orgánicos, como residuos de tintes, compuestos orgánicos tóxicos y metales pesados; estos contaminantes son tóxicos para el ecosistema [127]. Los colorantes catiónicos como el azul de metileno se usan ampliamente en las industrias del papel, textiles, cosméticos, teñido y cuero [128-130]. Tiene una naturaleza cancerígena y provoca vómitos, irrita las vías respiratorias, dolor de pecho, cianosis, mareos, hiperhidrosis, dolor de cabeza y trastornos mentales [131-133]. Generalmente, estos tintes se eliminan de las aguas residuales mediante métodos físicos, químicos y biológicos. Sin embargo, estos métodos tienen algunos inconvenientes: (i) no son capaces de destruir contaminantes tóxicos, sino que simplemente los transfieren de la fase líquida a la fase sólida (ii) producen contaminantes secundarios (iii) generan subproductos cancerígenos y mutagénicos, (iv) son costosos, y (v) requieren una gran cantidad de productos químicos y no son ecológicos [134-136]. Por tal motivo, se ha desarrollado la degradación catalítica con nanomateriales. Los materiales a base de carbono incluyen carbón

activado, fullerenos y grafeno, así como los NTCs [9-11]. Entre ellos, los NTCs decorados con NPs Ag han atraído una gran consideración como materiales catalíticos.

La degradación de contaminantes orgánicos es uno de los temas más estudiados en el campo de la catálisis en los nanomateriales, esto se debe, a la variedad de sustancias orgánicas que llegan a los cuerpos de agua y que son de importancia ambiental debido a los efectos nocivos que causan a los organismos expuestos. Así mismo, la degradación de compuestos orgánicos en agua es uno de los métodos más empleados para probar el desempeño de los nuevos catalizadores. Las propiedades catalíticas de los nanomateriales se basan en reacciones de oxidación-reducción, iniciada por la excitación y transferencia de electrones en un material sólido. En términos generales, la degradación catalítica de los contaminantes orgánicos es un proceso de oxidación, producido por los radicales libres (OH y O₂), así como por los huecos en la banda de valencia del catalizador.

2.14 REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

2.14.1 Síntesis y purificación de nanotubos de carbono

López-Tinoco y Col [137] sintetizaron NTCs a partir de ferroceno como portador catalítico y alfa-pineno como fuente de carbono utilizando el método de spray pyrolysis a una temperatura de 800 °C por un tiempo de 30 min. Así mismo, utilizaron un método ácido para purificar los NTCs en un proceso de 3 etapas. Primero, con HCl, la segunda con HNO₃ y la tercera con una mezcla de ambos. Por este proceso obtuvieron NTCs altamente alineados con un diámetro de 70 nm y un promedio de 90 capas, junto con su FFT que confirma la cristalinidad del material, como se observa en la figura 2.8a-c. en la figura 2.8 e-f se aprecia el espectro FTIR de los NTCs sintetizado, purificados y funcionalizados en los cuales se aprecian los grupos funcionales carbonilos carboxilo e hidroxilos formados después del proceso de purificación.

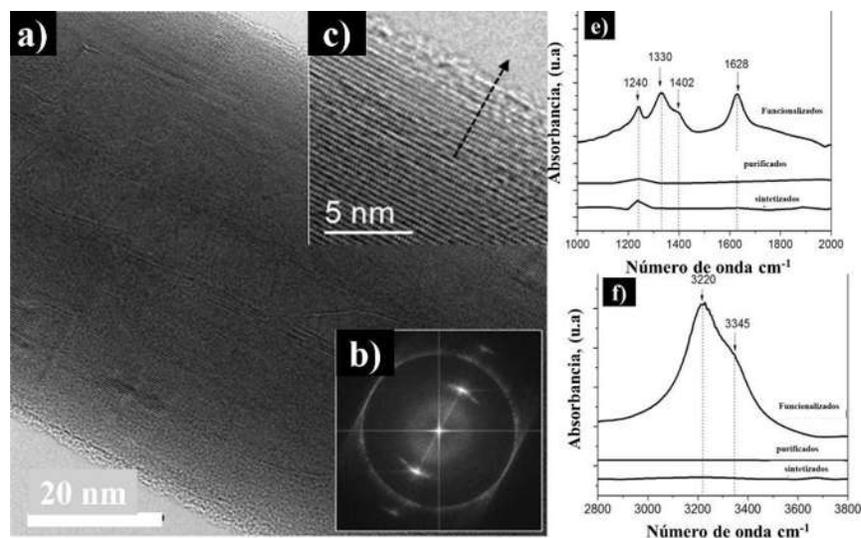


Figura 2.8 Análisis de NTCs sintetizados por spray pyrolysis y purificados con un tratamiento ácido a)-c) imágenes de AR-MET, e)-f) espectros FTIR [137].

2.14.2 Dispersión de NTCs con surfactantes

Mendoza y Col [138] evaluaron la dispersión de NTCs en surfactantes Dodecil-sulfato de sodio (SDS) y ácido etilén diamino tetra acético (EDTA) en concentraciones de 0.05 hasta 0.8 mg/mL y sometidos a ultrasonido por 90 min.

Ambos compuestos, SDS y EDTA, se estudiaron utilizando la técnica UV-Vis para conocer la influencia de la naturaleza del tensioactivo sobre la dispersión de los NTC. Las figuras 2.9 (a -b) corresponden a los espectros UV-Vis de la dispersión de CNT utilizando diferentes concentraciones de los tensioactivos. Encontrando la banda de absorción característica de los CNT en una longitud de onda de ~ 275 nm. Encontrando que para el EDTA la mejor concentración es 0.30 mg/mL mientras que para el SDS fue de 0.20 mg/mL. En las micrografías de MEB (Fig. 2.9 c-d) se muestran las dos mejores concentraciones para obtener dispersiones estables, apreciándose que la de mejor comportamiento es la EDTA, pues no presenta aglomeraciones. Lingnan y Col [139] evaluaron el efecto de la concentración del surfactante SDS (dodecil sulfato de sodio) en la dispersión de nanotubos de carbono así como el efecto de diferentes tiempos de ultrasonido. En la figura 2.10 a) ilustra una imagen de la dispersión después de 24 h de reposo para diferentes condiciones de a) a d), sin surfactante, con surfactante NP-10, con surfactante CTBA y con surfactante SDS, respectivamente.

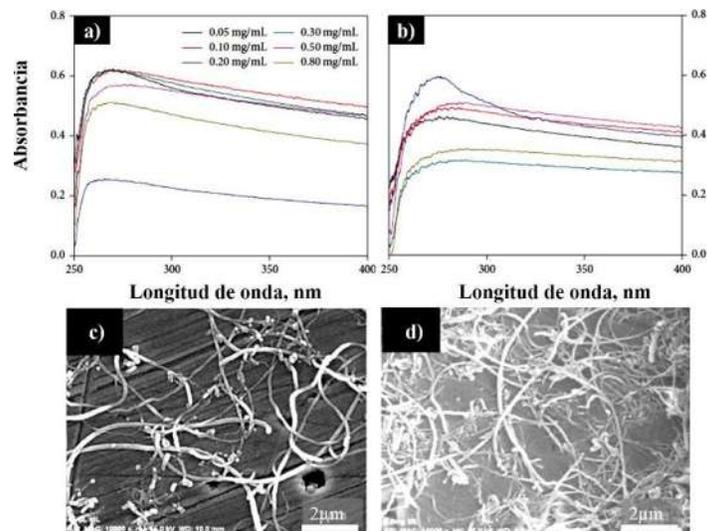


Figura 2.9 Análisis de la dispersión de NTCs con surfactantes a) EDTA, b) SDS, c)-d) micrografías de MEB de las mejores concentraciones [138].

La cantidad de surfactante empleada fue de 4000 mg/ L con un tiempo de ultrasonido de 30 min, se aprecia en la figura a) que los NTCs se precipitaron al fondo pues no hay presencia de algún surfactante por lo que el material tiende a aglomerarse. En las figuras b) a c) se observa la formación de capas tanto en la parte inferior como superior de la solución, debido a la poca dispersión por parte de los surfactante, debido a que con esta cantidad no es suficiente para dispersar a todo el material, en la figura d) se aprecia una solución oscura sin la formación de capas, esto ocurre por la adsorción de las moléculas del surfactante en las paredes de los nanotubos lo que provoca repulsiones electrostáticas entre los NTCs y por lo tanto su dispersión. La figura 2.10 b) presenta un espectro de luz ultravioleta de los nanotubos con y sin surfactante donde se aprecia una banda de absorbancia en 270-271 nm correspondiente a los NTCs de igual manera aparece otra banda a 271 nm correspondiente a los NTCs dispersados con SDS, la banda no sufre algún cambio en longitud, esto se debe a que el surfactante tiene poca interacción con la energía causando poca influencia en la medición.

La figura 2.10 (c) ilustra espectros de infrarrojo de los nanotubos sin dispersar, donde se aprecia la presencia de algunos grupos funcionales correspondientes a enlaces C-C procedentes de los NTCs. Para los nanotubos dispersados se observa la presencia en 1191

cm^{-1} correspondientes de grupos sulfonatos provenientes del surfactante dodecil sulfato de sodio, la intensidad de la banda sugiere una gran cantidad de moléculas adsorbidas a las paredes de los nanotubos. La figura 2.10 (d) presenta la dispersión de los NTCs con el surfactante SDS teniendo como variable la concentración de izquierda a derecha, 400, 2000, 4000 y 12000 mg/L, teniendo como mejor resultado la concentración de 400 mg/L, esto se debe a que esta concentración la superficie de los nanotubos que da saturada de moléculas de surfactante y por lo tanto la máxima dispersión ocurre a esta concentración. Con estos resultados los autores concluyeron que la buena dispersión de los NTCs con el surfactante se debe a la buena adsorción de las moléculas en las paredes de los nanotubos, así mismo largos periodos de ultrasonido propician una fractura de los NTCs, aumentando el área superficial y por lo tanto se necesitaran mayores concentraciones de surfactante.

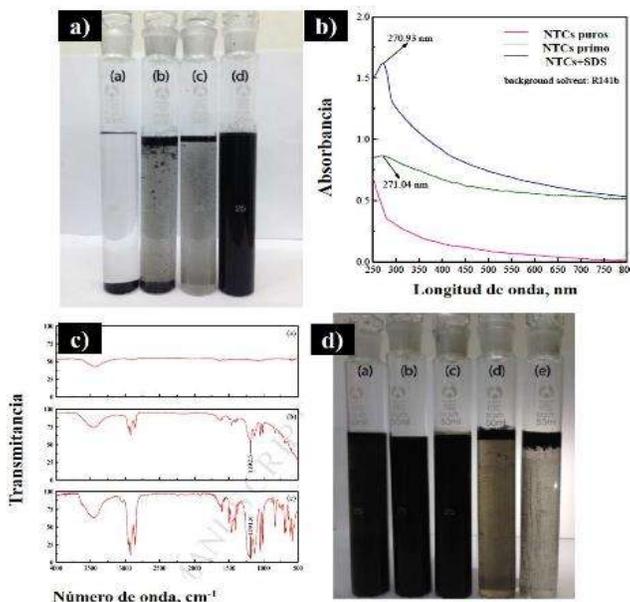


Figura 2.10 Dispersión de NTCs mediante SDS, (a) comparación con otros surfactantes, (b) espectro uv-vis de NTCs, espectro FT-IR de la dispersión y (d) concentración de SDS [139].

Yu y Col [140] evaluaron la dispersión de nanotubos de carbono mediante la técnica de espectroscopía de Uv-vis, empleando dodecil sulfato de sodio (SDS) como surfactante y diferentes tiempos de ultrasonido, en la figura 2.11 a) se presenta un espectro de uv-vis con diferentes bandas de absorbancia entre 200 y 300 nm, generadas por la dispersión de los NTCs, la curva a) es para una muestra que no ha sufrido dispersión por lo tanto no se observa

banda de absorbancia, las curvas b)- g) muestran una creciente área debajo de curva, esto se debe a que la energía suministrada por el ultrasonido es suficiente para vencer las fuerzas de Van der Waals y promover la dispersión.

En la figura 2.11 b) una imagen de microscopía electrónica de transmisión ilustra la dispersión de NTCs, los cuales se encuentran enredados y forman grandes aglomerados cuando se les suministra 20 W por 5 minutos, solo unos cuando se encuentra dispersos. La figura 2.11 c) muestra la dispersión después de 90 minutos donde se aprecia nanotubos completamente dispersados sin la formación de aglomerados o enredados, estos resultados confirman los obtenidos por uv-vis.

La figura 2.11 (d) presenta una imagen de MET de alta resolución de un nanotubo el cual tiene un diámetro de 10 a 20 nm y el espesor de la capa de surfactante es de 5 nm, lo cual indica que los NTCs se encuentran recubiertos por el surfactante, esto ocurre en la dispersión cuando la energía suministrada por el ultrasonido permite que los nanotubos se separen y las moléculas del surfactante se adsorban en superficie del NTC lo cual impide la aglomeración y se lleve a cabo la estabilidad coloidal mediante repulsiones electrostáticas.

Con estos resultados los autores concluyeron que la dispersión de NTCs dependerá de factores como: el tiempo de ultrasonido, que permite que los NTCs sean gradualmente desenredados y dispersados de agregados o paquetes. Así como de la concentración de surfactante lo cual impedirá la aglomeración y mantendrá la dispersión estable que dure por varios meses. Sin embargo, altos tiempos de ultrasonido provocaran una fractura en los NTCs lo cual afectara en las aplicaciones finales.

Un gran número de autores han dispersado nanotubos de carbono empleando el dodecil sulfato de sodio como surfactante, el cual ha permitido obtener suspensiones estables que duran por varios meses, así como el tiempo de ultrasonido no muy prolongado tal es el caso de Jiang y Col. [141], Ma y Col. [142], y Vaisman y Col [143] quienes dispersaron NTCs para aplicar en matrices tanto metálicas como poliméricas y cerámicas.

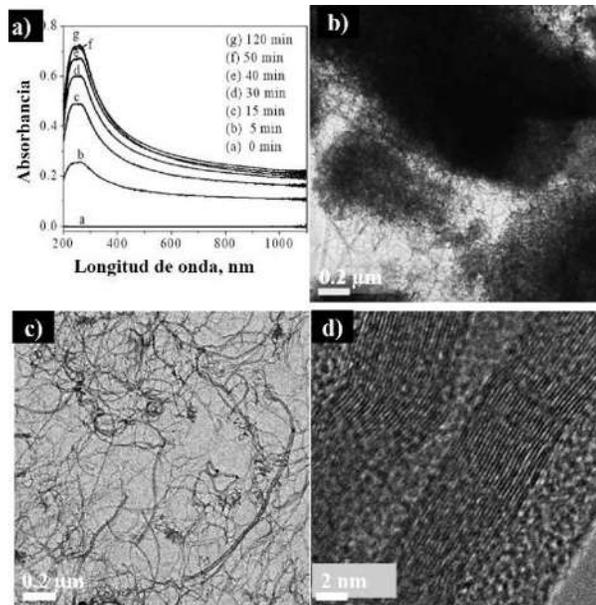


Figura 2.11 *Dispersión de NTCs con SDS a diferentes tiempos, a) análisis por uv-vis, b) imagen de MET a 15 min de dispersión, c) 90 min de dispersión y d) imagen de alta resolución de un NTC [119].*

Pocos autores han empleado surfactantes diferentes al SDS para obtener una dispersión estable, Rastogi y Col [144], Xiao y Col [145] quienes utilizaron surfactantes como el Tritón X-100, Tween 20, Tween 80 y TX-100 concluyendo que es posible utilizar diferentes surfactantes pero las cantidades a utilizar son mucho mayores en comparación con las empleadas para SDS.

2.14.3 Mecano-síntesis de aleaciones

Dayani y Col [146] fabricaron una aleación nanoestructurada Al-5Si %peso mediante molienda mecánica de alta energía. En la figura 2.12a se aprecia la evolución de las partículas con el tiempo de molienda. Al aumentar del tiempo de molienda cambia gradualmente la morfología del polvo de escamas planas a estructuras semiglobulares (Fig. 2.12b), finalmente en la figura 2.12c una partícula después de 52 h de proceso, que presenta rugosidades en la superficie producto de los fenómenos de soldadura y fractura. Mediante el análisis de los datos de DRX (Fig. 2.12c) observaron que con el aumento del tiempo de molienda se redujo el tamaño de cristalito, y se logró el tamaño de cristalito mínimo de aproximadamente 33 nm para muestras consolidadas y en polvo después de 50 h de molienda. En los ensayos de dureza

(Fig. 2.12e) determinaron que, la dureza tanto para muestras en polvo como consolidadas aumenta cuando se aumenta el tiempo de molienda, alcanzando su valor máximo alrededor de las 50 h de tiempo de molienda. Sin embargo, las muestras consolidadas muestran valores de dureza absoluta mayores en comparación con sus contrapartes en polvo, probablemente debido a la distribución de la tensión interna dentro de su estructura.

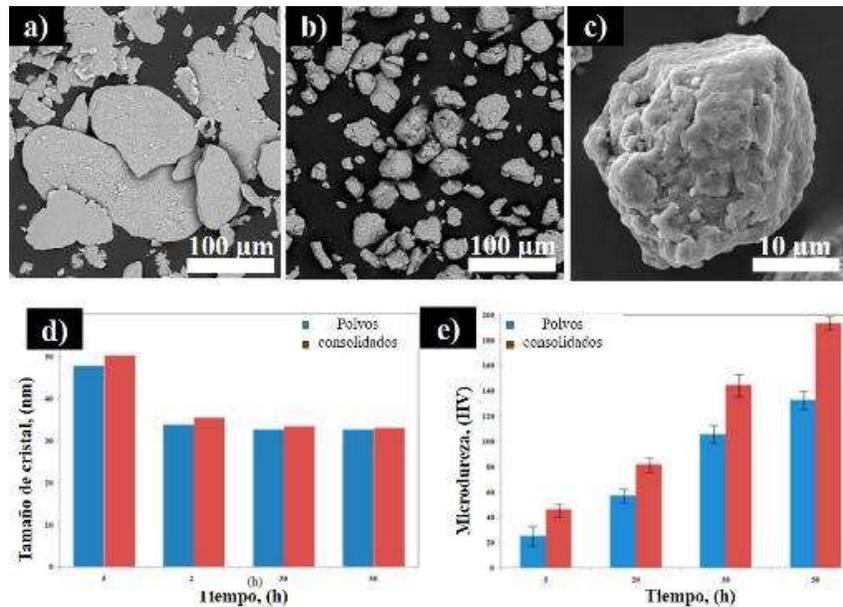


Figura 2.12 Análisis de la molienda mecánica de la aleación Al-5Si %peso, a)-c) imágenes de MEB de las partículas, d) tamaño de cristal y e) ensayo de microdureza Vickers [95].

Zheng y Col [147] fabricaron una aleación Al-Cu-Mg por molienda mecánica planetaria y evaluaron la morfología y microestructura del polvo con el tiempo de molienda por DRX y MEB. La figura 2.13a muestra el análisis por DRX de la molienda indicando, se observa una fuerte disminución en la intensidad máxima, así como, un aumento significativo del pico para el polvo molido mecánicamente con el aumento del tiempo de molienda. Esto se atribuye a tres etapas durante el molido mecánico: primera etapa, el impacto severo y las fuerzas de cizallamiento de los medios de molienda la segunda etapa, recombinación de las dislocaciones, formando muchos límites de subgranulos y durante la etapa final, los límites del sub-grano se transformaron en límites del grano de alto ángulo orientados aleatoriamente. Usando la ecuación de Wiliamson-Hall calcularon el tamaño de cristal y el porcentaje de deformación de la red (Fig.2.13b), obteniendo valores para 20 h de molienda de

aproximadamente 50 nm y 0.2%, respectivamente. Se muestra en la Fig. 2.13c, los polvos originales de Al2024 son en su mayoría esféricos y muestran superficies características de polvos atomizados con gas, previos a un proceso de síntesis por atomización. Después de moler, los polvos muestran una forma irregular y una superficie rugosa, los polvos comienzan a tener una apariencia escamosa. Con el aumento en el tiempo de molienda a 20 h (Fig. 2.13d, obtuvieron polvos hojaldrados homogéneos con un espesor medio de 0.5 a 2.0 μm , atribuyéndolo a los niveles crecientes de deformación plástica acumulada de las partículas de polvo. en la figura 2.13e se muestra imagen MET de campo brillante de la molienda, el tamaño de grano promedio medido a partir de las micrografías MET es de aproximadamente 60 nm, ligeramente mayor que el valor calculado por el resultado XRD.

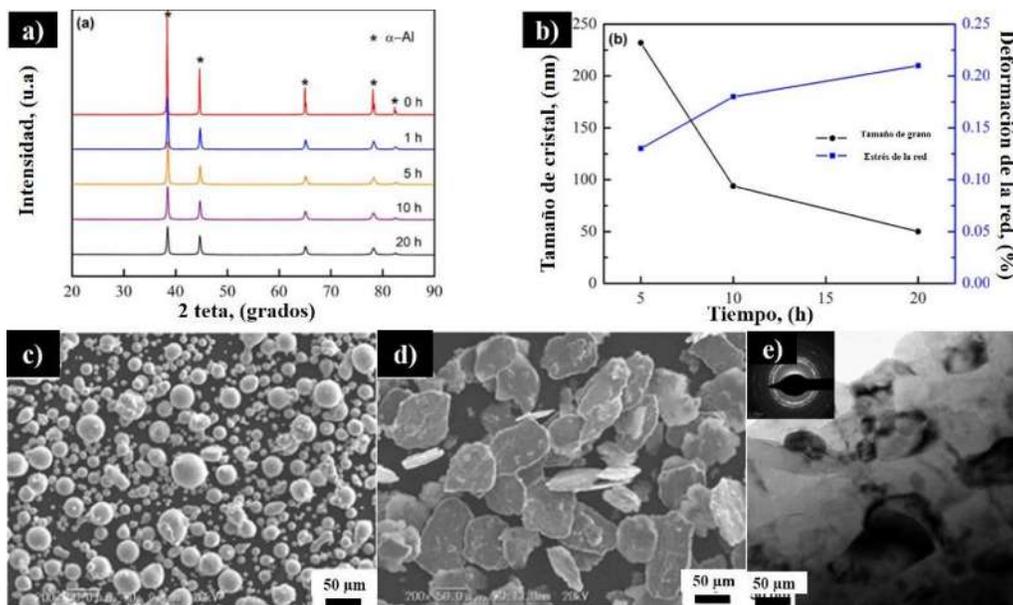


Figura 2.13 Análisis de la fabricación por molienda mecánica de una aleación Al-Cu-Mg después de 20 h, a) DRX, b) tamaño de cristal-deformación de la red, c)-d) polvos de molienda y e) imagen de MET en campo claro [126].

Raviathul y Col [148] examinaron el tiempo necesario para obtener una aleación de aluminio AW 6082 mediante molienda mecánica de alta energía, así como los cambios en la morfología, obtenidos los polvos se evaluó la microdureza y nanodureza. En la figura 2.14a se presenta un difractograma de 10 a 50, horas de molienda, donde se observan solo los picos característicos de la estructura fcc del Al, lo que indica que no existe formación de ninguna

fase secundaria, también se aprecia que los picos disminuyen en intensidad y se hacen más anchos debido a la disminución del tamaño de cristal con el tiempo de molienda. En la figura 2.14b se observa el efecto del tiempo de molienda sobre el tamaño de cristal y la tensión en la red, se aprecia que en 20 h de molienda hay una disminución considerable en el tamaño de cristal, en contraste, la tensión en la red no es muy notorio, esto se debe a medida que el tamaño de cristal disminuye hay un relajamiento en la tensión de la red, en cambio, a mayores horas de molienda la tensión aumenta debido a la gran cantidad de defectos que se ingresan en la red. En la figura 2.14c se muestra una partícula de la aleación después de 50 h de molienda, la cual tiene un tamaño aproximado de 500 μm y está formada de otras partículas de la aleación, esta unión de partículas se debe al proceso de soldadura en frío que se lleva a cabo durante la molienda mecánica, donde la energía suministrada por los medios de molienda es suficiente para que se produzca una difusión entre partículas y por los tanto se mantengan unidas. La figura 2.14d representa los valores de microdureza de la aleación a diferentes horas, los cuales incrementan con las horas de molienda originando por los defectos inducidos a la red del Al que generan un endurecimiento por defectos, éstos impiden que los planos de deslizamiento se muevan fácilmente, así como para las dislocaciones son un tope que impiden que el material siga deformándose y por ende ocurra un endurecimiento.

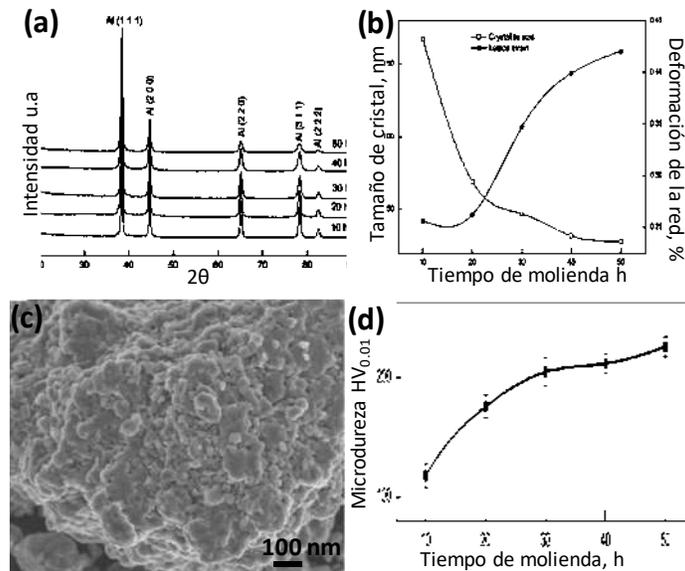


Figura 2.14 Mecano síntesis de la aleación AW 6082, (a) DRX de los tiempos de molienda, (b) tamaño de cristal en función del tiempo de molienda, (c) partícula de la aleación y (d) medición de la microdureza [127].

Muñoz y Col [149] fabricaron una aleación Al-Mg-Si mediante molienda mecánica usando un molino planetario una vez obtenida la aleación realizaron la compactación de los polvos empleando una presión de 464 MPa y midieron la densidad obtenida.

En la figura 2.15 a) se muestra un difractograma del proceso de molienda, donde a 30 h se encuentra la presencia del intermetálico Mg_2Si , esta fase formada se origina en la molienda debido a la energía de formación es muy baja y la energía suministrada por los medios es suficiente para su formación, así mismo esta fase se encuentra precipitada en los límites de grano de la aleación. La figura 2.15b) ilustra una pastilla de los polvos obtenidos por molienda, los cuales fueron compactados a 416 MPa mediante prensado uniaxial en un cilindro de 10 mm de diámetro. En la figura 2.15c) se presenta una gráfica del porcentaje de densificación de la pastilla sinterizada a 600 °C, el cual no es mayor al 85%, esta densidad aparente se debe al empaquetamiento que sufren las partículas al momento del prensado con lo cual se obtiene una buena resistencia en verde lo que ayudara al proceso de sinterizado. En la figura 2.15d) se presenta la microestructura del compacto, y donde se observa la porosidad presente en la pastilla, esto es atribuido a la presencia de la segunda fase, la cual limita el proceso de sinterización debido a su baja estabilidad térmica.

Con estos resultados los autores concluyeron que mediante molienda mecánica es posible sinterizar aleaciones, pero también es posible obtener fases secundarias indeseables las cuales pueden afectar todo el proceso, así mismo uno de los factores más importantes para obtener un material altamente densificado es la temperatura pues permitirá que se lleven a cabo la difusión entre las partículas eliminando la porosidad y obteniendo un material con una densidad cercana a la teórica.

Diferentes autores han utilizado la molienda mecánica de alta energía para sintetizar aleaciones, la gran mayoría han utilizado el molino SPEX 8000 M, el cual es capaz de trabajar hasta 1000 rpm lo que permite obtener materiales nanométricos en pocas horas, tal es el caso de Kubaski y Col [150] quienes fabricaron un material intermetálico Ni-Al en 15 h, Flores y Col [151] obtuvieron una aleación de Al 7075 en 15 h. También es posible obtener aleaciones con otros materiales tal como Mana y Col [152] quienes sintetizaron una aleación de Fe-Cr-B en 30 h entre otros muchos autores.

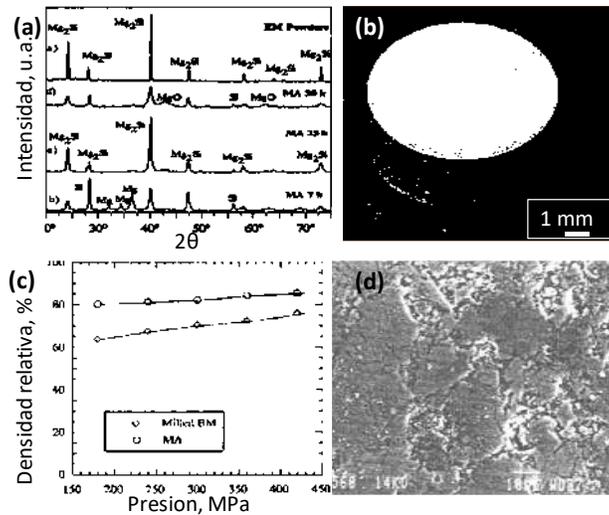


Figura 2.15 Aleación Al-Mg-Si, (a) análisis por DRX, (b) consolidación de los polvos a 416 MPa y 500 °C, (c) porcentaje de densificación, (d) microestructura del compacto [128].

Cabe mencionar que muy pocos autores han sintetizado aleaciones mediante un molino planetario, pues la energía suministrada por este molino es menor que un SPEX. Hernández y Col [153] sintetizaron mediante un molino planetario una aleación AA7075 en 48 h, Zhou y Col [154] obtuvieron una aleación de magnesio AZ31 con Ti en 110 h. En este punto es importante recalcar que son muy pocos los trabajos realizados para la obtención de una aleación de Al con Mg a partir de molienda mecánica con un molino planetario.

2.14.4 Dispersión de NTCs en la matriz de Al-Mg por molienda mecánica

Singhal y Col [155], fabricaron un material compuesto de matriz metálica de aluminio reforzado con nanotubos de carbono, funcionalizados mediante bicarbonato de amonio (NH_4HCO_3), el refuerzo fue dispersado mediante molienda húmeda, utilizando alcohol etílico como medio acuoso, los polvos obtenidos fueron prensados a 300 MPa. En la figura 2.16a se presenta un espectro de IR, donde se observa de 3346 a 3516 cm^{-1} y a 1485 cm^{-1} bandas características de grupos amino (NH_3), los cuales son productos de la descomposición del NH_4 , fueron absorbidos por las paredes de los NTCs en la etapa de funcionalización. En la figura 2.16b-c se observan partículas de aluminio con NTCs dispersos, se observa que no hay formación de aglomerados o NTCs entrelazados, también se puede notar la forma

alargada de las partículas, la cual es debido al prensado que sufrieron por los medios de molienda en etapa de dispersión.

En la figura 2.16d se presenta un patrón de difracción de rayos X del material compuesto en donde se observa la presencia de la fase Al_4C_3 aunque se observa que es muy baja y su formación se debe a su relativa energía libre de formación de -12.7KCal a 298K . También se aprecia el compuesto $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual se debe principalmente a la reacción que ocurre entre el Al y el ácido esteárico durante el proceso de sinterización. En la figura 2.1 (e) se muestra una imagen de alta resolución donde se aprecia el espacio entre cada capa de nanotubos, la cual corresponde a 0.34nm , de igual forma, se aprecia la fase Al_4C_3 cuya distancia interplanar es 0.28nm , la cual corresponde al plano (012) de la estructura hexagonal, confirmando el resultado mediante DRX.

Con estos resultados los autores concluyeron que por medio de la ruta de metalurgia de polvos es posible obtener buena dispersión de hasta un 1.5% en peso de NTCs dentro de la matriz metálica, obteniendo un incremento en las propiedades mecánicas del material, sin embargo, este incremento no solo es atribuido al refuerzo sino también a las fases secundarias formadas como Al_4C_3 , Al_2O_3 y AlN , las cuales son responsables de la buena transferencia de carga entre la matriz y el refuerzo.

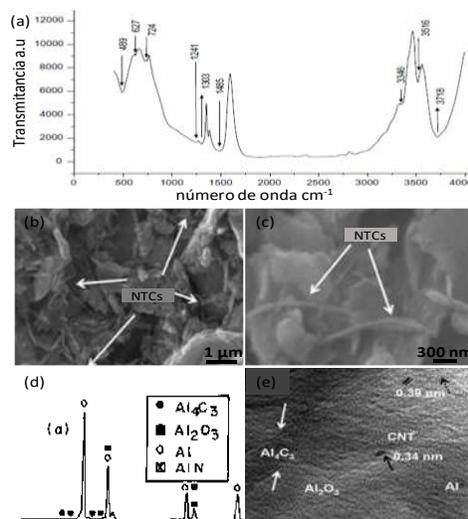


Figura 2.16 Dispersión de NTCs en matriz de aluminio vía metalurgia de polvos, (a) espectro de IR de funcionalización de los NTCs, (b) y (c) NTCs dispersos en partículas de Al, (d) DRX del compuesto, (e) alta resolución del compuesto con fases presentes [134].

Kallip y Col [156] evaluaron las propiedades de un material compuesto de matriz metálica Al-Si-Mg reforzado con diferentes cantidades de NTCs, el refuerzo y la matriz fueron mezclados utilizando un molino planetario a 360 rpm con la intención de mantener la estructura del refuerzo, en la figura 2.17a se muestra una gráfica de los valores obtenidos del ensayo de dureza, donde se observa que el material puro tiene una dureza 50 HV, con 6 h de molienda ocurre un incremento de 4 veces en comparación con el material no molino, este incremento en la dureza se debe a que menor tamaño de grano hay un número mayor de bordes, los cuales impiden el libre movimiento de las dislocaciones lo que genera una mayor dureza. En la figura 2.17b se presenta un difractograma con la presencia de Al_4C_3 , formado por la reacción entre el los NTCs y el Al de la matriz en el proceso de sinterización. En la figura 2.17c) se observa una imagen de alta resolución de los nanotubos, así como la fase secundaria.

La figura 2.17d) ilustra una gráfica del ensayo de tensión para 3 materiales, el material base, el material molido y el material compuesto, el primero cuenta con una resistencia a la tensión de 200 MPa y con un porcentaje de elongación del 25%, este porcentaje de elongación es atribuido al gran número de planos de deslizamiento que le dan la ductilidad al Al. Para segundo material se observa un incremento en la resistencia hasta 400 MPa y una disminución en la elongación del 10%, debido al endurecimiento por la disminución de tamaño de cristal, para el tercer material se muestra un incremento hasta 420 MPa así como una disminución en el porcentaje de elongación del 5%, este incremento se debe principalmente a la presencia del refuerzo, pese a esto, el incremento entre el material molido y el material compuesto no es significativo, esto se debe a la porosidad del material la cual es alrededor del 10% lo que impide una buena transferencia de carga de la matriz hacia el refuerzo., así como también es atribuido a que durante el proceso de molienda los NTCs fueron fracturados con lo cual sus propiedades mecánicas no se aprovechan al máximo.

Con este resultado los autores concluyeron que a menores concentraciones de refuerzo se obtiene un incremento notorio en las propiedades del material compuestos, así como también que a mayor concentración de NTCs se propicia la formación excesiva de una fase secundaria en el proceso de sinterizado, lo que genera una disminución en la % de deformación del material.

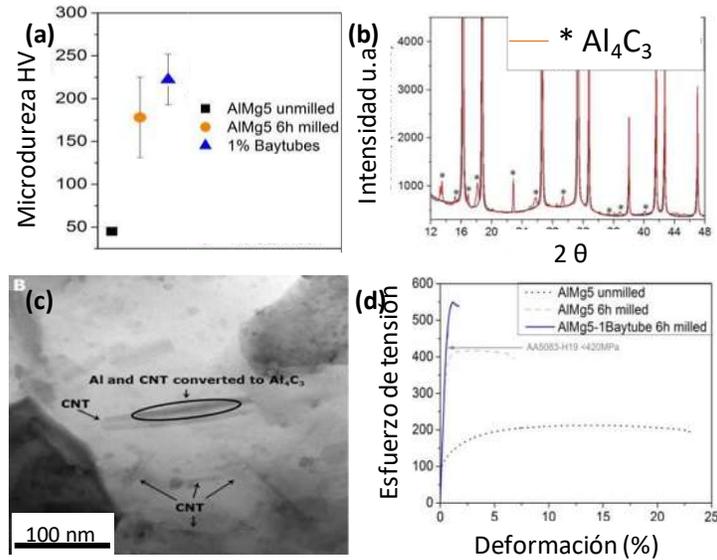


Figura 2.17 Material compuesto obtenido mediante un molino planetario, (a) medición de la microdureza, (b) análisis por DRX, (c) fases presentes analizadas por MET y (d) ensayo de tensión [135].

Autores como Delogu. [157], Habibi [158], Bakhsh [159] y Col por mencionar han utilizado la ruta de metalurgia de polvos para dispersar NTCs en diferentes tipos de matriz, todos con el objetivo de incrementar las propiedades de un material, pero también es posible dispersar NTCs en matriz de Aluminio y sus diferentes aleaciones así lo han demostrado Chen y Col [160] entre otros quienes obtuvieron buena dispersión pero también materiales con una densificación no mayor al 90% y la presencia de fases secundarias indeseables las cuales son perjudiciales para las propiedades finales del material compuesto.

3. CAPITULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para lograr los objetivos planteados en esta investigación, se llevó a cabo la metodología ilustrada en la figura 3.1, donde se aprecian 3 puntos importantes que se desglosan en diferentes etapas. En la síntesis de NTCs se desprenden la purificación, la dispersión con surfactantes para proceder a evaluación catalítica. En la etapa de la síntesis de NPs Ag, continua con la decoración de NTCs y su evaluación catalítica. Finalmente obteniendo la mecano-síntesis de las aleaciones se procede a la dispersión de los NTCs con los polvos de la aleación al consolidado y la evaluación de la microdureza. En cada etapa del proceso se analizaron los cambios estructurales.

