

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**



TESIS

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE SISTEMAS
MULTIFUNCIONALES A BASE DE NANOTUBOS DE CARBONO**

POR

PATSY YESSENIA ARQUIETA GUILLÉN

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

MARZO, 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS



TESIS

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE SISTEMAS
MULTIFUNCIONALES A BASE DE NANOTUBOS DE CARBONO**

POR

PATSY YESSSENIA ARQUIETA GUILLÉN

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN,

MARZO DE 2019

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FISICO-MATEMATICAS
SUBDIRECCIÓN DE POSGRADO**

Los miembros del comité recomendamos que la tesis titulada “SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE SISTEMAS MULTIFUNCIONALES A BASE DE NANOTUBOS DE CARBONO” realizada por Patsy Yessenia Arquieta Guillén, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería Física Industrial.

El comité de tesis

Asesor

Dra. Oxana Vasilievna Kharissova

Secretario

Dr. Romeo de Jesús Selvas Aguilar

Primer Vocal

Dr. Alfredo Tlahuice Flores

Segundo Vocal

Dr. Boris Ildusovich Kharissov

Tercer Vocal

Dra. Laura Peña Parás

Vo.Bo.

**Dr. Romeo de Jesús Selvas Aguilar
Subdirección de posgrado**

AGRADECIMIENTOS

A mi directora de tesis, la Dra Oxana Kharisova, por confiar en mi y brindarme su apoyo para la realización del presente trabajo de investigación, así como también por impulsar mi desarrollo en todos los aspectos.

A mis compañeros, que han dejado una huella importante en mi vida: Edgar de Casas por guiarme en el comienzo de mi carrera, Blanca Montes y Antonio Alanís, por los divertidos momentos que pasamos dentro y fuera del laboratorio, Beatriz Ortega, por la paciencia que me brindó al compartirme su conocimiento en el área, Hugo Galindo por ser mi apoyo para quitarme el estrés que surgió estos 4 años, Iván Nieto y Erika Navarrete, por su amistad y momentos de locura, y el Dr. Boris Kharissov por su asesoría y alegre compañía a lo largo de este proceso.

A la Dra. Laura Peña, por permitirme realizar pruebas industriales en su laboratorio y tomarme en cuenta para la colaboración con un artículo científico.

Al Dr. Demófilo Maldonado por permitirnos caracterizar nuestras muestras en el SEM. Agradezco a los miembros de mi comité de tesis, Dr. Romeo Selvas, Dr. Alfredo Tlahice, Dr. Boris Kharissov y la Dra. Laura Peña por sus sugerencias e interés en la revisión de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por el financiamiento de la beca brindada a mi persona durante el periodo de realización de este proyecto.

También a la Facultad de Ciencias Biológicas por brindarme la oportunidad de compartir los conocimientos adquiridos con las nuevas generaciones de estudiantes universitarios.

Agradezco profundamente a mi madre, Rosario Guillén, y a mi padre, Jesús Arquieta, por ser los mejores ejemplos de vida que pude tener.

Agradezco a mi novio, Santiago Borjon, por todo lo que compartimos a lo largo de este camino, y ser quien jamás me dejó caer cuando más lo necesité.

Y finalmente, agradezco al universo por haberme creado para admirar su grandeza y complejidad, por un pequeño instante, al que llamo “vida”.

Dedicatoria

A mi Abuelo Guillermo Guillén, por su incondicional apoyo, confianza e inspiración mientras tuve la fortuna de su compañía.

A mis padres, por darme el mejor ejemplo de perseverancia que pude tener en la vida, y mostrarme que no hay obstáculos que nos impidan lograr nuestros sueños.

A Santiago, por ser quien tuvo las palabras correctas en el momento indicado para no darme por vencida.

A mis amigos, por reír y llorar conmigo, y regalarme bellos momentos que recordaré toda mi vida.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	III
DEDICATORIA	IV
LISTA DE TABLAS	X
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS	XIX
RESUMEN	1
CAPÍTULO I: NANOMATERIALES DE CARBONO	3
1.1.- Introducción	4
1.2.- Nanotecnología	6
1.3.- Materiales de Carbono	8
1.3.1.- Hibridaciones y formas alotrópicas	8
1.3.2.- Nanotubos de Carbono (CNT's)	13
1.3.2.1.- Propiedades de los CNT's	16
a) Propiedades Electrónicas	17
b) Propiedades Mecánicas	19
c) Propiedades Ópticas	21
d) Propiedades Térmicas	24
1.3.2.2.- Métodos de Obtención	26
a) Ablación Láser	26
b) Descarga de Arco Voltáico	29
c) Deposición Química de Vapores	30
d) Microondas	32
e) Spray Pirólisis	33
1.3.2.3.- Métodos de funcionalización de CNT's	35
a) Funcionalización endoédrica	38
b) Funcionalización exoédrica	39
1.3.3.- Nanotori	42
1.3.3.1.- Método de Obtención	43
1.3.3.2.- Análisis de Crecimiento de CNT's Curvos	46

1.3.3.3.- Propiedades	48
1.4.- Dimensiones de los Materiales	50
1.4.1.- Estructuras de cero dimensiones (0D)	51
1.4.2.- Estructuras de una dimensión (1D)	52
1.4.3.- Estructuras de dos dimensiones (2D)	53
1.4.4.- Estructuras de tres dimensiones (3D)	54
1.4.4.1.- Nanobosques	55
1.5.- Aplicaciones de estructuras 2D y 3D en materiales nanocompuestos	56
1.5.1.- Materiales Nanocompuestos	57
1.5.2.- Sensores	58
1.5.3.- Clasificación de Sensores	59
1.5.4.- Elementos que conforman un sensor	61
1.5.5.- Biosensores	61
1.5.6.- Nanotubos y su uso como base para el diseño de sensores y biosensores	64
1.5.7.- Fluorescencia en el desarrollo de biosensores	65
CAPÍTULO II: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	70
2.1.- Hipótesis	71
2.2.- Objetivo General	72
2.3.- Objetivos Específicos	72
CAPÍTULO III: EXPERIMENTACIÓN	74
3.1.- Obtención de Nanotubos de Carbono por el método Spray Pirólisis	75
3.2.- Método de obtención de nanoestructuras de Carbono por tratamiento químico de MWCNT's	80
CAPÍTULO IV: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES NANOESTRUCTURADOS	85
4.1.- Microscopía Electrónica de Transmisión	87
4.2.- Microscopía Electrónica de Barrido	93
a) Modo de Electrones Secundarios	94
b) Análisis EDAX	95
c) Obtención de la Imagen	95
4.3.- Espectroscopía Raman	96
4.4.- Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	99
4.5.- Espectroscopía de UV-Visible	103

4.6.- Difracción de Rayos X	107
4.7.- Análisis de Fluorescencia bajo luz UV	111
4.8.- Prueba de Presión Extrema de 4 balines	115
4.9.- Block on Ring	118
CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	120
5.1.- MWCNT's funcionalizados con Hexaluminato de Estroncio dopado con Óxido de Neodimio	122
5.1.1.- Análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM	122
5.1.2.- Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido, SEM	124
5.1.3.- Análisis de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, FTIR	126
5.1.4.- Análisis de Espectroscopía UV-Visible	128
5.1.5.- Análisis de Difracción de Rayos X	130
5.1.6.- Análisis de Fluorescencia	132
5.2.- MWCNT's funcionalizados con Hexaluminato de Estroncio dopado con Óxido de Europio	134
5.2.1.- Análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM	134
5.2.2.- Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido, SEM	135
5.2.3.- Análisis de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, FTIR	138
5.2.4.- Análisis de Espectroscopía UV-Visible	139
5.2.5.- Análisis de Difracción de Rayos X	141
5.2.6.- Análisis de Fluorescencia	142
5.3.- MWCNT's funcionalizados con Hexaluminato de Estroncio dopado con Óxido de Lantano	145
5.3.1.- Análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM	145
5.3.2.- Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido, SEM	147
5.3.4.- Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier, FTIR	148
5.3.5.- Análisis de Espectroscopía UV-Visible	149
5.3.6.- Análisis de Difracción de Rayos X	151
5.3.7.- Análisis de Fluorescencia	153
5.4.- MWCNT's funcionalizados con Hexaluminato de Estroncio dopado con Óxido de Samario	155
5.4.1.- Análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM	155
5.4.2.- Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido, SEM	156
5.4.3.- Análisis de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, FTIR	158
5.4.4.- Análisis de Espectroscopía UV-Visible	159

5.4.5.- Análisis de Difracción de Rayos X	161
5.4.6.- Análisis de Fluorescencia	162
5.5.- MWCNT's funcionalizados con Hexaluminato de Estroncio dopado con Óxido de Cerio	164
5.5.1.- Análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM	164
5.5.2.- Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido, SEM	165
5.5.3.- Análisis de Espectroscopía Raman	167
5.5.4.- Análisis de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, FTIR	168
5.5.5.- Análisis de Espectroscopía UV-Visible	169
5.5.6.- Análisis de Difracción de Rayos X	171
5.5.7.- Análisis de Fluorescencia	173
5.6.- TRATAMIENTO DE MWCNT'S FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS CARBOXILO PARA LA OBTENCIÓN DE NUEVAS ESTRUCTURAS	175
5.6.1.- Método de Obtención	175
5.6.2.- Análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM	177
5.6.3.- Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido, SEM	179
5.6.4.- Análisis de Rayos X Característicos, EDAX	182
5.6.5.- Análisis de Espectroscopía Raman	183
5.6.6.- Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier, FTIR	184
5.6.7.- Análisis de Espectroscopía UV-Visible	185
5.6.8.- Prueba Tribológica de 4 balines	186
5.6.9.- Análisis Block On Ring	188
5.7.- RESULTADOS COMPARATIVOS PARA LA SÍNTESIS DE MWCNT's	190
5.7.1.- Resultados comparativos para análisis de TEM	190
5.7.2.- Resultados comparativos para análisis de SEM	191
5.7.3.- Resultados comparativos para análisis de FTIR	193
5.7.4.- Resultados comparativos para análisis de UV-Vis	195
5.7.5.- Resultados comparativos para análisis de XRD	196
5.7.6.- Resultados comparativos para análisis de fluorescencia	198
CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES	199
CONCLUSIONES	200
RECOMENDACIONES	203
REFERENCIAS	204
ANEXOS	224

ANEXO I: Índices de Padmakar - Ivan	225
ANEXO II: Polímeros	226
ANEXO III: Tablas de Bandas de Absorción en espectroscopía infrarroja	230
ANEXO IV: Aluminato de Estroncio y Óxidos Metálicos	235
ANEXO V: Patentes y Publicaciones	238
Tabla Periódica de los Elementos químicos	240

LISTA DE TABLAS

1.1	Ángulo y vector quiral de los diferentes CNT's	16
1.2	Nanoestructuras y su ensamblaje	57
1.3	Tipos de sensores electrónicos y sus ejemplos más conocidos	59
1.4	Clasificación de los sensores según su transductor	60
1.5	Tipos de biosensores y su descripción	63
3.1	Información de los materiales utilizados para la síntesis de MWCNT's	77
3.2	Información de los materiales utilizados para la síntesis de Nanotori	81
4.1	Técnicas de Caracterización y sus resultados	87
4.2	Subtipos de la luz UV	114
5.1	Reporte de resultados para análisis de TEM	191
5.2	Reporte de resultados para análisis de SEM	192
5.3	Reporte de resultados para análisis de FTIR	194
5.4	Reporte de resultados para análisis de UV-Vis	195
5.5	Reporte de resultados para análisis de XRD	197
5.6	Reporte de resultados para análisis de fluorescencia	198

LISTA DE FIGURAS

1.1	Esquema general de aplicaciones de la nanotecnología	7
1.2	Diagrama de representación de orbitales atómicos simples	9
1.3	Hibridación del Carbono	10
1.4	Diagrama de los alótopos del Carbono	11
1.5	Grafeno forma base de los alotrópos del Carbono	12
1.6	Representación Computacional de la Estructura de los CNT's	14
1.7	Representación computacional 3D de un CNT multicapa	16
1.8	Carácter electrónico del SWCNT	18
1.9	Defecto Stone Wales simulado en un SWCNT tipo Sillón	21
1.10	Comportamiento de un electrón ante un fotón incidente en su nivel energético	23
1.11	Conductividad Térmica en un sólido	25
1.12	Diagrama de funcionamiento de la técnica por Ablación Láser	28
1.13	Ilustración del funcionamiento del método de obtención de arco eléctrico	29
1.14	Diagrama del método de deposición química de vapores	31
1.15	Diagrama del proceso de Irradiación por microondas	32
1.16	Diagrama del método de obtención "Spray Pirólisis"	34
1.17	Tipos de Funcionalización para los CNT's	41
1.18	Estructura computacional de Nanotori propuesta en 2004	43
1.19	Nanotori Polihexagonal, propuesta teóricamente	44
1.20	Modelo 3D de fullereno C₆₀, realizado en Pov-Ray	45
1.21	Formación de un anillo originado por un SWCNT	49
1.22	Modelo 3D de un Quantum Dot, estructura de 0D	51
1.23	Representación computacional de nanocables, aplicados al desarrollo de celdas solares	52
1.24	Representación computacional del Grafeno, la estructura 2D descubierta en 2004 por Geim y Novoselov	53
1.25	Esquema del proceso de formación de nanobosques	55

1.26 Representación de los componentes de un sensor	61
1.27 Estructura molecular del Aluminato de Estroncio (SrAl_2O_7) respecto del eje x	68
3.1 a) Fotografía de horno tubular Thermolyne, utilizado para síntesis de MWCNT's via Spray Pirólisis. b) Fotografía del dosificador de jeringa kdScientific	76
3.2 Fotografías de materiales utilizados en la síntesis. a) Tolueno, b) Ferroceno, c) Tubo de cuarzo.	76
3.3 Nanopartículas a) Hexaluminato de Estroncio, b) Óxido de Neodimio, c) Óxido de Europio, d) Óxido de Lantano, e) Óxido de Cerio, f) Óxido de Samario	78
3.4 Baño de Ultrasonido para dispersar las nanopartículas en Alcohol	79
3.5 Fotografía de los MWCNT's utilizados para la reacción.	82
3.6 Fotografía del Matraz de 3 bocas enfriado a 0°C para combinar los ácidos., colocado en la plancha de agitación magnética.	82
3.7 Fotografía del proceso en el paso 4, antes de verter al vaso de precipitado.	83
3.8 Fotografía del material final. Izquierda, material en la fase final de la reacción. Derecha, material precipitado finalizada la reacción 12 a 48 horas después.	84
3.9 Fotografía del equipo de centrifugado (izq) y el material obtenido (der)	84
4.1 Rango del espectro de luz visible	86
4.2 Diagrama del Microscopio Electrónico de Transmisión	88
4.3 La apertura numérica con respecto al punto P depende del ángulo medio, θ_1, del máximo cono de luz que puede entrar o salir de un lente y el índice de refracción del ambiente.	90
4.4 Fotografía de un Microscopio Electrónico de Transmisión	91
4.5 TEM de campo claro de dos MWCNT's.	92
4.6 Modo de difracción del TEM para una muestra de Acero	92
4.7 Esquema de un microscopio electrónico de barrido	93
4.8 Imagen obtenida en SEM con electrones secundarios, en la cual se observan la morfología de partículas de polen.	94
4.9 Análisis de Rayos X Característicos (EDAX) en un SEM.	95
4.10 Fotografía de un Microscopio SEM	95

4.11 Diagrama de nivel de energía mostrando los estados implicados en la señal de Raman.	97
4.12 Ejemplo de Espectroscopia de Raman de MWCNT's	98
4.13 Principio de funcionamiento de un Espectroscopio de Infrarrojo	100
4.14 Espectrómetro FT-IR Nicolet™ iS™ 10	100
4.15 Tabla de correlaciones en espectroscopia infrarroja, expresada en cm^{-1}.	101
4.16 Identificación de los resultados según la región del espectro.	101
4.17 Espectroscopía de IR para MWCNT's adicionados con grupos COOH en transmitancia.	102
4.18 Funcionamiento de un equipo de Espectroscopía UV-Visible.	103
4.19 Espectroscopio UV-Visible Thermo Scientific modelo Evolution 300	106
4.20 Análisis UV-Vis de la funcionalización de MWCNT's	107
4.21 Composición de la técnica de Difracción de Rayos X.	108
4.22 Patrón de Difracción de Rayos X para ADN.	108
4.23 Difracción de Rayos X (XRD) para óxido de zinc (ZnO) con un ángulo de incidencia de 1°	110
4.24 Fotografía de un equipo de difracción de Rayos X modelo D8 Advance, marca Brunker	110
4.25 Colección de 47 minerales iluminados con luz ultravioleta	111
4.26 Mineral fluorita, de la categoría de minerales haluros, el cual presenta fluorescencia	112
4.27 Pintura y plástico fluorescentes, iluminados por luz ultravioleta, por el artista Beo Beyond.	112
4.28 Fotografía de una lámpara UV de luz negra, y su uso más común.	113
4.29 Fotografía de Quantum Dots bajo luz UV para confirmar la longitud de onda de emisión de éstos.	114
4.30 Diagrama de Funcionamiento de los 4 balines	116
4.31 Fotografía del mecanismo contenedor de una máquina Tester de 4 balines	117
4.32 Piezas para el análisis Block on Ring	118
4.33 Ilustración del equipo de carga de la prueba	119
4.34 Vista microscópica de la huella de desgaste	119
5.1 Espectroscopía Electrónica de Transmisión para los MWCNT's con Aluminato de Estroncio y óxido de Neodimio.	122

5.2	Acercamiento de las nanocebollas con Aluminato de Estroncio y óxido de Neodimio.	123
5.3	SEM superficial de los MWCNT's con $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Nd}_2\text{O}_3$ depositado de manera homogénea.	124
5.4	Acercamiento en SEM del material $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Nd}_2\text{O}_3$ depositado en la superficie.	125
5.5	SEM de corte transversal, en el que se observa la estructura tipo bosque de los MWCNT's.	125
5.6	Espectro FTIR para una muestra de MWCNT's obtenidos por el método de Spray Pirólisis sin adición de Nanopartículas.	126
5.7	Espectro FTIR para la muestra de MWCNT's con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Neodimio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Nd}_2\text{O}_3$).	127
5.8	Espectro UV-Vis para la muestra 1. a) Espectro para las nanopartículas de Aluminato de Estroncio más Óxido de Neodimio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Nd}_2\text{O}_3$). b) Espectro obtenido de los MWCNT's con las nanopartículas.	129
5.9	Espectro de Difracción de Rayos X para muestra en polvo de a) Aluminato de Estroncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$), b) Óxido de Neodimio (Nd_2O_3), c) MWCNT's con Aluminato de Estroncio más Óxido de Neodimio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Nd}_2\text{O}_3$).	131
5.10	Muestra de MWCNT's en polvo con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Neodimio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Nd}_2\text{O}_3$) observados bajo luz UV.	133
5.11	Muestra de MWCNT's depositados sobre la fibra óptica con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Neodimio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Nd}_2\text{O}_3$) observados bajo luz UV.	133
5.12	Muestra de MWCNT's con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Europio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Eu}_2\text{O}_3$) analizado en TEM.	135
5.13	Muestra de fibra óptica con MWCNT's más Aluminato de Estroncio y Óxido de Europio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Eu}_2\text{O}_3$) analizado en SEM.	136
5.14	Muestra de vistra transversal de MWCNT's más Aluminato de Estroncio y Óxido de Europio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Eu}_2\text{O}_3$) analizado en SEM.	137
5.15	Espectroscopía de FTIR MWCNT's más Aluminato de Estroncio y Óxido de Europio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Eu}_2\text{O}_3$).	138
5.16	Espectro UV-Vis para la muestra 2. a) Espectro para las nanopartículas de Aluminato de Estroncio más Óxido de Europio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Eu}_2\text{O}_3$). b) Espectro obtenido de los MWCNT's con las nanopartículas.	140
5.17	Espectro de Difracción de Rayos X para muestra en polvo de a) Aluminato de Estroncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$), b) Óxido de Europio ($\text{Eu}_2\text{O}_3$), c) MWCNT's con Aluminato de Estroncio más Óxido de Europio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Eu}_2\text{O}_3$).	141

5.18	Muestra de MWCNT's en polvo con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Europio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Eu}_2\text{O}_3$) observados bajo luz UV.	144
5.19	Muestra de MWCNT's depositados sobre la fibra óptica con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Europio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Eu}_2\text{O}_3$) observados bajo luz UV. a) Fibra óptica al final del tubo, en la cual se aprecia el depósito de MWCNT's, y pocos depósitos de partículas fluorescentes. b) Fibra óptica de la parte central, con MWCNT's + Nanopartículas depositadas de manera uniforme. c) Fibra óptica sin recubrimientos.	144
5.20	Muestra de MWCNT's con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Lantano ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{La}_2\text{O}_3$) analizado en TEM.	145
5.21	Muestra de fibra óptica con MWCNT's más Aluminato de Estroncio y Óxido de Lantano ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{La}_2\text{O}_3$) analizado en SEM.	147
5.22	Espectroscopía de FTIR MWCNT's más Aluminato de Estroncio y Óxido de Lantano ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{La}_2\text{O}_3$).	148
5.23	Espectro UV-Vis para la muestra 3. a) Espectro para las nanopartículas de Aluminato de Estroncio más Óxido de Lantano ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{La}_2\text{O}_3$). b) Espectro obtenido de los MWCNT's con las nanopartículas..	150
5.24	Espectro de Difracción de Rayos X para muestra en polvo de a) Aluminato de Estroncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$), b) Óxido de Lantano ($\text{La}_2\text{O}_3$), c) MWCNT's con Aluminato de Estroncio más Óxido de Lantano ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{La}_2\text{O}_3$).	152
5.25	Muestra de MWCNT's en polvo con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Lantano ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{La}_2\text{O}_3$) observados bajo luz UV.	153
5.26	Muestra de MWCNT's depositados sobre la fibra óptica con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Lantano ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{La}_2\text{O}_3$) observados bajo luz UV.	154
5.27	Muestra de MWCNT's con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Samario ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Sm}_2\text{O}_3$) analizado en TEM.	156
5.28	Muestra de fibra óptica con MWCNT's más Aluminato de Estroncio y Óxido de Samario ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Sm}_2\text{O}_3$) analizado en SEM.	157
5.29	Espectroscopía de FTIR MWCNT's más Aluminato de Estroncio y Óxido de Samario ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Sm}_2\text{O}_3$).	159
5.30	Espectro UV-Vis para la muestra 4. a) Espectro para las nanopartículas de Aluminato de Estroncio más Óxido de Samario ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Sm}_2\text{O}_3$). b) Espectro obtenido de los MWCNT's con las nanopartículas.	160
5.31	Espectro de Difracción de Rayos X para muestra en polvo de a) Aluminato de Estroncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$), b) Óxido de Samario ($\text{Sm}_2\text{O}_3$), c) MWCNT's con Aluminato de Estroncio más Óxido de Samario ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Sm}_2\text{O}_3$).	162
5.32	Muestra de MWCNT's en polvo con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Samario ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Sm}_2\text{O}_3$) observados bajo luz UV.	163

5.33	Muestra de MWCNT's depositados sobre la fibra óptica con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Samario ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Sm}_2\text{O}_3$) observados bajo luz UV.	163
5.34	Muestra de MWCNT's con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Cerio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{CeO}_2$) analizado en TEM.	165
5.35	Muestra de fibra óptica con MWCNT's más Aluminato de Estroncio y Óxido de Cerio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{CeO}_2$) analizado en SEM.	166
5.36	Espectroscopía de Raman de MWCNT's más Aluminato de Estroncio y Óxido de Cerio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{CeO}_2$).	167
5.37	Espectroscopía de FTIR MWCNT's más Aluminato de Estroncio y Óxido de Cerio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{CeO}_2$).	169
5.38	Espectro UV-Vis para la muestra 5. a) Espectro para las nanopartículas de Aluminato de Estroncio más Óxido de Cerio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{CeO}_2$). b) Espectro obtenido de los MWCNT's con las nanopartículas.	170
5.39	Espectro de Difracción de Rayos X para muestra en polvo de a) Aluminato de Estroncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$), b) Óxido de Cerio ($\text{CeO}_2$), c) MWCNT's con Aluminato de Estroncio más Óxido de Cerio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{CeO}_2$).	172
5.40	Muestra de MWCNT's en polvo con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Cerio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{CeO}_2$) observados bajo luz UV.	173
5.41	Muestra de MWCNT's depositados sobre la fibra óptica con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Cerio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{CeO}_2$) observados bajo luz UV.	174
5.42	Fotografía de Nanotori diluido en agua destilada, a una concentración de 1% peso.	175
5.43	Muestra del proceso de formación de “Nanotori” analizado en TEM.	178
5.44	Muestra de “Nanotori” analizado en TEM.	179
5.45	Muestra de nanotoris analizada en SEM. a) Vista a 1 μm. b) Acercamiento de una estructura ensamblada por nanotoris.	180
5.46	Análisis del proceso de formación de las nanoestructuras obtenidas.	181
5.47	Flor de nanorods obtenidos durante la síntesis. La imagen fue coloreada de manera digital.	181
5.48	Análisis de Rayos X Característicos, EDAX, para Nanotori.	182
5.49	Análisis de Raman para Nanotori.	183
5.50	Análisis de FTIR. a) Espectro de agua destilada, b) Nanotori dispersos en agua destilada.	184
5.51	Análisis de Espectroscopía UV-Vis para Nanotori disperso en agua destilada.	185

5.52 Prueba tribológica de 4 balines para Nanotori en agua destilada al 1%.	186
5.53 Huellas de desgaste registradas en los balines del test. En promedio, la huella es de 0.67mm..	187
5.54 Capacidad de Carga de Nanofluidos con MWCNT's+OH, MWCNT's+COOH y Nanotori.	188
5.55 Huellas de desgaste con nanotori en agua destilada a diferentes concentraciones.	189
5.56 FTIR conjunto para las 5 muestras obtenidas, en comparación con MWCNT's sin funcionalizar	193
5.57 UV-Vis conjunto para las 5 muestras obtenidas	195

LISTA DE ABREVIATURAS

CNT's:	<i>Nanotubos de Carbono</i>
SWCNT('s):	<i>Nanotubos de Carbono de capa simple</i>
MWCNT('s):	<i>Nanotubos de Carbono de pared múltiple</i>
nm:	<i>nanómetro(s)</i>
Å:	<i>Angstrom</i>
CVD:	<i>Deposición Química de Vapores</i>
TEM:	<i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>
EDAX:	<i>Análisis de Rayos X Característicos</i>
SEM:	<i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>
FTIR:	<i>Espectroscopía de Infrarrojo</i>
UV-Vis:	<i>Espectroscopía de UV Visible</i>
XRD:	<i>Difracción de Rayos X</i>

RESUMEN

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE SISTEMAS MULTIFUNCIONALES A BASE DE NANOTUBOS DE CARBONO

ALUMNA: L.C.C. Patsy Yessenia Arquieta
ASESORA: Dra. Oxana V. Kharissova

FECHA: Marzo 2019
ÁREA DE ESTUDIO: Nanotecnología

En éste trabajo se presenta la síntesis y estudio de una partícula poco estudiada, llamada Nanotori, la cual se ha obtenido de Nanotubos de Carbono Multicapa, así como la síntesis y funcionalización de Nanotubos de Carbono con propiedades fluorescentes debido a la adición de nanopartículas cerámicas con propiedades fluorescentes, doradas con iones (óxidos) de tierras raras sobre su superficie.

La síntesis del Nanotori ha sido hecha basándose en el tratamiento químico de Nanotubos de carbono multicapa. También se han utilizado ácidos y diferenciales de calor en su síntesis. Para su análisis y estudio de aplicaciones, se han utilizado las instalaciones de la UDEM (Universidad de Monterrey). Las técnicas empleadas para tal propósito son: microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), y test de 4 balines a presiones extremas. Otros análisis incluyen microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), espectroscopía Raman, UV-Vis y FTIR. Además se ha hecho el registro de la patente del método de obtención de los nanotori.

Es importante mencionar que ya se ha buscado la aplicación de los nanotori como lubricantes a base de agua y se ha obtenido un mejoramiento del 800 % en rendimiento al compararlo con otros lubricantes de uso comercial.

En cuanto a la síntesis de nanotubos con propiedades fluorescentes, se realizaron estudios de fluorescencia de éstos, al combinar los iones de neodimio (Nd), europio

(Eu), lantano (La), cerio (Ce) y samario (Sm) con un cerámico conocido como Hexaluminato de Estroncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$). Hemos observado que la fluorescencia mejora con respecto al Hexaluminato sin dichos iones.

Además se han sintetizado y funcionalizado nanotubos de carbono, obteniendo crecimientos tipo bosque, mediante el método de spray pirolisis, utilizando un solvente orgánico y un catalizador. Se han funcionalizado los crecimientos tipo bosque con un cerámico dopado con iones lantánidos. Para el análisis de éstos materiales, se ha hecho uso de SEM, TEM, Raman, IR, UV-Vis, XRD, y análisis bajo luz uv.

Finalmente, es importante mencionar que ambos trabajos fueron aplicados para concursar en Biomod 2016 y 2017, en la fabricación de Biosensores en conjunto con la Facultad de Biología y la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME), obteniendo reconocimiento bronce por su participación.

Éste trabajo vincula el desarrollo científico de la nanotecnología al área médica e industrial.

CAPÍTULO I

NANOMATERIALES DE CARBONO

1.1.- INTRODUCCIÓN

En 50 años la nanotecnología será el futuro de nuestro planeta, campo que hoy tenemos en nuestras manos para traer al mundo cotidiano un poco de la ciencia ficción que vemos imposible hoy en día. Dicha visión de nuestro mundo ha sido posible gracias a la propuesta de Feynman [1], quien fue pionero en el descubrimiento y planteamiento de esta relativamente nueva área de estudio. Es bien sabido que los científicos rusos han aportado datos significativos en este campo de estudio, siendo Radushkevich y Lukyanovich los primeros en reportar la existencia de nanopartículas en 1952 [2]. Pero no fue sino hasta 1991 que éstas nanoestructuras obtuvieron su nombre por primera vez, gracias al científico japonés Sumio Iijima [3], otorgándoles el nombre de “nanotubos de carbono”. Esto ha permitido un sinnúmero de avances tecnológicos gracias a la aplicación multifuncional de éstas partículas, pues se han logrado enormes avances gracias a su aplicación. Un gran descubrimiento ocurrió nuevamente en 2004, por los científicos rusos Geim y Novoselov, al reportar la existencia del material más fuerte conocido hasta el momento en nuestro planeta: el grafeno. razón por la cual fueron acreedores al premio Nobel en 2010 por tal descubrimiento [4]. Y los avances continúan hoy en día, motivo por el cual el mundo entero realiza investigación en el área de la nanotecnología para aportar conocimiento al avance industrial. En México se estudian y desarrollan nuevas tecnologías en diversos campos para contribuir al avance tecnológico de nuestro país. Algunas de éstas tecnologías son nanoesponjas en medicina, para evitar hemorragias en pacientes, o la creación de un compuesto que puede regenerar tejidos en un pie diabético. En el CIO se estudian materiales cerámicos con propiedades fosforescentes para implementarlos en carreteras y

mejorar la visibilidad, reduciendo el número de accidentes debido a la falta de luminarias [5].

En la nanotecnología se abordan estudios de nanopartículas de diversa naturaleza, nanotubos de carbono, y sistemas que involucran una observación de sus propiedades físicas y químicas a nivel nanométrico.

Los nanotubos de carbono son de suma importancia en el avance tecnológico actual, ya que gracias a sus propiedades mecánicas, térmicas y conductoras éstos se pueden aplicar al desarrollo de múltiples dispositivos. Éstos pueden ser de una sola capa (Single Wall Carbon Nanotubes, SWCNT) y su diámetro externo puede variar desde 1 nm hasta 50 nm. También existen de varias capas (Multiwall Carbon Nanotubes, MWCNT), los cuales tienen diámetros mayores que pueden llegar hasta los 100 nm. La orientación atómica de los mismos les brinda sus propiedades, ya que de ésta depende el área de aplicación. Existen 3 orientaciones distintas, llamadas Sillón (también conocida como tipo silla), Zig-Zag y Quiral, y permiten distintos comportamientos: metálicos, semiconductores o emisores de campo. Se deforman en presencia de un campo eléctrico, transforman luz en electricidad y producen luz al inyectarles exceso de carga [6].

El tratamiento químico de los nanotubos de carbono multicapa en las proporciones correctas nos permite la obtención de Torus a escala nanométrica. Dicha partícula es llamada en la actualidad "Nanotori", la cual posee un momento magnético hasta de 1000 veces mayor a lo esperado para determinados radios, además de excelente estabilidad térmica, entre otras propiedades [7].

Además, entrando en el campo de los sistemas multifuncionales, sabemos que en la actualidad se realizan estudios para el desarrollo de biosensores a base

MWCNT's con propiedades fluorescentes, para la detección de diversos tipos de virus y células cancerígenas, con el fin de realizar diagnósticos de forma más rápida, y de esta manera actuar más rápidamente en tratamientos médicos para los pacientes [8].

En este trabajo se abordará el desarrollo de nanopartículas poco convencionales a partir de la síntesis y funcionalización de nanotubos de carbono, buscando el estudio de sus propiedades físicas y químicas por espectroscopía y microscopía electrónica de los materiales obtenidos.

1.2.- Nanotecnología

Es un campo multidisciplinario cohesionado exclusivamente por la escala de la materia con la que trabaja. Se refiere a la manipulación de la materia a escala nano, la cual es ($10^{-9} = 0.000\ 000\ 001\text{m}$), es decir, la milmillonésima parte de 1 metro. Si comparamos con dimensiones conocidas, sería como comparar el ancho del planeta Tierra (representando 1 m) con una canica (representando 1 nm). Tomando en cuenta lo anterior, es importante saber que los fenómenos en este rango presentan propiedades inesperadas, es decir, están regidos por las leyes de la mecánica cuántica, lo que nos permite saber que la mayor parte de los cálculos para describir éstos fenómenos de los nanomateriales serán tomados de esta rama.

Debido al potencial de aplicaciones, los gobiernos han invertido una fuerte cantidad de recursos en la nanotecnología, desarrollando nuevos dispositivos y herramientas para los principales campos de estudio. Los equipos y dispositivos a nano-escala ofrecen beneficios tales como el mejoramiento de procesos, disminución de tamaño en el sistema, eficiencia y uso consciente de recursos. Sin

embargo, uno de los principales obstáculos es la relación costo-beneficio al momento de producir a gran escala.

Gracias a los avances tecnológicos de la actualidad, la nanotecnología se ha aplicado a diversos campos, siendo algunas de ellas la tecnología militar, automotriz, aeroespacial, medicina, electrónica, entre otras, haciendo posible el cómputo cuántico y la sustitución del Silicio por nanomateriales en un futuro cercano [9].

Las principales aplicaciones de los nanotubos de carbono se pueden encontrar en la Figura 1.1.

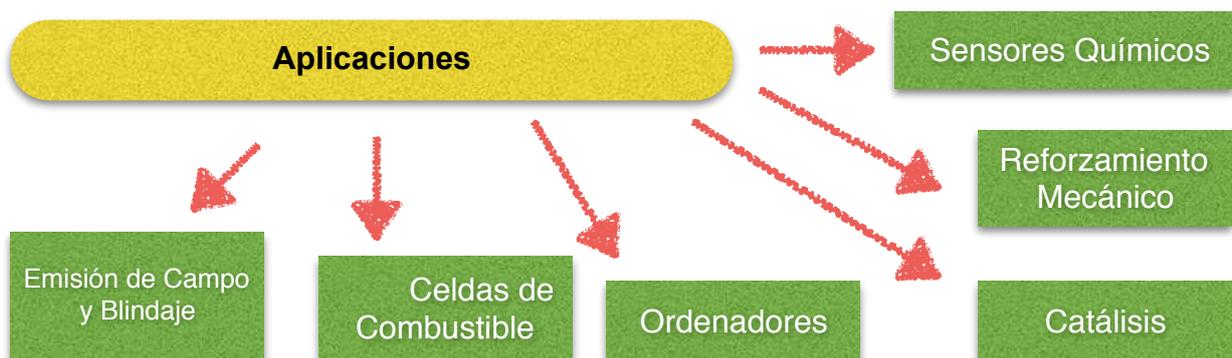


Figura 1.1- Esquema general de aplicaciones de la nanotecnología

El estudio aquí presentado ha sido enfocado al área de nanomateriales, específicamente en nanotubos de carbono (una de las formas alotrópicas del Carbono), los cuales han sido sometidos a distintos tratamientos para cambiar sus propiedades.

Para comprender más a fondo ésta área de estudio, éste capítulo se dedicará a explicar los datos convenientes del Carbono para su aplicación en esta investigación.

1.3.- Materiales de Carbono

Los materiales de carbono son altamente versátiles en cuanto a su estructura. Este hecho deriva de la amplia variedad de materias primas que los originan y la diversidad de rutas mediante las cuales pueden obtenerse. Así, los materiales de carbono pueden presentar estructuras altamente ordenadas, como es el caso del grafito, el diamante o el fullereno; estructuras muy desordenadas (carbono isótropo); o un ordenamiento estructural intermedio, que es el caso más habitual en este tipo de materiales (carbonos grafitizables). Esta gran variedad de materiales de carbono hace que sea preciso utilizar alguna clasificación para agruparlos en familias que compartan alguna característica. Una de las clasificaciones más habituales es la que tiene en cuenta los estados de hibridación del átomo de carbono.

Su obtención es partir de fuentes ricas en carbono (generalmente de naturaleza aromática) como puede ser el carbón mineral u otro producto derivado de su procesado (brea de alquitrán). Estas fuentes, bajo calentamiento controlado (atmósfera inerte) a alta temperatura (1000°C e incluso más) se transforman en el material de carbono.

1.3.1.- Hibridaciones y Formas Alotrópicas

Algunas de las características del Carbono (C) son las siguientes: se encuentra ubicado en el grupo IV A de la tabla periódica (ver anexo 1), número atómico 6 y número de masa 12; en su núcleo tienen 6 protones y 6 neutrones y está rodeado por 6 electrones, distribuidos en dos niveles: dos en los orbitales 1s, dos en 2s y dos en 2p. Los orbitales del nivel dos adquieren una conformación llamada hibridación, donde se acomodan los 4 electrones del segundo nivel en un orbital híbrido llamado sp. Esto es, el carbono es capaz de formar 4 enlaces covalentes debido a ésta hibridación sp, pues los átomos de Carbono tienen la

capacidad de formar grandes cadenas y anillos, así como gran variedad de compuestos. Entre los más conocidos son el metano, con un único átomo de carbono, hasta el complejo ADN.

Esencialmente, el carbono puede encontrarse en 2 estados, basal y excitado. En el estado excitado se promueve un electrón de los primeros orbitales a un orbital superior, mientras que el estado basal (también llamado fundamental) es el estado de menor energía en que pueden encontrarse un átomo, molécula o conjunto de

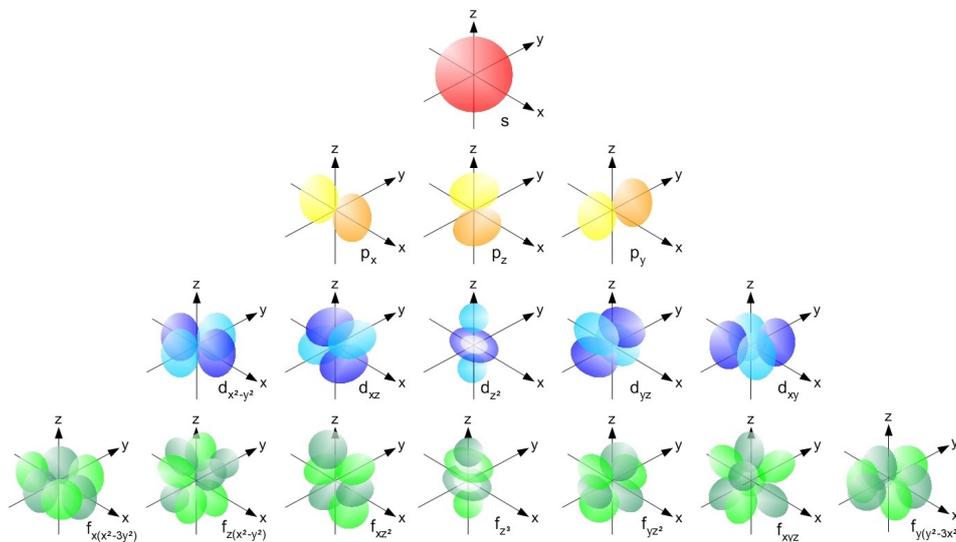


Figura 1.2.- Diagrama de representación de orbitales atómicos simples [10].

átomos, sin absorber ni emitir energía.

Es posible representar su estado en configuración electrónica (indica la posición de cada electrón dentro de la envoltura nuclear, indicando en el nivel energético en el que éste se encuentra y en que orbital) de la siguiente manera:

*Estado Basal: $1s^2 2s^2 2p^2$

*Estado Excitado: $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

Definiendo brevemente la hibridación, tenemos que ésta es una ley aplicada en química que nos permite conocer la geometría y propiedades que en la teoría de enlace de valencia no se pueden demostrar. La hibridación consiste en la unión de

orbitales atómicos puros de un mismo átomo para obtener orbitales atómicos híbridos. Para que dicha hibridación del átomo de Carbono pueda llevarse a cabo, éste tiene que pasar de su estado basal a su estado excitado, aplicándole energía al mismo. Los diferentes tipos de hibridación involucran orbitales atómicos s, p y d de un mismo átomo (Figura 1.2).

Los tipos de hibridación que pueden presentarse en el carbono son sp^3 , sp^2 , y sp y dependiendo del tipo es la forma alotrópica que tomará el carbono. Dicha forma se da gracias al número de electrones disponibles, los cuales se pueden apreciar en su representación orbital (Figura 1.3).

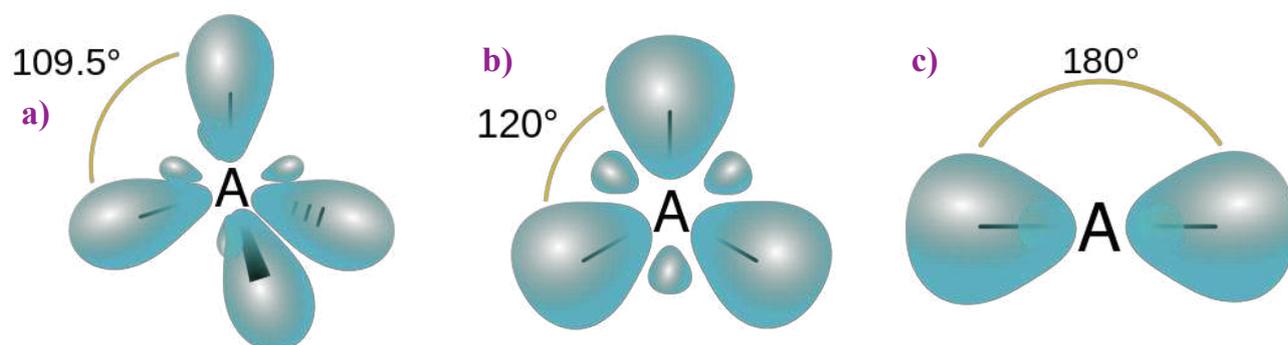


Figura 1.3.- a) Hibridación sp^3 , b) Hibridación sp^2 , c) Hibridación sp [11].

Los orbitales se ocupan con electrones siguiendo las mismas reglas que los orbitales habituales, y para cada hibridación hay libre diferente número de electrones; sp^3 : como en total hay cuatro electrones para colocar y los cuatro orbitales híbridos tienen la misma energía, cada uno de ellos tiene un electrón, por lo que se formarán cuatro enlaces; sp^2 : en este caso se hibridan solamente los orbitales $2s$, $2p_x$ y $2p_y$, formándose tres orbitales híbridos llamados sp^2 , cada uno de ellos con un electrón, quedando sin hibridar el orbital $2p_z$ (Figura 1.3b); sp : la formación de estos enlaces es el resultado de la unión de un orbital atómico s con un orbital p puro (p_x), esto permite formar dos orbitales híbridos sp con un electrón cada

uno y una máxima repulsión entre ellos de 180° , permaneciendo dos orbitales p puros con un electrón cada uno sin hibridar [11].

Explicado lo anterior, podemos entrar en la descripción de los alótopos del Carbono, la cual puede ser observada en la Figura 1.4.

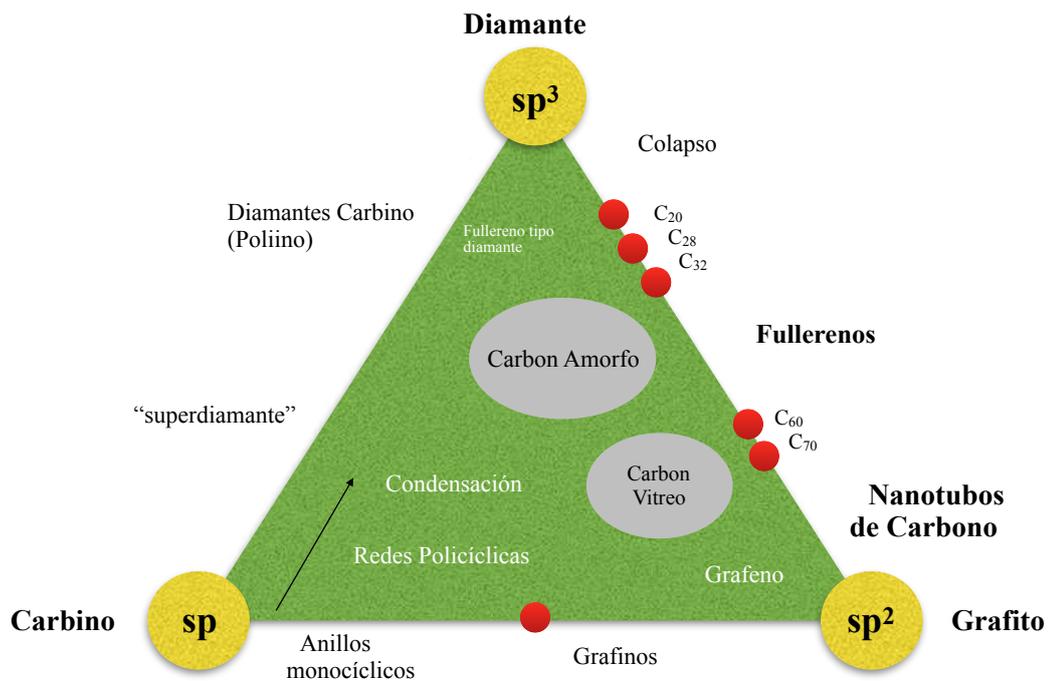


Figura 1.4.- Diagrama ternario de los alótopos de carbono, adaptado de Heimann y col. 1997

El tipo de hibridación determina el tipo de estructura que obtendremos del Carbono. El más conocido de ellos es el diamante, presentando una dureza 10 en la escala de Mohs, la máxima presentada en estructuras cristalinas. Pero gracias a la investigación en nanotecnología se ha descubierto que materiales como el grafeno y los nanotubos de carbono presentan una resistencia increíble, siendo el primero de éstos reconocido como "el material más fuerte en el planeta" [12].

Además del grafeno y los nanotubos de carbono, la tercer forma alotrópica más conocida del carbono en la actualidad son los fullerenos, los cuales en su forma más estable presentan una estructura atómica idéntica a la de un balón de fútbol soccer. Está compuesto de 20 hexágonos y 12 pentágonos, siendo también conocido como C_{60} . Tanto los fullerenos como los nanotubos de carbono presentan estructuras que se pueden construir a partir de una lámina de grafeno. Ésta lámina se define como una lámina bidimensional constituida por átomos de Carbono en un arreglo atómico hexagonal (Figura 1.5).

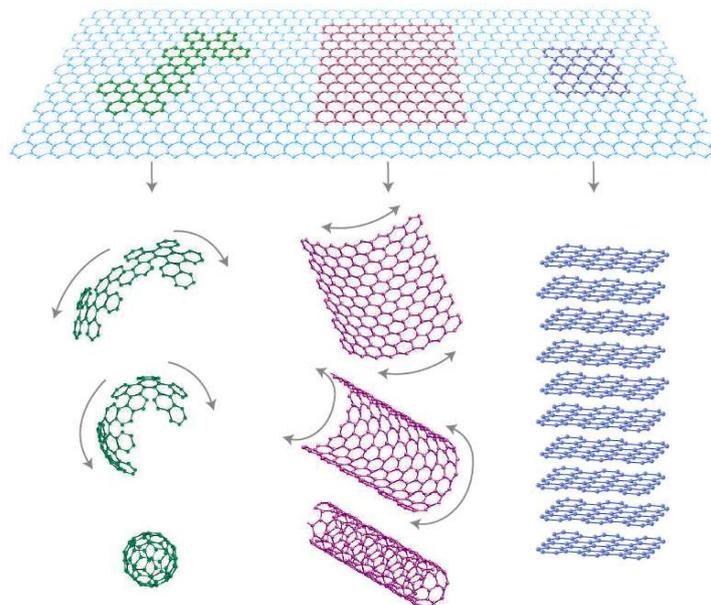


Figura 1.5.- El Grafeno se considera la base de todas las formas alotrópicas del carbono encontradas desde 1985. Puede envolverse en 0D formando los fullerenos, enrollarse en 1D generando los nanotubos de carbono o apilarse en 3D formando el grafito [13].

Los nanotubos de carbono pueden considerarse como láminas de grafeno enrolladas en forma de tubos. Los nanotubos pueden ser abiertos o cerrados, en cuyo caso la estructura que cierra el nanotubo es similar a la mitad de un fullereno.

1.3.2.- Nanotubos de Carbono

El interés en la investigación de los Nanotubos de Carbono surgió desde el origen de su nombre en 1991, cuando el investigador Sumio Iijima decidió estudiar los materiales secundarios obtenidos en el ya conocido proceso de síntesis de fullerenos de Krättschmer-Huffman, realizado por descarga eléctrica [14]. El estudio lo realizó por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), en el cual observó estructuras tubulares sobre el cátodo de grafito, a los cuales en un principio nombró “microtúbulos helicoidales de Carbono grafitico”.

Éstas estructuras, conocidas hoy en día como nanotubos de carbono (CNT's) se caracterizan por su forma cilíndrica a escala nanométrica compuesta de Carbono estructurado en hexágonos, y se pueden clasificar en 2 tipos dependiendo del número de capas que los componen. Existen nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT), es decir, compuestos de una única lámina de grafeno enrollado los cuales usualmente presentan un diámetro de 1 nm y pueden ser muchos millones de veces más largos, y los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), aquellos formados por capas concéntricas o láminas de grafeno, generalmente entre 5 y 20, con una separación entre láminas de aproximadamente 0.34 nm.

La síntesis de los SWCNT aún no es selectiva y por lo tanto su precio es todavía muy elevado. Debido a ello hay más investigación en MWCNT's, ya que sus propiedades son muy similares a las de los SWCNT [15], y su costo de obtención es significativamente menor. Además, existen 3 tipos de arreglo atómico que pueden tomar los CNT's, y que les brindan sus propiedades principales. Dichos arreglos estructurales son llamados Sillón, Zig-Zag y Quiral, los cuales proporcionan la naturaleza del CNT para su futura aplicación, otorgándoles propiedades metálicas ó

semiconductoras. Éstas propiedades les han brindado una gran aceptación en el desarrollo de dispositivos electrónicos, como nanotransistores [16].

En la Figura 1.6 se puede apreciar la estructura atómica de cada tipo de nanotubo de carbono explicada anteriormente, la cual depende de 2 vectores 'a', cuya función es describir la dirección a enrollar de la lámina de grafeno para obtener el tipo de estructura deseada. Esto se traduce a un vector quiral, compuesto de 2 vectores unitarios, a_1 y a_2 , que indican la dirección de enrollamiento para un CNT.

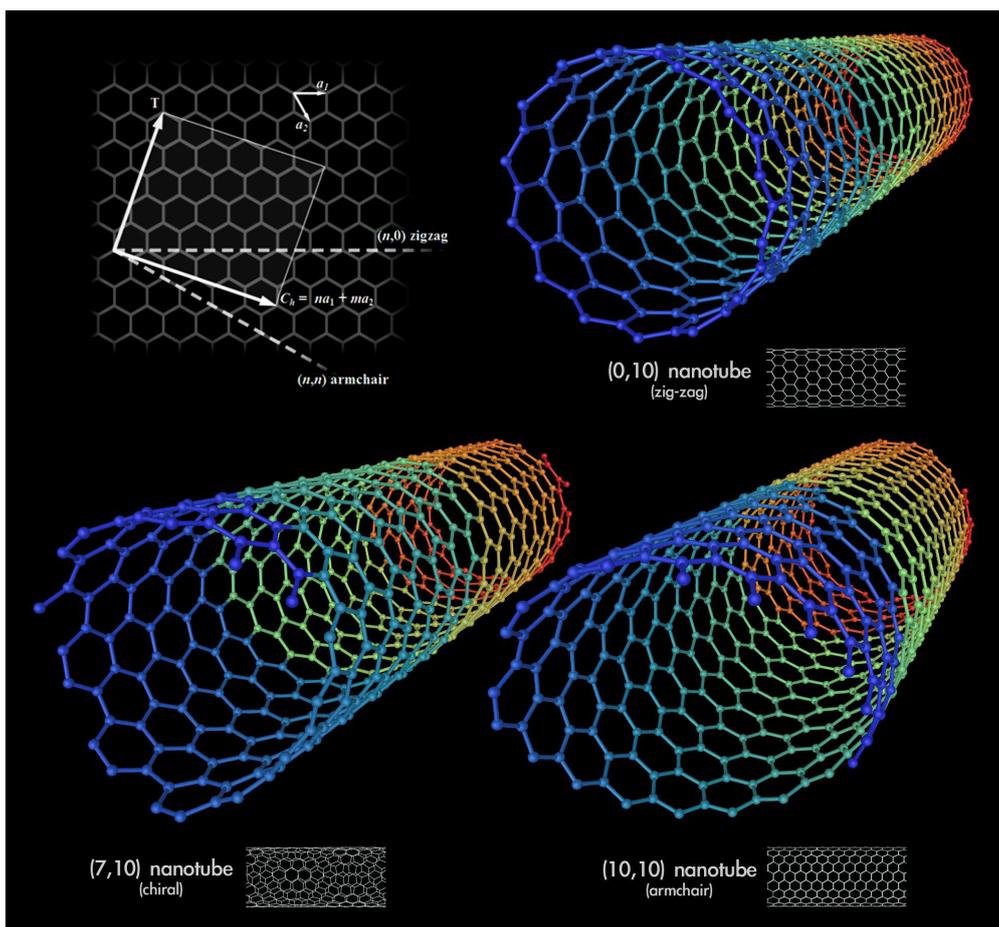


Figura 1.6.- Representación computacional de los diferentes tipos de Nanotubos de Carbono, Zig-Zag, Quiral y Sillón [17].

La forma de enrollamiento del CNT está estrictamente relacionada con los vectores a_1 y a_2 , es decir, para la dirección de un CNT con estructura quiral tenemos los

vectores (7,10); para obtener una estructura tipo Zig-Zag tenemos (0,10); y por último, para obtener una estructura de Sillón tenemos (10,10).

Estudios efectuados mediante microscopía electrónica demuestran que pueden observarse tres arreglos de CNT's atendiendo la configuración o estructura de la lámina de grafeno que constituye el bloque central o estructura cilíndrica de los CNT's [18].

Los CNT's se caracterizan por su ángulo de quiralidad (también llamado helicidad) y su diámetro, que les otorgan diferentes propiedades. Tales propiedades resultan completamente definidas por los dos índices de Hamada (n,m), los cuales de acuerdo al tipo de CNT serán:

- a) Estructura Sillón: Ésta estructura se obtiene cuando los índices 'n' y 'm' son iguales, es decir, $n = m$, dando como resultado el vector (n, n), y su ángulo quiral es de 30° .
- b) Estructura Zig-Zag: Ésta estructura se obtiene cuando $n = 0$ ó $m = 0$, teniendo entonces el vector (n, 0) ó (0, m), con lo cual su ángulo quiral es cero.
- c) Estructura Quiral: Ésta estructura se obtiene cuando 'n' es mayor que 'm', mayor que 0, es decir, $n > m > 0$, entonces obtenemos el vector (n, m) cuyo ángulo se encuentra entre 0° y 30° .

En la Tabla 1.1 se describen las diferentes estructuras de CNT's que adoptan con respecto al ángulo y los índices de Hamada para los 3 tipos.

Tabla 1.1. Ángulo y vector quiral de los diferentes CNT's.

Tipo	Θ	Diámetro	Índice	Número de Hexágonos	Forma
Sillón	0°	$\sqrt{3}(a_{c-c}n) / \pi$	(n,n)	2n	
Zig-Zag	30°	$(a_{c-c}n) / 3$	(n,0) (0,m)	2n 2m	
Quiral	0° < Θ < 30°	$\sqrt{3} [(a_{c-c}n) / \pi] [\sqrt{(n^2 + nm + m^2)}]$	(n,m)	$2(n^2 + nm + m^2) / d_z$	Mezcla

1.3.2.1.- Propiedades de los CNT's

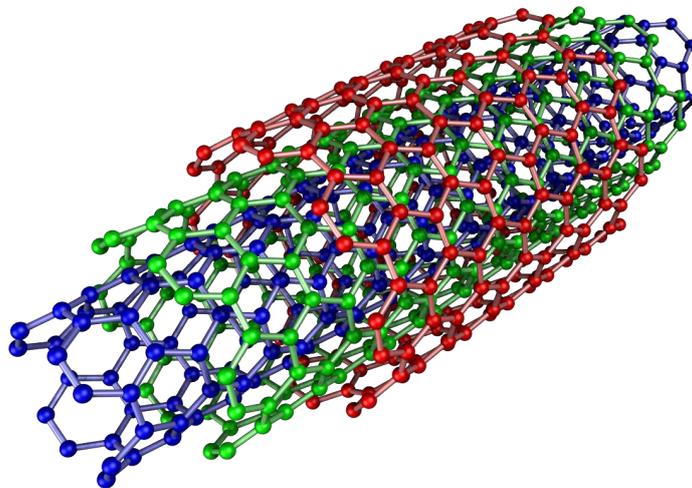


Figura 1.7.- Representación computacional 3D de un CNT multicapa con estructura de sillón [19].

Se ha observado que los CNT's tienen características electrónicas excepcionales. Presentan propiedades electrónicas, mecánicas y ópticas. Como ya se mencionó, dichas propiedades dependen de la estructura o quiralidad. Además, los CNT's se caracterizan por presentar una alta área superficial, y la mayor elasticidad que cualquier otro compuesto en la actualidad [20]. Especificando cada una de las propiedades, tenemos lo siguiente:

a) Propiedades Electrónicas:

Los CNT's presentan gran complejidad electrónica debido su geometría, tamaño y las leyes físicas que rigen estos fenómenos a nano escala. Pueden presentar un amplio margen en sus valores de conductividad, presentando comportamiento de semiconductor, hasta presentar superconductividad en algunos casos. Éstas propiedades únicas los convierten en un sistema prometedor en las bases de la electrónica molecular [21]. Dichas propiedades se deben en gran parte a la peculiar estructura electrónica hexagonal del grafeno que los forma.

En los CNT's debemos tomar en cuenta el confinamiento de los electrones alrededor de la circunferencia del CNT, pues esto es lo que determinará la presencia de conductividad en ellos.

Lo anterior podemos explicarlo especificando 2 tipos de movimiento de los electrones en los CNT's, pues tenemos 2 arreglos, Sillón (Figura 1.7) y Zig-Zag, en los cuales se obtiene un confinamiento con un camino recto, mientras que en los CNT's Quirales el camino de los electrones es más largo debido al ángulo de torsión de éstos, lo cual dificulta su paso. Siendo así, sólo un tercio de los CNT's presenta conductividad apreciable en función del ángulo de torsión. Tomaremos los SWCNT's para ejemplificar la regla anterior. Los SWCNT's (n, n) y (n, m) son metálicos con la siguiente condición:

$$n - m = 3i$$

(Ecuación 1.1)

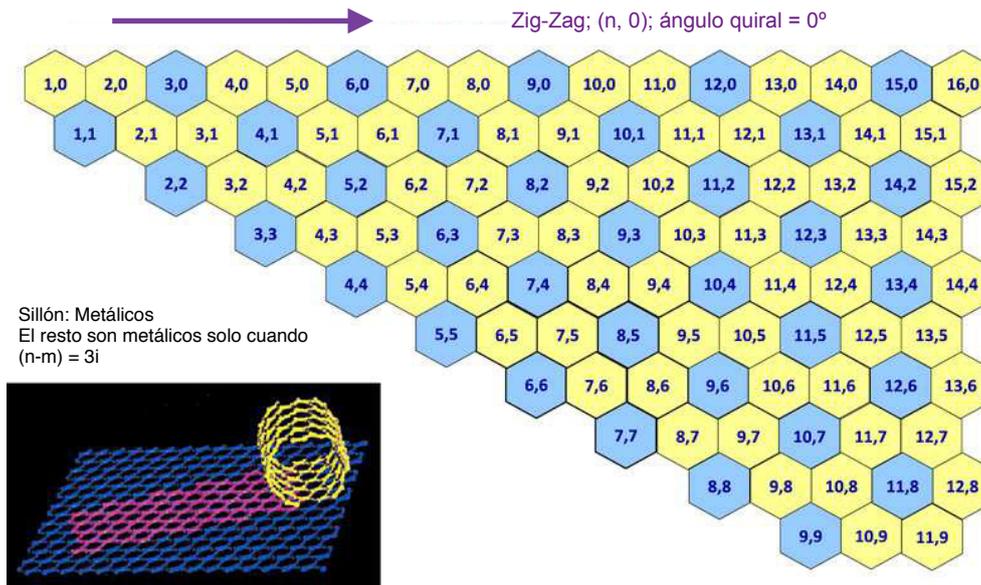


Figura 1.8.- Carácter electrónico del SWCNT [25].