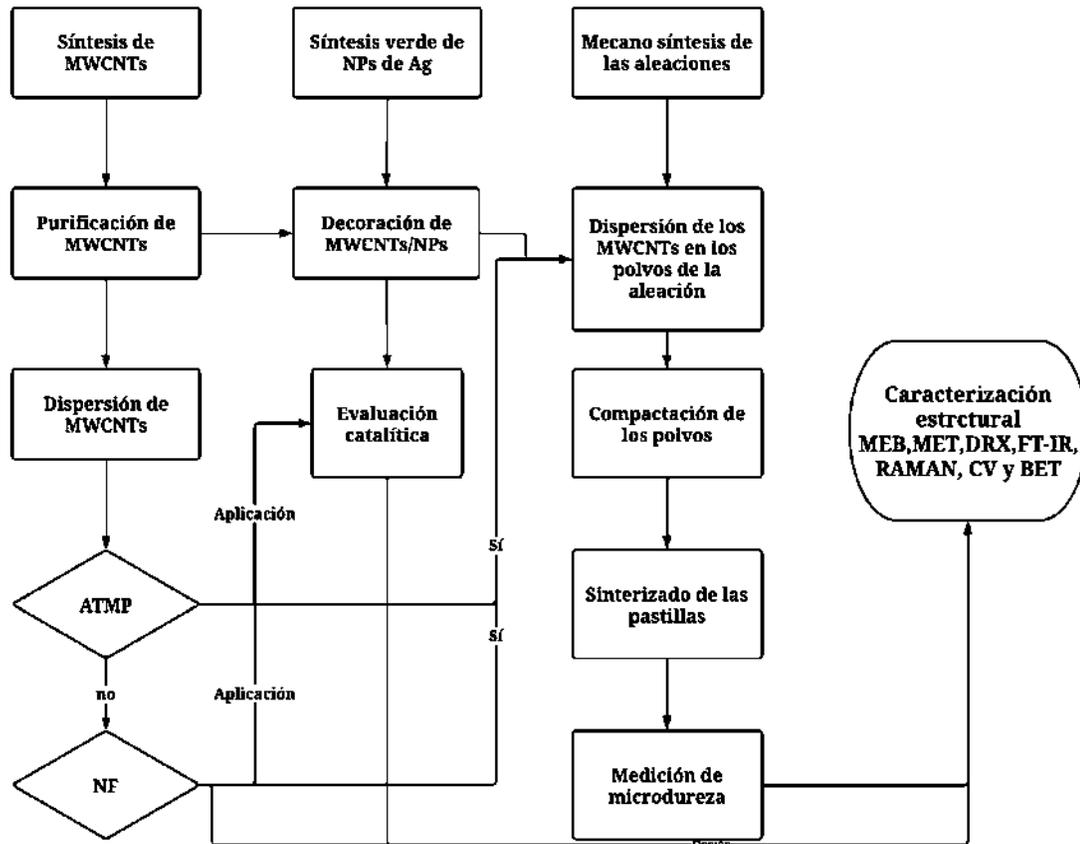


Figura 3.1 Esquema experimental.

3.1 Materiales utilizados

Los reactivos químicos utilizados en cada etapa del proceso de la investigación se enlistan en la siguiente tabla:

Tabla 3.1 Reactivos utilizados.

Nombre del reactivo	Marca	% pureza
Ferroceno	Sigma Aldrich	99.9
Tolueno	Sigma Aldrich	99.8
Ácido nítrico	Sigma Aldrich	60
Ácido clorhídrico	Sigma Aldrich	37
Ácido amino trimetil fosfónico	J.T Baker	N/A
Nonil fenol 10	J.T Baker	N/A
Nitrato de plata	J.T Baker	99.7
Azul de metileno	J.T Baker	N/A
Naranja de metileno	J.T Baker	N/A
Rodamina B	J.T Baker	N/A
Borohidruro de sodio	Sigma Aldrich	99
Aluminio	Sigma Aldrich	99.7
Magnesio	Sigma Aldrich	99.8
Ácido esteárico	Sigma Aldrich	99

Alcohol isopropílico	J.T Baker	99
Alcohol polivinílico	J.T Baker	N/A

3.2 Síntesis de nanotubos de carbono

Para sintetizar los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) altamente alineados, se utilizó el método de pulverización por pirólisis (spray pyrolysis) de una mezcla de reactivos químicos de alta pureza como precursor catalítico se utilizó ferroceno y tolueno fuente de carbono necesaria para el crecimiento de los nanotubos, ambos se mezclaron y se colocaron en un nebulizador para ser arrastrados hasta la cámara de reacción por medio de gas argón. El crecimiento de los NTCs se llevó a cabo en un tubo de cuarzo dentro de un horno tubular por 1 h a una temperatura de 850 °C calentado por 1 h para mantener constante la temperatura. Los NTCs obtenidos fueron analizados por medio de MEB para determinar la longitud y forma de los NTCs, así como EDS para semicuantificar las cantidades de los elementos presentes, DRX y MET para identificar las fases y FTIR para conocer los grupos funcionales en los NTCs.

3.3 Purificación de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono obtenidos en la etapa anterior contienen grandes cantidades de impurezas que deben ser eliminadas previo a su aplicación, en esta etapa, NTCs se purificaron usando un tratamiento ácido con el fin de eliminar las contaminaciones presentes y aumentar su pureza. Se preparó una solución con una relación volumétrica 1:1:3 (v/v) de HCl-H₂O-HNO₃. La solución se mantuvo en agitación por 6 h a una temperatura de 60 °C. Los NTCs se analizaron por MEB para conocer su estructura, EDS para semicuantificar los elementos presentes, DRX, MET y FTIR para identificar y comparar los grupos funcionales de los NTCs purificados y sin purificar.

3.4 Dispersión de nanotubos de carbono mediante surfactantes comerciales

Los nanotubos de carbono obtenidos mediante el método de spray pyrolysis aparecen organizados en paquetes aglomerados, por lo que debido a esta característica fue necesaria una etapa de pre-dispersión, empleando diferentes surfactantes a los previamente reportados, como el dodecil sulfato de sodio (SDS) [138], antes de utilizarlos para realizar la mezcla

mecánica junto a los polvos metálicos. Los nanotubos de carbono de pared múltiple se dispersaron empleando una concentración de 0.5 mg/mL de surfactante ácido amino trimetil fosfónico (ATMP) disuelto en agua destilada y 0.6 mg/mL de surfactante Nonil fenol 10 (NF). Las suspensiones fueron colocadas en un baño ultrasónico marca ELMA con 40 Hz. de frecuencia para promover la desaglomeración y su eficiente absorción de las moléculas en las paredes de los nanotubos [70]. La dispersión se monitoreó por espectroscopía de luz ultravioleta y se analizó por MEB y MET para analizar la estructura del material.

3.5 Mecano-síntesis de las aleaciones Al-Mg en 4 y 6% peso.

La fabricación de las aleaciones de Al-Mg 4 y 6% en peso, fueron empleando polvos micrométricos de aluminio y magnesio con las características mencionadas en la tabla 3.1, La mecano-síntesis se realizó en un molino planetario (RESTCH PM-100), con una relación peso de bola-polvo (RPB) de 20:1 y 30:1 así como 3% en peso de ácido esteárico, un agente controlador de proceso para evitar la aglomeración de los polvos en los medios de molienda y promover la soldadura en frío. Las moliendas se monitorearán cada 6 horas por medio de difracción de rayos X, se analizarán mediante un software hasta encontrar la solución sólida de las aleaciones y por medio de MEB para ver el cambio en la morfología de las partículas, así mismo, por medio de MET se analizaron los polvos para determinar su tamaño de cristal, una vez obtenida la aleación mecánica.

3.6 Decoración de nanotubos de carbono con nanopartículas de plata

Para la decoración de NTCs se preparó un extracto de la planta *Hamelia patens* (chacoclo), endémica del sureste mexicano, fue seleccionada para la síntesis de nanopartículas, Chávez y colaboradores, demostraron la efectividad de la planta para sintetizar NPs monometálicas y bimetálicas [161]. 0.8 mg de planta previamente lavada y secada fueron colocados en 50 mL de agua destilada, bajo agitación magnética, a una temperatura de 80 °C por 1 h. Se preparó una solución acuosa a diferentes concentraciones de 10, 5, 1 y 0.5 mM de AgNO₃ (99.9%, sigma aldrich), la cual fue usada en una relación extracto:sal (1:10). 1 mg de nanotubos de carbono fueron colocados en 5 ml de extracto de la planta, posteriormente fueron colocados en ultrasonido hasta su dispersión. Seguidamente, a la solución se le agregaron 50 ml de sal de plata por goteo, una vez agregada toda la sal se mantuvo en

agitación magnética por 24 h, para posteriormente ser secada y caracterizada por diferentes técnicas.

3.7 Dispersión de los nanotubos de carbono en los polvos de matriz metálica mediante molienda mecánica de bolas

La dispersión del material de refuerzo (NTCs y NTCs-NPs Ag) 0.5 % peso en los polvos de las aleaciones de Al-4Mg Al-6Mg, se efectuaron preparando una solución acuosa viscosa mediante la adición de alcohol polivinílico (PVA) un aglomerante orgánico en 0.5% peso y 1% peso y 5% peso, los materiales se colocaron en ultrasonido por 10 minutos para lograr promover una pre dispersión del refuerzo en la matriz, seguidamente fueron puestos en agitación magnética por 2 horas a una temperatura de 60 °C, después las suspensiones se filtraron y se secaron en un horno a 80 °C para eliminar residuos de agua. Una vez secos fueron puestos en el molino planetario a una velocidad de 200 rpm y una relación de bolas/polvos de 10:1, para proteger a los NTCs de una posible fractura. La estructura de los polvos resultantes fue analizada mediante MEB y MET donde se determinó el tamaño y distribución del refuerzo en las partículas de la matriz.

3.8 Prensado uniaxial de los polvos en verde

Los polvos fueron prensados a diferentes presiones de compactación con la intención de determinar la presión adecuada para alcanzar un mayor densificado en verde y una resistencia mayor en las pastillas, reduciendo en lo posible la porosidad. La densidad de las pastillas se midió utilizando el método de Arquímedes y por MEB se analizó la evolución de la porosidad en cada pastilla.

3.9 Sinterizado de las pastillas

El sinterizado de las pastillas se llevó a cabo en un horno marca THERMOLYNE con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 480 °C, previamente calculada a partir de la temperatura de fusión de los polvos en el análisis por DSC. El tiempo de permanencia de las pastillas fue de 3 horas, después de ese tiempo las pastillas fueron templadas inmediatamente en aceite para evitar el crecimiento de grano y posteriormente lavadas con hexano para remover cualquier traza de aceite, de igual forma, se determinó la densidad y se compararon con las pastillas en verde.

3.10 Ensayo de la microdureza Vickers

Una vez obtenidas las pastillas de ambos materiales se realizó la medición de las propiedades mecánicas como: Microdureza, aplicando una carga de 1 kg, se realizaron mediciones en diferentes zonas para obtener un promedio de valor de microdureza. Las pastillas fueron preparadas mediante un desbaste de la superficie utilizando papel de SiC número 600, 800, 1000 y 1500 (granos por pulgada cuadrada) hasta un pulido tipo espejo.

3.11 Voltametría Cíclica

Para conocer las propiedades químicas del material compuesto se caracterizaron mediante las técnicas electroquímicas de voltametría cíclica y polarización lineal. Para ello se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos. El contraelectrodo fue de carbono grafito, el electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado y el electrodo de trabajo utilizado es de carbón vítreo, y un arreglo especial donde se midieron las muestras, tal y como se muestra en la Figura 3.2. Se depositaron las partículas por medio de tintas con la composición 1 mg de carbón vulcan, 0.2 mg de cada muestra, 50 μL de alcohol isopropílico y 7 μL de nafión. Las mediciones se realizaron en ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.5 M y en hidróxido de potasio (KOH) 0.3 M, con una velocidad de barrido de 50mV/s.

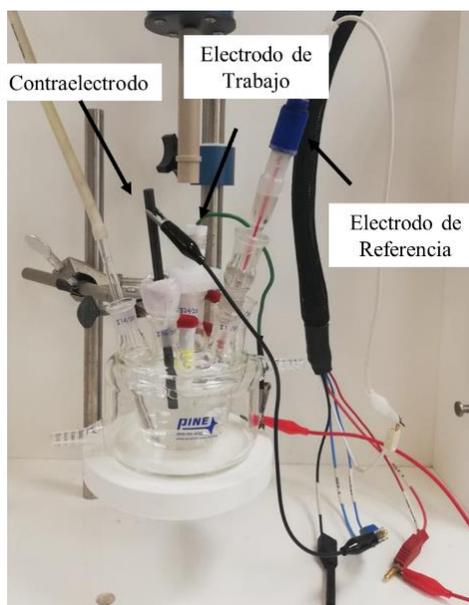


Figura 3.2 Configuración de la celda electroquímica para las técnicas de polarización lineal y voltametría cíclica.

3.12 Pruebas de corrosión

Las pruebas de corrosión se realizaron en una celda de vidrio con los tres electrodos usados en VC, implementando como electrolito una solución constituida de etanol de grado combustible (FGE) formada de etanol (99.5 %vol) + metanol-H₂O (0.5 %vol) + 10 mg/L NaCl + 56 mg/L ácido acético. Las técnicas electroquímicas utilizadas incluyeron curvas de polarización potenciodinámica, lineales mediciones de resistencia de polarización (LPR) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). El barrido fue de 750 mV del lado catódico y anódico a una velocidad de 1 mV/s. Mediante extrapolación de Tafel se calcularon los valores de densidad de corriente de corrosión, I_{corr} . Para las pruebas LPR, se aplicó un potencial de ± 15 mV alrededor del valor de E_{corr} a una velocidad de 1 mV/s cada 60 min durante 24 h.

3.13 Degradación catalítica de colorantes orgánicos en presencia de nanoestructuras

Para la evaluación catalítica de los NTCs, se prepararon tres soluciones de azul de metileno (MB), naranja de metilo (MO) y rodamina b (RhB) en concentraciones de 0.3 mM, 0.25 mM y 0.1 mM, respectivamente. Las soluciones se combinaron con 1 mg de NTCs sintetizado, dispersado en ATMP y decorados con AgNPs. Se añadió 1 ml de NaBH₄ a las soluciones como catalizador para hacer la reacción más eficaz. La degradación del tinte se controló en función del tiempo mediante espectroscopía UV-vis. Las eficiencias de degradación se calcularon utilizando la siguiente ecuación.

$$\ln \left(\frac{A_t}{A_0} \right) = -kt \quad \text{ec. (1)}$$

3.14 Caracterización estructural del material

Las técnicas mencionadas anteriormente para la caracterización estructural se llevaron a cabo en el microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-7600F FEG-SEM, en el microscopio electrónico de transmisión marca PHILIPS modelo TECNAI F20 con 200 keV de trabajo, el difractómetro BRUKER modelo D8 advances con 40kV de trabajo, con un barrido de 20° a 100° y una velocidad de 1 s/paso. El espectrómetro de luz-ultravioleta marca OCEAN-OPTICS USB 4000 y el espectrómetro FT-IR BRUKER TENSOR 27 con un rango de operación de 4000 a 400 cm⁻¹. Proporcionaron la información necesaria cristalográfica y estructural de los materiales de partida, así como del compuesto.

4. CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSION

Para evaluar las propiedades catalíticas de los NTCs y NTCs-NPs Ag es importante obtener NTCs altamente purificados y desaglomerados, para poder funcionalizarlos y ser aplicados en la degradación de colorantes. Para posteriormente, ser implementados como material de refuerzo y conocer su influencia en la microdureza y resistencia a la corrosión de los nanocompuestos. Todos los procesos involucrados producen cambios estructurales y químicos los cuales se presentan con mayor detalle a continuación.

4.1 Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono como material de refuerzo, fueron obtenidos por el método de "spray pyrolysis" a partir de una mezcla de ferroceno-tolueno, los mismos fueron analizados por medio de MEB a diferentes magnificaciones. Esta técnica permitió conocer la morfología, longitud y el diámetro de los NTCs sintetizados. Por medio de espectroscopía de energía dispersa (EDS) se cuantificaron los elementos presentes en los nanotubos de carbono; mediante espectroscopía de FTIR se analizaron los posibles grupos funcionales y por medio de difracción de rayos X se analizó cualitativamente las fases presentes.

La figura 4.1a presenta una imagen de MEB registrada a una amplificación de 200X, esta corresponde a un paquete de NTCs, en donde se observa un crecimiento altamente vertical y que cuentan con una longitud aproximada de 500 μm , esto se debe principalmente, a que el carbón presente en la fase gaseosa precipita sobre las nanopartículas de hierro, depositadas en el sustrato a partir de la descomposición a alta temperatura del ferroceno. En este procedimiento, primero ocurre la segregación de NPs de Fe, lo que genera centros catalíticos sobre el sustrato, toda vez que las NPs alcanzan un tamaño adecuado, los átomos de carbono se absorben sobre ellas y comienzan a formarse tubos de carbono cuya estructura electrónica es sp^2 , el proceso continuo hasta saturar la nanopartícula de hierro, esto da lugar a la formación de los nanotubos de carbono de pared múltiple enrollados y sin entrelazar [162]. Las fuerzas de Van der Waals son las responsables de mantener unidos y alineados a los NTCs, por lo que se obtienen en forma de paquetes. En la figura 4.1b se observa una imagen de MEB amplificada hasta 2500X, perteneciente a un paquete diferente de NTCs, en donde se observa una mayor cantidad de contaminaciones sobre la superficie, es por ello que, en esta etapa es importante que la fuente de carbono tenga una alta pureza, pues de lo contrario

los NTCs no crecen de manera alineada y su longitud es mucho menor comparada con los obtenidos empelando materiales de alta pureza. Así mismo las propiedades se ven disminuidas. Las figuras 4.1c-d muestran imágenes de mayor amplificación, las que permiten observar más claramente la estructura tubular del material y el diámetro de los NTCs es mayor a 100 nm, producido por el recubrimiento del carbón amorfo. De igual manera, se observan las contaminaciones sobre la superficie. En la Figura 4.1(e) se muestra el correspondiente análisis registrado por espectroscopía de dispersión de energía (EDS), en donde se observa que, los elementos presentes en los NTCs son: carbono correspondiente a los mismos y al carbono amorfo que se forma cómo subproducto del proceso de síntesis. El hierro presente, en forma de nanopartículas, se encuentra en los extremos de los nanotubos, incrustadas y adheridas a ellos, esto debido a que, durante el crecimiento, algunas nanopartículas se encuentran sobre la superficie del sustrato, donde se lleva a cabo el crecimiento, otras están depositadas sobre los NTCs, y otras al no encontrar sustrato o lugar donde depositarse se adhieren a las paredes de los NTCs. El oxígeno presente en el espectro forma parte de la oxidación de las NPs de hierro [76, 163].

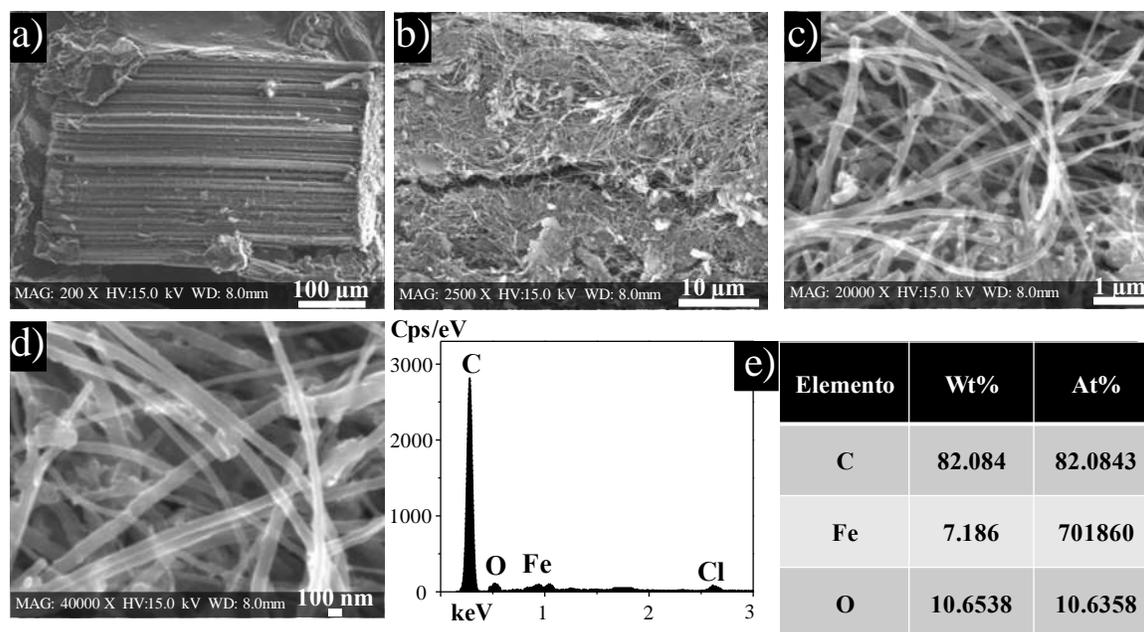


Figura 4.1 Análisis mediante MEB de los NTCs sintetizados.

4.2 Purificación de NTCs

Obtenida la caracterización estructural de los nanotubos de carbono de llegada, sobre todo en la presencia de NPs de hierro, fue necesario realizar un proceso de purificación para eliminar esos subproductos de la reacción. En la Figura 4.2a se aprecia un paquete de NTCs después del proceso de purificación ácida sin contaminación adherida a la superficie. La Figura 4.2b muestra un paquete registrado a una amplificación de 2500X, en el cual se aprecia claramente la ausencia de residuos o contaminaciones, lo que confirma la efectividad del tratamiento ácido para lograr una eliminación de los subproductos. En la figura 4.2c-d se presentan imágenes a mayores amplificaciones (20,000X y 40,000X) donde se aprecian algunas partículas, las cuales se encuentran en la punta del NTCs. Desafortunadamente éstas no se lograron eliminar ya que se encuentran en el interior en donde los NTCs muestran una resistencia a los ataques ácidos [164].

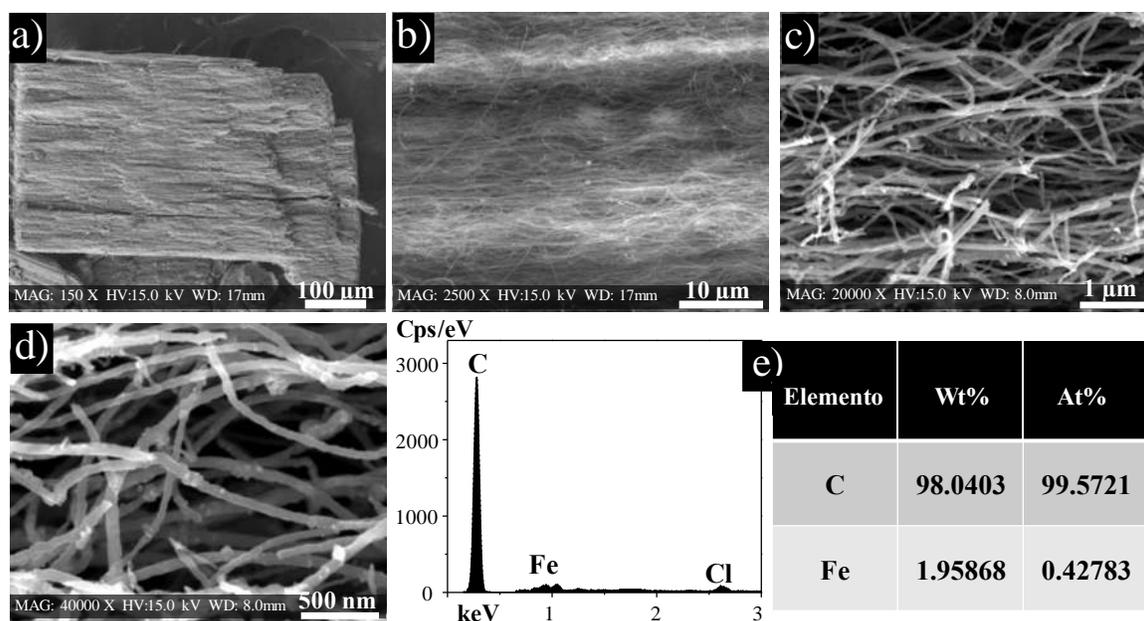


Figura 4.2 Caracterización de los NTCs después del proceso de purificación, a-d) micrografías de MEB a diferentes magnificaciones y e) análisis químico mediante EDS.

Mediante el tratamiento, los ácidos combinados eliminan tanto el carbón amorfo por medio del HCl y las nanopartículas de Fe por medio del HNO₃, así también el tiempo de ultrasonido y la temperatura juegan un papel muy importante en esta etapa del proceso pues la energía

suministrada por medio del ultrasonido permite que los nanotubos de carbono se desagloren y la solución elimine las contaminaciones que se encuentran entre los NTCs; y la temperatura la cual al ser mayor, incrementa la solubilidad de las impurezas en la solución y que combinados todos estos factores ayudan a incrementar la pureza de los NTCs [165]. Esto se puede notar en el espectro de EDS (Fig. 2e), en donde se aprecia que la cantidad de C presente fue del 98%, además aparece un 1.95% de Fe el cual como se mencionó se encuentra incrustado en el interior de los nanotubos.

4.3 Análisis por DRX de los NTCs

Mediante la técnica de DRX, fue posible conocer detalles estructurales a fondo de los NTCs. Para propósitos de comparación, la figura 4.3a muestra el patrón de difracción de rayos X de los NTCs sintetizados. Se identifican los planos cristalográficos, correspondientes a la estructura hexagonal del carbono grafito perteneciente a los NTCs según la tarjeta JCPDS No. 03-065-6212, así como, también se identifica la presencia hierro procedente del catalizador y NPs adheridas en su superficie, además se identifica al compuesto óxido de hierro de acuerdo al número de tarjeta JCPDS No. 089-3854. Estos cristales, corresponden a la oxidación de las NPs de hierro cuyo oxígeno proveniente del medio ambiente. La figura 4.3b presenta el patrón de DRX de los NTCs purificados, donde se aprecian propiedades de difracción similares al patrón anterior. Sin embargo, las intensidades de los picos de Fe disminuyen después de la purificación, empero permanecen porque las partículas dentro de los nanotubos no se eliminaron, por su buena resistencia a los ataques ácidos como se demostró en trabajos previos [166].

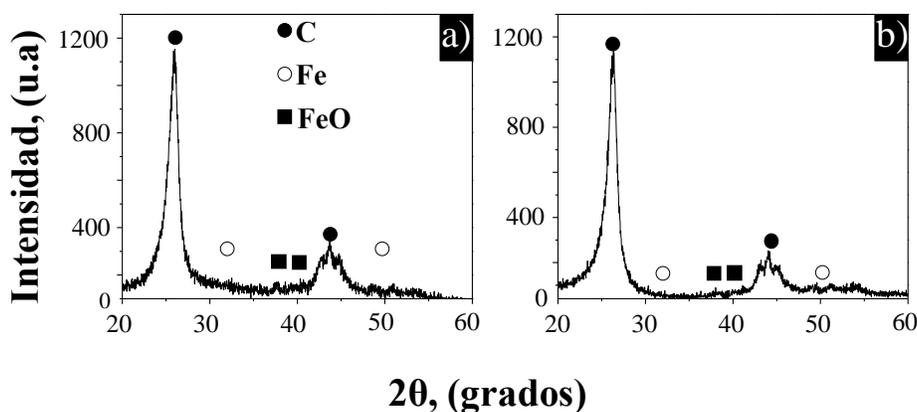


Figura 4.3 Análisis de los NTCs por DRX a) sin purificar y b) purificados.

4.4 Análisis por MET de los NTCs purificados

Se realizó un análisis para identificar con más detalle la estructura de los NTCs después del proceso de purificación, los cuales se identifican por las capas ordenadas visibles en la técnica de alta resolución por MET. La Figura 4.4a muestra una imagen MET de alta resolución y su anexo del patrón FFT de un nanotubo altamente alineado que consta de un diámetro de 30 nm formado aproximadamente por 25 paredes. Esta imagen muestra la distancia interplanar de 0.3355 nm correspondiente a los planos cristalográficos (002) de la estructura hexagonal de carbono. La Figura 4.4b muestra una imagen MET de alta resolución que ilustra una nanopartícula metálica incrustada situada en la punta de NTCs del catalizador residual, que no pudo eliminarse en el proceso de purificación después del ataque ácido [167]. Además, se observaron las distancias interplanar correspondientes a los planos cristalográficos de la estructura cubica del hierro (110) y (002) [168, 169].

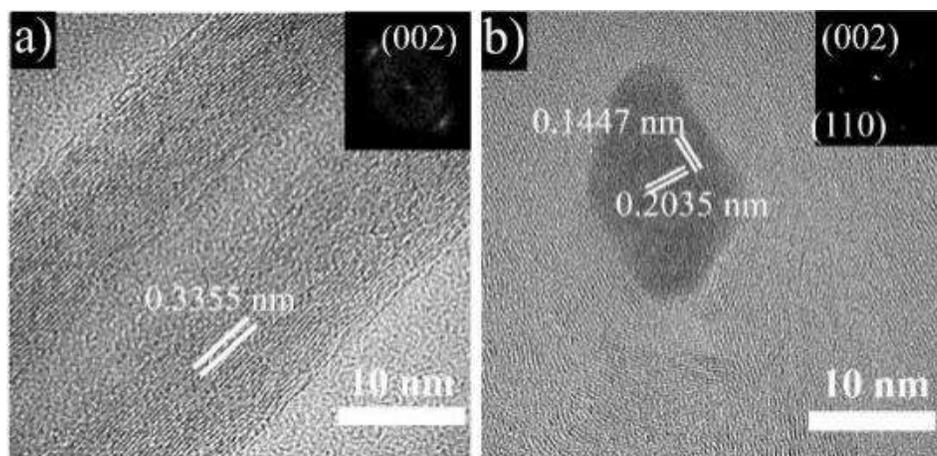


Figura 4.4 Imágenes de alta resolución de MET a) nanotubo de carbono, b) nanopartícula de hierro en punta de NTCs.

4.5 Análisis de los NTCs mediante Espectroscopía de FTIR

En la figura 4.5a se muestra el espectro FTIR de los NTCs sintetizados, donde se observa un número de onda a 3421 cm^{-1} pertenecientes a las vibraciones en tensión de los grupos hidroxilo (C-OH), e indicios de agua adsorbida proveniente del ambiente. En el número de onda 3200 cm^{-1} , se encuentran los grupos funcionales carboxílicos (-COOH), estos grupos se forman dentro de la cámara de reacción e igual se adhieren a las paredes de los NTCs, en las bandas correspondientes a $2922, 2851, 2377\text{ cm}^{-1}$ se localizan los enlaces (C-C) de los

nanotubos de carbono cuyas posiciones son características. Los números de onda ubicados entre 1750-1550 cm^{-1} muestran la presencia de fuertes enlaces del hidrógeno y de los grupos OH; a éstas se les puede asignar también el grupo C-O de diferentes compuestos como el ácido carboxílico o cetona. En el número de onda 1630 cm^{-1} se encuentra el enlace C-O, cuya banda aparece principalmente en la presencia de óxidos, mientras que los números de onda entre 1300-950 cm^{-1} también comprueban la presencia de C-O.

El proceso de purificación llevado a cabo en el paso anterior se le conoce como nitración, en el cual, además de la purificación los NTCs quedan funcionalizados, es decir, se adhieren a su estructura grupos funcionales como carboxílicos, carbonilos, entre otros. En la Figura 4.5b se observa un espectro de FT-IR de los NTCs purificados, donde una banda en el número de onda 3421 cm^{-1} caracteriza al grupo funcional hidroxilo cuya intensidad se incrementa, generalmente debido a que, durante el proceso de purificación y/o nitración, se generan aperturas o defectos en las paredes en donde se adsorben esas moléculas. Ésta misma banda está asociada al agua adsorbida del medio ambiente, en donde se realiza la purificación.

De igual forma, se aprecia que las bandas ubicadas en 3200 a 1630 cm^{-1} de los enlaces C-C desaparecen debido a que los espacios, son ocupados por los grupos carboxilos y carbonilos. Además, las bandas en 1500 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} asignadas a la extensión del grupo carbonilo, confirman la funcionalización efectiva de la superficie de los NTCs, la cual ocurre principalmente en los defectos superficiales causados por partículas metálicas. La asignación de las bandas entre los números de onda 1300 y 400 cm^{-1} se determina por adsorciones individuales, en donde pequeñas diferencias en la estructura y la constitución de las moléculas da lugar a variaciones importantes en los máximos de adsorción. Finalmente, se aprecia una banda a 1190 cm^{-1} , característica de los enlaces C-N y C-Cl originados por el proceso de nitración en la purificación.

4.6 Espectroscopía Raman de los NTCs

En las figuras 4.6a-b se muestran los espectros Raman de los NTCs antes y después del tratamiento de purificación, respectivamente. Ambos espectros presentan los tres picos característicos de la absorción de los NTCs.

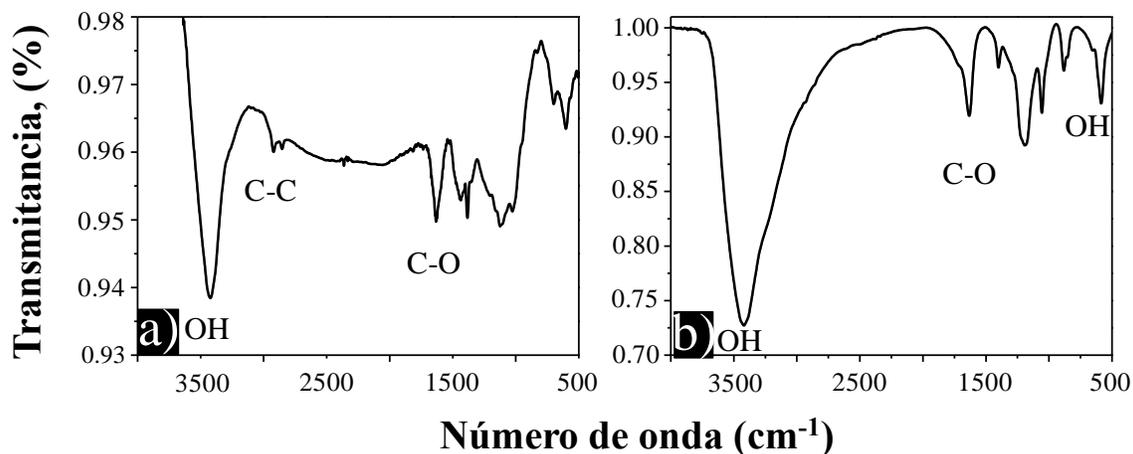


Figura 4.5 Análisis por espectroscopía de FTIR de los NTCs a) sin purificar y b) purificados.

El primero, ubicado en 1345 cm^{-1} , corresponde a la banda D, relacionada con el desorden estructural del grafito. La banda situada en 1573 cm^{-1} está asociada con la vibración de estiramiento de los planos cristalográficos basales del grafito. Finalmente, el pico en 2685 cm^{-1} corresponde a la banda G, de segundo orden del carbono. La intensidad de la relación D y G (I_D/I_G) designa la pureza de los NTCs, así la I_D/I_G disminuye después del proceso de purificación, lo que indica una mejora en la pureza de los NTCs. Los NTCs sintetizados presentan una $I_D/I_G = 0.52$, atribuida a los pocos defectos que existen en la estructura del CNTS. Mientras que, en los NTCs purificados la relación $I_D/I_G = 0.37$. Este resultado es consecuencia de los defectos de saturación que se generan en los nanotubos tras la adsorción de grupos funcionales en el proceso de purificación [163].

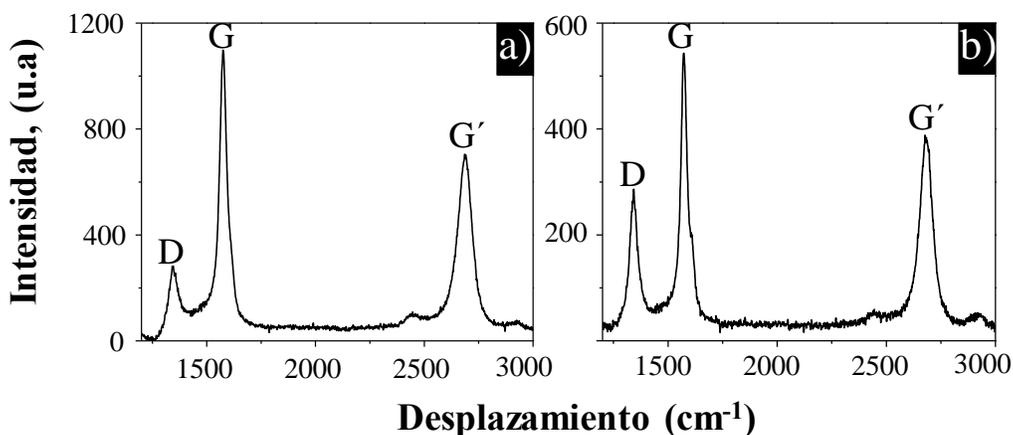


Figura 4.6 Análisis de los NTCs mediante espectroscopía Raman a) sin purificar y b) purificados.

4.7 Análisis mediante BET (Brunauer, Emmett y Teller) de los NTCs

Una característica importante de los NTCs es el área superficial específica. La figura 4.7 presenta las isothermas de adsorción de nitrógeno para ambas muestras de NTCs. Ambos muestran un comportamiento característico de una curva de histéresis tipo II [24] indicando que, a presiones bajas, la superficie está ocupada sólo parcialmente por gas. Sin embargo, a presiones mayores, la monocapa se llena, lo que sugiere una textura de poros micro y mesoporosos que provienen de las paredes de los NTCs [170]. Los experimentos muestran que los NTCs sintetizados cuentan con área superficial de $12 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que, los purificados tienen un área superficial de $48 \text{ m}^2/\text{g}$ atribuida al proceso de purificación en donde se presenta una mayor exposición de la superficie, así como, a que algunos NTCs quedan desempaquetados. Ese valor en el área superficial en los NTCs purificados es comparable con otros obtenidos previamente [171].

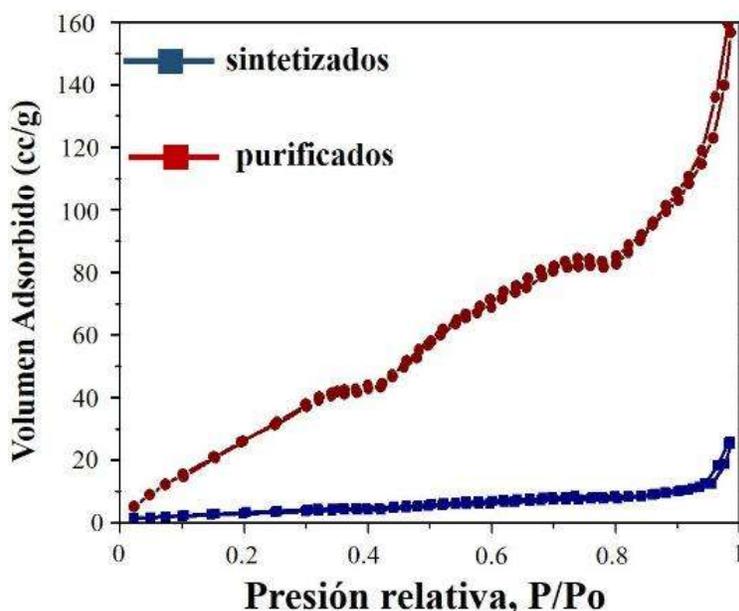


Figura 4.7 Análisis de la isoterma de BET de los NTCs sintetizados y purificados.

4.8 Espectroscopía Uv-vis de la dispersión de NTCs con surfactantes

Los espectros obtenidos de las mediciones de Uv-vis presentados en la figura 4.8 a-b corresponden a los estudios realizados con cada uno de los surfactantes mencionados a las diferentes concentraciones utilizadas. En este espectro, las soluciones dispersas mostraron

bandas de absorción entre 200 y 300 nm, mientras que, se ha reportado la banda de absorción típica de los NTCs en aproximadamente 250-270 nm [140].

En referencia al tensoactivo ATMP, los resultados mostraron una suspensión estable de NTCs cuando se utilizó 0.5 mg/mL de surfactante en agua. Dado que el ancho del pico indica una distribución uniforme, los NTCs se encuentran dispersos sin aglomeraciones ni paquetes de NTCs. En las fotografías anexas (Fig. 4.8a) se aprecia que esa concentración los NTCs aparecen bien dispersos (en negro), notado por la gran cantidad de material en suspensión que impide el paso de la luz. Particularmente, el espectro presenta el pico en 270 nm, que ilustra su mayor intensidad y amplitud (línea de color rosa). Esta concentración las moléculas del surfactante forman micelas de NTCs, lo que genera al mismo tiempo una repulsión electrostática que mantiene la dispersión coloidal estable [172-174].

En el caso de la dispersión empleando el surfactante NF (Fig. 4.8 b) se observa que el espectro de Uv-vis a la concentración de 0.6 mg/mL presenta la mejor dispersión en comparación con las demás soluciones, las cuales presentan dispersión en su mayoría, pero aún los NTCs aparecen empaquetados. Tomando en cuenta estos resultados y los obtenidos de las dispersiones en la figura 4.8a, se optó por utilizar el surfactante ATMP a una concentración de 0.5 mg/mL, en la cual se obtiene una dispersión uniforme y estable que se mantiene por varios meses.

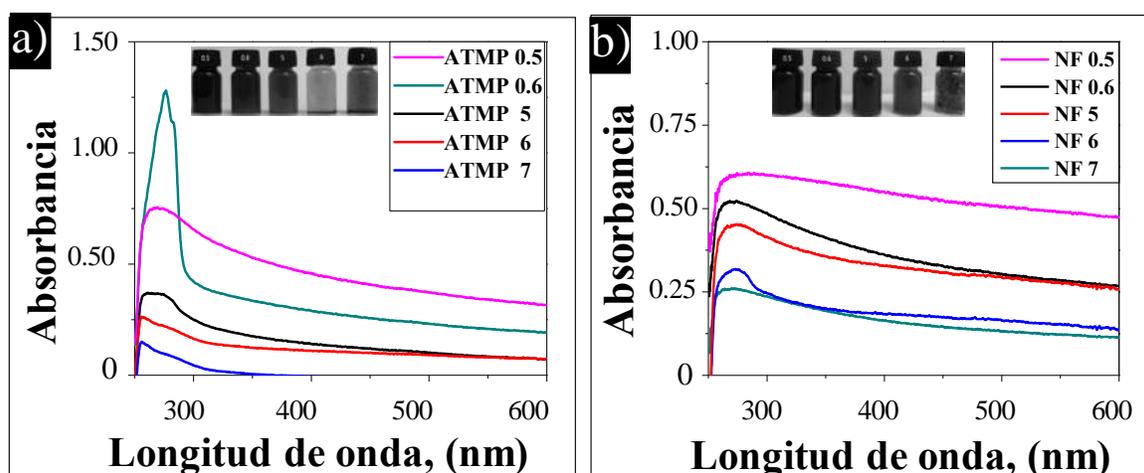


Figura 4.8 Espectros de Uv-vis, a) surfactante ATMP a diferentes concentraciones, b) surfactante NF a diferentes concentraciones.

4.9 Análisis de la dispersión de NTCs por MEB y MET

Para confirmar los resultados obtenidos por Espectroscopía UV-Vis, se realizó un análisis por técnicas tanto de MEB como de MET de las muestras con mejores resultados. La figura 4.9a muestra una imagen MEB de la dispersión usando ATMP a una concentración de 0.5 mg/mL. En esta figura, los nanotubos se encuentran individualmente sin formación de aglomerados o entrelazados, lo que confirma los resultados obtenidos anteriormente por espectroscopía de Uv-vis y la efectividad de este tensoactivo a esa concentración logrando una suspensión que se mantiene estable varios meses. En contraste, la Figura 4.10b muestra una micrografía de MEB correspondiente a la dispersión por tensoactivo NF a una concentración de 0.6 mg/mL, donde algunos nanotubos se aprecian dispersos individualmente mientras que otros, están aglomerados, entrelazados y en algunas regiones se observan parte de paquetes. De igual forma, se aprecia la formación de tipo escamas, propiciado por un exceso de surfactante, los resultados obtenidos en esta etapa del proceso confirman que el surfactante NF no es tan eficiente para lograr una dispersión coloidal estable, ya que después de unos días los NTCs precipitan. La figura 4.10c muestra el análisis por MET de la dispersión utilizando el surfactante ATMP que presentó el mejor resultado, se observa la forma tubular y una longitud mayor a 1 μm , así mismo, algunos NTCs aparecieron entrelazados como resultado del proceso de ultrasonido, para preparar la muestra [175, 176].

Las suspensiones coloidales estables de NTCs fueron obtenidas por factores como: que NTCs actúan como superficies hidrofóbicas ocasionando que las moléculas del surfactante sean adsorbidas por la parte hidrofóbica y el grupo hidrofílico quede orientado hacia la fase acuosa, la interacción entre el surfactante y NTCs, produciendo repulsiones electrostáticas, lo que impide que se reagrupen. Así mismo, la energía suministrada por el ultrasonido es mayor a las fuerzas de Van der Waals, permitiendo a las moléculas de surfactante, recubra toda la superficie y se lleve a cabo la dispersión con una mayor cinética en el proceso.

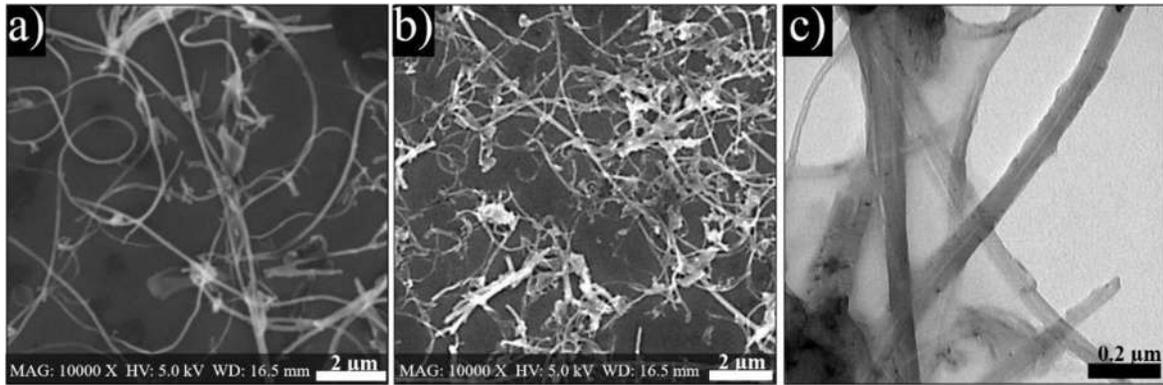


Figura 4.9 Imágenes de MEB de la dispersión usando las mejores concentraciones de a) ATMP, b) NP y c) Imagen de MET de campo claro de la dispersión utilizando el tensoactivo ATMP.

4.10 Mecano-síntesis de Al-4Mg

En la Figura 4.10 se observa el patrón de DRX para la aleación Al-4Mg, se presentan los patrones de los polvos de partida (Al y Mg) en donde se distinguen los planos cristalográficos del Al correspondientes a una estructura fcc (111) (200) (220) y (311) los cuales son característicos según la tarjeta JCPDS (03-065-2869). Además, se observan los planos cristalográficos de la difracción del Mg hcp (101), (002), (100) y (102) según la tarjeta JCPDS (03-065-3365). Con el incremento en el tiempo de molienda se observa una disminución en la intensidad de los picos del Mg, mientras que los picos de aluminio se van ensanchando como consecuencia de la reducción del tamaño de cristal e incremento en los defectos cristalinos inducidos principalmente por la fragmentación de los polvos en la molienda [177]. Aún hay presencia del magnesio en el difractograma correspondiente a 6 h, 12 y 18 h de molienda, donde la intensidad de los picos del magnesio va disminuyendo, lo que indica que el magnesio está integrándose a la red del aluminio. Por el contrario, en el patrón correspondiente a 24 h de molienda, se puede apreciar sólo los picos de difracción del aluminio, lo que indica que la solución sólida se ha completado y no hay evidencia de alguna transformación de fase durante el proceso de mecano-síntesis.

4.11 Mecano-síntesis de Al-6Mg

Con el incremento del tiempo de molienda mecánica se observa en la aleación al-6Mg (Fig. 4.11) que después de 6 h, se presenta una notable disminución en la intensidad de los picos de magnesio y una ampliación de los picos de aluminio.

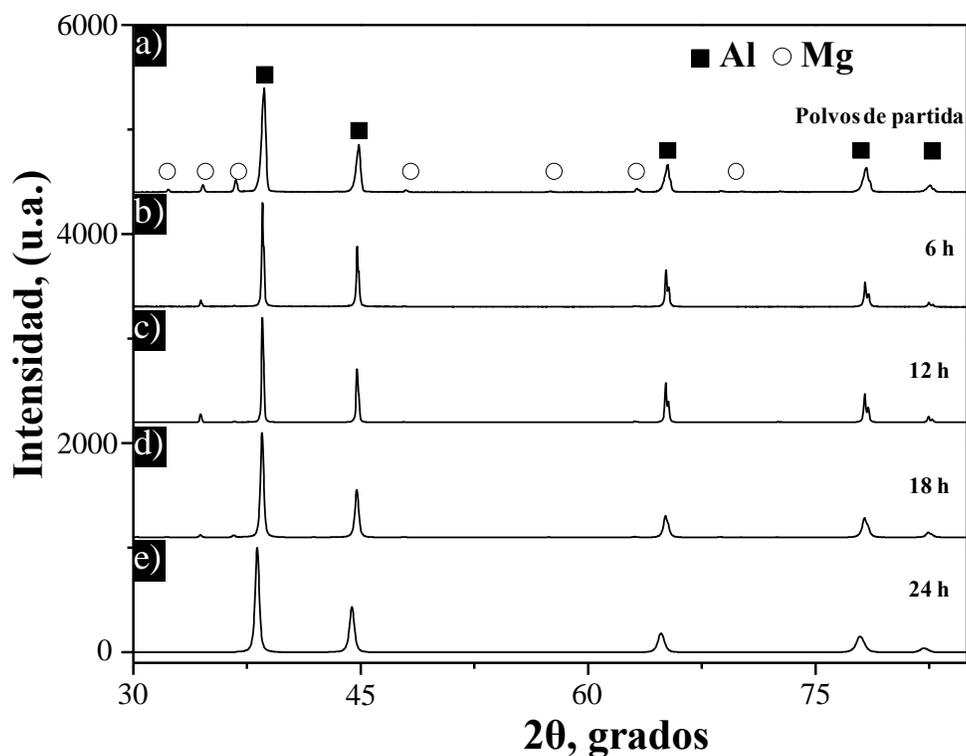


Figura 4.10 Análisis de la mecano-síntesis de la aleación Al-4Mg % peso mediante difracción de rayos X.

Posteriormente, los difractogramas correspondientes a 12, 18 y 24 h, muestran que los picos han disminuido de intensidad mientras que los correspondientes al aluminio van ensanchándose atribuido a la disminución en el tamaño de cristal del aluminio y los defectos cristalinos inducidos por la molienda. Para un tiempo de 30 h de molienda, el difractograma presenta solo picos de Al, indicando que la solución sólida del magnesio en el aluminio se ha llevado a cabo y sin la formación de alguna fase secundaria [178].

4.12 Análisis de los datos de DRX

Con el incremento en el tiempo de molienda, el parámetro de red del solvente puede incrementar o disminuir dependiendo del proceso, empleando programas o software de uso libre (rietica y xpowder), se analizaron los datos obtenidos en DRX para determinar esa variación. La figura 4.12a correspondiente a la aleación Al-4Mg, muestra la variación en el parámetro de red del aluminio en función del tiempo de molienda. Es notable en las primeras

6 h, un incremento, lo que indica que el mayor porcentaje del magnesio ingresa a la red del aluminio.

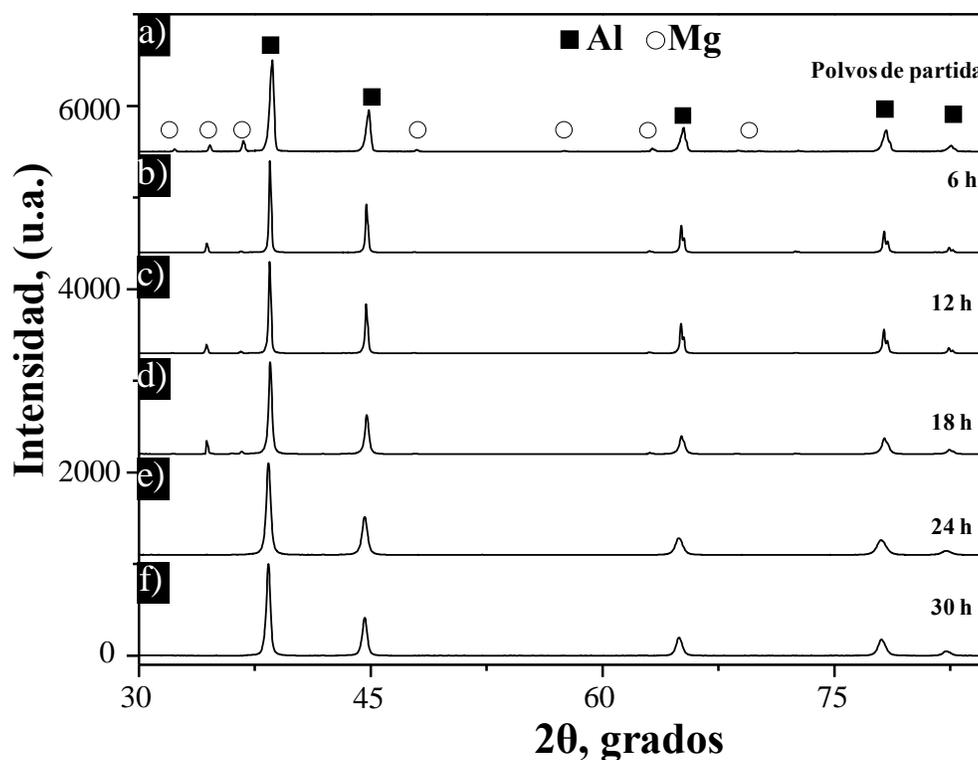


Figura 4.11 Análisis de la mecano-síntesis de la aleación Al-6Mg %peso mediante difracción de rayos X.

En las siguientes horas (12 y 18 h) se presenta un ligero incremento, casi constante, en ese valor, hasta que para 24 h se mantiene constante, lo que indica que el magnesio ha entrado totalmente en la red del aluminio. De igual manera, se observa desde 6 h una disminución de la concentración del Mg, pasando desde el 4% peso hasta un aproximado de 0.0005% peso, lo que confirma el resultado del incremento en el parámetro de red en las primeras 6 h de molienda, hasta alcanzar el 0% después de 24 h.

La Figura 4.12(b), presenta el cambio en el valor parámetro de red de la aleación Al-Mg 6 % peso, el cual muestra la misma tendencia. En las primeras 6 h fue notable un incremento del parámetro, mientras que el cambio fue ligero en las siguientes 12, 18 y 24 h, hasta finalmente, mantenerse constante al llegar a las 30 h de molienda. Así mismo, se aprecia que el porcentaje

de Mg pasó de un 6 a 0.0004% peso en las primeras 6 h de molienda, igual confirmando los resultados en el incremento del parámetro de red o solubilidad en el proceso. En este tiempo ingresa la mayor cantidad de magnesio lo que ocasiona un incremento notable en el parámetro de red, en las siguientes horas la difusión del Mg en Al fue relativamente lenta, lo que ocasiona que el parámetro de red se mantenga constante, una vez alcanzadas las 30 h, el porcentaje de magnesio tiende a 0. Estas variaciones en el parámetro de red se deben principalmente al ingreso y difusión del Mg en la red cristalina del Al mediante los defectos cristalinos inducidos principalmente en átomos sustitucionales, es decir, un átomo de Mg toma el lugar de Al. El Mg que presenta un radio atómico de 160 pm, es mayor al radio atómico del Al (143.1 pm), por lo tanto, la solubilidad de Mg en Al, generó la expansión de la red cristalina fcc del Al, evidenciada también por la desaparición de la fase hexagonal con el tiempo de proceso.

Las figuras 4.12 c y d muestran las mediciones del tamaño de cristal y deformación de la red cristalina, en función del tiempo de molienda para las aleaciones Al-Mg 4 y 6% peso, respectivamente. Se observa con el incremento en el tiempo, una disminución en el tamaño de cristal, mientras que la deformación interna de la red aumenta, este comportamiento fue similar en ambas aleaciones. Para la aleación 4% Mg se alcanza un tamaño de cristal de 30 nm con una deformación de red del 0.025% después de 24 h, mientras que, para la aleación 6% Mg se alcanza un tamaño de cristal de 20 nm y una deformación de red del 0.05% después de 30 h. Durante los procesos de molienda mecánica se libera un exceso de acumulación de energía a través de la fractura de partículas lo que permite alcanzar tamaños nanométricos. Así mismo, los defectos cristalinos generados en el proceso provocan la distorsión interna de la red cristalina.

4.13 MEB de la aleación Al-4Mg

Analizados los polvos y los datos obtenidos por difracción de rayos X, se procedió a evaluar su comportamiento morfológico mediante su observación por microscopía electrónica de barrido. La Figura 4.13 presenta la morfología de los polvos elementales (Al y Mg) y su evolución por periodos de 6 h hasta lograr la solución sólida en la aleación Al-4Mg% peso (Al-4Mg).

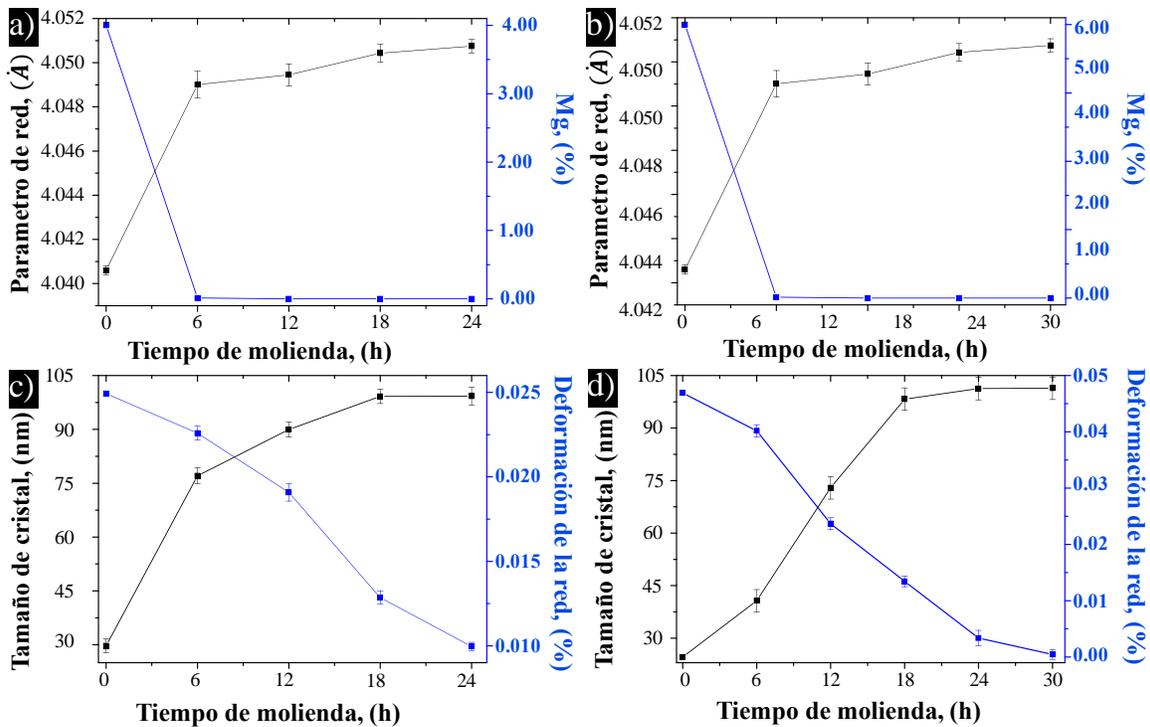


Figura 4.12 Análisis de los datos obtenidos por DRX de los diferentes tiempos de molienda, a),b) parámetro de red contra cuantificación de fase y c),d) tamaño de cristal contra deformación de la red.

En la Figura 4.13a se muestra una partícula de los polvos de partida, la cual, tiene un tamaño aproximado de 1 mm. A las primeras 6 h de molienda (Fig. 4.13b) las partículas disminuyen de tamaño y cambian a una forma alargada producto de la deformación plástica, así mismo, hay partículas de mayor tamaño producidas por la soldadura en frío durante la molienda, donde la energía suministrada por los medios de molienda es suficiente para que se lleve a cabo una difusión del magnesio y por lo tanto ocurra una unión de las partículas.

En la Figura 4.13c se puede ver que las partículas han disminuido de tamaño, esto se debe a que una vez soldadas, se van endureciendo hasta un punto en el que, al suministrarles más energía, se fracturan haciendo que su tamaño disminuya. Hasta el tiempo de 18 h (Fig 4.13d) los fenómenos de unión-fractura están presentes en el proceso, el tamaño de partícula ha disminuido en comparación con la imagen anterior lo que sugiere la continuidad del proceso de unión-fractura, aumentando la solubilidad del Mg en el Al. Finalmente, la figura 4.13e muestra la imagen a las 24 h del proceso en donde la solución sólida se ha logrado, como se

observa los polvos disminuyeron su tamaño en comparación con los de partida. Mientras que la figura 4.13f presenta el análisis químico (EDS) de los elementos que componen los polvos (Al y Mg) después de las 24 h de proceso, que indica en general un procedimiento libre de contaminación, sin embargo, una ligera oxidación superficial justifica la presencia del O dado un ligero incremento de la temperatura durante la molienda.

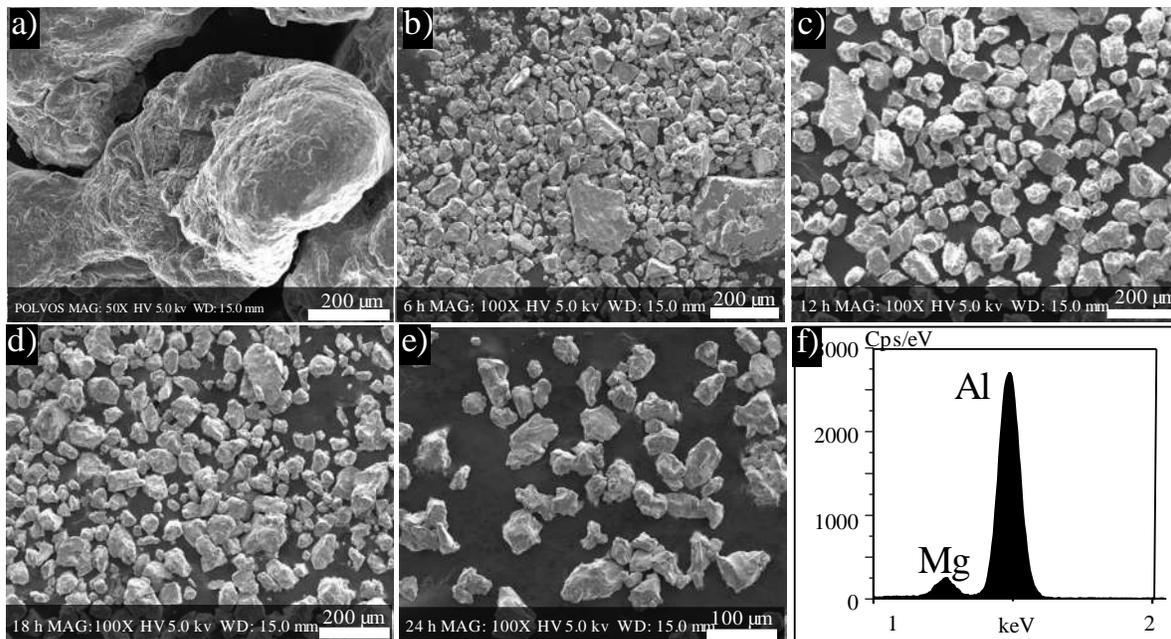


Figura 4.13 Análisis mediante MEB de los polvos Al-Mg 4% peso a)-e) a diferentes tiempos de molienda y f) análisis químico EDS.

4.14 MEB de la aleación Al-6Mg

Para la aleación de Al-Mg 6% los polvos tienden a comportarse de manera similar a la aleación anterior, con fenómenos de unión-fractura presentes en los diferentes tiempos de molienda. En la Figura 4.14 se muestran los cambios morfológicos a los diferentes tiempos de molienda. Los polvos iniciales arrojaron un tamaño de 1mm.

La figura 4.14a presenta la primera etapa realizada hasta las 6 h, en donde se aprecia la unión entre partículas, así como una forma alargada ocasionado por la soldadura en frío y la ductilidad del material. La figura 4.14b presenta los polvos de la segunda etapa hasta las 12 h de molienda, en donde éstos muestran una disminución de tamaño provocado por el endurecimiento y fractura de las partículas.

Con el aumento del tiempo de molienda se observó que los polvos siguen disminuyendo de tamaño y uniéndose, esto gracias, a los fenómenos que son característicos de la molienda de alta energía. Así, se aprecia en la figura 4.14c-d correspondiente a las 18 y 24 h un proceso dominante de fractura, por lo que su tamaño ha disminuido en forma notable, aunque la soldadura de los polvos sigue presente. La Figura 4.14e muestra el tamaño final de los polvos a las 30 h de proceso, los cuales muestran una disminución de tamaño en comparación con los polvos de partida y en donde la solución sólida se ha alcanzado. El correspondiente análisis químico (EDS) realizado a estos últimos (fig. 4.14f) similarmente indica la presencia de oxígeno, el cual como se mencionó, aparece debido al ligero incremento en la temperatura durante la molienda y la prolongada exposición de los mismo a la atmosfera sin control.

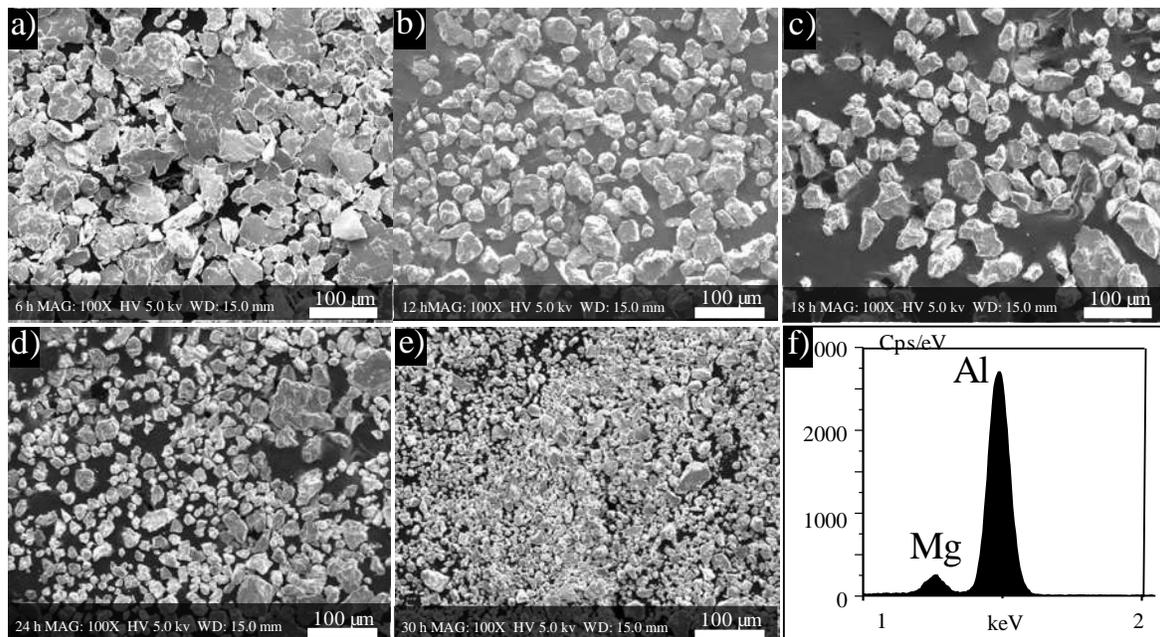


Figura 4.14 Análisis mediante MEB de los polvos Al-Mg 6% peso a)-e) a diferentes tiempos de molienda y f) análisis químico EDS.

4.15 MET de la mecano-síntesis Al-Mg

Para conocer el tamaño de cristal de los polvos las aleaciones fueron caracterizadas estructuralmente mediante microscopía electrónica de transmisión. La figura 4.15a muestra una imagen de campo claro de una partícula de la aleación Al-6Mg, correspondiente a 30 h, en la que se aprecia un tamaño aproximado de una micra después del proceso de molienda,

esta disminución en el tamaño de partícula se asocia con el equilibrio entre fractura y soldadura en frío cerca de la solución sólida. En la figura 4.14b se aprecia una imagen de campo oscuro, donde los puntos brillantes corresponden a los cristales que se encuentran en condiciones de difracción, así mismo, se observa que el tamaño de los cristales que forman la partícula se encuentran alrededor de los 40 nm, mientras que la figura 4.14c, presenta el patrón de difracción de electrones obtenido a partir de los polvos de la aleación Al-6Mg, los índices en el patrón de difracción policristalino, sugieren una estructura del tipo fcc correspondiente a la estructura del aluminio, que igual confirma la solución sólida del magnesio. Las imágenes de alta resolución (AR-MET) de los polvos de la aleación fueron también obtenidas a partir de la selección de uno de los puntos del patrón policristalino, en la Figura 4.16(c) se muestra una imagen de AR-MET de la muestra donde se observa un cristal y sus correspondientes planos, se muestra la transformada rápida de Fourier del área marcada en la figura 4.16(d), la cual permite ver más a fondo el ordenamiento atómico y la distancia atómica medida entre planos fue de 0.2353 nm que corresponde a de los planos (111) de estructura fcc del Al.

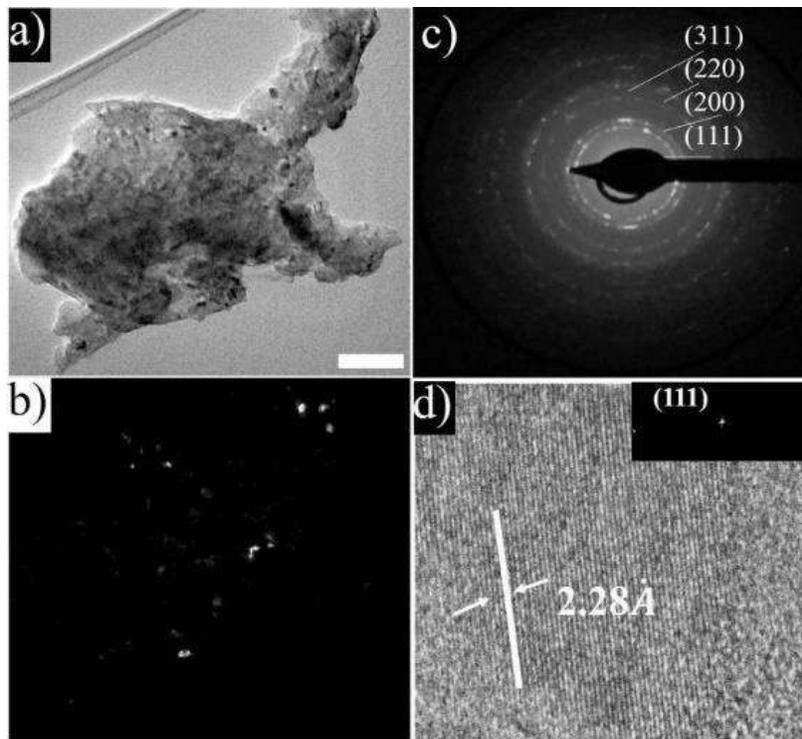


Figura 4.15 Análisis mediante MET de la mecano-síntesis de la aleación Al-6Mg, a) imagen de campo claro, b) imagen de campo oscuro y c) imagen de ARMET.

4.16 Análisis DSC de las aleaciones

El análisis de calorimetría diferencial de barrido permite conocer las temperaturas de transición y temperatura de fusión de las muestras de Al-Mg que se analizaron a una velocidad de 10°C/min.

La Figura 4.16 corresponde al termograma de DSC de la aleación Al-4Mg, donde se observa que no hay presencia de picos exotérmicos durante el barrido, lo que indica que no hay presencia de alguna transformación de fase. En el rango de temperatura entre 100-250 °C se observa, una curva la cual se produce por la liberación de vapor de agua remanente de los reactivos, mientras que entre las temperaturas de 450 y 500 °C se aprecia un hombro exotérmico, el cual se atribuye a la disolución de algunas partículas de los polvos de la matriz, a 646 °C es apreciable un pico endotérmico, el cual indica la temperatura de fusión. También se puede apreciar que la temperatura media de fusión de la aleación es de 641 °C [179], en comparación con el punto de fusión del Al puro de 660 °C, esta menor temperatura de fusión también confirma la solubilidad sólida del Mg en Al.

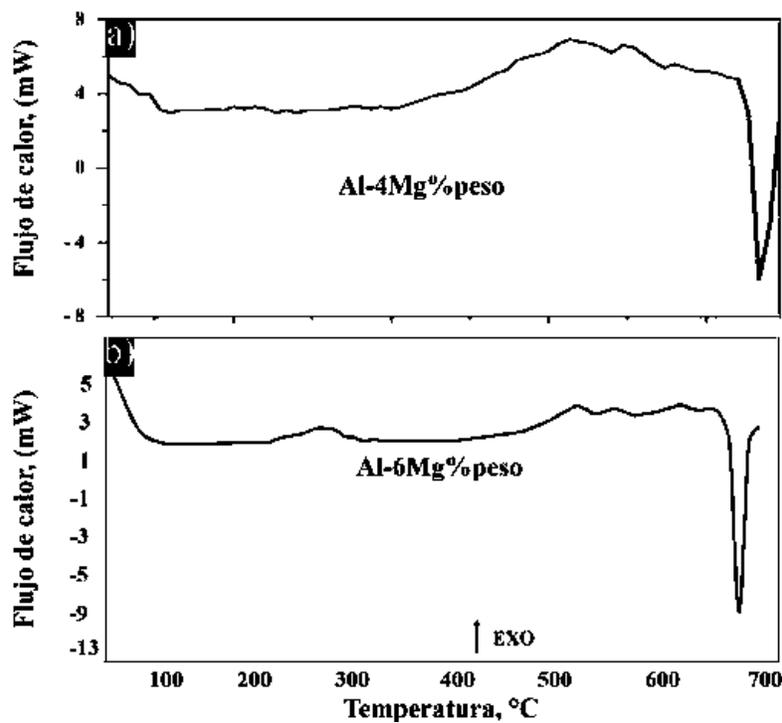


Figura 4.16 Análisis DSC de las aleaciones mecánica, a) Al-4Mg y b) Al-6Mg.

Similarmente, la figura 4.16b presenta un diagrama de DSC para la aleación Al-6Mg, donde antes del punto de fusión de la aleación, algún pico bien definido no se observa y comparte las mismas características que la aleación Al-4Mg, sólo se aprecia un ligero ensanchamiento alrededor de 100 y 250 °C, el cual también es debido a la liberación de vapor. Aparece un hombro exotérmico entre 450 y 500 °C debido a la disolución de los reactivos iniciales [179], con este análisis se determinó el punto de fusión en 641°C teniendo como una temperatura media de fusión de 635°C, siendo la temperatura de fusión menor que para la aleación anterior debido a la composición mayor de Mg en la aleación.

4.17 Dispersión del refuerzo en los polvos de matriz metálica mediante molienda mecánica

La figura 4.17 muestra las partículas con diferentes morfologías, en el inciso a), se observa una micrografía registrada a 100X en la cual se observa una distribución de partículas con formas alargadas y ovaladas, esto debido al proceso de molienda donde son mezcladas con otras al mismo tiempo que son prensadas.

Una imagen magnificada a 250X indica que la partícula está formada de pequeñas láminas que sobresalen de ella, así mismo, se observan nanotubos dispersos en su superficie. Mientras que la figura 4.17c presenta una imagen amplificada a 2,500X en donde aparecen NTCs incrustados entre las partículas y recubiertos por la aleación Al-Mg. La figura 4.17d presenta una micrografía amplificada aún más (5,000X) donde se observa que la longitud de los NTCs se mantiene después del proceso de dispersión mecánica.