Donde “i” es un número entero positivo diferente de cero, lo cual indica que la diferencia entre ‘n’ y ‘m’ debe ser múltiplo de 3, o de lo contrario el SWCNT será semiconductor.

Todos los CNT’s de tipo Sillón son metálicos, mientras que los tipo Zig-Zag y Quirales pueden ser metálicos o semiconductores (Figura 1.8). En los nanotubos de tipo metálico el transporte de electrones es inmediato, lo que posibilita el transporte de corriente a través de grandes distancias sin producir calentamiento en la estructura [22, 23].

Se pueden crear diferentes tipos de CNT’s mediante la unión de dos tipos de los mencionados anteriormente, formando así uniones metal-semiconductor, semiconductor-semiconductor o metal-metal. Se ha observado experimentalmente que la unión metal-semiconductor se comporta como un rectificador de corriente eléctrica debido a las anomalías de la unión. Una característica importante de la unión metal-metal es que ésta, dependiendo del arreglo de CNT’s que se conecten para formarla, en ciertas circunstancias, permite el paso de electrones, mientras que

en otras bloquea totalmente el paso de los mismos. Esto posibilita el uso de estos materiales como nano-interruptores [24].

Hay que destacar que los CNT's superconductores se podrían utilizar para el estudio de efectos cuánticos fundamentales en una dimensión, así como para la búsqueda de aplicaciones prácticas en la informática cuántica molecular. Esto es debido a que pueden actuar como "conductores cuánticos", es decir, si se representa el voltaje, o diferencia de potencial frente a la intensidad de corriente no se obtiene una línea recta, sino escalonada. En cuanto a la capacidad para transportar corriente, se sabe que puede llegar a cantidades de, aproximadamente, mil millones de A/cm^2 (donde A representa Amperes, la unidad de corriente), mientras que los alambres de cobre convencionales se funden al llegar a densidades de corriente del orden del millón de A/cm^2 . Conviene precisar que todas estas propiedades no dependen del largo del tubo, a diferencia de lo que ocurre en los cables de uso cotidiano.

b) Propiedades Mecánicas:

La estabilidad y robustez de los enlaces entre los átomos de carbono, del tipo sp^2 , les proporciona la capacidad de ser la fibra más resistente que se puede fabricar hoy en día. Debido a ello, la utilidad de los CNT's como los elementos con más resistencia en nanodispositivos ha brindado gran motivación para la investigación en dicha área. Además, en muchos aspectos se pueden estudiar como estructuras de ingeniería bien definidas y se pueden discutir muchas propiedades en términos tradicionales de módulos, rigidez, tamaño y formas geométricas [26]. Por otro lado, frente a esfuerzos de deformación muy intensos son capaces de deformarse

notablemente y de mantenerse en un régimen elástico. El *módulo de Young* (*proporción entre la fuerza y la deformación de un objeto lineal para predecir el estiramiento o la compresión de un objeto, siempre que la fuerza no sobrepase el límite elástico del material*) de los CNT's teóricamente podría llegar a oscilar entre 1.3 y 1.8 TPa, sin embargo hasta la fecha sólo se han podido obtener experimentalmente hasta los 0.8 TPa [27]. Este dato implica que un cable de 1 cm² de grosor formado por CNT's podría aguantar un peso de unas 1500 toneladas. Por comparación, un cable equivalente del mejor acero conocido puede soportar 20 toneladas.

Teórica y experimentalmente se ha estudiado el módulo de Young en los CNT's del tipo SWCNT y MWCNT, encontrando que éste es tan alto como el grafito y puede llegar a ser superior para SWCNT's con diámetros pequeños, mientras que para los MWCNT's disminuye un poco al aumentar su diámetro. Por otro lado, fuerzas de deformación intensas provocan la deformación notable de los CNT's los cuales se mantienen en un régimen elástico. En otros términos, los CNT's resisten fuerzas de gran magnitud deformándose drásticamente para volver posteriormente a su forma original tras usar el esfuerzo [28].

El estudio computacional de la elasticidad en los CNT's descrito por el módulo de Young ha demostrado la causa de la diferencia de éste entre los SWCNT's y los MWCNT's. El módulo de Young de un MWCNT no es simplemente el promedio del módulo de los SWCNT individuales que comprenden el MWCNT, sino que es una combinación de módulos individuales más la pequeña influencia de las fuerzas de van der Waals. El modelado de la deformación por corte muestra que las capas internas de un MWCNT no interactúan efectivamente con la capa más externa cuando la carga torsional se impone solo en la capa más externa. En general, el

trabajo de modelado ha demostrado que el comportamiento elástico de los MWCNT es diferente al de los SWCNT debido a la presencia de fuerzas de van der Waals [29].

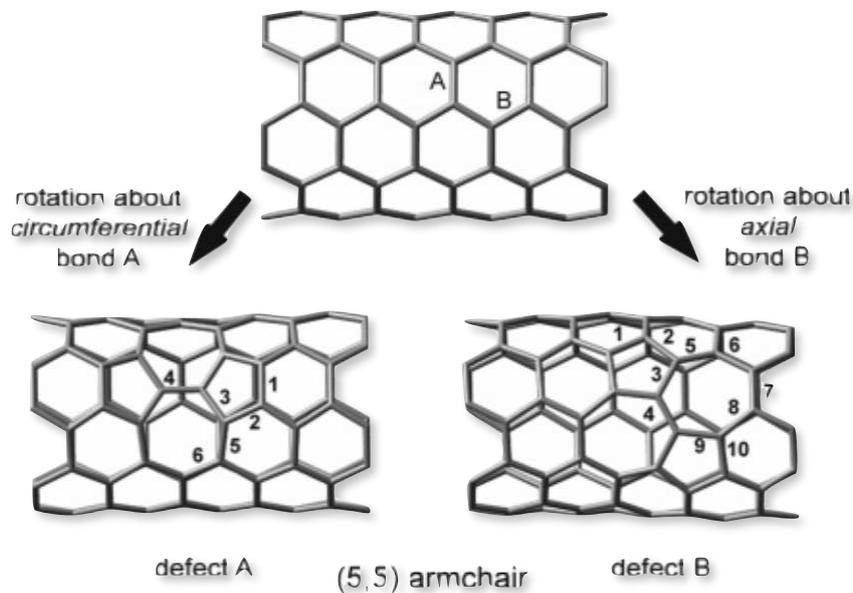


Figura 1.9.- Defecto Stone Wales simulado en un SWCNT tipo Sillón [30].

Las simulaciones realizadas a altas temperaturas muestran la presencia de defectos “Stone Wales”, producida por la descarga de tensión debida a la presión en los CNT’s, causando una deformación espontánea, originada por la rotación de 90° en un enlace Carbono-Carbono sobre su centro. Dicha deformación origina 2 pentágonos y 2 heptágonos, como se observa en la Figura 1.9 [30, 31].

c) Propiedades Ópticas:

La interacción entre la luz y los sólidos da lugar a muchas propiedades ópticas en los sistemas de estado sólido que pueden observarse mediante una variedad de técnicas experimentales, como la foto absorción y emisión, la absorción

infrarroja, la dispersión Raman (será explicada más adelante), la radiación ultravioleta y espectroscopia de rayos X, entre otras.

Las propiedades ópticas de los CNT's han sido poco exploradas. Su diámetro, de pocos nanómetros (nm), es muy inferior a la longitud de onda de la luz visible (entre 380 y 780 nm). La óptica cuántica permite que CNT's iluminados con luz convencional (no coherente) emitan luz láser (coherente) permitiendo la fabricación de un láser de CNT's. La física es elemental y conocida, pero aún falta la parte experimental [32]. Resolviendo la incógnita de la respuesta óptica de los CNT's, tenemos que las propiedades ópticas de éstos provienen de los electrones que se propagan por ellos. Éstos electrones pueden sufrir transiciones electrónicas que conlleven la emisión de fotones. Los CNT's pueden dispersar fotones y absorberlos a frecuencias muy concretas (asociadas a los saltos de nivel energético para los electrones). Específicamente los SWCNT's también son (foto)luminiscentes, la luz absorbida excita un electrón, generando un "hueco" y creando un par electrón-hueco (un excitón) cuya vida media es corta (unos 0.1 nanosegundos), por lo que se relaja generando fonones (vibraciones del CNT) y fotones de luz.

Las propiedades ópticas más interesantes de los CNT's son no lineales y provienen de la interacción entre los fotones que se dispersan en el CNT cuando éste es iluminado con un láser y los que éste emite por luminiscencia. Como son interacciones fotón a fotón, son debidas a efectos cuánticos y sus propiedades son muy interesantes. Por ejemplo, se observan oscilaciones de Rabi (*comportamiento cíclico de un sistema cuántico de 2 niveles en presencia de un campo de conducción oscilatorio*). Si se ilumina un CNT con luz convencional (no coherente), algunos fotones provocan que algunos electrones se exciten y otros fotones que pasen cerca de electrones excitados pueden provocar que se "relajen" al estado fundamental,

emitiendo fotones, todos con la misma fase y frecuencia (luz coherente). Esta emisión estimulada (ya descubierta por Einstein) de tipo coherente ante la incidencia de luz no coherente permite obtener un láser de CNT's [33].

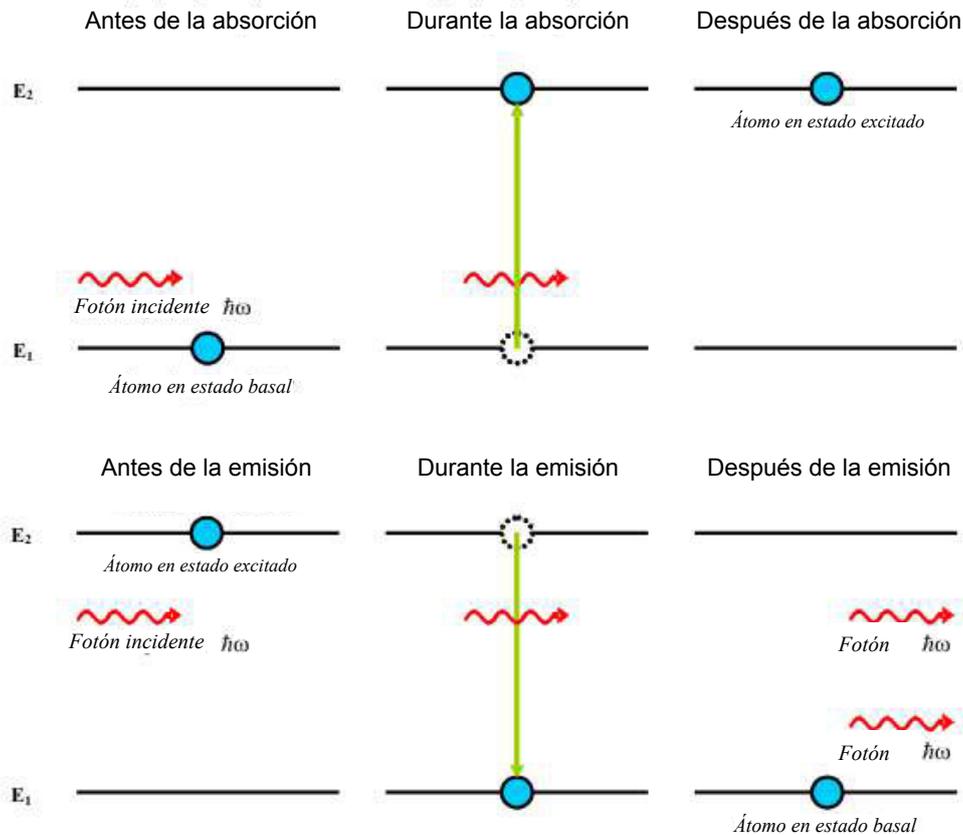


Figura 1.10.- Comportamiento de un electrón ante un fotón incidente, cambiando en su nivel de energía [34].

Una de las principales propiedades ópticas de los CNT's es la absorción espectral, lo cual permite la medición de sus propiedades por éstas técnicas. Éstas son mayoritariamente determinadas mediante la Espectroscopia Raman, la cual permite estudiar las características del material cuando existe una excitación proveniente de una fuente de luz [35].

d) Propiedades Térmicas:

Como estructuras gráficas a nanoescala, los CNT's de carbono son de gran interés no solo por sus propiedades electrónicas y mecánicas, sino también por sus propiedades térmicas, las cuales no han sido extensamente estudiadas como las propiedades eléctricas o mecánicas debido a que las técnicas para evaluar estas propiedades todavía se encuentran bajo desarrollo. Entre las propiedades térmicas, se encuentran la conductividad térmica y el calor específico. Debido a su pequeño tamaño, los efectos cuánticos son importantes, y el calor específico y la conductividad térmica a baja temperatura muestran evidencia directa de la cuantificación en 1-D de la estructura de la banda fonónica (*un fonón es una cuasipartícula o modo cuantizado vibratorio que se halla en redes cristalinas como la red atómica de un sólido, mejor conocido como "modo normal de vibración", por el cual cada parte de una red oscila con la misma frecuencia*). El modelado del calor específico a baja temperatura permite la determinación de la velocidad del fonón en el tubo, la división de las sub-bandas de fonón en un solo tubo y la interacción entre los tubos vecinos en un haz. La conductividad térmica (Figura 1.11) de los CNT's se ha examinado tanto teórica como experimentalmente. El trabajo teórico predice una conductividad térmica a temperatura ambiente más grande que el grafito o el diamante. Las mediciones muestran una conductividad térmica a temperatura ambiente de más de 200 J/smK para muestras a granel de SWCNT's, y más de 3000 J/smK para MWCNT's.

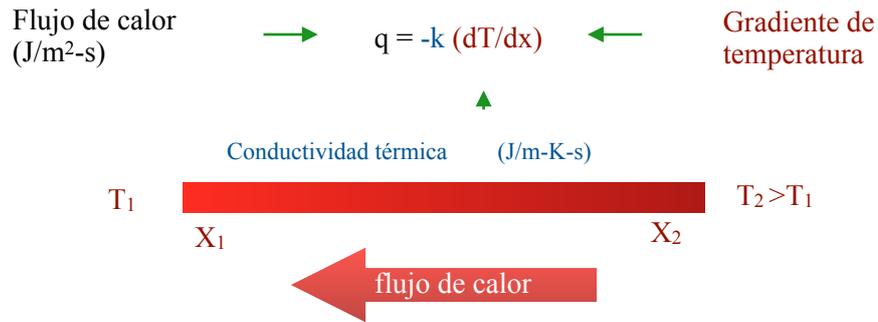


Figura 1.11.- Conductividad Térmica en un sólido, en donde el diferencial de x es medido en metros (m), y K es la temperatura en grados Kelvin.

Además, presentan una excelente estabilidad térmica, manteniéndola a 2.800 °C en el vacío y a 750 °C en el aire (versus los alambres compuestos de metal, cuyos puntos de fusión oscilan entre 600 y 1.000 °C). Las propiedades de los CNT's pueden modificarse encapsulando partículas en su interior, tales como metales e incluso gases, presentando un extraordinario almacenamiento de hidrógeno [36]. En altas temperaturas, se espera que el calor específico del SWCNT, sea similar al del grafeno bidimensional, con una dependencia lineal con la temperatura [37].

Los materiales con mayor conductividad térmica registrados son el diamante y el grafeno. Como a partir de éste último se producen los CNT's, es considerable que éstos también presenten una alta conductividad térmica. Algunos estudios teóricos demuestran que la conductividad térmica podría presentar valores de hasta 6600 J/smK a temperatura ambiente, pues los primeros estudios sugieren dependencia lineal de la conductividad térmica con la temperatura [38]. No obstante, estudios posteriores han presentado que el modelo anterior no siempre se cumple [39]. La justificación de la alta conductividad térmica se encuentra basada en la teoría

cinética molecular y el alto módulo de Young, el cual ha sido explicado anteriormente. La conductividad térmica en comparación a las propiedades eléctricas, no dependen de la quiralidad o de la geometría atómica de los CNT's, a baja y normal temperatura.

Dando una breve explicación de la teoría cinética molecular, encontramos que ésta describe el comportamiento y las propiedades de la materia con base en cuatro postulados:

- 1.- La materia está constituida por partículas que pueden ser átomos ó moléculas cuyo tamaño y forma característicos permanecen el estado sólido, líquido ó gas.*
- 2.- Estas partículas están en continuo movimiento aleatorio. En los sólidos y líquidos los movimientos están limitados por las fuerzas cohesivas, las cuales hay que vencer para fundir un sólido ó evaporar un líquido.*
- 3.- La energía depende de la temperatura. A mayor temperatura más movimiento y mayor energía cinética.*
- 4.- Las colisiones entre partículas son elásticas. En una colisión la energía cinética de una partícula se transfiere a otra sin pérdidas de la energía global.*

La teoría cinética molecular nos describe el comportamiento y las propiedades de los gases de manera teórica.

1.3.2.2.- Métodos de Obtención:

a) Ablación Láser

La ablación láser es un procedimiento que se usa para quitar o extraer el material de la superficie de un sólido mediante la irradiación de éste con un rayo

láser. Cuando el flujo de radiación es bajo, la superficie del material se calienta al absorber la energía de los fotones del rayo y sublima, o se evapora. Cuando el flujo de radiación es muy intenso, usualmente, el material se transforma en un plasma. Normalmente, la ablación láser hace referencia a quitar material superficial mediante un pulso de radiación láser, pero también es posible conseguir la ablación del material con un flujo continuo de radiación láser, si la intensidad de ésta es lo suficientemente alta.

En el proceso de obtención de CNT's se utiliza la luz de un láser pulsante para vaporizar el grafito, el cual es mezclado con una pequeña parte de cobalto y/o níquel, con el fin de obtener SWCNT's. Para esta técnica el material es introducido en una cámara precalentada a aproximadamente 1200 °C, después se empiezan a dar los pulsos con el láser y a la vez se hace circular un gas que recoge los CNT's producidos para depositarlos en otra cámara fría. Ésta técnica fue demostrada por un grupo de trabajo en 1996 [40, 41]. A través de esta técnica las condiciones de síntesis son controladas y mantenidas durante un largo periodo de tiempo, permitiendo una vaporización uniforme de los tubos y en consecuencia una mejor calidad. Aunado a esto, se reportó que ésta técnica reduce la cantidad de carbon amorfo que contamina la superficie de los SWCNT's obtenidos, y que éstos son más puros que el proceso de Arco Voltaico (explicado en el punto b).

Existen diferentes conceptos de ésta técnica, los cuales son utilizando un solo pulso láser, dos pulsos láser funcionando a diferentes longitudes de onda e incluso utilizando un láser continuo. Con el paso del tiempo se utilizaron más catalizadores para verificar la eficacia, estudiando la aplicación del Hierro (Fe), Platino (Pt) e Itrio (Y). Este procedimiento suele presentar un rendimiento típico del 70% en peso y produce SWCNT's con un diámetro que puede controlarse variando la temperatura

en el interior del reactor. En la Figura 1.12 se puede apreciar el proceso de obtención de SWCNT's por ésta técnica. También se reportó una mejora significativa al acortar el pulso a 0.1 s, con una frecuencia de 10 Hz, aunado al aumento de temperatura del horno.

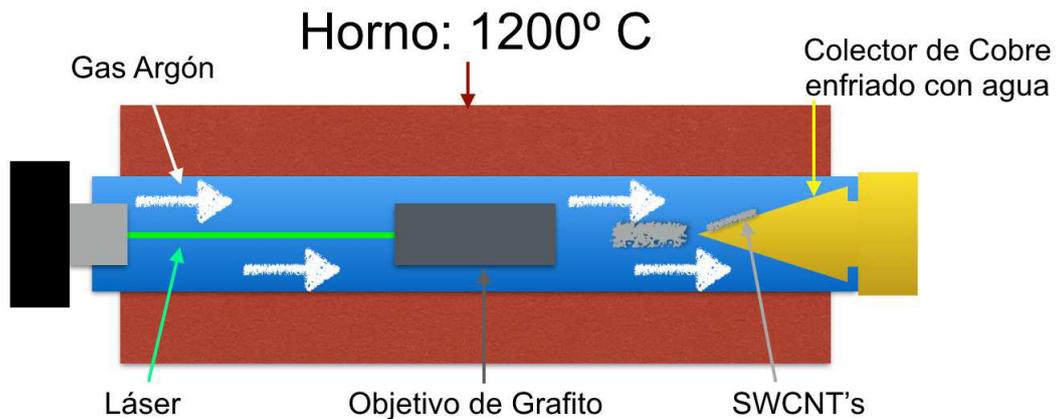


Figura 1.12.- Diagrama de funcionamiento de la técnica por ablación láser

Además, se reportó durante la síntesis de SWCNT's el crecimiento de fullerenos y otras nanopartículas de forma esferoidal durante el proceso de vaporización láser en el vapor de carbón puro, reportando anillos mono y policíclicos formados gracias a la presencia de pentágonos en la superficie del material, conocidos como "Nanotori" [42].

b) Descarga de Arco Voltaico

La técnica de arco eléctrico fue utilizada en un principio para la obtención de fullerenos y MWCNT's, la cual era más barata y fácil de implementar a finales de los años 90, comparándola con el método anteriormente descrito. Se encontró que ésta

técnica permitía la obtención de SWCNT's en una mayor cantidad que los métodos conocidos, lo cual sugería que el mecanismo de crecimiento de los mismos debía ser independiente de la técnica utilizada para su obtención [43]. Ésta técnica se realiza en un aparato de descarga eléctrica, el cual consiste en 2 electrodos (entre los cuales es realizada la descarga) dentro de un reactor, bajo una atmósfera de un gas inerte, como se aprecia en la Figura 1.13. El cátodo y el ánodo están conformados por una barra de grafito cada uno, siendo de mayor diámetro la situada en el cátodo. En éste aparato se encuentra un orificio, el cual es llenado con polvo de grafito y un metal catalizador. El arco es creado por una corriente de 100 A (donde A representa la intensidad de corriente, amperes), manteniendo un voltaje de

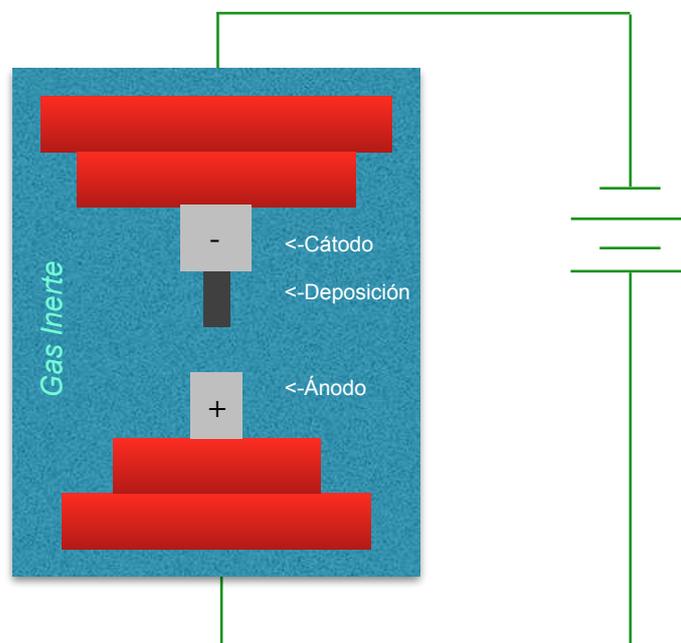


Figura 1.13.- Ilustración mostrando el funcionamiento básico experimental del método de obtención por descarga eléctrica.

30 V entre los electrodos a una distancia aproximada de 3 mm. La síntesis más común dura aproximadamente 2 minutos. En dicho proceso se observó que el carbono contenido en el electrodo negativo sublimaba (cambiaba de estado de sólido al estado gaseoso sin pasar por el estado líquido) debido a las altísimas

temperaturas producidas por la descarga que provocaban el arco voltaico. En ésta técnica se observó por primera vez la producción en grandes cantidades de los CNT's satisfactoriamente, lo cual le dio la ventaja convirtiéndola en la técnica más usada en la síntesis de los mismos.

El rendimiento típico, usando esta técnica, es del orden del 30% en peso y los productos obtenidos son tanto SWCNT's como MWCNT's bien definidos de una longitud típica de unas 50 micras.

c) Deposición Química de Vapores

La deposición química de vapores (abreviada CVD por sus siglas en inglés, Chemical Vapor Deposition), es una técnica basada en la descomposición de hidrocarburos a altas temperaturas para la generación de CNT's. En éste proceso se somete un catalizador a un aumento gradual de temperatura en un horno pequeño, para después hacer fluir la materia prima (el hidrocarburo) en estado gaseoso a través del horno durante un determinado periodo de tiempo. Posteriormente, son obtenidos los CNT's al enfriarse el medio en el cual están contenidos hasta alcanzar una temperatura ambiente. Para el empleo de éste método se utilizan reactores de deposición química, en los cuales se realiza el procedimiento ya explicado.

Una de las ventajas de éste método es la obtención de grandes cantidades de CNT's con pocos defectos estructurales, a un costo relativamente bajo. Se ha reportado el crecimiento de MWCNT's por éste método utilizando como catalizadores metales multicapa. El láser de iones para "sputtering" (chispeo) es utilizado para depositar varias capas de metal de manera secuencial. Para las pruebas reportadas se ha usado Aluminio (Al) en 2 - 20nm de tamaño, y muestra una importante influencia en el crecimiento característico de los MWCNT's usando

Hierro (Fe) o Níquel (Ni) como catalizadores. El diagrama del procedimiento se observa en la Figura 1.14.

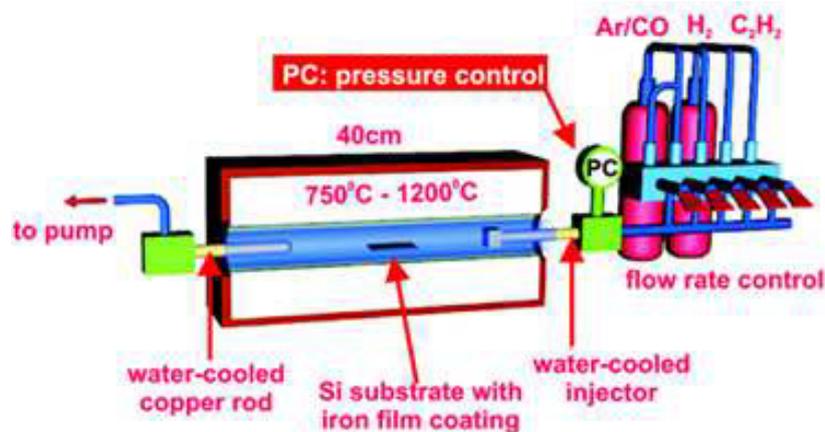


Figura 1.14.- Diagrama del proceso de Deposición Química de Vapores. Gases para purgar el sistema e hidrocarburo para la obtención de los CNT's. La temperatura del reactor oscila entre 750° y 1200°C.

El proceso consiste detalladamente en la limpieza del reactor con un gas noble para extraer todo el Oxígeno (O₂) del sistema, y así lograr un crecimiento mayor de los CNT's. Posteriormente, se introduce el hidrocarburo mediante un inyector a presión. Para esto, el horno debe haber sido calentado previamente a 750° C - 1200° C. El contenedor en el cual se realizará la deposición de los CNT's contiene un sustrato, comúnmente de Silicio (Si), con un metal catalizador, comúnmente Hierro (Fe) o Níquel (Ni), el cual le dará el arreglo cristalino a los CNT's al momento de su crecimiento. La formación de los CNT's se da gracias al diferencial de temperatura una vez enfriado el reactor. Esto ha permitido un crecimiento de forma vertical y alineado en algunos casos reportados [44]. En cuestión de hidrocarburos en éste método se ha utilizado el Etileno, permitiendo la obtención de MWCNT's alineados, con crecimiento de hasta 20 capas y 80 micras de altitud. No se han observado diferencias en el uso del catalizador de Hierro y Níquel, por lo cual se concluye la obtención con la misma eficiencia con ambos.

d) Microondas

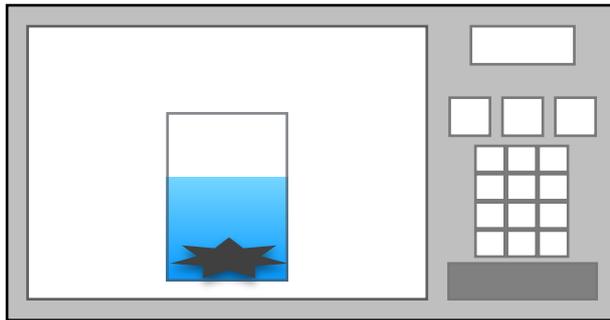


Figura 1.15.- Diagrama de proceso de irradiación por microondas, en un horno convencional.

Este método se caracteriza por no requerir un calentamiento previo del material para la obtención de los CNT's. Este consiste en irradiar por medio de microondas la materia prima en un sustrato de cuarzo, para obtener la sublimación del material gracias a un catalizador.

O. Kharissova, et. al. [45], en su patente "Método para la Producción de Nanotubos de Carbono mediante Irradiación de Microondas", explica el proceso de obtención a partir de grafito en polvo, ya que no necesita un calentamiento previo para la absorción de microondas. El grafito ha sido tratado en un portamuestras de cuarzo para permitir su calentamiento hasta 1200° C, permitiendo la sublimación del vapor de Carbono y la acumulación de los CNT's. Para facilitar su proceso se utilizó pintura de plata como catalizador.

La obtención de los CNT's se llevó a cabo en un horno de microondas con una potencia de 800 W y frecuencia de 2.45 GHz. La acción de las microondas permite el calentamiento del material sin contacto directo con la fuente de energía. La obtención exitosa se registra a partir de 40 min a 60 min. Esquema del proceso en Figura 1.15.

e) Spray Pirólisis

Este método es muy similar a la deposición química de vapores, con algunas modificaciones. Su procedimiento consiste en la obtención de MWCNT's perfectamente alineados, obteniendo estructuras tridimensionales (las cuales serán explicadas en el capítulo 3). Las estructuras tridimensionales formadas de MWCNT's son mejor conocidas en nanomateriales como "nanobosques".

El procedimiento se realiza a partir de una fuente orgánica, como el n-pentano, n-hexano, n-heptano, ciclohexano, tolueno y acrilonitrilo. Al igual que en los métodos descritos anteriormente, se requiere de un metal catalizador para el crecimiento de los CNT's, entre los cuales son más comúnmente usados el Ferroceno, Nickeloceno, y en estudios actuales también se ha incluido el Cobaltoceno. En el proceso, se mezcla una cantidad de catalizador con el solvente orgánico en una proporción usualmente de 0.05 a 0.25%.

El reactor en el cual se realiza la síntesis consta de la inyección de un gas inerte con un barómetro para controlar el flujo, un pre-calentador en donde es inyectado el solvente previamente dopado con el catalizador, un horno tubular cerámico, un tubo de cuarzo, y la salida del gas a un recipiente con agua para mantener libre de Oxígeno (O_2) el reactor durante la síntesis. Una vez evaporado el solvente orgánico, éste se deposita en un substrato de Silicio (Si), colocado previamente en un tubo de cuarzo, en el cual se obtiene el crecimiento de los MWCNT's.

El funcionamiento de éste método consta de la inyección de un gas inerte, en la experimentación reportada por B.Ortega [46] ha sido el gas Nitrógeno, para eliminar el Oxígeno (O_2) del reactor y lograr un mejor crecimiento de los MWCNT's.

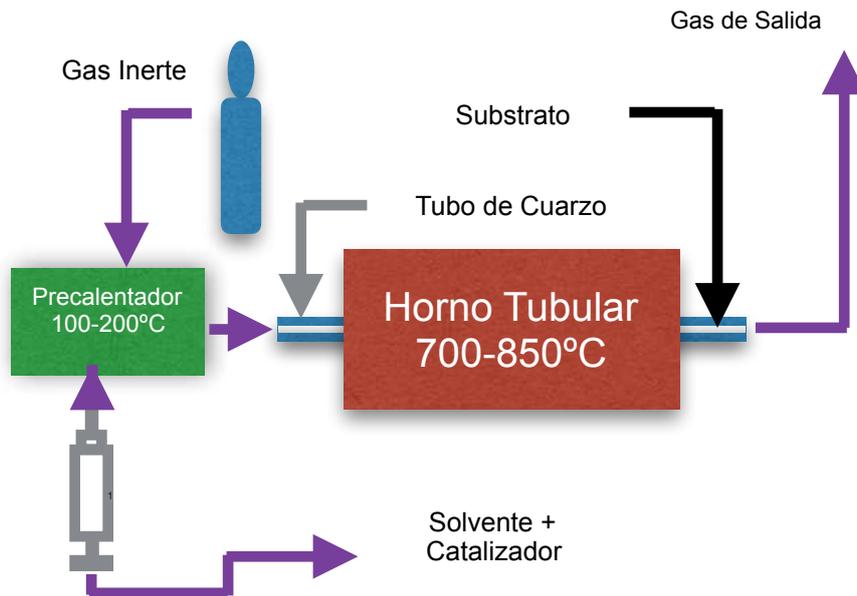


Figura 1.16.- Diagrama del método de obtención "Spray Pirólisis"

Una vez limpio el sistema, es inyectado el solvente con el catalizador a un pre calentador, a una temperatura de 180 - 200° C, mediante un inyector a una velocidad de 1 ml/min. El solvente pasa por el pre calentador para llegar al reactor en forma de vapor. En el reactor es colocado un tubo de cuarzo con un substrato de silicio sobre el cual se obtiene el crecimiento de las estructuras. Como se aprecia en la Figura 1.16, al entrar el gas hidrocarburo al reactor, éste debe estar previamente calentado a una temperatura entre 700 - 850° C. En el substrato son depositados los MWCNT's después de un tiempo de reacción, el cual oscila entre 5 a 20 min, teniendo el control del crecimiento de los CNT's obtenidos, manipulando el tiempo de inyección, el cual depende de la cantidad de solvente orgánico a introducir. El tamaño de los MWCNT's obtenidos por éste método bajo un periodo de reacción de 5 min a una velocidad de 1ml/min es de 15 nm de diámetro, obteniendo hasta 10 capas, mostrando un diámetro interno de 5 nm, y un crecimiento uniforme, con ausencia de defectos estructurales y un crecimiento vertical alineado. Es posible variar además el diámetro de los CNT's modificando la velocidad de deposición del gas en la cámara

pre-calentadora. Los CNT's se obtiene con las puntas abiertas, mostrando en algunos casos en su interior la presencia de algunas nanopartículas metálicas del catalizador.

1.3.2.3.- Métodos de funcionalización de CNT's:

Los CNT's tienen un sinfín de aplicaciones debido a sus excelentes propiedades mencionadas con anterioridad, sin embargo, presentan una gran desventaja: presentan baja estabilidad de dispersión en medios acuosos y disolventes comunes. Aunque se han estudiado diversos enfoques para resolver la situación mencionada, aún representa un desafío el desarrollo de estrategias simples, eficaces y ecológicas, mejor conocidas como "métodos verdes", para producir la dispersión a gran escala de manera estable [47]. Para tener una idea más clara del problema, se cita a continuación la breve definición de algunos términos:

-Dispersión: Se define como una mezcla conformada de 2 o mas componentes, la cual consta de una fase dispersa y una fase dispersante. La fase dispersa es la que se encuentra en menor cantidad, mientras que la fase dispersante es aquella que se encuentra en una cantidad mayor con respecto del total de la mezcla.

-Disolución: Es la mezcla homogénea de 2 o más sustancias. Compuesta por un soluto y un disolvente. El soluto se presenta en cantidad menor, mientras que el disolvente es la mayor cantidad en la disolución.

-Solubilidad: Se considera la máxima cantidad de soluto (en número de partículas) que se puede disolver en una cantidad determinada de disolvente para obtener una disolución a una temperatura específica.

Teniendo las definiciones anteriores, es posible concluir de manera general, que la dispersión conduce a la formación de coloides o suspensiones, y que es posible obtener las disoluciones como resultado de la solubilidad de moléculas o iones de soluto en un determinado disolvente. La dispersión se relaciona con partículas de soluto principalmente, mientras que la solubilidad con moléculas o iones de soluto.

Es importante considerar las diferencias entre un coloide y una disolución, pues dependen del tamaño de las partículas presentes. Una disolución es homogénea, se mantiene estable y no se separa después de reposar durante cualquier periodo de tiempo, aunado a la imposibilidad de su separación por métodos convencionales, tales como filtración o centrifugado. Asimismo, las disoluciones contienen el soluto en un tamaño molecular o nivel iónico, típicamente por debajo de 1 nm. Un coloide es una sustancia cuyas partículas pueden ser encontradas suspendidas en un líquido, dependiente del equilibrio coloidal. El tamaño promedio de éstas partículas oscila entre 1 nm hasta 1000 nm. Su tono es opaco, no transparente, y las partículas presentan el tamaño suficiente para dispersar la luz. Éstos no son tan estables comparados con las disoluciones, y es posible separar las partículas en éste mediante técnicas convencionales.

Una de las características importantes en un coloide es su estabilidad, pues puede mantener un estado en el cual las partículas no presenten aglomeración entre sí, pero se encuentran a merced de los efectos de la gravedad, depositando al fondo del contenedor las partículas presentes en el mismo. La aglomeración de las partículas entre sí se da gracias a interacciones activas entre ellas, la cual puede evitarse mediante un tratamiento que permite la repulsión entre éstas. A favor de la estabilidad encuentra el llamado movimiento Browniano, el cual está definido como

el movimiento aleatorio que se observa en las partículas que se hallan en un medio fluido, como resultado de choques contra las moléculas de dicho fluido.

En lo referente a la mezcla de CNT's ya sea en presencia o ausencia de dispersantes en agua o en disolventes orgánicos, corresponden a una dispersión coloidal y no a una disolución [48]. Para resolver éste conflicto, se han realizado estudios de funcionalización de los CNT's, permitiendo su solubilidad en distintos disolventes, pues en el disolvente universal, el agua (H₂O) éstos no se dispersan, sino que se aglomeran al fondo del contenedor de los mismos. La funcionalización permite añadir distintas moléculas a la superficie de los CNT's, modificando nuevamente sus propiedades mediante el desarrollo de defectos estructurales gracias a la adición de éstas.

Esto abre un mundo infinito de posibilidades a la Ingeniería de materiales y desarrollo tecnológico de dispositivos de diversa índole. Por ejemplo, al realizar una funcionalización correcta de los CNT's se contempla un aumento notable en la dispersibilidad en distintos disolventes, incluyendo el agua. Gracias al incremento en la dispersibilidad se propicia una mejor interacción con otras especies moleculares, tales como partículas metálicas, semiconductoras, polímeros, entre otras. También los hace atractivos candidatos en aplicaciones nanotecnológicas diversas, siendo algunas matrices poliméricas [49], dispositivos para almacenamiento de hidrógeno [50], desarrollo de biosensores [51], superconductores electroquímicos [52], dispositivos emisores de campo [53] y nanomedicinas [54, 55].

Sin embargo, la difícil manipulación y nula dispersibilidad de los CNT's conlleva a grandes limitaciones a la hora de utilizarlos. Lo más usual para obtener un

poco de dispersión es someterlos a sonicación, pero una vez terminada, éstos se precipitan. Es por ello que se han desarrollado métodos de funcionalización con otras moléculas químicas, las cuales ayudan a solucionar dicho problema. Con la finalidad de obtener nuevas propiedades capaces de ser utilizadas en diversas aplicaciones, dicha unión puede llevarse a cabo a través de:

- Anclaje de grupos funcionales en la apertura final de los CNT's
- Anclaje de grupos funcionales en las paredes de los CNT's
- Reacción química con CNT's
- Relleno de las cavidades interiores de los CNT's y posteriormente mediante una reacción química dentro de estos mismos, mediante la intercalación (inserción) de átomos o moléculas en el espacio intertubular
- Sustitución de los átomos de carbono por átomos de otros elementos químicos o grupos
- Decoración de paredes exteriores de los CNT's

De acuerdo al lugar en donde se produce la funcionalización (Figura 1.17), ésta se clasifica como [56]:

a) Funcionalización endoédrica:

Implica la inserción de diversas nanopartículas o moléculas en las paredes interiores de los CNT's. Un ejemplo de ellos son los CNT's llamados "peapod", conformados por una cadena unidimensional de fullerenos encapsulados en el interior de las paredes de los CNT's [57]. Por lo general, para la realización de este tipo de funcionalización se utilizan 2 métodos: el primero consiste en penetración espontánea mediante suspensión de nanopartículas coloidales, las cuales son

introducidas al interior de los CNT's mediante la evaporación del disolvente portador; el segundo se realiza por química húmeda, en la cual son introducidos los precursores al interior de los CNT's, para posteriormente transformarse en nanopartículas por medios térmicos y/o químicos.

b) Funcionalización exoédrica:

Se puede describir como el anclaje físico o químico de algunas moléculas o grupos funcionales en la superficie de los CNT's.

Se conoce además otra clasificación, la cual está basada en el tipo de unión Carbono-Carbono, que a su vez puede dividirse también en 2 tipos [58, 59, 60]:

Funcionalización Covalente.

Basada en la creación de grupos funcionales en las paredes de los CNT's, resultado de la reacción química, como es el caso de funcionalización con grupos carboxílicos (COOH) y aminas [61], los cuales se pueden localizar además en sus defectos estructurales o bien, en sus extremos.

Por lo general, este tipo de funcionalización permite un cambio en la hibridación del Carbono, llevando de sp^2 a sp^3 . Uno de los inconvenientes de éste método es el daño estructural a las paredes de los CNT's, aunado al ser un proceso irreversible. A su favor se encuentra la mejora de éstos en solubilidad.

A su vez, ésta funcionalización presenta 2 tipos, la primera es conocida como "Funcionalización directa en las paredes de los CNT's", mientras que la segunda es conocida como "Funcionalización de CNT's por defectos estructurales" [62].

Éste tipo de funcionalización se puede obtener por distintos procesos, entre los cuales se encuentran: fluoración de CNT's [63], hidrogenación [64, 65] y

reacciones con radicales azufre [65, 66]. Como ya se ha explicado, los CNT's presentan defectos estructurales, los cuales son aprovechados para el proceso de funcionalizado. Éstos se pueden complementar con métodos oxidativos con el fin de proporcionar mayor cantidad de grupos funcionales en los CNT's, tales como COOH y OH.

Algunas de las características de éste método es que se cuenta con la creación de un gran número de defectos, como fragmentación en la longitud de los CNT's, lo que resulta en una severa degradación de sus propiedades mecánicas y de transporte, debido a la alta concentración de éstos defectos en su superficie.

Generalmente para éste tipo de funcionalización se utilizan ácidos fuertes, como ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4), o bien la mezcla de ellos; oxidantes como permanganato de potasio (KMnO_4) [66, 67], Ozono (O_3) [68] y plasma reactivo [69].

Funcionalización no Covalente.

Fundamentada en las interacciones de las fuerzas de Van der Waals, la cual podemos ejemplificar con la reacción del antraceno y derivados mediante adsorción de CNT's, en las cuales se presentan interacciones π - π con los CNT's [70].

Éste ha sido un método alternativo, el cual ha atraído mucha atención por ser un método no invasivo que es capaz de preservar las propiedades de los CNT's [71]. Está basado en la adsorción de moléculas mediante interacciones no covalentes, fuerzas de van der Waals y fuerzas electrostáticas sin la necesidad de provocar defectos estructurales, manteniendo sus propiedades mecánicas y de transporte [72], lo cual permite mejorar además su solubilidad [73].

En este tipo de funcionalización se ha llevado a cabo el anclaje de de diversas moléculas, entre las cuales se encuentran compuestos aromáticos, poliacrilamida, surfactantes, agentes tensioactivos, entre otros. Además, ésta se puede llevar a cabo con métodos alternativos como el uso de ultrasonido y microondas, los cuales son utilizados para la obtención de una mejor dispersión de CNT's, mejorando así la interacción entre los diversos grupos funcionales y los Carbonos con hibridación sp^2 de los mismos.

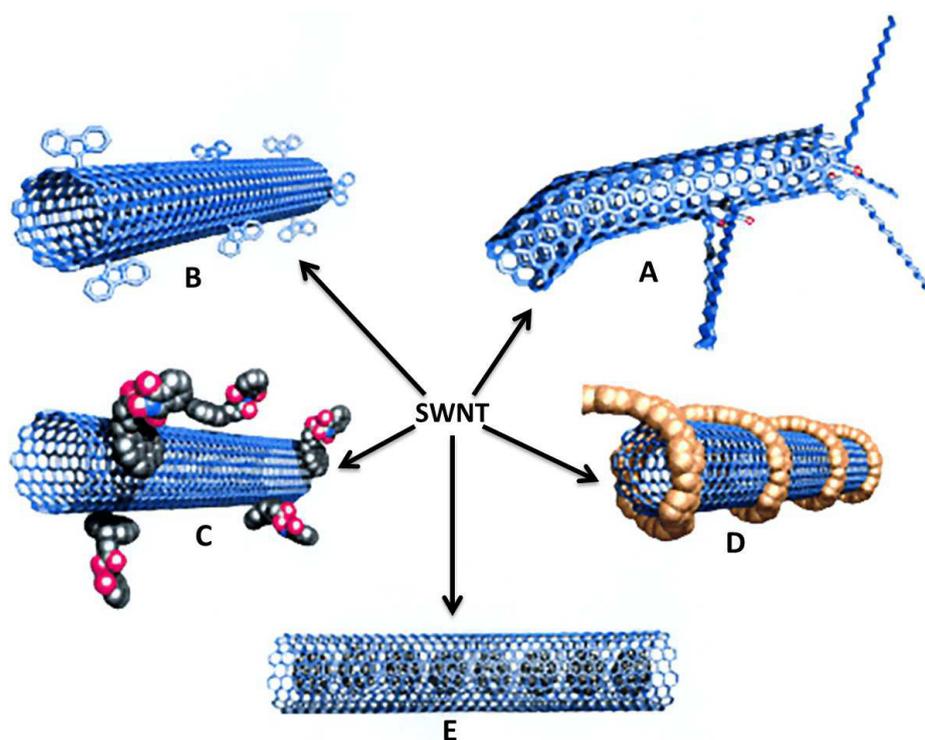


Figura 1.17.- Tipos de Funcionalización para CNT's. Funcionalización exoédrica: a) Funcionalización covalente de la pared lateral, b) Funcionalización defecto-grupo, c) Funcionalización no covalente con agentes tensioactivos, d) Funcionalización no covalente con polímeros, y e) Funcionalización endoédrica con fulleros C_{60} .

Para una parte del presente proyecto de investigación, hemos decidido usar MWCNT's con grupos radicales $COOH$ en su superficie. Esto es con la finalidad de obtener una reacción más rápida, tomando ventaja de los grupos funcionales ya

presentes en la superficie de los MWCNT's para el tratamiento posterior de éstos. Los resultados obtenidos se presentan en el capítulo 5.

1.3.3.- Nanotori

Algunos años después de la síntesis de CNT's, los Nanotori de carbono fueron obtenidos y caracterizados. Los Nanotori son estructuras toroidales compuestas por hexágonos de carbono de manera tubular. Fueron vistas por primera vez a principios del año 1997, como productos secundarios de la síntesis de fullerenos y SWCNT's. Dichas estructuras han sido descritas teóricamente gracias al estudio matemático de las propiedades magnéticas y electrónicas de los CNT's y otras nanoestructuras que presentan momentos paramagnéticos poco usuales, como los CNT's de tipo metálico [74].

Usando el método de crecimiento láser como pionero en la fabricación de éstos, se obtuvieron con diámetros típicos entre 300 y 500 nm, y anchuras de 5 a 15 nm. Su estructura se presentó en un principio como un compuesto formado de fullerenos conjugados con defectos estructurales formando un toroide, como se observa en la Figura 1.18, el cual presenta grandes momentos magnéticos en presencia de un campo magnético externo. Los resultados reportan una respuesta magnética inesperada, debido a los anillos de carbono no hexagonales presentes en la misma [75].

Con el paso del tiempo, ésta estructura fue adoptando una forma más uniforme, y con simetría completamente tubular, la cual se describió matemáticamente para obtener los índices de Padmakar - Ivan (ver anexo I) de

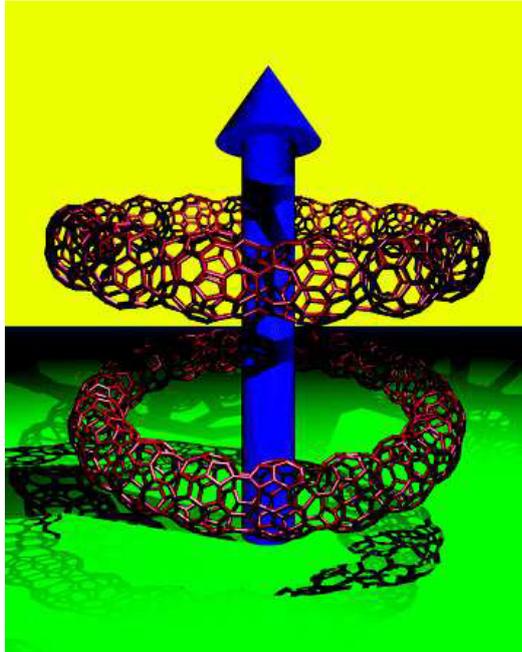


Figura 1.18.- Estructura computacional de Nanotori propuesta en 2004, formada de Fullerenos unidos debido a defectos estructurales [75].

éstas nuevas nanoestructuras, adoptando dicho método aplicado a los CNT's, para la estructura del Nanotori polihexagonal (Figura 1.19) [76, 77].

El Nanotori se ha descrito como un CNT sin principio ni fin, cerrado alrededor de si mismo, en el cual sus extremos se unieron, estabilizados por las fuerzas de Van der Waals en un SWCNT, para formar el “nanotorus perfecto”, en el cual la posición de equilibrio depende del radio del CNT que forma al Nanotori [78].

1.3.3.1.- Método de Obtención

Como ya es conocido, algunos métodos de obtención y funcionalización de los CNT's nos permiten obtener algunos defectos estructurales en la superficie de éstos. En algunos casos, dichos defectos no son deseados, en otros, existe la posibilidad de sacarles provecho.

Los defectos estructurales usualmente se clasifican como pentágonos y heptágonos, en donde solo deberían existir hexágonos. La periodicidad de dichos

defectos provoca el doblamiento del CNT en diferentes maneras, desde un único doblez en un CNT hasta dobleces que permiten formar espirales en forma de resorte.

Se ha mencionado con anterioridad que éstas estructuras se obtuvieron por primera vez como productos secundarios en la síntesis de fullerenos, a principios del siglo XXI, por lo cual es necesario mencionar éste método de obtención en primer lugar.

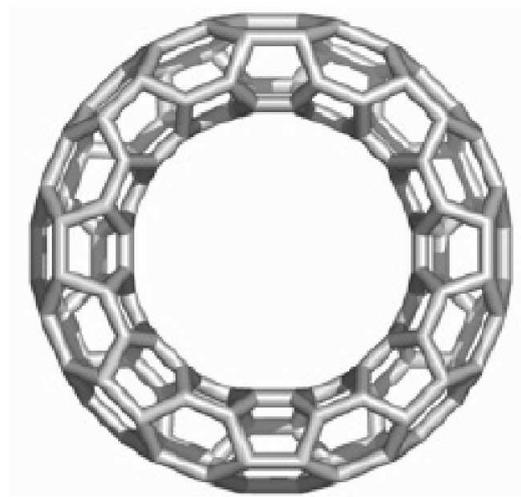


Figura 1.19.- Nanotori Polihexagonal, propuesta a partir de los índices Padmakar-Ivan (PI) teóricamente [79].

A. Crecimiento Láser de Fullerenos

Éste método consiste en el mismo principio de la obtención de SWCNT's por descarga de arco voltaico, en el cual describiendo brevemente el proceso, se hace pasar un láser por un tubo de cuarzo, dentro de un reactor a altas temperaturas, el cual previamente ha sido "vaciado" de oxígeno (O_2) al pasar un gas inerte en su interior (usualmente Argón). En este tubo de cuarzo es colocado un colector de Cobre (Cu) en la salida, en el cual se deposita el material obtenido [80]. Dentro del mismo, es colocado un blanco u objetivo de grafito, al cual está dirigido el láser. Esto

provoca la evaporación del grafito, formando un “hollín” en las paredes del tubo de cuarzo. Cuando el grafito se encuentra en estado puro, se obtienen fullerenos de diferentes tipos en dicho hollín, el cual es arrastrado por el gas inerte para ser depositado en el colector de cobre, colocado en la zona de enfriamiento del reactor. Dicho descubrimiento se dio gracias al método de Walter Kroto, en 1985.

Sin embargo, los cambios en el método de crecimiento originaron la obtención de otras nanopartículas, tales como los CNT's tan famosos en nuestra época.

Los defectos estructurales en los CNT's trajeron consigo la investigación del origen de dichos defectos, permitiendo así el control de éstos en el proceso de síntesis.

Como fue explicado anteriormente, éstos defectos forman pentágonos, heptágonos e incluso octágonos, los cuales dependiendo de su localización provocan un cambio en la quiralidad del CNT, o bien, algunos dobleces o curvas

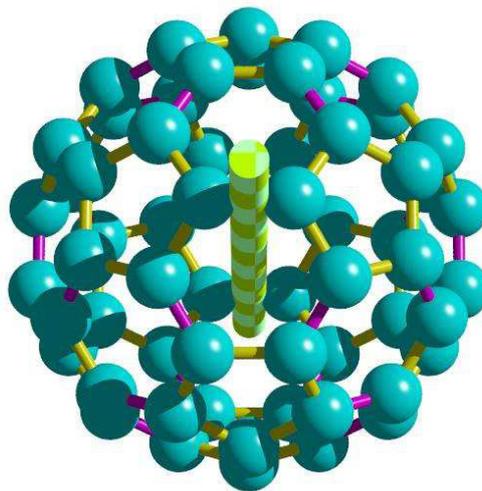


Figura 1.20.- Modelo 3D de fullereno C₆₀, realizado en Pov-Ray.

durante el crecimiento de los CNT's, permitiendo su aplicación en áreas no esperadas debido al cambio de sus propiedades originadas por tales defectos.

1.3.3.2.- Análisis de crecimiento de CNT's curvos

Gracias a la incorporación de pentágonos y heptágonos en las redes hexagonales de los CNT's, éstos se pueden doblar o torcer, provocando una curvatura positiva y negativa respectivamente. De éste tipo de síntesis se da la obtención de nanopartículas toroidales de cero dimensiones, y CNT's torcidos y enrollados de 1 dimensión. La presencia de éstos defectos estructurales permite cambiar las propiedades estructurales, físicas y químicas de los CNT's.

La presencia de pentágonos, con un área más pequeña que los hexágonos, induce una curvatura positiva, mientras que el heptágono, al tener un área mayor al hexágono, induce una curvatura de tipo negativa [81].

El cambio en la curvatura provocado por la presencia de hexágonos y heptágonos con diferentes arreglos nos permite doblar y torcer los CNT's en diferentes formas, algunas de las cuales son nano-puntas de carbono, nano-conos, CNT's toroidales, entre otros.

El CNT toroidal, un tipo de nanoestructura 0D, es también conocido como Nanotori de carbono o nano-anillo.

Se han propuesto distintos métodos de obtención para el Nanotori, como el ya mencionado crecimiento láser, reacciones orgánicas, tratamiento ultrasónico y CVD, así como estudios teóricos para la construcción de modelos estructurales de Nanotori. Se ha reportado la obtención de 2 tipos de Nanotori en general. El primero incorpora una cierta cantidad de pentágonos y heptágonos dentro de la red hexagonal de carbono; y el segundo está formado únicamente de pentágonos y heptágonos sin la presencia de hexágonos. Debido a la geometría y/o defectos, éstos Nanotori pueden mostrar diferentes propiedades electrónicas, mecánicas y

magnéticas de los CNT's alineados más usados en el campo, permitiendo así mismo diferentes aplicaciones potenciales para éstos.

Los métodos citados no han sido explicados a detalle en su totalidad debido a que no se observan propiamente Nanotori en su proceso, sino CNT's girados (CVD) o doblados (tratamiento ultrasónico).

En general, la presencia de pentágonos y heptágonos en la superficie provoca una disminución de las propiedades mecánicas a comparación de los CNT's alineados, pues reduce su elasticidad definida por el módulo de Young (E), el cual se define como el cociente entre la tensión y la deformación que aparecen en una "barra recta" (en nuestro caso los CNT's) estirada o comprimida fabricada con el material del que se quiere estimar el módulo de elasticidad (Carbono):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F/S}{\Delta L/L}$$

(Ecuación 1.2)

Donde:

E: Es el módulo de Young (Elasticidad)

σ : Es la tensión ejercida sobre el área de la sección transversal del elemento
(Fuerza / área)

ε : Es la deformación unitaria entendida como la relación entre el cambio de longitud con respecto a la longitud inicial.

Para entender el mecanismo de crecimiento del Nanotori, Liu et al. [82] propuso un método "Kekuléano", el cual ha sido utilizado con anterioridad para explicar el proceso de formación del benceno. Éste sugiere que durante el proceso de crecimiento de un SWCNT, éste puede ser doblado hasta el final en algunos casos.

Después de que sus dos extremos se toquen, se alinearán para maximizar la interacción de Van der Waals, pero se deslizarán unos sobre otros para liberar la tensión.

1.3.3.3.- Propiedades

El proceso de anillado de un CNT mediante el doblamiento del mismo se da por las deformaciones elásticas de su estructura, hasta que, eventualmente, colapsa a la forma de nanotorus, o comúnmente llamado nanotori.

Tales deformaciones elásticas provocan un cambio en las propiedades típicas de los CNT's, pues sus momentos magnéticos difieren a los CNT's que no presentan deformaciones. Así mismo, se presenta un cambio en sus propiedades eléctricas. Tales cambios se han propuesto de manera teórica, y se presentan a continuación [83].

Se ha propuesto en estudios teóricos que los defectos estructurales, causa del doblamiento del CNT, no inducen grandes cambios en la conductancia de los mismos, incluso cuando el ángulo de tales dobleces es relativamente grande.

El proceso para doblar los CNT's que ha sido estudiado es causado por una deformación mecánica debido a un incremento en la fuerza en los bordes del CNT. Tal deformación se ha logrado bajo la presión de un MWCNT de tipo metálico en un microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), originada por la punta del mismo, teniendo repercusiones en las propiedades eléctricas del CNT. Tal acción causa una reducción inesperada de dos órdenes de magnitud en la conductancia, originada por un cambio elástico en la superficie cuyo ángulo relativamente pequeño de deformación es de 13° . Dicho cambio en la conductancia

ha confirmado su origen debido a una transición reversible de una hibridación sp^2 a sp^3 en los enlaces atómicos de la región adyacente al borde del CNT [84].

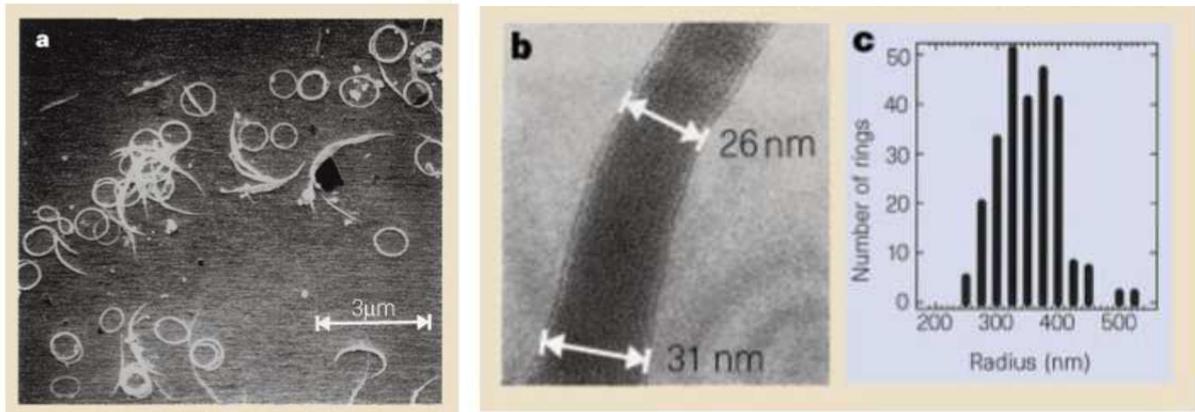


Figura 1.21.- Formación de un anillo originado por un SWCNT. a) Vista microscópica de los anillos obtenidos en el estudio. b) Cambio en el diámetro del SWCNT originado por una deformación. c) Histograma que representa la distribución del tamaño del radio del anillo [85].

En el caso teórico del Nanotori, la estructura está formada por un SWCNT, cuyo radio de curvatura está previamente definido, permitiendo definir los cambios en la magneto-resistencia de éstos.

Otro caso de estudio, es el doblamiento de los CNT's gracias a la pérdida de enlaces C-C (Carbono - Carbono) en la estructura de los mismos, proceso obtenido por un tratamiento físico-químico, el cual provoca estos defectos estructurales mediante la adición de grupos radicales, en el cual se muestra un incremento en las propiedades magnéticas por un sistema de medición de propiedades físicas de Tesla, con un módulo magnetómetro, a temperatura de 2° K [86].

El resto de sus propiedades no han sido corroboradas debido al poco estudio que hay en tales estructuras, por la falta de un método de producción de alto rendimiento.