Finalmente, la imagen amplificada a 10,000X muestra homogéneamente disperso el material de refuerzo sin la formación de aglomerados sobre los polvos metálicos de la matriz. Cabe mencionar que los NTCs se observan con un diámetro mayor, pues se encuentran recubiertos o “empanizados” por los polvos de la aleación. Estos resultados demuestran que la dispersión por molienda mecánica, es muy efectiva tanto para mantener la relación de aspecto del refuerzo en la matriz, como para proteger a los NTCs de deformaciones en su estructura. La Figura 4.17 f) presenta el espectro del análisis químico (EDS) de los elementos presentes después de la dispersión, donde el Al y Mg provienen de la matriz, el C de los NTCs, fósforo (P), del surfactante utilizado para dispersar los NTCs en la solución coloidal y O corresponde a una ligera oxidación superficial de las partículas.

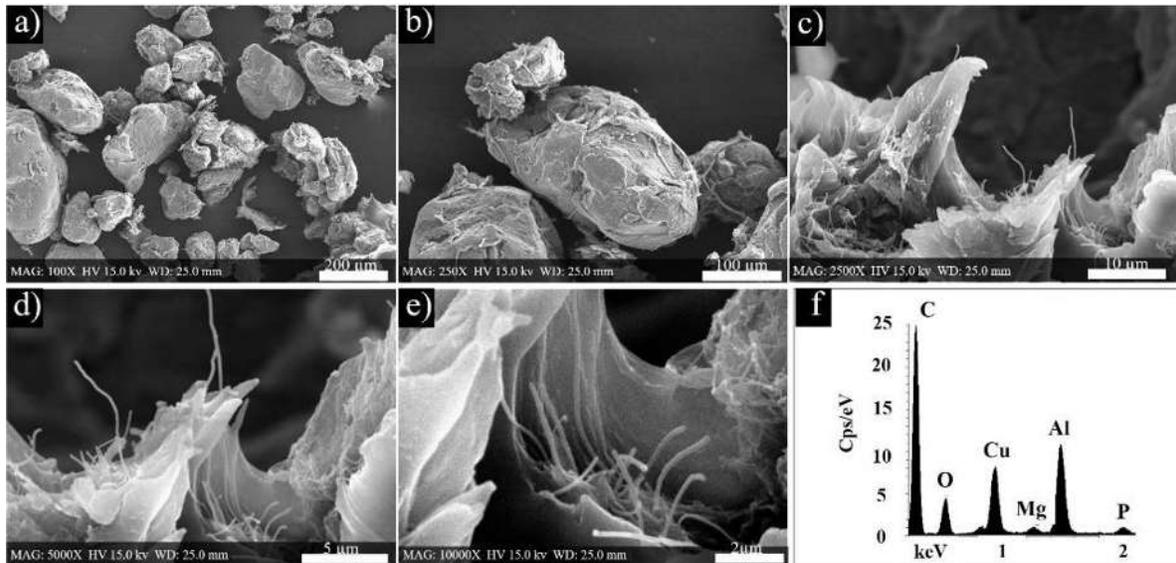


Figura 4.17 a)-d) Análisis mediante MEB de la dispersión del refuerzo en la matriz y e) análisis químico EDS.

4.18 Uso de aditivos y su efecto en la densidad en verde en las aleaciones

Después de la molienda, obtener un material con mejores propiedades mecánicas se logra incrementando el densificado. En la Figura 4.18 se muestran las micrografías de los polvos del compuesto NTCs/Al-4Mg prensados a una carga de 516 MPa y utilizando diferentes concentraciones de alcohol polivinílico (PVA). La figura 4.18a muestra la micrografía de la aleacional-4Mg sin aditivo, se observa que las partículas están separadas entre sí. Al agregar el 1% de PVA (Fig. 4.18b) se aprecia un mayor contacto entre las partículas. La Figura 4.18c corresponde a la concentración del 5% de aditivo, donde se aprecia una diferencia de tamaño de grano. A esta concentración y carga las partículas aún se encuentran alejadas unas de otras teniendo mucha porosidad. En relación a la concentración de 10% (Fig. 4.18d) se aprecia una ligera disminución de los espacios entre las partículas, esto se debe a su ductilidad, por lo tanto, al someterse a 516 MPa de presión, tienden a deformarse y aumentan de tamaño, acercándose unas con otras, lo que conlleva a una disminución en la porosidad. En esta etapa, tanto la presión como la concentración de aditivos juegan un papel muy importante, debido a que se deforman las partículas aumentando su área de contacto, al mismo tiempo, mediante las atracciones de las moléculas del aditivo se mantienen unidas logrando una mayor resistencia en verde del material.

Para la medición de la densidad, primero se calculó la densidad teórica usando la regla de las mezclas y mediante el método de Arquímedes. En la figura 4.18e se presenta la gráfica del porcentaje de densificación en función de la concentración de alcohol polivinílico. Así mismo, se aprecia un aumento en la densidad debido a que con la presión de 516 MPa, las partículas son sometidas a fuerzas de compresión reduciendo los espacios entre ellas y de igual manera la porosidad, al mismo tiempo que las moléculas del aditivo promueven una mayor unión por las fuerzas de atracción, así el uso del aditivo tiene una influencia positiva al aumentar el porcentaje de densificación.

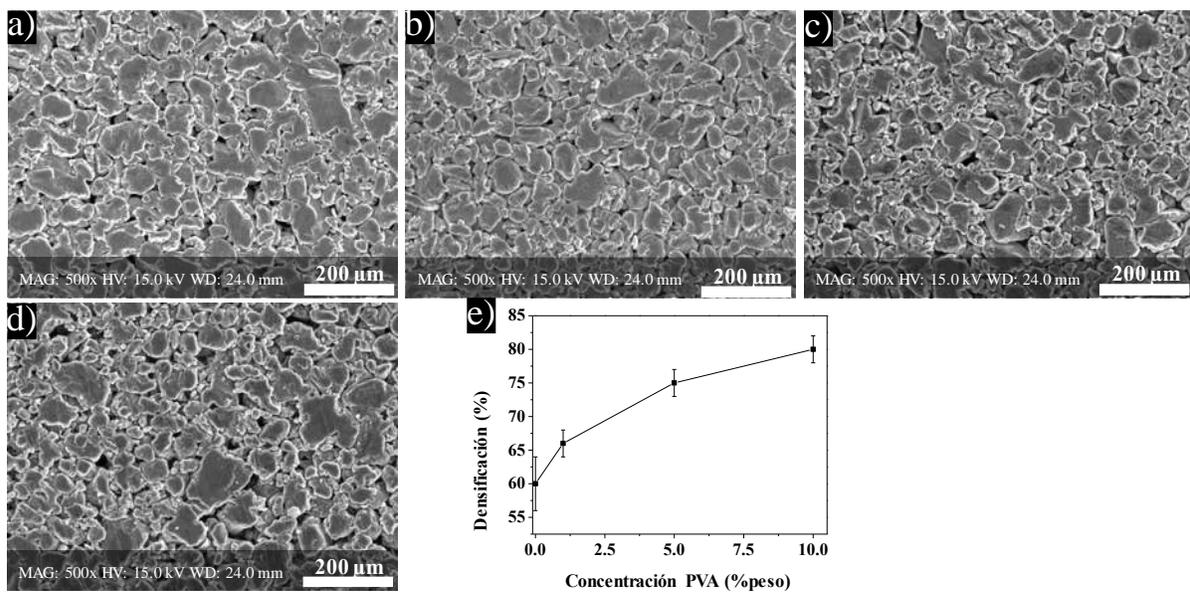


Figura 4.18 Análisis mediante micrografías de MEB de las pastillas utilizando diferentes concentraciones de aditivos, a) sin aditivos, b) 1%, c) 5 %, d) 10% y e) gráfica del densificado.

4.19 Análisis del sinterizado de las aleaciones con aditivo.

Una vez prensadas las pastillas, se sinterizaron utilizando diferentes concentraciones de APV con la intención de lograr un mayor densificado, en las siguientes figuras se observa claramente que hay un cambio en la microestructura en comparación con las pastillas sin aditivo. La Figura 4.19a, muestra una micrografía de MEB de la pastilla con 1% de PVA, sinterizada a 480 °C utilizando un tiempo de permanencia de 2 h. Se aprecia una ligera disminución de la distancia de las partículas, produciendo partículas de mayor tamaño debido a la unión de unas con otras. En la figura 4.19b se presenta la micrografía de una pastilla

usando 5% de APV, donde se aprecia una mayor unión, esto permite que ocurra una difusión atómica entre las superficies de contacto de las partículas, lo que produce regiones consolidadas disminuyendo los espacios, de igual manera, se observan regiones donde el proceso de difusión no fue tan eficiente encontrando separación entre partículas, y consecuentemente porosidades. La figura 4.19c ilustra la pastilla utilizando un 10% de APV, la cual presenta regiones sólidas producto de la difusión atómica entre las partículas, así mismo, se aprecian huecos o poros formados por la liberación de gases durante el proceso de sinterización. Finalmente, el análisis químico por EDS muestra los elementos presentes en las pastillas Al-Mg de las aleaciones y O de la oxidación superficial de las muestras.

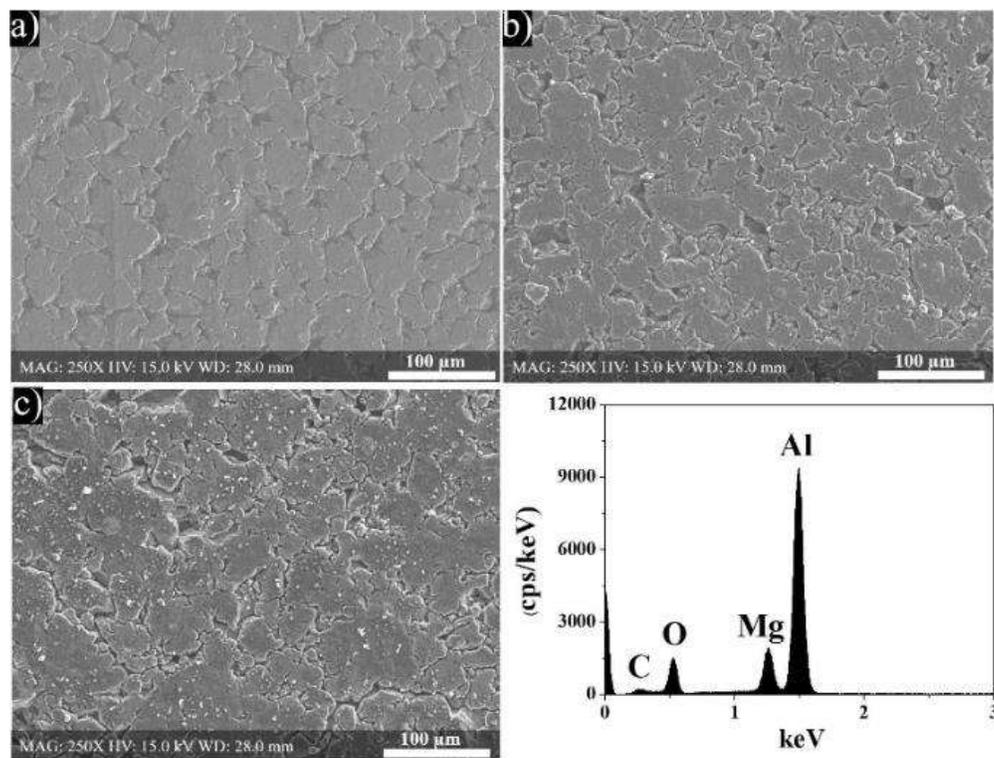


Figura 4.19 Imágenes MEB del sinterizado de las pastillas con diferentes concentraciones de alcohol polivinílico, a) 1%, b) 5% y c) 10%.

4.20 análisis DRX de las pastillas sinterizadas

Mediante la técnica de DRX, se analizaron las pastillas después del proceso de sinterizado con la intención de identificar la formación de alguna fase proveniente del uso de alcohol polivinílico. En la figura 4.20 se presenta el difractograma para las diferentes concentraciones

de PVA. En la línea correspondiente al 1% de aditivo, donde se aprecian solo los picos característicos de la estructura fcc del Al después del proceso de sinterizado. En el patrón que corresponde a la muestra con el 5% de PVA, presenta las mismas características que el anterior. Esto sugiere que no hay formación de alguna fase principalmente óxidos.

Sin embargo, en patrón que ilustra el difractograma para la pastilla con 10% de PVA, se observan los planos característicos del Al y la presencia de picos muy disminuidos correspondientes a la fase MgO según la tarjeta PDF 99-1007625 el cual se forma durante el proceso de sinterizado acorde a su energía de formación muy negativa (-143.76 Kcal/mol).

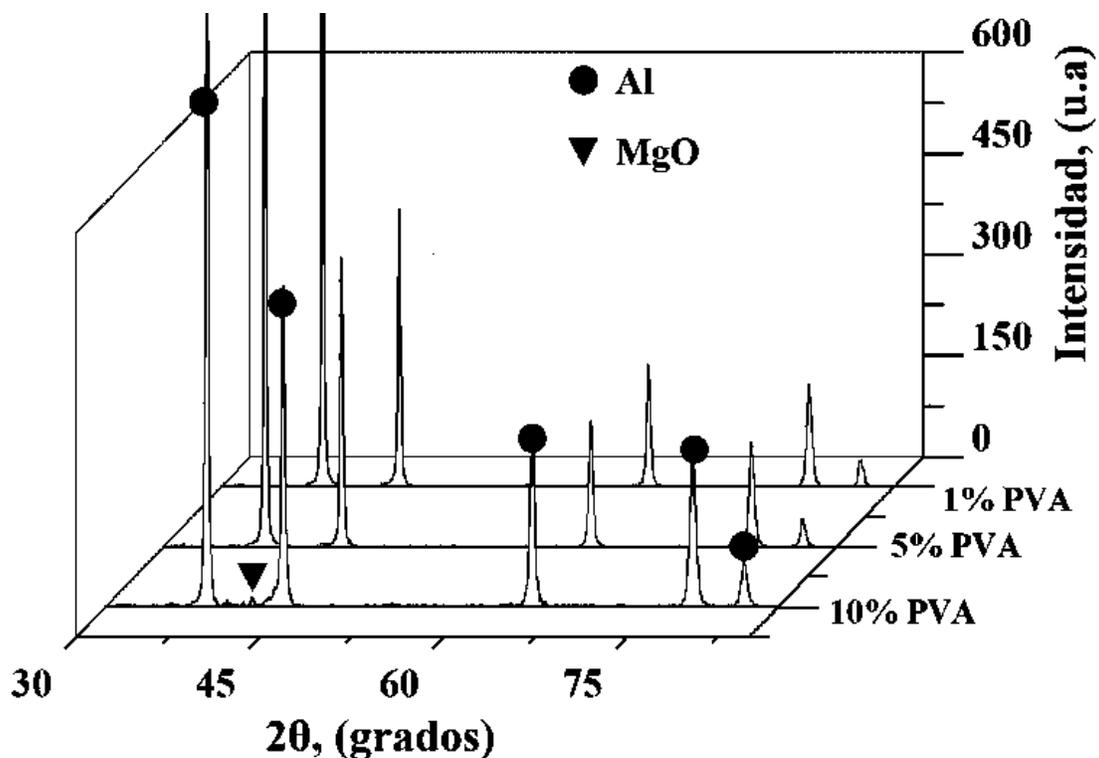


Figura 4.20 Análisis mediante DRX de las pastillas con diferentes concentraciones de APV, a) 1%, b) 5% y c) 10%.

4.21 Decoración de NTCs con nanopartículas de Ag

La decoración de NTCs consiste en depositar NPs homogéneamente (forma y tamaño) en la superficie del nanotubo. Por tal motivo, fue indispensable conocer la concentración necesaria de sal precursora en relación volumétrica con la concentración de extracto de la planta

Hamelia patens, que permitiera obtener una decoración de NTCs con NPs Ag (NTCs-Ag) sin formación de aglomerados. En los experimentos a continuación, la concentración de extracto de la planta *Hamelia patens* (0.8g/50mL) se mantuvo constante, teniendo como variable la concentración mili molar de la sal precursora, para obtener una relación volumétrica fija 1:10.

4.21.1 Concentración 10 mM

Los resultados obtenidos por espectroscopía de Uv-vis, indican la presencia de plata metálica la cual fue obtenida de la reducción de iones presentes en la solución. La plata metálica tiene una banda característica de resonancia de plasmón superficial (SPR) entre las longitudes de onda de 400 a 500 nm [180]. La Figura 4.21a muestra el espectro correspondiente a la reacción de síntesis de NPs Ag resultante del proceso de decoración en un solo paso, se observa que después de 15 min de reacción, ya se presenta una banda de SPR, lo que indica que la planta redujo los iones plata. Con el incremento en el tiempo de reacción, se registra un aumento en las intensidades de los espectros correspondientes a 60 min, 24 h y 48 h, la creciente intensidad en el SPR, sugiere un mayor número de nanoestructuras de plata reducido.

La imagen de MEB presentada en la figura 4.21b, muestra los productos de la reacción después de 60 min, donde se aprecian NTCs dispersos, lo cual confirma la eficacia de las moléculas estabilizantes presentes en la planta, en esta muestra se observa una baja densidad de NPs Ag. Mientras que la imagen en la figura 4.21c, correspondiente a 24 h de reacción, presenta NTCs dispersos de manera individual, no obstante, una mayor densidad de nanopartículas está presente, así mismo, es de notar que las partículas forman aglomerados, esto se debe principalmente a la falta de agentes estabilizantes, ocasionando coalescencia entre las partículas. La figura 4.21d corresponde a la reacción después de 48 h, un exceso de partículas no estabilizadas establece un crecimiento anisotrópico producido por la unión de varios aglomerados cuya morfología es de tipo flor. En esta concentración, los agentes estabilizantes de la planta fueron empleados tanto para la dispersión de NTCs, como para estabilizar las Ag NPs, no obstante, una alta concentración de sal utilizada (10mM) conllevó al agotamiento de esas biomoléculas estabilizantes causando la formación de nanoestructuras. Estos resultados respaldan aquellos obtenidos mediante Uv-vis.

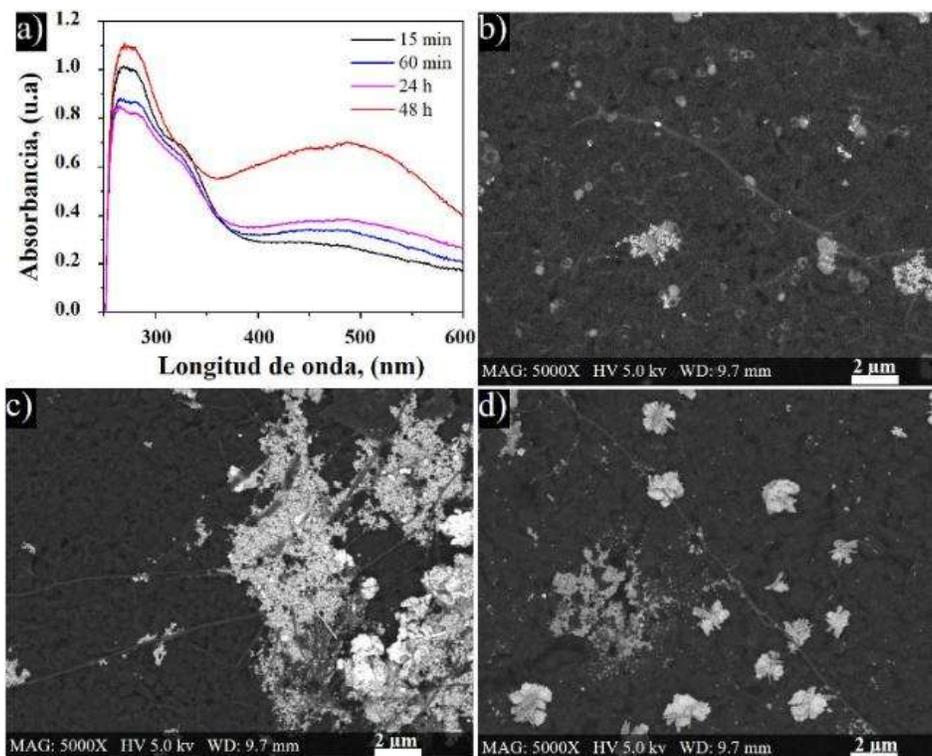


Figura 4.21 Decoración de NTCs utilizando la concentración 10 mM de AgNO_3 , a) análisis mediante Espectroscopía de Uv-vis a diferentes tiempos, b), c) y d) análisis mediante MEB-LABE a 60 min, 24 h y 48 h de reacción, respectivamente.

4.21.2 Concentración 5 mM

Como el objetivo principal es la decoración de los NTCs con NPs Ag, la gran cantidad de sal precursora utilizada en la sección anterior indujo la formación de nanoestructuras tipo flor. Por tal motivo, la concentración se disminuyó a 5mM. La figura 4.22a, muestra el espectro de Uv-vis como función del tiempo, donde a 15 min se aprecia el SPR de la plata con baja intensidad, no obstante, a medida que el tiempo de reacción se incrementa de 15 min a 24 h se obtiene un incremento en las intensidades y en el ancho de los picos, ésta condición es producida por el incremento en el número de las nanopartículas obtenidas.

La Figura 4.22b presenta el análisis de la reacción mediante MEB a 30 min de reacción, se observa la formación densa de nanopartículas, producida por los agentes reductores y estabilizantes de la planta. En cambio, la figura 4.22c muestra los productos de la reacción a 60 min, en donde se observa la formación de estructuras con formas poligonales, la cual es provocada principalmente por la falta de agentes estabilizantes, con lo cual las NPs tienden

a coalescer. La figura 4.22d ilustra un nanotubo de carbono con la presencia próxima de algunas nanoestructuras de plata, las cuales después de 24 h y ante la falta de agentes estabilizantes forman estructuras. Los resultados en esta concentración, presentan una disminución en la cantidad de nanoestructuras en comparación con la concentración 10 mM, que no excede notablemente los agentes estabilizantes y permite tener tamaños y formas más homogéneos.

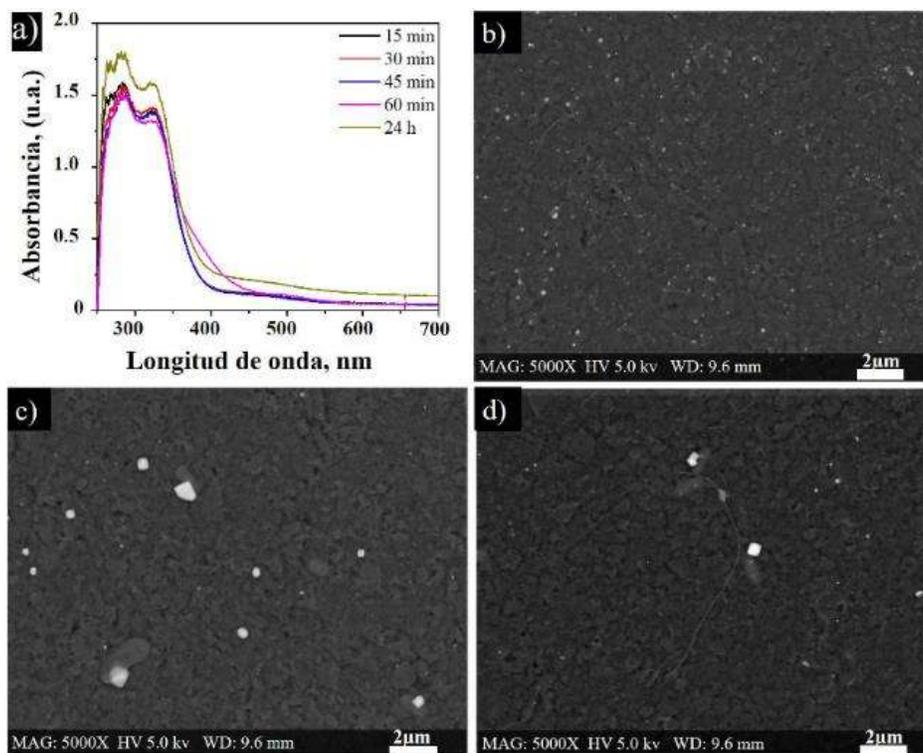


Figura 4.22 Decoración de NTCs utilizando la concentración 5 mM de AgNO_3 , a) análisis mediante Espectroscopía de Uv-vis a diferentes tiempos, b), c) y d) análisis mediante MEB-LABE a 30 min, 60 min y 24 h de reacción, respectivamente.

4.21.3 Concentración 1 mM

Al disminuir la concentración de la sal, fue evidente del siguiente análisis que el tamaño de las nanoestructuras disminuyera, lo que justificó el uso de esta concentración para la decoración de los NTCs. La figura 4.23a presenta el espectro de Uv-vis correspondiente a los 15 min de reacción en donde se observa un pico de SPR pertenecientes a las Ag NPs localizado entre 400 y 500 nm. Con el incremento del tiempo de reacción, es notable el aumento en la intensidad y el ancho de pico, lo cual sugiere una mayor cantidad de material

y una distribución mayor de tamaño de las Ag NPs. Estos resultados fueron examinados mediante MEB (Fig. 4.24b).

El espécimen examinado a los 30 min de reacción, muestra poca presencia de nanopartículas, tanto en el portamuestra como sobre los nanotubos. La figura 4.24c ilustra nanotubos de carbono dispersos de manera individual y con NPs depositadas sobre los mismos, lo cual sugiere que la decoración de los nanotubos procede. La figura 4.23d que pertenece a las 24 h de reacción presenta una mayor cantidad de nanopartículas sobre los NTCs, sin embargo, se encuentran aglomeradas formando agregados de aproximadamente 200 nm. En esta concentración de sal, se logró un mayor control en el tamaño de las NPs, sin embargo, la formación de agregados en los NTCs sugiere un ligero exceso de biomoléculas surfactantes que propicia a la agregación de nanopartículas.

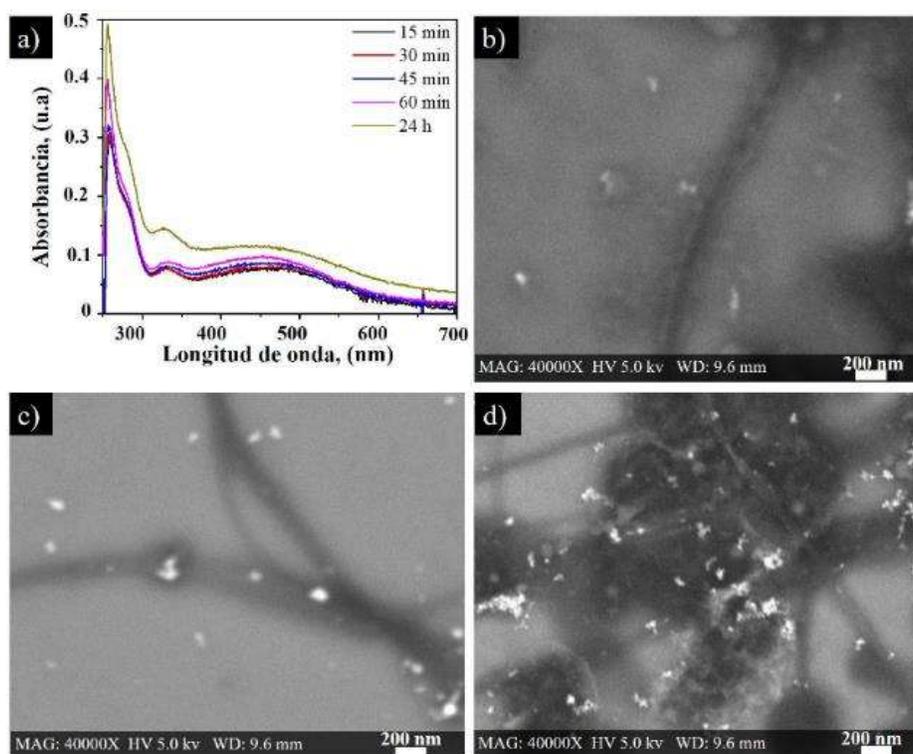


Figura 4.23 Decoración de NTCs utilizando la concentración 1 mM de AgNO_3 , a) análisis mediante Espectroscopía de Uv-vis a diferentes tiempos, b), c) y d) análisis mediante MEB-LABE a 30 min, 60 min y 24 h de reacción, respectivamente.

4.21.4 Concentración 0.5 mM

La aglomeración de NPs puede afectar el rendimiento en las propiedades de los nanotubos así se busca obtener una distribución homogénea, por lo tanto, la concentración de la sal se varió hasta 0.5 mM. La figura 4.24a ilustra la reacción en diferentes tiempos, es de apreciarse que la intensidad en el SRP es menor en comparación con las concentraciones anteriores (10, 5 y 1 mM), esto indica la menor cantidad de material reducido. La figura 4.24b corresponde a los 30 min de reacción, en donde se aprecian NPs Ag sobre los NTCs, lo cual indica que el recubrimiento se está llevando a cabo exitosamente. Mientras tanto, la figura 4.24c pertenece a la muestra obtenida después de 60 min de reacción, donde se observa una mayor proporción de NPs Ag con una distribución más homogénea en comparación con la concentración anterior. La figura 4.24d correspondiente a 24 h de reacción, muestra que las NPs Ag se encuentran en la superficie de los NTCs, con una distribución homogénea, sin la formación de aglomerados, lo cual sugiere una decoración exitosa con el uso de baja concentraciones de sal.

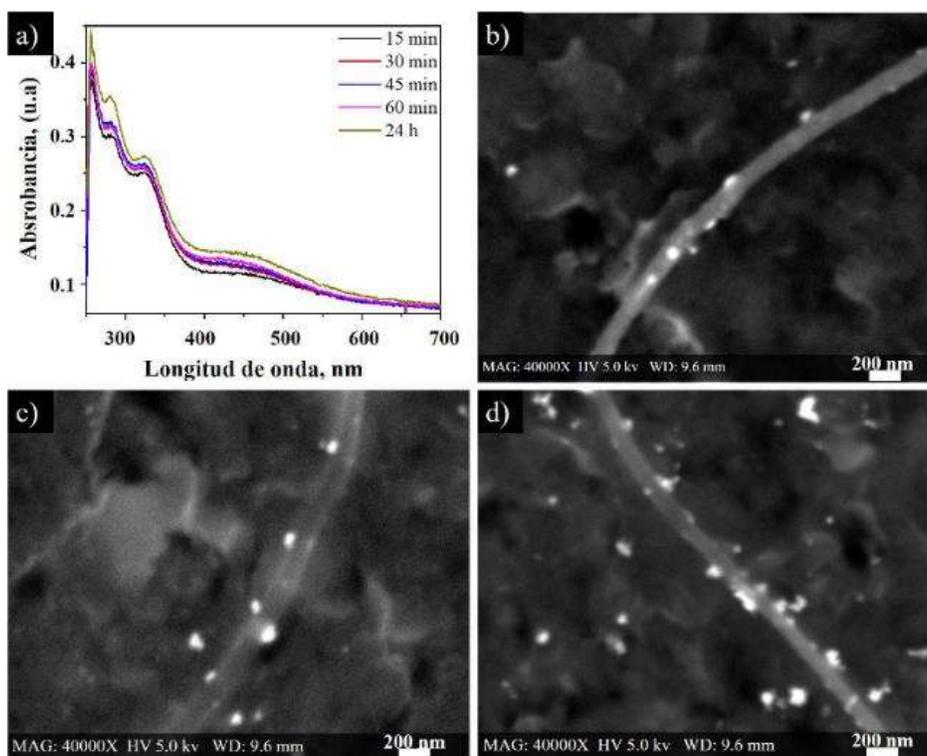


Figura 4.24 Decoración de NTCs utilizando la concentración 0.5 mM de AgNO_3 , a) análisis mediante Espectroscopía de Uv-vis a diferentes tiempos, b), c) y d) análisis mediante MEB-LABE a 30 min, 60 min y 24 h de reacción, respectivamente.

4.21.5 Análisis químico y estructural (EDS-DRX) de la decoración de NTCs

Establecida la condición de síntesis para la decoración de nanotubos de carbono, se continuó con la caracterización estructural por las técnicas de EDS y DRX. La figura 4.25a presenta el espectro EDS del material, donde los elementos presentes son C, atribuido principalmente a los NTCs y en menor cantidad a los residuos orgánicos del extracto y Ag, proveniente de las nanopartículas depositadas en la superficie de los NTCs. La figura 4.25 b ilustra los picos de DRX pertenecientes a los planos (111), (200), (220) y (311) característicos de una estructura cristalina fcc, según la tarjeta JCPDS 89-3722.

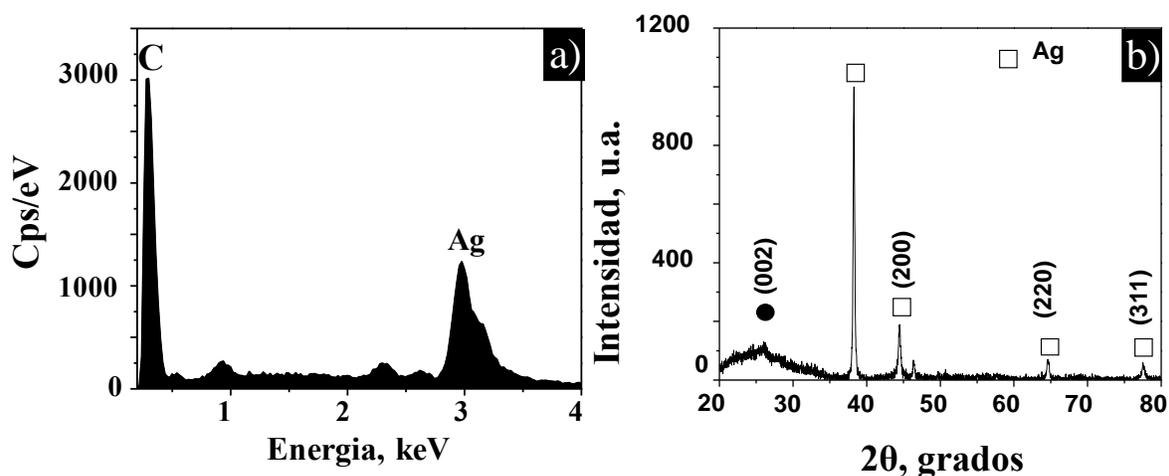


Figura 4.25 Caracterización química y estructural de la decoración de NTCs, a) análisis por EDS y b) patrón de DRX.

4.22 MET de la decoración de NTCs-NPs Ag

Mediante TEM se analizaron las muestras para obtener más detalles estructurales de la decoración de los NTCs. La figura 4.26a muestra una imagen de campo claro. Como se ha observado, las NPs Ag aparecen dispersas en ellos, lo que confirma la eficacia de *Hamelia patens* para reducir los iones de Ag empleando los mismos tensioactivos naturales. Se observa que algunas NPs se agregan en áreas donde los NTCs se enredan. La figura 4.26b muestra una imagen de campo claro, donde se encuentran nanopartículas inferiores a 5 nm llamadas puntos cuánticos, obtenidas a través de un fenómeno similar al de maduración de Ostwald. Las pequeñas partículas son estabilizadas por la acción de los agentes tensioactivos presentes en el extracto vegetal. Junto a los puntos cuánticos aparecen las NPs más grandes

que alcanzan un tamaño de 50 nm. Las más grandes crecen añadiendo iones reducidos después de 24 h de reacción y las insipientes NPs más pequeñas se absorben fácilmente en la superficie del nanotubo [38]. La figura 4.26c-d ilustra imágenes de AR-MET de los NTCs decorados con NPs Ag. Ambas imágenes muestran las distancias interatómicas correspondientes a los planos (002) de la estructura hexagonal. Al mismo tiempo, la transformada rápida de Fourier (FFT) indica la presencia de los planos de carbono (002) y plata (111).

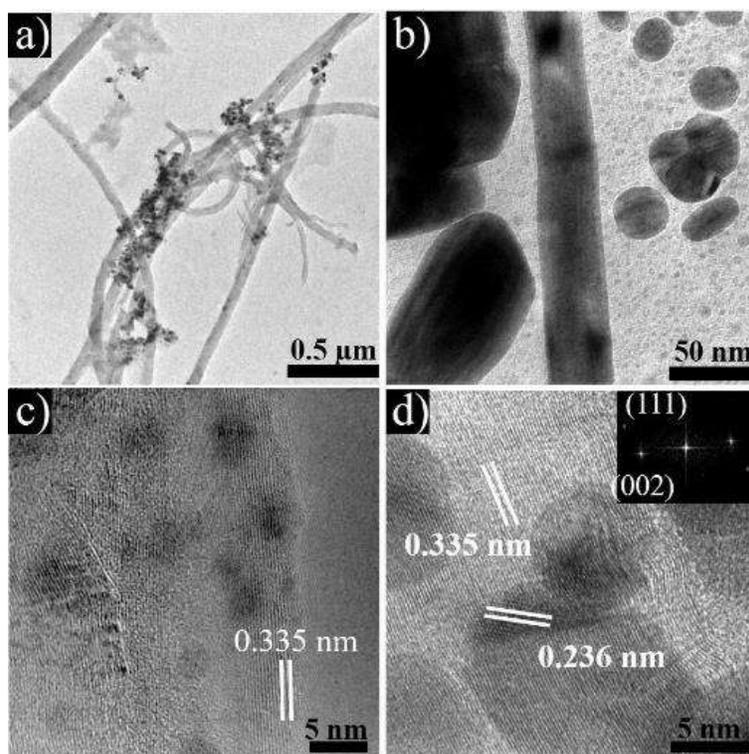


Figura 4.26 Análisis de la decoración de los MWCNT, a)-b) imágenes del MET de campo claro, c)-d) imágenes de AR-MET de los NPs Ag distribuidas en los NTCs.

4.23 Espectroscopía FTIR de la decoración

Para conocer los grupos funcionales en la superficie de los NTCs después del proceso de purificación, se efectuó la caracterización mediante Espectroscopía FTIR. La figura 4.27a-b ilustra los espectros de los nanotubos purificados y decorados. En el inciso a) se presenta una banda a 3400 cm^{-1} característica de los grupos OH atribuidos a los ácidos carboxílicos; a 1700 cm^{-1} , aparece una banda de absorción correspondiente a los enlaces de tensión C=O.