Cabe mencionar que las dimensiones de dichas estructuras no se encuentran establecidas debido a la falta de información en su desarrollo, pues éstas pueden ser obtenidas de la aglomeración durante la síntesis de fullerenos, cuya estructura se clasifica como cero dimensiones (0D), o bien, se plantean mediante modelos computacionales como el enrollamiento de un CNT, cuya estructura se clasifica como una dimensión (1D). Para mejor comprensión de las dimensiones de los materiales nanoestructurados, a continuación se dará una breve explicación de su clasificación, así como del origen de la misma y los personajes que hicieron tal propuesta.

1.4.- Dimensiones de los materiales

Como ya es conocido, en las pasadas 3 décadas han sido desarrollados cientos de materiales nanoestructurados, por lo cual fue necesario el planteamiento de una clasificación de éstos. Los materiales nanoestructurados como objeto principal de la nanotecnología, son materiales de diminutas dimensiones, compuestos en su mayoría por bloques de escala nanométrica al menos en una dirección, capaces de mostrar el efecto de los cambios propiciados por la escala de éstos. La primera clasificación fue dada por Gleiter en el año de 1995 [87], apoyada por Skorokhod en el año 2000 [88]. Sin embargo, el esquema propuesto por Gleiter y Skorokhov no fue completamente considerado debido a que no incluía las estructuras 0D, 1D, 2D y 3D, tales como Fullerenos, CNT's y Nanoflores. Debido a ello, se propuso un nuevo esquema en el que si se incluyeron las estructuras mencionadas, propuesto por Pokropivny y Skorokhod en el año 2007 [89]. Dicha clasificación será explicada en éste apartado, en el cual se mencionan algunos ejemplos de cada una.

1.4.1.- Estructuras de cero dimensiones (0D)

Como se ha explicado con anterioridad, la principal característica que define a los nanomateriales es su dimensión. Es conocido que la etimología del prefijo “nano” proviene del griego “nanos”, que significa “diminuto”. Éste prefijo se ha aceptado en el sistema internacional de unidades con la medida $1 \times 10^{-9} \text{m}$, la cual indica la milmillonésima parte de un metro. En los últimos diez años se han obtenido progresos significativos en el campo de los material nanoestructurados de 0D, pues se han desarrollado varios métodos físicos y químicos para su fabricación, los cuales permiten el control de su dimensión durante el proceso. Recientemente, algunas estructuras de 0D, tales como los puntos cuánticos, son capaces de formar arreglos uniformes de partículas, arreglos heterogéneos, puntos cuánticos del tipo “core-shell”, nanocebollas e incluso nanolentillas, temas que han sido estudiados por grupos de investigadores en los últimos años [90, 91, 92].

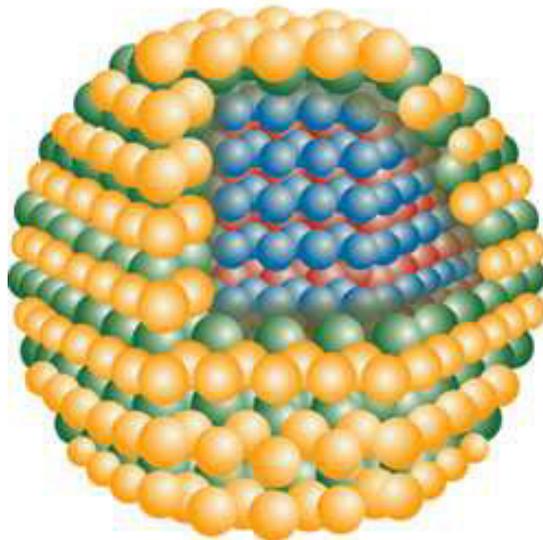


Figura 1.22.- Modelo 3D de un Quantum Dot, estructura de 0D [93].

En la Figura 1.22 se muestra un modelo 3D hecho por computadora para una estructura de 0 dimensiones, llamada “Quantum Dot”. Éstas estructuras en la

actualidad tienen su principal aplicación en imágenes de dispositivos electrónicos, como pantallas LCD, para aumentar la resolución de la imagen de salida, como lo ha hecho Samsung en sus más recientes productos [94].

1.4.2.- Estructuras de una dimensión (1D)

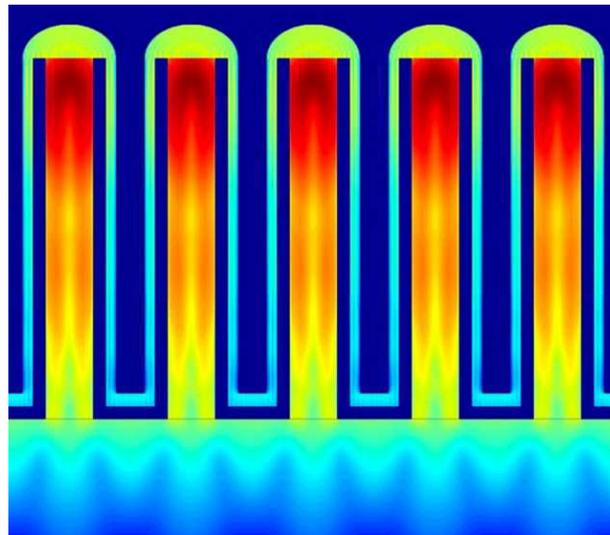


Figura 1.23.- Representación computacional de nanocables, aplicados al desarrollo de celdas solares. [95].

En la última década, los materiales nanoestructurados de 1 dimensión han incrementado el interés de la sociedad debido a su importancia en investigación y desarrollo, permitiéndole un amplio rango de aplicación en la industria. Generalmente es aceptado que éstas estructuras son consideradas sistemas ideales para la exploración de un gran número de fenómenos a nivel nanométrico, y de ésta manera determinar sus propiedades directamente proporcionales a la escala de trabajo. El campo de los nanomateriales de 1 dimensión, tales como los CNT's, tuvo un creciente interés después de su nombramiento en 1991 por el científico japonés Sumio Iijima. Del mismo modo, tienen incluso en la actualidad, un profundo impacto en el desarrollo de la nanoelectrónica, como dispositivos y sistemas nanométricos,

materiales con nanocompuestos, fuentes de energía alternativas y seguridad nacional [96].

Entre los materiales más aplicados de 1D se encuentran los CNT's, Nanocables, Nanorods y Nanoribbons.

1.4.3.- Estructuras de dos dimensiones (2D)

La importancia de las estructuras de 2 dimensiones a nanoescala han tomado gran crecimiento en el área de síntesis, pues su estudio ha mostrado que dependiendo de su geometría muestran características únicas dependientes de su forma, por lo cual son utilizados como bloques de construcción en los componentes de los nanodispositivos. Particularmente, las nanoestructuras de 2D son interesantes no solo por su entendimiento básico del mecanismo de crecimiento de las

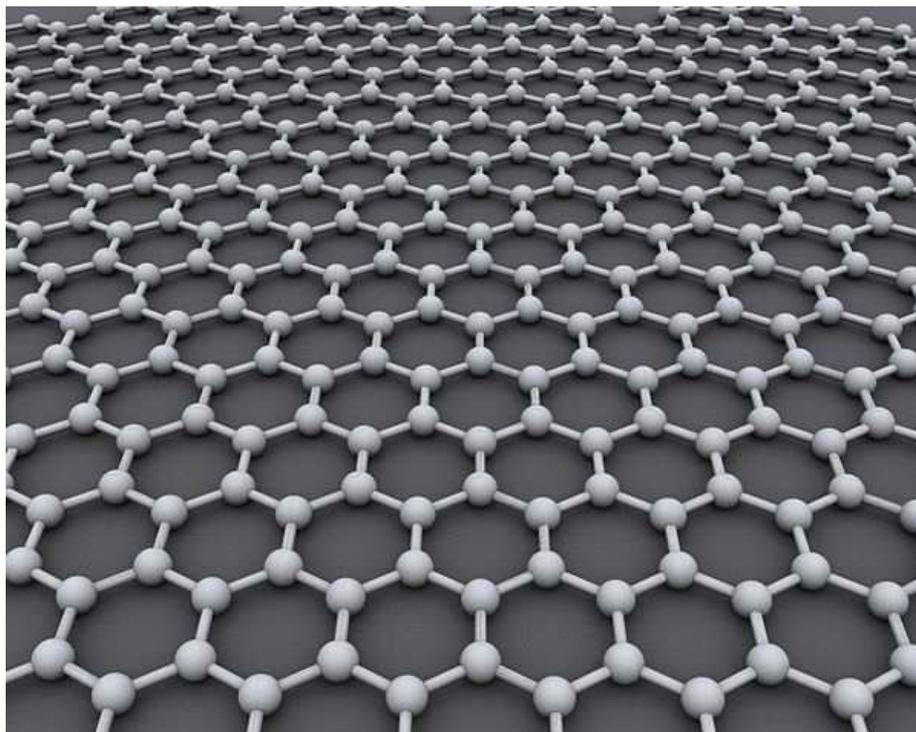


Figura 1.24.- Representación computacional del Grafeno, la estructura 2D descubierta en 2004 por Geim y Novoselov.

nanoestructuras, sino también por su versátil aplicación en investigación y desarrollo de sensores, fotocátalisis, nanoreactores, entre algunos otros [97].

Entre las estructuras de 2 dimensiones más conocidas se encuentran nanoprismas, nanoplatos, nanohojas, nanodiscos y nanoparedes [98, 99, 100].

1.4.4.- Estructuras de tres dimensiones (3D)

Existe un tercer grupo de materiales, llamados de 3 dimensiones, o 3D. Éste tipo de materiales son conocidos por ser materiales “en bulto”, y se caracterizan principalmente por tener 3 dimensiones arbitrarias de alrededor de 100 nm. Su composición involucra que algunos nanomateriales estén compuestos de pequeños grupos de estructuras de 3D con arreglos cristalinos en diferente orientación.

Debido a que muestran gran área superficial, entre otras propiedades superiores que surgen de los efectos cuánticos debido al tamaño, los materiales nanoestructurados de 3 dimensiones trajeron consigo un interés considerable en investigación, además de una gran cantidad de nuevas síntesis en materiales 3D en los últimos 10 años. Como ya se ha explicado al principio de ésta sección, es bien conocido que la mayoría de los efectos de los nanomateriales son fuertemente dependientes de su tamaño, forma y morfología, por lo cual se han desarrollado métodos para sintetizar nanomateriales, controlando su estructura y morfología durante el proceso. Aunado a esto, tales estructuras han tomado suma importancia por su amplia gama de aplicaciones en el área de catálisis, materiales magnéticos y el desarrollo de electrodos para baterías. Con tan amplia área superficial son capaces de proveer sitios con suficiente absorción para todas las moléculas confinadas en un espacio pequeño [101]. Por otro lado, también son excelentes candidatos para transporte molecular gracias a dicha porosidad.

Entre éstas estructuras tridimensionales se pueden catalogar los Nanoconos, Nanoflores y los Nanobosques.

1.4.4.1.- Nanobosques

Las estructuras 3D conocidas como “Nanobosques” son un conglomerado de estructuras nanométricas con forma de árboles y arbustos, además de nanoestructuras simples como bastones, alambres, barras, agujas, cintos, entre otros que han sido catalogados como estructuras de 1 dimensión, pues también han reportado éste tipo de aglomeraciones durante su proceso de síntesis [102].

Los nanobosques más comunes son aquellos que están compuestos en su mayoría por CNT's, e inclusive son los más estudiados, pues tienen una gran área de aplicación debido a sus propiedades. Se ha dado a conocer que los Nanobosques de CNT's son, a menudo, los materiales más oscuros artificialmente

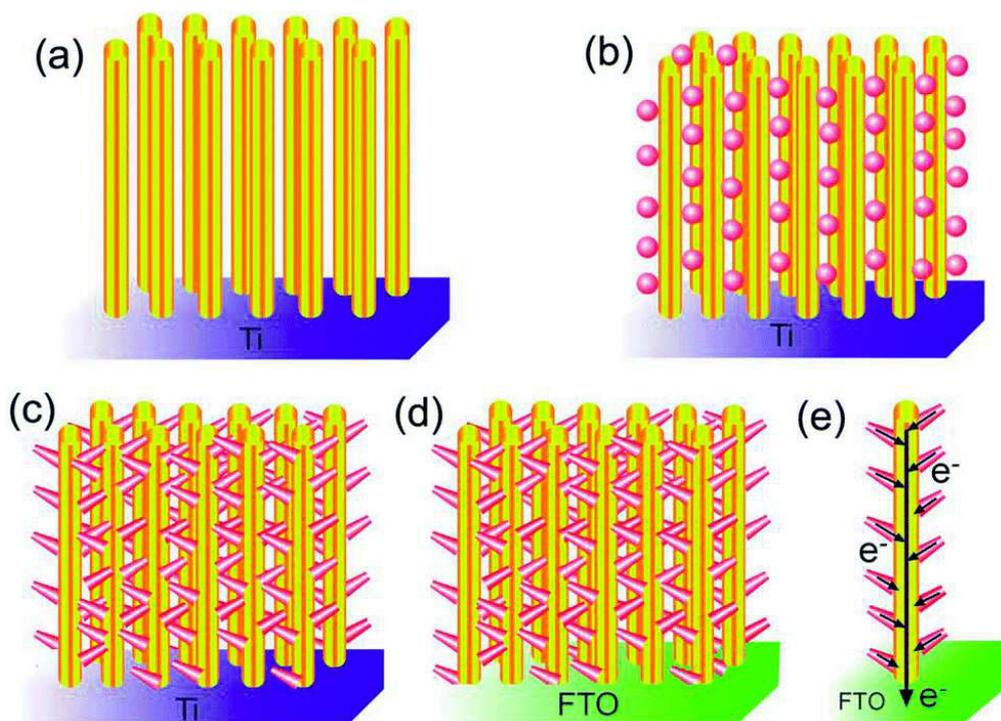


Figura 1.25.- (a) - (d) Esquema del proceso de formación de nanobosques. (e) Camino preferencial propuesto para el movimiento de los electrones en la superficie. [102]

producidos, con la capacidad de absorber el rango visible de ondas electromagnéticas en su totalidad de manera más eficiente que otros materiales conocidos como “cuerpo negro” [103].

Un dato curioso de éstas estructuras, es que pueden presentar distintos tipos de arreglos de “bosques”, tales como regulares, bosques de bambú, helicoidales y ramificados. En particular, los nanobosques de CNT's presentan una morfología generalmente alineada al eje de crecimiento, en la cual se puede presentar una mezcla de CNT's con ligeras ondas mezclados entre CNT's rectos. Esto último depende mucho de la altura del bosque, el diámetro de los CNT's, la densidad de la superficie y las condiciones de crecimiento.

Ésta forma tiene una potencial aplicación desde las áreas de catálisis hasta desarrollo de biosensores, y puede obtenerse por el método de Spray Pirólisis descrito en la sección de Métodos de Obtención de CNT's (1.3.2.2).

1.5.- Aplicación de estructuras 2D y 3D en materiales nanocompuestos

En este apartado abordaremos la aplicación de los nanomateriales dependiendo de sus dimensiones, centrándonos principalmente en las estructuras de 2D y 3D, que han sido objeto de estudio del trabajo presentado. Partimos de las nanoestructuras ya mencionadas y su ensamblaje, como veremos en la Tabla 1.2.

Antes de continuar, es necesario definir a los materiales “compuestos”. Los materiales compuestos son aquellos en los que 2 o más materiales a escala nano se unen para formar un tercer material, unidos entre sí atómicamente o molecularmente. La unión de distintos materiales para formar un tercero, tiene la posibilidad de cambiar las propiedades del material a modo que sea conveniente para el fin desarrollado.

Los 2 componentes principales de un compuesto son, el material base llamado “matriz”, y el material añadido para la modificación de las propiedades, denominado como “refuerzo”. En todos los compuestos, él o los refuerzos son incrustados en la matriz, la cual otorga la rigidez y elasticidad de un material generalmente. La matriz es la que lleva a cabo la transferencia de calor, además de proporcionar la forma física del material compuesto, los cuales son elegidos para que el material final tenga la capacidad de resistir su entorno y/o daños mecánicos que puedan surgir.

Tabla 1.2.- Nanoestructuras y su ensamblaje

NANOESTRUCTURA	TAMAÑO	APLICACIÓN
Puntos Cuánticos	Radio 1-10nm	Aislantes, Semiconductores, Materiales magnéticos
Nanoalambres	Diámetro 1-100nm	Metales, semiconductores, óxidos, sulfuros, nitratos
CNT's	Diámetro 1-100nm	Carbono, Nanosensores, Semiconductores
Películas Delgadas	Espesor 1-100nm	Aislantes, Semiconductores, Metales, ADN

1.5.1.- Materiales Nanocompuestos

Los materiales nanocompuestos son por lo general estructuras sólidas conformadas por un mínimo de 2 fases en las cuales al menos una fase tiene una de sus 3 dimensiones a escala nanométrica. Una de las ventajas del uso de nanomateriales es el aumento de la interacción entre las fases que lo componen, pero a su vez uno de los mayores retos es crear un proceso capaz de predecir las propiedades finales de un compuesto, sumado a la falta de desarrollo de métodos que permitan la incorporación de los materiales refuerzo de manera uniforme en la matriz, pues las

propiedades de tales materiales dependen en su mayoría del tamaño y morfología del material final.

Las aplicaciones más comunes de éstos materiales se han dado en el área de desarrollo de dispositivos electrónicos, industria aeroespacial y área de transportes, entre algunas otras [104].

1.5.2.- Sensores

En definición, un sensor es un dispositivo que recibe una señal analógica o digital y es capaz de transformarla en magnitudes eléctricas, manifestando la presencia de la magnitud del parámetro que ha sido medido.

La aplicación de los sensores es muy amplia, pues en la actualidad se aplica desde área médica y automotriz, hasta sensores de movimiento en la iluminación de nuestros hogares. Específicamente, son capaces de detectar desde la presencia de un objeto, distancia, velocidad, temperatura, humedad e incluso concentración de ciertos microorganismos, permitiendo automatizar procesos, como los huertos urbanos [105].

En resumen, los sensores nos hacen posible tomar control sobre ciertas situaciones que están a merced de la naturaleza, y así lograr el óptimo funcionamiento de un determinado proceso.

Las principales características de un sensor son:

- 1) Convierte una magnitud física en una señal detectable y medible, generalmente señal eléctrica, como corriente, carga o voltaje.

- 2) No en todos los casos se genera una señal eléctrica de salida.
- 3) Funcionan con o sin contacto físico.
- 4) Sirven para control de procesos, es decir, “preceptores” [106].

Aunado a éstas características, se encuentran el rango de medida, la precisión, corrección lineal, sensibilidad, resolución y velocidad de respuesta. Del mismo modo, es necesario mencionar que un sensor es un tipo de transductor que transforma la magnitud que se quiere medir o controlar, en otra que facilita su medida, y pueden ser de categorizados en su tipo de acción, directa o indirecta, a modo que sus valores puedan ser leídos por un ser humano.

1.5.3.- Clasificación de sensores

Existen diferentes tipos de sensores y, por consecuente, distintas clasificaciones. Entre los principales criterios para su clasificación se encuentran el aporte de energía, el modo de funcionamiento, la señal de entrada, la señal de salida, y según el transductor utilizado [107]. En la Tabla 1.3 se pueden observar algunos tipos de sensores electrónicos y sus ejemplos.

Tabla 1.3.- Tipos de sensores electrónicos y sus ejemplos más conocidos [108]

Magnitud	Característica
Ópticos	Sensores en los cuales la señal resultante se debe al cambio por la interacción óptica analito-receptor.
Electroquímicos	En éstos, la señal se produce debido a una interacción electroquímica (potenciométrica, conductimétrica o amperométrica).
Piezoeléctricos	Sensores que transforman un cambio de masa en una señal.
Térmicos	Dispositivos que están basados en la medición y/o detección de calor generado en reacciones exotérmicas.
Nanomecánicos	Se conforman de un elemento biológico inmovilizado sobre la superficie del mismo, que es sumergido a su vez en una muestra líquida.

Dependiendo de su señal de entrada, los sensores pueden ser catalogados como biológicos, mecánicos, de presión, humedad, de movimiento, posición, aceleración, térmicos, eléctricos, magnéticos, químicos, de velocidad, entre otros, que tienen la capacidad de transformar la señal de entrada en señales eléctricas, químicas u ópticas para permitir su cuantificación. A su vez, éstos pueden ser analógicos o digitales, respecto de su señal de salida para sensores de respuesta eléctrica. Los sensores analógicos son aquellos cuya señal de salida varía de forma continua y la información está en función del tiempo con respecto a la amplitud y a la frecuencia; los sensores digitales son aquellos dispositivos cuya señal de salida es de manera discreta, es decir, en pulsos.

Tabla 1.4.- Clasificación de los sensores según su transductor

Magnitud	Transductor	Característica
Posición lineal y angular	Potenciométrico Sensor Hall	Analógica Digital
Desplazamiento y deformación	Magnetorresistivos	Analógica
Velocidad lineal y angular	Detector inductivo Giroscopio	Digital
Aceleración	Acelerómetro Servo-acelerómetros	Analógico
Fuerza y par	Acelerómetro Triaxial	Analógico / Digital
Presión	Membranas Piezoeléctricos Manómetros	Analógica Analógica Digital
Caudal	Turbina	Analógica
Temperatura	Termopar	Analógica
Sensores táctiles	Piel artificial	Analógica
Sensor de proximidad	Capacitivo Inductivo Fotoeléctrico	Analógica Analógica Analógica
Sensores de luz	Fotorresistencia Fototransistor	Analógica Analógica
Sensor acústico	Micrófono	Analógica

La clasificación que utilizaremos en éste texto será por el tipo de transductor utilizado, como se puede observar en la Tabla 1.4. [108].

1.5.4.- Elementos que conforman un sensor

Los principales elementos que conforman un sensor son: analito (elemento de interés analítico de una muestra cuya presencia es la que se desea conocer), receptor (elemento del sensor que se encarga de la interacción selectiva con el analito de interés, indicando su presencia o concentración), y finalmente el transductor (componente sensible a la interacción sensor-análisis cuya finalidad es convertir la señal de entrada en una señal legible para su procesamiento). Además, se cuenta con un elemento electrónico, el cual ejecuta el tratamiento de la información que muestran los resultados (Figura 1.26).

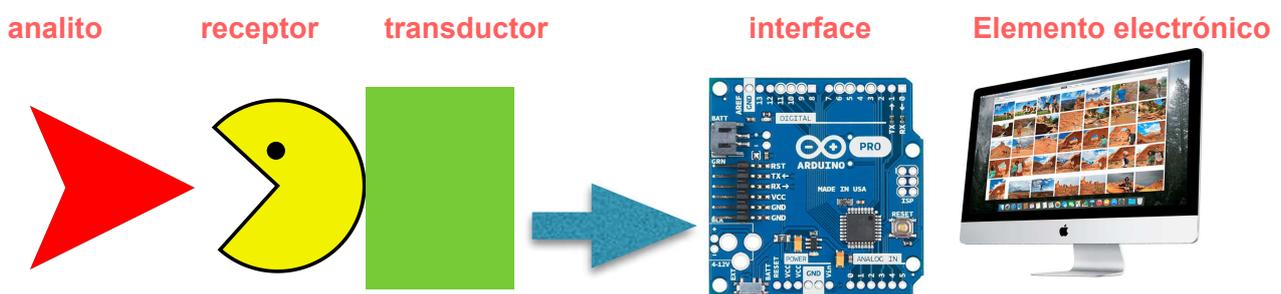


Figura 1.26.- Representación de los componentes de un sensor

1.5.5.- Biosensores

Los biosensores son instrumentos analíticos que transforman procesos biológicos en señales eléctricas u ópticas y permiten su cuantificación. A diferencia

con los sensores, la principal característica de éstos es que su receptor es un elemento biológico, el cual suele ser ADN, células, enzimas o anticuerpos principalmente [109]. Su señal de salida corresponde a la presencia de determinada biomolécula y la cantidad presente de la misma. Debido a este elemento biológico, las principales características de los biosensores son:

- Especificidad
- Alta sensibilidad
- Rápida velocidad de respuesta
- Simplicidad en la aplicación

Esto les da la capacidad de reaccionar selectivamente a muchos analitos contenidos en un sustrato, además de la posibilidad de disminuir el tamaño de los sensores gracias a su integración espacial. Por si fuera poco, presentan la capacidad de realizar análisis cualitativos, cuantitativos, y a su vez nos permiten apreciar su mecanismo de interacción.

Su desarrollo surgió en el año de 1962, cuando el Dr. Leland Clark desarrolló el primer biosensor de la historia: un electrodo enzimático amperométrico para la detección de glucosa. Al igual que los sensores, los biosensores se pueden catalogar en tipos, como lo son electroquímicos, físicos y ópticos principalmente (Tabla 1.5)

Uno de los retos a afrontar en el desarrollo y diseño de biosensores se refiere a la inmovilización de una biomolécula, la cual debe conservar sus propiedades y actividad biológica para la interacción con otras especies biológicas, aunado a la

importancia de de la identificación de la biomolécula, buena señal de salida, precisión, reproducibilidad y tiempo de vida. A su vez, es indispensable un

Tabla 1.5.- Tipos de biosensores y su descripción

Tipo	Clasificación	Descripción
Electroquímicos	<ul style="list-style-type: none"> a) Amperométricos b) Potenciométricos c) Conductimétricos 	<ul style="list-style-type: none"> a) Determinan corrientes eléctricas asociadas con los electrones involucrados en procesos redox b) Usan electrodos selectivos para ciertos iones c) Determinan cambios en la conductancia asociados con cambios en el ambiente iónico de las soluciones
Físicos	<ul style="list-style-type: none"> a) Piezoeléctricos b) Termométricos 	<ul style="list-style-type: none"> a) Son aquellos que aprovechan las propiedades eléctricas de los cristales b) Precisan un aislamiento correcto y es capaz de detectar diferencias de 0.0001°C
Ópticos	<ul style="list-style-type: none"> a) De onda evanescente b) Resonancia de plasma superficial 	<ul style="list-style-type: none"> a) Trabajan con un haz de luz que interactúa con la muestra, el cual se refleja en su totalidad cuando incide sobre una superficie transparente presente entre 2 medios mediante la inducción de un campo electromagnético en el punto de inflexión. Se usa en inmunoensayos b) Se trabaja con un cristal recubierto con una capa metálica. Los cambios que suceden en el medio provocados por interacciones biológicas son apreciados por los cambios en la intensidad de la luz

comportamiento constante en el biosensor, y deseable el que tuvieran la posibilidad de detectar diferentes analitos sin la necesidad de cambiar su estructura interna, lo

cual sería posible si se integra la señal de transducción de la biomolécula de manera directa [110].

Dependiendo del comportamiento del biosensor al momento de detectar una muestra, éste se puede dividir en 2 partes, dependiendo del método de detección:

- Detección eléctrica: La respuesta del biosensor se basa en una señal eléctrica.
- Detección electroquímica: Se basa en el proceso de conversión de energía química a eléctrica.

1.5.6.- Nanotubos y su uso como base para el diseño de sensores y biosensores

Una de las principales aplicaciones de los CNT's se ha dado en el área de desarrollo y diseño de biosensores, siendo una de las principales la detección de biomoléculas, gracias a que los CNT's tienen una alta área superficial, así como interesantes propiedades eléctricas y la indiscutible relación entre su geometría y propiedades electrónicas, lo cual lo ha hecho candidato para sensores de gas y algunas biomoléculas [111]. En cuanto a la detección de biomoléculas, se han centrado principalmente en la glucosa, virus, y células cancerígenas [112].

Es necesario mencionar que entre las principales ventajas que presentan los CNT's se encuentran:

1. Sensibilidad a temperatura ambiente
2. Miniaturización, permitiendo alta selectividad

3. Rápida respuesta de detección
4. Sensibilidad a varios tipos de biomoléculas [113]

Se ha propuesto en el desarrollo de biosensores para detección de cáncer la funcionalización de CNT's con algún elemento biológico que nos permita obtener una rápida respuesta para un tratamiento más acertado. Éstos CNT's han sido incorporados en sensores electroquímicos para mejorar la sensibilidad con respecto de los sensores actuales. El diseño se ha basado sensores de tipo electroquímico ya existentes que se utilizan en la actualidad para la detección de neurotransmisores, proteínas y glucosa.

El diseño de los biosensores a base de CNT's consiste en la detección de los cambios en la conductividad mediante el empleo de transistores de efecto campo hechos de CNT's (CNT-FETs) [114]. Hasta ahora existe poca investigación y desarrollo en ésta área, por lo cual hay pocos resultados reportados.

1.5.7.- Fluorescencia en el desarrollo de biosensores

Uno de los factores importantes en el desarrollo de biosensores es la fluorescencia, pues nos permite obtener respuesta óptica en cuestión de segundos. La fluorescencia es un tipo particular de luminiscencia que caracteriza a las sustancias que son capaces de absorber energía en forma de radiación electromagnética y luego emitir parte de dicha energía con una longitud de onda distinta. La energía total emitida en forma de luz siempre es menor a la energía total que se absorbe, y la diferencia entre ambas se disipa en forma de calor. Por lo general, los materiales absorben energía en forma de radiación electromagnética de

onda corta, tal como los rayos X, rayos UV, rayos gamma, entre otros. Los ejemplos más notables de fluorescencia ocurren cuando la luz absorbida se encuentra dentro del rango ultravioleta del espectro, y la luz emitida se encuentra en la región visible.

El mecanismo de fluorescencia típico implica 3 pasos secuenciales, llamados absorción, disipación no radiativa, y emisión. Éste ciclo es muy breve, y ocurre en el orden de nanosegundos, por lo que se considera instantáneo.

Éste fenómeno posee numerosas aplicaciones prácticas, entre las que se encuentran sensores químicos, lámparas fluorescentes y detectores biológicos.

Para entender el mecanismo subyacente a proceso de fluorescencia es necesario primero repasar el concepto de orbital atómico y orbital molecular. Los electrones en un átomo se organizan ocupando diferentes orbitales, es decir, en una región del espacio cercana al núcleo del átomo, en donde existe una cierta probabilidad de encontrarlos. Éstos se dividen en orbitales de baja energía y de alta energía. Los electrones prefieren ocupar en primer lugar los orbitales de menor energía, que son los más cercanos al núcleo, sin embargo no están exentos de la transición a un orbital de mayor energía. Dicho movimiento se conoce como transición electrónica.

Transición electrónica

Para mover un electrón de un orbital de baja energía a uno de mayor energía es necesario un impulso energético externo que lo obligue a hacerlo. Ésta energía a escala atómica se encuentra *cuantizada*. Existe cierta cantidad de energía fluyendo de manera constante para cada tipo de átomo, permitiendo el intercambio de

electrones entre sus orbitales de manera interna, siendo conocido éste movimiento como transición electrónica. En el caso de tratarse de átomos únicos esto provoca que cada tipo de átomo posea líneas de absorción y líneas de emisión muy características, es decir que sea capaz de absorber o emitir energía en forma de cuantos de luz a determinadas longitudes de onda correspondientes a cada uno de los procesos de salto de los electrones entre orbitales de diferente energía. En el caso de átomos únicos las líneas espectrales son muy precisas y definidas porque las transiciones entre diferentes orbitales poseen diferencias de energía muy marcadas y precisas.

Espectros Moleculares

A nivel molecular, es decir, un conjunto de átomos unidos, los orbitales atómicos desaparecen para formar orbitales moleculares, permitiendo a los electrones tener una región de probabilidad de movimiento en torno a varios núcleos. La forma en que se combinan los orbitales atómicos en una molécula es de forma lineal, por ejemplo, si combinamos dos átomos, los cuales poseen 4 orbitales atómicos cada uno, la molécula poseerá entonces 8 orbitales moleculares, los cuales presentarán energías intermedias a las de los orbitales atómicos que se combinaron para formarla. Esto se vuelve más complejo entre mayor es la cantidad de átomos que posee una molécula, pues el número de orbitales moleculares se elevará considerablemente. Es por esto que una molécula tiene bandas de absorción y emisión, y no líneas, como el átomo. Dichas bandas se conforman por la superposición de una gran cantidad de líneas que corresponde a cada una de las transiciones posibles entre diferentes orbitales dentro de una molécula. Ahora,

considerando que las moléculas no son rígidas, si no que están sometidas a deformaciones estructurales asociadas a las vibraciones propias de la molécula, se complica aun más, pues al alterar la morfología de la molécula, también estamos alterando la forma de sus orbitales moleculares, y por ende, su energía.

Las deformaciones estructurales provocan ligeras diferencias entre las energías de diferentes orbitales que provocan la modificación de las energías de transición electrónica entre ellas [115].

El compuesto Hexaluminato de Estroncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$) tiene propiedades fluorescentes. Es compatible con polímeros, acrílico, poliéster, polipropileno, polietileno, entre otros. Posee la capacidad de absorber, almacenar y emitir luz, y su brillo y tiempo de emisión es 10 veces mayor que los utilizados en la actualidad (zinc, fósforo). Además, es seguro para su aplicación en productos de consumo, pues está libre de sustancias peligrosas o radioactivas, contando con una vida luminosa mayor a los 15 años dependiendo de su estructura molecular, la cual se puede observar en la Figura 1.27 [116].

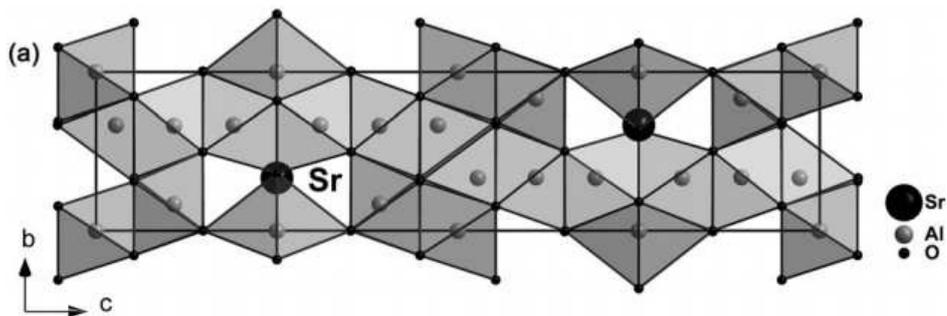


Figura 1.27.- Estructura molecular del Aluminato de Estroncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$) respecto del eje x [116].

Además, en estudios previos se ha demostrado que al combinar este compuesto con iones de elementos de tierras raras como Europio 2+ [116] permite cambiar el espectro de emisión en intensidad bajo luz UV, obteniendo un tono distinto con el ion añadido.

CAPÍTULO II

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1.- Hipótesis

Analizando los datos teóricos en obtención de nuevas nanoestructuras a base de carbono, se ha observado la posibilidad de obtener nuevas nanoestructuras de carbono, a partir de estructuras de 1D, tales como MWCNT's, y 3D (Nanobosque) mediante los tratamientos físico-químicos de MWCNT's, modificando su estructura mediante la saturación de grupos funcionales en la superficie, lo que puede provocar las siguientes modificaciones:

1.- Modificación de la estructura debido a la creación de defectos estructurales ocasionando la formación de pentágonos debido a la pérdida de un átomo de carbono por la adición de grupos COOH a la estructura;

2.- Modificación del campo magnético ocasionado por la saturación de la estructura superficial del MWCNT ocasionado por la adición de grupos COOH, permitiendo la atracción de los bordes del CNT entre sí hasta lograr la obtención de una nanoestructura tipo toroidal.

Lo anterior nos da posibilidad de obtener de nanopartículas de carbono poco convencionales, tales como Nanotori y Nanobosques con partículas como grupos funcionales.

Con base en lo anterior, se propone la obtención de Nanobosques de MWCNT's con nanopartículas fluorescentes por el método vía Spray Pirólisis, mediante el uso de un solvente orgánico con un catalizador en un solo paso. La funcionalización de éstos CNT's se puede realizar bajo este mismo proceso, adicionando nanopartículas fluorescentes sobre la superficie de los mismos.

Observando los datos teóricos, citados en la sección 1.5.7 de ésta tesis, se decidió comprobar el comportamiento de los CNT's con distintos elementos lantánidos, los cuales son Neodimio (Nd), Lantano (La), Cerio (Ce) y Samario (Sm), aunados al Europio (Eu) previamente estudiado, para posteriormente añadir este compuesto cerámico a su superficie y obtenerlos con propiedades fluorescentes.

2.2.- Objetivo general

Síntesis y caracterización de nuevas nanoestructuras, tales como nanotubos, obtenidas a base de MWCNT's funcionalizadas por métodos físico-químicos y obtención de nuevas nanoestructuras tridimensionales de carbono con propiedades de fluorescencia por método de spray pirólisis utilizando solventes orgánicos con nanopartículas cerámicas adicionadas con iones lantánidos.

2.3.- Objetivos específicos

- i. Funcionalización de MWCNT's mediante la exposición de los CNT's a un tratamiento físico-químico.
- ii. Obtención de defectos estructurales en los CNT's mediante la funcionalización de MWCNT's con grupos radicales Carboxilo (COOH).
- iii. Obtención de nanotubos de carbono tipo bosque por el método Spray Pirólisis.
- iv. Funcionalización de MWCNT's tipo bosque por el método Spray Pirólisis con nanopartículas de Aluminato de Estroncio dopados con tierras raras en un solo paso.

v. Caracterizar los materiales generados mediante análisis de microscopía y espectroscopía en diferentes modalidades (SEM, TEM, IR, UV-Vis, Raman), así como Difracción de Rayos X.

vi. Comparar resultados y presentar los datos en congresos internacionales.

CAPÍTULO III

EXPERIMENTACIÓN

EXPERIMENTACIÓN

En el presente capítulo se describen los procesos de obtención y funcionalización de las nanoestructuras de carbono obtenidas en el trabajo de investigación, así como los materiales utilizados para dichas síntesis.

3.1.- OBTENCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO POR EL MÉTODO DE SPRAY PIRÓLISIS

Ha sido seleccionado el método de obtención de Spray Pirólisis, explicado en la sección 1.3.2.2, apartado (e), debido a su alta eficiencia y reproducibilidad. El material propuesto a obtener por dicho proceso han sido MWCNT's, con el control de su longitud mediante el tiempo de deposición del solvente orgánico en el tubo de cuarzo.

Los reactivos utilizados para dicha síntesis son:

- Tolueno (C_7H_8).
- Ferroceno ($C_{10}H_{10}Fe$).
- Gas Nitrógeno (N).

Para llevar a cabo dicha síntesis, fue necesario el siguiente equipo de laboratorio:

- Horno tubular con capacidad de 1200° Celsius. Proveedor: Thermolyne
- Dosificador de jeringa. Proveedor: kdScientific
- Tubos de Cuarzo de 10 mm de diámetro
- Tanque de Nitrógeno
- Fibra óptica

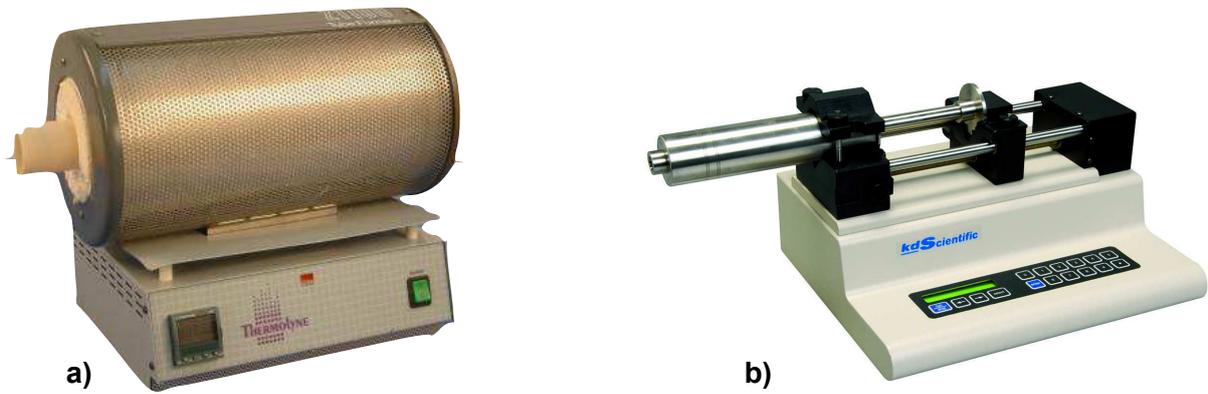


Figura 3.1.- a) Fotografía de horno tubular Thermolyne, utilizado para síntesis de MWCNT's via Spray Pirólisis. b) Fotografía del dosificador de jeringa kdScientific.

Se ha propuesto la funcionalización de los MWCNT's por el mismo proceso, para brindarle propiedades fluorescentes a los MWCNT's en un mismo paso. Para dicha funcionalización se recurrió al uso de los siguientes materiales:

- Alcohol Isopropílico. Proveedor: CTR
- Nanopartículas de Óxido de Neodimio (Nd_2O_3).
- Nanopartículas de Óxido de Europio (Eu_2O_3).
- Nanopartículas de Óxido de Lantano (La_2O_3).
- Nanopartículas de Óxido de Cerio (CeO_2).
- Nanopartículas de Óxido de Samario (Sm_2O_3).
- Aluminato de Estroncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$).

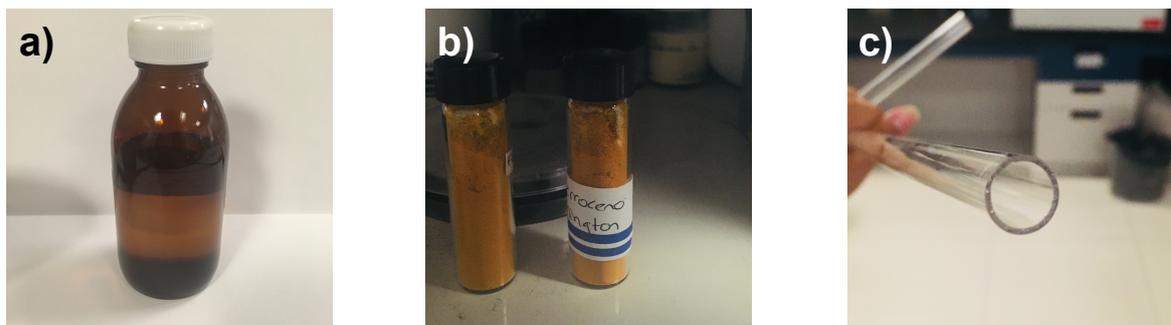


Figura 3.2.- Fotografías de materiales utilizados en la síntesis. a) Tolueno, b) Ferroceno, c) Tubo de cuarzo.

Las propiedades de los reactivos utilizados en ésta síntesis se encuentran especificados en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1.- Información de los materiales utilizados para la síntesis de MWCNT's

Compuesto	Fórmula	Tamaño	Pureza	Proveedor
Óxido de Neodimio	Nd ₂ O ₃	83 nm	99%	Nanoamorphus
Óxido de Europio	Eu ₂ O ₃	30 - 50 nm	99.99%	Nanoamorphus
Óxido de Lantano	La ₂ O ₃	200 nm	99%	Nanoamorphus
Óxido de Cerio	CeO ₂	15 - 30 nm	99.9%	Nanoamorphus
Óxido de Samario	Sm ₂ O ₃	42 - 55 nm	99.9%	Nanoamorphus
Aluminato de Estroncio	SrAl ₁₂ O ₁₉	20 - 40 nm	99.5%	Nanoamorphus
Ferroceno	C ₁₀ H ₁₀ Fe	molienda en laboratorio	98%	Sigma-Aldrich
Tolueno	C ₇ H ₈	No Aplica	99.6%	Sigma-Aldrich
Nitrógeno	N ₂	No Aplica	99.998%	Praxair
Alcohol Isopropílico	C ₃ H ₈ O	No Aplica	99.5%	CTR

Para brindarle a los CNT's las propiedades fluorescentes, se realizó la adición de un ion lantánido al Aluminato de Estroncio (SrAl₁₂O₁₉) en un baño de ultrasonido, dispersando dichas nanopartículas en Alcohol Isopropílico de la siguiente manera:

1. Se colocan 100 ml de alcohol isopropílico en un frasco de vidrio.
2. Se añade Aluminato de Estroncio (SrAl₁₂O₁₉) en una concentración peso de 0.025%.
3. Posteriormente, se agrega a la mezcla la nanopartícula del elemento a utilizar en la misma concentración peso, 0.025%.
4. Una vez añadidas las nanopartículas a la solución, se cierra el frasco contenedor y se coloca en un baño de ultrasonido en un periodo de 20 a 30 minutos (dependiendo de la dispersión de las nanopartículas).

Al ser 5 elementos diferentes, debemos realizar este proceso 5 veces, de modo que obtendremos 5 soluciones con el cerámico, una para cada ion lantánido.

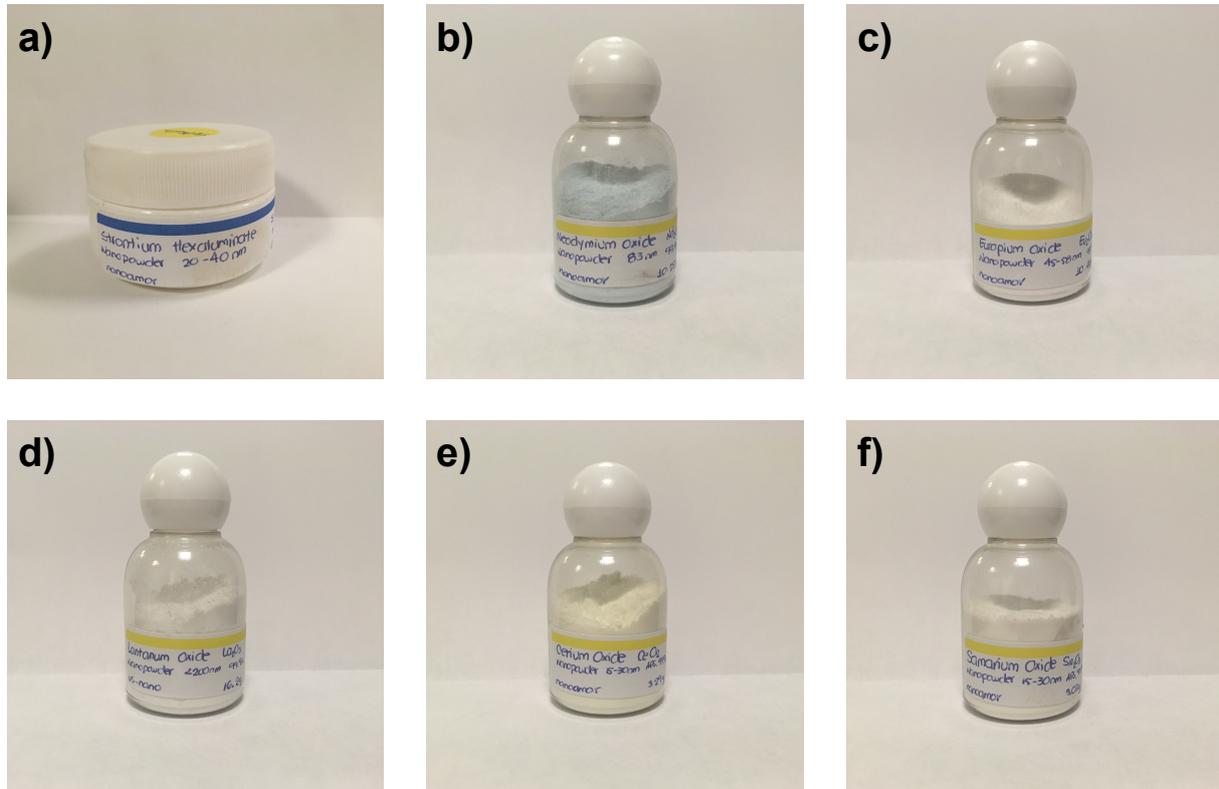


Figura 3.3.- Nanopartículas a) Hexaluminato de Estroncio, b) Óxido de Neodimio, c) Óxido de Europio, d) Óxido de Lantano, e) Óxido de Cerio, f) Óxido de Samario

El sistema en el cual crecerán los CNT's se conecta de la siguiente manera:

1. La fibra óptica se corta del tamaño del tubo de cuarzo, y se coloca dentro del mismo suspendida justo al centro de éste con ayuda de 2 conectores de acero inoxidable.
2. Se coloca el tubo de cuarzo dentro del horno tubular, suspendido en el centro para obtener una distribución de calor uniforme mediante el uso de soportes.
3. El tubo se conecta con un precalentador en el extremo inicial, y con el sistema de extracción en el extremo final.

4. Se conecta el gas Nitrógeno (N_2) al precalentador, el cual ya se encuentra conectado con el sistema, para extraer las partículas de Oxígeno (O_2) presentes y formar una atmósfera inerte.
5. Se enciende el precalentador a $180^\circ C$, y el horno tubular a $760^\circ C$



Figura 3.4.- Baño de Ultrasonido para dispersar las nanopartículas en Alcohol.

El proceso puede llevarse a cabo fundamentalmente siguiendo los siguientes pasos:

1. Disolver Ferroceno ($C_{10}H_{10}Fe$) en 100 ml de Tolueno (C_7H_8), a una concentración de 0.125%, utilizando un baño de ultrasonido para permitir una dispersión homogénea en un lapso de 5 minutos. El Ferroceno es utilizado como catalizador para el crecimiento de los CNT's.
2. Se toman 10 ml de la solución obtenida mediante una jeringa con dicha capacidad.
3. La jeringa se coloca en el dosificador, y se conecta al pre-calentador del sistema mediante una manguera.
4. Se enciende el dosificador a una velocidad de 1 ml/min. Debido a que se han tomado 10 ml de la solución, el tiempo de deposición deberá ser de 10 min.

5. Se toman 5 ml de la solución de las nanopartículas fluorescentes en una jeringa.
6. Una vez concluido el paso 4, se conecta la jeringa del paso 5 en el dosificador, sin cambiar la velocidad de deposición, por lo cual la funcionalización de los MWCNT's tendrá lugar en un periodo de 5 minutos.
7. Finalizado el paso 6, se apaga el sistema (horno, precalentado y se cierra la válvula del gas nitrógeno) y se extrae el tubo de cuarzo del sistema cuando el horno haya bajado su temperatura a por lo menos 60° C.
8. Una vez que el tubo de cuarzo se encuentre a una temperatura manejable, se extrae la fibra óptica con los MWCNT's depositados en su superficie, y posteriormente se extraen los MWCNT's crecidos en las paredes del tubo de cuarzo por acción mecánica con el uso de cepillos, y son almacenados en contenedores de borosilicato.

Este proceso será repetido en 5 ocasiones, una para cada ion metálico añadido a la superficie de los CNTs.

3.2.- MÉTODO DE OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO POR TRATAMIENTO QUÍMICO DE MWCNT's

Este proceso surge al plantear la posibilidad de crear defectos estructurales en los CNT's para obtener dobleces en su superficie, debido a que se ha reportado la existencia teórica de un material obtenido a partir de CNT's, llamado Nanotori. Como se describe en la sección 1.3.2, esta estructura se puede identificar en teoría como un CNT enrollado, unido en sus extremos, formando un toroide. Así mismo, se reportó la posibilidad de crear defectos estructurales en la superficie de los CNT's,

los cuales permiten “doblar” a los CNT’s en diversos ángulos, gracias a un proceso de funcionalización de los mismos con grupos radicales en su superficie. Debido a que no existe un método previamente registrado para la síntesis de Nanotori en específico, hemos propuesto un tratamiento químico para añadir radicales a la superficie de CNT’s, los cuales causarían defectos estructurales en la superficie, mediante la saturación de grupos radicales carboxílicos (COOH).

Dicho procedimiento (aún no podemos llamarlo método, pues no existe como tal), se lleva a cabo con los siguientes materiales:

- MWCNT’s con grupos radicales carboxílicos (COOH)
- Ácido Sulfúrico (H₂SO₄)
- Ácido Nítrico (HNO₃)
- Ácido Clorhídrico (HCl)
- Permanganato de Potasio (KMnO₄)
- Peróxido de Hidrógeno (H₂O₂) al 50%
- Agua destilada (H₂O)

Las propiedades y datos de éstos reactivos se pueden consultar en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2.- Información de los materiales utilizados para la síntesis de MWCNT’s

Compuesto	Fórmula	Pureza	Proveedor
MWCNT’s + COOH	No Aplica	99%	Nanoamorphus
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	93-98%	Analytyka
Ácido Nítrico	HNO ₃	70%	Fermont
Ácido Clorhídrico	HCl	37%	Analytyka
Permanganato de Potasio	KMnO ₄	4%	Sigma Aldrich
Peróxido de Hidrógeno	H ₂ O ₂	50%	Analytyka
Agua destilada	H ₂ O	N/A	GENNEX-MED



Figura 3.5.- Fotografía de los MWCNT's utilizados para la reacción.

Para la síntesis de éstos nanomateriales, se requirió el siguiente equipo de laboratorio:

- Matraz de 3 bocas (Pyrex)
- Vasos de precipitado con capacidad de 100 ml y 1000 ml (Pyrex)
- Plancha de agitación magnética (Thermo Scientific)
- Agitador Magnético
- Pipetas Pasteur de vidrio
- Tubos eppendorf de 15 ml
- Centrífuga



Figura 3.6.- Fotografía del Matraz de 3 bocas enfriado a 0° C para combinar los ácidos, colocado en la plancha de agitación magnética.

En contraste con la síntesis de MWCNT's, no se requiere el ensamblado de un sistema para el tratamiento. Los pasos consisten en un tratamiento químico, para el cual se realiza una mezcla de los reactivos como se describe a continuación:

1. Se tratan MWCNT's funcionalizados con COOH con ácido sulfúrico (H_2SO_4) en primer lugar, en un periodo relativamente corto de tiempo.
2. Se añade ácido nítrico (HNO_3) para cortar los MWCNT's, tratados previamente, y obtener extremos abiertos saturados de grupos radicales COOH.



Figura 3.7.- Fotografía del proceso en el paso 4, antes de verter al vaso de precipitado.

3. Después del tratamiento ácido, se añade una base, en nuestro caso permanganato de potasio ($KMnO_4$) para detener la reacción ácida. Cabe mencionar que el tratamiento ácido se da en un contenedor enfriado a $0^\circ C$, para evadir la reacción exotérmica, resultado de la combinación de los ácidos mencionados en el paso 1 y 2.
4. Se deja reaccionar la solución por un periodo de hasta 48 horas. Pasado esto, se vierte la solución en un vaso de precipitado de 1000 ml y se baja la concentración de ácido al 20% con agua destilada, y se deja reposar de 12 a 24 horas.
5. Se realiza el proceso de limpieza con ayuda de ácido clorhídrico (HCl) y peróxido de hidrógeno a baja concentración, para posteriormente centrifugar el material y separarlo de los residuos ácidos.
6. Una vez precipitado el material de la síntesis, se separa el sobrenadante del vaso de precipitado y se procede a centrifugar solo el precipitado obtenido para obtener el material limpio.
7. Se realizó el centrifugado del precipitado en tubos eppendorf de 15 ml durante 30 minutos, las veces necesarias hasta limpiar el material obtenido.

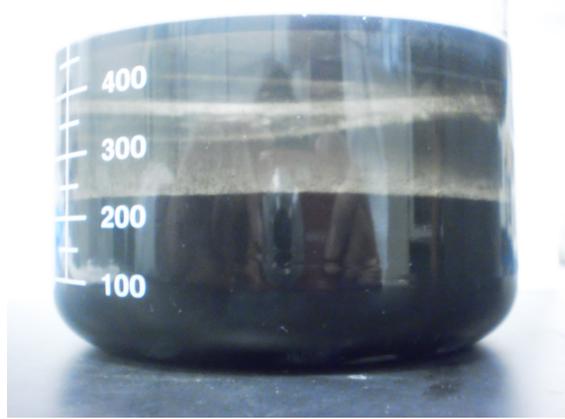


Figura 3.8.- Fotografía del material final. Izquierda, material en la fase final de la reacción. Derecha, material precipitado finalizada la reacción 12 a 48 horas después.

Una vez finalizadas las síntesis propuestas en ésta tesis, es necesario constatar si los resultados son los esperados en nuestra hipótesis. Esto podemos lograrlo con el análisis correcto de nuestros materiales, el cual se puede llevar a cabo mediante el uso de técnicas de caracterización adecuadas, que nos brinden información de utilidad para corroborar tales resultados. En el siguiente capítulo se expondrá la descripción de los métodos de caracterización utilizados en la presente, así como la información obtenida de cada uno de ellos.



Figura 3.9.- Fotografía del equipo de centrifugado (izq) y el material obtenido (der)

CAPÍTULO IV

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES NANOESTRUCTURADOS

CARACTERIZACIÓN

Al hablar de materiales nanoestructurados, estamos indicando un rango de tamaño usualmente menor a 500 nm. Como es conocido, el espectro de luz visible va de los 400 a los 750 nm (Figura 4.1), por lo cual observar materiales de menor escala a los 500 nm es imposible en el microscopio óptico convencional. Por ello, se desarrollaron técnicas de imagen a mediados del siglo XX, que nos permiten describir y predecir las propiedades de éstos materiales con gran detalle, y al mismo tiempo, conocer su morfología y buscar sus aplicaciones en nuestra vida cotidiana. Para observar materiales tan pequeños, se desarrollaron y aplicaron técnicas de microscopía electrónica y algunas técnicas de espectroscopía, cuyo funcionamiento se basa en la interacción de los electrones de las muestras a estudiar. A continuación se describirán las técnicas a utilizar para la caracterización de los materiales obtenidos en ésta investigación.

Entre las principales técnicas de caracterización de materiales nanoestructurados de carbono, se encuentran la Microscopía Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM), Microscopía Electrónica de

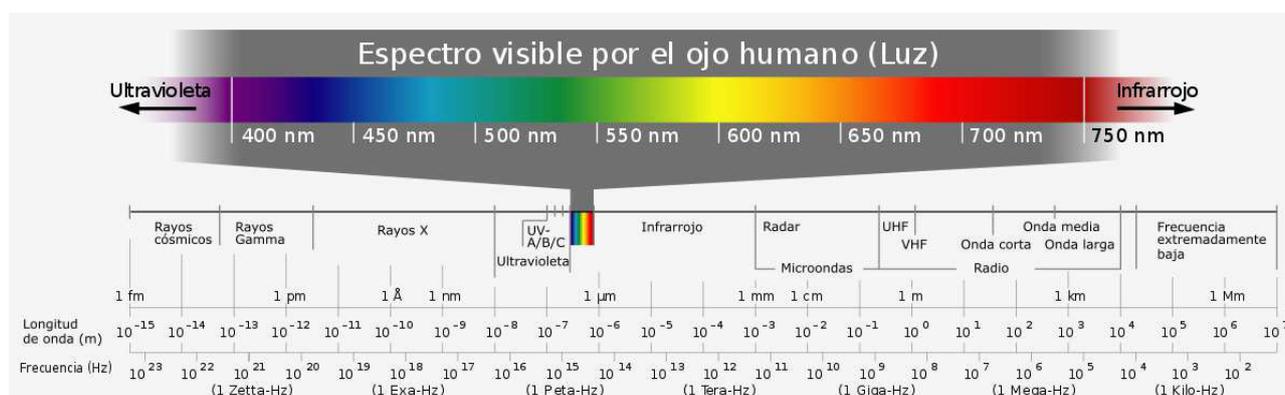


Figura 4.1.- Rango del espectro de luz visible.

Barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM), Espectroscopia de Rayos X Característicos (EDAX), Espectroscopía de Raman, Espectroscopia de Infrarrojo, Espectroscopia UV-Visible, Difracción de Rayos X, Análisis de Fluorescencia, y algunas técnicas para medir sus propiedades tribológicas, como la Prueba Polaca de 4 Balines y huella de desgaste. La información obtenida de cada técnica se presenta brevemente en la Tabla 4.1, y se explicará a detalle a continuación [117].

Tabla 4.1.- Técnicas de Caracterización y sus resultados

TÉCNICA	INFORMACIÓN OBTENIDA
Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	Estructura atómica y supramolecular
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	Información de morfología y pureza
Espectroscopía de Rayos X Característicos (EDAX)	Composición elemental porcentual de la muestra
Espectroscopía de Raman	Distribución de diámetros
Espectroscopía de Infrarrojo	Presencia del material a analizar
Espectroscopía UV-Visible	Identifica algunos grupos funcionales de moléculas, determina el contenido y fuerza de una sustancia, cuantificar la concentración
Difracción de Rayos X	Estructura supramolecular
Análisis de Fluorescencia	Propiedad fluorescente bajo luz UV
Test de 4 Balines	Resistencia al quiebre
Huella de Desgaste	Resistencia a la fricción

4.1.- Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (también conocida como “TEM” por sus siglas en inglés: Transmission Electron Microscopy) es una técnica de análisis en la cual se transmite un haz de electrones a través de una muestra para formar una imagen. Por lo regular, la muestra a menudo es un corte ultradelgado, de grosor

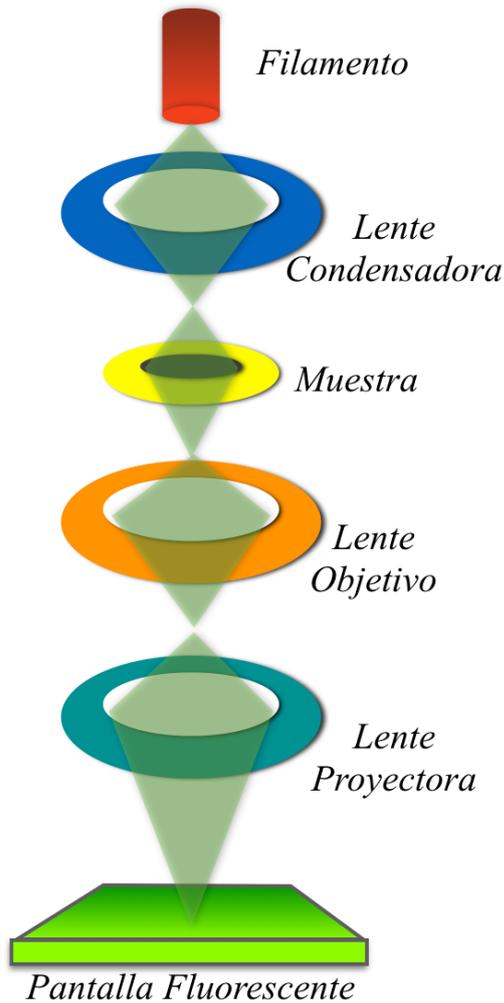


Figura 4.2.- Diagrama del Microscopio Electrónico de Transmisión

menor a 100 nm, o bien, un material suspendido en un porta-muestra adecuado para la técnica. La imagen es formada de la interacción de los electrones con la muestra conforme el rayo es transmitido a través de ella. Dicha imagen es posteriormente magnificada y enfocada por lo general en una computadora o pantalla fluorescente.