Los enlaces C-N que aparecen a 1200 cm^{-1} también se forman durante el proceso de purificación [39]. Mientras que el inciso b) muestra una banda a 3400 cm^{-1} atribuida a los ácidos carboxílicos. El ensanchamiento de banda observado en comparación con el espectro anterior (a) se debe al enlace entre los grupos carboxilo con el grupo amina (-CO-NH). Además, la banda a 2900 cm^{-1} corresponde a grupos funcionales amina (NH) formados por la presencia de enlaces CN presentes en los NTCs purificados. Las bandas a 1500 cm^{-1} y 1250 cm^{-1} se atribuyen a los enlaces de estiramiento C-N, lo que confirma la presencia del grupo NH. La presencia de este grupo es fundamental en la decoración, porque contribuye a que las NPs Ag puedan depositarse en las superficies de los NTCs. Finalmente, las bandas a 650 cm^{-1} y 580 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de deformación del enlace de oxígeno metálico entre Ag-O, atribuidas a la oxidación de la plata [40].

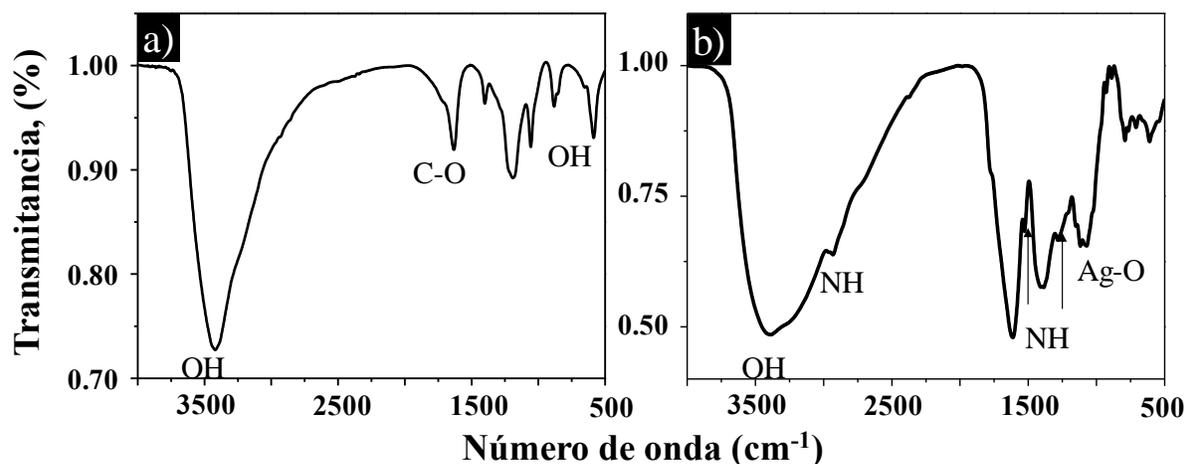


Figura 4.27 Espectros FT-IR de los NTCs a) purificados y b) decorados con NPs Ag.

4.24 Dispersión de NTCs decorados en la matriz Al-4Mg

Conocidas las características de las aleaciones se combinaron con los NTCs por molienda planetaria. La figura 4.28a capturada a 100X muestra partículas aplanadas del compuesto Al-4Mg-/NTCs-NPs Ag y con tamaños mayores a 500 micras, producidas por soldadura en frío entre las partículas después del proceso de dispersión y la aglomeración producida por los aditivos orgánicos. Mientras que en el inciso b) se aprecian NTCs dispersos en la superficie de una partícula, los cuales mantienen su estructura tubular y se encuentran recubiertos por

los polvos de la aleación. Una ampliificación de la micrografía anterior (Fig. 4.28c) permite apreciar que el material de refuerzo, mantiene su estructura y dispersión tanto en la superficie como entre las partículas. Esta morfología es debida al proceso de molienda donde las partículas son mezcladas con otras y al mismo tiempo son prensadas, de tal modo, que la partícula parece estar formada de pequeñas láminas que sobresalen de ella, así mismo, se observan nanotubos incrustados y recubiertos por los polvos de la aleación en las partículas, cabe mencionar que estos se observan más gruesos, pues están recubiertos o “empanizados” por los polvos de la aleación. Lo que comprueba que la dispersión por molienda mecánica es muy efectiva tanto para mantener una buena dispersión del refuerzo en la matriz, como para proteger a los NTCs de deformaciones en su estructura. Finalmete, la Figura 4.28f presenta el espectro del análisis químico (EDS) de los elementos presentes después de la dispersión, donde el Al y Mg provienen de la matriz, el C de los NTCs, fósforo (P), del surfactante utilizado para dispersar los NTCs en la solución coloidal y O corresponde a una ligera oxidación superficial de las partículas [181].

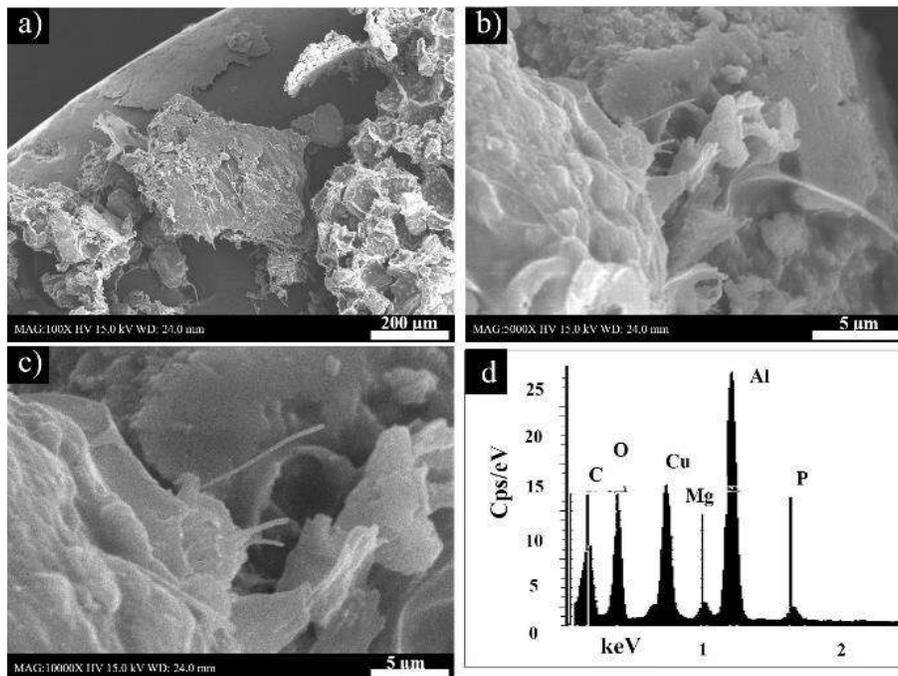


Figura 4.28 Análisis mediante MEB de la dispersión de los nanotubos de carbono decorados en la matriz de Al-4% Mg.

4.25 Dispersión de NTCs decorados en la matriz Al-6Mg

De igual forma fueron analizados por MEB los polvos del compuesto Al-6Mg reforzado con NTCs decorados. La figura 4.29a presenta una micrografía de MEB registrada a 500X, de igual forma las partículas tienen una forma alargada y plana, sin embargo, también se encontraron partículas con morfología semiesférica, formada por la energía suministrada por los medios de molienda y por la unión de las partículas, además, la energía suministrada permite una difusión localizada entre las partículas, lo que las mantiene unidas. En el inciso b) de la misma figura, se muestra una imagen capturada a una amplificación de 5,000X, donde se identifica la presencia de los NTCs en la superficie dispersos homogéneamente, sin la formación de aglomerados o presencia de paquetes, lo que sugiere la buena dispersión del refuerzo mediante la molienda mecánica. Una amplificación a 10,000X (Fig. 4.29c) muestra la morfología tubular de los NTCs, se observa que no presentan daños o fracturas, que pueden ser perjudiciales para las propiedades finales. La figura 4.29d muestra el análisis químico de los elementos presentes después de la dispersión, donde el Al y Mg provienen de la matriz, el C de los NTCs y O corresponde a una ligera oxidación superficial de las partículas.

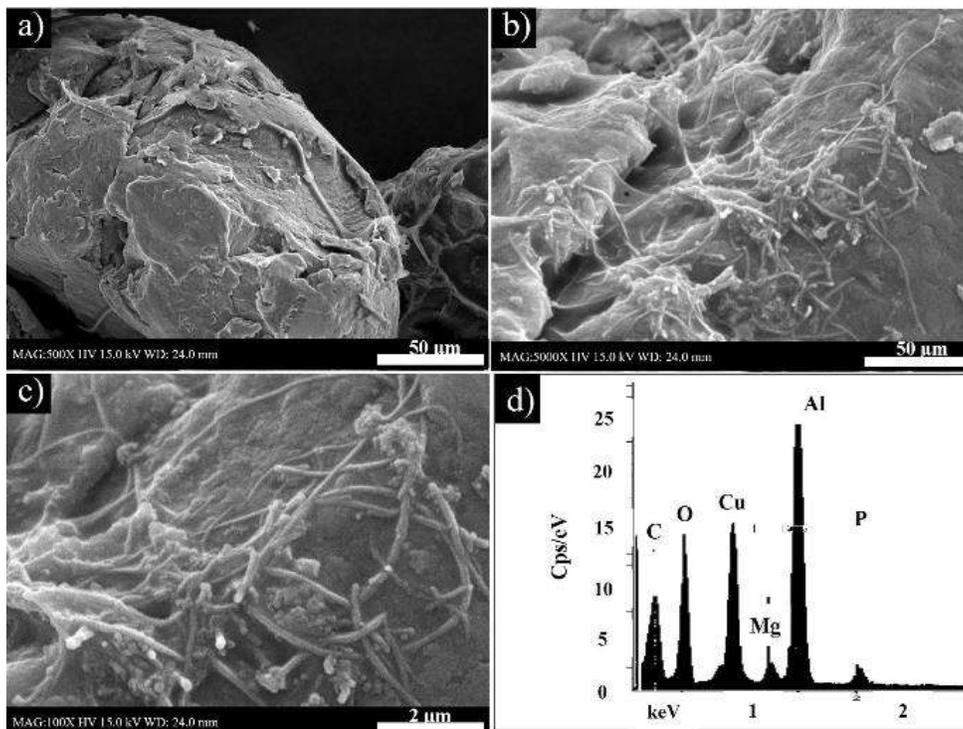


Figura 4.29 Análisis mediante MEB de la dispersión de los nanotubos de carbono en la matriz de Al-6% Mg.

4.26 MEB de la consolidación de los compuestos reforzados con NTCs decorados

Después de conocer las características de los polvos, se procedió a su consolidación. Las figuras 4.30a-b muestran las pastillas de los composites Al-4Mg y Al-6Mg/NTCs, respectivamente. Durante el proceso de prensado las pastillas tienden a incrementar ligeramente su tamaño, pues se observó que pasaron de un diámetro de 11 mm a 11.20 mm, esto ocasionado por la ductilidad del material y por la presión ejercida dentro del dado.

Obtenidas las pastillas prensadas, las muestras se sinterizaron a diferentes temperaturas por 3 h, para encontrar la condición ideal para alcanzar el densificado mayor de los nanocompuestos, transcurrido este tiempo, fueron templadas inmediatamente en aceite para su análisis. En la figura 4.30a se presenta una micrografía de una pastilla compactada a 516 MPa y sinterizada a 480 °C, se aprecian regiones donde la unión de las partículas de la aleación no fue tan eficiente, por lo que se generan regiones porosas. En la figura 4.30b la micrografía para la pastilla sinterizada a 500 °C presenta una menor cantidad de regiones porosas, producidas por una mayor difusión entre partículas. Con el incremento de la temperatura de 540 a 580 °C (Fig. 4.30c-d) se aprecia una mayor consolidación del material, provocando una disminución en la porosidad. Un factor importante a considerar en la consolidación del nanocompuesto, es el tamaño de partícula que propicia la unión entre las partículas y los NTCs, pero que a su vez puede generar porosidades asociadas las cuales son perjudiciales para las propiedades finales de los compuestos, pues actúan como sitios de iniciación y propagación de grietas.

Durante el proceso de sinterizado, se debe prevenir el proceso de oxidación en las partículas de los nanocompuestos por la interacción con el medio ambiente, así fue apreciado en los espectros del análisis químico por EDS (Fig. 4.31a-d), en las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas un pico pequeño correspondiente al oxígeno que se incrementa con el sinterizado atribuido a una oxidación de las muestras. Adjunto a los EDS una gráfica de los contenidos de O (Fig. 4.12 e) muestra que para 480 °C hay una cantidad aproximada en porcentaje peso del 17%, para 500 °C 19% y de 540 °C y 580 °C la cantidad de oxígeno incrementa considerablemente al pasar del 21% a aproximadamente el 30%.

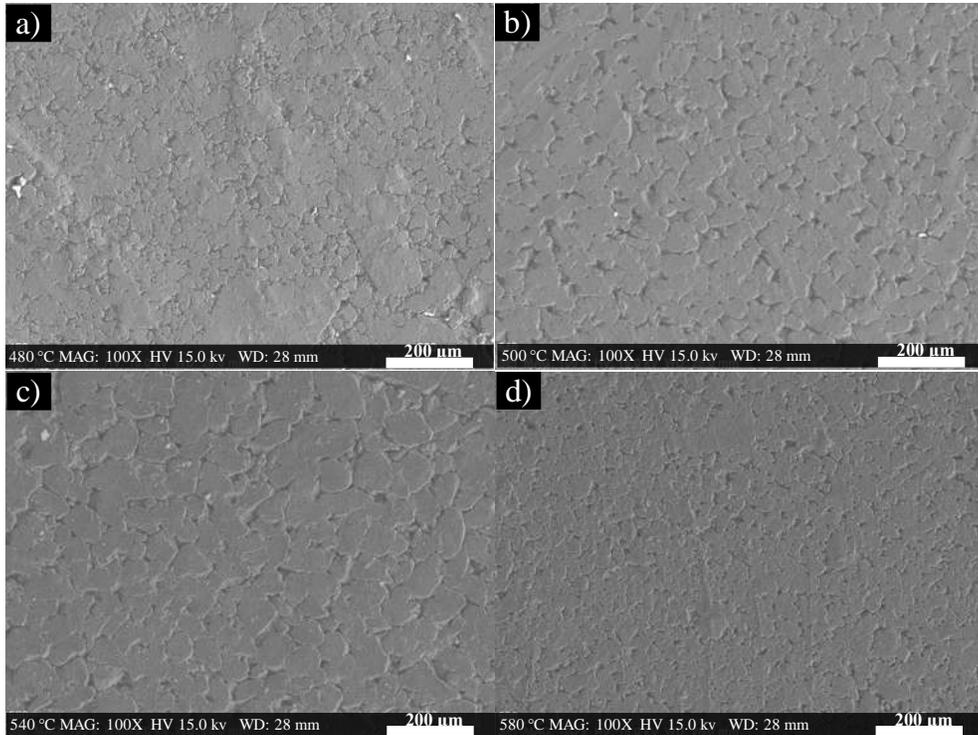


Figura 4.30 Efecto de la temperatura de sinterización en la consolidación del material a diferentes temperaturas, a) 480 °C, b) 500 °C, c) 540 °C y d) 580°C

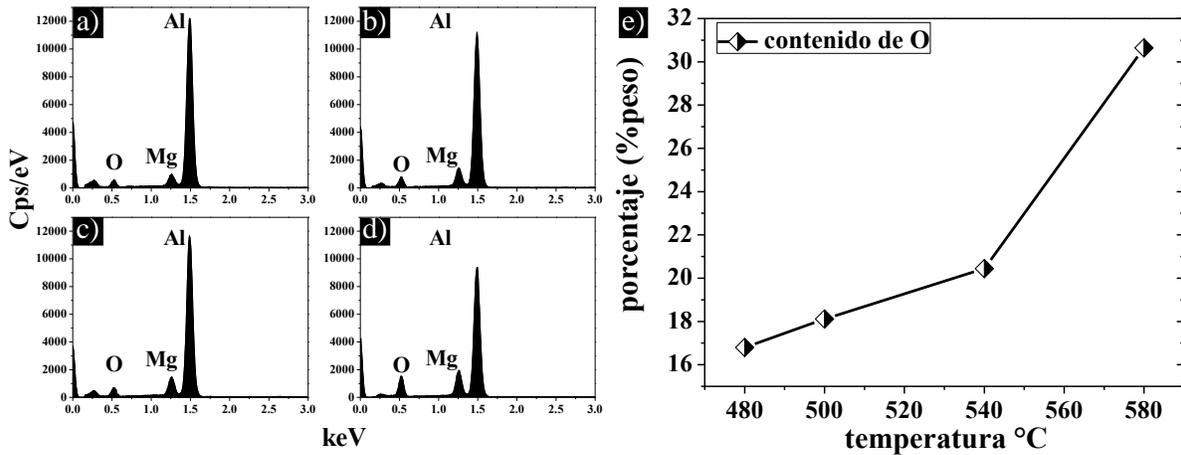


Figura 4.31 Análisis mediante EDS de las pastillas sinterizadas a diferentes temperaturas, a) 480 °C, b) 500 °C, c) 540 °C, d) 580°C y e) porcentaje de O.

4.27 DRX de la consolidación de los compuestos reforzados con NTCs decorados

Después de secar, recolectar y combinar los nanotubos decorados con los polvos de la matriz, mediante molienda mecánica, se procedió a analizarlos mediante la técnica de DRX. La figura

4.32 presenta el difractograma de los polvos, en la cual se aprecian los planos cristalinos característicos de una estructura FCC del aluminio, material usado como matriz. También se aprecia a 26° un pico de difracción atribuido al plano cristalino (002) de una estructura cristalina HCP de los nanotubos de carbono, material de refuerzo. De igual manera, en 28° y 32° se encuentran picos que corresponden al AgCl de acuerdo a la tarjeta PDF 99-101-0958. El AgCl proviene del proceso de decoración de NTCs, el cual es un subproducto de reacción de la plata y algunos iones remanentes de la síntesis de NPs con la interacción del Cl proveniente del agua y compuestos orgánicos de la planta. y que fue agregado a los polvos de la matriz al combinarse con el material recolectado después del secado.

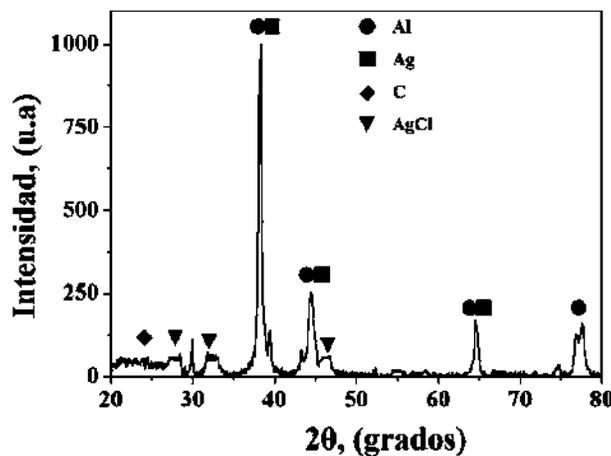


Figura 4.32 Patrón de DRX de los polvos de la aleación combinados con los polvos de la matriz, mediante molienda mecánica.

4.28 Propiedades del nanocomposito Al-Mg (4 y 6 % peso) /NTCs

4.28.1 Microdureza Vickers

Para conocer la influencia del material de refuerzo en la microdureza del material compuesto, se realizaron los ensayos de indentación en las diferentes muestras obtenida en esta investigación. La figura 4.33a muestra la huella para la muestra de Al-4Mg, en donde se observa una longitud de $167\ \mu\text{m}$ dando como resultado un valor de microdureza de 66 Vickers. Para la aleación Al-6Mg (Fig. 4.33b) se aprecia que la longitud disminuye ligeramente a $155\ \mu\text{m}$ arrojando un valor de microdureza de 76 HV. Al adicionar los NTCs, como material de refuerzo, se aprecia que las huellas disminuyen de longitud, siendo de 142 y $138\ \mu\text{m}$ dando como resultado un valor de microdureza de 91 y 96 HV para Al-4Mg/NTCs (Fig. 4.33c) y Al-6Mg/NTCs (Fig. 4.34d),

respectivamente. Además, cuando son utilizados los NTCs decorados con NPs Ag como refuerzo (Figs. 4.33e-f), se obtuvo un incremento en los valores de microdureza del material compuesto, presentando una longitud en la huella de 125 y 120 μm , lo que da como resultado valores de microdureza de 118 y 128 HV. Se sabe que el valor de microdureza del aluminio se encuentra alrededor de los 22 HV [20]; después del proceso de aleado mecánico (Figs. 4.33a-b), la microdureza del material se incrementó para cada aleación (66 y 76 HV) esto se atribuye principalmente a la generación de defectos producidos durante el proceso de molienda, los cuales generan barreras que impiden el deslizamiento de los planos del Al. Cuando se adicionaron los nanotubos de carbono existió un incremento mayor en la microdureza ocasionado por la generación de dislocaciones durante el sinterizado alrededor de los NTCs. Al tener los nanotubos decorados como material de refuerzo, también fue posible apreciar un incremento en la microdureza del compuesto, lo que se atribuyó a la buena distribución del refuerzo y al refinamiento del grano producido por las nanopartículas de plata, las cuales tienen una gran área superficial, lo que genera fuerzas de Van der Waals que atraen a más NPs, aumentando la unión de los NTCs con la plata, lo que dio como resultado un incremento en la microdureza [22].

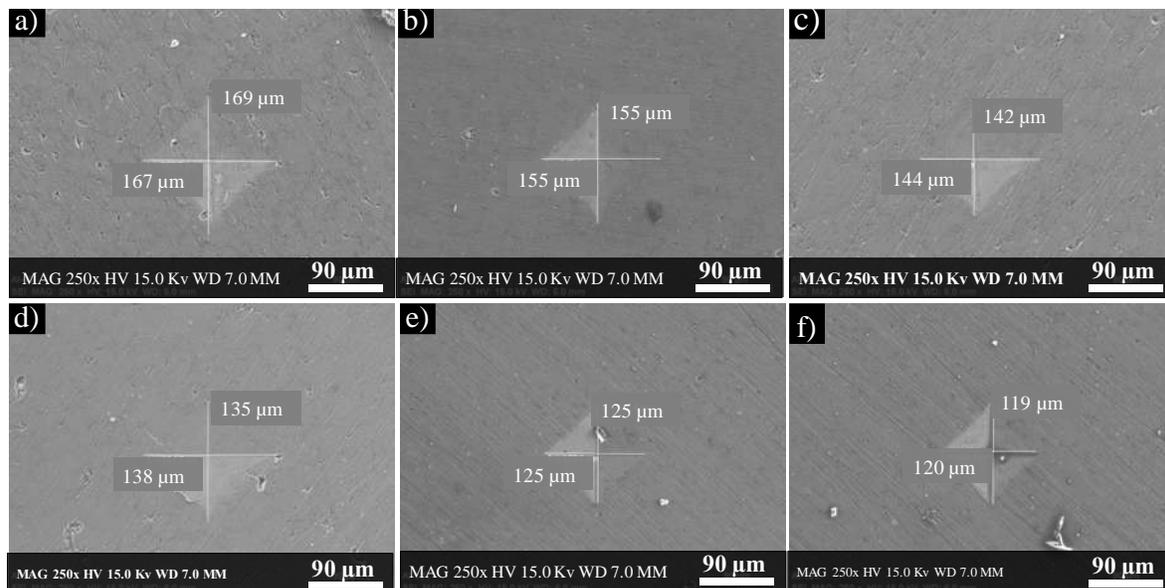


Figura 4.33 Análisis de la microdureza para los diferentes aleaciones de Al- a) 4% y b) 6% Mg, materiales compuestos con NTCs c) 4% y d) 6% Mg y nanotubos decorados con Ag como refuerzo e) y f) para 4% y 6%, respectivamente.

4.29 Propiedades químicas de los NTCs

4.29.1 Voltametría cíclica

Para conocer las propiedades químicas del material compuesto, se analizaron los resultados obtenidos por las técnicas electroquímicas. En la Figura 4.34 se comparan los voltamperogramas de los NTCs sin purificar, purificados y decorados, los cuales fueron analizados en un medio ácido (0.5 M H₂SO₄), con el fin de evaluar la estabilidad e influencia de los subproductos en la superficie. En la figura 4.34a se observan picos redox bien definidos en los VC. Estas reacciones ocurren directamente entre el electrodo y el electrolito, los picos anódicos y catódicos son atribuidos a las especies en la superficie del nanotubo. El carbón amorfo es abundante en enlaces colgantes y defectos, que facilitan la formación de óxidos superficiales, lo que resulta en una mayor velocidad de corrosión y por ende reacciones de oxidación y reducción detectadas en el voltamperograma. El VC de figura 4.34b exhibe un pico redox más bajo en la reacción catódica en comparación con los NTC no purificados y un incremento en el pico anódico, correlacionado con el incremento de la velocidad de difusión de las especies y un área de superficie efectiva más grande, que mejoró la sensibilidad de las superficies de los nanotubos con el tratamiento de purificación efectuado. A una mayor intensidad de corriente los NTCs decorados (Fig. 4.34c) muestran en el VC los mismos picos que los purificados, esto puede deberse a la plata que aumenta el flujo de electrones en el sistema. Los picos de oxidación y reducción obtenidos, son atribuidos a los grupos quinoidales funcionalizados en la superficie tales como hidroquinona y quinona [24].

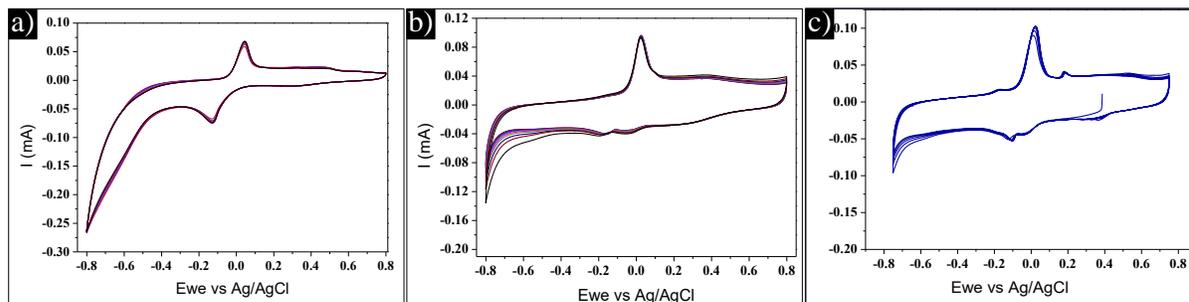


Figura 4.34 Voltamperogramas de los nanotubos de carbono a) sin purificar, b) purificados y c) NTCs decorados con NPs Ag.

La figura 4.35 ilustra los voltamperogramas de las aleaciones Al-4Mg y Al-6Mg con y sin nanotubos, analizadas por medio de tintas electroquímicas en un medio ácido (pH=2) y con 10 ciclos para observar la estabilidad del compuesto. En las figuras de las aleaciones sin nanotubos (Fig 4.35 b-c), se observa un pico anódico mayor en intensidad que el catódico, además, la aleación con menor contenido de Mg muestra una mejor estabilidad en los ciclos analizados con respecto a la del 6% de Mg. El compuesto al ser mayormente conformado por aluminio y evaluarlo en un medio ácido, favorece la formación de alúmina (Al_2O_3), a la cual se atribuye el pico anódico predominante, esto se da como consecuencia del fenómeno de pasivación, muy común en el aluminio, en donde la respuesta catódica es mínima, a pesar del diferencial de corriente tan alto en las aleaciones 4 y 6 % [182, 183]. Al agregar los nanotubos de carbono (Fig 4.35. c-d), se sigue presentando una respuesta anódica prominente, pero la relación de intensidades disminuye en comparación con las aleaciones sin los nanotubos, esto se debe a una señal en el lado catódico del voltamperograma, por su naturaleza los nanotubos tienen una muy buena conductividad y por ello se incrementa el intercambio electrónico entre el electrolito y la muestra, incrementando la reacción redox [184, 185].

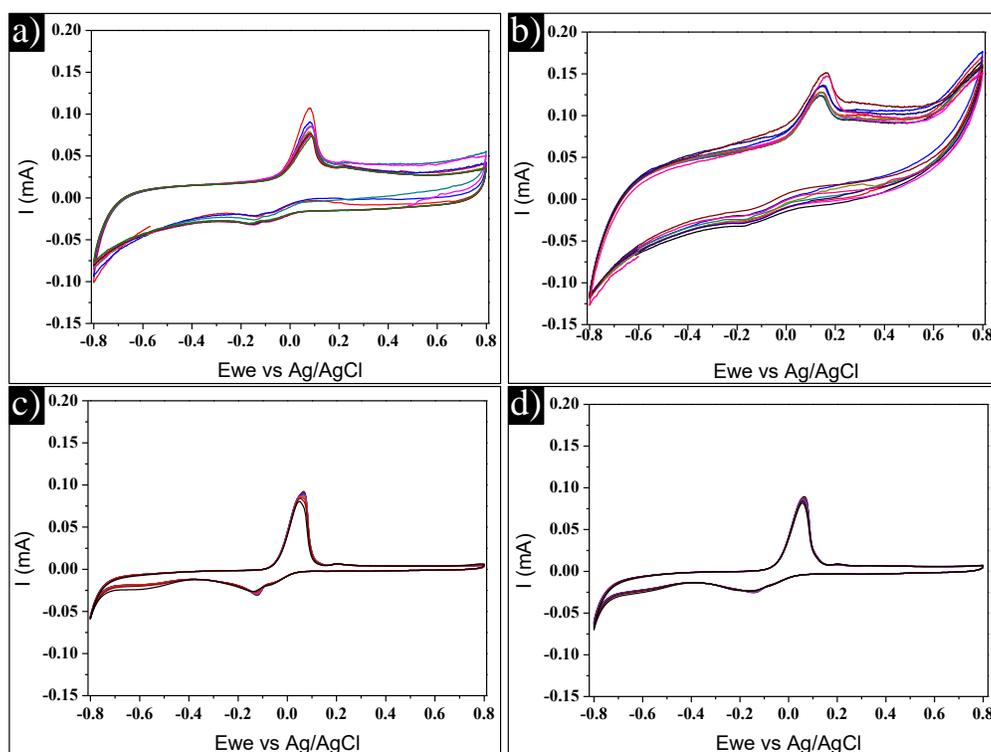


Figura 4.35 Voltamperogramas de las aleaciones a) Al-4Mg, b) Al-6Mg y de las aleaciones con NTCs c) Al-4%Mg y d) Al-6%Mg.

4.30 Propiedades catalíticas de NTCs en la degradación de colorantes industriales

Los NTCs cuentan con una gran área superficial, la que genera una gran cantidad de sitios activos, haciéndolos ideales para ser utilizados como material catalítico en la degradación de colorantes industriales. La figura 4.36a-c muestra los espectros Uv-vis correspondientes al análisis de adsorción de los NTCs dispersos después de 200 min de exposición a los colorantes orgánicos, azul de metileno (MB), rodamina b (Rh) y naranja de metilo (MO). Se aprecia que no hubo cambios en la intensidad de la banda de los tintes, lo que indica que no hay adsorción o degradación. Por otro lado, la Figura 4.36d-f ilustra los espectros de Uv-vis de la degradación después de 200 min de reacción de los mismos tintes en contacto con el agente reductor NaBH_4 , se observa una disminución en la intensidad de las bandas de Uv-vis correspondientes a la degradación, 44% MB, 27% RhB y 34% MO. Cuando el borohidruro entra en solución con agua, este se disocia formando iones Na^+ y BH_4^- . En la reacción de reducción, los aniones borano dan electrones a la estructura compleja de los tintes, lo que conduce a estructuras reducidas [186].

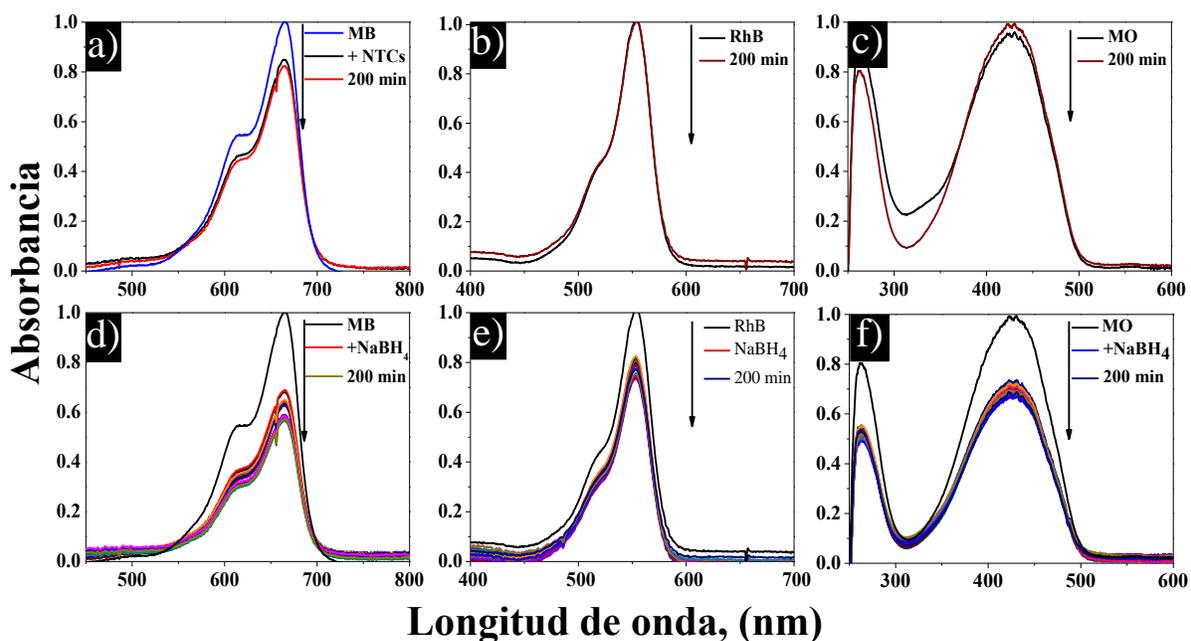


Figura 4.36 Espectros Uv-vis del análisis de la degradación de MB, RhB y MO usando a)-c) NTCs dispersos, y d)-f) solución de NaBH_4 .

La Figura 4.37a-c muestra los espectros Uv-vis de la degradación del colorante orgánico utilizando las mismas condiciones experimentales, no obstante, utilizando NTCs sintetizados y también NaBH_4 como agente reductor. Mientras que, la Figura 4.37d-f muestra la degradación del tinte usando NTCs dispersos y NaBH_4 . Tanto en los NTCs sintetizados como en los dispersos, se obtuvieron mejores eficiencias de degradación en comparación con los resultados presentados en la figura 4.38. Los valores de degradación para los NTCs sintetizados fueron 90% MB, 80% RhB y 75% MO, mientras que para los dispersos fueron 95% MB, 87% RhB y 85% MO. Estos resultados indican que los NTCs por sí solos no adsorben ni degradan los colorantes. Considerando que, el NaBH_4 provoca una degradación de aproximadamente el 50%. Sin embargo, la combinación de NTCs con NaBH_4 alcanza mayores valores de degradación, haciendo más eficiente el proceso [98].

La Figura 4.38a ilustra los gráficos de la velocidad de degradación de los tintes utilizando los NTCs en las dos condiciones mencionadas anteriormente. Podemos apreciar que, al utilizar NTCs dispersos, existe una mayor velocidad de degradación en comparación con los NTCs sintetizados. Este resultado se atribuye a la presencia de grupos $-\text{OH}$ en la superficie

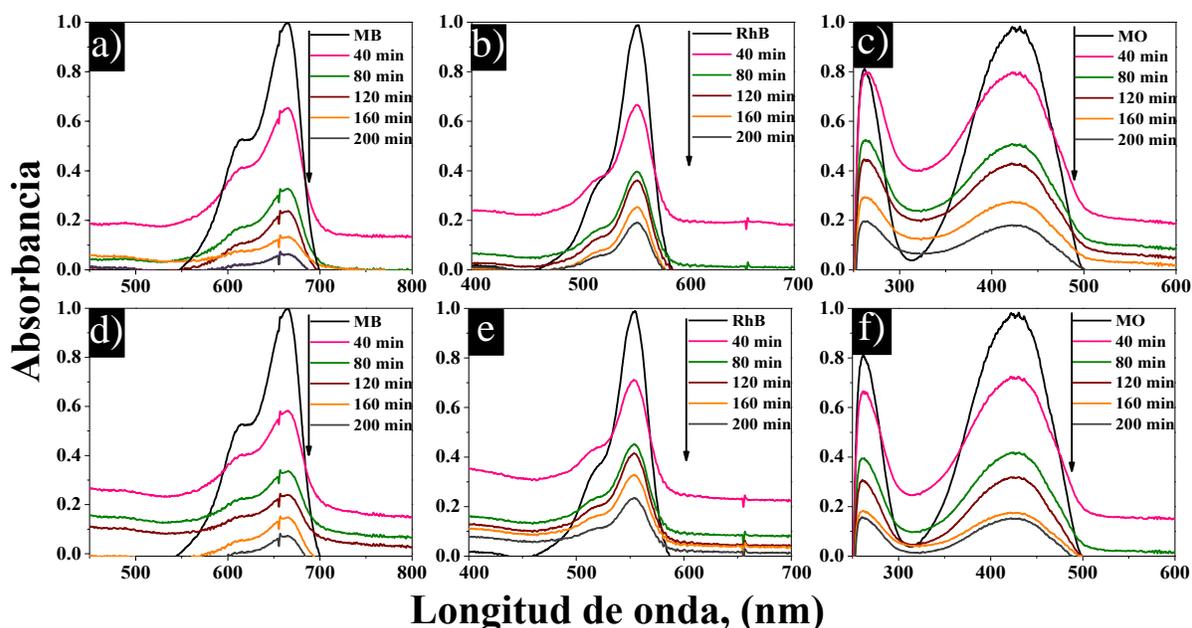


Figura 4.37 Espectros Uv-vis de la degradación de MB, RhB y MO usando a)-c) NTCs sintetizados + NaBH_4 , yd) -f) NTCs dispersos+ NaBH_4 .

de los NTCs dispersos, formados después del proceso de purificación, que adsorben los compuestos aniónicos o catiónicos (colorantes) mediante atracción electrostática [30]. La adsorción de los tintes induce una reacción de reducción para la descomposición de los tintes de un compuesto aromático complejo a un compuesto no tóxico [31]. La figura 4.38b muestra la medición de la banda prohibida utilizando el gráfico de Tauc, donde los NTCs sintetizados tienen un valor de 2,9 eV. Después del proceso de dispersión, el valor de la banda prohibida disminuye a 2,7 eV, similar al reportado [32], lo que puede atribuirse a la excelente capacidad de recepción de los NTCs y su confinamiento cuántico [33].

Durante la degradación de los colorantes los NTCs también sufren funcionalización en su superficie. El espectro FT-IR de los NTCs en contacto con NaBH_4 se muestra en la figura 4.39. El espectro muestra bandas de adsorción características de NaBH_4 . Como se observa, la vibración de estiramiento B-H y la vibración de deformación B-H ocurren a 2280 cm^{-1} . Además, la banda de vibración de deformación H-B-H aparece a 1120 cm^{-1} [20-23]. De esta manera, los grupos funcionales de NaBH_4 se han adherido a la superficie de los NTCs en una solución acuosa.

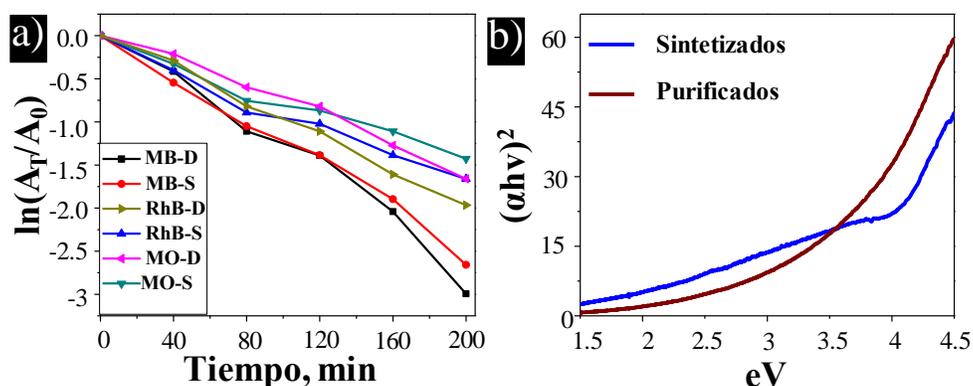


Figura 4.38 a) Velocidades de degradación de los tintes y b) medición de la banda prohibida.

La adsorción de NaBH_4 en los NTCs se atribuye al área de superficie alta según las mediciones BET. La combinación BH_4^- NTCs debe provocar una transferencia de electrones que permita la reducción de los colorantes orgánicos. Este mismo proceso de degradación se observa comúnmente entre nanopartículas y NaBH_4

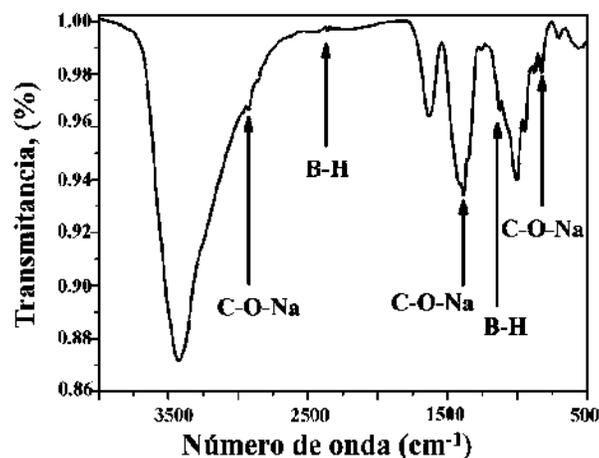


Figura 4.39 Espectro FT-IR de los NTCs en contacto con NaBH₄.

4.31 Propiedades catalíticas NTCs en la degradación de azul de metileno

Una característica requerida en los materiales con aplicaciones catalíticas es su reutilización para disminuir el impacto que pudieran generar en el ambiente al desecharse. Las NPs de plata se han utilizado para la degradación de colorantes, así mismo, los NTCs presentaron la degradación como se observó en las figuras anteriores. Así mismo, el proceso de decoración de NTCs toma gran relevancia cuando se desea obtener un material con buenas propiedades catalíticas y de fácil síntesis. Por tal motivo, los NTCs decorados con NPs Ag mediante un método verde de una sola etapa, fueron analizados en la degradación de colorantes sin la adición de NaBH₄ como catalizador con la intención de hacer un proceso sustentable.

La figura 4.40 presenta los espectros Uv-vis para los diferentes ciclos del proceso de degradación del azul de metileno a leuco-metileno después de 200 min de reacción [41]. En la figura 40a, se aprecia que la degradación del tinte fue del 86%, mientras que, para el segundo ciclo (Fig. 4.40b) la degradación disminuyó al 70%. Reutilizando el material y analizado para un tercer y cuarto ciclo (Fig. 4.40c-d) la degradación cae al 66 y al 40%, respectivamente. Estos resultados indican que después de los diferentes ciclos de degradación, ocurre una saturación progresiva de los sitios activos presentes con las moléculas de colorante, generando la reducción de la efectividad después del 4to ciclo [134]. Tomando en cuenta los valores en la degradación, los NTCs decorados pueden ser implementados como material catalizador reutilizable.

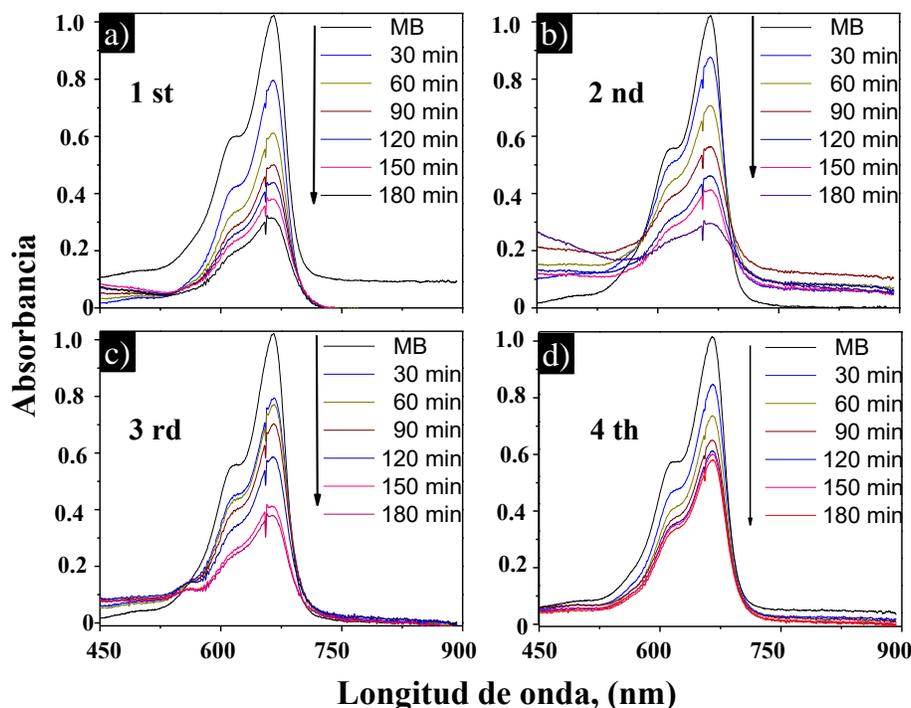


Figura 4.40 (a) - (d) Espectros Uv-vis del catalizador NTCs/ NPs Ag en la degradación del colorante azul de metileno después de cuatro ciclos de reutilización.

La figura 4.41a muestra el espectro de Uv-vis en donde se comparan los resultados anteriores con los obtenidos por la adición de NaBH_4 como catalizador extra en la degradación del azul de metileno. A los 5 min del proceso se puede observar una disminución del pico característico del tinte y se aprecia que a los 30 min el pico desaparece, sugiriendo su completa degradación. La degradación es más rápida en comparación con el nanocompuesto; esto se debe a que el NaBH_4 genera radical borano BH_4^+ que ceden electrones en la reacción de reducción de la molécula de tinte [187]. La figura 4.41b ilustra los gráficos de la velocidad de degradación del tinte del nanocompuesto NTCs-NPs Ag y NaBH_4 . Se aprecia una mayor velocidad con la adición de NaBH_4 debido a la combinación de la sinergia del nanocompuesto y el catalizador que promueven el flujo de electrones para reducir la molécula compleja a una más simple.

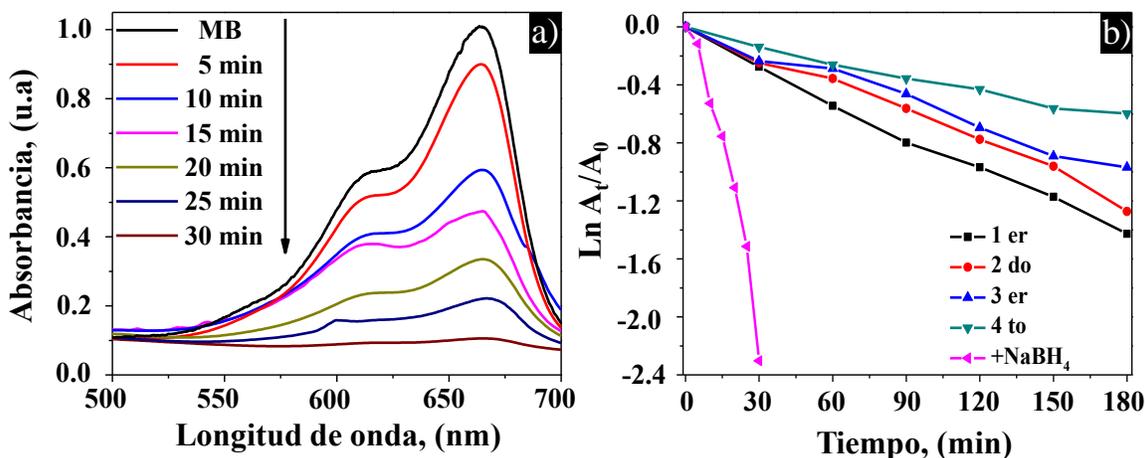


Figura 4.41 a) Degradación del colorante con NaBH₄, b) Curvas de velocidad de degradación de MB del catalizador NTCs-NPs Ag durante cuatro ciclos.

4.32 Propiedades electroquímicas

4.32.1 Potencial de circuito abierto de las aleaciones y nanocompuestos

La aleación mecánica de Mg en Al, junto a la incorporación de los NTCs como refuerzo, produjo los cambios estructurales ya descritos. A continuación, se mencionan los cambios electroquímicos, que se presentan en los nanocompuestos a través de la medición del potencial de circuito abierto, OCP, como función del tiempo y utilizando etanol grado combustible (FGE por sus siglas en inglés). La figura 4.42 muestra que los valores de OCP para el Al puro, Al-4Mg y Al-4Mg-NTCs fueron prácticamente iguales, alrededor de -600 mV, y permanecieron muy estables durante el tiempo de la prueba, tal y como fue reportado anteriormente [188, 189]. Estas aleaciones exhiben valores de OCP menos activos y, por lo tanto, presentan una menor susceptibilidad a la corrosión.

Por otro lado, las aleaciones Al-6Mg y Al-6Mg-NTCs mostraron valores de OCP menos nobles, con una mayor susceptibilidad a la corrosión. El valor de OCP para la aleación no reforzada tuvo un comportamiento errático, quizás debido a una formación de óxido y su degradación. Por tanto, parece que la adición de NTCs a ambas aleaciones de Al-Mg causó que el valor de OCP cambiara a valores menos nobles. Sin embargo, en todos los casos, el valor de OCP tuvo un comportamiento errático con el paso del tiempo, atribuyendo este comportamiento a la formación y rotura de una capa de Al₂O₃ en la parte superior de la aleación [190].

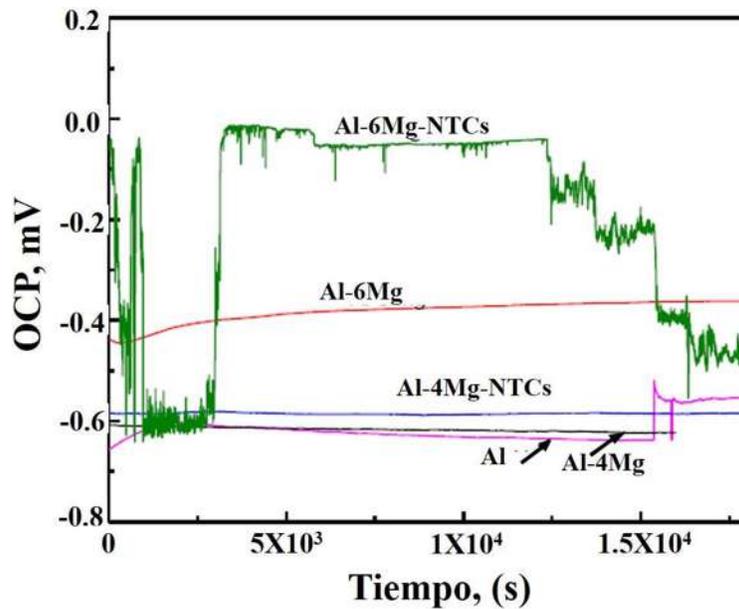


Figura 4.42 Análisis del valor de OCP en función del tiempo para los diferentes compuestos de base de Al en Etanol grado combustible.

4.32.2 Polarización potenciodinámica de las aleaciones y nanocompuestos

Las curvas de polarización para las aleaciones de Al-Mg con y sin refuerzo de NTCs, así como las del Al puro en FGE se muestran en la Fig. 4.43, mientras que sus parámetros electroquímicos se dan en la tabla 1. Se puede observar que todas las curvas para las diferentes aleaciones, independientemente del contenido de Mg o la presencia de NTCs como refuerzo, mostraron un comportamiento activo, sin evidencia de una capa pasiva. Los valores de E_{corr} e I_{corr} correspondientes al Al puro en la tabla 1, fueron de -590 mV y 3.4×10^{-4} en donde E_{corr} es el más activo e I_{corr} el más bajo.

Tanto las pendientes de Tafel anódicas como catódicas (ver Fig. 4.43) también exhibieron los valores más altos para la aleación base Al. Se ha demostrado que el Al, puro puede disolverse en etanol en una reacción química, que produce el orgánico alcóxido de aluminio $Al(C_2H_5O)_3$, que se disuelve en el electrolito, quedando el metal no protegido [191, 192] y la curva muestra un comportamiento activo únicamente, con la formación de una capa protectora pasiva. Los valores de E_{corr} más nobles fueron exhibidos por las aleaciones que

contienen 6 Mg con o sin la adición de NTCs. Se puede ver que la adición de Mg aumenta el valor de I_{corr} , cuanto mayor es el contenido de Mg, mayor es el valor de I_{corr} .

En ambas aleaciones que contienen NTCs como refuerzo, es evidente que su incorporación fue perjudicial, ya que se obtuvo un aumento en los valores de I_{corr} . Las curvas de polarización mostraron una zona pasiva para la aleación no reforzada, pero la adición de NTCs rompió la zona pasiva, cambió el valor de E_{corr} hacia la dirección noble en casi 500 mV y aumentó el valor de I_{corr} en más de un orden de magnitud [193]. Las curvas de polarización mostraron un incremento en el valor de I_{corr} y un cambio si el valor de E_{corr} hacia valores más nobles a medida que aumentaba el contenido de NTCs.

Tabla 4.1 *Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de los compositos de matriz de Al en FGE.*

Aleación	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)
Al	-590	3.5×10^{-4}	300	550
Al-4Mg	-670	2.1×10^{-3}	270	500
Al-4Mg-NTCs	-440	5.5×10^{-3}	260	480
Al-6Mg	-605	2.8×10^{-3}	270	430
Al-6Mg-NTCs	-740	8.8×10^{-3}	260	550

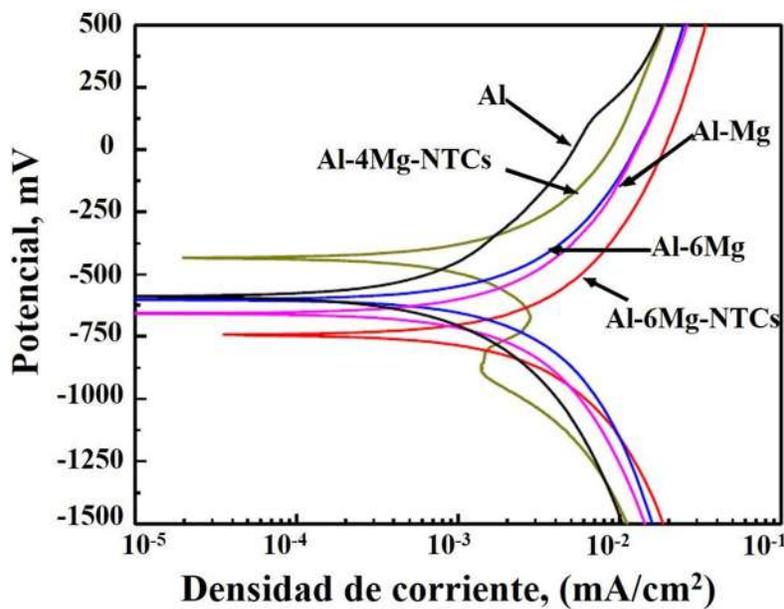
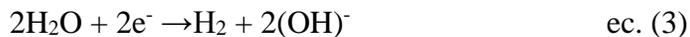


Figura 4.43 Curvas de polarización potenciodinámica para las diferentes compuestos de Al en etanol grado combustible.

La formación de micro celdas galvánicas entre los NTCs, que actuaron como cátodos, y la matriz (Al-Mg), fue la explicación del incremento en la velocidad de corrosión en términos de I_{corr} . Además, de la presencia de NTCs como cátodos, hay partículas de Fe remanentes en los NTCs debido al uso de ferroceno como catalizador, que igual pueden actuar como cátodos. Así la formación de micro celdas galvánicas, es la razón del incremento en la densidad de corriente, en comparación con las aleaciones sin refuerzo. Por otro lado, la adición de Mg a la aleación aumentó la densidad de corriente, ya que el Mg se disuelve rápidamente en agua, de acuerdo a:



Así, cuando el Mg se disuelve, se liberan iones OH, por tanto, aumenta el pH de la solución y es muy conocido que el Al disminuye su resistencia a la corrosión en soluciones alcalinas.

Cuanto mayor sea el contenido de Mg en la aleación, mayor será el pH esperado de la solución [194].

4.32.3 Polarización lineal (LPR) de las aleaciones y nanocompuestos

Las curvas de polarización son una especie de imagen instantánea de los procesos de corrosión, que tienen lugar en una superficie metálica cuando se expone a un entorno corrosivo. Las mediciones de polarización lineal (LPR), son experimentos de exposición de mayor tiempo, que nos proporcionarán información más precisa sobre estos procesos. El cambio en el valor de la resistencia de polarización, R_p , para los diferentes compuestos en función del tiempo en exposición con el FGE se muestra en la Fig. 4.44. Se aprecia que la mayor resistencia a la corrosión, es decir, el valor de R_p más alto, fue para el Al puro y la adición de Mg disminuyó ese valor. Cuanto mayor fue el contenido de Mg, menor el valor de R_p . Por otro lado, el refuerzo de NTCs también propicia una disminución en R_p , es decir, aumenta la velocidad de corrosión del compuesto [195].

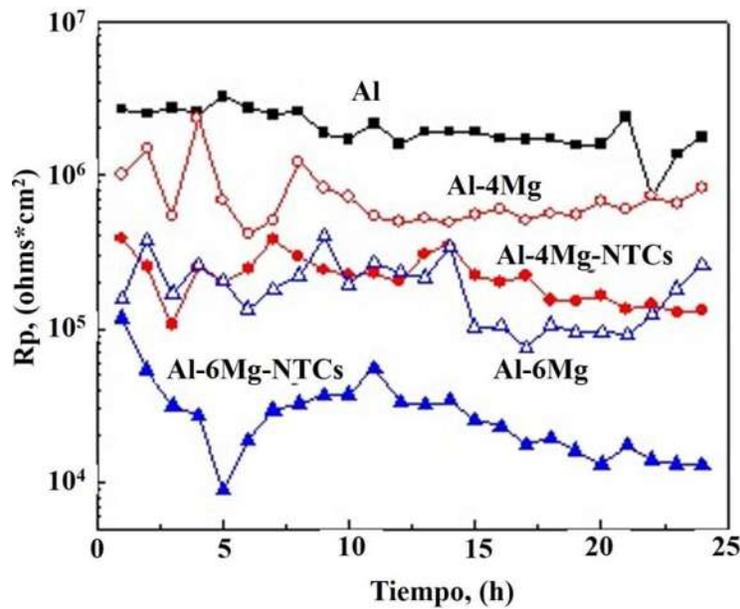


Figura 4.44 Cambio en el valor de R_p con el tiempo, para los diferentes compuestos de matriz de Al en FGE.

4.32.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los datos de la espectroscopía electroquímica en los formatos Nyquist y Bode para los diferentes compuestos en FGE se muestran en la Fig. 4.45a-b, se puede ver que los diagramas de Nyquist muestran dos semicírculos, uno a valores de frecuencia alta e intermedia, y un segundo a valores de frecuencia más bajos. Estos resultados se han obtenido en trabajos de investigación anteriores para Al en entornos que contienen etanol [196, 197]. El semicírculo de frecuencia alta e intermedia, está relacionado con las reacciones interfaciales que ocurren entre el metal y el electrolito, es decir, la doble capa electroquímica, mientras que el segundo semicírculo de baja frecuencia está relacionado con las reacciones interfaciales que tienen lugar en la película de productos de corrosión.

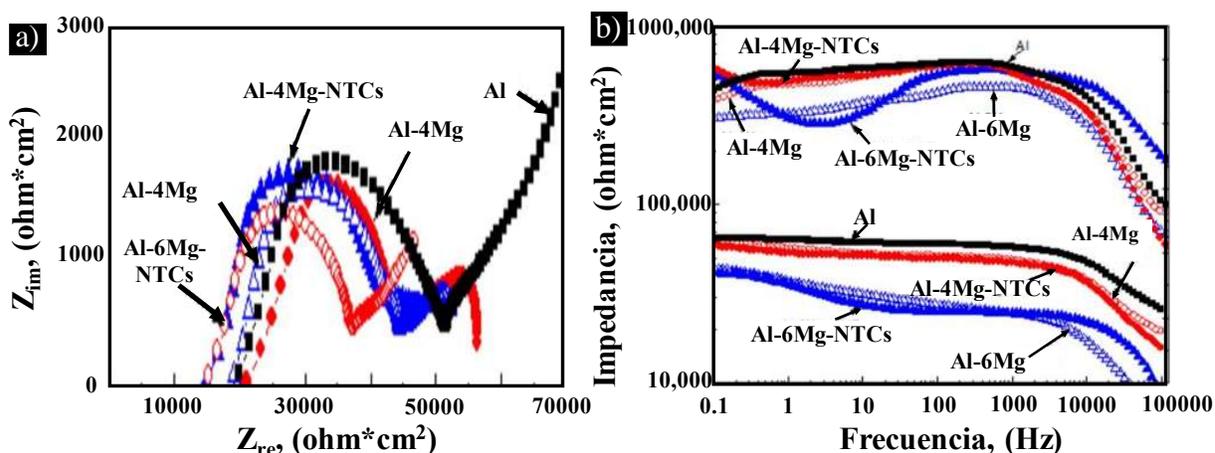


Figura 4.45 Diagramas de a) Nyquist y b) Bode para los diferentes compuestos de matriz de Al-Mg en FGE.

Los datos de EIS se han simulado utilizando el circuito eléctrico que se muestra en la Fig. 4.46, donde se utilizaron dos constantes de tiempo debido a la presencia de dos semicírculos en los diagramas de Nyquist. En esta figura, R_s es la solución o resistencia del electrolito, R_{ct} y C_{dl} , resistencia de transferencia de carga y capacitancia de doble capa entre el metal y el electrolito, respectivamente, mientras que R_f y C_f son la resistencia y capacitancia de los productos de corrosión de la película, respectivamente. Para tener en cuenta el hecho de que los datos en los diagramas de Nyquist que se muestran en la anterior están deprimidos y exhiben cierta dispersión debido a heterogeneidades en la superficie del metal, como la rugosidad de la superficie debido a la disolución del metal, las capacitancias ideales han sido

reemplazadas por un elemento de fase constante (CPE, por sus siglas en inglés), en la Fig. 4.46. la impedancia del CPE, (ZCPE) viene dada por [198]:

$$Z_{CPE} = 1 / [Y_0 (i\omega)^n] \quad \text{ec. (5)}$$

donde Y_0 es la admitancia, $i = -1^{1/2}$, ω la frecuencia angular y un parámetro físico que proporciona propiedades de interfase del electrodo de trabajo, como rugosidad, adsorción de inhibidores, etc. Se muestran en la tabla 2, los parámetros utilizados para ajustar los resultados de EIS mediante el uso de circuitos dados en la figura 4.45.

Tabla 4.2 Parámetros utilizados para ajustar los datos EIS para los compositos de matriz de Al en FGE.

Aleación	R_s (Kohm*cm ²)	R_{ct} (Kohm*cm ²)	CPE_{dl} ($\mu S s^n/cm^2$)	n_{dl}	R_f (Kohm cm ²)	CPE_f ($\mu S s^n/cm^2$)	n_f
Al	20.1	31.7	8.7×10^{-10}	0.9	18.1	2.7×10^{-12}	0.9
Al-4Mg	18.2	24.5	4.5×10^{-13}	0.8	13.2	7.3×10^{-12}	0.8
Al-4Mg- NTCs	20.7	20.5	9.3×10^{-13}	0.8	10.1	9.2×10^{-11}	0.8
Al-6Mg	20.7	19.5	4.8×10^{-12}	0.7	11.1	2.7×10^{-10}	0.7
Al-6Mg- NTCs	20.6	15.5	8.1×10^{-12}	0.7	8.1	8.2×10^{-10}	0.7

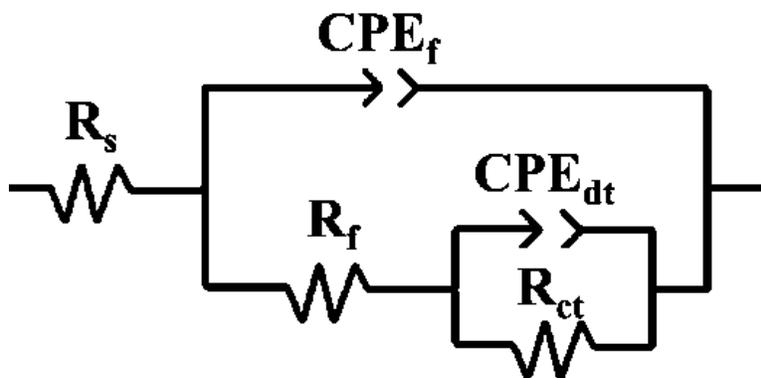


Figura 4.46 Circuitos eléctricos utilizados para simular datos EIS para los diferentes compuestos de base Al en FGE.

De los datos proporcionados en la tabla 2, se desprende claramente que la resistencia a la corrosión de los compuestos de aluminio depende tanto de la resistencia a la corrosión del metal en sí, dada por las propiedades del metal a través de la doble capa electroquímica, es decir, R_{ct} y CPE_{dl} , como de las propiedades de los productos de corrosión protectores formados, es decir, R_f y CPE_f . El primer hecho importante a tener en cuenta son los altos valores de resistencia de la solución dados por R_s , debido a de que el etanol es una solución muy resistiva. Para que se produzca la corrosión, es necesaria una menor resistencia de la solución, y la explicación de la corrosión en soluciones que contienen etanol es necesaria la presencia de agua [32,33], que puede venir como subproducto durante la oxidación del etanol o como una impureza durante el almacenamiento o durante la manipulación [199]. El mayor valor de R_{ct} y el menor de CPE_{dl} fueron para el Al puro seguido de la aleación Al-4Mg con o sin NTCs, mientras que los valores de R_{ct} y CPE_{dl} más altos fueron para el Al-6 Mg con y sin NTCs como refuerzo. Por otro lado, como se aprecia en la tabla 1, el valor de R_f más grande fue también para las aleaciones de Al puro y Al-4Mg, mientras que el menor fue para las aleaciones de Al-6Mg, lo que indica por qué las aleaciones de Al puro y Al-6Mg exhibieron los valores más bajos de I_{corr} y por qué la aleación Al-4Mg mostró la velocidad de disolución mayor. Un valor ndl cercano a la unidad indica una rugosidad superficial muy baja, mientras que un valor cercano a 0.5 indica una rugosidad superficial alta. Por tanto, el valor ndl más bajo fue para el Al puro debido a una alta velocidad de disolución que produce una alta rugosidad superficial. Por el contrario, el valor ndl más alto fue para la aleación Al-

6Mg debido a una baja velocidad de disolución y, por tanto, una baja rugosidad superficial. En términos generales, se confirma que con el incremento del contenido de Mg y la presencia de NTCs hay un aumento en la velocidad de corrosión o disolución.

4.32.5 MEB de la corrosión en bioetanol

En la Fig. 4.47 se muestran micrografías de superficies corroídas en FGE. El Al puro, (Fig. 4.47a), mostró un tipo de corrosión localizada similar a las picaduras, pero estas eran muy poco profundas, como resultado de las micro celdas galvánicas entre los NTCs-NPs Fe, y la matriz de Al. Cuando se añadió 4% de Mg al Al, Fig. 4.47b, hay un mayor número de picaduras y más profundas que las encontradas en el Al puro, lo que indica por qué esta aleación exhibió una velocidad de corrosión mayor que la del Al puro según la Fig. 4.47a.

Finalmente, cuando se agregaron los NTCs a la aleación de Al-4 Mg, Fig.4.48c, el número de picaduras disminuyó, pero aumentó en tamaño y profundidad, lo que indica el efecto perjudicial de la adición de NTCs a la aleación en la velocidad de corrosión, como se evidencia por los datos de la Fig. 4.44 y la tabla 1. En ninguna de las muestras observadas hubo evidencia de una capa protectora pasiva; en cambio, los productos de corrosión encontrados, se encontraron en la superficie de la muestra, sin formar una capa continua. El espectro EDS mostrado en la Fig. 4.47d indica la presencia de C de los NTCs, O atribuido a los productos de corrosión, Al y Mg de la matriz, representando la composición química típica de todos los productos de corrosión encontrados.

El $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$, formado en la reacción química del Al en etanol, puede transformarse en otro tipo de producto de corrosión no protector, reaccionando con agua de acuerdo a la ecuación no. 5 [200]:



La presencia de C, O y Al en el análisis químico que se muestra en la Fig.4.47d es una evidencia de esta reacción, por lo tanto, los productos de corrosión que se encuentran en la Fig.4.48a son formaciones de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

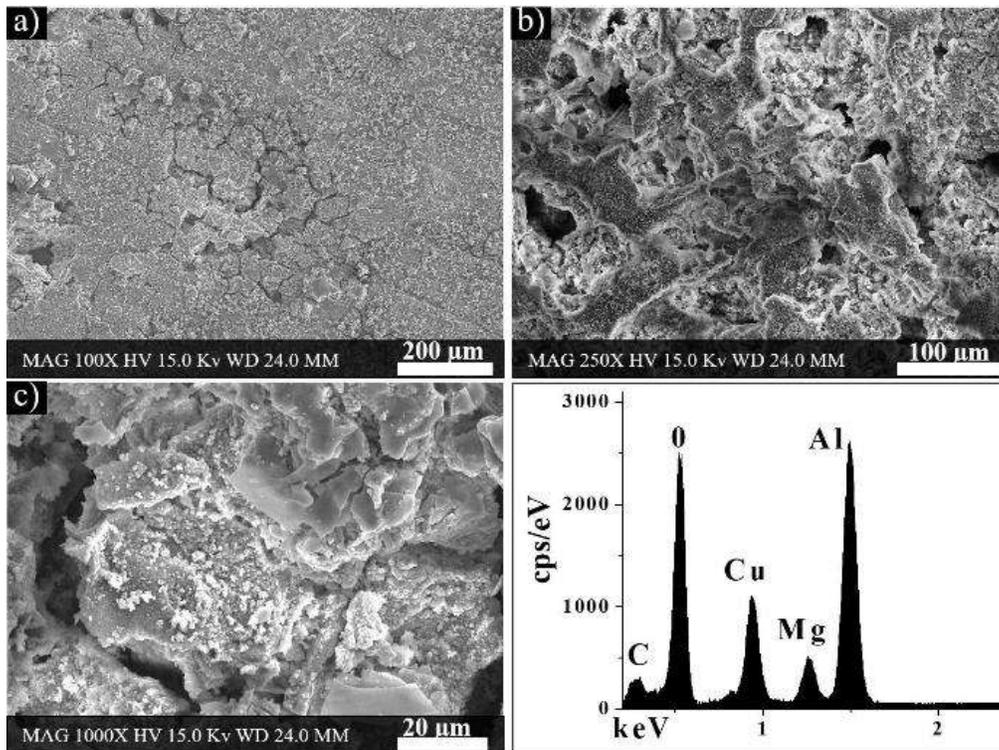


Figura 4.47 Micrografías de MEB de los materiales a) Al puro, b) Al-4Mg y c) Al-4Mg-NTCs analizados en FGE.

5. CAPITULO V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Síntesis de NTCs.

El crecimiento vertical de los NTCs, se debe principalmente a que el carbón presente en la fase gaseosa, precipita sobre las nanopartículas de hierro depositadas en el sustrato a partir de la descomposición a alta temperatura del ferroceno. En este procedimiento primero ocurre la segregación de NPs de Fe, lo que genera centros catalíticos sobre el sustrato, una vez que las NPs alcanzan un tamaño adecuado, los átomos de carbono precipitan sobre ellas y comienzan a formarse tubos de carbono con estructura electrónica sp^2 , el proceso continua hasta saturar la nanopartícula de hierro, esto da paso a la formación de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) enrollados y sin entrelazar, las fuerzas de Van der Waals son las responsables de mantenerlos unidos y alineados, por lo que se obtienen en forma de paquetes. En esta etapa es importante que la fuente de carbono tenga una alta pureza pues de lo contrario los nanotubos de carbono no crecen de manera alineada y su longitud es mucho menor comparada con los obtenidos con materiales de alta pureza, así mismo sus propiedades disminuyen.

Trabajos previos han sintetizado nanotubos de carbono por el método de “spray pyrolysis” de una mezcla de ferroceno como precursor catalítico y diferentes fuentes de carbono, los NTCs obtenidos por Aguilar y col. [8], cuentan con un diámetro de 70 a 110 nm y una longitud de 210 μm . Resultados similares en cuanto al diámetro fueron obtenidos en esta investigación de 60 a 100 nm y longitudes mayores a 500 μm , así mismo es posible obtener NTCs mediante el uso de alcohol etílico y metano como fuentes de carbono económicas y de fácil acceso, tal como los fabricados por Cele y Col. [9], sin embargo, los NTCs obtenidos presentaron mucha diferencia en el diámetro así como en su longitud, debido a la presencia de H_2O que forma subproductos al momento de la reacción de síntesis.

5.2 Purificación de NTCs

Después de la obtención de los NTCs es importante aumentar la pureza del material previo a su uso, muchos métodos se han empleado para alcanzar este objetivo. Estudios han demostrado [10] que los NTCs se pueden purificar por medio de un tratamiento ácido. Sin embargo, la pureza alcanzada fue menor al 97%, empleando HCl, obteniendo como resultado que la mayoría de los NTCs siguen manteniendo NPs de hierro adheridas e incrustadas,

debido a que por medio de este tratamiento sólo es posible eliminar el carbono amorfo, dejando intactas a las NPs que cumplieron su función como catalizador. Gaspard y col. [11] emplearon HNO_3 para eliminar mayormente las NPs catalíticas, logrando un 95% de pureza en sus nanotubos, esto es gracias a que el HNO_3 remueve los catalizadores adheridos a los nanotubos al mismo tiempo que los óxidos metálicos se disuelven en la solución ácida.

En este trabajo un 98% de pureza fue alcanzado mediante la combinación de HCl y HNO_3 , esto es gracias a que por este tratamiento combinado de ácidos, se eliminan al mismo tiempo tanto el carbón amorfo por medio del HCl y las nanopartículas de Fe por medio del HNO_3 , así también el tiempo de ultrasonido y la temperatura juegan un papel muy importante en esta etapa del proceso, pues la energía suministrada por medio del ultrasonido permite que los nanotubos de carbono se desagloren y la solución actúe más a fondo, eliminando las contaminaciones que se encuentran entre los NTCs [12]. Además, al ser mayor la temperatura, se incrementa la solubilidad de las impurezas en la solución. Combinados estos factores ayudan a incrementar la pureza de los NTCs hasta en un 98%, esto lo confirma el análisis EDS en la Figura 2d, donde se aprecia que la cantidad de C presente es del 98% y 1.3% de Fe el cual se encuentra incrustado en los nanotubos y por su gran resistencia a la corrosión no pudieron ser eliminados. Al mismo tiempo ocurre una funcionalización es decir adicionan grupos carbonilo y carboxilo, los cuales saturan los defectos que se forman y se adhieren a la estructura mediante la formación de enlaces, ayudando en la dispersión del refuerzo en la matriz y mejorar la unión entre ambos [13].

5.3 Mecano-síntesis de las aleaciones Al-Mg

En el proceso de molienda se aprecia una evolución de los polvos mediante la difracción de rayos X, la cual muestra los polvos de partida Al y Mg según la tarjeta JCPDS (03-065-2869) y JCPDS (03-065-3365), respectivamente. Al obtenerse la aleación solo se aprecian los picos correspondientes a los planos cristalográficos de una estructura FCC (111) (200) (220) y (311) que corresponde al Al , indicando que una solución sólida se lleva a cabo. A medida que evoluciona el proceso de molienda disminuye la intensidad de los picos del magnesio y los picos de aluminio se van ampliando como consecuencia de una disminución del tamaño de partícula y de los defectos cristalinos, inducidos principalmente por la fragmentación de los polvos en la molienda [14].

La evolución del parámetro de red en función de las horas de molienda, es un indicio de que la solución sólida se está llevando a cabo y donde una gran cantidad de energía es generada lo que crea una gran cantidad de defectos como dislocaciones, fallas de apilamiento y vacancias, por donde los átomos de Mg ingresan a la estructura del aluminio provocando una expansión de la red, el parámetro de red crece debido principalmente a que el magnesio ingresa a la red cristalina del aluminio, por medio de defectos atómicos sustitucionales, es decir que un átomo de magnesio toma el lugar de un átomo de aluminio; así como también el magnesio tienen un radio atómico de 160 pm, siendo mayor al radio atómico del aluminio que es de 143.1 pm, lo que genera que la red cristalina del aluminio se expanda. De igual manera durante la molienda se lleva a cabo los fenómenos de unión-fractura o soldadura en frío, producidos principalmente por la energía suministrada por los medios de molienda, lo que permite que se lleve a cabo una difusión del magnesio y por lo tanto, ocurra una unión de las partículas hasta alcanzar un tamaño crítico y finalmente la fractura, reduciendo así el tamaño de partícula.