Los microscopios de transmisión tienen la capacidad de mostrar imágenes de resolución significativamente mayor que un microscopio óptico debido al diminuto tamaño de la longitud de onda de los electrones. Esto habilita al instrumento para capturar finos detalles, incluso tan pequeños como una simple línea de átomos, la cual es

miles de veces menor que un objeto observable en el microscopio óptico.

Esta técnica es la más utilizada en las ciencias físicas, químicas y biológicas, pues ha sido de gran utilidad en investigaciones para el cáncer, virología y ciencia de los materiales, así como también en las áreas de contaminación, nanotecnología y semiconductores [118].

Por lo regular, las imágenes obtenidas por TEM son muy claras y suelen presentar un fondo blanco a escalas nanométricas, pero esto puede presentar variaciones dependiendo de la magnificación utilizada en el proceso y del tamaño de

la muestra, pues la interacción con los electrones del microscopio puede variar el contraste de la imagen obtenida. Además, el TEM presenta modos alternativos de análisis, permitiendo hacer observaciones en identidad química, orientación cristalina, estructura electrónica y otras [119].

El principio del TEM tuvo su demostración en el año de 1931, por los científicos Max Knoll y Ernst Ruska, desarrollando el microscopio con mejor resolución que el óptico en 1933, para fabricar el primer TEM comercial en el año de 1939, lo cual hizo acreedor a Ernst Ruska al Premio Nobel en Física en 1986 por el desarrollo de la microscopía electrónica de transmisión [120].

Conceptos Teóricos

Teóricamente, la máxima resolución posible a obtener en un microscopio óptico (denotada por d) ha sido limitada por la longitud de onda de los fotones que han sido utilizados para ver la muestra (λ), y la apertura numérica del sistema (NA), definida en la ecuación 4.1.

$$d = (\lambda / 2n \cdot \sin \alpha) \approx \lambda / 2 NA \qquad \text{Ecuación 4.1}$$

donde n es el índice de refracción del medio en el cual trabaja el lente y α es el máximo ángulo medio del cono de luz que puede entrar a la lente (ver Figura 4.3). A principios del siglo XX, los científicos teorizaron las limitaciones de la relativamente amplia longitud de onda de la luz visible (400 - 700 nm) mediante el uso de electrones. Éstos últimos presentan la propiedad onda-partícula (teorizada por de Broglie) y sus propiedades de onda permiten que un haz de electrones muestre un comportamiento como rayo de onda electromagnética. La longitud de onda de un

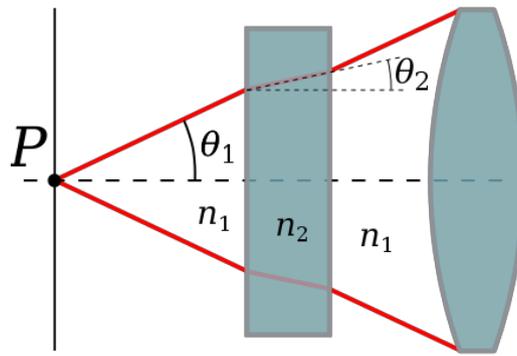


Figura 4.3.- La apertura numérica con respecto al punto P depende del ángulo medio, θ_1 , del máximo cono de luz que puede entrar o salir de un lente y el índice de refracción del ambiente.

electrón está asociada a su energía cinética por la ecuación de *de Broglie*. Fue necesaria una corrección adicional debido a los efectos de la relatividad presentes en el TEM debido a que la velocidad de los electrones es próxima a la velocidad de la luz, definida por “ c ” (ecuación 4.2).

$$\lambda_e \approx h / \sqrt{\{ 2 m_0 E [1 + (E / 2 m_0 c^2)] \}} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

donde h es la constante de Planck ($h = 6.63 \times 10^{-34}$ J·s), m_0 es la masa del electrón en reposo y E es la energía del electrón acelerado. Los electrones son generados en el microscopio por un proceso conocido como emisión termoiónica de un filamento (usualmente hecho de tungsteno), en la misma manera que una bombilla tradicional, o alternativamente por un campo de emisión de electrones. Tales electrones son acelerados por un potencial eléctrico (medido en volts) y enfocados por lentes estáticas y electromagnéticas en la muestra. El rayo transmitido contiene información acerca de la densidad del electrón, fase y periodicidad; éste se usa para formar la imagen [121].

Su funcionamiento consiste en una fuente de emisión (filamento), el cual suele estar fabricado por Tungsteno (W), conectado a una fuente de poder de 100 a

300 kV, capaz de emitir un haz de electrones en el vacío. Dicha fuente suele estar montada en un cilindro con lentes condensadoras magnéticas que actúan sobre el haz para localizarlo en un haz. La manipulación de este haz está conformada por 2 efectos físicos: la interacción de los electrones con un campo magnético, y la aplicación de campos electrostáticos, que permiten causar la deflexión de los electrones en un ángulo constante, para formar la imagen.



Figura 4.4.- Fotografía de un Microscopio Electrónico de Transmisión

El TEM cuenta con una cavidad especial para la muestra, la cual ha sido diseñada especialmente para tal proceso. La muestra a observar debe estar colocada en un portamuestras, el cual debe cumplir con el estándar de 3.05 mm de diámetro, con un grosor no mayor a 100 μm . Éste portamuestra cuenta con poros, y usualmente está constituido de Cobre (Cu), aunque puede ser también de Molibdeno (Mo), Oro (Au) o Platino (Pt). En dichos poros es depositada la muestra nanométrica a examinar, para posteriormente analizarse en el equipo. Una vez insertado en el TEM, la muestra es manipulada para ser observada en la región de interés por el haz, en una orientación específica. Para ello, la muestra puede ser manipulada en los ejes X y Y, y ajustada en el eje Z, con ayuda de un joystick conectado al equipo.

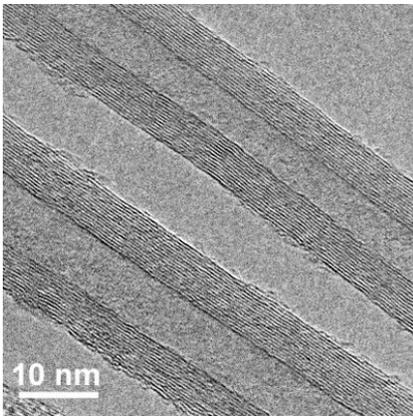
La imagen es formada gracias al uso de la información contenida en las ondas de los electrones emitidas de la muestra. Esto se logra con ayuda de la lente proyectora, la cual nos permite el correcto posicionamiento de la distribución de

onda de tales electrones en el sistema de observación, descrito por la función de onda del electrón [122].

El TEM cuenta con dos modos, el modo imagen y el modo de difracción. En ambos casos, la muestra es iluminada con el haz procedente del filamento enfocado con las lentes condensadoras. Después de la interacción del haz con la muestra, en la superficie de ésta existen dos tipos de electrones: no dispersados (correspondientes al haz) y dispersados (cuyas trayectorias dependen de la interacción del haz con los electrones de la muestra) [123].

a) Modo Imagen

En éste modo, el haz del microscopio es seleccionado, bloqueando el resto de las



señales detectadas, permitiendo así obtener la imagen de campo claro. La señal seleccionada es magnificada y proyectada en una pantalla, con la ayuda de un intermediario (en la actualidad una PC) y la lente proyectora. En la Figura 4.5 se puede observar una imagen de campo claro.

Figura 4.5.- TEM de campo claro de dos MWCNT's [123].

b) Modo de Difracción

En éste, el área de apertura seleccionada es utilizada para determinar el área de la muestra de la cual se obtuvo la imagen, y obtener el patrón de difracción en la pantalla. Ésta herramienta es de suma importancia para determinar la orientación cristalina del material obtenido. En la Figura 4.6 se puede apreciar el tipo de imagen obtenida del modo difracción del TEM [124].

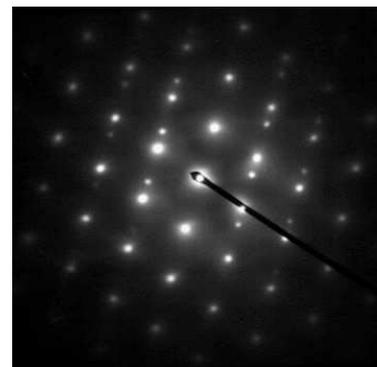


Figura 4.6.- Modo de difracción del TEM para una muestra de Acero [124].

4.2.- Microscopía Electrónica de Barrido

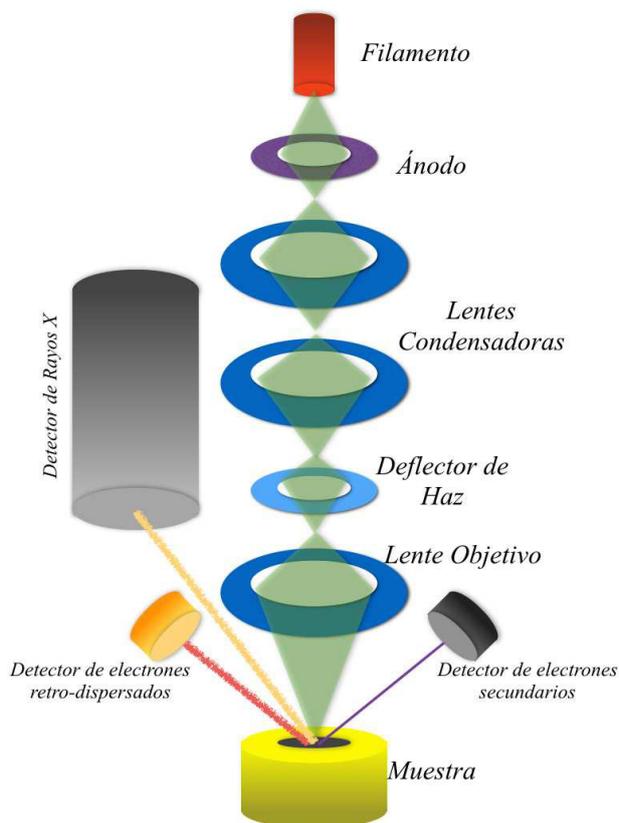


Figura 4.7.- Esquema de un microscopio electrónico de barrido

Esta técnica de microscopía electrónica, también abreviada como SEM (por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy), es capaz de producir imágenes en alta resolución de la superficie de una muestra utilizando la interacción de electrones.

Al igual que el TEM, el SEM forma las imágenes utilizando un haz de electrones que interactúa con la superficie de la muestra.

Históricamente, Manfred von Ardenne logró inventar el SEM en el año de 1937, basándose en las

investigaciones previas de Max Knoll, el cual consistía en un haz de electrones que barría la superficie de la muestra a analizar. Éstas emitían partículas, las cuales se analizaban gracias a los sensores del equipo, permitiendo la reconstrucción de la imagen de la superficie en 3 dimensiones. Los primeros trabajos fueron realizados en la década de 1960, en la Universidad de Cambridge, contribuyendo al desarrollo y comercialización del SEM por parte de Cambridge Instrument Co. [125].

En la actualidad, éstos equipos alcanzan una resolución de 0.4 nm a 20 nm, y permiten enfocar gran parte de la muestra gracias a que poseen una gran

profundidad de campo. Asimismo, es capaz de producir imágenes de alta resolución, permitiendo examinar cada detalle en imágenes con una gran amplificación.

La preparación de las muestras para ésta técnica es relativamente sencilla, pues el único requerimiento para su análisis es que las muestras sean conductoras. Por lo general, éstas son recubiertas con una capa de carbono, o algún metal, como el oro, cuando no presentan dicha capacidad, y alto o bajo vacío en el equipo, dependiendo del tipo de muestra.

a) Modo de Electrones Secundarios

Su modo de uso más común es el de detección de electrones secundarios emitidos por los átomos excitados por el haz de electrones. El número de electrones secundarios que se puede detectar depende en gran medida de la topología de la muestra. En éste modo, los electrones secundarios son emitidos de un área muy cercana a la superficie de la

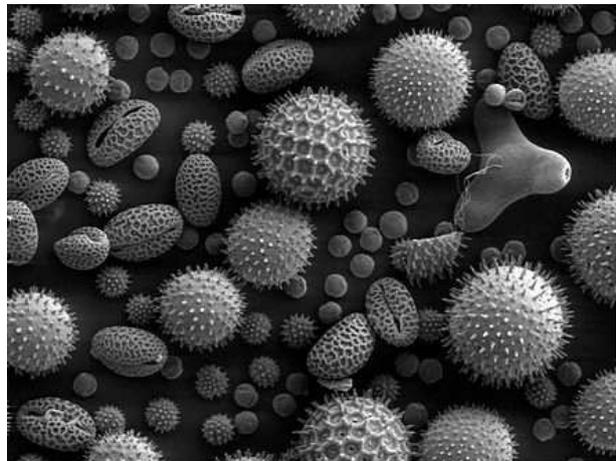


Figura 4.8.- Imagen obtenida en SEM con electrones secundarios, en la cual se observan la morfología de partículas de polen [126].

muestra, lo que permite observar detalles de hasta 1nm de tamaño [126]. Pero además cuenta con otros modos de funcionamiento, tales como electrones retrodispersados y rayos X característicos. Los detectores de electrones secundarios son un equipamiento estándar en un SEM, pero es extraño que un solo equipo cuente con todos los detectores a la vez. El detector más usual después del principal es el Detector de Rayos X Característicos (o también llamado EDAX).

b) Análisis EDAX

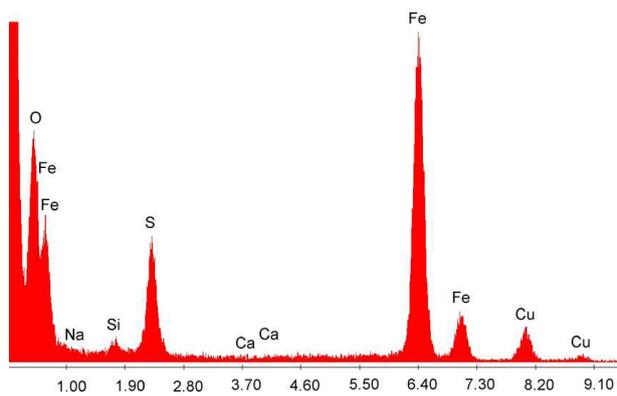


Figura 4.9.- Análisis de Rayos X Característicos (EDAX) en un SEM.

dejado por la interacción anterior. Tales rayos X son utilizados para identificar la composición y cuantificar la abundancia de determinados elementos en la muestra.

Éste tipo de caracterización puede ser obtenida cuando se emiten rayos X característicos al momento que la muestra emite un electrón de la capa interna de sus átomos al interactuar con el haz de electrones, permitiendo escapar a un electrón de alta energía para llenar el espacio en el orbital

c) Obtención de la Imagen

En la microscopía electrónica no es posible conocer de donde provienen los electrones presentes en el sistema, por lo que se determinó clasificar a los electrones provenientes de la muestra a aquellos cuya energía sea menor a 50 eV, los cuales serán tomados para formar la imagen final de la morfología del espécimen.

La obtención de la imagen, como ya se mencionó, sigue el mismo principio que el TEM, pero la magnificación en ésta técnica es muy distinta. A diferencia del TEM, no depende del poder de las lentes



Figura 4.10.- Fotografía de un Microscopio SEM

objetivo. Los SEM pueden tener lentes condensadoras y lentes objetivo, pero su función es la de enfocar al haz de electrones a un punto, y no a crear la imagen de la muestra. En ésta, la magnificación depende del voltaje aplicado al haz, pues es el voltaje el que permite la alta resolución de las imágenes.

Debido a la naturaleza de los materiales nanoestructurados obtenidos en la presente investigación, no se requerirá preparación de la muestra, pues el Carbono es un material conductor que puede ser observado en SEM sin necesidad de recubrimientos [127].

4.3.- Espectroscopía Raman

La espectroscopía de Raman es una técnica fotónica usada en química y física de estado sólido para estudiar modos vibracionales de baja frecuencia de los materiales. Su fundamento está basado en la dispersión Raman, la cual consiste en la dispersión inelástica de un fotón. Ésta sucede cuando la luz es dispersada de un átomo o molécula, siendo los fotones dispersados elásticamente (dispersión Rayleigh). Su señal es interpretada mediante el uso de luz monocromática, generalmente emitida por un láser en el rango de luz visible, infrarrojo cercano o rango ultravioleta cercano. En el proceso, la luz láser interactúa con fonones (movimientos vibratorios básicos en los que una red de átomos o moléculas oscila uniformemente a una sola frecuencia) u otras excitaciones en el sistema, provocando que la energía de los fotones del láser experimenten un desplazamiento hacia arriba o hacia abajo, como se puede observar en la Figura 4.11. El grosor de la línea es proporcional a la fuerza de la señal de las diferentes transiciones (Raman). El desplazamiento en energía da información sobre los modos vibracionales del sistema, similar a la espectroscopía infrarroja, la cual proporciona información

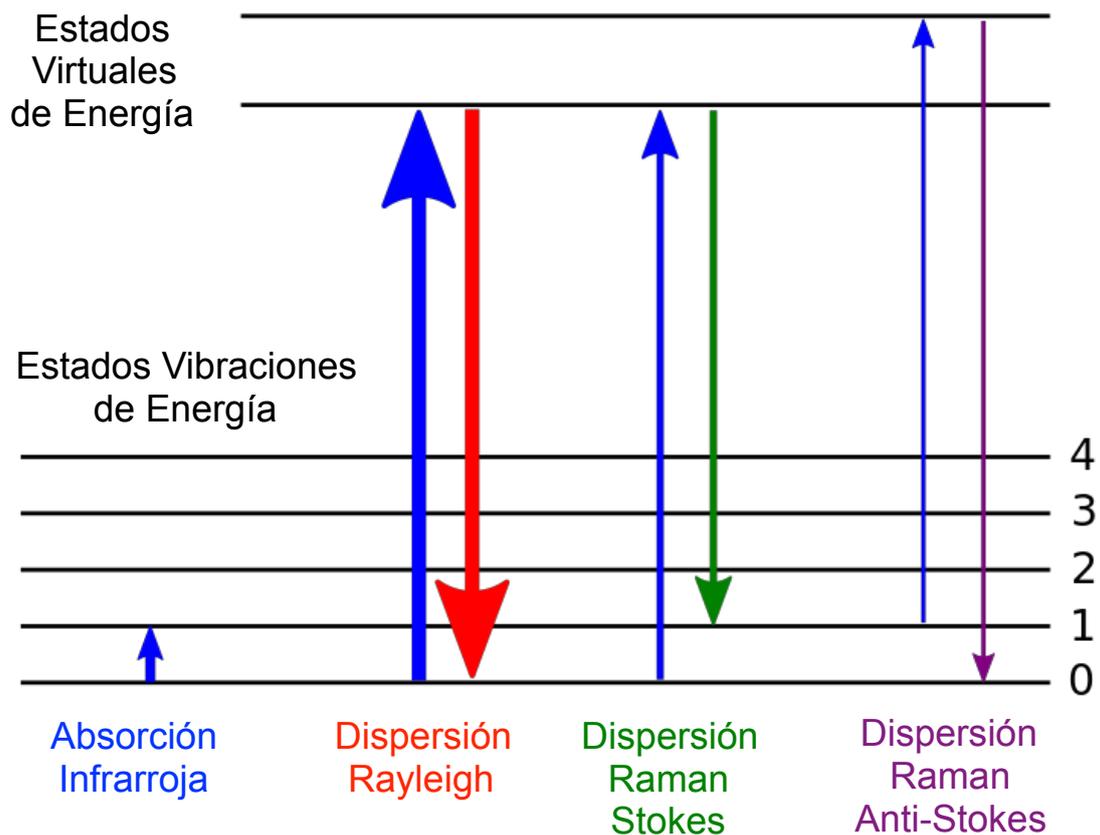


Figura 4.11.- Diagrama de nivel de energía mostrando los estados implicados en la señal de Raman.

complementaria. En otras palabras, el efecto Raman se produce cuando un fotón incide sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones de los enlaces de esa molécula, excitándola a un estado virtual, para después relajarse a un estado vibracional excitado, generando la llamada dispersión Raman Stokes. Si la molécula ya se encontraba en un estado excitado, la dispersión Raman se denomina Anti-Stokes [128].

A lo largo de la historia, la dispersión inelástica de la luz fue predicha por Adolf Smekal por primera vez en 1923, y de manera empírica en el año de 1928. Fue nombrado así por sus descubridores, el científico indio Sir C. V. Raman, que observó

tal efecto en la luz solar, junto a K. S. Krishnan. Dos años después se hace acreedor al premio Nobel de Física por su descubrimiento, el espectro Raman [129].

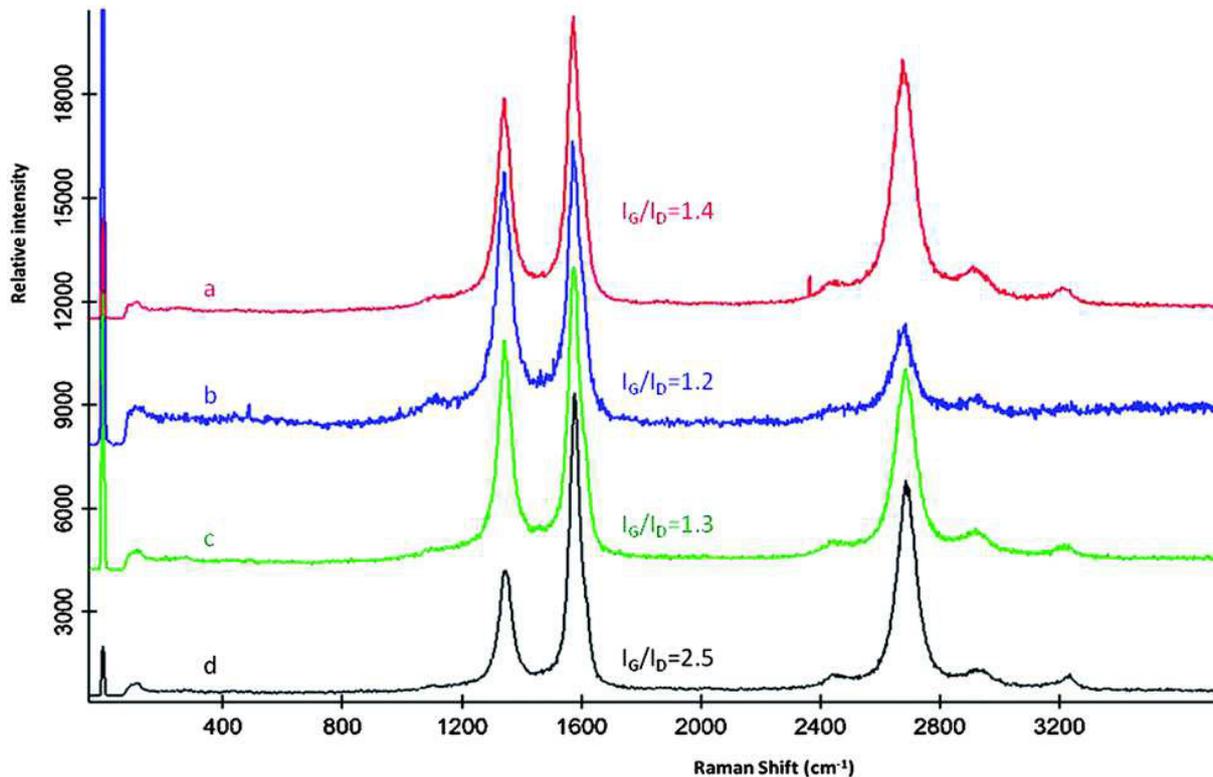


Figura 4.12.- Ejemplo de Espectroscopia de Raman de MWCNT's [130].

El espectro Raman es expresado generalmente en número de ondas, que tiene unidades de longitud recíproca, por lo cual las unidades elegidas para expresar el número de ondas en el espectro Raman es el centímetro recíproco (cm^{-1}), el cual se examina por dispersión sobre una pequeña gama de números de onda en regiones microscópicas de la muestra [131]. Un ejemplo de éste análisis se puede observar en la Figura 4.12.

Aplicaciones

Esta técnica de caracterización es usada generalmente en química debido a la información que brinda, pues es muy específica para los enlaces químicos de las moléculas, por lo que éste análisis nos otorga una “huella digital” de la molécula. La región de éstas huellas está en el rango de $500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$, y se utiliza en física de estado sólido no solo para caracterizar los materiales y medir su temperatura, sino para encontrar la orientación cristalográfica de una muestra.

A diferencia de otras técnicas de caracterización, la espectroscopía Raman es una técnica que se realiza directamente sobre el material a analizar, y las muestras a analizar no requieren ningún tipo de preparación, pues no genera ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis.

4.4.- Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier

Antes de definir ésta técnica de caracterización, es de suma importancia la comprensión de la radiación infrarroja, pues será la interacción de ésta con la muestra la que nos permitirá identificar la muestra a analizar.

La radiación infrarroja, también conocida como radiación IR, es un tipo de radiación electromagnética y térmica, de mayor longitud de onda que la luz visible, pero menor a las microondas. Su rango de longitud de onda va desde 0.7 hasta los 1000 micrómetros, y ésta es emitida por cualquier cuerpo cuya temperatura sea mayor que 0° K , es decir, -273° C (el cero absoluto).

Los infrarrojos suelen clasificarse de acuerdo a su longitud de onda:

- Infrarrojo Cercano (800 nm a 2500 nm)
- Infrarrojo Medio (2.5 μm a 50 μm)
- Infrarrojo Lejano (50 μm a 1000 μm)

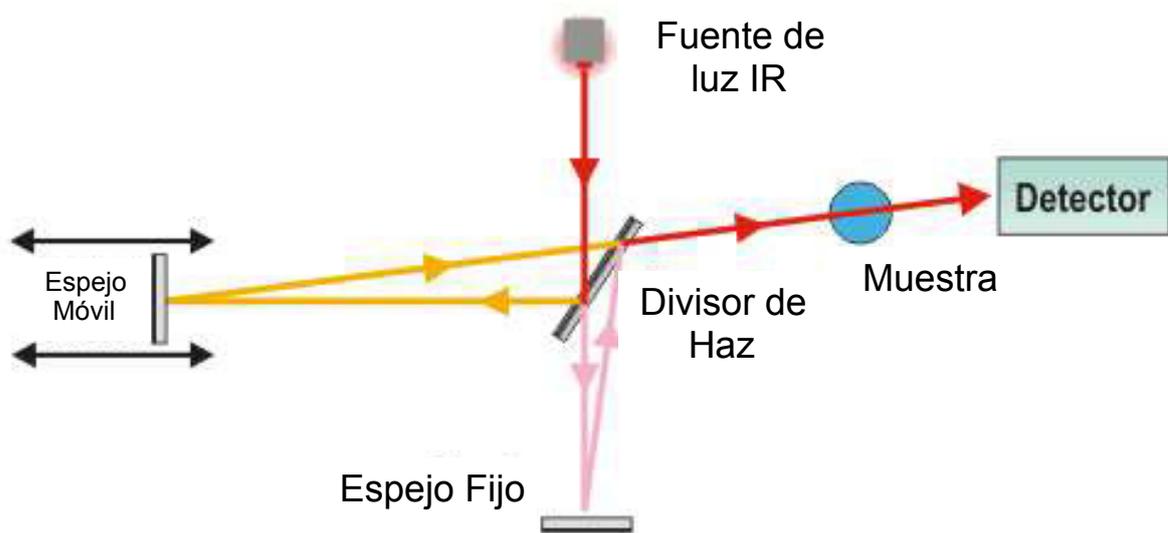


Figura 4.13.- Principio de funcionamiento de un Espectroscopio de Infrarrojo

Con tal información se puede comprender el principio de funcionamiento de ésta técnica de caracterización, el cual está basado en el interferómetro de Michelson (instrumento que permite medir distancias con una precisión muy alta con el empleo de un divisor de haz de un rayo de luz), en el cual la radiación emitida por una fuente de luz golpea a un divisor que escinde el haz en dos partes iguales, los cuales

siguen una trayectoria determinada en la que se encuentra la muestra a analizar, y un detector IR, que interpretará la señal resultante de la interacción del haz con la muestra.



Figura 4.14.- Espectrómetro FT-IR Nicolet™ iS™ 10

La transformación de Fourier es utilizada como método

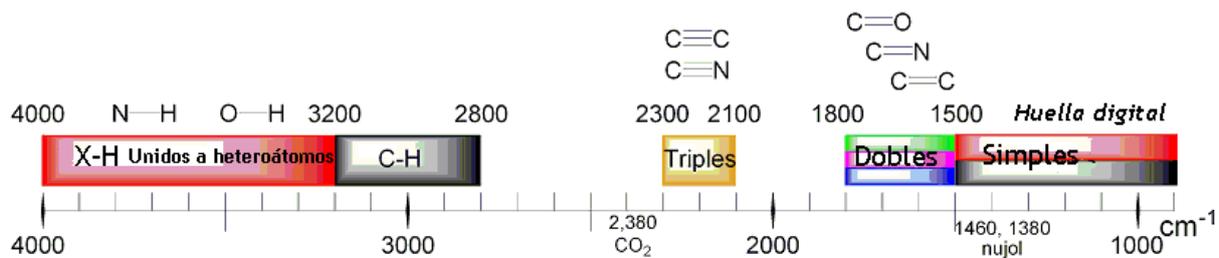


Figura 4.15.- Tabla de correlaciones en espectroscopia infrarroja, expresada en cm^{-1} .

matemático para el desarrollo en serie de la curva obtenida, conocida como interferograma. Ésta transformada no es más que una sumatoria de senos y cosenos de las distintas frecuencias ópticas que componen la radiación. Dichas señales se interpretan en un ordenador mediante un software que simplifica la interpretación y brinda resultados rápidos y exactos de las frecuencias elementales contenidas en el interferograma [132].

Ésta técnica es quizá de las primeras en surgir en caracterización de materiales, pues su origen data del siglo XIX, con la incorporación de monocromadores, obteniendo su auge en los años 1980.

Las principales ventajas de éste método de caracterización son la mejora de la resolución de los espectros y una mayor sensibilidad. Además, la preparación de las muestras no requiere un procedimiento en específico, pues puede medir sólidos (por lo general en polvo) y líquidos [133].



Figura 4.16.- Identificación de los resultados según la región del espectro.

El infrarrojo medio puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional. La espectroscopia infrarroja en

sí, está basada en hecho de que las moléculas tiene frecuencias a las cuales rotan y vibran, las cuales son conocidas como niveles de

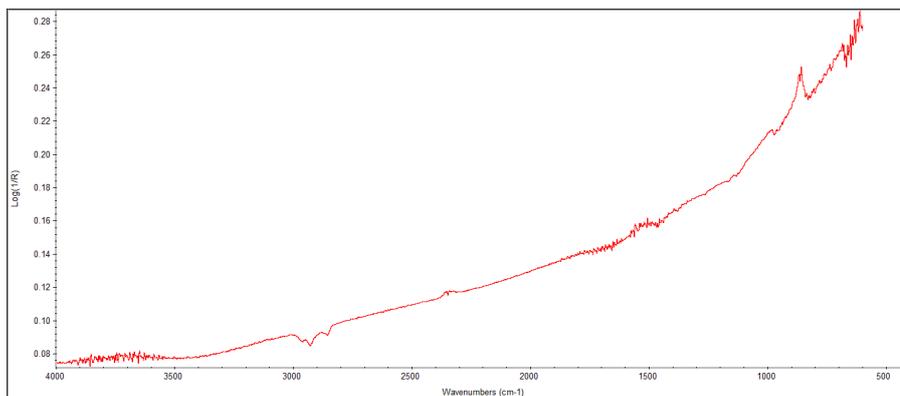


Figura 4.17.- Espectroscopía de IR para MWCNT's adicionados con grupos COOH en transmitancia.

energía discretos (modos normales de vibración). Cabe destacar que ésta técnica funciona con enlaces covalentes y enlaces metal - metal, por lo que es de gran utilidad en química orgánica, pues nos permite identificar la presencia de los tipos de enlace de nuestra muestra.

Aplicaciones

En el área de investigación, la espectroscopía infrarroja nos puede brindar información acerca de los grupos funcionales de moléculas de estructura desconocida. Es ampliamente usada usada en la industria para control de calidad y mediciones dinámicas.

Al medir una frecuencia específica a lo largo del tiempo, se pueden medir cambios en el carácter o la cantidad de un enlace en particular.

Los resultados se pueden cotejar con una base de datos conocida como “Tabla de correlaciones en espectroscopía infrarroja”, la cual se encuentra en el anexo III de la presente, con los principales tipos de enlaces y los posibles materiales que lo contienen. La huella digital suele encontrarse en la región de 400 a 1300 cm^{-1} , mientras que los grupos funcionales se pueden identificar en la región de

1300 a 4000 cm^{-1} , como se observa en la Figura 4.16, mientras que en la Figura 4.17 se presenta el espectro para una muestra de MWCNT's adicionados con grupos COOH.

4.5.- Espectroscopía de UV-Visible

Ésta técnica de caracterización es una espectroscopia (estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia) de emisión de fotones, con absorción o emisión de energía radiante. Sus principales áreas de aplicación se encuentran en la astronomía, física, química y biología. Para su funcionamiento, utiliza las regiones del espectro de luz visible, ultravioleta cercana e infrarrojo cercano, es decir, la región comprendida entre 380 nm y 900 nm. Las moléculas absorben radiación en ésta región que provoca transiciones electrónicas en éstas, con la capacidad de ser cuantificadas [134].

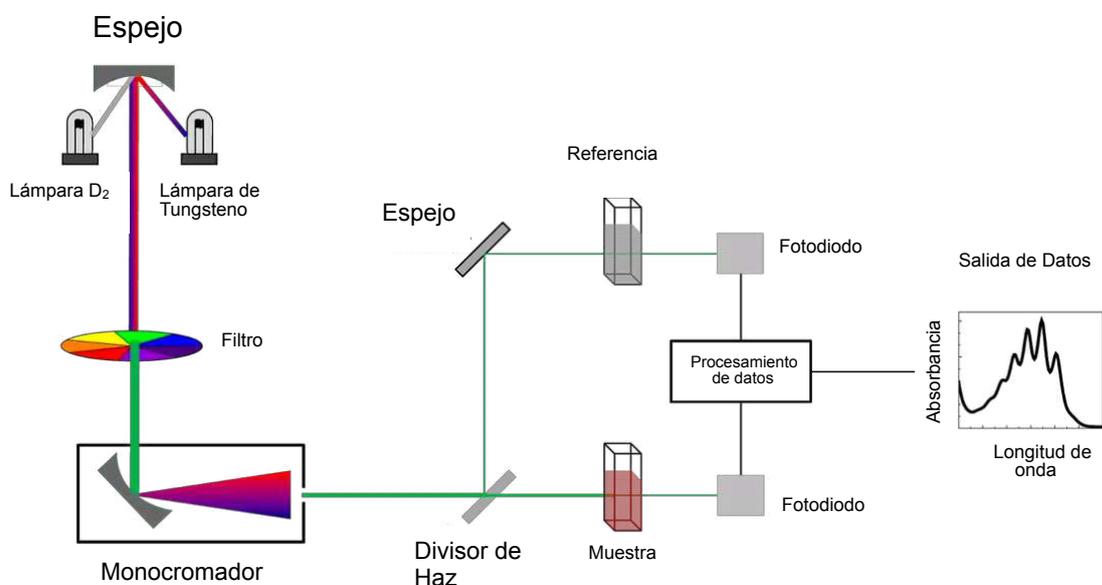


Figura 4.18.- Funcionamiento de un equipo de Espectroscopía UV-Visible.

Aunque el descubrimiento de la dispersión de la luz data de 1704, registrado por Sir Isaac Newton, el desarrollo de las técnicas experimentales que se conocen hoy en día fue muy lento. No fue sino hasta el año de 1859 que Bunsen y Kirchhoff construyeron un equipo capaz de ser utilizado prácticamente, considerándose los fundadores del análisis espectral.

El desarrollo de sistemas de detección fotoeléctrica permitió en la década de 1940 la sustitución de los equipos de detección fotográfica, poco eficientes, y la generalización de éstas técnicas espectroscópicas. En la actualidad la espectroscopía UV-Visible se utiliza para identificar la presencia de algunos grupos funcionales de moléculas. De manera general, es aplicada en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados. En laboratorios de química y bioquímica es usado para la cuantificación de pequeñas cantidades de determinada sustancia, como trazas de metales en aleaciones, o bien la concentración de cierto medicamento [135].

Principio de Funcionamiento

El fenómeno físico involucra la absorción de radiación ultravioleta-visible por una molécula, causando una transición electrónica de un electrón de valencia, que se encontraba previamente en estado basal, a un estado de excitación, liberando su exceso de energía en calor durante el proceso. Dicha excitación es producida por la acción de un haz de radiación, que varía la intensidad de su longitud de onda con el uso de 2 lámparas de distintos elementos, Deuterio (D) y Tungsteno (W), permitiéndole al equipo hacer un barrido de 190 nm a 900 nm. Como se puede observar en la Figura 4.18, ésta detección requiere de una muestra y una referencia,

la cual es interpretada por un software en un ordenador. Cuando un haz de radiación UV-Visible atraviesa una disolución conteniendo un analito absorbente, la intensidad incidente del haz (I_0) es atenuada hasta I . Ésta fracción de radiación que ha logrado traspasar la muestra es denominada Transmitancia (T) ($T = I / I_0$). Suele emplearse el modo de Absorbancia (A) en lugar de Transmitancia ($A = -\log T$) debido a que en éste pueden observarse las transiciones electrónicas, y está linealmente relacionado con la concentración de la especie absorbente según la Ley de Beer-Lambert: $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ (ϵ : coeficiente de absorptividad molar, l : camino óptico, c : concentración de la especie absorbente) [136]. Las diferentes transiciones electrónicas que pueden ser observadas se describen a continuación:

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$

$\lambda < 150\text{nm}$. Éste tipo de transiciones suelen suceder en hidrocarburos que solo poseen enlaces σ Carbono - Hidrógeno (C - H) o Carbono - Carbono (C - C). La energía requerida es relativamente grande para lograr ésta transición, perteneciente a la región espectral denominada ultravioleta de vacío.

- $n \rightarrow \sigma^*$

$150\text{ nm} < \lambda < 200\text{ nm}$. Éstas corresponden a hidrocarburos que poseen átomos con pares de electrones no compartidos (electrones de no enlace). Requiere una energía alta, pero menor a la transición anterior, perteneciente a la región espectral UV Lejano.

- $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$

$200\text{ nm} < \lambda < 700\text{ nm}$. La mayoría de las transiciones objetivo de ésta espectroscopía ocurren en ésta zona. Para ello, las especies participantes deben aportar un sistema de electrones π (grupos cromóforos: compuestos

insaturados, sistemas aromáticos multicíclicos). En las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ se requiere de energías medianamente altas, que corresponden a la región UV lejano y próximo, mientras que las $n \rightarrow \pi^*$ ocurren en la región visible del espectro, por lo cual poseen energías menores.

El instrumento permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto, y una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia. Todas las sustancias pueden absorber energía radiante. El color de las sustancias se debe a que absorben ciertas longitudes de onda de luz blanca incidente sobre ellas, y solo nos permiten ver aquellas longitudes de onda no absorbidas [137].



Figura 4.19.- Espectroscopio UV-Visible Thermo Scientific modelo Evolution 300

Para el análisis, el sistema debe contar con ciertas características, entre las cuales están:

- Las muestras en solución se colocan en una pequeña celda de Silicio.
- Se utilizan dos lámparas, una de Deuterio (D) para la región UV, y una de Tungsteno (W) para la región visible.
- Se coloca el solvente solo en una celda de referencia.
- Se incide un haz de luz simultáneamente por la celda muestra y la celda referencia.

- El equipo compara la luz que pasa por la muestra con la que pasa por la celda de referencia.
- La radiación transmitida se detecta y el espectrómetro obtiene el espectro de absorción al barrer la longitud de onda de la luz.

El tipo de resultados que se observan en éste análisis se muestran en una gráfica similar al análisis IR, como se observa en la Figura 4.20, pero en contraste con la anterior, en éste se observa la longitud de onda en nanómetros [138].

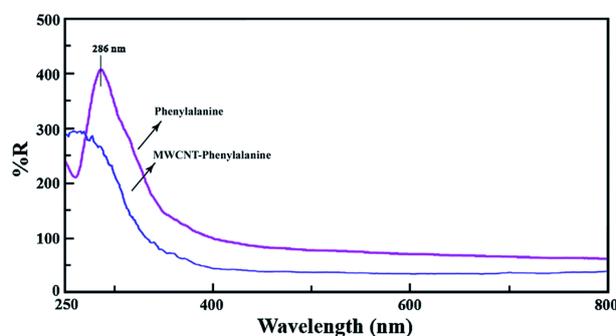


Figura 4.20.- Análisis UV-Vis de la funcionalización de MWCNT's

Las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlace en una determinada molécula, y son valiosos para determinar los grupos funcionales dentro de la molécula. La absorción UV-Vis no es, sin embargo, una prueba específica para ningún compuesto determinado. La naturaleza del disolvente, el pH de la solución, la temperatura, la concentración de electrolitos, y la presencia de sustancias interferentes pueden influir en los espectros de absorción de los compuestos, así como las variaciones en la anchura de la hendidura (ancho de banda efectivo) en el espectrofotómetro.

4.6.- Difracción de Rayos X

La cristalografía de rayos X es una técnica experimental para determinar el arreglo o posición preciso de los átomos en un cristal, en el cual los rayos X impactan una muestra cristalina, provocando la difracción del haz de luz en muchas

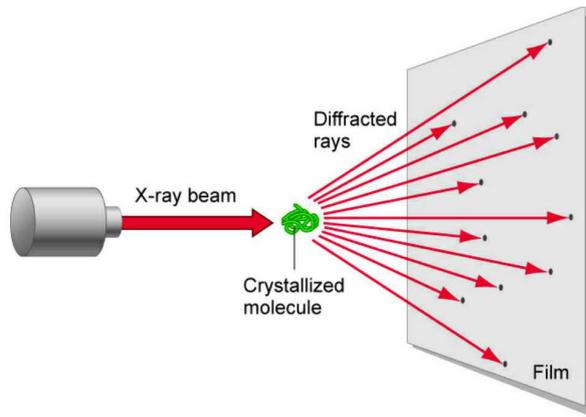


Figura 4.21.- Composición de la técnica de Difracción de Rayos X.

direcciones específicas. Los rayos X son conocidos como radiación electromagnética, pero con una longitud de onda mucho más corta, alrededor de algunos Angstroms. Éstos son producidos cuando partículas eléctricamente cargadas con la energía suficiente, son desaceleradas. Tal

efecto se produce en tubo de rayos X, en el cual, el alto voltaje mantenido a través de los electrodos conduce a los electrones hasta llegar a un blanco de metal (el ánodo). Los rayos X son producidos en el punto de impacto y radían en todas las direcciones [139].

Ésta técnica de caracterización es posible por el descubrimiento de los Rayos X, el cual data del año 1895, por Wilhelm Röntgen. La técnica es de tipo no destructivo, y revela información de la estructura cristalina, composición química y propiedades físicas de los materiales y películas delgadas. Su funcionamiento se basa en hacer incidir un haz de rayos X a través de una molécula cristalina para obtener su patrón de difracción. Si los rayos X dispersados golpean un aplaca fotográfica, entonces producirán puntos en ésta. De ésta manera se obtiene el *Patrón de Difracción*. En sí, la difracción de Rayos

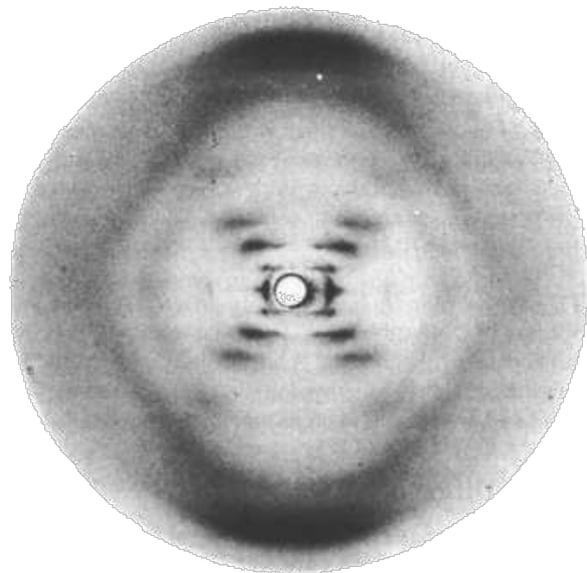


Figura 4.22.- Patrón de Difracción de Rayos X para ADN.

X es a menudo considerada un sub-conjunto de la dispersión de rayos X. Sin embargo, ambos, la dispersión y la difracción son, en general, fenómenos relacionados, y su distinción no siempre ha existido.

La importancia de la técnica de difracción de Rayos X es debido a que las propiedades y funciones de los materiales dependen en gran medida de su estructura cristalina. Con la instrumentación apropiada, ésta técnica se puede aplicar también al estudio del cambio de fase en función al estrés o temperatura, permitiendo medir el módulo de cristalinidad, y la estructura del material analizado. La forma en que se obtienen los datos anteriores, consta de los siguientes pasos:

1. Un haz de Rayos X se hace pasar a través de un cristal.
2. El cristal provoca la difracción del haz en un patrón predecible, basado en la estructura cristalina del átomo.
3. El resultado es por lo general un patrón de difracción como el que puede ser observado en la Figura 4.22.

La dispersión de Rayos X está basada en la ley de Bragg, $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$, en la cual n es un número entero, λ es la longitud de onda característica de los Rayos X, d es la distancia interplanar entre las filas de los átomos, y θ es el ángulo del haz de rayos X con respecto de esos planos. En primera instancia, un análisis de difracción de rayos X consiste de un conjunto de intensidades difractadas y el ángulo con el cual se observan. Éste patrón de difracción se puede interpretar como una huella digital química, y su identificación se puede constatar con una base de datos de patrones conocidos. En la Figura 4.23 podemos observar como ejemplo una difracción de rayos X típica para un polvo y un monocristal, en tal caso, óxido de zinc (ZnO) con un ángulo incidente de 1° [140].

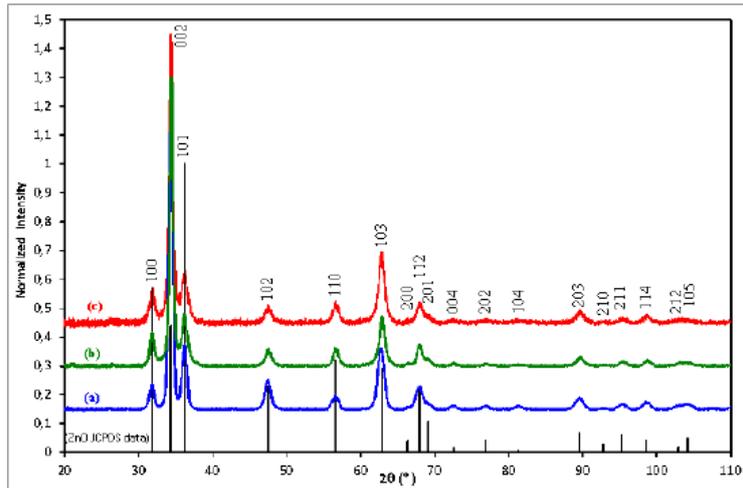


Figura 4.23.- Difracción de Rayos X (XRD) para óxido de zinc (ZnO) con un ángulo de incidencia de 1° . a) Sin dopar, b) con Aluminio (Al) al 1%, c) con Aluminio (Al) al 2% [141].



Figura 4.24.- Fotografía de un equipo de difracción de Rayos X modelo D8 Advance, marca Brunker

En la Figura 4.24 se puede observar la fotografía de un equipo de XRD, modelo D8 Advance, de la marca Bunker. Entre sus aplicaciones industriales resalta el control de calidad, y su modo de uso más habitual es el de polvos, aunque no se descarta su uso en fibras helicoidales, como el ADN. Los materiales que no pueden ser analizados por éste proceso son el vidrio, gases y líquidos, debido a la falta de un orden interno atómico en ellos [142].

4.7.- Análisis de Fluorescencia bajo luz UV

En la sección 1.5.7 se ha descrito brevemente el fenómeno de fluorescencia y su importancia en el desarrollo de biosensores. En ésta sección se explicará más detalladamente su origen y aplicación con lámparas UV en caracterización.

La fluorescencia es un tipo particular de luminiscencia, que caracteriza a las sustancias que son capaces de absorber energía en forma de radiaciones, y posteriormente, emitir parte de esa energía como radiación electromagnética con una distinta longitud de onda [143]. La energía total emitida en forma de luz es siempre menor a la energía total absorbida, y la diferencia entre ambas es disipada en forma de calor. En la mayoría de los casos, la longitud de onda emitida es mayor (y por lo tanto de menor energía) que la absorbida. En general, las sustancias fluorescentes tienen la capacidad de absorber energía de onda corta, como en este

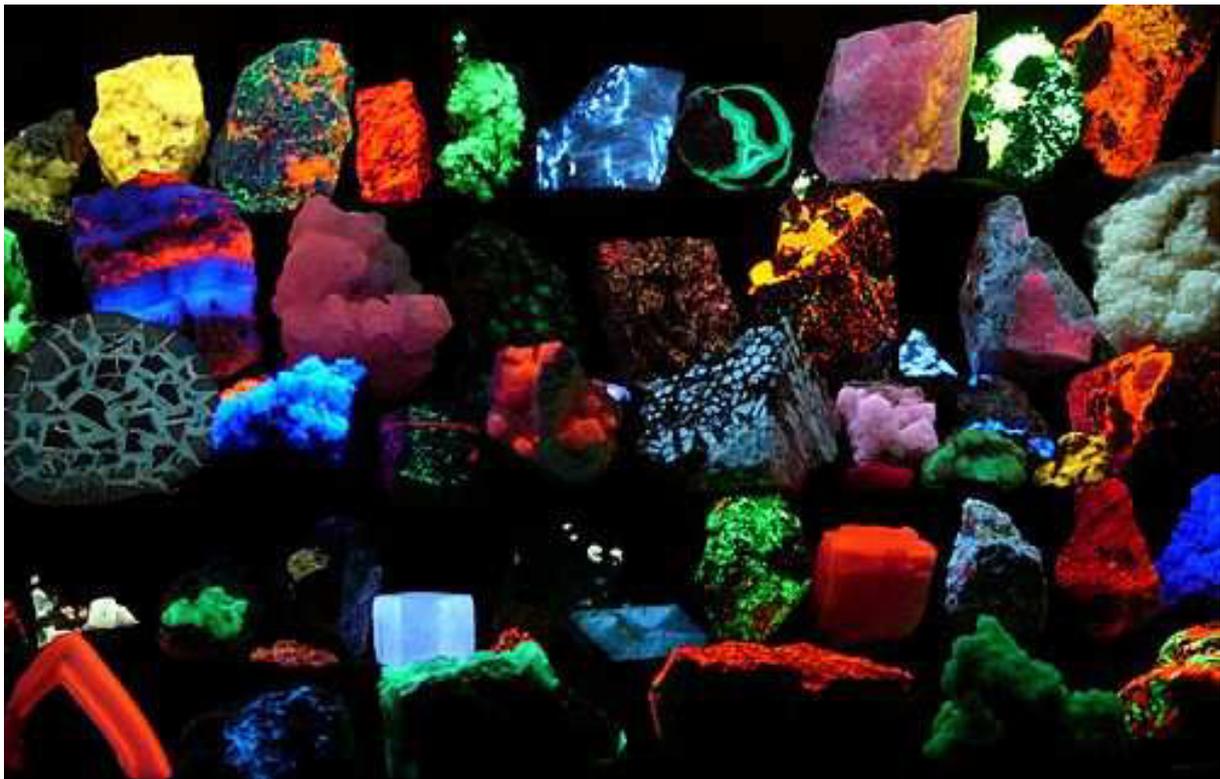


Figura 4.25.- Colección de 47 minerales iluminados con luz ultravioleta, emitiendo luz visible de diversos colores mediante el proceso de fluorescencia [144].

caso, los rayos de la luz UV. Los ejemplos más notables de fluorescencia se dan cuando la luz absorbida se encuentra dentro del rango ultravioleta del espectro, y la luz emitida se encuentra en la región visible.



Figura 4.26.- Mineral fluorita, de la categoría de minerales haluros, el cual presenta fluorescencia [144].

El mecanismo de fluorescencia típico implica tres pasos secuenciales, llamados absorción, disipación no

radiativa, y emisión. Éste ciclo es tan breve, que se encuentra en el orden de los nanosegundos, por lo cual se considera instantáneo. Las sustancias que son capaces de emitir luz al ser excitadas por diferentes tipos de radiación son denominadas “fluoróforos”. La variedad de colores en la fluorescencia se obtiene debido a la variación de la longitud de onda de emisión del compuesto fluorescente.

Entre sus principales aplicaciones prácticas se encuentra el análisis en mineralogía, sensores químicos (espectroscopía fluorescente), pigmentos y tintas,

detectores biológicos y lámparas fluorescentes.



Figura 4.27.- Pintura y plástico fluorescentes, iluminados por luz ultravioleta, por el artista Beo Beyond.

La primera observación de la fluorescencia fue descrita en 1560 por Bernardino de Sahagún. Ésta, fue un derivado de la madera de dos especies de árboles. Pero fue hasta el año de 1852 cuando se reportó la

“refrangibilidad”, es decir, un fenómeno en el que ocurre un cambio en la longitud de onda de la luz. En dicho experimento, George Gabriel Stokes descubrió la facultad de la fluorita y del cristal de uranio, para cambiar la luz invisible más allá del extremo violeta del espectro visible en luz azul. De éste experimento surgió el nombre de “fluorescencia”, pues fue derivado del mineral fluorita [145].



Figura 4.28.- Fotografía de una lámpara UV de luz negra, y su uso más común.

Si bien es conocido, en la naturaleza existen muchos organismos

que utilizan la fluorescencia para atraer alimento o pareja, o bien, para alejar a sus depredadores. Como ya se ha explicado, la fluorescencia se da bajo luz azul, conocida como luz UV. Para verificar si un compuesto emite fluorescencia, basta con colocarlo bajo la luz de una lámpara fluorescente. Ésta lámpara se compone de un tubo fluorescente, en el cual hay vacío parcial y una pequeña cantidad de mercurio. En éste tubo se hace pasar una corriente eléctrica, que excita los átomos de mercurio para emitir luz, la cual se encuentra en el rango del ultravioleta (UV), y es por lo tanto, invisible para el ojo humano. La razón por la cual podemos observada es debido a que dicho tubo se encuentra revestido con una capa de un material fluorescente llamado fósforo, el cual absorbe la luz ultravioleta, y la re-emite en el espectro visible.

La luz ultravioleta está comprendida en el rango de los 15 nm a los 400 nm. Según sus longitud de onda, se divide en varios subtipos, los cuales se pueden identificar en la Tabla 4.2. Las lámparas fluorescentes de luz negra

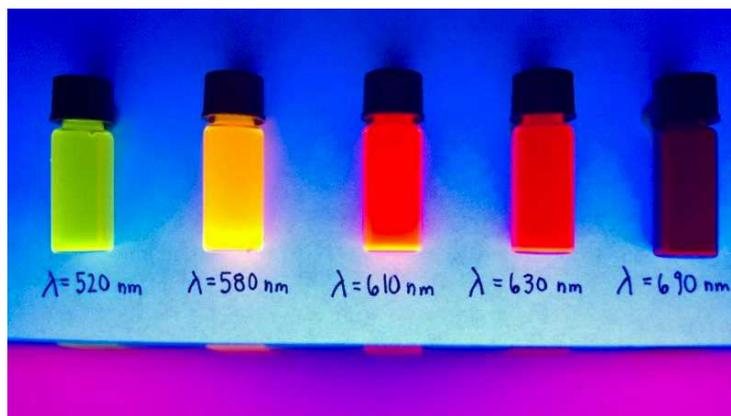


Figura 4.29.- Fotografía de Quantum Dots bajo luz UV para confirmar la longitud de onda de emisión de éstos.

emplean solo un tipo de fósforo en lugar de los varios usados en las lámparas fluorescentes normales y, en lugar del vidrio claro, se usa uno de color azul-violeta, llamado cristal de Wood. Ésta es la más usada para verificar fluorescencia en los laboratorios. El vidrio de Wood contiene óxido de níquel, y bloquea casi toda la luz visible que supere los 400 nm. El fósforo normalmente usado para un espectro de emisión de 368 nm a 371 nm puede ser tanto una mezcla de europio y fluoroborato de estroncio ($\text{SrB}_4\text{O}_7\text{F:Eu}^{2+}$), o una mezcla de europio y borato de estroncio

Tabla 4.2.- Subtipos de la luz UV

Nombre	Abreviatura	Longitud de onda (nm)	Energía por fotón (eV)
Ultravioleta extremo	EUV	121 – 10	10,25 – 124
Línea Lyman-alpha	H Lyman- α / Ly- α	122 – 121	10,16 – 10,25
Ultravioleta de vacío	VUV	200 – 10	6,20 – 124
Ultravioleta lejano (<i>far</i>)	FUV	200 – 122	6,20 – 10,16
Ultravioleta C (onda corta)	UVC	280 – 100	4,43 – 12,40
Ultravioleta medio (<i>middle</i>)	MUV	300 – 200	4,13 – 6,20
Ultravioleta B (onda media)	UVB	315 – 280	3,94 – 4,43
Ultravioleta cercano (<i>near</i>)	NUV	400 – 300	3,10 – 4,13
Ultravioleta A (onda larga)	UVA	400 – 315	3,10 – 3,94

($\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$), mientras que el fósforo usado para el rango de 350 nm a 353 nm es plomo asociado con silicato de bario ($\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}^+$) [146]. Los nanomateriales más analizados bajo esta técnica son los puntos cuánticos (quantum dots), en los cuales su emisión depende del tamaño de la nanopartícula. En la Figura 4.29 se observan puntos cuánticos de Teluro de Cadmio (CdTe).

4.8.- Prueba de Presión Extrema de 4 Balines

Éste test mide las propiedades tribológicas de los fluidos para verificar sus propiedades lubricantes. Para una mejor comprensión, la definición de tribología es la siguiente: es la ciencia que estudia los fenómenos de fricción, desgaste y lubricación de dos superficies en movimiento relativo. Es el puente que interrelaciona diferentes ramas de la ciencia como la química, la mecánica, la física, entre otras. Éste fenómeno de desgaste se puede representar por varios factores: adherencia, abrasión, corrosión y fatiga. Durante el proceso de lubricación, se forma una película entre las superficies de contacto, evitando el roce y desgaste en éstos a determinada presión. Cuando la presión máxima soportada por el fluido lubricante es sobrepasada, la película formada se rompe, impidiéndole soportar presiones extremas para su óptimo trabajo. [147].

Éste análisis ha tomado importancia debido a que en los últimos años en el área industrial se ha incrementado la investigación y desarrollo en el área de lubricantes a base agua con aditivos de nanopartículas, del tipo cerámico o de carbono. Tal es el caso de Sigralub, un lubricante a base agua hecho con grafito específicamente para forja [148]. Del mismo modo, la empresa nacional Gonher fue la primera en México en lanzar al mercado un lubricante automotriz con

nanopartículas, reduciendo el desgaste del motor hasta un 30%, otorgando efecto regenerativo en los espacios que dejan los metales cuando se expanden [149].

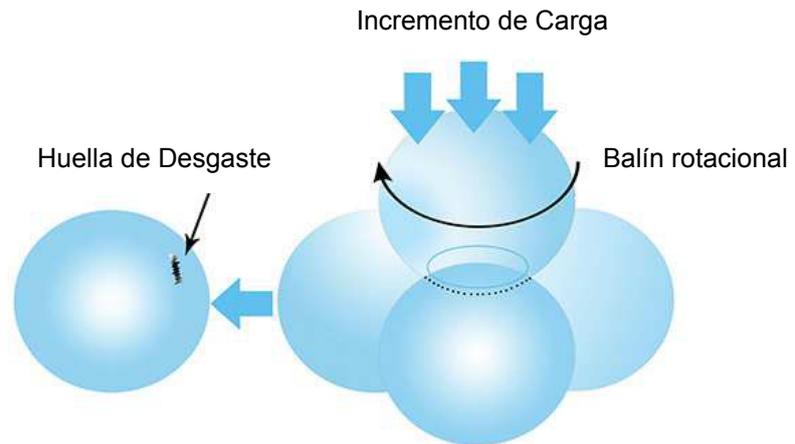


Figura 4.30.- Diagrama de funcionamiento de los 4 balines.

Se ha reportado el desarrollo de lubricantes a base agua con grafeno, disperso en el fluido por la adición de un surfactante para mantener su homogeneidad. Éste se ha reportado como un lubricante de alto rendimiento, y en comparación con agua destilada, sus resultados en el análisis de 4 balines mostraron una mejora del 81%, reduciendo la huella de desgaste [150].

Esta técnica de caracterización consiste en colocar el fluido a analizar en un contenedor, en el cual se colocan tres balines para el análisis. En la parte superior del contenedor, se coloca el cuarto balín, el cual será el que contenga el movimiento rotacional para generar la fricción. Cabe mencionar que los balines están fabricados de metal. En el balín superior, además de llevar un movimiento rotacional, se hará un incremento de carga de manera constante, a una temperatura definida. Tal incremento de carga dependerá del tipo de fluido a analizar y los datos que se deseen obtener. El estándar sugiere un incremento de 0 a 7200 Newtons (N) en un periodo de 18 segundos, a temperatura ambiente, es decir, 25° C, para obtener información de las propiedades tribológicas a presiones extremas [151].

La manera en que se determinan las propiedades tribológicas de un fluido en esta técnica de caracterización consta de dos mediciones. La primera, basada en la



Figura 4.31.- Fotografía del mecanismo contenedor de una máquina Tester de 4 balines

huella de desgaste que queda en los balines del contenedor una vez terminada la prueba, y la segunda, el rompimiento de la película lubricante a determinada presión, para concluir la presión máxima de dicho lubricante. La presión máxima que puede tener un fluido se encuentra en función de la huella de desgaste en los balines, y está determinada por la siguiente fórmula:

$$p_{oz} = 0.52 P_{oz} / d^2$$

Ecuación 4.3

donde p_{oz} es la presión máxima; P_{oz} es la presión en el punto de quiebre; d es el diámetro de la huella de desgaste.

El punto de quiebre de la película es llamado *scuffing*, y nos indica el límite de presión que soporta un fluido. Más allá de ese punto, la película de lubricante entre ambos cuerpos no evitará la fricción entre ellos, provocando puntos de quiebre que tienen la posibilidad de propagarse en el material, permitiendo una destrucción de micro a macro escala. La adición de nanopartículas a los lubricantes ha permitido incrementar considerablemente la resistencia a presiones extremas, disminuyendo las huellas de desgaste y aumentando las presiones máximas soportadas de éstos [152].

4.9.- Block on Ring

Esta técnica de caracterización es utilizada en pruebas tribológicas para medir el desgaste por deslizamiento. Tal desgaste redefine como la pérdida progresiva de material, que resulta del deslizamiento entre 2 materiales, uno contra el otro, en el área de contacto que se encuentra bajo la carga. El tipo de desgaste mencionado ocurre muy a menudo en el área industrial, pues las máquinas contienen motores en operación que tienen fricción con otros materiales. Lo podemos encontrar principalmente en las áreas automotriz y aeroespacial, entre muchas otras. Este movimiento deslizante causa un roce mecánico que ocasiona veras marcas de desgaste y pérdida de material en la superficie del bloque y anillo utilizados (Figura 4.32). Además del roce, el comportamiento de desgaste del material se ve influenciado por el ambiente de trabajo, como la carga normal, velocidad, corrosión y lubricación. El objetivo de este estudio es la evaluación de la huella de desgaste en un anillo en un ambiente seco versus un ambiente con lubricante. Es un test de suma importancia para la evaluación de las propiedades de fluidos lubricantes, en especial los que cuentan con adición de algunas partículas, como grafeno y CNT's.



Figura 4.32.- Piezas para el análisis Block on Ring

Durante el test, se aplica una carga normal en el sistema (Figura 4.33), donde un bloque de prueba es fijado en una posición, y el anillo girará con una velocidad seleccionada sometida a una carga. Por lo general, se utilizan 50ml del lubricante con nanopartículas (también llamados *nanofluidos*) que son colocados en el

contenedor de lubricante durante la prueba. El bloque y el anillo son fabricados de acero inoxidable 1018 y D2 respectivamente (bajo la norma AISI, del Instituto Americano del Hierro y el Acero) para ésta prueba, a temperatura ambiente (25° C), bajo una carga normal de



Figura 4.33.- Ilustración del equipo de carga de la prueba.

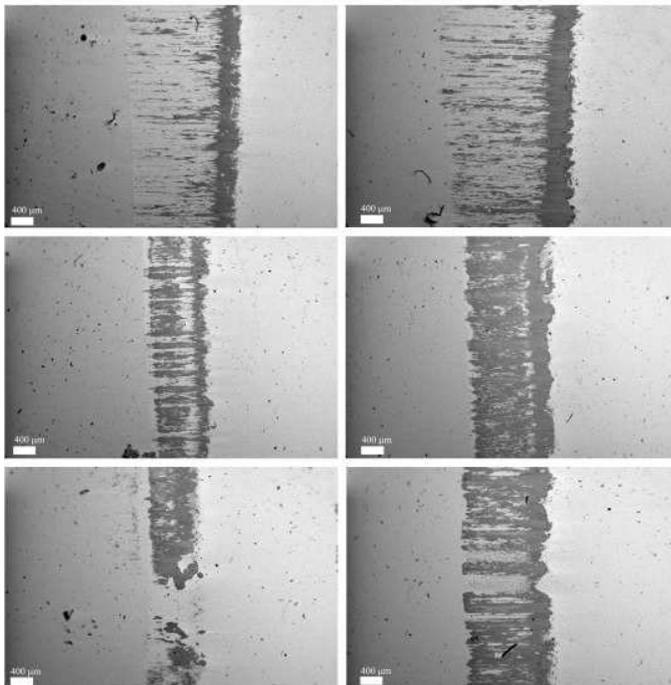


Figura 4.34.- Vista microscópica de de la huella de desgaste de este tipo de análisis [152].

750 Newtons, 200 rpm y un periodo de tiempo de 3600 s. Una vez terminada la prueba, se realiza la caracterización con ayuda de un SEM, y la anchura de la huella dejada en las piezas. El ancho de la marca dependerá de la efectividad del fluido, como se observa en la Figura 4.34 [153].

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En éste capítulo se presenta la caracterización de los MWCNT's obtenidos por el método de spray pirólisis, decorados con Aluminato de Estroncio para darles propiedades fluorescentes (como ha sido mencionado en el capítulo 3), con la adición de un óxido metálico, y los resultados del tratamiento químico de MWCNT's con grupos carboxilo para la obtención de nuevas nanoestructuras.

La síntesis de los MWCNT's se realizó sobre la superficie de fibras ópticas, dentro de un tubo de cuarzo, por lo que se obtuvo material en polvo que ha sido utilizado para la caracterización de Raman, UV-Vis y Difracción de Rayos X.

Se presenta el método propuesto para el tratamiento de MWCNT's como resultado de las investigaciones realizadas para la síntesis de nuevas nanoestructuras.

El análisis de espectroscopía Raman solo se ha realizado para un par de muestras, debido a la longitud de onda utilizada por el monocromador del equipo, pues ésta funciona en el rango de 500 a 600 nm, mismo rango de fluorescencia de las nanopartículas analizadas, aunado al ruido que se genera durante el análisis ocasionado por éste fenómeno. Las muestras analizadas por ésta técnica se describen en la sección 5.5.3, y 5.6.3.

En la sección 5.7 se presentan los resultados comparativos en tablas para las muestras obtenidas.

5.1.- MWCNT'S FUNCIONALIZADOS CON HEXALUMINATO DE ESTRONCIO DOPADO CON Óxido DE NEODIMIO

5.1.1.- Análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM

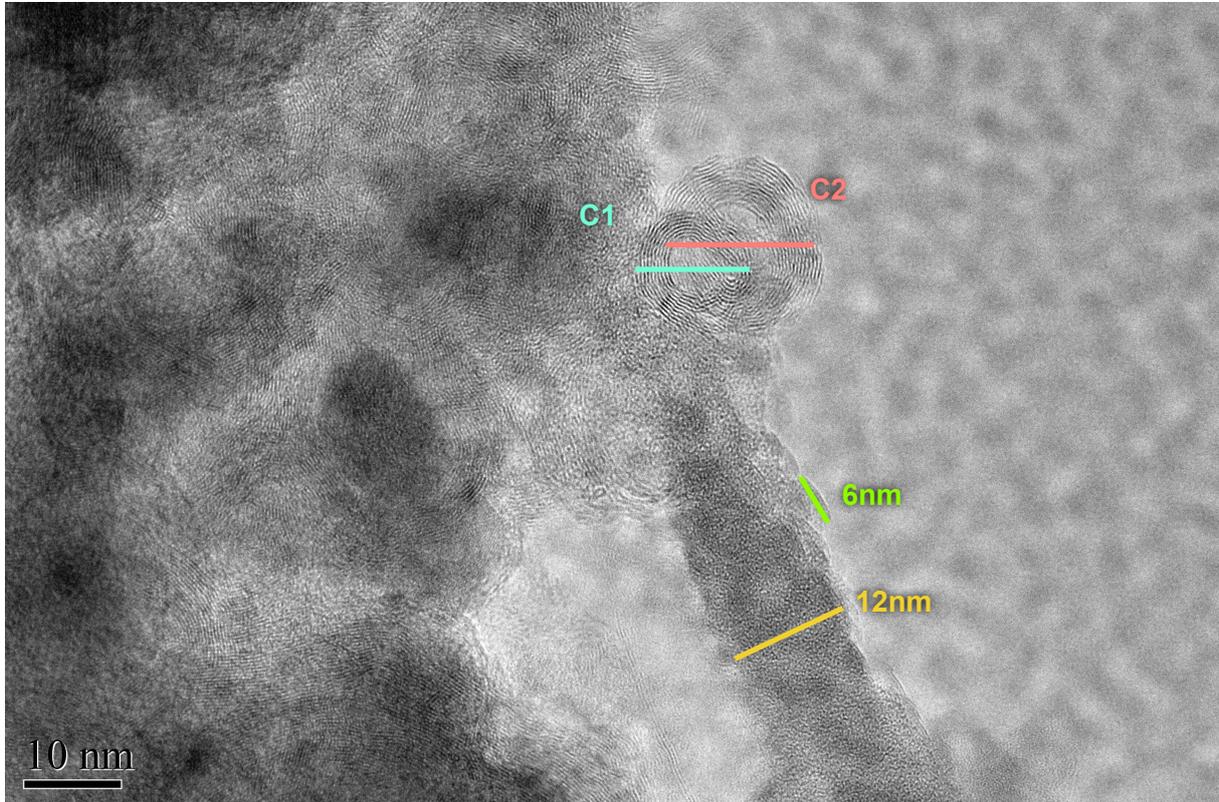


Figura 5.1.- Espectroscopía Electrónica de Transmisión para los MWCNT's con Aluminato de Estroncio y óxido de Neodimio.

Las muestras obtenidas por método de spray pirólisis fueron analizadas por medio del TEM, en el cual se observó la morfología tubular de los MWCNT's, decorados con Aluminato de Estroncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$), como se puede observar en la Figura 5.1, en la que se puede apreciar claramente un MWCNT, con material adherido a su superficie en forma de pequeñas esferas. Se aprecia también la formación de algunas nanocebollas (estructuras esféricas tipo fullerenos, pero con varias capas) que se han adherido a la superficie del MWCNT. A partir de las micrografías se pudieron determinar los

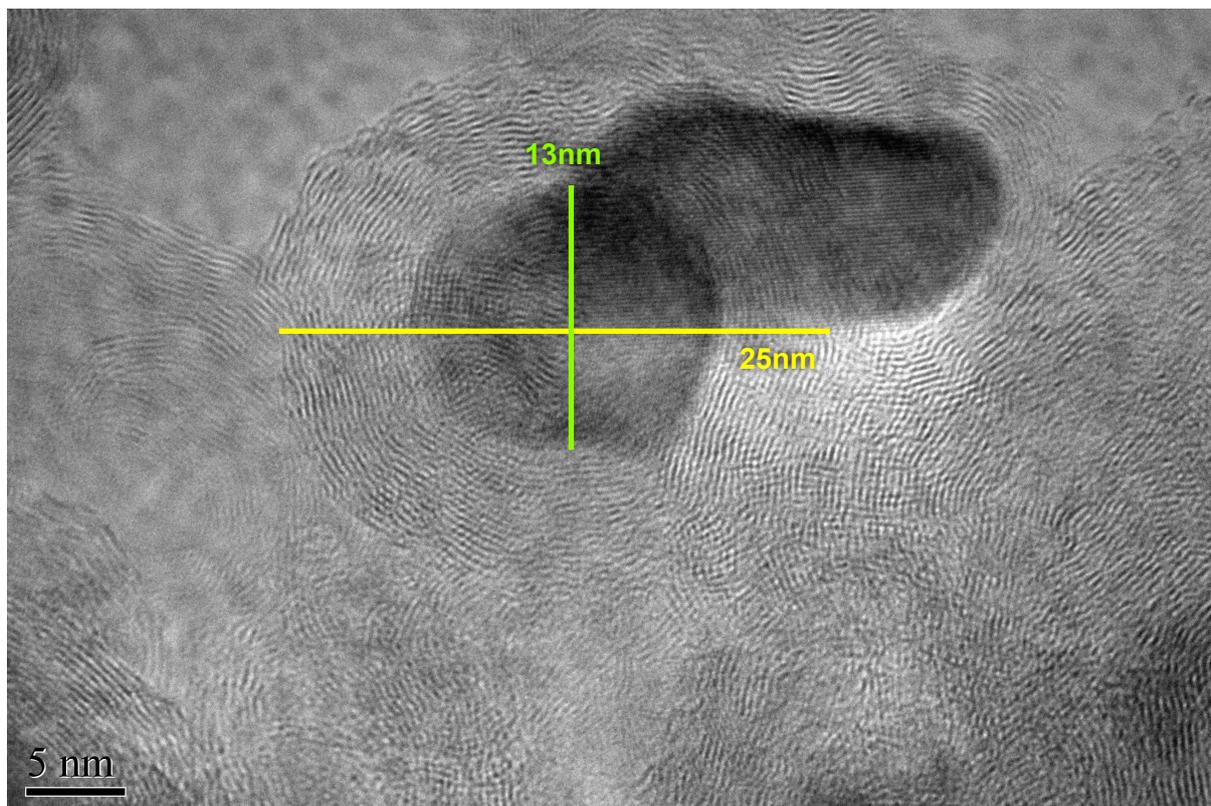


Figura 5.2.- Acercamiento de las nanocebollas con Aluminato de Estroncio y óxido de Neodimio.

siguientes datos: el diámetro del MWCNT mide alrededor de 12 nm, las esferas en su superficie, compuestas de nanopartículas de Aluminato de estroncio con Óxido de Neodimio, muestran un diámetro 6 nm, y las cebollas que se observan (identificadas como C1 y C2) tienen diámetros de 12 nm y 10 capas para C1, y 16 nm con 12 capas respectivamente. Se realizó un acercamiento para analizar a detalle otras nanocebollas obtenidas en la síntesis, y se pudieron detectar algunos cúmulos, como se observa en la Figura 5.2, en la cual se aprecian nanocebollas con material dentro. Éste material se puede atribuir al metal utilizado como catalizador durante la síntesis. Se puede apreciar un aumento de tamaño considerable en éstas nanocebollas, registrando un diámetro de 25 a 30 nm en su última capa, e

internamente de 13 nm. Las nanocebollas de la Figura 5.2 cuentan con hasta 20 capas, con un espacio de 0.5 nm entre cada capa de la nanoestructura.

5.1.2.- Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido, SEM

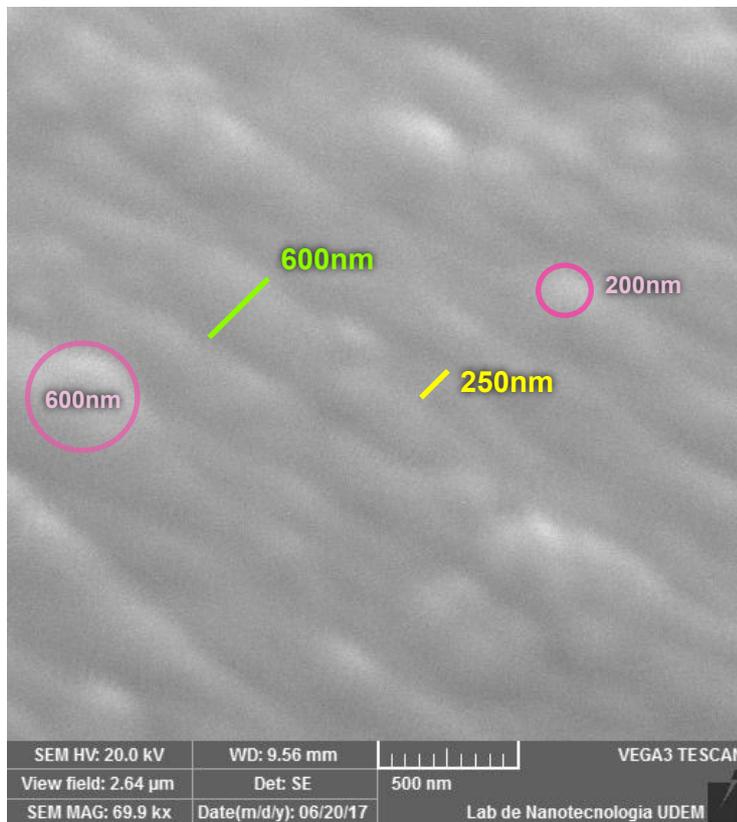


Figura 5.3.- SEM superficial de los MWCNT's con SrAl₁₂O₁₉ + Nd₂O₃ depositado de manera homogénea.

La microscopía de SEM nos permite observar la morfología de los MWCNT's que fueron depositados en la superficie de una fibra óptica. Fue realizada en modelo Vega 3 de Tescan, el cual ofrece un filamento de Hexaboruro de Lantano (LaB₆) como fuente de electrones [154]. Ésta nos permite ver con mayor nitidez que se han obtenido

estructuras tridimensionales tipo bosque de MWCNT's, con nanopartículas cerámicas (SrAl₁₂O₁₉ + Nd₂O₃) decorando su última capa.

En la Figura 5.3 se puede observar la microscopía con una escala de 500 nm. El material se depositó de manera homogénea, mostrando ligeras aglomeraciones en la superficie. Es posible observar marcas paralelas, resultado del flujo del gas Nitrógeno (N) en el sistema durante el proceso de

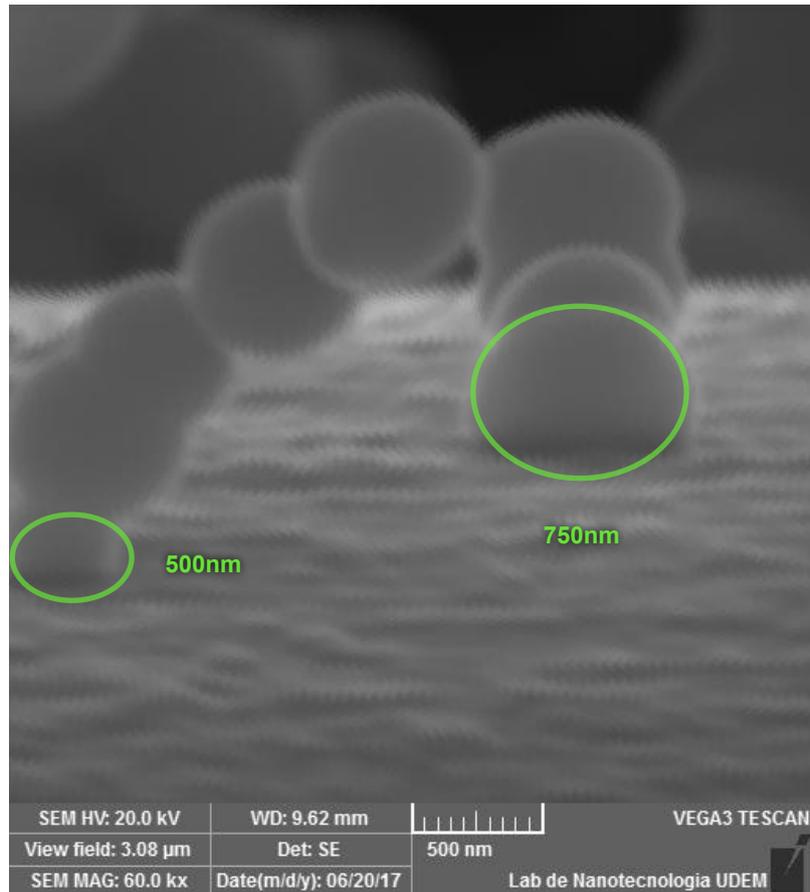


Figura 5.4.- Acercamiento en SEM del material $SrAl_{12}O_{19} + Nd_2O_3$ depositado en la superficie.

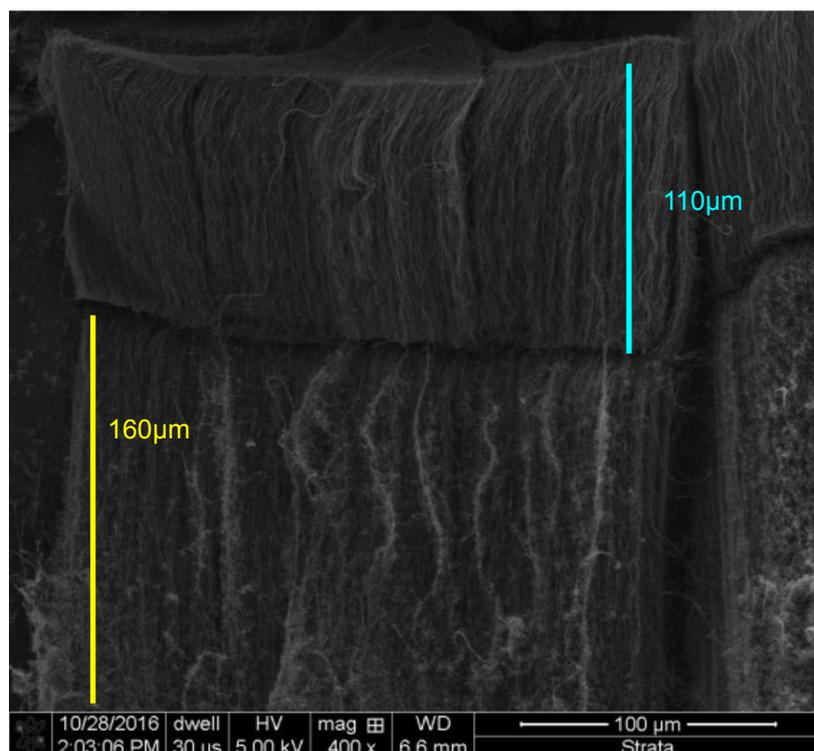


Figura 5.5.- SEM de corte transversal, en el que se observa la estructura tipo bosque de los MWCNT's.

síntesis. La distancia entre éstas marcas va desde 250 hasta 600 nm. Las aglomeraciones más grandes depositadas tienen un rango de 200 a 600 nm de diámetro. Se realizó un acercamiento a un cúmulo de esferas en la superficie, las cuales se estructuraron en forma de arco sobre los MWCNT's, ampliando el rango del diámetro hasta 750 nm. Esto se puede observar en la Figura 5.4, en la cual se aprecia la unión de 8 cúmulos uniformes, así como el material depositado de manera homogénea bajo éstas. En la Figura 5.5 se realizó un análisis de corte transversal, en el cual se observa el crecimiento alineado de los MWCNT's con partículas en su superficie.

5.1.3.- Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier, FTIR

Como se ha mencionado en el capítulo 4, ésta técnica de caracterización nos brinda la huella digital de nuestras muestras. Se ha

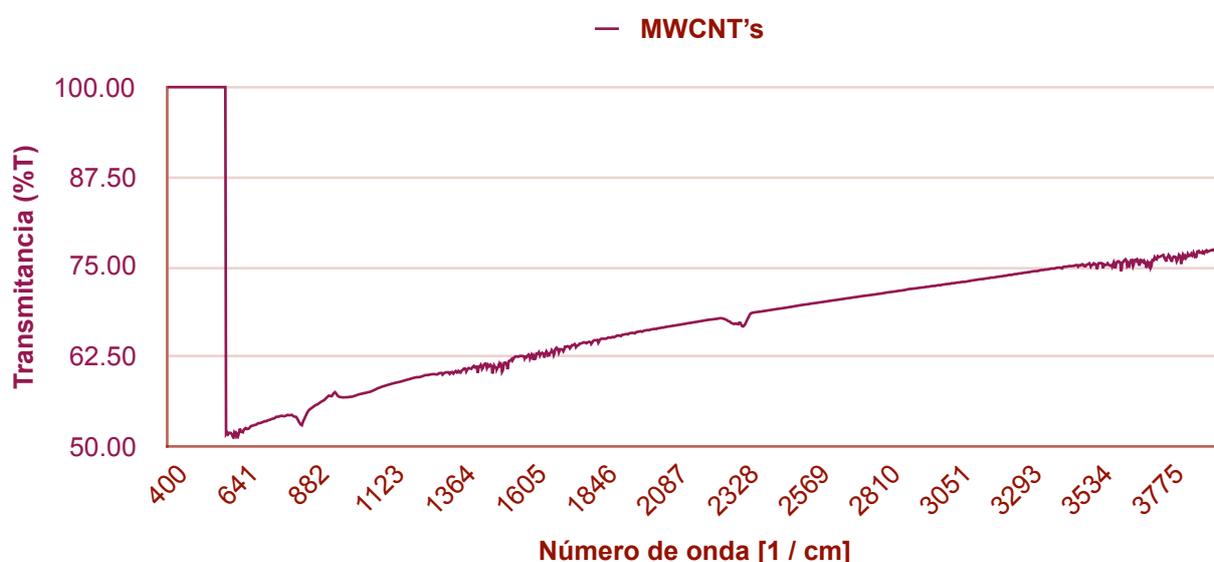


Figura 5.6.- Espectro FTIR para una muestra de MWCNT's obtenidos por el método de Spray Pirólisis sin adición de Nanopartículas.

utilizado un FTIR modelo Nicolet iS10 de Thermo Scientific, usando un cristal de germanio en modo de absorbancia. En primera instancia, se ha realizado el análisis de una muestra de MWCNT's obtenida por éste método sin nanopartículas adicionales, cuyo FTIR se muestra en la Figura 5.6, para tenerla como blanco al caracterizar el resto de las muestras. La muestra fue analizada en un barrido de 64 tomas, son los MWCNT's en polvo, en el cual no se observan picos característicos de grupos radicales. Se observan un par de intensidades en 850 y 950 cm^{-1} , pero señales solo complementarias, pues los estiramientos C-C, C-N y C-O caen en la misma región. Aparecen varias señales en función del número de hidrógenos. Señales débiles, pero agudas, que pueden aumentar significativamente en presencia de grupos polares. No se detecta presencia de defectos estructurales o grupos radicales en la región de 2500 a 4000 cm^{-1} . En la Figura 5.7 se aprecia el espectro para los MWCNT's con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Neodimio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ +

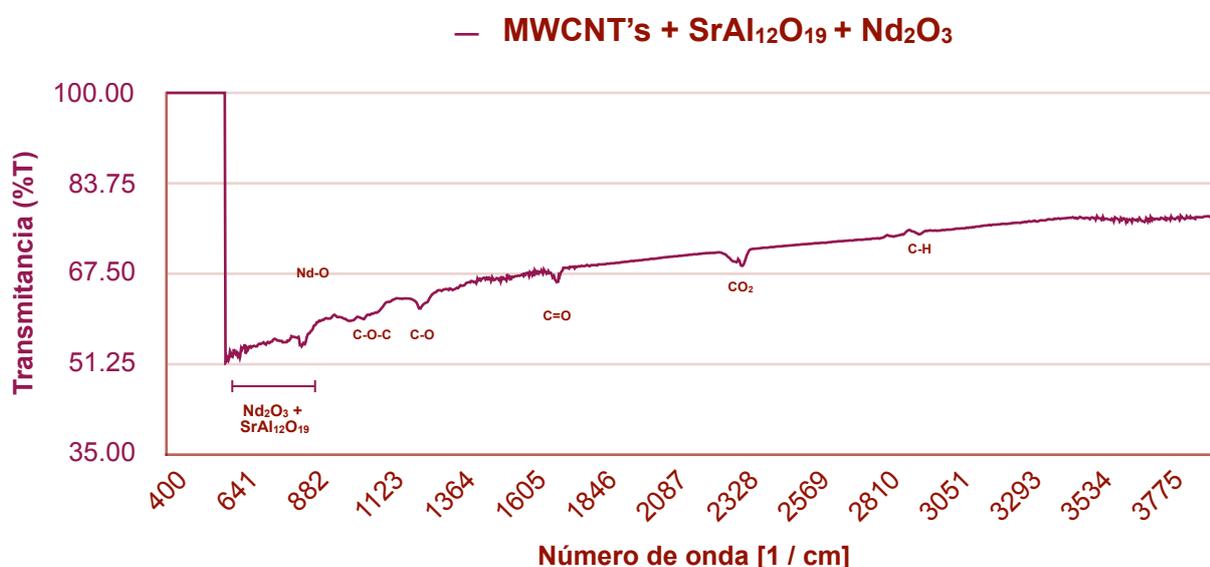


Figura 5.7.- Espectro FTIR para la muestra de MWCNT's con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Neodimio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ + Nd_2O_3).

Nd_2O_3). Ésta funcionalización muestra señales en el rango de 1000 a 1800 cm^{-1} . El rango comprendido entre los valores de 950 a 1250 cm^{-1} nos indica la unión de grupos polares, lo que nos confirma la decoración efectiva de los MWCNT's con las nanopartículas añadidas, siendo específica del Neodimio la señal de 800 a 850 cm^{-1} . El pico en la región de 1700 - 1800 cm^{-1} nos indica la presencia de un enlace éster, que es originado por el enlace de un grupo alcohol (-OH) y ácido carboxílico (-COOH). Tal pico surge del proceso de decoración, en el cual se funcionalizan las nanopartículas en la superficie de los MWCNT's previamente dispersas en alcohol isopropílico, durante el proceso de síntesis. Dichas partículas se añaden en la mitad del tiempo que el Tolueno con ferroceno para formar los MWCNT's.

5.1.4.- Análisis de Espectroscopía UV-Visible

Ésta técnica de caracterización se ha utilizado para verificar la pureza de los MWCNT's obtenidos. Las muestras en polvo han sido diluidas en agua destilada para su análisis, siendo dispersadas con un sonicador. Se analizó en primer lugar la muestra con la propiedad de fluorescencia, colocada en cubetas de cuarzo, y el espectro fue realizado en el rango de 190 - 900 nm en modo de de transmitancia. En segundo lugar, se analizó la muestra de los MWCNT's decorados con las nanopartículas fluorescentes que contienen el Óxido de Neodimio (Nd_2O_3), en el mismo rango. La Figura 5.8(a) y (b) presenta el espectro UV-Visible analizado para las nanopartículas fluorescentes y los MWCNT's, respectivamente. Es posible observar que el espectro de la Figura 5.8 a) no presenta transmitancia a partir de 689 nm, lo

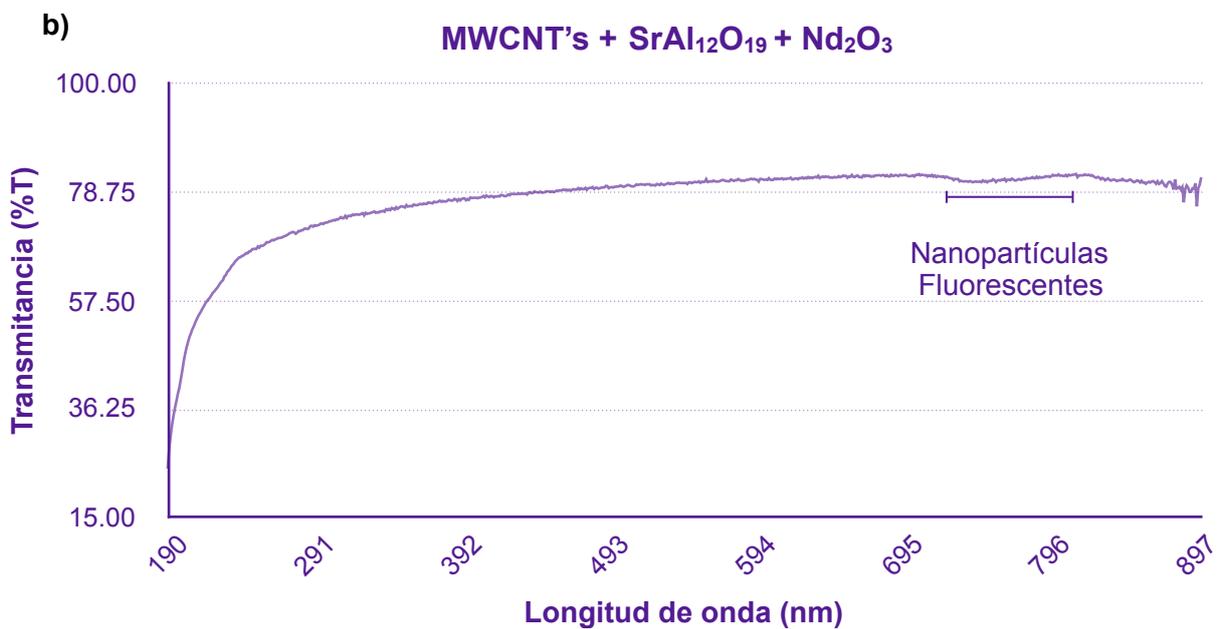
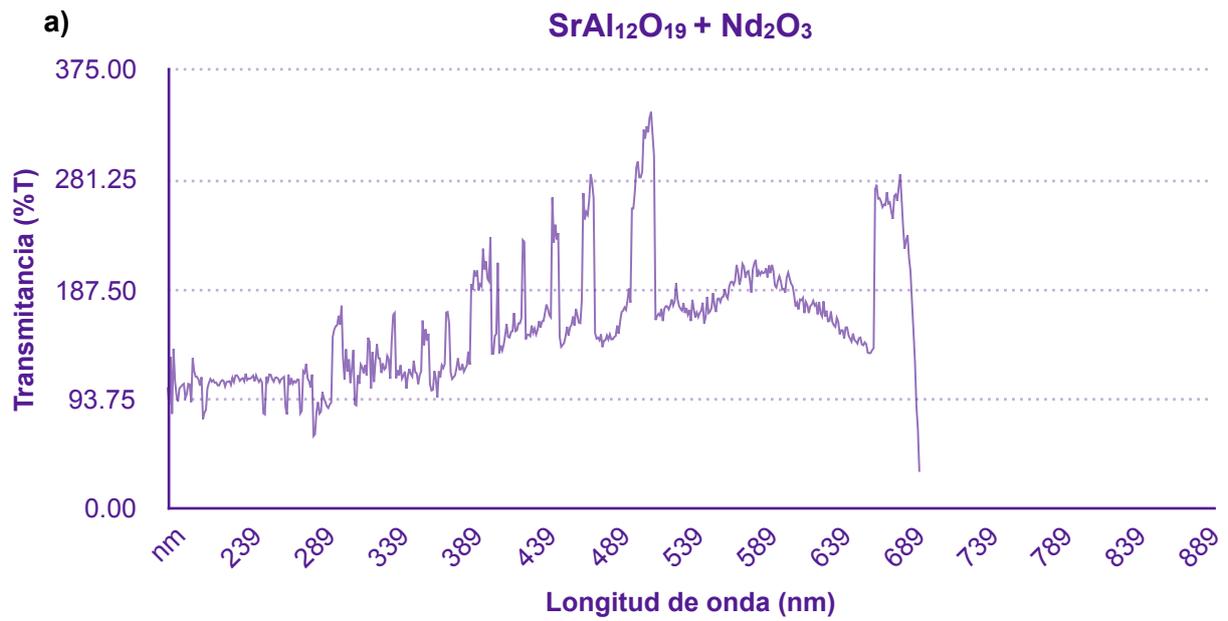


Figura 5.8.- Espectro UV-Vis para la muestra 1. a) Espectro para las nanopartículas de Aluminato de Estroncio más Óxido de Neodimio (SrAl₁₂O₁₉ + Nd₂O₃). b) Espectro obtenido de los MWCNT's con las nanopartículas.

cual nos indica que la fluorescencia sólo es observable hasta esa longitud de onda, lo cual podría indicar que la transición de los electrones se ve afectada por la distribución del rango de las nanopartículas, pues éstas se dan a diferentes niveles de energía al ser expuestas a la luz UV-Visible. Los picos de absorción presentes en el espectro corresponden a éstas transiciones. [155]. En la figura 5.8 b) El pico mayor de absorción se da a 190 nm, mostrando una ausencia de picos en el espectro en el rango de 400 a 900 nm. Esto se debe probablemente a la baja densidad de estados, lo cual puede turnarse en una absorción más débil de la luz en el rango de longitudes de onda mayores [156].

5.1.5.- Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X nos da información sobre la posición de los átomos en el plano cristalográfico, y las propiedades físicas de los materiales, permitiéndonos comprender la estructura atómica de nuestro compuesto y las nanopartículas utilizadas para la presente investigación. En estudios previos para los MWCNT's [157], se puede verificar que la intensidad máxima en XRD para éstos se encuentran en el ángulo de 26.0° , mostrando este pico amplio desde el ángulo 15.0° hasta el 35.0° , y a los 44.0° . En la Figura 5.9 se aprecian los análisis correspondientes. En primera instancia, Figura 5.9, a), se ha analizado la composición del Aluminato de Estroncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$) para determinar los ángulos característicos de dicho material, el cual corresponde a la tarjeta JCPDS archivo No. 80-1195; en la gráfica b) se aprecia el ion de

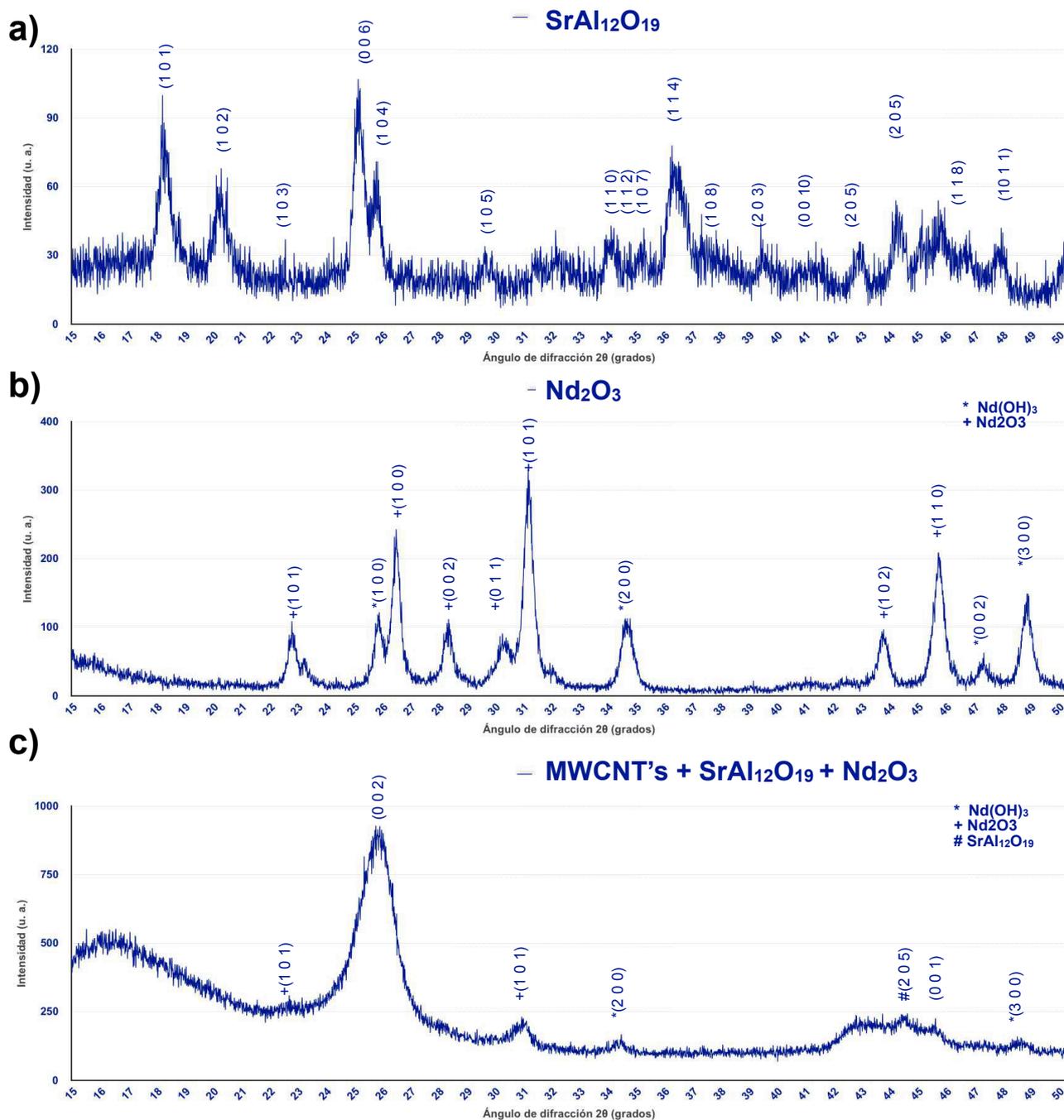


Figura 5.9.- Espectro de Difracción de Rayos X para muestra en polvo de a) Aluminato de Estroncio (SrAl₁₂O₁₉), b) Óxido de Neodimio (Nd₂O₃), c) MWCNT's con Aluminato de Estroncio más Óxido de Neodimio (SrAl₁₂O₁₉ + Nd₂O₃).

óxido de neodimio (Nd₂O₃) utilizado para la funcionalización, en el cual observamos un pico relativamente débil en el ángulo de 30.8°, correspondiente al plano (0 1 1), lo cual indica que es un cristal amorfo o con una cristalización muy pobre, de acuerdo a la tarjeta JCPDS archivo No.

83-2035. Los picos más fuertes, observados en los planos (0 0 1) y (0 0 2) indican la posibilidad de la formación de una partícula más grande. Se observa además la presencia de algunos planos cristalinos correspondientes al $\text{Nd}(\text{OH})_3$, compuesto que posiblemente se formó durante el proceso de síntesis de la nanopartícula; finalmente en la gráfica c) se presenta el análisis de los MWCNT's sintetizados, ya funcionalizados con los materiales de a) y b). Se puede apreciar que está presente un pico entre 25.0° y 26.0° , el cual nos confirma claramente que han sido removidas todas las impurezas catalíticas [158], y unos pequeños picos en ese mismo ángulo, los cuales corresponden al Aluminato de Estroncio, mientras que los picos en los ángulos 26.5° y 34.0° corresponden al ion Neodimio. La presencia de la cresta entre los ángulos 42.0° a 45.0° , corresponde a la unión de los compuestos de a) y b) [159].

5.1.6.- Análisis de Fluorescencia

El análisis de bajo luz ultravioleta se ha implementado para verificar que la propiedad de fluorescencia no se ha perdido al funcionalizar el Aluminato de Estroncio + Óxido de Neodimio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Nd}_2\text{O}_3$) en la superficie de los MWCNT's obtenidos, y verificar la longitud de onda de emisión. Para ello, se han sometido los materiales a ser observados en una lámpara UV, con un rango de emisión de 368 a 371 nm. Los MWCNT's obtenidos en polvo (Figura 5.10) muestran excelente respuesta bajo luz UV, pues se puede apreciar fluorescencia casi en la totalidad de la muestra analizada. En la Figura 5.11 se aprecia la fotografía de los MWCNT's depositados en la superficie de la fibra



Figura 5.10.- Muestra de MWCNT's en polvo con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Neodimio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Nd}_2\text{O}_3$) observados bajo luz UV.

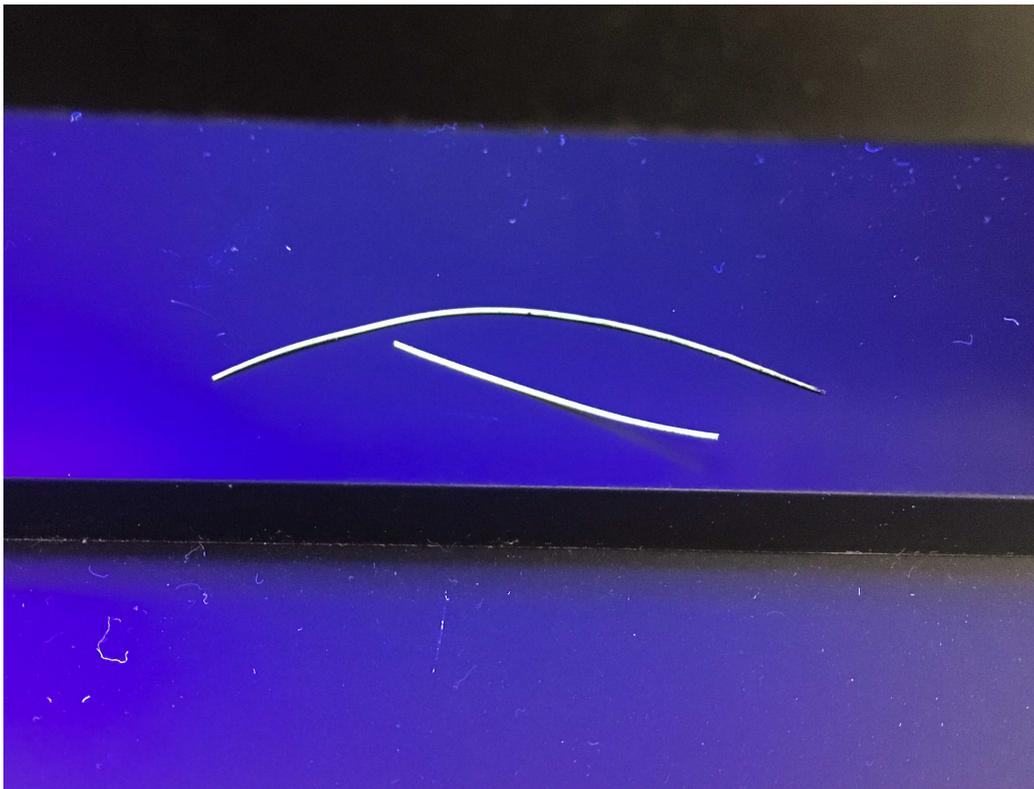


Figura 5.11.- Muestra de MWCNT's depositados sobre la fibra óptica con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Neodimio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Nd}_2\text{O}_3$) observados bajo luz UV.

óptica, en la cual se puede observar emisión en color amarillo bajo luz UV. La diferencia entre la longitud de onda de emisión del polvo a la fibra óptica se debe probablemente a la unión de los MWCNT's con el polímero utilizado como recubrimiento para dicha fibra, pues se aprecia mejor la emisión en la segunda, la cual muestra una longitud de onda aproximada de 570 y 590 nm.

5.2.- MWCNT'S FUNCIONALIZADOS CON HEXALUMINATO DE ESTRONCIO DOPADO CON Óxido DE EUROPIO

5.2.1.- Análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM

El análisis de TEM para los MWCNT's obtenidos con Aluminato de Estroncio y Óxido de Europio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Eu}_2\text{O}_3$), ilustrado en la Figura 5.12, muestra la morfología tubular del material sintetizado. Se pueden apreciar también las capas que lo conforman se confirma la adhesión a su superficie del material cerámico de manera efectiva, observando que no fue de manera homogénea en toda la superficie, pues muestra algunas aglomeraciones en distintos sitios del MWCNT. Se aprecian entre 9 y 10 capas en ésta síntesis, con un diámetro promedio de 12 nm. Los cúmulos de cerámico en la superficie muestran un diámetro máximo de 8 nm. A partir de la micrografía se puede determinar que los MWCNT's no contienen material en su interior.

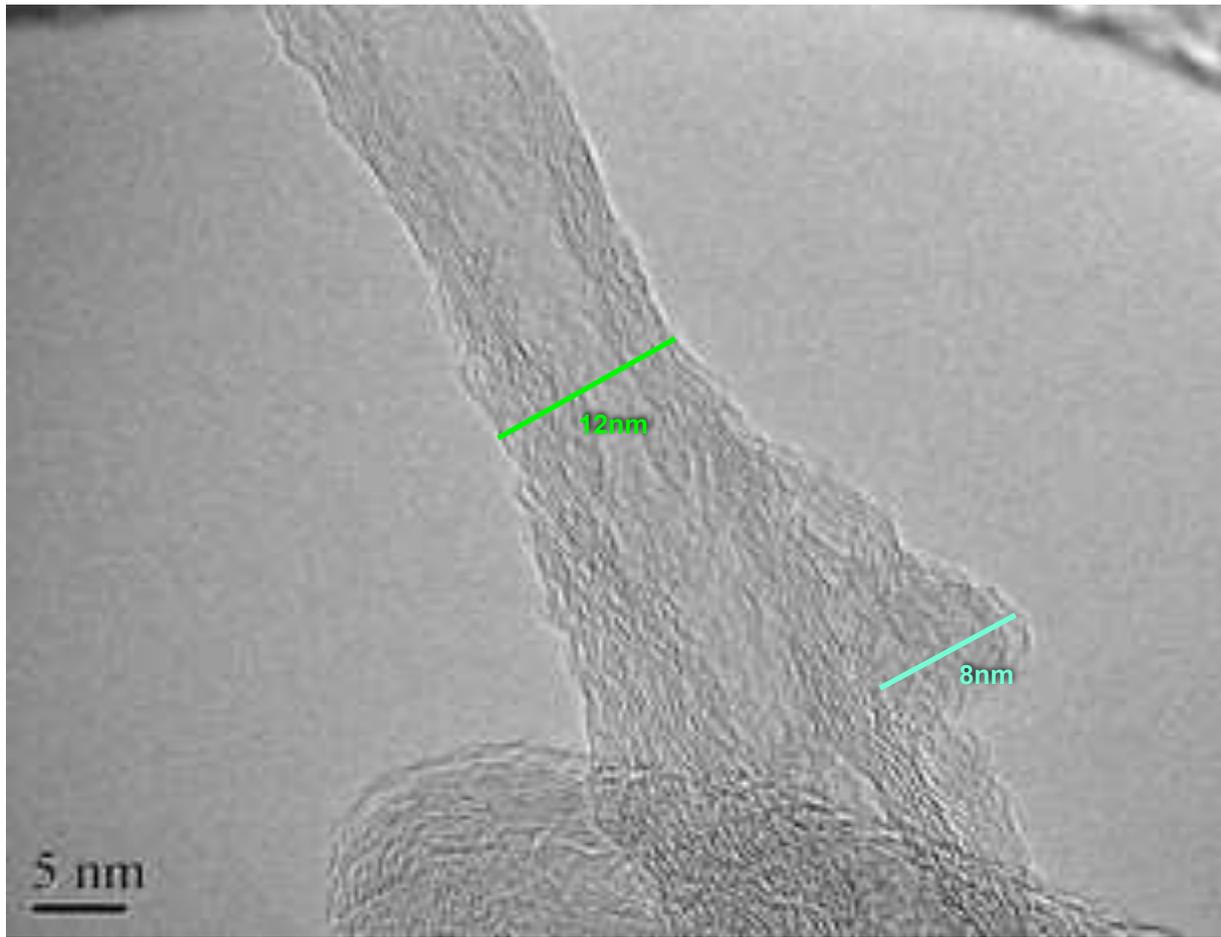


Figura 5.12.- Muestra de MWCNT's con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Europio ($SrAl_{12}O_{19} + Eu_2O_3$) analizado en TEM.

5.2.2.- Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido, SEM

A partir de ésta técnica de caracterización se pudo observar la morfología de los MWCNT's y de esta manera verificar la obtención del modelo nanobosque, con nanopartículas de Aluminato de Estroncio más Óxido de Europio ($SrAl_{12}O_{19} + Eu_2O_3$). En la Figura 5.13 se puede apreciar el análisis de TEM para la fibra óptica con los MWCNT's en su superficie. Debido a la saturación de la deposición superficial del cerámico, no ha sido posible observar a detalle los MWCNT's. Sin embargo, se aprecia una deposición

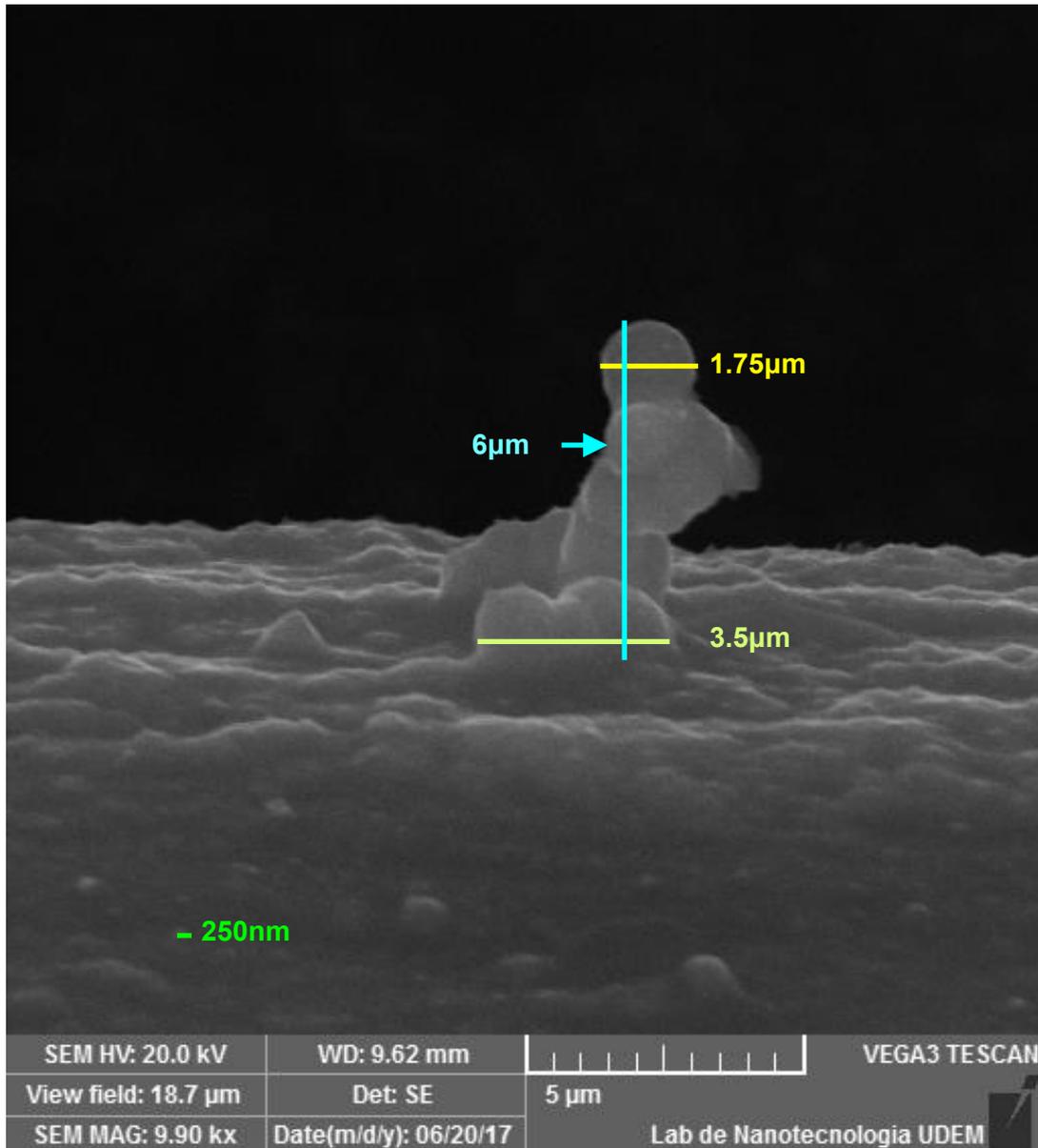


Figura 5.13.- Muestra de fibra óptica con MWCNT's más Aluminato de Estroncio y Óxido de Europio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Eu}_2\text{O}_3$) analizado en SEM.

uniforme en la superficie de la fibra óptica del material que brindará las propiedades fluorescentes.

De ésta microscopía se puede observar una aglomeración del material cerámico, mostrando cúmulos que van desde los 250 nm hasta 3.5 μm, en casos aislados. Es posible apreciar además una deposición de manera uniforme, al igual que en la muestra anterior, que ha sido posible gracias al

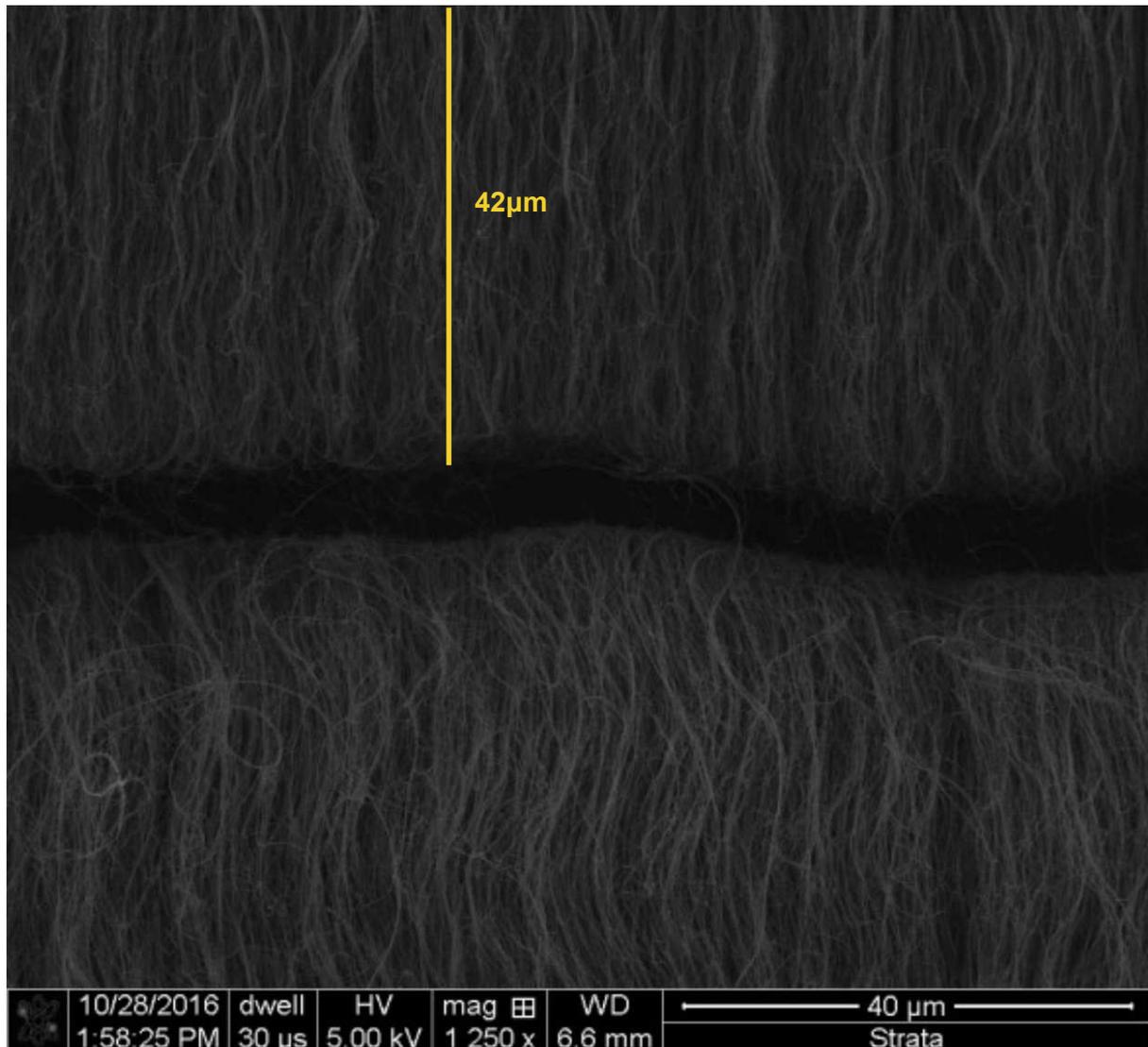


Figura 5.14.- Muestra de vista transversal de MWCNT's más Aluminato de Estroncio y Óxido de Europio ($SrAl_{12}O_{19} + Eu_2O_3$) analizado en SEM.

flujo del gas inerte del sistema. Se ha determinado que las aglomeraciones alcanzan una altura máxima de 6 μm.

En la Figura 5.14 se ha realizado un análisis para la vista transversal de los MWCNT's que nos ha permitido confirmar la estructura de un nanobosque. En ésta se puede apreciar un alineamiento vertical, y se ha podido calcular la longitud de los MWCNT's, que en ésta síntesis es de poco más de 42 μm.