Una aleación mecánica de Al y Mg se puede realizar con la molienda mecánica de alta energía así lo han demostrado trabajos previos a esta investigación como J.M. Liang y col. [15], quienes sintetizaron una aleación de Al-Si-Mg utilizando un molino planetario a 500 rpm, obteniendo la aleación después de 30 h, con un tamaño de partícula de 45 μm , empleando de igual manera un molino planetario se sintetizaron dos aleaciones de Al-Mg en 4 y 6% peso, logrando obtenerla en 24 y 30 h, respectivamente, atribuida principalmente a la energía suministrada en el proceso la cual crea defectos por donde los átomos de Mg ingresan a la red del Al, el tamaño de partícula obtenido en este trabajo es menor de 1 μm .

5.4 Dispersión de los NTCs en la matriz

En esta investigación se dispersaron nanotubos en las matrices de Al-4Mg y Al-6Mg, mediante un molino planetario y una velocidad de 200 rpm y 2 h de permanencia, logrando una dispersión homogénea del material sin la formación de aglomerados en las partículas y manteniendo su relación de aspecto. Mantener la relación de aspecto de los NTCs en el proceso de dispersión dentro de la matriz, es un desafío a vencer por muchos investigadores, Rikhtegar [14], Bor [15], Chen y Col. [16], dispersaron nanotubos como refuerzo en una matriz de Al utilizando una velocidad de 200 rpm y tiempos de permanencia de 4, 6 y 10 h,

obteniendo como resultado que los NTCs sufren daños y fractura, inducidos por la energía suministrada por los medios de molienda en el proceso de dispersión [17] [18]. Lo que genera que pierdan su relación de aspecto, lo cual no es deseable debido a que no se aprovechan al máximo las propiedades con la que estos cuentan.

El uso de alcohol polivinílico durante el proceso de dispersión, permite que los nanotubos dispersos homogéneamente se recubran evitando que sufran daños, así mismo, produce fuerzas de atracción entre las partículas de la matriz, ayudando a mantenerlas unidas [19]. Esta unión genera que durante la sinterización se produzca una mayor difusión atómica entre las partículas, lo cual genera que se formen regiones sólidas [20], indicando un buen sinterizado que permitió alcanzar un densificado del 85% de la densidad teórica. De igual forma el uso de 10% de APV produce regiones huecas o porosas, formadas principalmente por la liberación de gases, dando como resultado que la mejor concentración fue 5% peso de APV. Resultados similares fueron obtenidos por Murashko y Col. [21], Varzi y Col. [22], quienes utilizaron bajas concentraciones de 1.5 y 6 % de aditivos orgánicos para la fabricación de materiales.

El uso de 10% de concentración genera la aparición de la fase MgO, característica de cuando se elaboran materiales compuestos a partir de aleaciones de Al con diferentes contenidos de Mg. Siendo el principal producto de la reacción entre la fase alúmina, y el magnesio [23] tal cómo se propone en la ecuación (6).



$$\Delta G_0 = -28.63 \text{ kcal/mol}$$

Diferentes autores [24] fabricaron materiales compuesto de matriz metálica de aleaciones de Al-Mg con otros metales, y en la cual también obtuvieron una fase de MgO, atribuida a la reacción directa del Mg con el O en el proceso de sinterizado [25-27] y la cual está dada por la siguiente ecuación (7).



$$\Delta G_0 = -143.76 \text{ kcal/mol}$$

Siendo la reacción más viable debido al mayor valor de energía libre de Gibbs, así como no se observa presencia de la fase alúmina en el difractograma correspondiente.

5.5 Síntesis verde de NPs Ag

En el proceso de síntesis de nanopartículas, se han obtenido resultados similares, tales como Chávez y Col [11], quienes sintetizaron NPs de Ag utilizando la planta *Hamelia patens* en diferentes relaciones extracto: sal, demostrando la efectividad de la planta para reducir la sal AgNO_3 , y la formación de diferentes estructuras nanométricas con el incremento de las concentraciones de sal, lo cual lo atribuyeron a las biomoléculas presentes en la planta. Zamora y col [18], utilizaran el extracto de la planta *Aloysia triphylla* para obtener nanopartículas de Ag, ellos demostraron que variando la relación de sal se pueden obtener diferentes estructuras y tamaños, lo cual depende de los agentes presentes en el extracto. López-Miranda y col [19], demostraron que con la planta *Tamarix gallica*, se pueden obtener nanopartículas de Ag a temperatura ambiente a los 5 min de reacción, atribuido principalmente al alto contenido de agentes reductores de la planta. En los diferentes trabajos se implementó el uso de la espectroscopía de Uv-vis como primer indicador de la formación de NPs debido a que se ha demostrado que con el aumento de la intensidad de la banda SPR con el tiempo indica la formación de NPs.

5.6 Corrosión

La formación de bayerita Al(OH)_3 , dependerá de la temperatura de prueba, pero se ha informado que, a $60\text{ }^\circ\text{C}$, tomará alrededor de 5 h y por lo tanto, se produce una capa pasiva y protectora [26]. Antes de la formación de esta película se deben establecer diferentes etapas, es decir, la formación de una película amorfa durante las primeras horas de inmersión, la transformación de esta película amorfa en bohemita (AlOOH) cristalina y finalmente la formación de Al(OH)_3 [27,28].

A temperatura ambiente, es decir, la que se utiliza en este trabajo, la movilidad y reactividad de los iones no son lo suficientemente elevadas para que se produzcan estas reacciones y, en cambio, tardará mucho más en formarse como una película continua en toda la superficie metálica que se formará en lugares muy localizados, como se muestra en la Fig. 4.46c. Por

lo tanto, la superficie de los metales no está completamente protegida por esta película de $\text{Al}(\text{OH})_3$, y sufrirán una rápida velocidad de corrosión.

5.7 Decoración de NTCs-NPs Ag

En esta parte es importante mencionar que se ha utilizado el proceso altamente verde, es decir no se usaron ningún tipo de reactivos tanto para la dispersión de nanotubos, la estabilización de nanopartículas y la decoración del material. En esta etapa, se observó la presencia de un comportamiento similar al fenómeno de maduración de Ostwald, como se aprecia en las figuras 5.1 a-d que corresponden a las micrografías obtenidas por MET del proceso de decoración después de 24 h de reacción, donde los NTCs están decorados con NPs de menor y mayor tamaño. Las NPs Ag más pequeñas fueron reducidas por un agente reductor secundario con respecto a las nanopartículas más grandes, que fueron reducidas por un agente reductor más efectivo, lo que resultó en una diferencia del tamaño promedio de las mismas. No obstante, las de menor tamaño se encuentran distribuidas más homogéneamente. Estos resultados sugieren, que los iones de Ag reducidos se depositan sobre las NPs ya formadas, atraídas por los enlaces metálicos que son superiores a las fuerzas de atracción de los NTCs, de igual manera, indican un exceso en la concentración de sal, por lo que la homogeneidad del sistema disminuye, produciendo la segregación de las NPs.

Se aprecia que las NPs de mayor tamaño tienden a agruparse, también se nota que las más pequeñas tienen una morfología esférica más regular. Así mismo, dado el tamaño de las más pequeñas recubren con mayor cantidad a los NTCs. Lo que indica, que la decoración de los NTCs con NPs Ag se realiza de mejor manera cuando los NPs son más pequeñas.

Las nanopartículas de Ag quedan depositadas en la superficie de NTCs a través de las fuerzas de las fuerzas de Van der Waals. Se sabe que algunos elementos de transición se unen químicamente al carbono. Esto se atribuye a la distribución de electrones d en dichos elementos de transición. Dado que los átomos de Ag no tienen orbitales vacantes, tienen una afinidad muy débil para unirse con los átomos de carbono. Como resultado, las nanopartículas de Ag se unen a los NTCs a través de fuerzas de Van der Waals en lugar de enlaces químicos. No obstante, en la medida que la partícula va creciendo los iones reducidos prefieren depositarse sobre las NPs Ag, lo que indica que la fuerza de enlace se vuelve más

importantes. Mediante estos resultados se demuestra que la decoración de NTCs con NPs Ag se puede lograr empleando un proceso en una sola etapa, económico, amigable con el medio ambiente y fácil empleando un procedimiento parecido a la maduración de Ostwald.

Trabajos anteriores han decorado NTCs utilizando el proceso en dos etapas, es decir, sintetizaron las NPs por métodos convencionales y en algunos casos por síntesis verde y posteriormente fueron mezclados para llevar a cabo la decoración. Nagajyothi y Col. [201] decoraron NTCs con NPs Ag mediante el método verde, usando el extracto de la planta *Chaenomeles sinens*, obteniendo aglomerados de NPs con tamaño de 30 nm, indicando que la dispersión no fue muy buena. Mendoza y Col [98] obtuvieron NTCs con NPs de Ag menores a 100 nm y Galina y Col [202] decoraron NTCs con NPs Ag con tamaños de 7 a 5 nm mediante un proceso de síntesis convencional, el cual, permite un mayor control en el tamaño de la NPs.

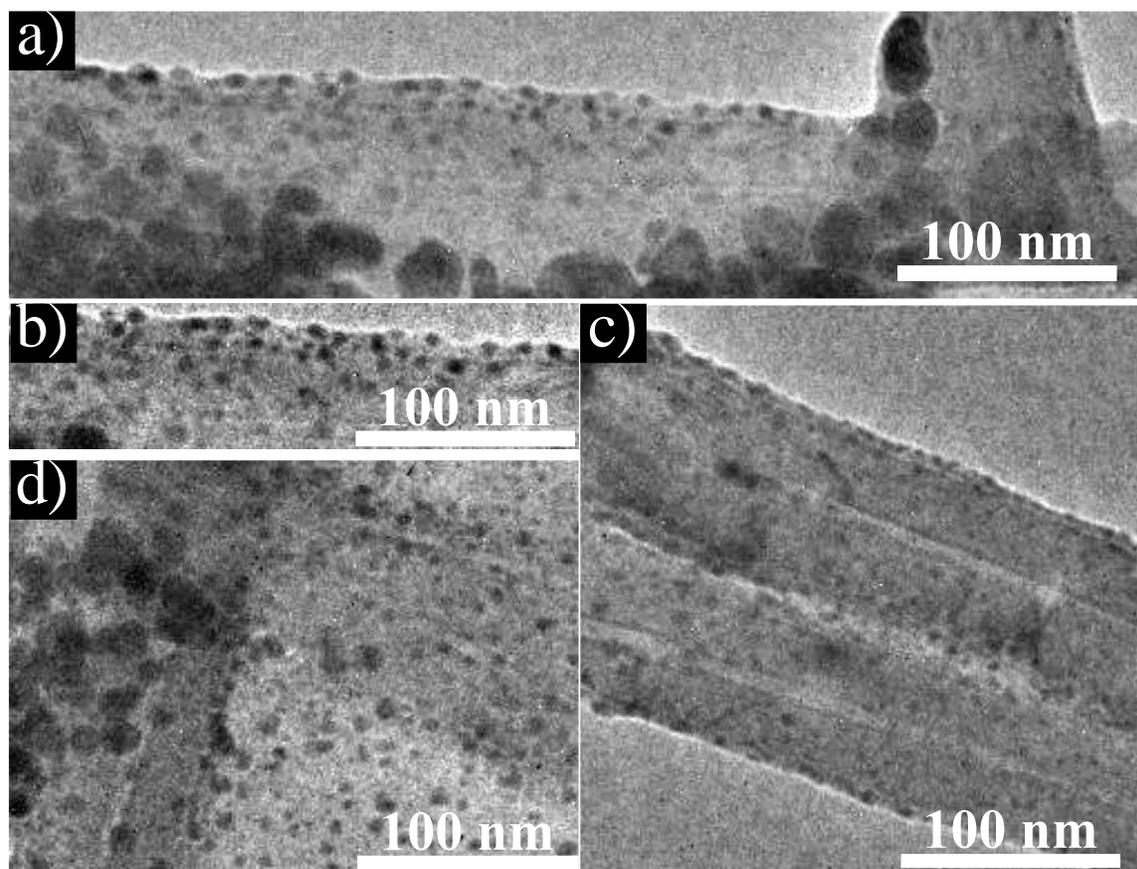


Figura 5.1 Ostwald ripening observado en la decoración de NTCs mediante la síntesis verde.

Un análisis complementario de imágenes de AR-MET muestra con más detalle la presencia del fenómeno de maduración de Ostwald. La figura 5.2a muestra NTCs decorados con NPs Ag con un tamaño menor a 5 nm, mientras que la figura 5.2b presenta una doble distribución de tamaños que se encuentran alrededor de 20 nm y 5 nm. La figura 5.2c corresponde a un acercamiento de las NPs inferiores a 5 nm, cuyo tamaño cae dentro de los denominados puntos cuánticos [203].

Las nanopartículas más pequeñas en la superficie de los NTCs pueden ser energéticamente más favorables que las más grandes, debido a su relación superficie/volumen relativamente mayor, ocasionando, que la transformación de partículas más pequeñas en más grandes podría ser energéticamente favorable en la superficie de NTCs. Además, las nanopartículas más pequeñas conducen más fácilmente los electrones para las aplicaciones catalíticas. La coalescencia de las partículas más pequeñas para formar más grandes también se puede comprobar basándose en las imágenes de AR-MET, las partículas observadas son casi esféricas como se muestra en la Fig. 5.2b-c. Yuan y Col [204] atribuyen de igual forma la maduración de Ostwald como mecanismo de formación de nanoestructuras metálicas.

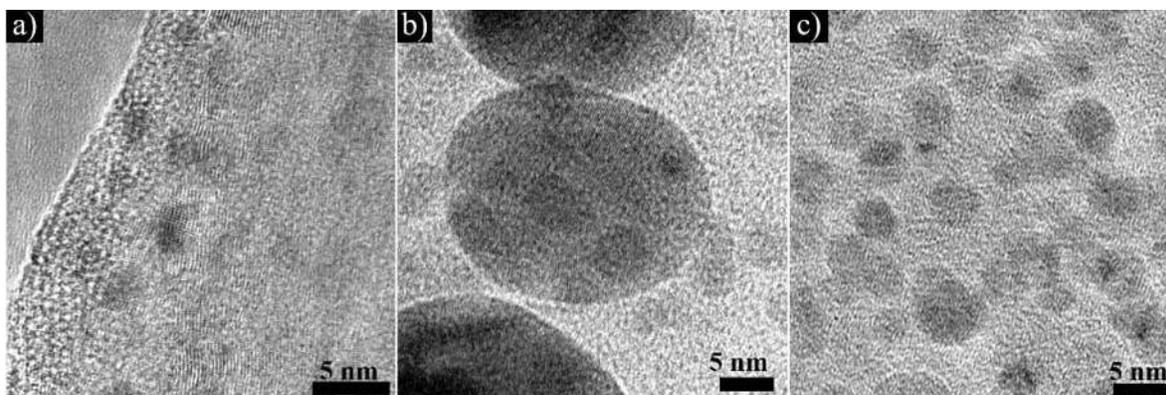


Figura 5.2 Imágenes de AR-MET del fenómeno de Ostwald ripening en la decoración de NTCs-NPs Ag.

5.8 Degradación de colorantes.

Durante la catálisis, la adsorción y degradación de los colorantes ocurre en la superficie de los NTCs y de las nanopartículas metálicas. Así mismo, la adición de NaBH_4 influye en la

velocidad de degradación pues al entrar en solución con agua, esta se disocia formando iones Na^+ y BH_4^- . En la reacción de reducción, los aniones borano dan electrones a la estructura compleja de los tintes, lo que conduce a estructuras reducidas. Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que los NTCs por sí solos no adsorben ni degradan los colorantes, como se observa en los espectros de la figura 4.36a-c. Considerando que, el NaBH_4 provoca una degradación de aproximadamente el 50%. Sin embargo, la combinación de NTCs con NaBH_4 alcanza mayores valores de degradación, debido a la buena conductividad de los nanotubos que permite que los electrones fluyan en la superficie permitiendo el proceso redox en los colorantes. Mientras que en las NPs metálicas, los orbitales d parcialmente llenos promueven la adsorción de reactivos y catalizan la formación del producto en los sitios activos. Por lo tanto, el número de átomos del metal y los sitios activos de la superficie juegan un papel crítico en los procesos catalíticos. Así mismo, otro factor importante es el tamaño, cuanto menor sea el diámetro de las nanopartículas metálicas, mayor será el área de superficie específica y mayor será el número de átomos de superficie (sitios activos). Por tanto, es necesario controlar el diámetro de las nanopartículas metálicas. Las nanopartículas con un tamaño medio inferior a 3 nm, han mostrado un gran potencial de aplicación en el campo de la catálisis. Es por ello que, en este trabajo las NPs con tamaño menores a 5 nm permitieron la degradación del colorante azul de metileno sin la adición de algún agente como catalizador y su reutilización en 4 ciclos de degradación. Trabajos previos han realizado la degradación de colorantes, Saravanakkumar y Col [205] degradaron naranja de metilo mediante NTCs decorados con NPs Ag y la adición de un catalizador en 25 min, atribuido a la mayor presencia de pares electron-hueco formados en la interfaz de los NTCs con las NPs, donde la oxidación se lleva con mayor velocidad.

CAPITULO V CONCLUSIONES

En este trabajo, fueron sintetizados mediante el método de spray pirólisis, nanotubos de carbono de pared múltiple altamente alineados y con una buena relación de aspecto de aproximadamente de 2×10^2 hasta 2×10^3 , a partir de una mezcla de ferroceno portador de los precursores catalíticos y tolueno como fuente de carbono.

Se logró obtener una pureza en los NTCs del 98%, manteniendo su relación de aspecto a través del método de purificación mediante mezcla ácida (HCl-HNO₃).

Usando la molienda mecánica se lograron las aleaciones de Al-4Mg y Al-6Mg en 24 y 30 h, respectivamente, sin la formación de segundas fases, con un tamaño de cristal de 50 nm.

El extracto de *Hamelia patens*, logra mantener dispersos los NTCs, evitando el uso de surfactantes comerciales, que elevan los costos y que no son amigables con el medio ambiente.

El proceso de decoración de NTCs-NPS Ag se llevó a cabo en un proceso verde de una sola etapa, empleando el extracto de *Hamelia patens*, similar a un proceso de maduración de Ostwald, reduciendo los costos y el uso de sustancias nocivas con el medio ambiente.

La relación 10:1 extracto: sal precursora en concentración 0.5 mM, permite obtener una decoración bimodal de NPs de Ag con tamaños de aproximadamente 5 nm y 20 nm.

Bajas relaciones de peso de bola/peso de polvo (10:1) y bajas velocidades en el molino planetario (200 rpm), logran una buena dispersión de NTCs y NTCs-NPs Ag, en los polvos de la matriz metálica, sin afectar la relación de aspecto de los NTCs.

Se estableció que utilizando el 5% peso de APV (alcohol polivinílico) como aditivo orgánico, se alcanzó un densificado del 85% de la densidad teórica. No obstante, se encontró que aparece la fase de MgO a la concentración de 10% APV al incrementar los grupos OH.

La sinergia de los NTCs y las NPs Ag contribuyó con la degradación del colorante azul de metileno hasta un 95%.

Los NTCs decorados se pudieron emplear hasta 4 ciclos de degradación del azul de metileno. Después del 4to ciclo se obtiene un porcentaje de reducción del 40%, lo que indica una cierta reciclabilidad del material.

Mediante la adición de 0.5% peso de nanotubos decorados como material de refuerzo a la matriz metálica Al-4Mg, se obtuvo una microdureza Vickers de 93 ± 5 HV, mientras que para el compuesto de matriz Al-6Mg, el valor de la microdureza fue de 98 ± 7 HV lo que sugiere el éxito de la adición del refuerzo para mejorar la resistencia de la matriz.

Las pruebas electroquímicas en los compuestos mostraron un aumento en la velocidad de corrosión al adicionar de NTCs a las matrices metálicas, producido por la alta conductividad de los nanotubos y a la formación de micro celdas galvánicas.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] IJIMA S and ICHIHASHI T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*. 363 6430, 603-605, 1993.^
- [2] NANDINI R N, KRISHNA M, SURESH A V and NARASIMHA MURTHY H N. Effect of MWCNTs on piezoelectric and ferroelectric properties of KNN composites. *Materials Science and Engineering: B*. 231 40-56, 2018.^
- [3] SHAHBAZ S R and BERKALP Ö B. Effect of MWCNTs addition, on the mechanical behaviour of FRP composites, by reinforcement grafting and matrix modification. *Journal of Industrial Textiles*. 50 2, 205-223, 2019.^
- [4] KASHYAP A, SINGH N P, ARORA S, SINGH V and GUPTA V K. Effect of amino-functionalization of MWCNTs on the mechanical and thermal properties of MWCNTs/epoxy composites. *Bulletin of Materials Science*. 43 1, 43, 2020.^
- [5] SIVAMARAN V, BALASUBRAMANIAN D V, GOPALAKRISHNAN D M, VISWABASKARAN D V, RAO D A G and SIVAKUMAR D G. Mechanical and tribological properties of Self-Lubricating Al 6061 hybrid nano metal matrix composites reinforced by nSiC and MWCNTs. *Surfaces and Interfaces*. 21 100781, 2020.^
- [6] SURESHA B, INDUSHEKHARA N M, VARUN C A, SACHIN D and PRANAO K. Effect of carbon nanotubes reinforcement on mechanical properties of aramid/epoxy hybrid composites. *Materials Today: Proceedings*. 43 1478-1484, 2021.^
- [7] WENG W, TANG L and XIAO W. Capture and electro-splitting of CO₂ in molten salts. *Journal of Energy Chemistry*. 28 128-143, 2019.^
- [8] GERGEROGLU H, YILDIRIM S and EBEOGLUGIL M F. Nano-carbons in biosensor applications: an overview of carbon nanotubes (CNTs) and fullerenes (C₆₀). *SN Applied Sciences*. 2 4, 603, 2020.^
- [9] AHMAD J, NAEEM S, AHMAD M, USMAN A R A and AL-WABEL M I. A critical review on organic micropollutants contamination in wastewater and removal through carbon nanotubes. *Journal of Environmental Management*. 246 214-228, 2019.^
- [10] LEE K M, WONG C P P, TAN T L and LAI C W. Functionalized carbon nanotubes for adsorptive removal of water pollutants. *Materials Science and Engineering: B*. 236-237 61-69, 2018.^
- [11] MANDANI S, MAJEE P, SHARMA B, SARMA D, THAKUR N, NAYAK D and SARMA T K. Carbon Dots as Nanodispersants for Multiwalled Carbon Nanotubes: Reduced Cytotoxicity and Metal Nanoparticle Functionalization. *Langmuir*. 33 31, 7622-7632, 2017.^
- [12] WANG F, MA S, SI Y, DONG L, WANG X, YAO J, CHEN H, YI Z, YAO W and XING B. Interaction mechanisms of antibiotic sulfamethoxazole with various graphene-based materials and multiwall carbon nanotubes and the effect of humic acid in water. *Carbon*. 114 671-678, 2017.^

- [13] NCIBI M C and SILLANPÄÄ M. Optimizing the removal of pharmaceutical drugs Carbamazepine and Dorzolamide from aqueous solutions using mesoporous activated carbons and multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids*. 238 379-388, 2017.^
- [14] SARKAR B, MANDAL S, TSANG Y F, VITHANAGE M, BISWAS J K, YI H, DOU X and OK Y S. 24 - Sustainable sludge management by removing emerging contaminants from urban wastewater using carbon nanotubes. *Industrial and Municipal Sludge*. 553-571. 2019.
- [15] SARKAR B, MANDAL S, TSANG Y F, KUMAR P, KIM K-H and OK Y S. Designer carbon nanotubes for contaminant removal in water and wastewater: A critical review. *Science of The Total Environment*. 612 561-581, 2018.^
- [16] BADRELDIN A, ZAKARIA Y, MANSOUR S and ABDEL-WAHAB A. Surface treatment-controlled solvothermal synthesis of highly active reduced 1D titania with heterojunctioned carbon allotrope. *Emergent Materials*. 4 2, 389-402, 2021.^
- [17] BIDARI S, PATIL A, BANAPURMATH N and HALLAD S. Effect of Nanoparticle Reinforcement in Metal Matrix for Structural Applications. *Materials Today: Proceedings*. 4 9, 9552-9556, 2017.^
- [18] ROSTAMNEJAD CHARATI A, ABDOOS H, BORHANI E and NASERI M. Evaluation of Mechanical and Electrical Properties of Al/Cu/Carbon Nanotubes Multilyer Nanocomposites Manufactured by Accumulative Roll Bonding (ARB). *Modares Mechanical Engineering*. 20 5, 1333-1346, 2020.^
- [19] THOMAS S and V U. Effect of MWCNT reinforcement on the precipitation-hardening behavior of AA2219. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 25 1, 53-61, 2018.^
- [20] MIRANDA A, BAREKAR N and MCKAY B J. MWCNTs and their use in Al-MMCs for ultra-high thermal conductivity applications: A review. *Journal of Alloys and Compounds*. 774 820-840, 2019.^
- [21] MOHAMAD Z and DAUD M F A. Effect of Eggshell Waste as Reinforcement on Physical and Mechanical Properties of Recycled Aluminium Chip AA7075: A Review. *Research Progress in Mechanical and Manufacturing Engineering*. 1 1, 107-114, 2020.^
- [22] CUI H, YAN X, MONASTERIO M and XING F. Effects of Various Surfactants on the Dispersion of MWCNTs–OH in Aqueous Solution. *Nanomaterials*. 7 9, 262, 2017.^
- [23] LI H and QIU Y. Dispersion, sedimentation and aggregation of multi-walled carbon nanotubes as affected by single and binary mixed surfactants. *Royal Society Open Science*. 6 7, 190241, 2019.^
- [24] ZHOU X, DENG J, FANG C, LEI W, SONG Y, ZHANG Z, HUANG Z and LI Y. Additive manufacturing of CNTs/PLA composites and the correlation between microstructure and functional properties. *Journal of Materials Science & Technology*. 60 27-34, 2021.^

- [25] CARNEIRO Í and SIMÕES S. Effect of Morphology and Structure of MWCNTs on Metal Matrix Nanocomposites. *Materials*. 13 23, 5557, 2020.^
- [26] ISAZA MERINO C A, LEDEZMA SILLAS J E, MEZA J M and HERRERA RAMIREZ J M. Metal matrix composites reinforced with carbon nanotubes by an alternative technique. *Journal of Alloys and Compounds*. 707 257-263, 2017.^
- [27] ADEGBENJO A O, OBADELE B A and OLUBAMBI P A. Densification, hardness and tribological characteristics of MWCNTs reinforced Ti6Al4V compacts consolidated by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 749 818-833, 2018.^
- [28] ZENGIN H. Wear and corrosion behavior of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) reinforced Al-15Mg2Si in-situ composites. *Materials Research Express*. 6 10, 1065b8, 2019.^
- [29] ZHANG X, HOU X, PAN D, PAN B, LIU L, CHEN B, KONDOH K and LI S. Designable interfacial structure and its influence on interface reaction and performance of MWCNTs reinforced aluminum matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*. 793 139783, 2020.^
- [30] MOHAMMED S M A K and CHEN D L. Carbon Nanotube-Reinforced Aluminum Matrix Composites. *Advanced Engineering Materials*. 22 4, 1901176, 2020.^
- [31] SHIN S E and BAE D H. Fatigue behavior of Al2024 alloy-matrix nanocomposites reinforced with multi-walled carbon nanotubes. *Composites Part B: Engineering*. 134 61-68, 2018.^
- [32] KHANNA V, KUMAR V and BANSAL S A. Mechanical properties of aluminium-graphene/carbon nanotubes (CNTs) metal matrix composites: Advancement, opportunities and perspective. *Materials Research Bulletin*. 138 111224, 2021.^
- [33] KUMAR N and SOREN S. Selection of reinforcement for Al/Mg alloy metal matrix composites. *Materials Today: Proceedings*. 21 1605-1609, 2020.^
- [34] LIANG J, LI H, QI L, TIAN W, LI X, CHAO X and WEI J. Fabrication and mechanical properties of CNTs/Mg composites prepared by combining friction stir processing and ultrasonic assisted extrusion. *Journal of Alloys and Compounds*. 728 282-288, 2017.^
- [35] TAJZAD I and GHASALI E. Production methods of CNT-reinforced Al matrix composites: a review. *Journal of Composites and Compounds*. 2 2, 2020.^
- [36] KUMAR A, RANA R S and PUROHIT R. Effect of stirrer design on microstructure of MWCNT and Al alloy by stir casting process. *Advances in Materials and Processing Technologies*. 6 2, 320-327, 2020.^
- [37] HERRERA RAMIREZ J M, PEREZ BUSTAMANTE R, ISAZA MERINO C A and ARIZMENDI MORQUECHO A M. Manufacturing Processes of Light Metals and Composites. Unconventional Techniques for the Production of Light Alloys and Composites. Cham. 13-32. 2020.

- [38] HERRERA RAMIREZ J M, PEREZ BUSTAMANTE R, ISAZA MERINO C A and ARIZMENDI MORQUECHO A M. Powder Metallurgy. Unconventional Techniques for the Production of Light Alloys and Composites. Cham. 33-48. 2020.
- [39] ZHANG X, LI S, PAN B, PAN D, LIU L, HOU X, CHU M, KONDOH K and ZHAO M. Regulation of interface between carbon nanotubes-aluminum and its strengthening effect in CNTs reinforced aluminum matrix nanocomposites. *Carbon*. 155 686-696, 2019.^
- [40] SINGH L K, BHADAURIA A and LAHA T. Al-MWCNT nanocomposite synthesized via spark plasma sintering: effect of powder milling and reinforcement addition on sintering kinetics and mechanical properties. *Journal of Materials Research and Technology*. 8 1, 503-512, 2019.^
- [41] KIRSHKOV P, LIAKOV J and VASEGH R. The Application of CNT-Aluminum Nanocomposite in Mechanical Alloying: A Short Review. *Journal of Modern Processes in Manufacturing and Production*. 9 2, 31-42, 2020.^
- [42] LEE S-J, SHIN S E, SUN Y, FUJII H and PARK Y. Friction stir welding of multi-walled carbon nanotubes reinforced Al matrix composites. *Materials Characterization*. 145 653-663, 2018.^
- [43] SARAVANAN P, HSU J-H, VINOD V T P, ČERNÍK M and KAMAT S V. MWCNT reinforced τ -Mn-Al nanocomposite magnets through spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 695 364-371, 2017.^
- [44] LUO S, HAN H, HUANG H, ZHANG J, LIU Y, ZHU Y, ZHANG Y, XU B and LI L. Effect of Al* generated in situ in hydriding on the dehydriding properties of Mg-Al alloys prepared by hydriding combustion synthesis and mechanical milling. *Journal of Alloys and Compounds*. 750 490-498, 2018.^
- [45] SHADANGI Y, SHARMA S, SHIVAM V, BASU J, CHATTOPADHYAY K, MAJUMDAR B and MUKHOPADHYAY N K. Fabrication of Al-Cu-Fe quasicrystal reinforced 6082 aluminium matrix nanocomposites through mechanical milling and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 828 154258, 2020.^
- [46] SOKOLOV S, VOROZHTSOV A, ARKHIPOV V and ZHUKOV I. The Study of HEMs Based on the Mechanically Activated Intermetallic Al₁₂Mg₁₇ Powder. *Molecules*. 25 16, 3561, 2020.^
- [47] NIYOMSOAN S, LEIVA D R, SILVA R A, CHANCHETTI L F, SHAHID R N, SCUDINO S, GARGARELLA P and BOTTA W J. Effects of graphite addition and air exposure on ball-milled Mg-Al alloys for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 44 41, 23257-23266, 2019.^
- [48] GUPTA R K, MURTY B S and BIRBILIS N. High-Energy Ball Milling Parameters in Production of Nanocrystalline Al Alloys. An Overview of High-energy Ball Milled Nanocrystalline Aluminum Alloys. Cham. 7-28. 2017.
- [49] SANTOS-RAMOS I, LÓPEZ-SOSA L B, ZÁRATE-MEDINA J and ROSAS G. Effect of 4 Wt% Magnesium on The Micro-hardness Of Aluminum Alloy

- Synthesized by Mechanical Milling. *Microscopy and Microanalysis*. 26 S2, 2898-2901, 2020.[^]
- [50] LI X, LIU H, TIAN N, ZHANG C, LYU P and GUAN Q. Microstructure and Properties of Mechanical Alloying Al-Zr Coating by High Current Pulsed Electron Beam Irradiation. *Nanomaterials*. 10 12, 2398, 2020.[^]
- [51] LAURINI E, MARSON D, FERMEGLIA M and PRICL S. Multimodel approach for accurate determination of industry-driven properties for Polymer Nanocomposite Materials. *Journal of Computational Science*. 26 28-38, 2018.[^]
- [52] ZARASVAND K A and GOLESTANIAN H. Experimental and numerical determination of compressive mechanical properties of multi-walled carbon nanotube reinforced polymer. *Journal of Polymer Engineering*. 37 4, 421-431, 2017.[^]
- [53] LAVAGNA L, MARCHISIO S, MERLO A, NISTICÒ R and PAVESE M. Polyvinyl butyral-based composites with carbon nanotubes: Efficient dispersion as a key to high mechanical properties. *Polymer Composites*. 41 9, 3627-3637, 2020.[^]
- [54] CUI X, HAN B, ZHENG Q, YU X, DONG S, ZHANG L and OU J. Mechanical properties and reinforcing mechanisms of cementitious composites with different types of multiwalled carbon nanotubes. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 103 131-147, 2017.[^]
- [55] FAN G, JIANG Y, TAN Z, GUO Q, XIONG D-B, SU Y, LIN R, HU L, LI Z and ZHANG D. Enhanced interfacial bonding and mechanical properties in CNT/Al composites fabricated by flake powder metallurgy. *Carbon*. 130 333-339, 2018.[^]
- [56] SRIVYAS P D and CHAROO M S. Role of Fabrication Route on the Mechanical and Tribological Behavior of Aluminum Metal Matrix Composites – A Review. *Materials Today: Proceedings*. 5 9, Part 3, 20054-20069, 2018.[^]
- [57] CESCHINI L, DAHLE A, GUPTA M, JARFORS A E W, JAYALAKSHMI S, MORRI A, ROTUNDO F, TOSCHI S and SINGH R A. Mechanical Behavior of Al and Mg Based Nanocomposites. Aluminum and Magnesium Metal Matrix Nanocomposites. Singapore. 95-137. 2017.
- [58] KARGOZAR S and MOZAFARI M. Nanotechnology and Nanomedicine: Start small, think big. *Materials Today: Proceedings*. 5 7, Part 3, 15492-15500, 2018.[^]
- [59] BAYDA S, ADEEL M, TUCCINARDI T, CORDANI M and RIZZOLIO F. The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine. *Molecules*. 25 1, 112, 2020.[^]
- [60] XIONG M, LIU Q, TANG D, LIU L, KONG G, FU X, YANG C, LYU Y, MENG H-M, KE G and ZHANG X-B. “Apollo Program” in Nanoscale: Landing and Exploring Cell-Surface with DNA Nanotechnology. *ACS Applied Bio Materials*. 3 5, 2723-2742, 2020.[^]
- [61] FRIEDERSDORF L E. Developing the Workforce of the Future: How the National Nanotechnology Initiative Has Supported Nanoscale Science and Engineering Education in the United States. *IEEE Nanotechnology Magazine*. 14 4, 13-20, 2020.[^]

- [62] WANG Y and DUNCAN T V. Nanoscale sensors for assuring the safety of food products. *Current Opinion in Biotechnology*. 44 74-86, 2017.^
- [63] GRASSO G, ZANE D and DRAGONE R. Microbial Nanotechnology: Challenges and Prospects for Green Biocatalytic Synthesis of Nanoscale Materials for Sensoristic and Biomedical Applications. *Nanomaterials*. 10 1, 11, 2020.^
- [64] ZHANG K, GAO H, DENG R and LI J. Emerging Applications of Nanotechnology for Controlling Cell-Surface Receptor Clustering. *Angewandte Chemie International Edition*. 58 15, 4790-4799, 2019.^
- [65] DRUETTA P, RAFFA P and PICCHIONI F. Plenty of Room at the Bottom: Nanotechnology as Solution to an Old Issue in Enhanced Oil Recovery. *Applied Sciences*. 8 12, 2596, 2018.^
- [66] RAMOS I S. Síntesis de nanocompuestos de matriz metálica(Al-Mg) reforzados con nanotubos de carbono. Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales. Morelia, Michoacán. Maestría en ciencias 18-20. 2017.
- [67] MINECKA A, KAMINSKA E, TARNACKA M, TALIK A, GRUDZKA-FLAK I, WOLNICA K, DULSKI M, KAMINSKI K and PALUCH M. Conformational changes underlying variation in the structural dynamics of materials confined at the nanometric scale. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 20 48, 30200-30208, 2018.^
- [68] MARIA K H and MIENO T. Synthesis of single-walled carbon nanotubes by low-frequency bipolar pulsed arc discharge method. *Vacuum*. 113 0, 11-18, 2015.^
- [69] ARORA N and SHARMA N N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond and Related Materials*. 50 0, 135-150, 2014.^
- [70] A J B, M J, D R R and HARIDOSS P. Synthesis of thin bundled single walled carbon nanotubes and nanohorn hybrids by arc discharge technique in open air atmosphere. *Diamond and Related Materials*. 55 0, 12-15, 2015.^
- [71] ANOSHKIN I V, NASIBULIN A G, TIAN Y, LIU B, JIANG H and KAUPPINEN E I. Hybrid carbon source for single-walled carbon nanotube synthesis by aerosol CVD method. *Carbon*. 78 0, 130-136, 2014.^
- [72] DHAND V, VENKATESWER RAO M, MITTAL G, RHEE K Y and PARK S J. Synthesis of lithium-graphite nanotubes – An in-situ CVD approach using organolithium as a precursor in the presence of copper. *Current Applied Physics*. 15 3, 265-273, 2015.^
- [73] LOPEZ D, ABE I Y and PEREYRA I. Temperature effect on the synthesis of carbon nanotubes and core-shell Ni nanoparticle by thermal CVD. *Diamond and Related Materials*. 52 0, 59-65, 2015.^
- [74] OGURI T, SHIMAMURA K, SHIBUTA Y, SHIMOJO F and YAMAGUCHI S. Bond dissociation mechanism of ethanol during carbon nanotube synthesis via alcohol catalytic CVD technique: Ab initio molecular dynamics simulation. *Chemical Physics Letters*. 595–596 0, 185-191, 2014.^
- [75] AGUILAR-ELGUÉZABAL A, ANTÚNEZ W, ALONSO G, DELGADO F P, ESPINOSA F and MIKI-YOSHIDA M. Study of carbon nanotubes synthesis by