5.2.3.- Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier, FTIR

Se realizó el FTIR en modo de transmitancia para el análisis de una muestra de MWCNT's obtenida por éste método para los MWCNT's adicionados con Aluminato de Estroncio más óxido de Europio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Eu}_2\text{O}_3$), el cual se observa en la Figura 5.15. Comparado con la muestra blanco, mostrada en la Figura 5.6, no se observan picos característicos de grupos radicales. Es conocido que las vibraciones correspondientes a los óxidos metálicos tienen lugar en longitudes de onda por debajo de 1000 cm^{-1} . Se observan un par de picos en 750 y 950 cm^{-1} , señales correspondientes al Óxido de Europio (Eu_2O_3) [160]. Aparecen varias señales en función del número de hidrógenos. Señales débiles, pero agudas, que pueden aumentar significativamente en presencia de grupos polares. No se detecta presencia de grupos radicales en la región de 2500 a 4000 cm^{-1} . Ésta funcionalización

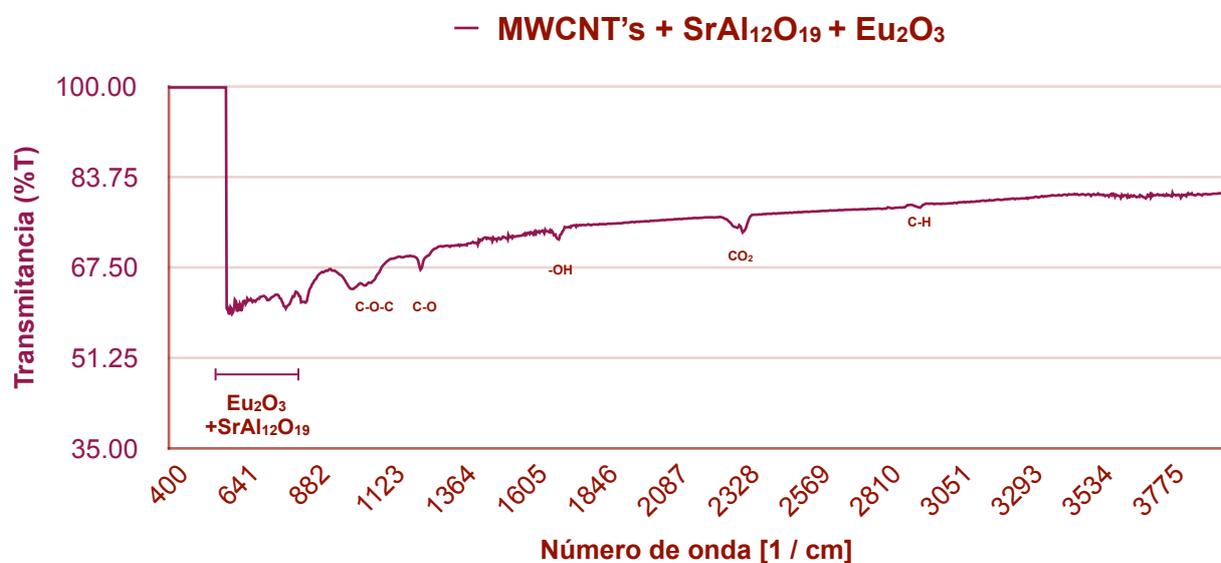


Figura 5.15.- Espectroscopía de FTIR MWCNT's más Aluminato de Estroncio y Óxido de Europio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Eu}_2\text{O}_3$).

muestra señales en el rango de 950 a 1800 cm^{-1} . El rango comprendido entre los valores de 950 a 1250 cm^{-1} nos confirma la funcionalización de los MWCNT's con las nanopartículas añadidas. El pico en la región de 1700 - 1800 cm^{-1} nos indica la presencia de un enlace éster, que es originado por el enlace de un grupo alcohol (-OH) y ácido carboxílico (-COOH), proveniente de la funcionalización, en la cual se depositan las nanopartículas en la superficie de los MWCNT's previamente dispersas en alcohol isopropílico, durante el proceso de síntesis. Dichas partículas se añaden en la mitad del tiempo que el Tolueno con ferroceno (utilizado como catalizador), para formar los MWCNT's.

5.2.4.- Análisis de Espectroscopía UV-Visible

Se ha realizado el análisis UV-Vis mediante el cual sea observado la pureza de los MWCNT's. Su espectro se puede observar en modo de transmitancia en la Figura 5.16 b), en el cual se muestra el pico mayor de absorción en 190 nm, sin presencia de picos en el espectro en el rango de 400 a 900 nm, lo cual podría ser debido a la baja densidad de estados. Se observa una ligera perturbación entre 700 y 800 nm, lo cual se relaciona con el Aluminato de Estroncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$), pues es el rango donde hay mayor transmisión para dicho compuesto (ver Anexo IV). Se tiene una perturbación menor en 330 nm, la cual se puede atribuir a la unión del cerámico con el ion Europio (Eu), pues como se observa en la figura 5.16 a), ésta es la longitud de onda con un pico mayor de transmisión. La pureza observada en la figura 5.16 b) se debe en gran medida a que no hay presencia de catalizador dentro de los MWCNT's, y a la ausencia de estructuras distintas, como las nanocebollas

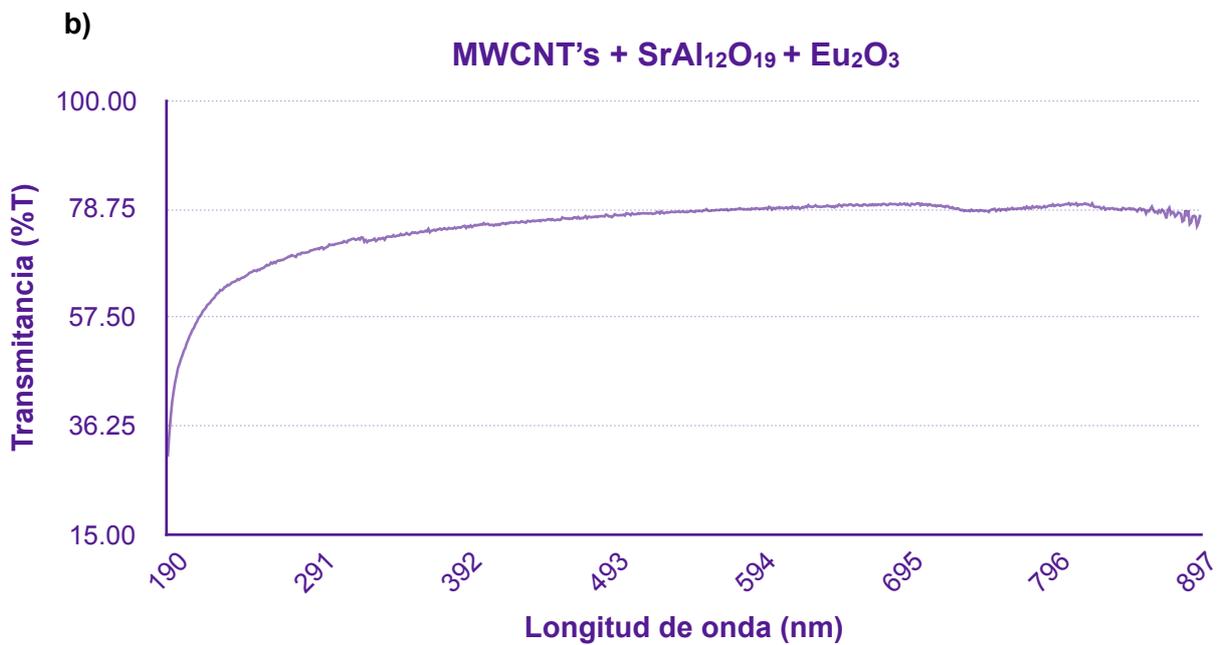
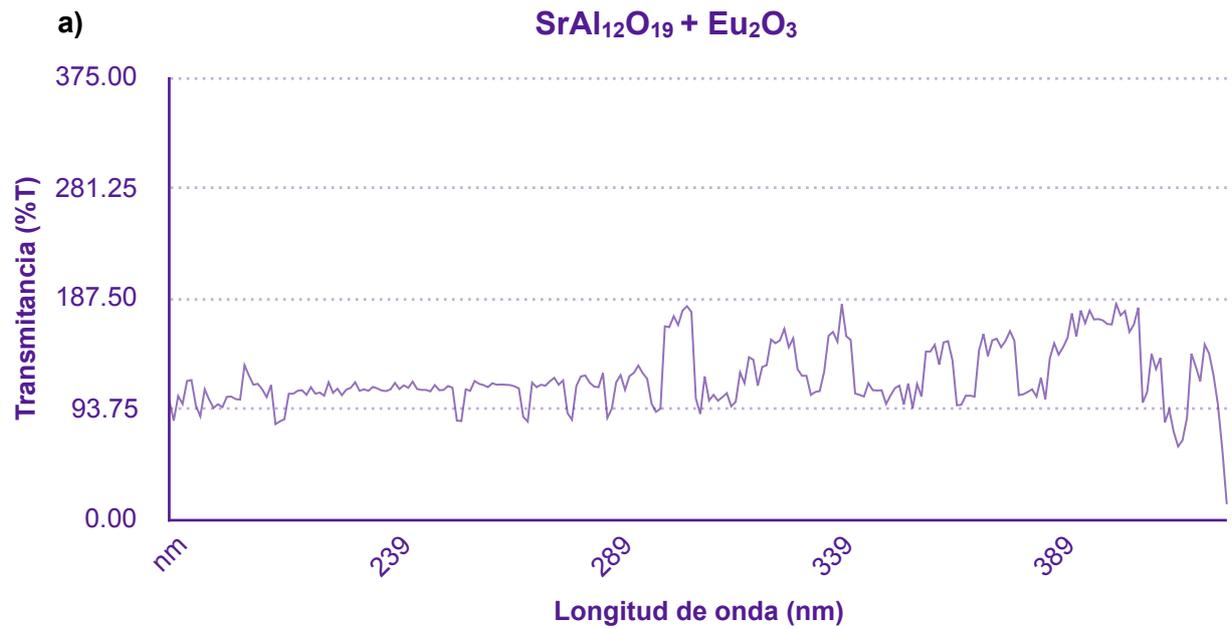


Figura 5.16.- Espectro UV-Vis para la muestra 2. a) Espectro para las nanopartículas de Aluminato de Estroncio más Óxido de Europio (SrAl₁₂O₁₉ + Eu₂O₃). b) Espectro obtenido de los MWCNT's con las nanopartículas.

obtenidas en el punto anterior, lo cual se verificó gracias al TEM en la sección 5.2.1, en la Figura 5.12. No se encontraron registros previos del estudio del Óxido de Europio (Eu_2O_3) con espectroscopia UV-Vis.

5.2.5.- Análisis de Difracción de Rayos X

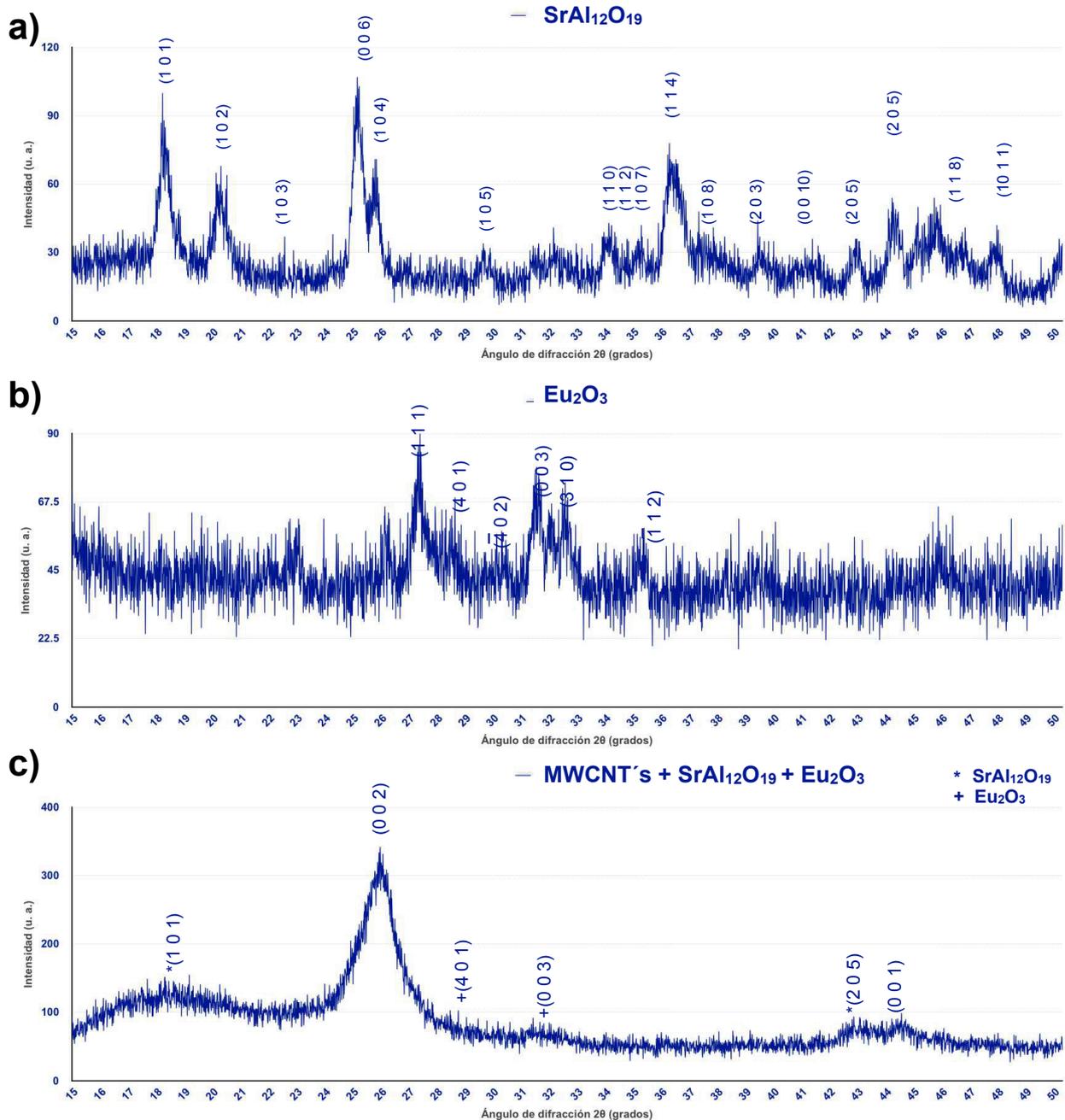


Figura 5.17.- Espectro de Difracción de Rayos X para muestra en polvo de a) Aluminato de Estroncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$), b) Óxido de Europio (Eu_2O_3), c) MWCNT's con Aluminato de Estroncio más Óxido de Europio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ + Eu_2O_3).

En la figura 5.17 se aprecian los espectros de difracción de rayos X para los materiales que componen la segunda síntesis. El apartado a) se ha explicado en la sección 5.1.6, al igual que los picos característicos para los MWCNT's, por lo que agilizaremos la interpretación a b) y c). En el apartado b) se aprecia el patrón de rayos X para el ion Europio, en el cual se tuvo mayor intensidad al ángulo de 28.7° , quedando en segundo lugar los picos en los ángulos 31.5° y 32.5° . Ésto nos confirma que el arreglo cristalino del ion es cúbico, y que además, no es térmicamente estable, al cual le corresponde la tarjeta JCPDS archivo No. 32-0380 [161]. En la figura 5.17, apartado c) se aprecia el patrón de los MWCNT's con los materiales adheridos a su superficie, en el cual se aprecian ligeras perturbaciones en los ángulos de 18.0° y 20.0° , correspondientes al Aluminato de Estroncio, al igual que la pequeña cresta observada del ángulo 43.0° a 44.5° . Se observa una elevación en los ángulos 31.0° a 32.0° , que corresponde al ion Europio, al igual que la observada en el ángulo de 46.0° . Se presenta una intensidad marcada en el ángulo característico de los MWCNT's, en el ángulo de 26.0° , lo que confirma la unión del Aluminato de Estroncio y el ion Europio.

5.2.6.- Análisis de Fluorescencia

Se han sometido las muestras obtenidas a un análisis bajo luz UV para confirmar la propiedad de fluorescencia del Aluminato de Estroncio + Óxido de Europio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Eu}_2\text{O}_3$) en los MWCNT's obtenidos, y verificar la longitud de onda de emisión. El rango de emisión de luz azul en la lámpara es de 368 a 371 nm. Se verificó la fluorescencia en primer lugar de los MWCNT's en

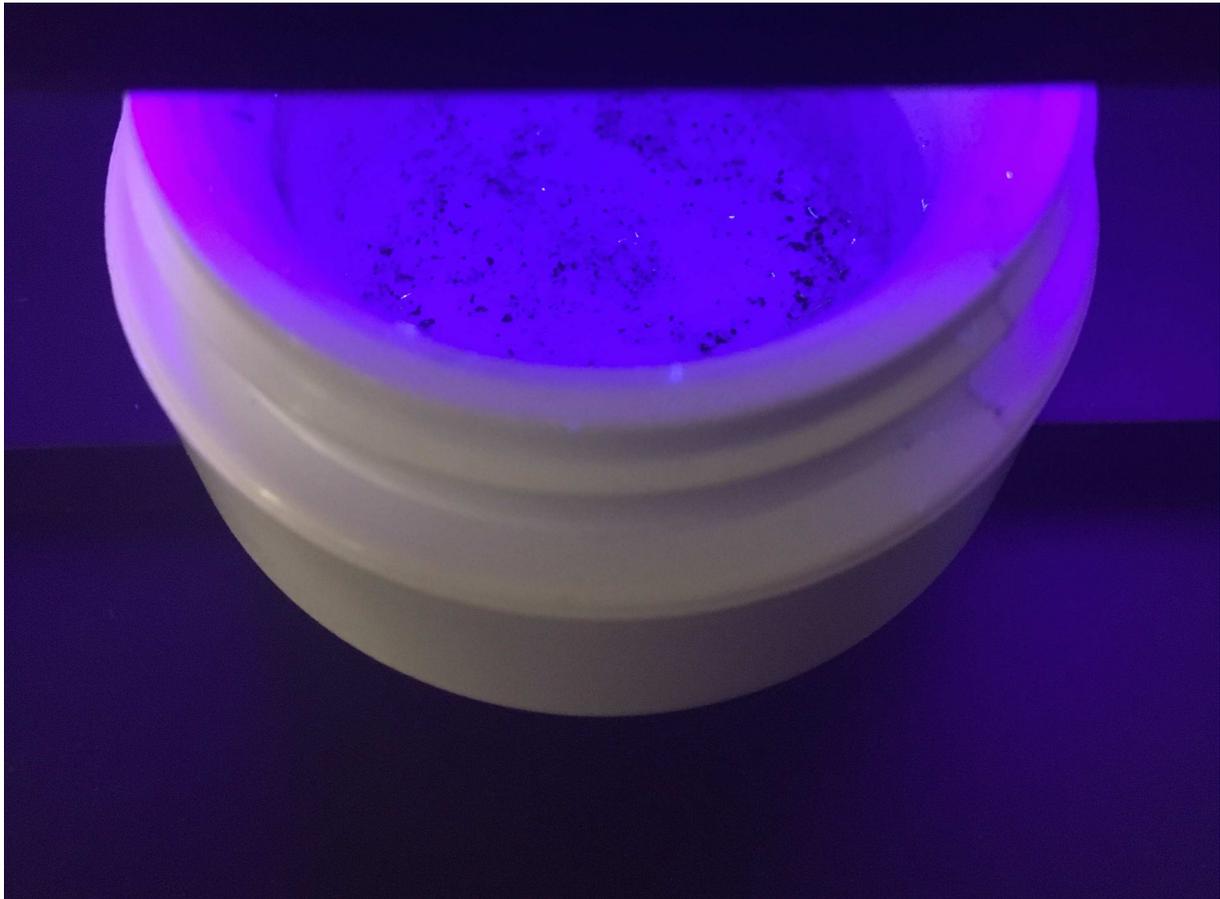


Figura 5.18.- Muestra de MWCNT's en polvo con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Europio ($SrAl_{12}O_{19} + Eu_2O_3$) observados bajo luz UV.

polvo (Figura 5.18) en la cual podemos observar fluorescencia en partes aisladas de la muestra. Sin embargo, en la muestra depositada sobre la fibra óptica (Figura 5.19) muestra una mejor respuesta a la luz UV. Se observa una parte de la fibra óptica recubierta con MWCNT's (Figura 5.19 a) con pocas áreas fluorescentes en ésta, pues corresponde a uno de los extremos de la fibra utilizada durante el proceso de síntesis. Se puede observar además la emisión en color verde aqua en otra parte de la fibra (Figura 5.19 b), la cual corresponde a una sección que fue situada en un área cercana al centro del tubo de cuarzo. La razón por la cual existe una diferencia entre la longitud de onda de emisión del polvo (la cual muestra poca fluorescencia) a la fibra

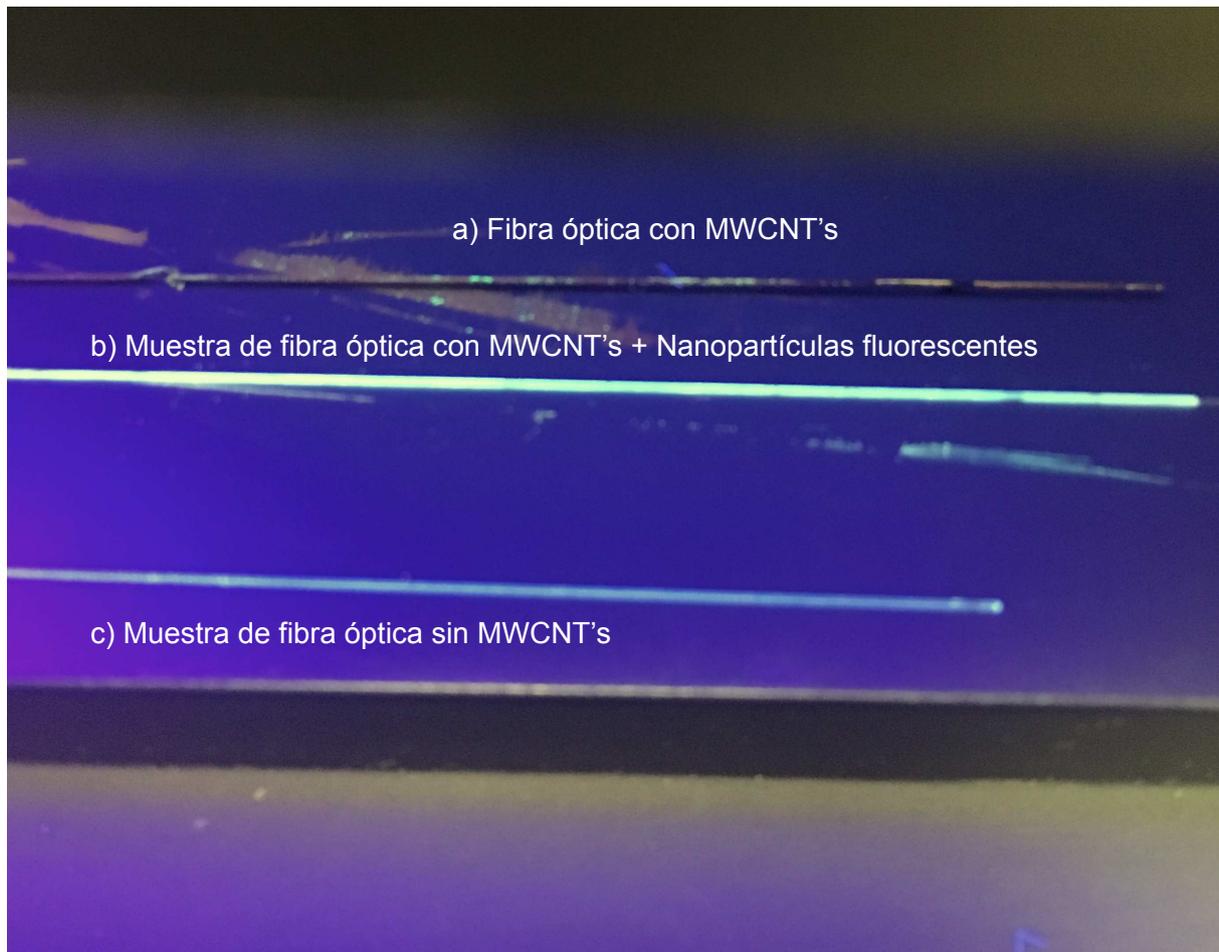


Figura 5.19.- Muestra de MWCNT's depositados sobre la fibra óptica con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Europio ($SrAl_{12}O_{19} + Eu_2O_3$) observados bajo luz UV. a) Fibra óptica al final del tubo, en la cual se aprecia el depósito de MWCNT's, y pocos depósitos de partículas fluorescentes. b) Fibra óptica de la parte central, con MWCNT's + Nanopartículas depositadas de manera uniforme. c) Fibra óptica sin recubrimientos.

óptica, se debe probablemente a la distribución de temperatura en el horno, pues ésta se concentraba principalmente en el centro, existiendo una variación entre el depósito en polvo y en la fibra, pues a comparación de la primera muestra, si hay emisión en la segunda, la cual muestra una longitud de onda aproximada de 550 a 570 nm. Se puede apreciar además la emisión contra la fibra óptica sin dopar (Figura 5.19 c), la cual muestra ausencia de fluorescencia.

5.3.- MWCNT'S FUNCIONALIZADOS CON HEXALUMINATO DE ESTRONCIO DOPADO CON ÓXIDO DE LANTANO

5.3.1.- Análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM

En la imagen de TEM realizada para ésta tercer síntesis (Figura 5.20), se puede apreciar el crecimiento de un MWCNT alineado. La microscopía ha permitido obtener el diámetro de los MWCNT's, el cual mide 13.5 nm, muestra 11 capas, y el material depositado en la superficie se ha dado de manera uniforme. Es posible apreciar además que no existe material dentro del MWCNT, pues no se observan áreas de alto contraste en ésta zona. Es posible observar que no existe la formación de otras nanopartículas.

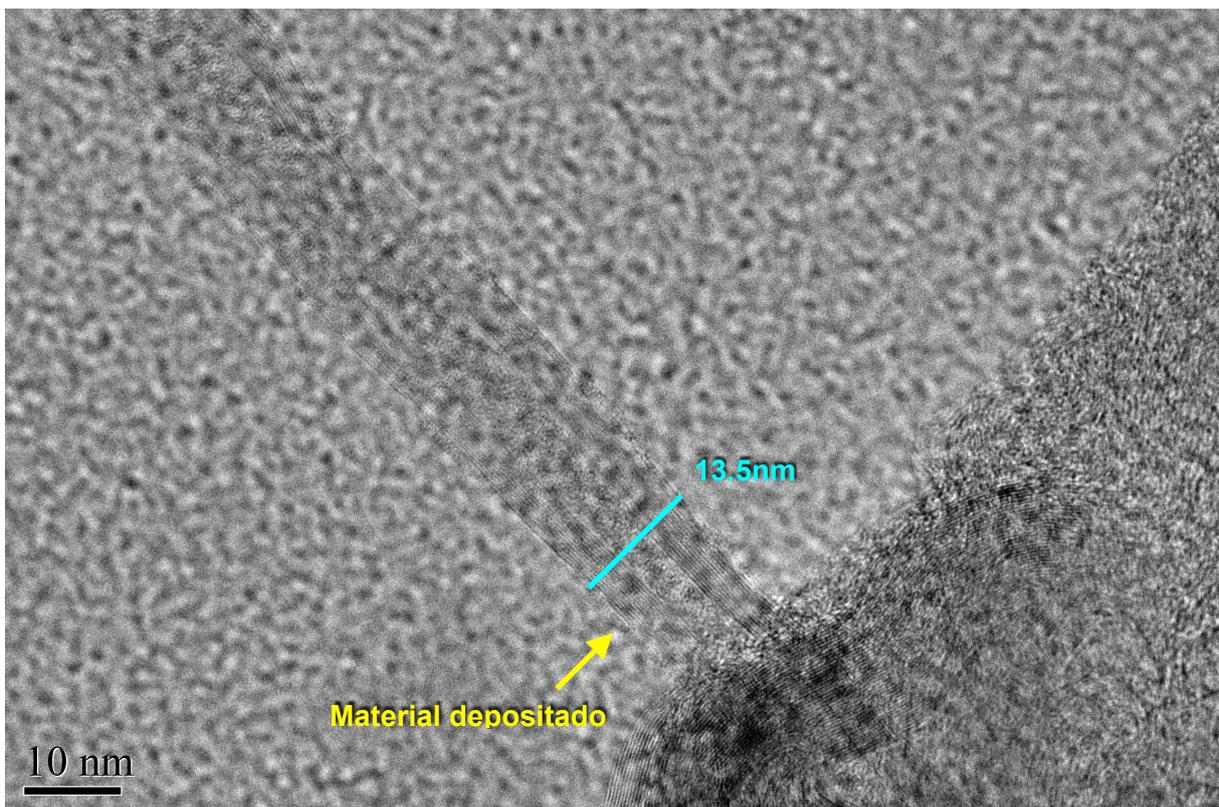


Figura 5.20.- Muestra de MWCNT's con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Lantano ($SrAl_{12}O_{19} + La_2O_3$) analizado en TEM.

A comparación de las muestras anteriores, éstos MWCNT's crecieron con un diámetro más uniforme, de manera que no se observan defectos en su estructura.

5.3.2.- Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido, SEM

Se ha observado bajo SEM la fibra óptica con la deposición de MWCNT's (Figura 5.21), para verificar si la deposición del material se ha dado de manera homogénea en la superficie, al igual que las muestras anteriores. En la microscopía es posible apreciar que la decoración se realizó de manera uniforme casi en la totalidad de la superficie, sin presentar cúmulos como los ocasionados por los Óxidos de Neodimio y Europio.

Es posible observar algunas acumulaciones, sin llegar a ser protuberancias, de tamaños uniformes, y algunas excepciones que miden hasta 8.6 μm de largo por 2.26 μm de ancho.

En contraste con las muestras anteriores, en ésta micrografía no se presentan líneas paralelas de deposición, lo cual podría deberse al tamaño de la nanopartícula de Lantano (La), que presentan un diámetro mayor que el resto de las nanopartículas utilizadas.

Debido a que el proceso de crecimiento ha sido el mismo, si variar los parámetros en cuanto al tiempo y velocidad de crecimiento de los MWCNT's, ni el tiempo en el proceso de decoración, se ha determinado que la morfología

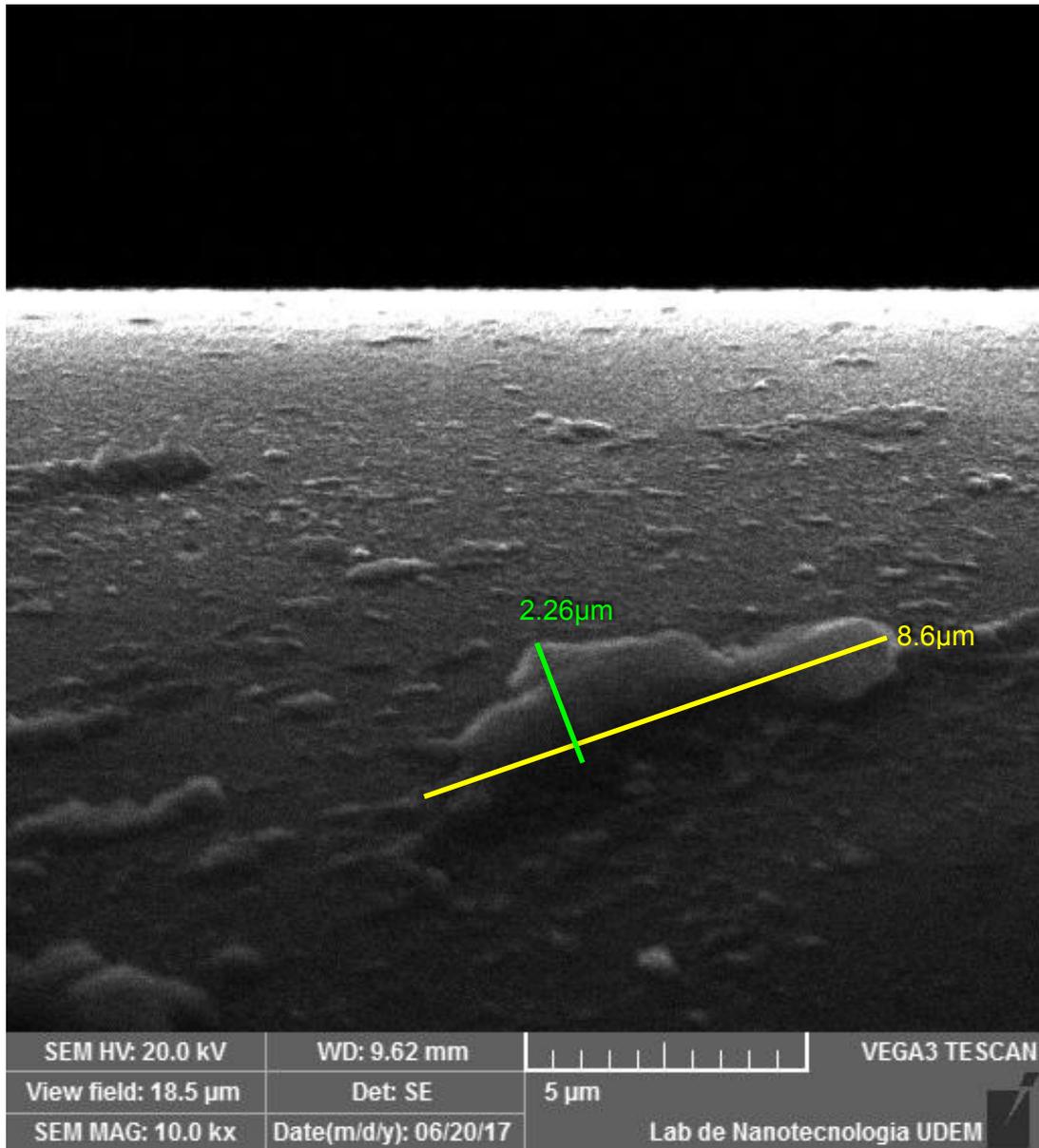


Figura 5.21.- Muestra de fibra óptica con MWCNT's más Aluminato de Estroncio y Óxido de Lantano ($SrAl_{12}O_{19} + La_2O_3$) analizado en SEM.

de crecimiento es la misma que para las muestras anteriores, es decir, el crecimiento de los MWCNT's se obtuvo con estructura de bosque.

5.3.3.- Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier, FTIR

El análisis FTIR para la tercer muestra, MWCNT's adicionados con Aluminato de Estroncio más óxido de Lantano ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{La}_2\text{O}_3$), en modo de transmitancia, se muestra en la Figura 5.22. El espectro mostrado en la región de 400 a 1000 cm^{-1} está directamente relacionado con la presencia de óxidos metálicos, lo cual confirma la presencia del Aluminato de Estroncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$) [162], pues los estiramientos de dicho material caen en ésta región, siendo específicamente los enlaces correspondientes al Al-O, Sr-O y Sr-O-Al [163]. El pico mostrado específicamente en la longitud de onda de 647 cm^{-1} confirma la presencia del Óxido de Lantano (La_2O_3) [164]. Se observa la presencia de algunos radicales en el rango de 2500 a 4000 cm^{-1} , lo que indica la presencia de grupos carbonilo, un grupo funcional que consiste en un átomo de Carbono (C) con un doble enlace a un átomo de Oxígeno (O). Los

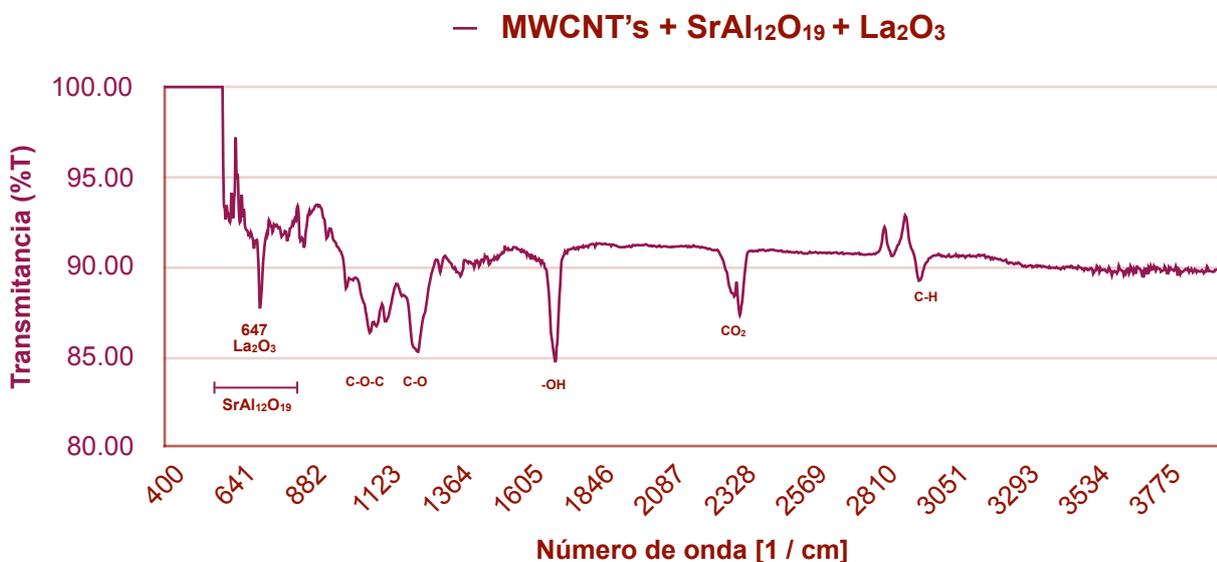


Figura 5.22.- Espectroscopía de FTIR MWCNT's más Aluminato de Estroncio y Óxido de Lantano ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{La}_2\text{O}_3$).

picos en 850 y 950 cm^{-1} , son señales complementarias de los estiramientos C-C, C-N y C-O. Aparecen varias señales en función del número de hidrógenos. Señales débiles, pero agudas, que pueden aumentar significativamente en presencia de grupos polares, en la región de 1650 a 1775 cm^{-1} . Lo anterior, nos confirma la funcionalización de los MWCNT's con las nanopartículas añadidas, las cuales se adhieren en la superficie de los MWCNT's previamente dispersas en alcohol isopropílico, durante el proceso de síntesis, en la mitad del tiempo de la reacción para formar los MWCNT's.

5.3.4.- Análisis de Espectroscopía UV-Visible

El análisis UV-Vis se ha realizado para confirmar la información obtenida del análisis FTIR y complementar el análisis de fluorescencia. Se han analizado las nanopartículas fluorescentes, como se observa en la Figura 5.23 a), antes de ser adicionadas a la superficie de los MWCNT's. En conjunto, el Aluminato de Estroncio con el Óxido de Lantano ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{La}_2\text{O}_3$) muestra señales fuertes en el rango de 400 a 500 nm, rango en el que se da la fluorescencia de éste compuesto bajo luz UV (ver sección 5.3.7), y además, muestra su mayor intensidad en 839 nm, siendo notoria en el análisis de la Figura 5.23 b). En investigaciones previas, se ha reportado una fuerte intensidad de transmitancia para el Óxido de Lantano (La_2O_3) en el rango de 300 a 400 nm [165], lo cual se observa en la Figura 5.23 b), confirmando la presencia del ion Lantano (La) en los MWCNT's. Al igual que las muestras anteriores, se muestra el pico mayor de absorción en 190 nm, confirmando

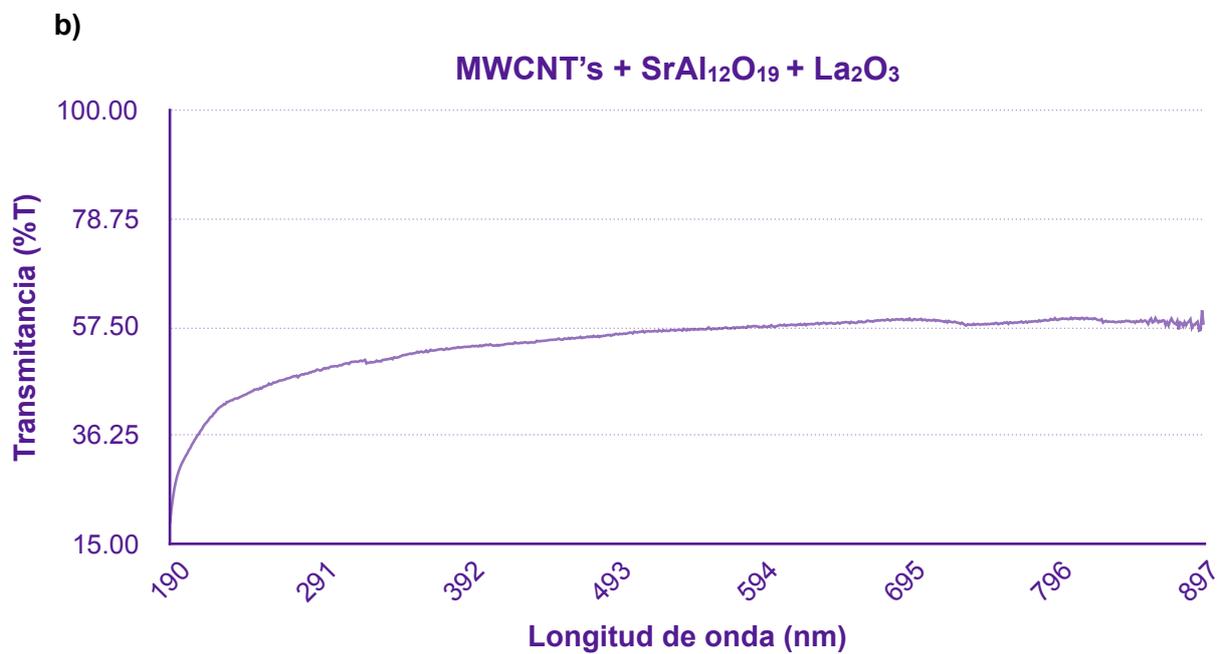
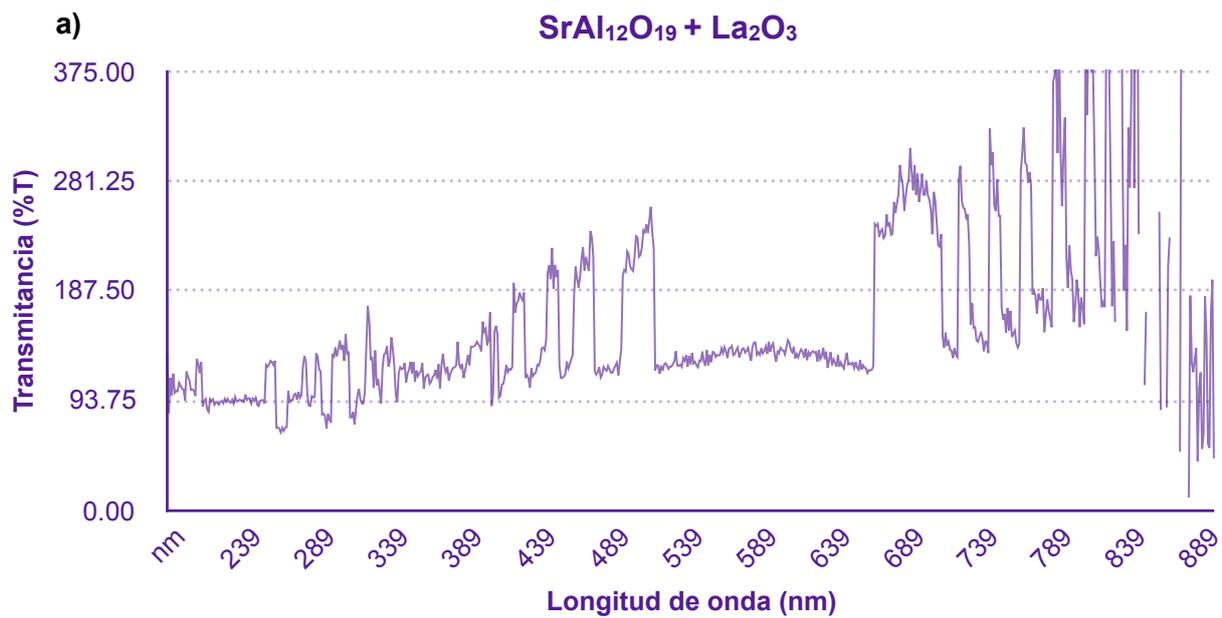


Figura 5.23.- Espectro UV-Vis para la muestra 3. a) Espectro para las nanopartículas de Aluminato de Estroncio más Óxido de Lantano ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{La}_2\text{O}_3$). b) Espectro obtenido de los MWCNT's con las nanopartículas.

que efectivamente, se trata de MWCNT's, sin presencia de picos en el espectro en el rango de 400 a 900 nm por la baja densidad de estados, como se concluyó con anterioridad. Se observa un análisis más nítido en contraste con las muestras anteriores, lo cual puede ser debido a la nanopartícula de Lantano de mayor tamaño.

5.3.5.- Análisis de Difracción de Rayos X

En ésta sección se presenta el patrón de difracción de rayos X para las muestras obtenidas y materia prima. En la Figura 5.24 apreciamos la respuesta de los materiales utilizados en el rango de 15.0° a 50.0° . En el apartado b) se aprecia patrón del ion Lantano, mostrando sus picos característicos en 28.0° , 15.5° , 39.5° , 27.5° y 48.5° , en orden descendente. Además están presentes tres planos cristalográficos correspondientes al $\text{La}(\text{OH})_3$. Tal compuesto se forma durante el proceso de adición de las nanopartículas a la superficie de los MWCNT's, pues éstas se contienen en alcohol isopropílico para posteriormente ser depositadas. Éste patrón nos indica que el Óxido de Lantano (La_2O_3) se encuentra en fase hexagonal, lo que corresponde a la tarjeta JCPDS archivo No. 05-0602. El ancho de las bandas nos indica el tamaño de la nanopartícula, es decir, si es más estrecho, entonces el tamaño de la nanopartícula es más mayor [166]. En la Figura 5.24 c) cabe destacar que la amplitud observada en la cresta del ángulo de 15.0° a 22.0° se muestra más marcada, lo cual se debe a la unión del Aluminato de Estroncio con el ion Lantano ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{La}_2\text{O}_3$). Los planos cristalográficos en 26° y en 44.5° confirman la estructura de los MWCNT's. De igual manera,

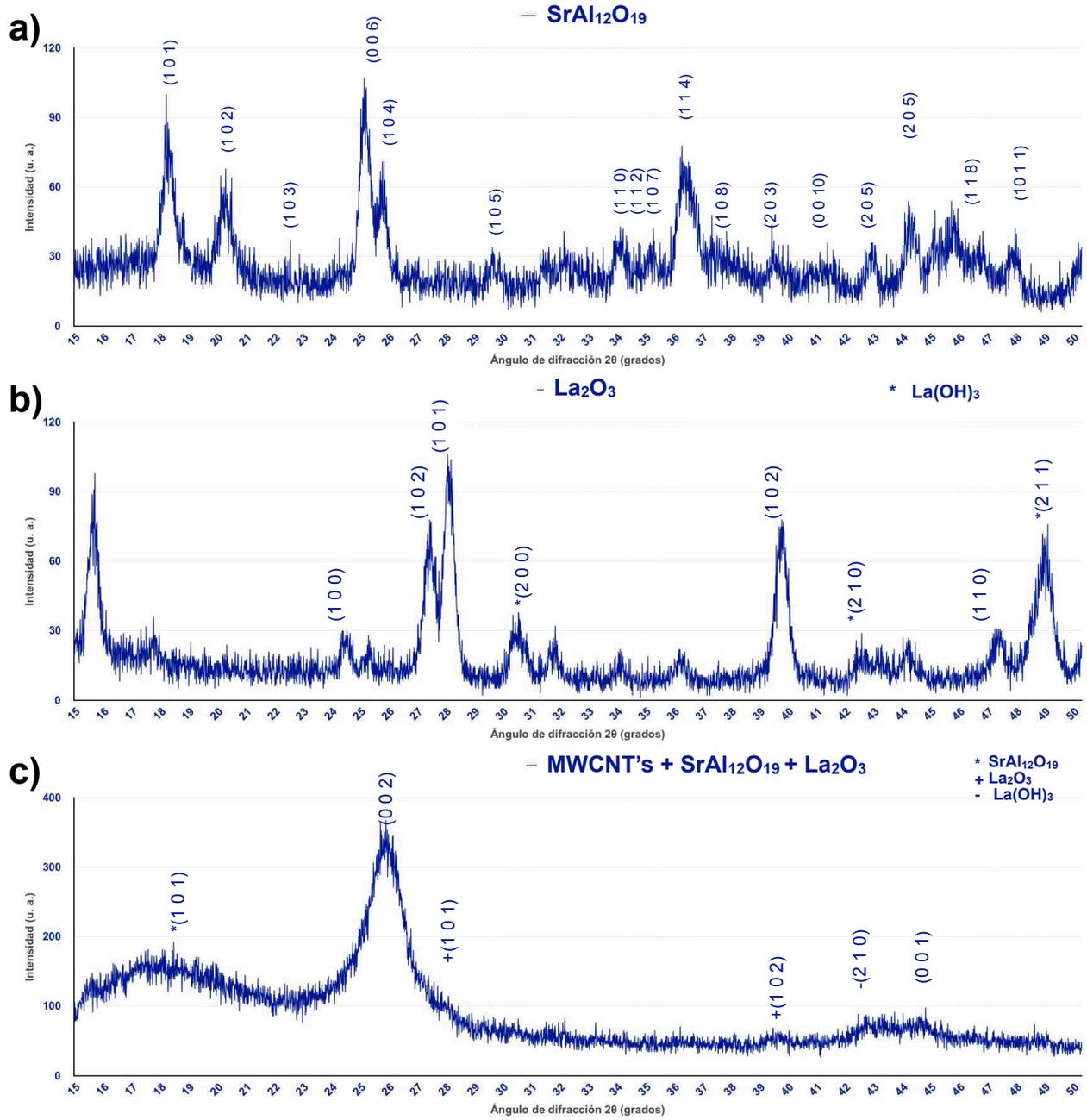


Figura 5.24.- Espectro de Difracción de Rayos X para muestra en polvo de a) Aluminato de Estroncio (SrAl₁₂O₁₉), b) Óxido de Lantano (La₂O₃), c) MWCNT's con Aluminato de Estroncio más Óxido de Lantano (SrAl₁₂O₁₉ + La₂O₃).

se observan ligeras protuberancias en la gráfica en los ángulos de 28.0°, 39.5° y 48.5°, que corresponden al Óxido de Lantano. Se puede concluir que la cresta observada que va del ángulo 42.5° a 45.0° es debida a la unión del Aluminato de Estroncio con el Óxido de Lantano.

5.3.6.- Análisis de Fluorescencia

Las muestras de ésta sección se observaron bajo una lámpara convencional de luz UV, tal como las muestras anteriores, en el mismo rango de emisión. Se ha podido confirmar la propiedad de fluorescencia para éstos MWCNT's decorados con Aluminato de Estroncio + Óxido de Lantano ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{La}_2\text{O}_3$) así como la longitud de onda de emisión. La intensidad de fluorescencia se presenta con mayor intensidad que otras nanopartículas, probablemente debido al tamaño del Óxido de Lantano. Ésta muestra fluorescencia casi en su totalidad al ser observada en polvo, como se aprecia en la Figura 5.25, pues los puntos con ausencia de fluorescencia son mínimos. Se puede distinguir la tonalidad naranja en el borde superior

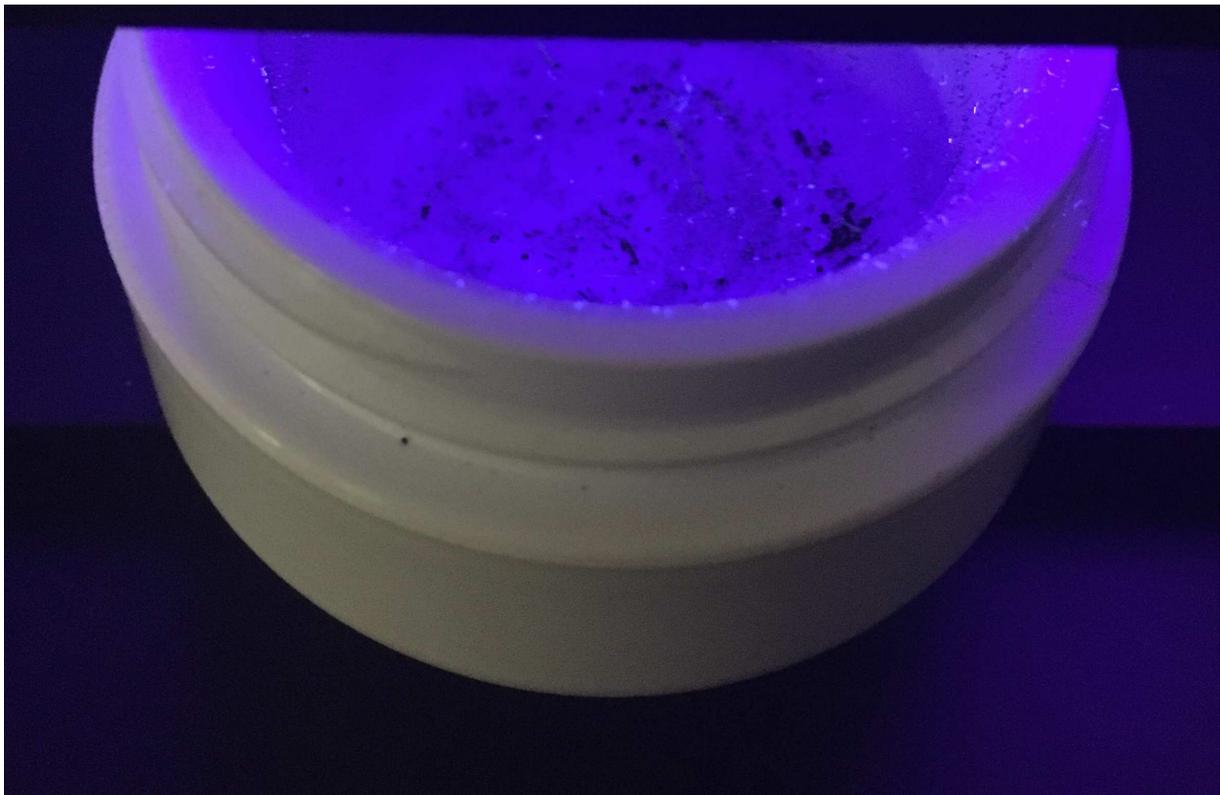


Figura 5.25.- Muestra de MWCNT's en polvo con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Lantano ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{La}_2\text{O}_3$) observados bajo luz UV.

derecho de la imagen. Además, se observaron las fibras ópticas con el crecimiento de los MWCNT's en su superficie, mostrando una intensidad en el rango de 600 a 630 nm, pues la coloración se observa en tonalidad ligeramente naranja, confirmando una mejor respuesta al estar en la fibra óptica (Figura 5.26). Probablemente, al igual que se ha discutido anteriormente con otras nanopartículas, el polímero que se utiliza como recubrimiento en la fibra, tenga un papel importante en la deposición de los

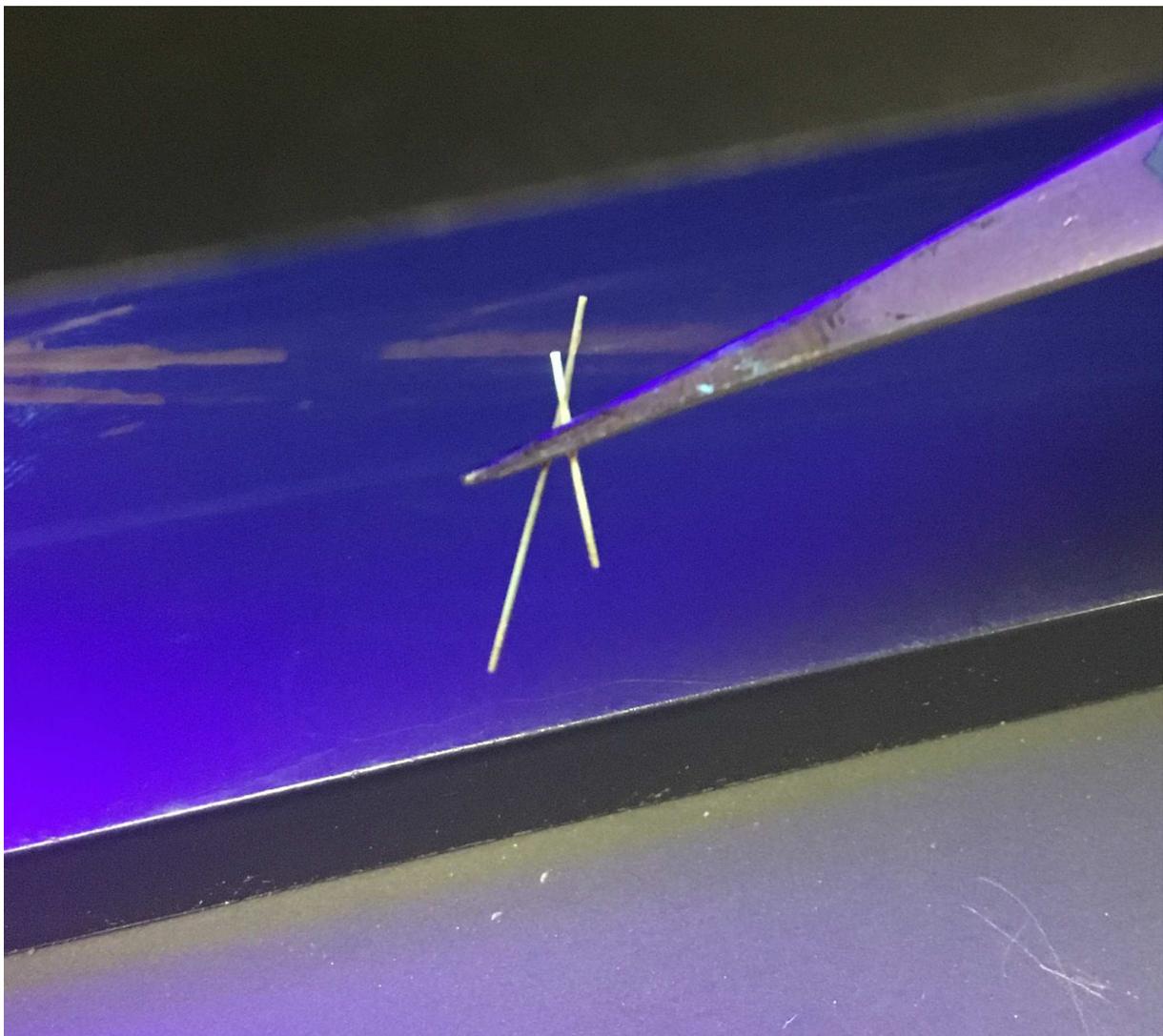


Figura 5.26.- Muestra de MWCNT's depositados sobre la fibra óptica con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Lantano ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{La}_2\text{O}_3$) observados bajo luz UV.

MWCNT'. Del mismo modo , la estructura de nanobosque juega un papel importante al permitir la deposición del material cerámico de manera uniforme en la superficie de dichas fibras. Incluso en la fotografía se puede observar un ligero rastro de color naranja en la base de la lámpara UV, donde se había colocado la fibra óptica con Aluminato de Estroncio y Lantano. Ésta fluorescencia es por el contacto de la superficie con la fibra.

5.4.- MWCNT'S FUNCIONALIZADOS CON HEXALUMINATO DE ESTRONCIO DOPADO CON Óxido DE SAMARIO

5.4.1.- Análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM

En la Figura 5.27 podemos observar la imagen obtenida por TEM, en la que se observa la estructura tubular de los MWCNT's obtenidos. Se aprecia la decoración en la superficie con Aluminato de Estroncio y Óxido de Samario ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Sm}_2\text{O}_3$), en la parte inferior de la imagen.

El MWCNT observado, muestra defectos estructurales y diámetros no uniformes, pues se aprecia un doblez de 114° , y diámetros que van de los 10 a los 13.5 nm.

Es posible apreciar que son, en efecto, MWCNT's, pero debido a los defectos estructurales, no se tiene las mismas capas a lo largo de todo el MWCNT. Se observa además que no hay presencia del catalizador dentro de los MWCNT's, pero si se observa material en su interior, que, debido a la coloración, es material utilizado para el proceso de decoración. Sin embargo,

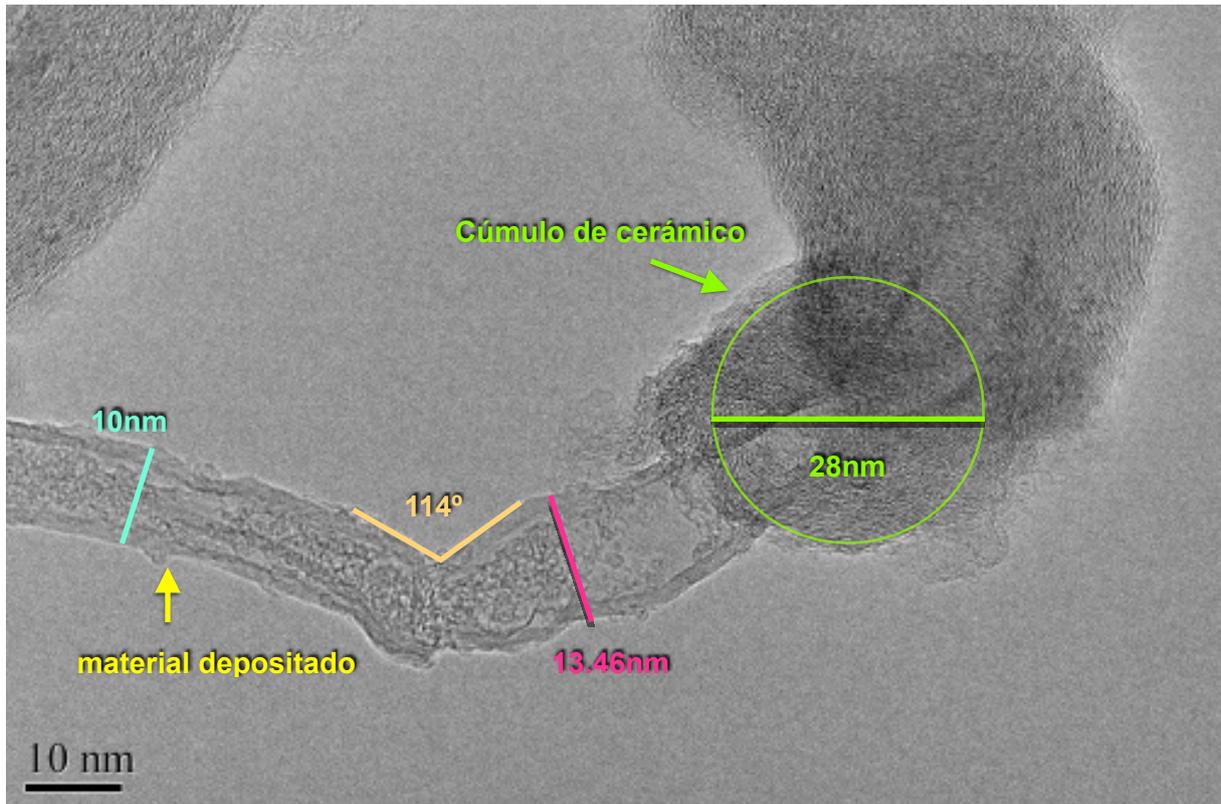


Figura 5.27.- Muestra de MWCNT's con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Samario ($SrAl_{12}O_{19} + Sm_2O_3$) analizado en TEM.

a pesar del tamaño de la nanopartícula de Samario (Sm), ésta presenta cúmulos observables en la superficie, que son de mayor diámetro que los mismos MWCNT's, pues en la Figura se aprecia un clúster de 28 nm de diámetro en la parte derecha, y se aprecia claramente que éste se encuentra situado sobre la superficie del MWCNT.

5.4.2.- Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido, SEM

En la caracterización de SEM que se observa en la Figura 5.28 es posible apreciar la fibra óptica con la deposición de los MWCNT's y Aluminato de Estroncio. Para la cuarta síntesis se ha utilizado el Óxido de Samario. Al igual que la síntesis del apartado anterior, éste presenta algunos cúmulos de

material en la superficie, apreciando algunas crestas en la imagen con longitud de hasta $1.7\ \mu\text{m}$. Sin embargo, se aprecia una distribución uniforme de éstos cúmulos en el área observada. Los cúmulos más pequeños observados presentan un tamaño de $300\ \text{nm}$.

Al igual que la muestra de Lantano, en ésta micrografía no se presentan líneas paralelas de deposición, lo cual se atribuye a la formación de pequeñas

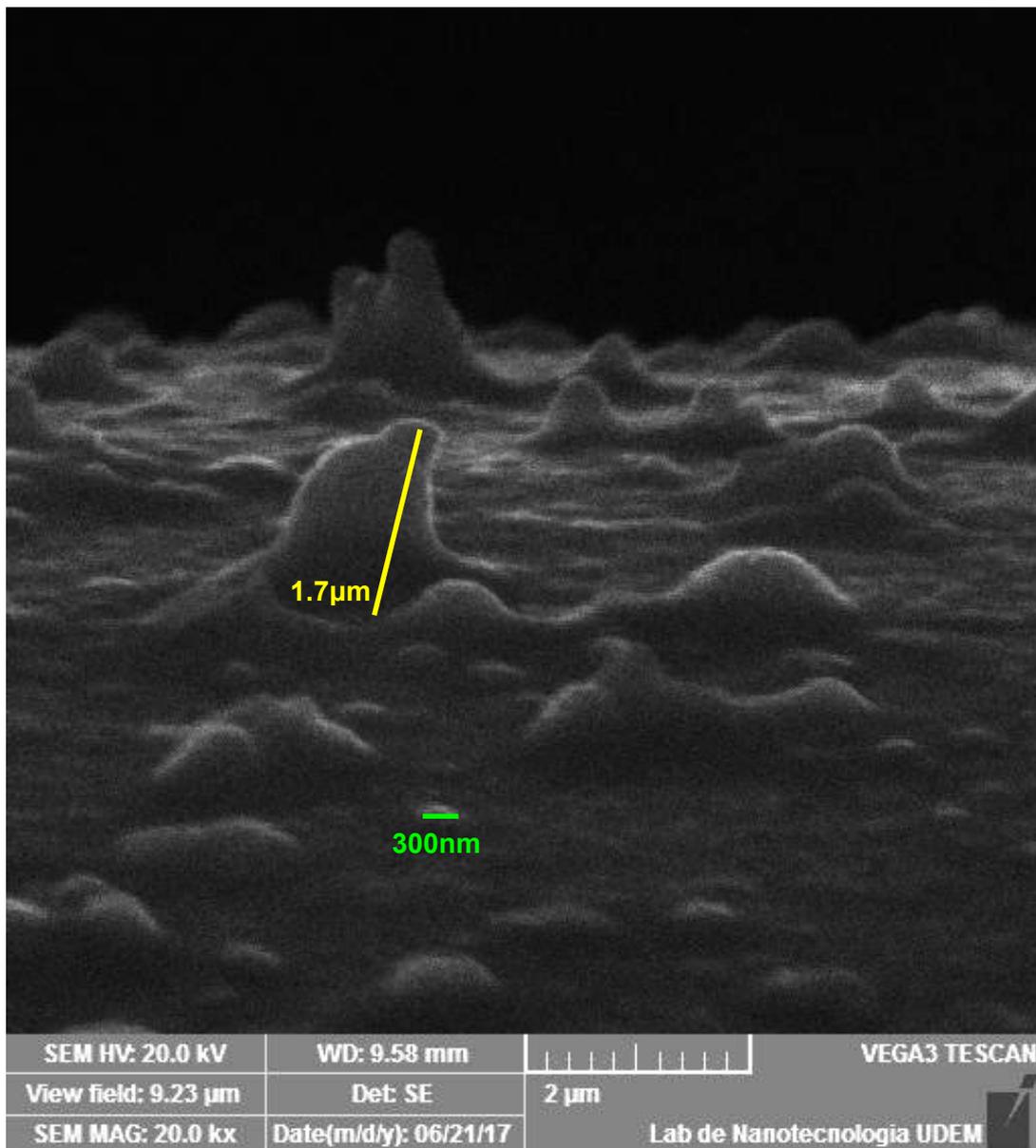


Figura 5.28.- Muestra de fibra óptica con MWCNT's más Aluminato de Estroncio y Óxido de Samario ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Sm}_2\text{O}_3$) analizado en SEM.

crestas del Aluminato de Estroncio más Óxido de Samario ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Sm}_2\text{O}_3$).

El proceso de crecimiento para los MWCNT's ha sido el mismo, si variar los parámetros en cuanto al tiempo y velocidad de crecimiento, por lo que se puede afirmar una obtención de nanoestructuras tipo bosque, conformada de MWCNT's decorada con el material descrito.

5.4.3.- Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier, FTIR

El análisis para la muestra número cuatro en FTIR se muestra en la Figura 5.29. El espectro mostrado en la región de 400 a 1000 cm^{-1} , como ya se ha mencionado con anterioridad, muestra la presencia de óxidos metálicos, permitiéndonos confirmar la presencia del Aluminato de Estroncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$), cuyos estiramientos caen en ésta región, específicamente los enlaces correspondientes al Al-O, Sr-O y Sr-O-Al. El Óxido de Samario (Sm_2O_3) exhibe una banda característica fuerte en 845 cm^{-1} , asociada a los iones carbonato (lo que nos indica la presencia de otra molécula en fase secundaria, el $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, la cual se confirma en la sección 5.4.6 correspondiente al análisis de Rayos X), y un par de señales complementarias en 1385 y 1505 cm^{-1} , asociadas a los estiramientos de los enlaces de carbonatos metálicos. Tal información nos permite incluso conocer que dicho material fue tratado a 400°C [167]. La muestra presenta un espectro IR muy similar a los tratados con Lantano, mostrado en la sección 5.3.3. Se identifica

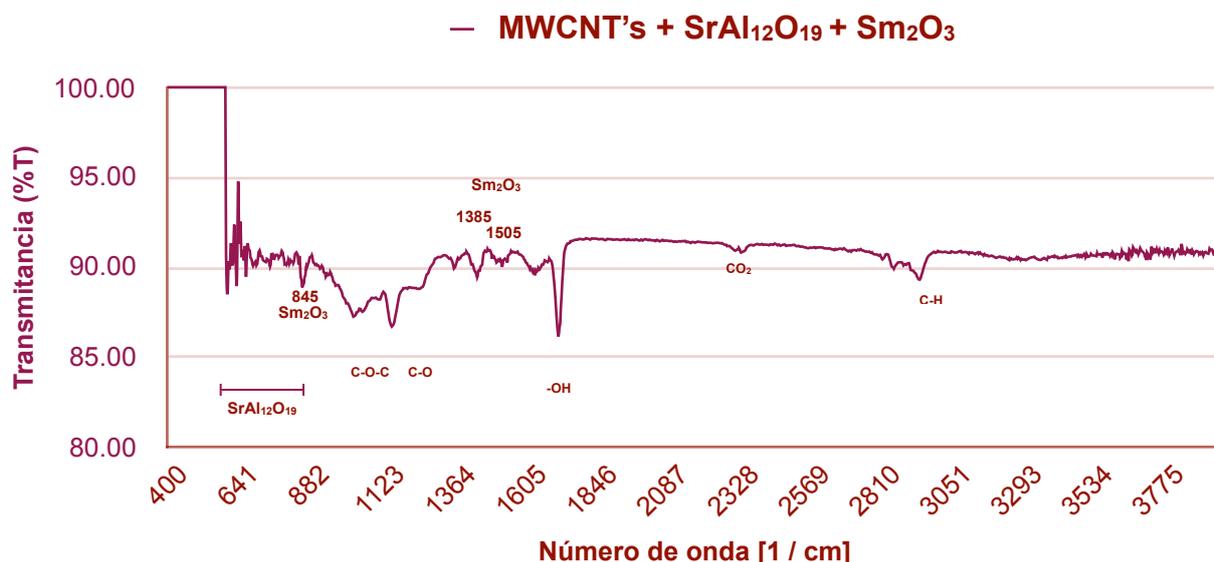


Figura 5.29.- Espectroscopía de FTIR: MWCNT's más Aluminato de Estroncio y Óxido de Samario (SrAl₁₂O₁₉ + Sm₂O₃).

la presencia de grupos carbonilo en la región de 2700 a 3000 cm⁻¹. Al igual que en las muestras anteriores, los picos en 850 y 950 cm⁻¹, son señales complementarias de los estiramientos C-C, C-N y C-O. El rango comprendido entre los valores de 400 a 1250 cm⁻¹ nos confirma la funcionalización de los MWCNT's con las nanopartículas añadidas, las cuales se adhieren en la superficie de los MWCNT's previamente dispersas en alcohol isopropílico, durante el proceso de síntesis.

5.4.4.- Análisis de Espectroscopía UV-Visible

En la Figura 5.30 se muestra el espectro obtenido del análisis UV-Vis en transmitancia. En el apartado a) se observa el espectro correspondiente al Aluminato de Estroncio unido al Óxido de Samario (SrAl₁₂O₁₉ + Sm₂O₃), en el cual se observan señales presentes en el rango de 300 a 500 nm, y de 660

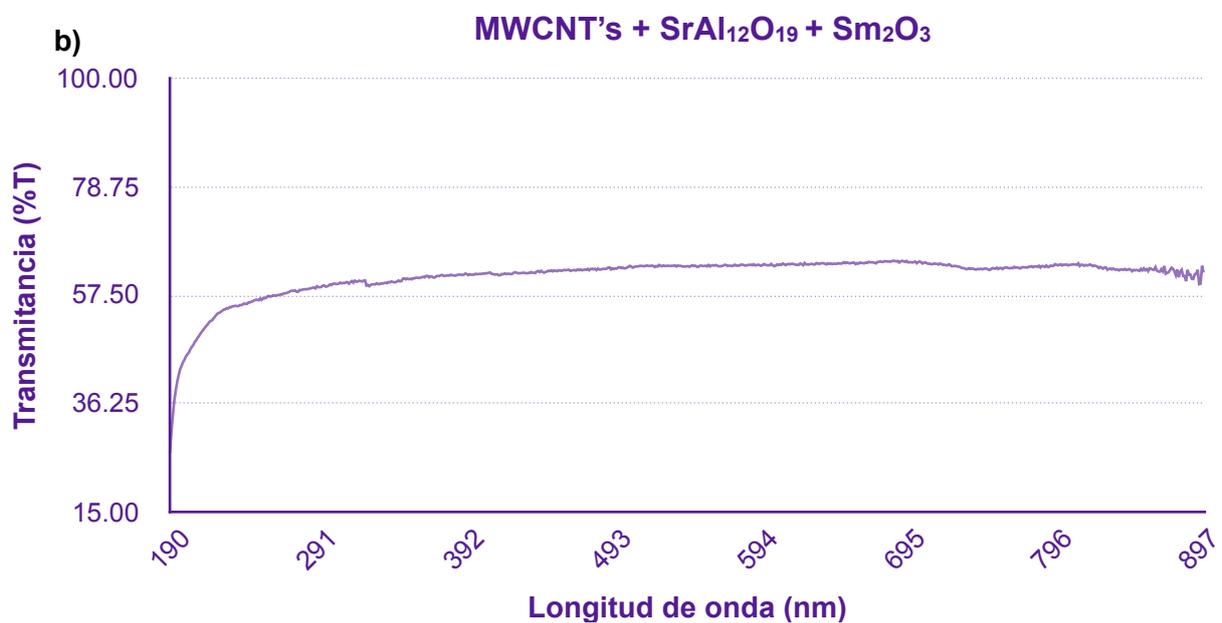
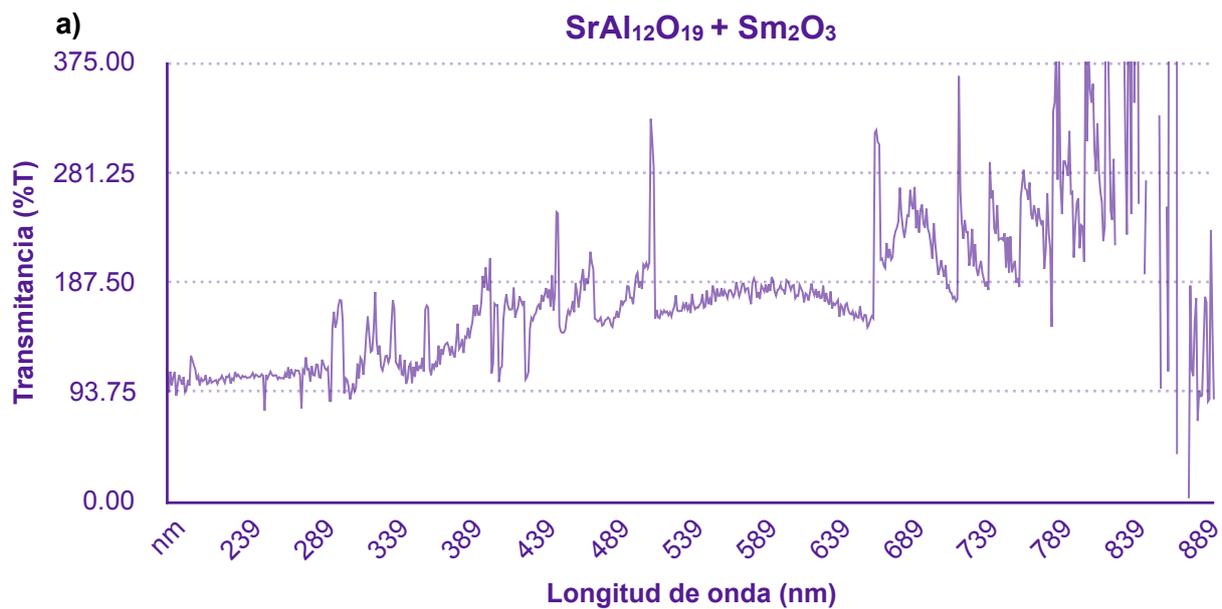


Figura 5.30.- Espectro UV-Vis para la muestra 4. a) Espectro para las nanopartículas de Aluminato de Estroncio más Óxido de Samario (SrAl₁₂O₁₉ + Sm₂O₃). b) Espectro obtenido de los MWCNT's con las nanopartículas.

a 900 nm. El Óxido de Samario (Sm_2O_3) tiene un pico característico en 340 nm [168], el cual está presente en la Figura 5.30 b), confirmando la presencia de éste ion en los MWCNT's, al igual que la señal emitida en 839 nm. Además, la Figura 5.30 b) nos permite confirmar la pureza del material obtenido, pues no se muestran señales provenientes de otros elementos en el espectro, cuyo pico característico de transmisión se encuentra situado en 190 nm, confirmando que efectivamente, se trata de MWCNT's.

5.4.5.- Análisis de Difracción de Rayos X

En la Figura 5.31 se muestran los difractogramas para los materiales utilizados en ésta síntesis, así como del material final obtenido. La Figura 5.31 a) ya se ha expuesto con anterioridad. En la Figura 5.31 b) se aprecia el patrón de difracción para el Óxido de Samario (Sm_2O_3), cuyos planos cristalográficos nos indican una estructura cúbica para éste ion, al que le corresponde la tarjeta PDF No. 01-086-2479. Sin embargo, está presente la formación de otro compuesto ($\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, tarjeta PDF No. 00-028-0994), el cual tuvo su formación durante el proceso de decoración de los MWCNT's, al ser expuesto a altas temperaturas [169]. La Figura 5.31 c) muestra el espectro correspondiente a la muestra final, confirmando la estructura de MWCNT's con los planos presentes en 26.0° y 45.0° . Es posible observar que, en efecto, hay presencia del compuesto cerámico y el ion Samario en la superficie de los MWCNT's. Sin embargo, también se encuentra presente en la superficie el compuesto secundario $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, aunque su presencia es mínima.

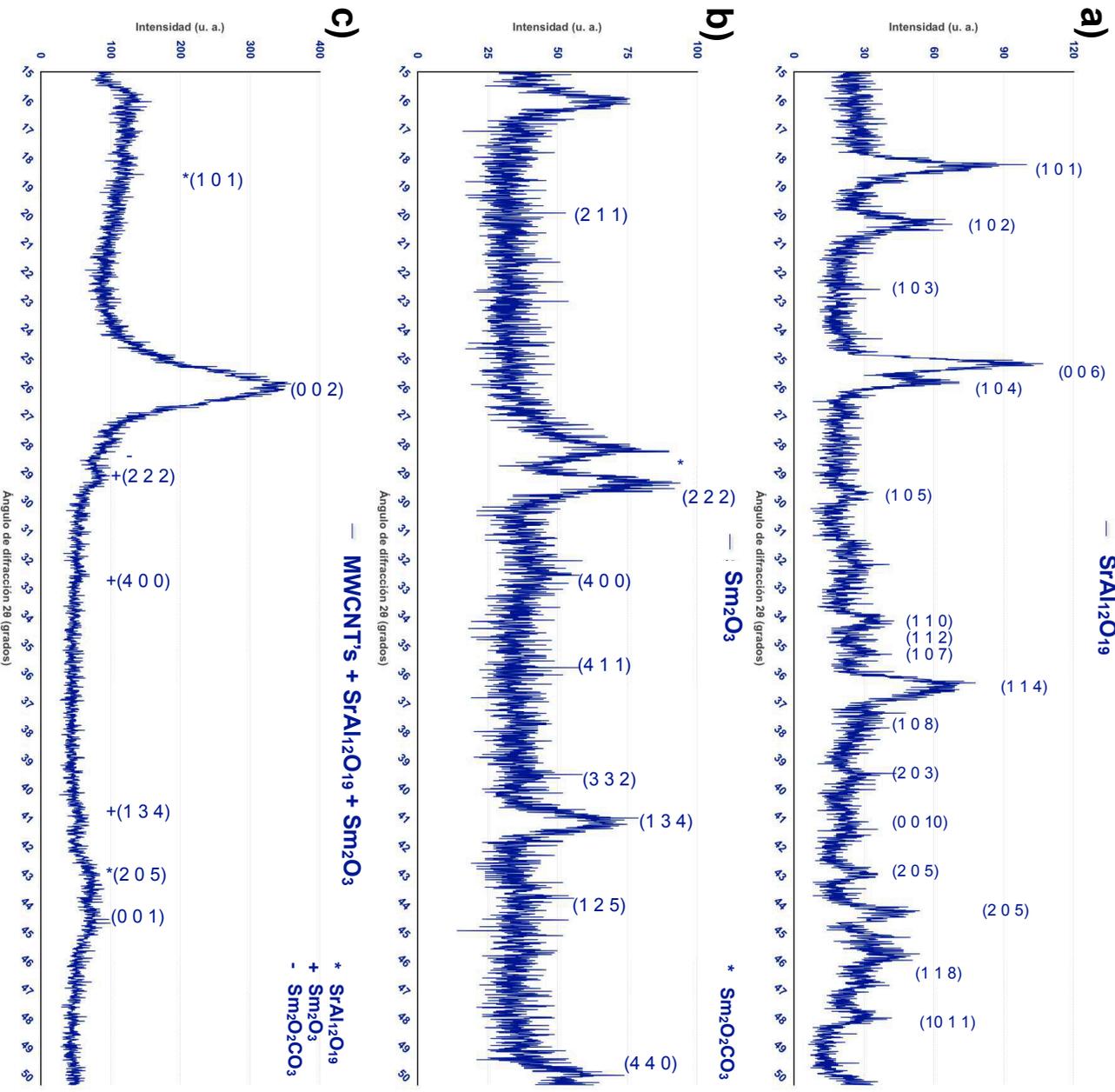


Figura 5.31 - Espectro de Difracción de Rayos X para muestra en polvo de a) Aluminato de Estroncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$), b) Óxido de Samario (Sm_2O_3), c) MWCNT's con Aluminato de Estroncio más Óxido de Samario ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Sm}_2\text{O}_3$).

5.4.6.- Análisis de Fluorescencia

Se ha podido confirmar la propiedad de fluorescencia para éstos

MWCNT's decorados con Aluminato de Estroncio + Óxido de Samario



Figura 5.32.- Muestra de MWCNT's en polvo con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Samario ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Sm}_2\text{O}_3$) observados bajo luz UV.

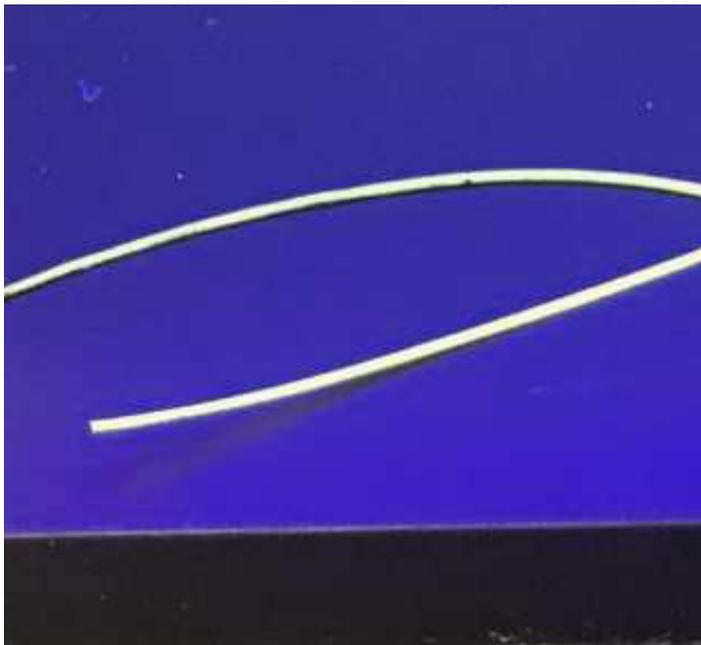


Figura 5.33.- Muestra de MWCNT's depositados sobre la fibra óptica con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Samario ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Sm}_2\text{O}_3$) observados bajo luz UV.

($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Sm}_2\text{O}_3$) al ser observados en una lámpara UV, así como la longitud de onda de emisión. Es notorio que la intensidad en éstas muestras es ligeramente menor que otras nanopartículas. En la muestra en polvo se aprecia una fluorescencia en la mayor parte del área, como se puede

observar en la Figura 5.32, en la cual se muestra una fotografía de los MWCNT's obtenidos en polvo. La longitud de onda de emisión obtenida al añadir el Samario (Sm) nos da como resultado la región de 550 - 560 nm, como se ve en la Figura 5.33, en la que se observa la fibra óptica con el material depositado. La fluorescencia se muestra en mayor parte con una tonalidad verde lima, y una distribución uniforme sobre toda la fibra óptica analizada.

5.5.- MWCNT'S FUNCIONALIZADO CON HEXALUMINATO DE ESTRONCIO DOPADO CON ÓXIDO DE CERIO

5.5.1.- Análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM

La imagen obtenida por la técnica de caracterización TEM, mostrada en la Figura 5.34, nos permite verificar nuestros resultados. Es posible constatar que, en efecto, se han obtenido MWCNT's, mostrando un diámetro uniforme de 14 nm para la estructura tubular observada. Del mismo modo, es posible apreciar el número de capas para los MWCNT's obtenidos, el cual, en ésta síntesis, es de 12. Se observa que el MWCNT no presenta defectos estructurales, tales como dobleces o malformaciones, como se vio en el caso anterior (referente a la muestra de Samario).

En la imagen se puede apreciar que no hay material catalizador dentro del tubo, pues no se muestran zonas oscuras en su interior, además de una deposición uniforme del material en la capa superficial del MWCNT, el cual ha

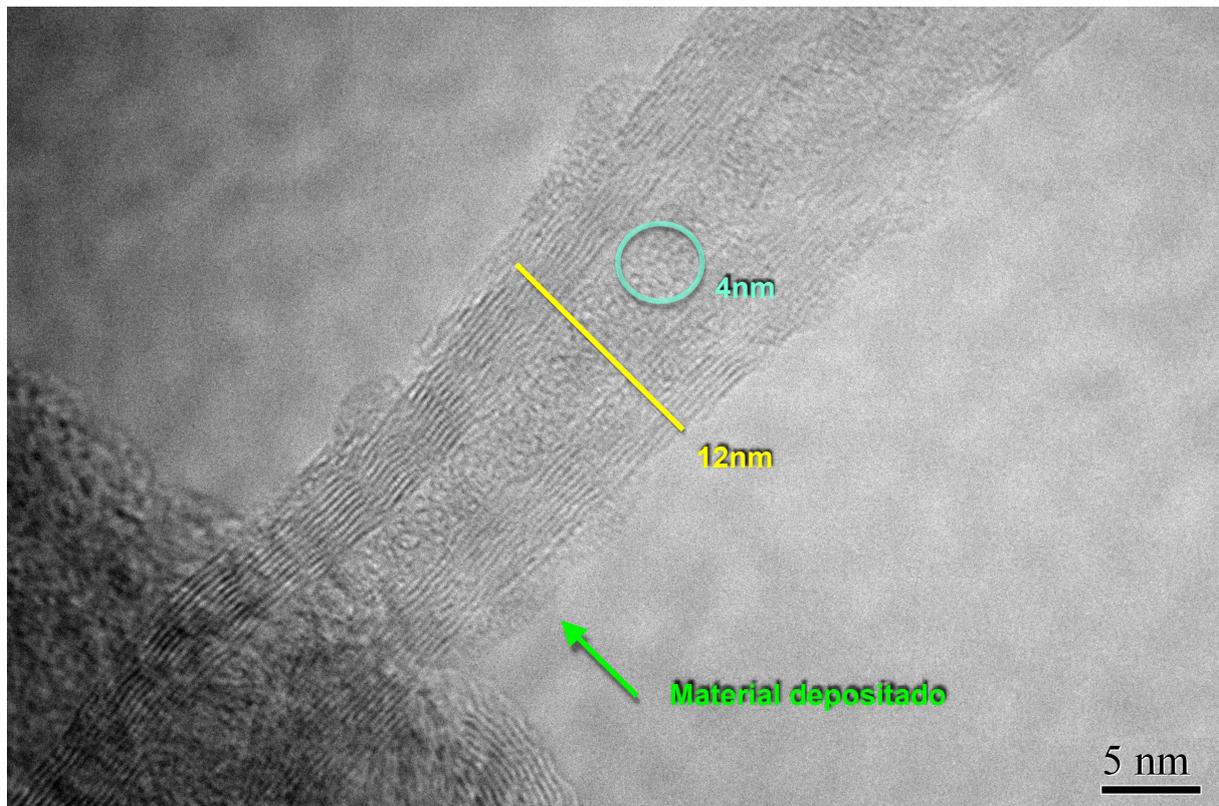


Figura 5.34.- Muestra de MWCNT's con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Cerio ($SrAl_{12}O_{19} + CeO_2$) analizado en TEM.

se ha utilizado Aluminato de Estroncio mas Óxido de Cerio ($SrAl_{12}O_{19} + CeO_2$) para esta quinta síntesis. Tal deposición se observa de manera uniforme, logrando apreciar pequeños cúmulos esféricos del material decorativo con diámetro alrededor de 4 nm.

5.5.2.- Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido, SEM

Para confirmar que la deposición del material utilizado como decoración se haya dado de manera uniforme, se realizó la caracterización de SEM, la cual se puede observar en la Figura 5.35. Al igual que las muestras anteriores, los parámetros para la síntesis no han sido modificados, a excepción del óxido metálico, que en esta ocasión es Óxido de Cerio.

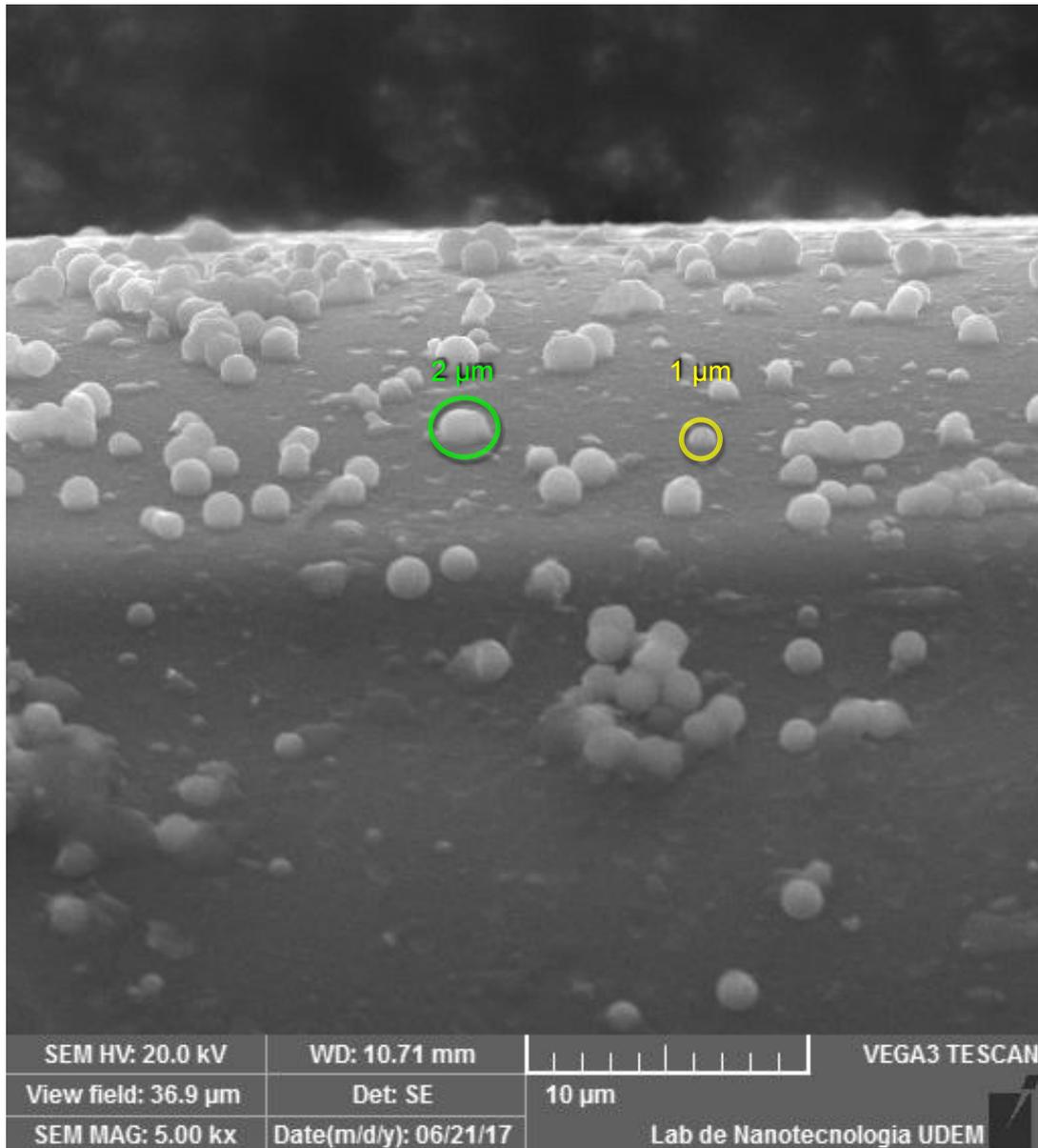


Figura 5.35.- Muestra de fibra óptica con MWCNT's más Aluminato de Estroncio y Óxido de Cerio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{CeO}_2$) analizado en SEM.

En la imagen se aprecia la fibra óptica recubierta con MWCNT's decorados con Aluminato de Estroncio más Óxido de Cerio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{CeO}_2$), en la cual podemos observar una capa uniforme de material, con algunos cúmulos esféricos en su superficie. Dichos cúmulos son el material cerámico unido al ion Cerio, y presentan una morfología esférica en su mayoría, con diámetros que van de 1 a 2 μm . En contraste con otras

muestras, no se presentan aglomeraciones de las nanopartículas en la superficie de la fibra óptica.

5.5.3.- Análisis de Espectroscopía Raman

En el análisis de Raman es conocido que las bandas características de los MWCNT's se encuentran situadas en 1350 (Banda D) y 1590 (Banda G). La banda G es correspondiente a la vibración fundamental de elongación tangencial, y presenta solo un componente. Como se observa en el espectro obtenido para ésta muestra, en la Figura 5.36, las bandas D y G se encuentran situadas en los puntos correspondientes a MWCNT's, con una

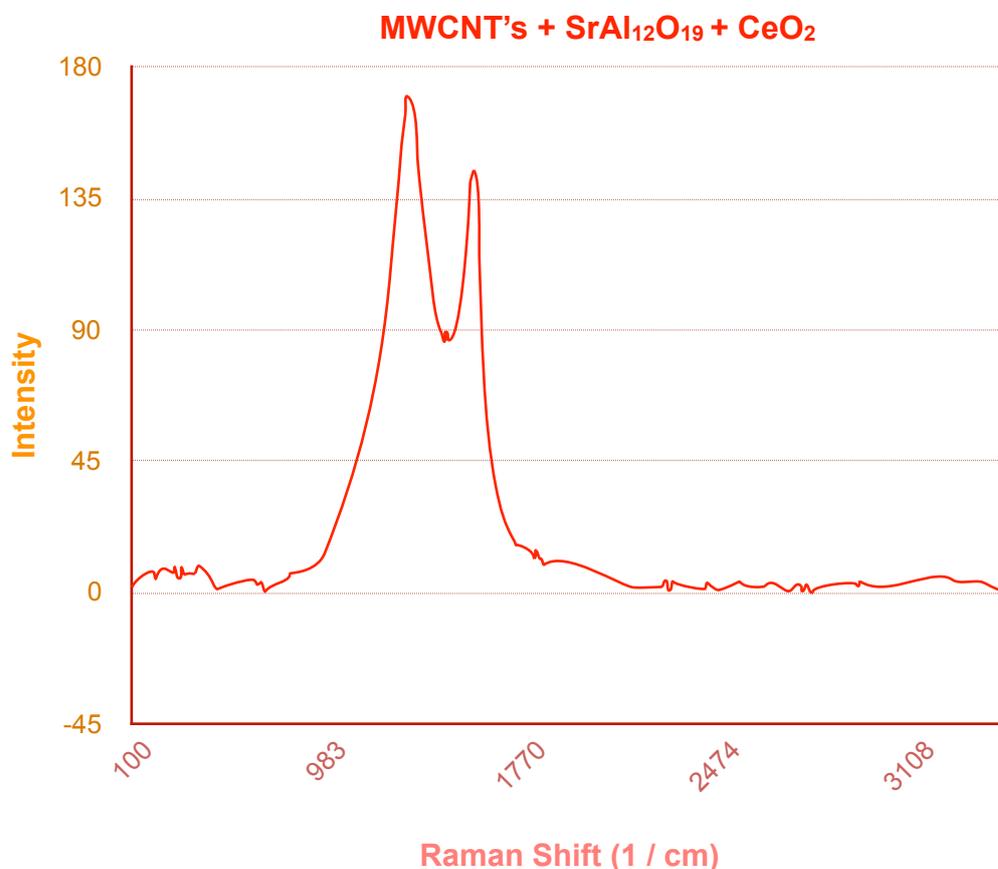


Figura 5.36.- Espectroscopía de Raman de MWCNT's más Aluminato de Estroncio y Óxido de Cerio (SrAl₁₂O₁₉ + CeO₂).

elevación en el valle existente entre éstas. Tal absorción corresponde a la presencia del material utilizado para la funcionalización, Aluminato de Estroncio y Óxido de Cerio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{CeO}_2$), debido a la fluorescencia que éstos presentan. La banda D, que aparece en la zona de 1350 cm^{-1} , presenta una señal alta y ligeramente ancha, de manera que nos brinda la información para determinar que tenemos MWCNT's. A diferencia de las muestras anteriores, ésta muestra presenta una fluorescencia menor (registrada en la sección 5.5.6) por lo que si ha sido posible llevar a cabo éste análisis.

5.5.4.- Análisis de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, FTIR

Para la quinta síntesis, MWCNT's con Aluminato de Estroncio más Óxido de Cerio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{CeO}_2$), se realizó la caracterización por FTIR en modo de transmitancia. El espectro resultante se observa en la Figura 5.37, en el cual se aprecia claramente la presencia del Aluminato de Estroncio, al igual que en las muestras anteriores, en el rango de 400 a 1000 cm^{-1} . Es conocido que el Óxido de Cerio (CeO_2) presenta picos característicos en 1151 y 1465 cm^{-1} , los cuales se observan en el espectro FTIR de los MWCNT's obtenidos [170]. El estiramiento correspondiente a los enlaces -OH se aprecia en la banda de 1676 cm^{-1} , lo cual además indica la presencia de agua residual. Éste pico además nos indica la presencia de un enlace éster, originado por el enlace de un grupo alcohol (-OH) y ácido carboxílico (-COOH), proveniente de la funcionalización de las nanopartículas en la superficie de los MWCNT's. El

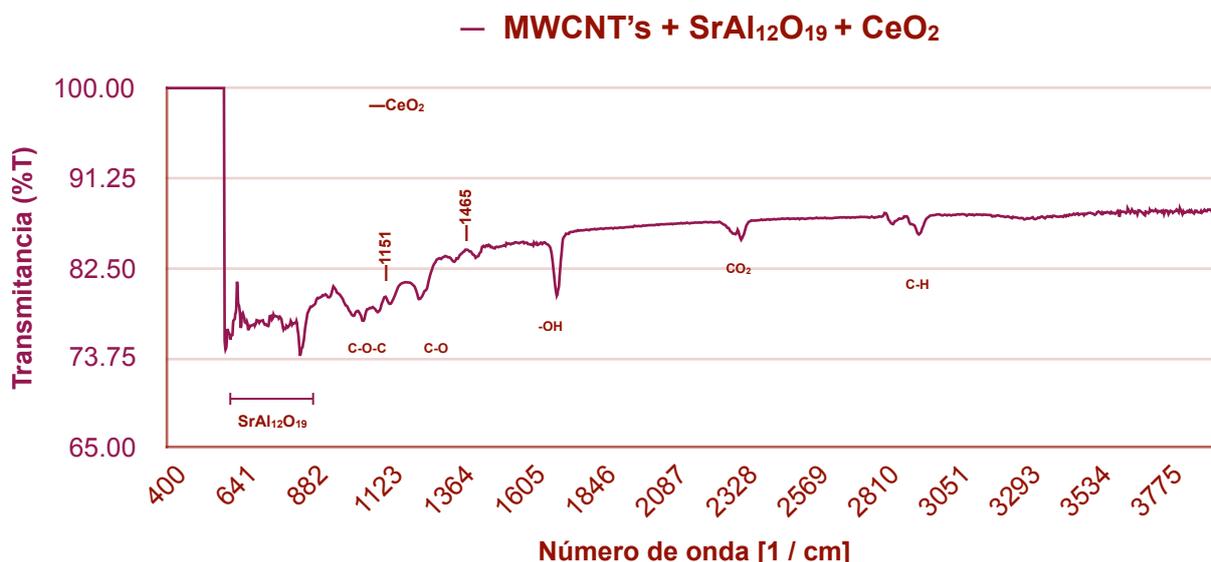


Figura 5.37.- Espectroscopía de FTIR MWCNT's más Aluminato de Estroncio y Óxido de Cerio (SrAl₁₂O₁₉ + CeO₂).

estiramiento registrado en el rango de 2850 a 3000 cm⁻¹, indica la presencia de grupos carbonilo, lo cual se han explicado con anterioridad. Las señales en el rango de 400 a 1800 cm⁻¹ nos confirma la funcionalización de los MWCNT's con las nanopartículas añadidas, al tener picos en la región de 400 a 1300 cm⁻¹.

5.5.5.- Análisis de Espectroscopía UV-Visible

Se ha realizado la caracterización UV-Vis, cuyo espectro se observa en a la Figura 5.38. Es posible apreciar el análisis obtenido en modo de transmitancia, mediante el cual podemos determinar la pureza de los MWCNT's sintetizados con Aluminato de Estroncio y Óxido de Cerio (SrAl₁₂O₁₉ + CeO₂). En la Figura 5.38 a) podemos apreciar el espectro de las nanopartículas justo antes de ser añadidas a la superficie. Cabe destacar que su espectro cambia considerablemente al unirse el Aluminato de Estroncio

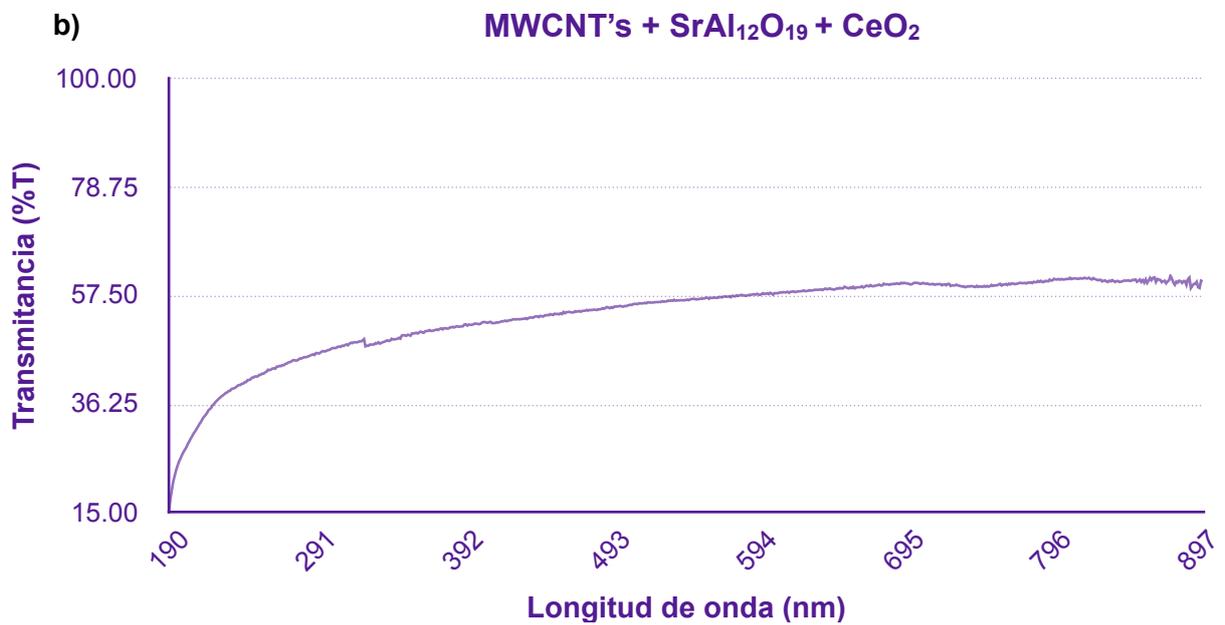
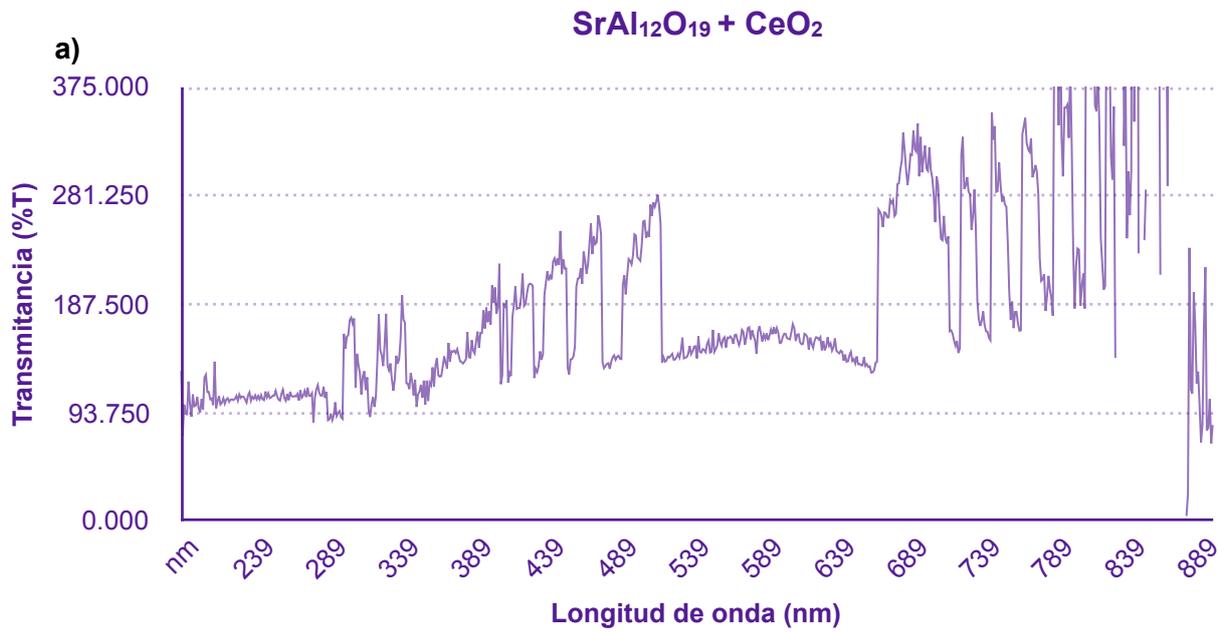


Figura 5.38.- Espectro UV-Vis para la muestra 5. a) Espectro para las nanopartículas de Aluminato de Estroncio más Óxido de Cerio (SrAl₁₂O₁₉ + CeO₂). b) Espectro obtenido de los MWCNT's con las nanopartículas.

($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$) con el Óxido de Cerio (CeO_2), pues transmiten solo en longitud de onda muy específicas, teniendo sus picos característicos en conjunto en el rango de 650 a 850 nm, confirmando también el pico característico del Óxido de Cerio cercano a los 300 nm, como se ha reportado en investigaciones previas [171]. Esto se puede apreciar en la Figura 5.38 b), en la cual se puede apreciar la presencia de éste pico en 295 nm, y la presencia del conjunto en el rango de 650 a 850 nm. El pico más intenso se aprecia en 190 nm, al igual que el resto de las muestras, confirmando que se trata de MWCNT's. En contraste con otras muestras, la transmitancia de la muestra para el Óxido de Cerio es la más baja, lo cual indica una menor intensidad de fluorescencia debido a la homogeneidad de la decoración en la superficie de los MWCNT's obtenidos, pues su fluorescencia se da en 480 - 490 nm, como se podrá confirmar en la sección 5.5.7.

5.5.6.- Análisis de Difracción de Rayos X

En la Figura 5.39 se presentan los patrones de difracción para los materiales de la síntesis número 5. El inciso a) presenta los planos cristalográficos en su difractograma, referentes al Aluminato de Estroncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$). En la misma Figura 5.39, apartado b), se aprecia el patrón característico del Óxido de Cerio (CeO_2), en el cual se observa su pureza y cristalinidad. Los valores de los picos de difracción a 2θ se encuentran definidos en los ángulos de 28.5, 33.05 y 47.4°, que pueden ser asignados a las reflexiones de los planos (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0), respectivamente. Ésto nos permite conocer su fase, la cual es cúbica, según la tarjeta JCPDS,

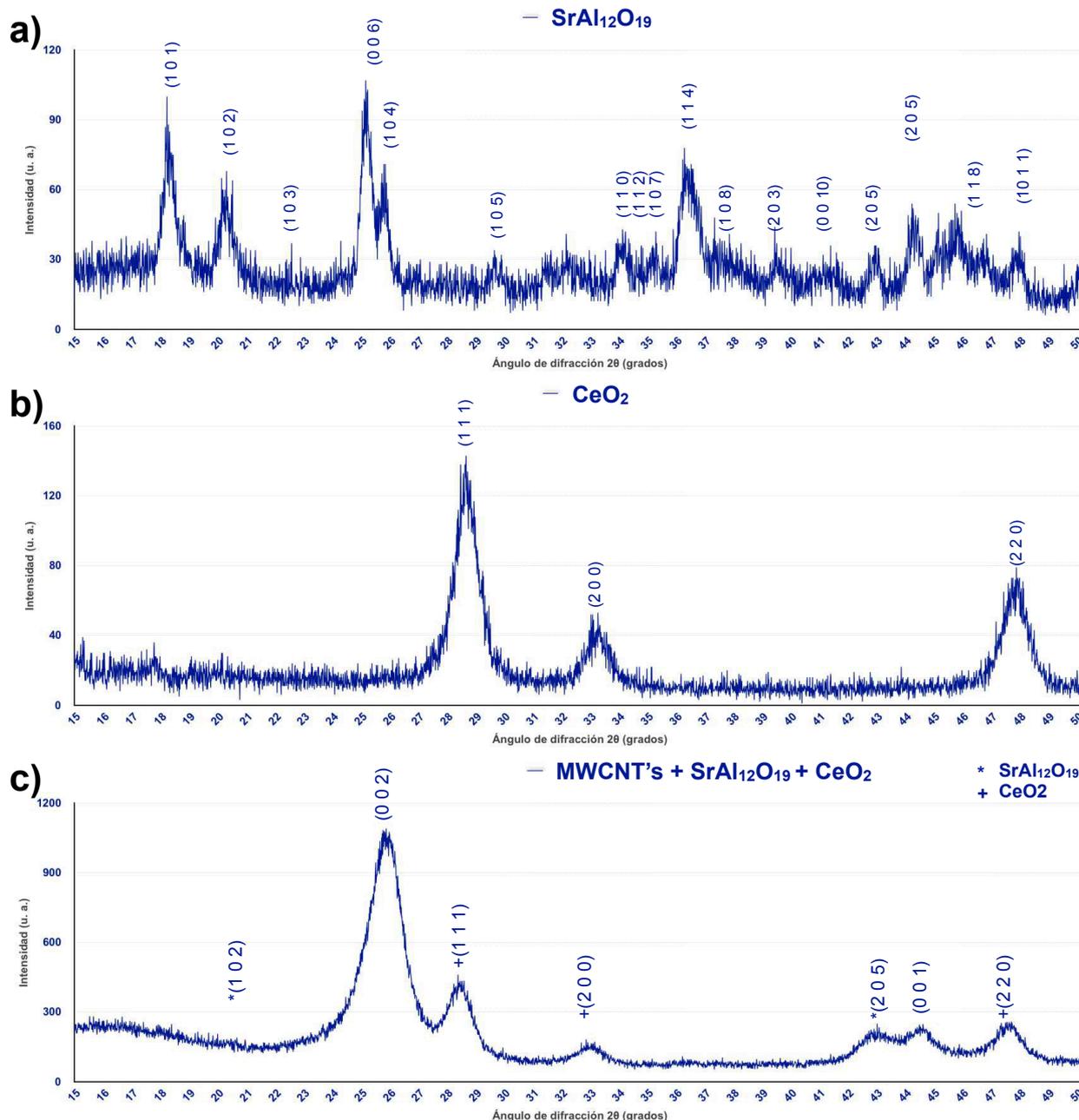


Figura 5.39.- Espectro de Difracción de Rayos X para muestra en polvo de a) Aluminato de Estroncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$), b) Óxido de Cerio (CeO_2), c) MWCNT's con Aluminato de Estroncio más Óxido de Cerio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{CeO}_2$).

archivo No. 75-120 [172]. No se aprecian otros picos, lo cual confirma la pureza del ion Cerio. En el apartado c) se aprecia el patrón de los MWCNT's con las nanopartículas añadidas, en el cual la presencia del Aluminato de Estroncio se observa en los ángulos 20.0° y 42.5° , al igual que en las muestras anteriores. La fuerte presencia del ion Cerio se confirma en el

ángulo de 28.5, 33.05 y 47.0°, mientras que la unión del Aluminato de Estroncio con el Óxido de Cerio se confirma en el ángulo de 43.0° al incrementar su intensidad debido a la unión de tales elementos con la superficie de los MWCNT's.

5.5.7.- Análisis de Fluorescencia

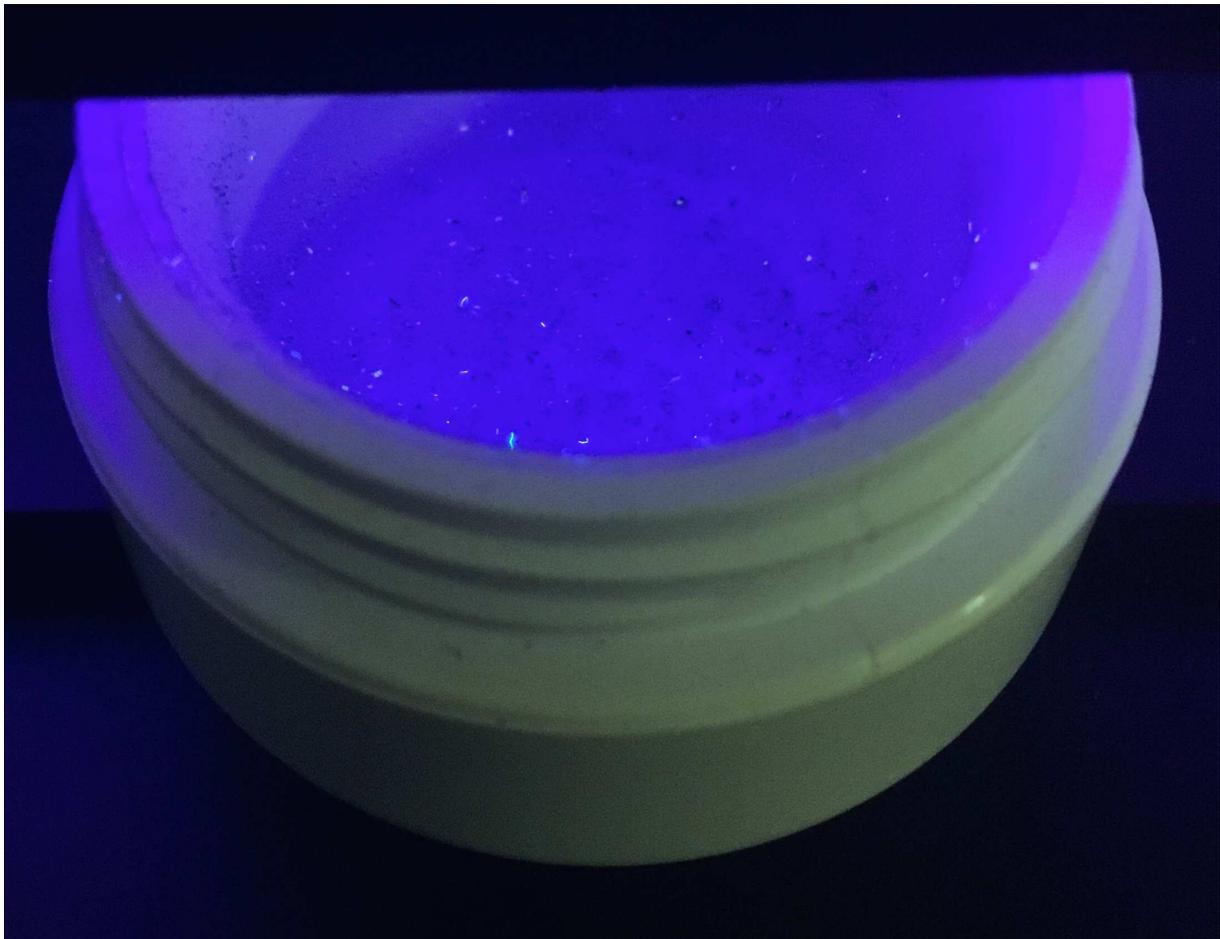


Figura 5.40.- Muestra de MWCNT's en polvo con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Cerio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{CeO}_2$) observados bajo luz UV.

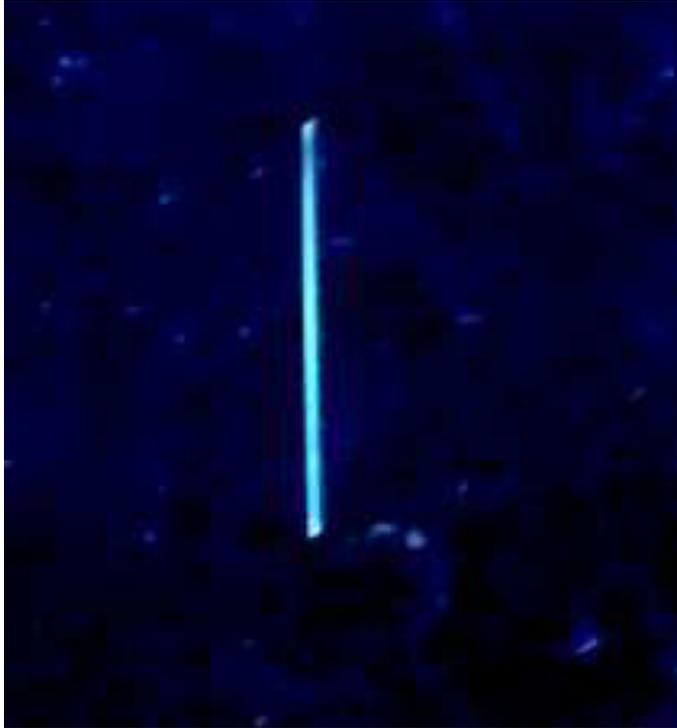


Figura 5.41.- Muestra de MWCNT's depositados sobre la fibra óptica con Aluminato de Estroncio mas Óxido de Cerio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{CeO}_2$) observados bajo luz UV.

En la Figura 5.40 se puede observar el análisis bajo luz UV en la misma intensidad que el resto de las muestras, para los MWCNT's con Aluminato de Estroncio más Óxido de Cerio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{CeO}_2$) obtenidos en polvo durante la quinta síntesis. Es posible apreciar una fluorescencia intensa en color azul aqua en todos los puntos observables del polvo en el

contenedor, por lo que el material depositado en la superficie de los MWCNT's si les brida ésta propiedad. Tal color tiene una emisión en el rango de 470 nm a 480 nm.

En la Figura 5.41 se aprecia la fibra óptica bajo la lámpara UV, en la cual se puede observar una fluorescencia intensa en color azul aqua, por lo que tenemos la misma longitud de onda de emisión que la muestra analizada en polvo, de manera homogénea a lo largo de ésta. Con esto podemos asumir que se ha realizado una deposición uniforme a lo largo de la fibra óptica de los MWCNT's, obteniendo una funcionalización exitosa con Aluminato de Estroncio y Óxido de Cerio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{CeO}_2$).

5.6.- TRATAMIENTO DE MWCNT'S FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS CARBOXILO PARA LA OBTENCIÓN DE NUEVAS ESTRUCTURAS

5.6.1.- Método de Obtención

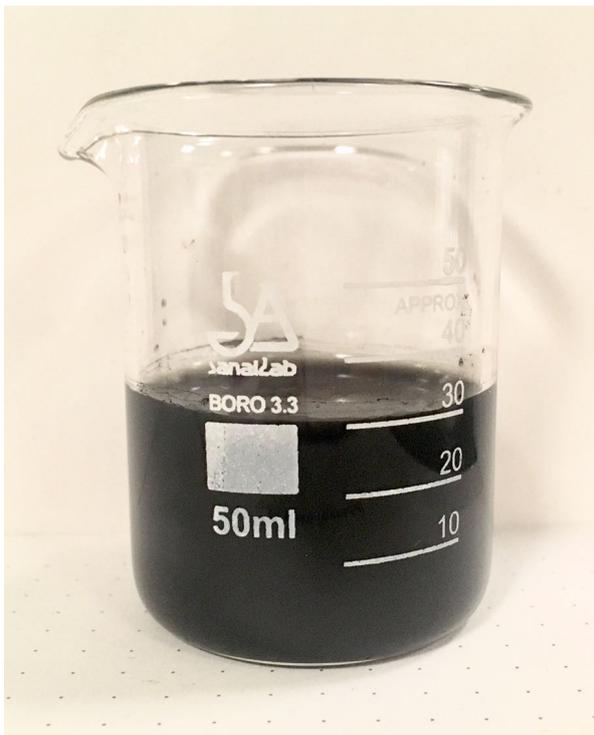


Figura 5.42.- Fotografía de las nanopartículas diluidas en agua destilada, a una concentración de 1% peso.

Debido a la falta de métodos aplicados al tratamiento de MWCNT's para la obtención de estructuras tipo cíclicas, se elaboró un método basado en los citados en la sección 1.3.2, los cuales reportaron la creación de defectos estructurales en los SWCNT's, y adaptarlo al tratamiento de MWCNT's.