- spray pyrolysis and model of growth. *Diamond and Related Materials*. 15 9, 1329-1335, 2006.[^]
- [76] KHATRI I, SOGA T, JIMBO T, ADHIKARI S, ARYAL H R and UMENO M. Synthesis of single walled carbon nanotubes by ultrasonic spray pyrolysis method. *Diamond and Related Materials*. 18 2-3, 319-323, 2009.[^]
- [77] STOBINSKI L, LESIAK B, KÖVÉR L, TÓTH J, BINIAK S, TRYKOWSKI G and JUDEK J. Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. *Journal of Alloys and Compounds*. 501 1, 77-84, 2010.[^]
- [78] PETTERS S S, PAGONIS D, CLAFLIN M S, LEVIN E J T, PETTERS M D, ZIEMANN P J and KREIDENWEIS S M. Hygroscopicity of Organic Compounds as a Function of Carbon Chain Length and Carboxyl, Hydroperoxy, and Carbonyl Functional Groups. *The Journal of Physical Chemistry A*. 121 27, 5164-5174, 2017.[^]
- [79] LU B, VAYSSADE M, MIAO Y, CHAGNAULT V, GRAND E, WADOUACHI A, POSTEL D, DRELICH A, EGLES C and PEZRON I. Physico-chemical properties and cytotoxic effects of sugar-based surfactants: Impact of structural variations. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 145 79-86, 2016.[^]
- [80] ÖZÜTOK F, ER I K, ACAR S and DEMIRI S. Enhancing the Co gas sensing properties of ZnO thin films with the decoration of MWCNTs. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 30 1, 259-265, 2019.[^]
- [81] ABBASI S. The Degradation Rate Study of Methyl Orange Using MWCNTs@TiO₂ as Photocatalyst, Application of Statistical Analysis Based on Fisher's F Distribution. *Journal of Cluster Science*. 2021.[^]
- [82] RATHER S U. Hydrogen uptake of cobalt and copper oxide-multiwalled carbon nanotube composites. *International Journal of Hydrogen Energy*. 42 16, 11553-11559, 2017.[^]
- [83] THOMBARE B R, GAVHANE D S, LOLE G S, BANKAR P K, DUSANE P R, KOLHE P S, KHUPSE N D, CHOUDHARY R J, PHASE D M, DEVAN R S, SONAWANE K M, MORE M A and PATIL S I. Cobalt ferrite decorated multiwalled carbon nanotubes as the electrode for efficient field electron emission. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 121 114131, 2020.[^]
- [84] WANG D, HUANG B, LIU J, GUO X, ABUDUKEYOUMU G, ZHANG Y, YE B-C and LI Y. A novel electrochemical sensor based on Cu@Ni/MWCNTs nanocomposite for simultaneous determination of guanine and adenine. *Biosensors and Bioelectronics*. 102 389-395, 2018.[^]
- [85] SHRESTHA S and BHATTA J P. Simple Wet Chemical Route for Decoration of Multi-walled Carbon Nanotubes with Nickel Nanoparticles. *Journal of Institute of Science and Technology*. 25 2, 107-112, 2020.[^]
- [86] SHETTI N P, NAYAK D S, MALODE S J, KAKARLA R R, SHUKLA S S and AMINABHAVI T M. Sensors based on ruthenium-doped TiO₂ nanoparticles loaded into multi-walled carbon nanotubes for the detection of flufenamic acid and mefenamic acid. *Analytica Chimica Acta*. 1051 58-72, 2019.[^]

- [87] DUC CHINH V, SPERANZA G, MIGLIARESI C, VAN CHUC N, MINH TAN V and PHUONG N-T. Synthesis of Gold Nanoparticles Decorated with Multiwalled Carbon Nanotubes (Au-MWCNTs) via Cysteaminium Chloride Functionalization. *Scientific Reports*. 9 1, 5667, 2019.^
- [88] ZHU H, CHEN J, LI X, LIU Y, GAO L and CHEN J. Homogenous decoration of Pt and PtSn alloy nanoparticles onto multi-walled carbon nanotubes. *Materials Research Express*. 6 11, 115048, 2019.^
- [89] SHAHRIARI M, HEMMATI S, ZANGENEH A and ZANGENEH M M. Decoration of silver nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes: Investigation of its anti-acute leukemia property against acute myeloid leukemia and acute T cell leukemia. *Applied Organometallic Chemistry*. 34 4, e5476, 2020.^
- [90] HOYOS-PALACIO L M, CUESTA CASTRO D P, ORTIZ-TRUJILLO I C, BOTERO PALACIO L E, GALEANO UPEGUI B J, ESCOBAR MORA N J and CARLOS CORNELIO J A. Compounds of carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles via in-situ by chemical vapor deposition (CVD). *Journal of Materials Research and Technology*. 8 6, 5893-5898, 2019.^
- [91] FERNÁNDEZ-LOYOLA R, MUTHUVEL M, HERNÁNDEZ-MALDONADO A B, MENCHACA-RIVERA J A, PEREZ-ROBLES J F, SOLORZA-FERIA O and BOTTE G G. Nanocomposites of multi-walled carbon nanotubes with encapsulated cobalt. *Ceramics International*. 47 10, Part A, 13604-13612, 2021.^
- [92] KOLI V B, DHODAMANI A G, DELEKAR S D and PAWAR S H. In situ sol-gel synthesis of anatase TiO₂-MWCNTs nanocomposites and their photocatalytic applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 333 40-48, 2017.^
- [93] AL-NAMSHAH K S and MOHAMED R M. Decoration of MoO₃ nanoparticles by MWCNTs driven visible light for the reduction of Cr(VI). *Ceramics International*. 46 5, 6914-6919, 2020.^
- [94] NEMETH K, PALLAI Z, RETI B, BERKI P, NEMETH Z and HERNADI K. Preparing SnO₂/MWCNT Nanocomposite Catalysts via High Energy Ball Milling. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 19 1, 492-497, 2019.^
- [95] RATHER S U. HYDROGEN UPTAKE OF MECHANICALLY MILLED LANI₅-MWCNTS NANOCOMPOSITE.
- [96] UC-CAYETANO E G, AVILÉS F, CAUICH-RODRÍGUEZ J V, SCHÖNFELDER R, BACHMATIUK A, RÜMMELI M H, RUBIO F, GUTIÉRREZ-AMADOR M P and CRUZ G J. Influence of nanotube physicochemical properties on the decoration of multiwall carbon nanotubes with magnetic particles. *Journal of Nanoparticle Research*. 16 1, 2192, 2013.^
- [97] WEN S-H, CUI S-G, SHI L, LIANG R-P and QIU J-D. Decoration of carbon nanotubes with highly dispersed platinum nanoparticles for electrocatalytic application. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 738 77-83, 2015.^

- [98] MENDOZA-CACHÚ D, LÓPEZ-MIRANDA J L, MERCADO-ZÚÑIGA C and ROSAS G. Functionalization of MWCNTs with Ag-AuNPs by a green method and their catalytic properties. *Diamond and Related Materials*. 84 26-31, 2018.[^]
- [99] HEZAM F A, RAJEH A, NUR O and MUSTAFA M A. Synthesis and physical properties of spinel ferrites/MWCNTs hybrids nanocomposites for energy storage and photocatalytic applications. *Physica B: Condensed Matter*. 596 412389, 2020.[^]
- [100] SONG P, XI C, PREMLATHA S, SHEN X, JI Z, YAN Z, YUAN A, KONG L and ZHU G. Sword/scabbard-shaped asymmetric all-solid-state supercapacitors based on PPy-MWCNTs-silk and hollow graphene tube for wearable applications. *Chemical Engineering Journal*. 411 128522, 2021.[^]
- [101] RAUT S S and SANKAPAL B R. Comparative studies on MWCNTs, Fe₂O₃ and Fe₂O₃/MWCNTs thin films towards supercapacitor application. *New Journal of Chemistry*. 40 3, 2619-2627, 2016.[^]
- [102] PRASAD D, PATIL K N, SANDHYA N, CHAITRA C R, BHANUSHALI J T, SAMAL A K, KERI R S, JADHAV A H and NAGARAJA B M. Highly efficient hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄ using eminently competent recyclable Fe₂O₃ decorated oxidized MWCNTs robust catalyst. *Applied Surface Science*. 489 538-551, 2019.[^]
- [103] NARWADE S S, MALI S M and SATHE B R. Amine-functionalized multi-walled carbon nanotubes (EDA-MWCNTs) for electrochemical water splitting reactions. *New Journal of Chemistry*. 45 8, 3932-3939, 2021.[^]
- [104] IORDACHE S M, IONETE E I, IORDACHE A M, TANASA E, STAMATIN I and ANA GRIGORESCU C E. Pd-decorated CNT as sensitive material for applications in hydrogen isotopes sensing - Application as gas sensor. *International Journal of Hydrogen Energy*. 46 18, 11015-11024, 2021.[^]
- [105] CHOI M S, BANG J H, MIRZAEI A, NA H G, KWON Y J, KANG S Y, CHOI S-W, KIM S S and KIM H W. Dual sensitization of MWCNTs by co-decoration with p- and n-type metal oxide nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 264 150-163, 2018.[^]
- [106] TAMBUR P, BHAGAWAN D, KUMARI B S and KASA R R. A facile synthesis of implantation of silver nanoparticles on oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes: structural and antibacterial activity. *SN Applied Sciences*. 2 5, 981, 2020.[^]
- [107] JOGHATAEIAN M, BAHARI A, QAVAMI A and RAEISI M J. An antibacterial study of a new magnetic carbon nanotube/core-shell nanohybrids. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8 5, 104150, 2020.[^]
- [108] MWAIFY E A and MOSTAFA A M. Efficient removal of Cu (II) by SnO₂/MWCNTs nanocomposite by pulsed laser ablation method. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 24 100591, 2020.[^]
- [109] BASSYOUNI D, MOHAMED M, EL-ASHTOUKHY E-S, EL-LATIF M A, ZAATOUT A and HAMAD H. Fabrication and characterization of electrospun Fe₃O₄/o-MWCNTs/polyamide 6 hybrid nanofibrous membrane composite as an

- efficient and recoverable adsorbent for removal of Pb (II). *Microchemical Journal*. 149 103998, 2019.[^]
- [110] KWON H, LEE G-G, KIM S-G, LEE B-W, SEO W-C and LEPAROUX M. Mechanical properties of nanodiamond and multi-walled carbon nanotubes dual-reinforced aluminum matrix composite materials. *Materials Science and Engineering: A*. 632 0, 72-77, 2015.[^]
- [111] JAHEDI M, PAYDAR M H and KNEZEVIC M. Enhanced microstructural homogeneity in metal-matrix composites developed under high-pressure-double-torsion. *Materials Characterization*. 104 0, 92-100, 2015.[^]
- [112] TSAI P-C and JENG Y-R. Enhanced mechanical properties and viscoelastic characterizations of nanonecklace-reinforced carbon nanotube/copper composite films. *Applied Surface Science*. 326 0, 131-138, 2015.[^]
- [113] PANG X-J, ZHANG J, QI G-W, DAI X-H, ZHOU J-P and ZHANG S-Y. Multi-walled carbon nanotube-reinforced porous iron oxide as a superior anode material for lithium ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*. 640 0, 8-14, 2015.[^]
- [114] CHEN B, LI S, IMAI H, JIA L, UMEDA J, TAKAHASHI M and KONDOH K. Load transfer strengthening in carbon nanotubes reinforced metal matrix composites via in-situ tensile tests. *Composites Science and Technology*. 113 0, 1-8, 2015.[^]
- [115] SHIRVANIMOGHADDAM K, HAMIM S U, KARBALAEI AKBARI M, FAKHRHOSEINI S M, KHAYYAM H, PAKSERESHT A H, GHASALI E, ZABET M, MUNIR K S, JIA S, DAVIM J P and NAEBE M. Carbon fiber reinforced metal matrix composites: Fabrication processes and properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 92 70-96, 2017.[^]
- [116] MALLIK A, BARIK A K and PAL B. Comparative studies on physico-mechanical properties of composite materials of low density polyethylene and raw/calcined kaolin. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 3 2, 212-216, 2015.[^]
- [117] HAN H K, LOKA C, YANG Y M, KIM J H, MOON S W, CHO J S and LEE K-S. High capacity retention Si/silicide nanocomposite anode materials fabricated by high-energy mechanical milling for lithium-ion rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*. 281 0, 293-300, 2015.[^]
- [118] PATIÑO-CARACHURE C, GARCÍA-DE LEÓN E, ANGELES-CHÁVEZ C, ESPARZA R and ROSAS-TREJO G. Hydrogen embrittlement assisted by ball-milling to obtain AlCuFe nanoparticles. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 355 34-36, 1713-1718, 2009.[^]
- [119] ZHOU D S, ZHANG D L, KONG C and MUNROE P. Factors controlling the tensile properties of ultrafine structured Cu-5vol%Al₂O₃ nanocomposite prepared by high energy mechanical milling and powder compact extrusion. *Materials Science and Engineering: A*. 584 0, 67-72, 2013.[^]
- [120] GENG Y, ABLEKIM T, MUKHERJEE P, WEBER M, LYNN K and SHIELD J E. High-energy mechanical milling-induced crystallization in Fe₃₂Ni₅₂Zr₃B₁₃. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 404 0, 140-144, 2014.[^]

- [121] ANAS N S, RAMAKRISHNA M and VIJAY R. Microstructural Characteristics and Mechanical Properties of CNT/Ni Coated CNT–Dispersed Al Alloys Produced by High Energy Ball Milling and Hot Extrusion. *Metals and Materials International*. 26 2, 272-283, 2020.^
- [122] TANG Y, ZHANG L and DU Y. Diffusivities in liquid and fcc Al–Mg–Si alloys and their application to the simulation of solidification and dissolution processes. *Calphad*. 49 0, 58-66, 2015.^
- [123] DE SOUSA ARAUJO J V, MILAGRE M X, FERREIRA R O, DE SOUZA CARVALHO MACHADO C, DE ABREU C P and COSTA I. Microstructural Characteristics of the Al Alloys: The Dissimilarities Among the 2XXX Alloys Series used in Aircraft Structures. *Metallography, Microstructure, and Analysis*. 9 5, 744-758, 2020.^
- [124] ZHANG L, DENG K-K, NIE K-B, XU F-J, SU K and LIANG W. Microstructures and mechanical properties of Mg–Al–Ca alloys affected by Ca/Al ratio. *Materials Science and Engineering: A*. 636 0, 279-288, 2015.^
- [125] BARATI DARBAND G, ALIOFKHAZRAEI M, KHORSAND S, SOKHANVAR S and KABOLI A. Science and Engineering of Superhydrophobic Surfaces: Review of Corrosion Resistance, Chemical and Mechanical Stability. *Arabian Journal of Chemistry*. 13 1, 1763-1802, 2020.^
- [126] QIN Z, ZHANG Q, LUO Q, WU Z, SHEN B, LIU L and HU W. Microstructure design to improve the corrosion and cavitation corrosion resistance of a nickel-aluminum bronze. *Corrosion Science*. 139 255-266, 2018.^
- [127] HEZAM F A, NUR O and MUSTAFA M A. Synthesis, structural, optical and magnetic properties of NiFe₂O₄/MWCNTs/ZnO hybrid nanocomposite for solar radiation driven photocatalytic degradation and magnetic separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 592 124586, 2020.^
- [128] PETE S, KATTIL R A and THOMAS L. Polyaniline-multiwalled carbon nanotubes (PANI- MWCNTs) composite revisited: An efficient and reusable material for methyl orange dye removal. *Diamond and Related Materials*. 117 108455, 2021.^
- [129] ZADA N, KHAN I, SHAH T, GUL T, KHAN N and SAEED K. Ag–Co oxides nanoparticles supported on carbon nanotubes as an effective catalyst for the photodegradation of Congo red dye in aqueous medium. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*. 50 4, 333-340, 2020.^
- [130] EL-SAYED B A, MOHAMED W A A, GALAL H R, ABD EL-BARY H M and AHMED M A M. Photocatalytic study of some synthesized MWCNTs/TiO₂ nanocomposites used in the treatment of industrial hazard materials. *Egyptian Journal of Petroleum*. 28 2, 247-252, 2019.^
- [131] SHAHAMAT Y D, ZAZOULI M A, ZARE M R and MENGELIZADEH N. Catalytic degradation of diclofenac from aqueous solutions using peroxy monosulfate activated by magnetic MWCNTs-CoFe₃O₄ nanoparticles. *Rsc Advances*. 9 29, 16496-16508, 2019.^

- [132] JUN L Y, YON L S, MUBARAK N M, BING C H, PAN S, DANQUAH M K, ABDULLAH E C and KHALID M. An overview of immobilized enzyme technologies for dye and phenolic removal from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7 2, 102961, 2019.[^]
- [133] THIRUMALRAJ B, RAJKUMAR C, CHEN S-M, VEERAKUMAR P, PERUMAL P and LIU S-B. Carbon aerogel supported palladium-ruthenium nanoparticles for electrochemical sensing and catalytic reduction of food dye. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 257 48-59, 2018.[^]
- [134] TARIQ M, MUHAMMAD M, KHAN J, RAZIQ A, UDDIN M K, NIAZ A, AHMED S S and RAHIM A. Removal of Rhodamine B dye from aqueous solutions using photo-Fenton processes and novel Ni-Cu@MWCNTs photocatalyst. *Journal of Molecular Liquids*. 312 113399, 2020.[^]
- [135] YANG S, FENG Y, LIU N, ZHAO Y, WANG X, ZHANG Z, CHEN H and YU Y. Enhancement on the removal of Rhodamine B (RhB) by means of the Enlarged Anode Electric Biological (EAEB) reactor. *Chemosphere*. 245 125566, 2020.[^]
- [136] AKHTER S, BASIRUN W J, ALIAS Y, JOHAN M R, BAGHERI S, SHALAUDDIN M, LADAN M and ANUAR N S. Enhanced amperometric detection of paracetamol by immobilized cobalt ion on functionalized MWCNTs - Chitosan thin film. *Analytical Biochemistry*. 551 29-36, 2018.[^]
- [137] LÓPEZ-TINOCO J, LARA-ROMERO J, RANGEL R, APOLINAR-CORTÉS J, PARAGUAY-DELGADO F, JIMÉNEZ-SANDOVAL S, BAZÁN-DÍAZ L and MENDOZA-CRUZ R. Microwave-assisted synthesis of ceria nanoparticles on carbon nanotubes and their dye-removal assesstment. *Journal of Materials Research and Technology*. 13 70-82, 2021.[^]
- [138] MENDOZA-CACHÚ D, MERCADO-ZÚÑIGA C and ROSAS G. Surfactant Assisted Stabilization of Carbon Nanotubes Synthesized by a Spray Pyrolysis Method. *Advances in Condensed Matter Physics*. 2017 1751768, 2017.[^]
- [139] LIN L, PENG H and DING G. Dispersion stability of multi-walled carbon nanotubes in refrigerant with addition of surfactant. *Applied Thermal Engineering*. 91 163-171, 2015.[^]
- [140] YU J, GROSSIORD N, KONING C E and LOOS J. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. *Carbon*. 45 3, 618-623, 2007.[^]
- [141] JIANG L, GAO L and SUN J. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 260 1, 89-94, 2003.[^]
- [142] MA P-C, SIDDIQUI N A, MAROM G and KIM J-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 41 10, 1345-1367, 2010.[^]
- [143] VAISMAN L, WAGNER H D and MAROM G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Adv Colloid Interface Sci*. 128-130 37-46, 2006.[^]

- [144] RASTOGI R, KAUSHAL R, TRIPATHI S K, SHARMA A L, KAUR I and BHARADWAJ L M. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*. 328 2, 421-428, 2008.^
- [145] XIE X, MAI Y and ZHOU X. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 49 4, 89-112, 2005.^
- [146] DAYANI D, SHOKUHFAR A, VAEZI M R, JAFARPOUR REZAEI S R and HOSSEINPOUR S. Structural and mechanical evaluation of a nanocrystalline Al-5 wt% Si alloy produced by mechanical alloying. *Metals*. 7 9, 332, 2017.^
- [147] ZHENG R, MA F, XIAO W, AMEYAMA K and MA C. Achieving enhanced strength in ultrafine lamellar structured Al2024 alloy via mechanical milling and spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering: A*. 687 155-163, 2017.^
- [148] RAVIATHUL BASARIYA M, SRIVASTAVA V C and MUKHOPADHYAY N K. Microstructural characteristics and mechanical properties of carbon nanotube reinforced aluminum alloy composites produced by ball milling. *Materials & Design*. 64 542-549, 2014.^
- [149] MUÑOZ-PALOS JOSE A P, ADEVA CRISTINA. Synthesis of Mg₂Si powder by mechanical alloying and its consolidation *Materials Transactions*. 37 10, 1602-1606, 2010.^
- [150] KUBASKI E T, CINTHO O M and CAPOCCHI J D T. Effect of milling variables on the synthesis of NiAl intermetallic compound by mechanical alloying. *Powder Technology*. 214 1, 77-82, 2011.^
- [151] FLORES-CAMPOS R, ESTRADA-GUEL I, MIKI-YOSHIDA M, MARTÍNEZ-SÁNCHEZ R and HERRERA-RAMÍREZ J M. Microstructure and mechanical properties of 7075 aluminum alloy nanostructured composites processed by mechanical milling and indirect hot extrusion. *Materials Characterization*. 63 39-46, 2012.^
- [152] MANNA I, CHATTOPADHYAY P P, BANHART F, CROOPNICK J and FECHT H J. Microstructural evolution of wear-resistant FeCrB and FeCrNiCoB coating alloys during high-energy mechanical attrition. *Wear*. 264 11, 940-946, 2008.^
- [153] HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ S E, CRUZ-RIVERA J J, GARAY-REYES C G, ELIAS-ALFARO C G, MARTÍNEZ-SÁNCHEZ R and HERNÁNDEZ-RIVERA J L. Application of ball milling in the synthesis of AA 7075-ZrO₂ metal matrix nanocomposite. *Powder Technology*. 284 40-46, 2015.^
- [154] ZHOU H, HU L, SUN Y, ZHANG H, DUAN C and YU H. Synthesis of nanocrystalline AZ31 magnesium alloy with titanium addition by mechanical milling. *Materials Characterization*. 113 108-116, 2016.^
- [155] SINGHAL S K, PASRICHA R, TEOTIA S, KUMAR G and MATHUR R B. Fabrication and characterization of Al-matrix composites reinforced with amino-functionalized carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*. 72 1, 103-111, 2011.^

- [156] KALLIP K, LEPAROUX M, ALOGAB K A, CLERC S, DEGUILHEM G, ARROYO Y and KWON H. Investigation of different carbon nanotube reinforcements for fabricating bulk AlMg5 matrix nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*. 646 710-718, 2015.^
- [157] DELOGU F, GORRASI G and SORRENTINO A. Fabrication of polymer nanocomposites via ball milling: Present status and future perspectives. *Progress in Materials Science*. 86 75-126, 2017.^
- [158] HABIBI M K, QIAN M, HAMOUDA A S and GUPTA M. Differentiating the mechanical response of hierarchical magnesium nano-composites as a function of temperature. *Materials & Design*. 42 102-110, 2012.^
- [159] BAKHSH N, KHALID F A and HAKEEM A S. Synthesis and characterization of pressureless sintered carbon nanotube reinforced alumina nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*. 578 422-429, 2013.^
- [160] CHEN B, KONDOH K, IMAI H, UMEDA J and TAKAHASHI M. Simultaneously enhancing strength and ductility of carbon nanotube/aluminum composites by improving bonding conditions. *Scripta Materialia*. 113 158-162, 2016.^
- [161] CHAVEZ K and ROSAS G. Green Synthesis and Characterization of Ag@Au Core-shell Bimetallic Nanoparticles using the Extract of *Hamelia patens* Plant. *Microscopy and Microanalysis*. 25 S2, 1102-1103, 2019.^
- [162] CHAIWAT W, KAEWTRAKULCHAI N, SANGSIRI P, EIAD-UA A, WONGWIRIYAPAN W, VIRIYA-EMPIKUL N, SUTTIPONPANIT K and CHARINPANITKUL T. Dependence of MWCNT production via co-pyrolysis of industrial slop oil and ferrocene on growth temperature and heating rate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 150 104878, 2020.^
- [163] LARA-ROMERO J, OCAMPO-MACIAS T, MARTÍNEZ-SUAREZ R, RANGEL-SEGURA R, LÓPEZ-TINOCO J, PARAGUAY-DELGADO F, ALONSO-NUÑEZ G, JIMÉNEZ-SANDOVAL S and CHIÑAS-CASTILLO F. Parametric Study of the Synthesis of Carbon Nanotubes by Spray Pyrolysis of a Biorenewable Feedstock: α -Pinene. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 5 5, 3890-3896, 2017.^
- [164] KALAISELVAN S, BALACHANDRAN K, KARTHIKEYAN S and VENCKATESH R. Botanical Hydrocarbon Sources based MWCNTs Synthesized by Spray Pyrolysis Method for DSSC Applications. *Silicon*. 10 2, 211-217, 2018.^
- [165] WULANDARI S A, ARIFIN, WIDIYANDARI H and SUBAGIO A. Synthesis and characterization carboxyl functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT-COOH) and NH₂ functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTNH₂). *Journal of Physics: Conference Series*. 1025 012005, 2018.^
- [166] SAEIDIROSHAN H and MORADI L. Efficient and green synthesis of dihydropyrimido[4,5-b]quinolinetriones using MWCNTs@TEPA/Co (II) as a novel and eco-friendly catalyst. *Applied Organometallic Chemistry*. 34 9, e5732, 2020.^
- [167] KHARISSOVA O V, GARCIA B O, GUILLÉN P Y A, CUEVAS H V G and AGUILAR R S. Synthesis and characterization of 3D carbon nanotubes. *MRS Advances*. 3 1, 103-108, 2018.^

- [168] KOMANE P P, KUMAR P, MARIMUTHU T, TOIT L C D, KONDAH P P D, CHOONARA Y E and PILLAY V. Dexamethasone-Loaded, PEGylated, Vertically Aligned, Multiwalled Carbon Nanotubes for Potential Ischemic Stroke Intervention. *Molecules*. 23 6, 1406, 2018.^
- [169] HOANG V C, HASSAN M and GOMES V G. Coal derived carbon nanomaterials – Recent advances in synthesis and applications. *Applied Materials Today*. 12 342-358, 2018.^
- [170] HAQUE M A, SULONG A B, SHYUAN L K, MAJLAN E H, HUSAINI T and ROSLI R E. Synthesis of polymer/MWCNT nanocomposite catalyst supporting materials for high-temperature PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 46 5, 4339-4353, 2021.^
- [171] POURFAYAZ F, AHMADI-AVVAL P, HAJI TARVERDI M S, MALEKI A and AHMADI M H. A Study of Effects of Different Surface Modifications of MWCNTs on Their Adsorption Capacity of Benzene and Toluene. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*. 36 6, 107-114, 2017.^
- [172] SEZER N and KOÇ M. Stabilization of the aqueous dispersion of carbon nanotubes using different approaches. *Thermal Science and Engineering Progress*. 8 411-417, 2018.^
- [173] BHARTI A and CHERUVALLY G. Surfactant assisted synthesis of Pt-Pd/MWCNT and evaluation as cathode catalyst for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 43 31, 14729-14741, 2018.^
- [174] SARPONG L K, BREDOL M and SCHÖNHOF M. Heteroaggregation of multiwalled carbon nanotubes and zinc sulfide nanoparticles. *Carbon*. 125 480-491, 2017.^
- [175] ZAMAN A C, KAYA F and KAYA C. A study on optimum surfactant to multiwalled carbon nanotube ratio in alcoholic stable suspensions via UV–Vis absorption spectroscopy and zeta potential analysis. *Ceramics International*. 46 18, Part A, 29120-29129, 2020.^
- [176] KOLANOWSKA A, KUZIEL A W, HERMAN A P, JĘDRYSIAK R G, GIŻEWSKI T and BONCEL S. Electroconductive textile coatings from pastes based on individualized multi-wall carbon nanotubes – Synergy of surfactant and nanotube aspect ratio. *Progress in Organic Coatings*. 130 260-269, 2019.^
- [177] ZOLRIASATEIN A and SHOKUHFAR A. Size effect on the melting temperature depression of Al₁₂Mg₁₇ complex metallic alloy nanoparticles prepared by planetary ball milling. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 74 101-107, 2015.^
- [178] LIANG J M, JIA M T, GUO X Q and ZHANG D L. Microstructural evolution and microhardness change of Al–7wt%Si–0.3wt%Mg alloy granules/powder particles during high energy ball milling. *Materials Science and Engineering: A*. 590 307-313, 2014.^

- [179] ZHANG Z, YAO G, ZHANG X, MA J and LIN H. Synthesis and characterization of nickel ferrite nanoparticles via planetary ball milling assisted solid-state reaction. *Ceramics International*. 41 3, 4523-4530, 2015.[^]
- [180] MOLINA G A, ESPARZA R, LÓPEZ-MIRANDA J L, HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ A R, ESPAÑA-SÁNCHEZ B L, ELIZALDE-PEÑA E A and ESTEVEZ M. Green synthesis of Ag nanoflowers using *Kalanchoe Daigremontiana* extract for enhanced photocatalytic and antibacterial activities. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 180 141-149, 2019.[^]
- [181] SIVAKUMAR M, DASGUPTA A, GHOSH C, SORNADURAI D and SAROJA S. Optimisation of high energy ball milling parameters to synthesize oxide dispersion strengthened Alloy 617 powder and its characterization. *Advanced Powder Technology*. 30 10, 2320-2329, 2019.[^]
- [182] MERATI Z, PARSA J B and BABAEI-SATI R. Electrochemically synthesized polypyrrole/MWCNTs-Al₂O₃ ternary nanocomposites supported Pt nanoparticles toward methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 43 45, 20993-21005, 2018.[^]
- [183] FLORES-CHAN J E, BEDOLLA-JACUINDE A, PATIÑO-CARACHURE C, ROSAS G and ESPINOSA-MEDINA M A. Corrosion study of Al-Fe (20 wt-%) alloy in artificial sea water with NaOH additions. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 57 2, 201-209, 2018.[^]
- [184] PANDIT B and SANKAPAL B R. Highly conductive energy efficient electroless anchored silver nanoparticles on MWCNTs as a supercapacitive electrode. *New Journal of Chemistry*. 41 19, 10808-10814, 2017.[^]
- [185] OKUMU F O, SILWANA B and MATOETOE M C. Application of MWCNT/Ag-Pt Nanocomposite Modified GCE for the Detection of Nevirapine in Pharmaceutical Formulation and Biological Samples. *Electroanalysis*. 32 12, 3000-3008, 2020.[^]
- [186] SANTOS-RAMOS I, MERCADO-ZÚÑIGA C, BORJAS-GARCIA S E, ZÁRATE-MEDINA J and ROSAS G. Evaluation of the catalytic properties of carbon nanotubes dispersed in amino trimethyl phosphonic acid and nonylphenol. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 28 8, 603-610, 2020.[^]
- [187] HUFF C, LONG J M and ABDEL-FATTAH T M. Beta-Cyclodextrin-Assisted Synthesis of Silver Nanoparticle Network and Its Application in a Hydrogen Generation Reaction. *Catalysts*. 10 9, 1014, 2020.[^]
- [188] KANAYO ALANEME K and APATA OLUBAMBI P. Corrosion and wear behaviour of rice husk ash—Alumina reinforced Al-Mg-Si alloy matrix hybrid composites. *Journal of Materials Research and Technology*. 2 2, 188-194, 2013.[^]
- [189] IRELAND R, ARRONCHE L and LA SAPONARA V. Electrochemical investigation of galvanic corrosion between aluminum 7075 and glass fiber/epoxy composites modified with carbon nanotubes. *Composites Part B: Engineering*. 43 2, 183-194, 2012.[^]

- [190] ZUO Y, YU Y, LIU H, GU Z, CAO Q and ZUO C. Electrospun Al₂O₃ Film as Inhibiting Corrosion Interlayer of Anode for Solid Aluminum–Air Batteries. *Batteries*. 6 1, 19, 2020.[^]
- [191] ROCABRUNO-VALDÉS C I, ESCOBAR-JIMÉNEZ R F, DÍAZ-BLANCO Y, GÓMEZ-AGUILAR J F, ASTORGA-ZARAGOZA C M and URUCHURTU-CHAVARÍN J. Corrosion evaluation of Aluminum 6061-T6 exposed to sugarcane bioethanol-gasoline blends using the Stockwell transform. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 878 114667, 2020.[^]
- [192] MATĚJOVSKÝ L, MACÁK J, POSPÍŠIL M, BAROŠ P, STAŠ M and KRAUSOVÁ A. Study of Corrosion of Metallic Materials in Ethanol–Gasoline Blends: Application of Electrochemical Methods. *Energy & Fuels*. 31 10, 10880-10889, 2017.[^]
- [193] BRITO-FRANCO A, URUCHURTU J, ROSALES-CADENA I, LOPEZ-SESENE R, SERNA-BARQUERA S A, HERNANDEZ-PEREZ J A, ROCABRUNO-VALDES C and GONZALEZ-RODRIGUEZ J G. Corrosion Behavior of Al in Ethanol–Gasoline Blends. *Energies*. 13 21, 5544, 2020.[^]
- [194] ESPINOSA-MEDINA M A, CARBAJAL-DE LA TORRE G and MÉNDEZ N N N. Corrosion Assessment of Fe-Ni-Al Based Alloy in Saline Solution. *ECS Transactions*. 101 1, 179-187, 2021.[^]
- [195] SEIKH A H, BAIG M, SINGH J K, MOHAMMED J A, LUQMAN M, ABDO H S, KHAN A R and ALHARTHI N H. Microstructural and Corrosion Characteristics of Al-Fe Alloys Produced by High-Frequency Induction-Sintering Process. *Coatings*. 9 10, 686, 2019.[^]
- [196] ISMEAL M K, HASSAN K S and HUSSIAN H A. Corrosion Behavior of Nanocomposite Al-9 wt% Si Alloy Reinforced with Carbon Nanotubes. *Al-Khwarizmi Engineering Journal*. 13 1, 66-73, 2017.[^]
- [197] ZHANG Y, CHENG Y, MA F and CAO K. Corrosion Inhibition of Carbon Steel by 1-Phenyl-3-Amino-5-Pyrazolone in H₂SO₄ Solution. *Int. J. Electrochem. Sci*. 14 999-1008, 2019.[^]
- [198] RODRÍGUEZ-MÉNDEZ M L, APETREI C and DE SAJA J A. Evaluation of the polyphenolic content of extra virgin olive oils using an array of voltammetric sensors. *Electrochimica Acta*. 53 20, 5867-5872, 2008.[^]
- [199] PINZÓN L T, MATHIEU O, MULVIHILL C R, SCHOEGL I and PETERSEN E L. Ethanol pyrolysis kinetics using H₂O time history measurements behind reflected shock waves. *Proceedings of the Combustion Institute*. 37 1, 239-247, 2019.[^]
- [200] KUMAR V and AGARWAL A K. Material Compatibility Aspects and Development of Methanol-Fueled Engines. *Advanced Combustion Techniques and Engine Technologies for the Automotive Sector*. Singapore. 37-51. 2020.
- [201] NAGAJYOTHI P C, VEERANJANEYA REDDY L, DEVARAYAPALLI K C, PRABHAKAR VATTIKUTI S V, WEE Y J and SHIM J. Environmentally Friendly Synthesis: Photocatalytic Dye Degradation and Bacteria Inactivation Using Ag/f-MWCNTs Composite. *Journal of Cluster Science*. 32 3, 711-718, 2021.[^]

- [202] DOVBESHKO G, KOVALSKA E, MIŚTA W and KLIMKIEWICZ R. Bimolecular condensation reactions of butan-1-ol on Ag–CeO₂ decorated multiwalled carbon nanotubes. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 122 2, 1063-1080, 2017.^
- [203] LIU Y, ZHONG K, LIU C, YANG Y, ZHAO Z, LI T and LU Q. Size-controlled Ag quantum dots decorated on binder-free hierarchical NiCoP films by magnetron sputtering to boost electrochemical performance for supercapacitors. *Nanoscale*. 13 16, 7761-7773, 2021.^
- [204] YUAN B, SUN P, ZHAO L-J, ZHANG D, ZHANG Y, QI C, NIU Y, XU H and XU C. Pd nanoparticles supported on 1,10-phenanthroline-5,6-dione modified graphene oxide as superior bifunctional electrocatalyst for highly sensitive sensing. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 861 113945, 2020.^
- [205] SARAVANAKKUMAR D, DEVI S U, SIVARANJANI S and GNANASARAVANAN S. Structural investigation on synthesized Ag doped ZnO-MWCNT and Its applications. *J. Nanosci. Nanoeng. Appl.* 8 49-59, 2018.^

PRODUCTOS OBTENIDOS

Artículos indexados

SANTOS-RAMOS I, MERCADO-ZÚÑIGA C, BORJAS-GARCIA S E, ZÁRATE-MEDINA J and ROSAS G. Evaluation of the catalytic properties of carbon nanotubes dispersed in amino trimethyl phosphonic acid and nonylphenol. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 28 8, 603-610, 2020. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1725748>

Proceedings

SANTOS-RAMOS I, ROSAS G, LÓPEZ-SOSA L B and ZÁRATE-MEDINA J. Dispersion of Carbon Nanotubes Using Nonylphenol Commercial Surfactant. *Microscopy and Microanalysis*. 25 S2, 2412-2413, 2019. doi:10.1017/S1431927619012790

SANTOS-RAMOS I, LÓPEZ-SOSA L B, ZÁRATE-MEDINA J and ROSAS G. Effect of 4 Wt% Magnesium on The Micro-Hardness of Aluminum Alloy Synthesized by Mechanical Milling. *Microscopy and Microanalysis*. 26 S2, 2898-2901, 2020. doi:10.1017/S1431927620023144