El método que se ha obtenido recibe el nombre de "**Método de Síntesis de Nanotori a baja**

temperatura", y se describe a continuación:

1. Pesar de 1 a 2 gramos de MWCNT's con grupos radicales COOH, con diámetro de 80 a 120 nm.
2. Diluir los MWCNT's en 40 a 80 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) en primer lugar, en un periodo de tiempo de 10 a 45 min, en una plancha de agitación magnética.

3. Enfriar el contenedor a 0°C, sin retirar de la agitación, y posteriormente, añadir de 30 a 60 ml de ácido nítrico (HNO₃) tratados previamente, para obtener saturación superficial de grupos radicales COOH.
4. Retirar el enfriamiento una vez estable la mezcla, es decir, cuando no haya expedición de vapores. Dejar en agitación de 6 a 18 horas.
5. Enfriar el contenedor a 0°C nuevamente para añadir una base, en nuestro caso permanganato de potasio (KMnO₄) para detener la reacción ácida, sin retirar de la agitación, añadiendo a la solución pequeñas cantidades en periodos de 3 a 6 minutos, con la ayuda de una espátula.
6. Finalizada la adición del material base, retirar el enfriamiento y dejar en agitación por un periodo de 24 a 48 horas.
7. Se añade una solución de ácido clorhídrico (HCl) al 10% y peróxido de hidrógeno al 5%.
8. Pasado esto, se baja la concentración de la solución al 20% con agua destilada, y se deja reposar de 12 a 24 horas.
9. Finalizados los pasos anteriores, se retira el sobrenadante del contenedor, y el material precipitado es centrifugado en tubos eppendorf de 15ml en agitación moderada, en 3 periodos de 30 a 45 min para la limpieza del material.

Una vez obtenido el material, éste puede ser diluido en agua de manera homogénea mediante el uso de sonificadores, dando como resultado una

solución de tono oscuro, estable, y con ausencia de material precipitado (Figura 5.42).

Cabe mencionar que se pueden controlar las propiedades magnéticas del material manipulando el tiempo de reacción con los ácidos.

A continuación se dará a conocer la morfología y rango de tamaño de las nanopartículas obtenidas, así como sus principales propiedades, las cuales han sido analizadas por los métodos de caracterización explicados en el capítulo 4.

El porcentaje de obtención del material va del 95 al 99% de los nanotubos utilizados en éste proceso.

5.6.2.- Análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM

La caracterización de TEM para las muestras obtenidas, nos ha permitido confirmar que el proceso aplicado logró crear con éxito los defectos superficiales requeridos para la formación de estructuras cíclicas a partir de MWCNT's, y además verificar el proceso de formación de los mismos.

En la Figura 5.43 se puede apreciar un MWCNT con estructura espiral. Se observan las capas que lo conforman, así como el interior del mismo. Debido al tratamiento ácido aplicado, no es posible confirmar el número de capas presentes en éste, pues dicho proceso pudo crear defectos en éstas para lograr los defectos estructurales que permiten los dobleces en su estructura. Se calculó su diámetro en 39 nm.

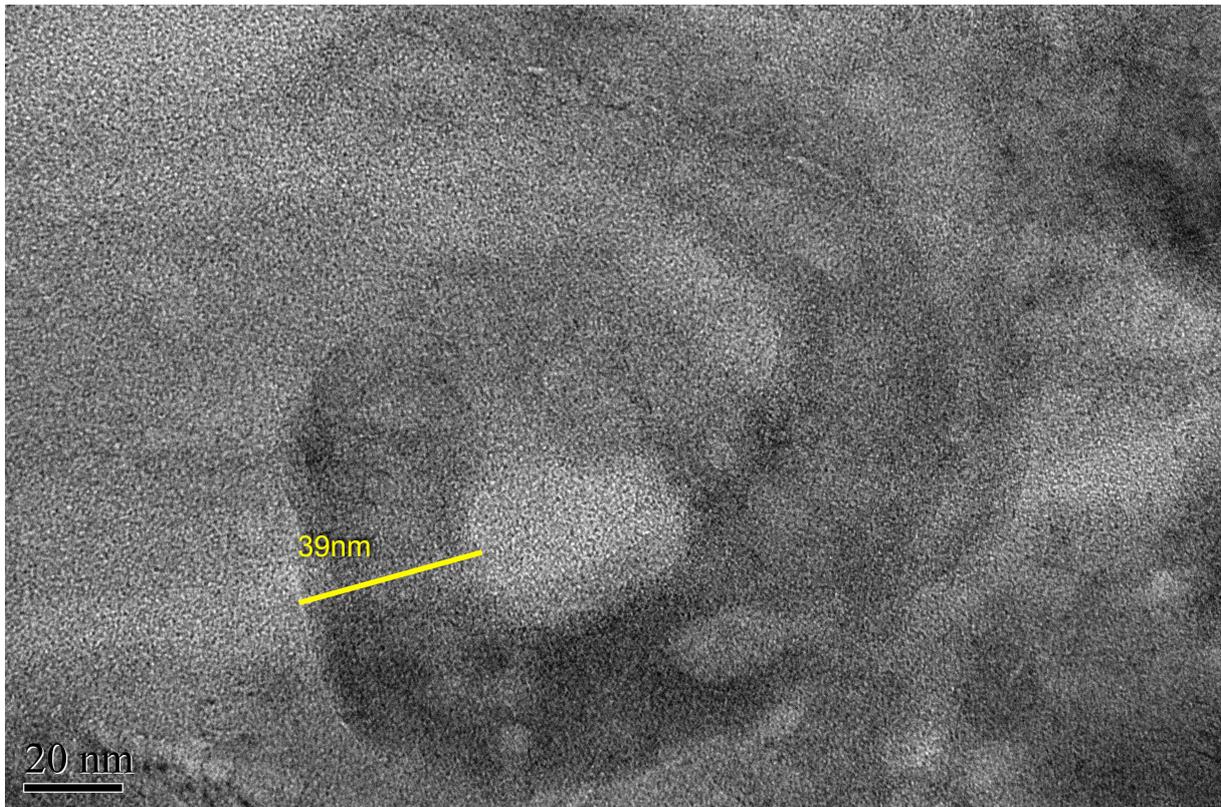


Figura 5.43.- Muestra del proceso de formación de "Nanotori" analizado en TEM [174].

En la Figura 5.44 se aprecian con mayor detalle los defectos estructurales, y cómo es que se dobla el MWCNT hasta formar una especie de anillo irregular, el cual es considerado *Nanotori*. El diámetro del MWCNT en éste segundo análisis es de 39 nm, obteniendo un diámetro interno para el nanotori de 112 nm, y uno externo de 190 nm. Se aprecia también parte del catalizador (ferroceno) en los extremos del MWCNT, el cual según se observa, es liberado antes de formar la estructura cíclica. Se aprecia como el MWCNT se acorta cada 32.5 nm, pareciendo una "liga" que reduce el diámetro del mismo, lo que permite el doblar de los MWCNT's en ángulos de 127° , liberando también algunas partículas cuasi esféricas de 32 nm, como se aprecia en la parte superior derecha de la Figura.

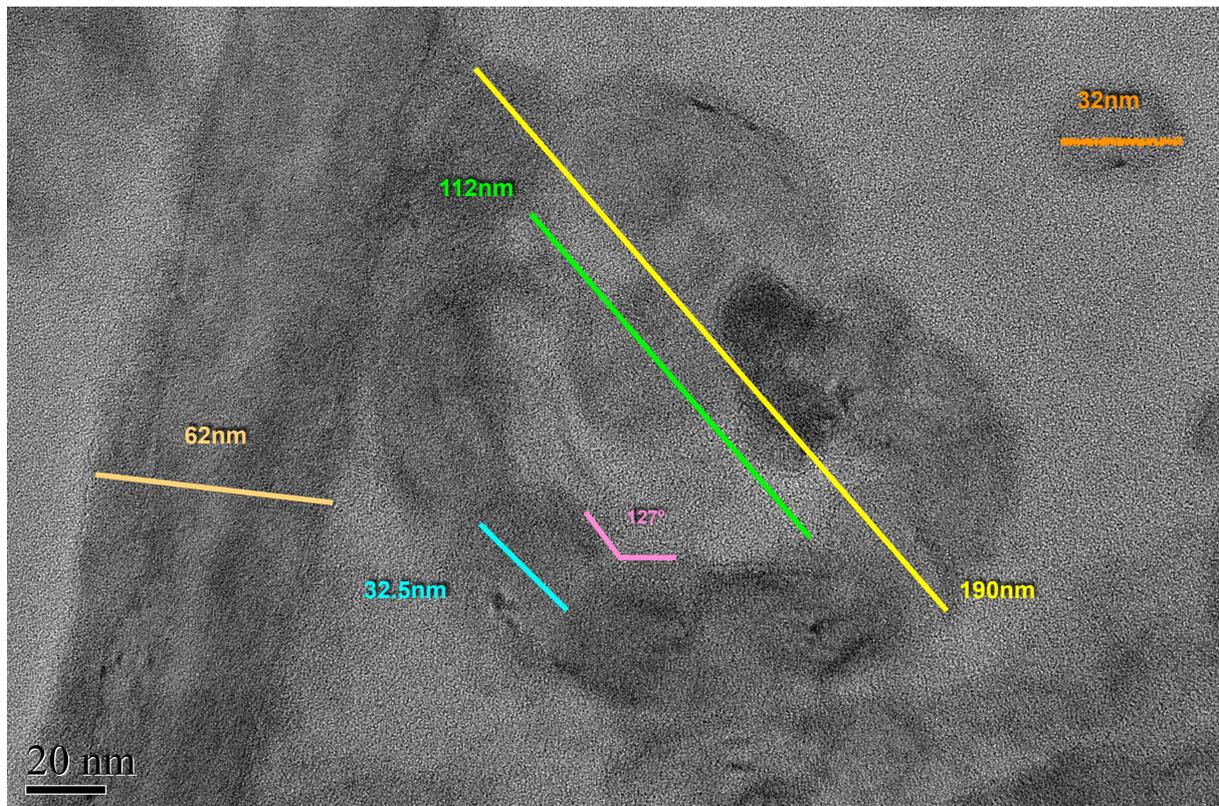


Figura 5.44.- Muestra de "Nanotori" analizado en TEM.

Se observa además un MWCNT sin presencia de defectos estructurales, el cual tiene un diámetro de 62 nm.

5.6.3.- Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido, SEM

En ésta técnica de caracterización se muestra una vista general del mecanismo de autoensamblaje que presenta este material. En la Figura 5.45 a) se pueden observar algunas nanoestructuras, ensambladas a partir de otras, con ángulos característicos que van de 110.0° a 146.0° , y longitud máxima de $1.33 \mu\text{m}$, siendo el ángulo más común el de 120.0° . En la Figura 5.44 b) se aprecia mejor la estructura hexagonal que forma los bloques de éstas estructuras más grandes, cuyo diámetro interno es de 40 nm, y externo

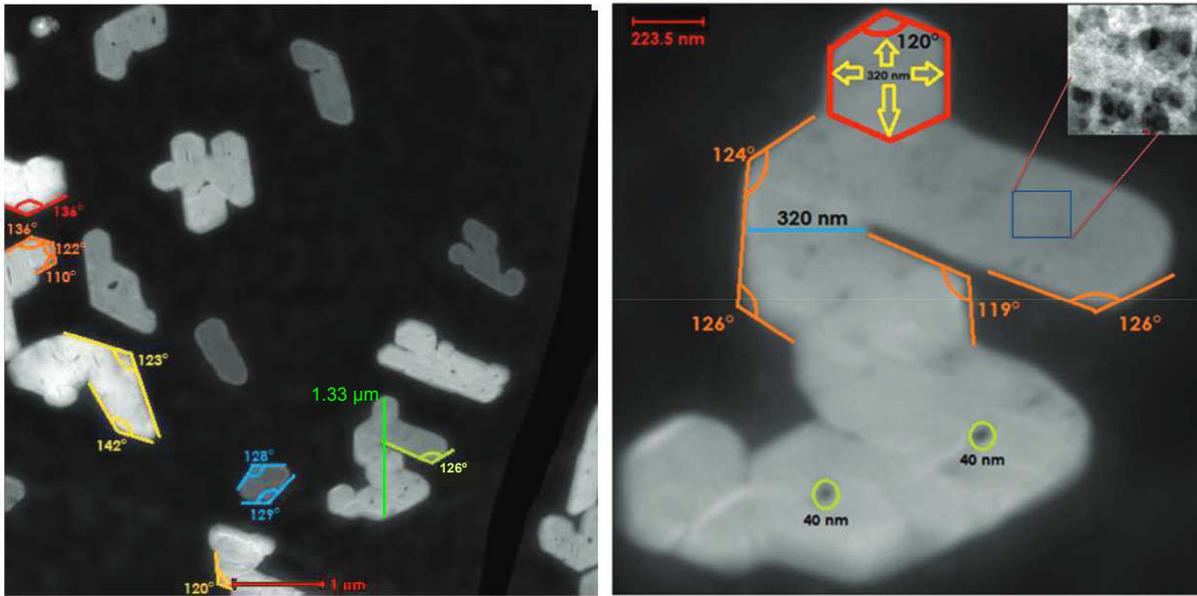


Figura 5.45.- Muestra de nanotoris analizada en SEM. a) Vista a 1 μm . b) Acercamiento de una estructura ensamblada por nanotoris.

de 320 nm. La estructura observada en éste inciso muestra claramente al menos 4 bloques hexagonales, en los cuales se aprecian las uniones entre sí.

En la Figura 5.46 se observa el proceso de formación de éstas nanoestructuras. En a) se observa como comienzan a doblarse los MWCNT's en espirales por la acción de los defectos estructurales. En b) se aprecian más formas circulares, pero aún de gran tamaño. En c) se puede apreciar la unión de algunas partes de MWCNT', similar a lo observado en b). En d) ya es posible apreciar la manera en que los MWCNT's se autoensamblaron, siendo ahora estructuras de Carbono más pequeñas, pero aún sin presentar ángulos fijos. Presentan formas irregulares en esta fase aún. En e) ya se observan las nanoestructuras finales, bien determinadas, con ángulos característicos, con una estructura similar a piezas de un puzzle o *Tetris*, en las cuales se puede distinguir la forma de un *bloque hexagonal*, base de éstas.

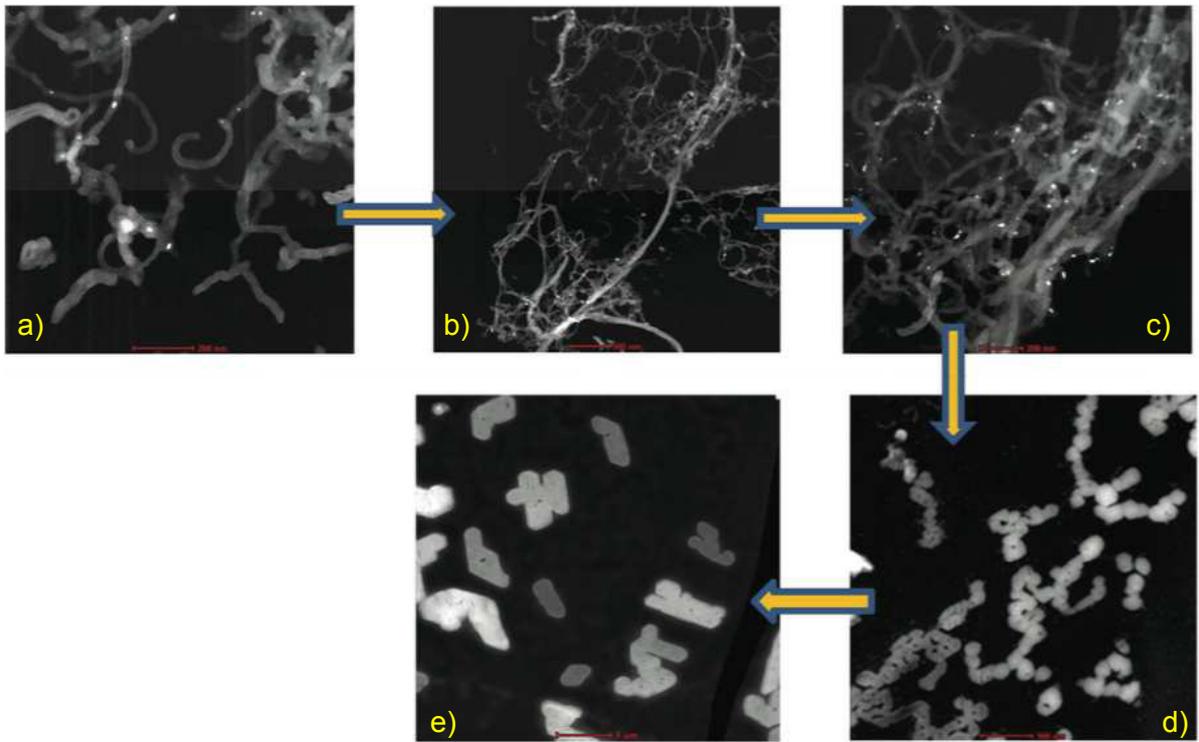


Figura 5.46.- Análisis del proceso de formación de las nanoestructuras obtenidas.

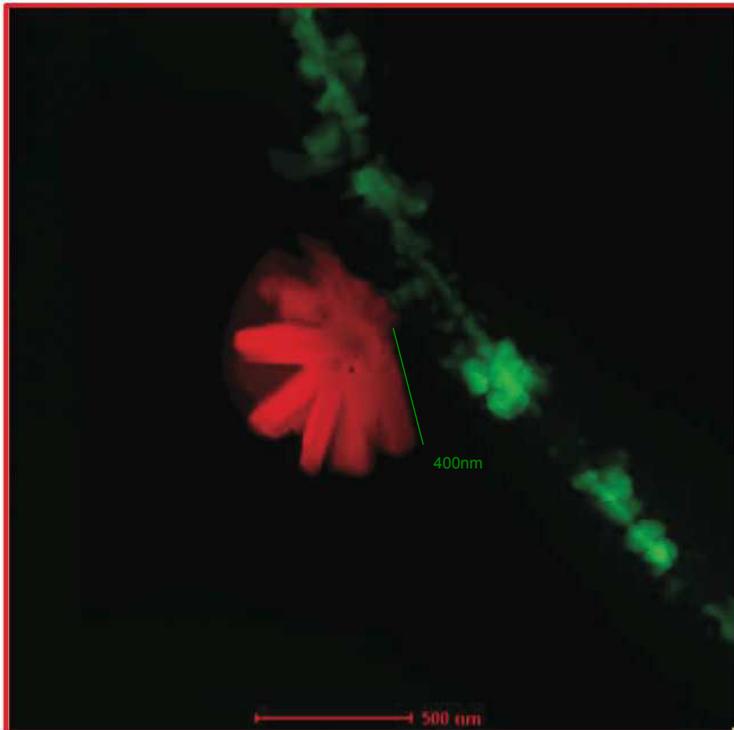


Figura 5.47.- Flor de nanorods obtenidos durante la síntesis. La imagen fue coloreada de manera digital.

De manera secundaria, se obtuvieron algunos nanorods, los cuales también pasaron por un proceso de autoensamblaje, formando estructuras tipo flores, como se observa en la Figura 5.47, cuyos “pétalos” presentan una longitud de 400 nm en promedio.

5.6.4.- Análisis de Rayos X Característicos, EDAX

Se realizó el análisis EDAX para determinar los elementos presentes en la muestra analizada de Nanotori. Como se muestra en la Figura 5.48, se ha obtenido una proporción de Carbono de 76%, y una de oxígeno de 23%. Cabe mencionar que existe presencia de Hidrógeno (H), debido a

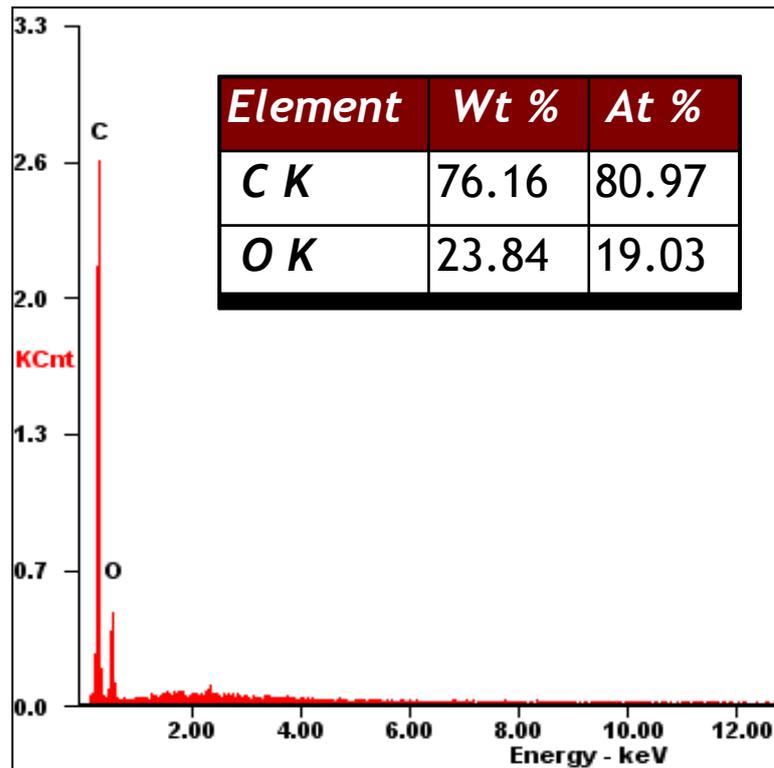


Figura 5.48.- Análisis de Rayos X Característicos, EDAX, para Nanotori.

los grupos radicales Carboxilo presentes en los MWCNT's. Sin embargo, debido a que sólo tiene un electrón de valencia, el Hidrógeno (H) no es detectable en este tipo de caracterización.

Tal análisis nos permite confirmar la pureza del material sintetizado, pues su composición no muestra la presencia de otros elementos, por lo que podemos asumir que el proceso de limpieza se ha dado de manera efectiva, eliminando los residuos de los materiales utilizados para la síntesis de éstas nanoestructuras, así como del metal catalizador utilizado para la síntesis de los MWCNT's, Hierro (Fe).

5.6.5.- Análisis de Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman realizada para éstas nanoestructuras muestra la misma intensidad en la banda D (1334 cm^{-1}) para los MWCNT's presentados en ésta sección, sin embargo, la banda G, que por lo regular se encuentra en $1577 - 1590\text{ cm}^{-1}$, presenta un ligero corrimiento al 1600 cm^{-1} . Los MWCNT's con COOH presentan un espectro Raman similar a la Figura 5.49 en investigaciones previas [173]. Es notorio que la altura del espectro es

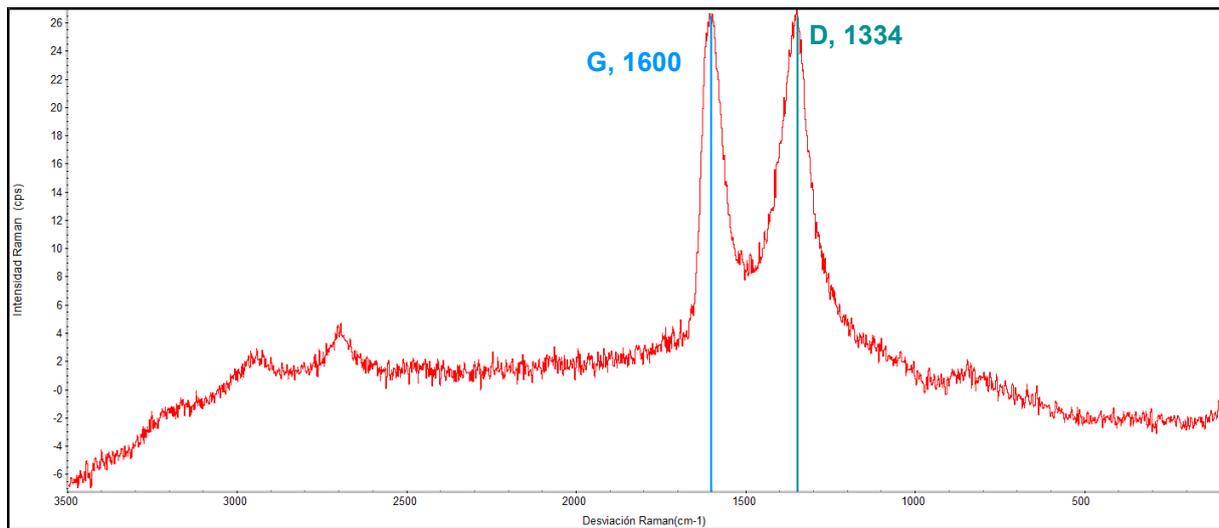


Figura 5.49.- Análisis de Raman para Nanotori.

ligeramente mayor, que los MWCNT's con COOH comparado con los resultados reportados. Tal incremento en la absorción Raman nos permite confirmar que existe un cambio en la cristalinidad del material, asumiendo que las intensidades registradas en éstas bandas indican que, en efecto, mantenemos estructuras de carbono de múltiples capas a pesar de los defectos estructurales vistos con anterioridad.

5.6.6.- Análisis de Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier, FTIR

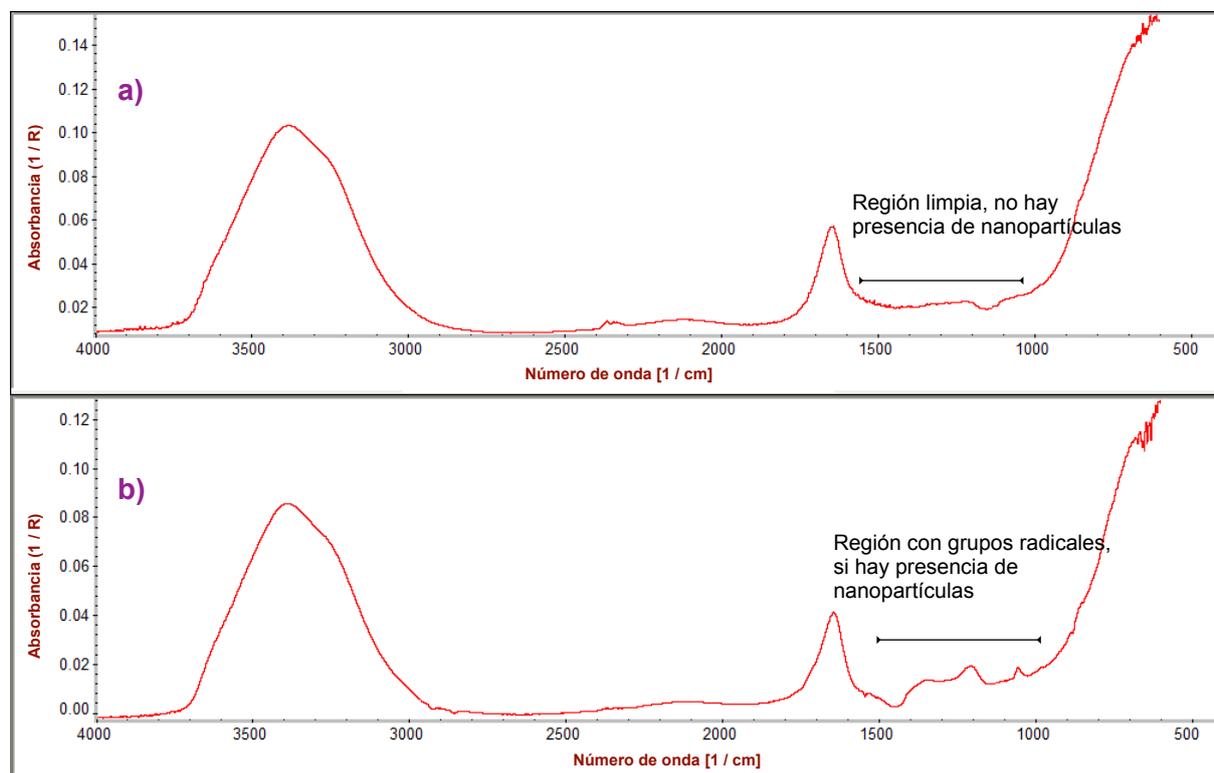


Figura 5.50.- Análisis de FTIR. a) Espectro de agua destilada, b) Nanotori dispersos en agua destilada.

El análisis FTIR se realizó para éstas estructuras dispersas en agua, como se muestra en la Figura 5.50. Se realizó el análisis del agua destilada (Figura 5.50 a) y el análisis del Nanotori disperso (Figura 5.50 b). Se distinguen bandas características del Nanotori en el rango de 1000 a 1500 cm^{-1} , siendo la banda de 1000 cm^{-1} la correspondiente al enlace Carbono-Oxígeno (C-O). Las intensidades registradas en 1200 y 1420 cm^{-1} nos indican una torsión o estiramiento del grupo carboxilo, lo que nos permite asumir que la acción de tales grupos propicia la unión de los MWCNT's en estructuras cíclicas.

5.6.7.- Análisis de Espectroscopía UV-Visible

Como ya se ha mencionado anteriormente, la caracterización UV-Vis nos permite conocer la pureza de un material. Para la muestra de Nanotori, se realizó el análisis en modo de absorbancia, como se observa en la Figura 5.51. El pico máximo de absorción se encuentra en 210 nm, el cual nos indica la presencia de grupos COOH, y la absorción para éstas estructuras es considerablemente mayor comparada con los MWCNT's analizados en los puntos anteriores. Esto nos permite confirmar el cambio en la estructura del material, sin dejar de ser carbono el componente principal de nuestro nanotori, así como una mayor densidad de estados en contraste con los MWCNT's sin tratar.

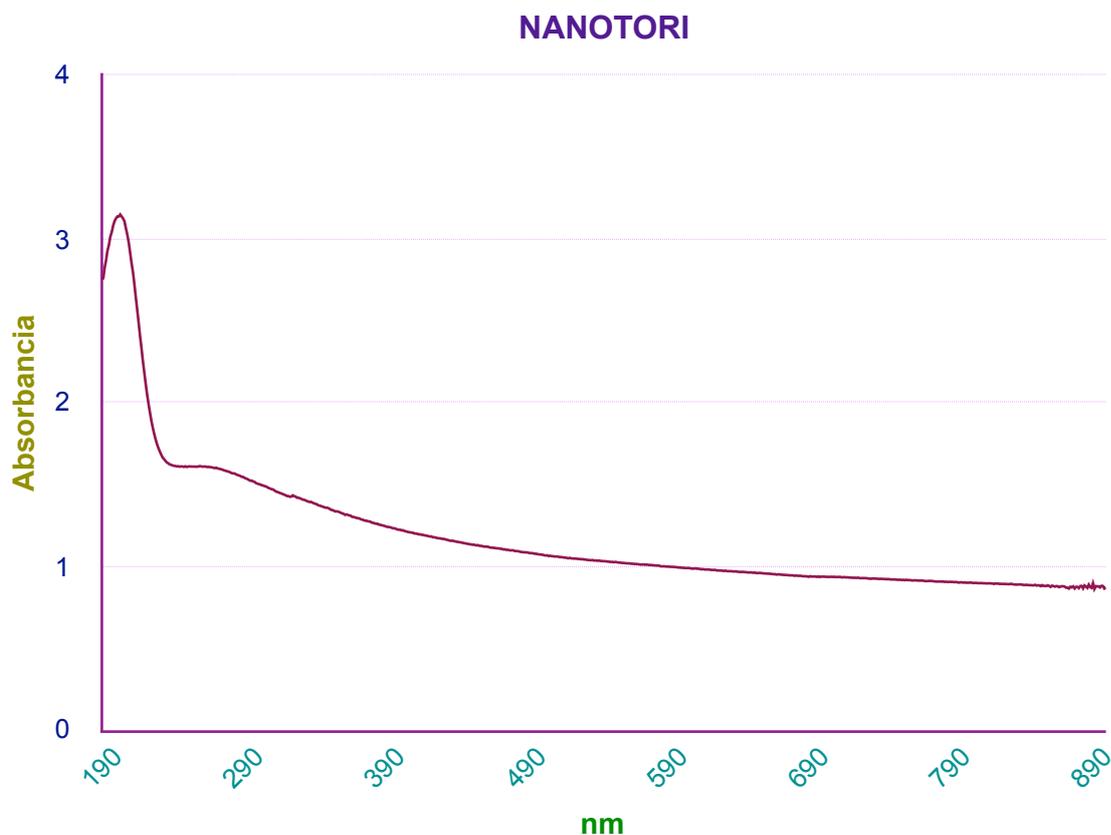


Figura 5.51.- Análisis de Espectroscopía UV-Vis para Nanotori disperso en agua destilada.

5.6.8.- Prueba Tribológica de 4 Balines

Ésta técnica de caracterización nos permite conocer la eficiencia de un fluido lubricante, analizando sus propiedades tribológicas. Las nanopartículas en el fluido disminuyen el desgaste por fricción al rellenar los “huecos” micrométricos del material, y, aunado a esto, permiten el soporte de carga.

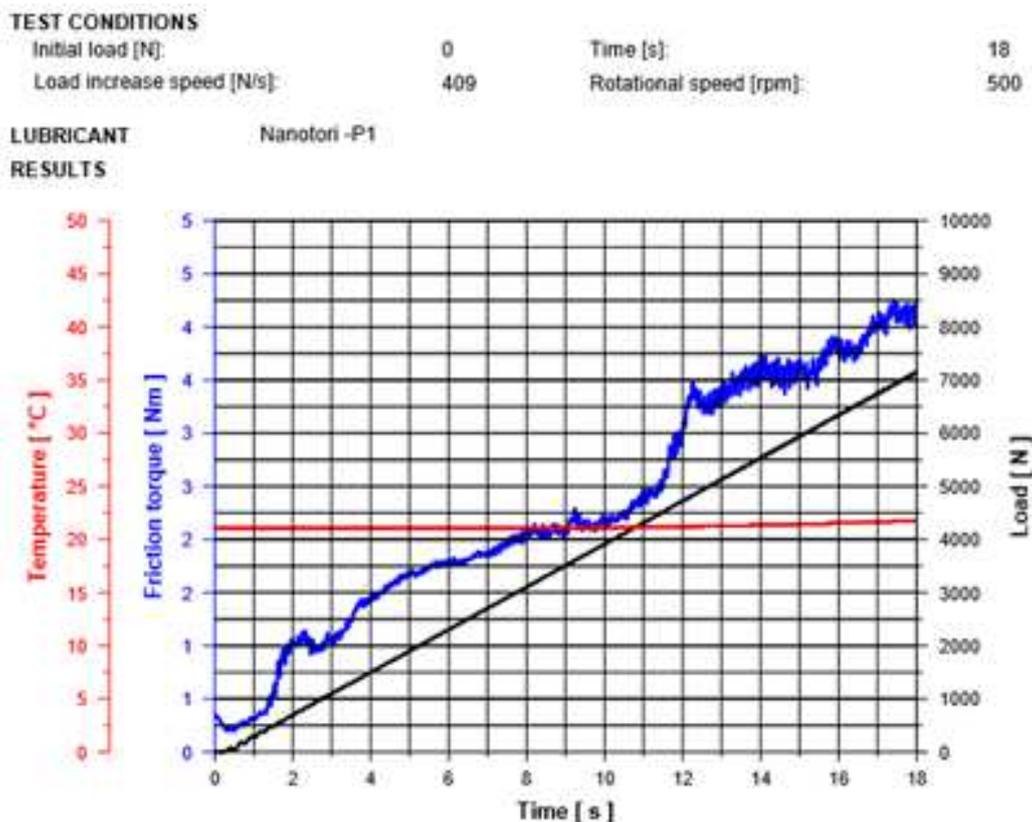


Figura 5.52.- Prueba tribológica de 4 balines para Nanotori en agua destilada al 1%.

Ésta prueba determina la resistencia al desgaste, el coeficiente de fricción y la huella desgastada, en una máquina T02 Four Ball Tester, la cual obtiene resultados de lubricantes para presiones extremas con carga variable. Los parámetros utilizados fueron los siguientes:

- Temperatura: 25°C
- Velocidad: 500 rpm

- Carga aplicada: 0 a 7200 N en 18s

La gráfica resultante se obtiene en torque de fricción - temperatura versus tiempo, como se observa en la Figura 5.52. En ésta gráfica se observa con claridad que no hay presencia de un punto de quiebre (scuffing), como en cualquier otro material, por lo que se determina la presión máxima (p_{oz}) en 7200 N/mm². Esto se determinó con ayuda de las huellas de desgaste registradas en los balines (Figura 5.53), las cuales registraron

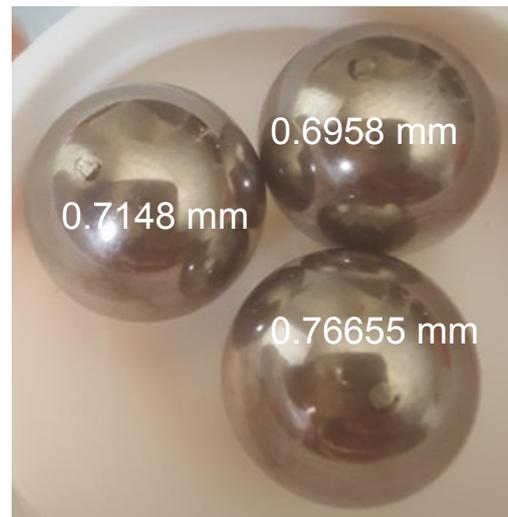


Figura 5.53.- Huellas de desgaste registradas en los balines del test. En promedio, la huella es de 0.67mm..

un promedio de huella de 0.67 mm. Comparando la capacidad de carga con otras nanopartículas basadas en el p_{oz} , se obtuvieron mejoras de 19% para MWCNT's+OH y 10% para MWCNT's+COOH (Figura 5.54) con una concentración de 0.01% peso. En concentraciones mayores se muestra un resultado inferior debido a la poca dispersibilidad de los MWCNT's. En contraste con éstos, los Nanotori han sido capaces de mejorar las propiedades tribológicas de un 955% a un 969% a concentraciones de 1.2% y 2% peso, respectivamente. Tales resultados se atribuyen a la excelente dispersibilidad de los Nanotori, su forma toroidal (tipo dona) y su alto módulo elástico que impide su deformación, incluso en el contacto metal-metal.

5.6.9.- Análisis Block On Ring

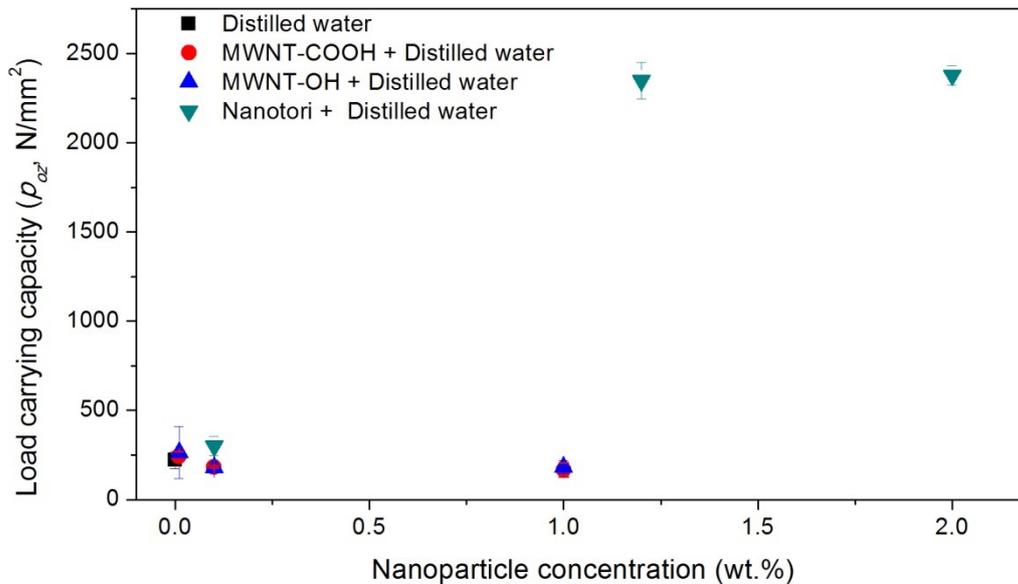


Figura 5.54.- Capacidad de Carga de Nanofluidos con MWCNT's+OH, MWCNT's+COOH y Nanotori.

El análisis block on ring nos permite conocer las propiedades de desgaste a una carga constante, a diferencia de la caracterización anterior, que es variable. En éste caso, los parámetros utilizados han sido los siguientes:

- Tiempo: 1200 s
- Velocidad: 300 rpm
- Carga: 245 Newtons
- Presión de contacto: 325 MPa

Se realizó el análisis con una barra metálica y un anillo, con distintas cargas, como se observa en a Figura 5.55, para evaluar la huella de desgaste a una carga determinada. El porcentaje de mejora se ha realizado tomando como base la huella dejada por agua destilada sin aditivos. Se aprecia que la

concentración que ha dejado una menor huella es la de Nanotori a 2%, mejorando en un 96% el resultado obtenido, quedando en segundo lugar la de Nanotori al 1%. Es posible concluir, además, que se obtuvo una reducción en la huella de desgaste de 3 mm a 0.6 mm, lo cual indica que la huella dejada por la solución acuosa con *Nanotori* al 2% es apenas un 20% de la huella que deja el agua destilada, representando una disminución de las huellas del 80%.

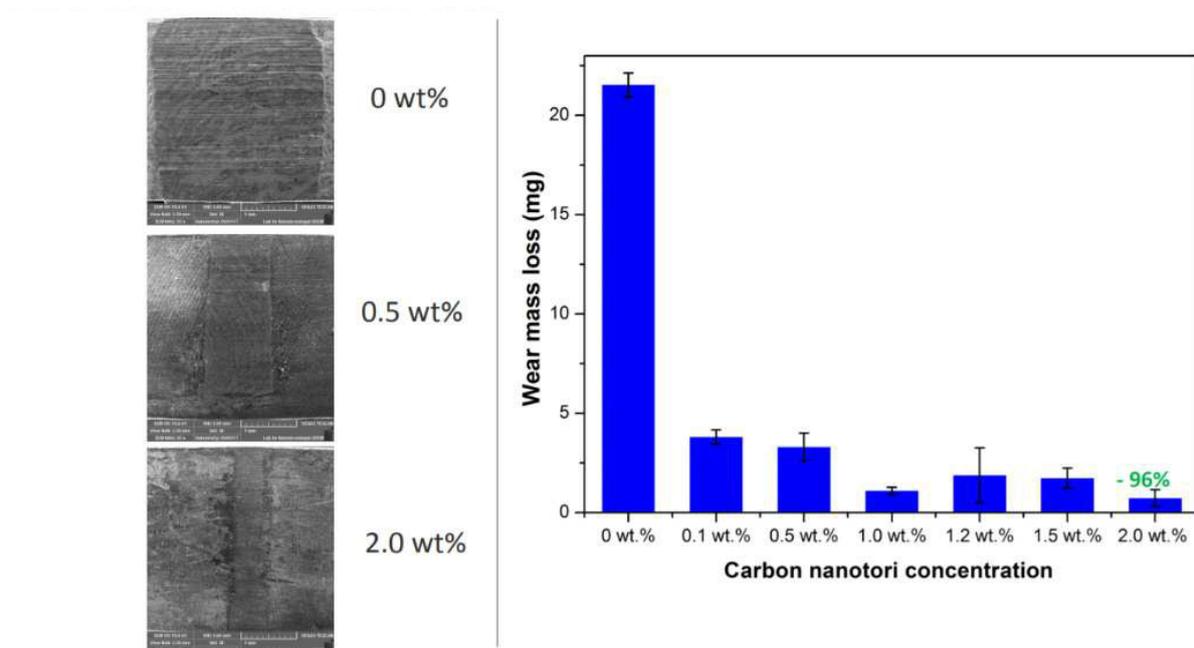


Figura 5.55.- Huellas de desgaste con nanotori en agua destilada a diferentes concentraciones [174].

5.7.- RESULTADOS COMPARATIVOS PARA LA SÍNTESIS DE MWCNT's

5.7.1.- Resultados comparativos para análisis de TEM

Se analizaron los resultados obtenidos para el análisis de TEM en cuanto al diámetro, capas y defectos presentes en los MWCNT's sintetizados. El diámetro para los parámetros utilizados en ésta síntesis se encuentra en el rango de 10 a 14 nm, obteniendo MWCNT's de entre 8 y 12 capas. Se aprecia una decoración y estructura uniforme en los MWCNT's que contienen Lantano (La) y Cerio (Ce), además de ausencia de material catalizador en su interior y defectos estructurales.

En la síntesis de MWCNT's que contienen Neodimio (Nd) se encontró la presencia de nanocebollas (o fullerenos concéntricos), las cuales se han formado utilizando el Neodimio como catalizador, pues a finales de los años 90, Richard E. Smalley utilizaba un láser con éste metal como catalizador para el crecimiento de nanomateriales de carbono, tales como CNT's, fullerenos y torus [175].

La muestra de MWCNT's que contiene Samario (Sm) presenta mayores defectos estructurales, diámetro irregular, desgaste superficial y presencia de cúmulos no uniformes del material depositado en la superficie, siendo la única que presenta material en su interior.

El registro de éstos datos se puede observar a continuación, en la Tabla 5.1. Se ha abreviado la nomenclatura al material en que difieren las muestras, pues todas contienen aluminato de estroncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$).

Tabla 5.1.- Reporte de resultados para análisis de TEM

MUESTRA (MWCNT's)	DIÁMETRO (nm)	CAPAS	OBSERVACIONES
Neodimio (Nd)	12 nm	10	<ul style="list-style-type: none"> * Decoración uniforme * Presencia de nanocébollas * No se aprecia material en el interior del MWCNT
Europio (Eu)	12 nm	9 - 10	<ul style="list-style-type: none"> * Decoración no uniforme * Presencia de cúmulos irregulares de 8 nm de diámetro * No se aprecia material en el interior del MWCNT
Lantano (La)	13.5 nm	11	<ul style="list-style-type: none"> * Decoración uniforme * No se aprecia material en el interior del MWCNT
Samario (Sm)	10 a 13.5 nm	8 - 11	<ul style="list-style-type: none"> * Presenta defectos estructurales con dobleces de 114° * Diámetro no uniforme * Presencia de material en el interior
Cerio (Ce)	14 nm	12	<ul style="list-style-type: none"> * Decoración uniforme * No presenta defectos estructurales * No se aprecia material en el interior del MWCNT * Se aprecian cúmulos de tamaño y forma regular con diámetro de 4 nm en la superficie

5.7.2.- Resultados comparativos para análisis de SEM

En el análisis de SEM se observó la deposición de los materiales sobre la fibra óptica, lo que nos ha permitido determinar si el recubrimiento se dió de manera uniforme o presentaba irregularidades, así como la longitud de los MWCNT's obtenidos.

En resumen, la longitud de los MWCNT's sintetizados tiene un rango de entre 110 a 160 μm , a excepción de la muestra con Europio (Eu), en la cual se obtuvo una longitud menor en una parte de la muestra.

El material depositado en las muestras que contienen Neodimio, Europio y Samario, presenta irregularidades y acumulaciones en la superficie de la fibra óptica. Las muestras con Lantano (La) y Cerio (Ce) presentan las partículas con un tamaño uniforme sin presencia de aglomeraciones, siendo para ésta última de un tamaño de 1 a 2 μm . Sin embargo, la muestra que exhibe una mejor deposición del material total es la que contiene Lantano (La).

Tabla 5.2.- Reporte de resultados para análisis de SEM

MUESTRA	LONGITUD (μm)	TAMAÑO DE CÚMULOS	OBSERVACIONES
Neodimio (Nd)	110 - 160	200 - 600 nm	* Cúmulos en forma de esfera * Aglomeraciones en forma de arco
Europio (Eu)	42 - 160	250 nm - 1.75 μm	* Cúmulos en forma de esfera * Aglomeraciones en forma vertical
Lantano (La)	110 - 160	8.6 x 2.26 μm	* Cúmulos planos * Deposición uniforme
Samario (Sm)	110 - 160	300 nm - 1.7 μm	* Cúmulos irregulares en forma de crestas
Cerio (Ce)	110 - 160	1 - 2 μm	* Cúmulos en forma de esfera * Tamaño uniforme

5.7.3.- Resultados comparativos para análisis de FTIR

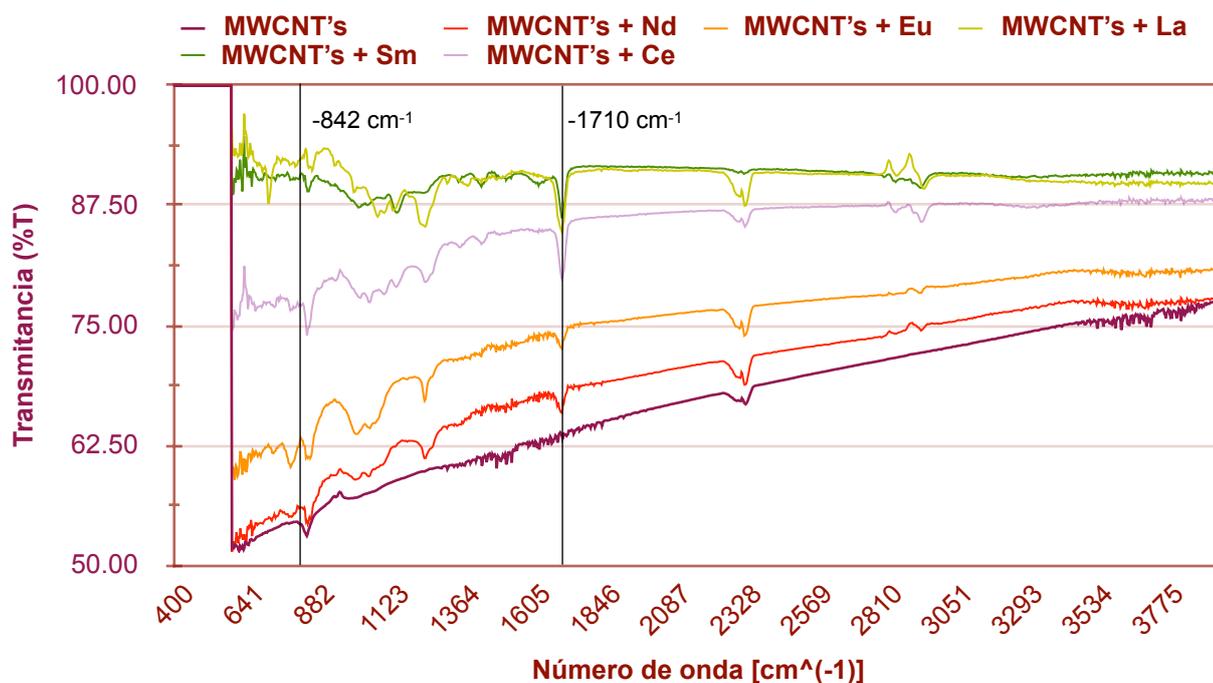


Figura 5.56.- FTIR conjunto para las 5 muestras obtenidas, en comparación con MWCNT's sin funcionalizar.

Se puede apreciar que todas las muestras funcionalizadas comparten 2 señales en FTIR: en 842 cm⁻¹ y en 1710 cm⁻¹. La primera es debida a la presencia del aluminato de estroncio, y la segunda, se debe a la presencia del grupo carbonilo, el cual confirma la funcionalización de los MWCNT's sintetizados, al representar un doble enlace entre Carbono y Oxígeno (C = O). En la Figura 5.56 se presenta el FTIR conjunto de las muestras obtenidas, en contraste con la muestra de MWCNT's sin funcionalizar. Como se ha explicado previamente, la funcionalización con óxidos metálicos y el compuesto fluorescente, se encuentra en el rango de 400 a 1000 cm⁻¹. La mayor parte de las muestras comparten además la presencia de grupos polares (rango de 950 a 1250 cm⁻¹) y otras señales complementarias.

Tabla 5.3.- Reporte de resultados para espectroscopía FTIR

MUESTRA	FRECUENCIA (cm ⁻¹)	GRUPO	OBSERVACIONES
Neodimio (Nd)	850 - 950	C - C, C - N, C - O	* Señales complementarias
	950 - 1250	Grupos polares	* Confirman la funcionalización
	1700 - 1725	Carbonilo	* Doble enlace entre Carbono y Oxígeno (C = O)
	800 - 850	Nd₂O₃	* Señal específica
Europio (Eu)	850 - 950	C - C, C - N, C - O	* Señales complementarias
	950 - 1250	Grupos polares	* Confirman la funcionalización
	1700 - 1725	Carbonilo	* Doble enlace entre Carbono y Oxígeno (C = O)
	750, 950	Eu₂O₃	* Señal específica
Lantano (La)	850 - 950	C - C, C - N, C - O	* Señales complementarias
	950 - 1250	Grupos polares	* Confirman la funcionalización
	1700 - 1725	Carbonilo	* Doble enlace entre Carbono y Oxígeno (C = O)
	647	La₂O₃	* Señal específica
Samario (Sm)	850 - 950	C - C, C - N, C - O	* Señales complementarias
	950 - 1250	Grupos polares	* Confirman la funcionalización
	1700 - 1725	Carbonilo	* Doble enlace entre Carbono y Oxígeno (C = O)
	845	Sm₂O₃	* Señal asociada a los iones carbonato, confirmando la presencia de Sm₂O₂CO₃
Cerio (Ce)	850 - 950	C - C, C - N, C - O	* Señales complementarias
	950 - 1250	Grupos polares	* Confirman la funcionalización
	1700 - 1725	Carbonilo	* Doble enlace entre Carbono y Oxígeno (C = O)
	1151, 1465	CeO₂	* Señal específica

En la Tabla 5.3 se puede confirmar el número de onda específico que corresponde a cada óxido metálico, el cual es diferente para cada uno.

5.7.4.- Resultados comparativos para análisis de UV - Vis

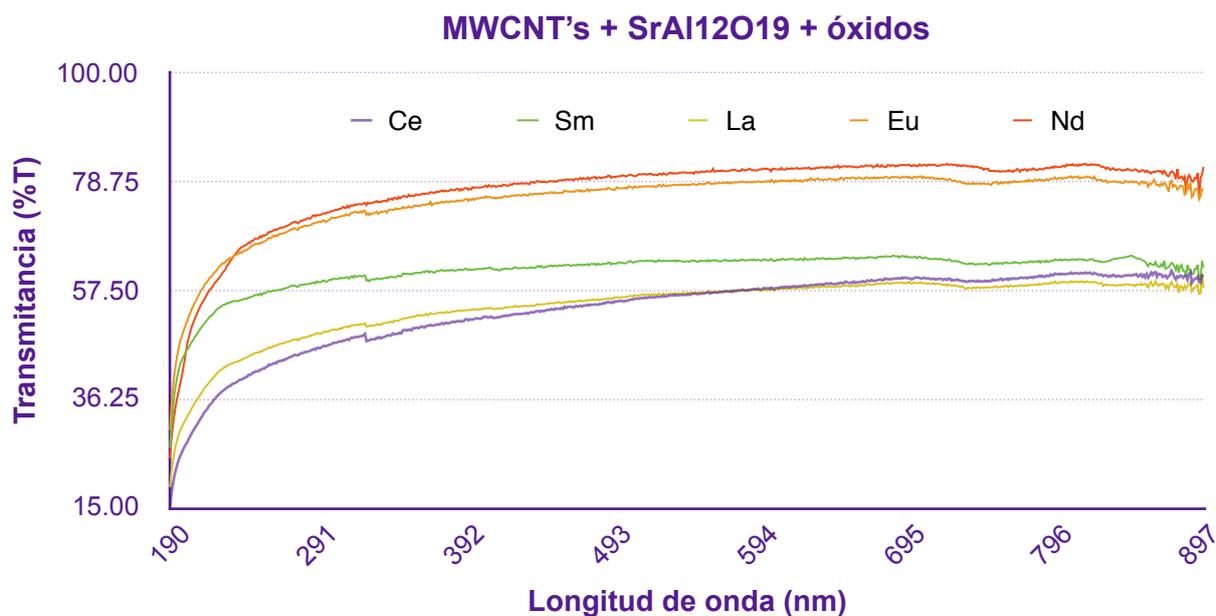


Figura 5.57.- UV-Vis conjunto para las 5 muestras obtenidas.

Tabla 5.4.- Reporte de resultados para análisis UV-Vis

MUESTRA	λ_{\max} (en nm)	%T (porcentaje de luz transmitida)	λ_{final} (en nm)
Neodimio (Nd)	706	82.34%	581
Europio (Eu)	706	79.88%	564
Lantano (La)	899	68.80%	618
Samario (Sm)	850	64.34%	547
Cerio (Ce)	810	59.13%	479

En la Figura 5.57 se presenta la gráfica de análisis por espectroscopía UV - Vis, comparando las 5 muestras de MWCNT's obtenidas, en modo de transmitancia, para cuantificar qué porcentaje de luz es transmitida en cada una de las muestras. Cada muestra presenta una longitud de onda máxima

(λ_{\max}), en la que transmite el mayor porcentaje de luz. Éstos datos se observan en la Tabla 5.4.

La longitud de onda final (λ_{final}) ha sido calculada con base en la longitud de onda de luz incidente en la cual se obtuvo mayor transmitancia, siendo menor la muestra de MWCNT's que contiene óxido de samario aunado al aluminato de estroncio (442 nm), y la mayor para la muestra cuyo óxido es el lantano (618 nm).

5.7.5.- Resultados comparativos para análisis de XRD

El análisis XRD nos permitió conocer los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ), obteniendo los difractogramas mostrados anteriormente, en los cuales se observan una serie de picos. Los valores de éstos picos se reportan en la Tabla 5.5, relacionando cada plano con el compuesto al que pertenece.

De los difractogramas, es posible verificar si un sólido es cristalino cuando los picos de su espectro son definidos. En cambio, si los picos se muestran con amplitud de hasta 10.0° , las estructuras observadas son amorfas. Tal es el caso de los MWCNT's sintetizados, pues a 26.0° se observa un pico amplio para las 5 muestras, correspondiente al plano (0 0 2). El compuesto cerámico añadido (hexaluminato de estroncio) se encuentra presente en todas las muestras, observando uno de sus planos característicos en el ángulo de 43.0° y 44.5° , correspondiente al (2 0 5), a excepción de la muestra que contiene óxido de lantano, pues en su caso, se observa únicamente en el ángulo de 18.0° , correspondiente al plano (1 0 1). La unión

Tabla 5.5.- Reporte de resultados para análisis XRD

MUESTRA	ÁNGULO	PLANO		ORIGEN
Neodimio (Nd)	26.0°	(0 0 2)	-	MWCNT
	22.5°	(1 0 1)	-	Nd ₂ O ₃
	31.0°	(1 0 1)	-	Nd ₂ O ₃
	34.5°	(2 0 0)	-	Nd(OH) ₃
	44.5°	(2 0 5)	-	SrAl ₁₂ O ₁₉
	45.5°	(0 0 1)	-	MWCNT
	48.5°	(3 0 0)	-	Nd(OH) ₃
Europio (Eu)	18.0°	(1 0 1)	-	SrAl ₁₂ O ₁₉
	26.0°	(0 0 2)	-	MWCNT
	28.7°	(4 0 1)	-	Eu ₂ O ₃
	31.5°	(0 0 3)	-	Eu ₂ O ₃
	43.0°	(2 0 5)	-	SrAl ₁₂ O ₁₉
	44.5°	(0 0 1)	-	MWCNT
Lantano (La)	18.0°	(1 0 1)	-	SrAl ₁₂ O ₁₉
	26.0°	(0 0 2)	-	MWCNT
	28.0°	(1 0 1)	-	La ₂ O ₃
	39.5°	(1 0 2)	-	La ₂ O ₃
	42.5°	(2 1 0)	-	La(OH) ₃
	44.5°	(0 0 1)	-	MWCNT
Samario (Sm)	18.0°	(1 0 1)	-	SrAl ₁₂ O ₁₉
	26.0°	(0 0 2)	-	MWCNT
	29.5°	(2 2 2)	-	Sm ₂ O ₃
	32.5°	(4 0 0)	-	Sm ₂ O ₃
	40.5°	(1 3 4)	-	Sm ₂ O ₃
	43.0°	(2 0 5)	-	SrAl ₁₂ O ₁₉
	44.5°	(0 0 1)	-	MWCNT
Cerio (Ce)	20.0°	(1 0 2)	-	SrAl ₁₂ O ₁₉
	26.0°	(0 0 2)	-	MWCNT
	28.5°	(1 1 1)	-	CeO ₂
	33.0°	(2 0 0)	-	CeO ₂
	43.0°	(2 0 5)	-	SrAl ₁₂ O ₁₉
	44.5°	(0 0 1)	-	MWCNT
	47.4°	(2 2 0)	-	CeO ₂

de los óxidos metálicos se confirma al observar la presencia del plano mayor correspondiente a cada óxido metálico en el difractograma de los MWCNT's. Para la muestra decorada con óxido de neodimio, se observa el plano (1 0 1) en 31.0°; para el óxido de europio se encuentra en 28.7°, correspondiente al plano (4 0 1); en el caso del óxido de lantano, se observa el plano (1 0 1) en 28.0°; la muestra con óxido de samario muestra la presencia del plano (2 2 2) a 29.5°; y finalmente, para el óxido de cerio, se observa el plano (1 1 1) en

28.5°. Con esto se puede concluir que la muestra con mayor cristalinidad es la que corresponde al óxido de cerio.

5.7.6.- Resultados comparativos para análisis de fluorescencia

Se realizó la observación de las fibras ópticas con los compuestos finales en su superficie bajo luz UV para verificar si se presentaba la propiedad de fluorescencia en éstas. Todas las muestras mostraron dicha propiedad, con ligeras variaciones de tonalidades para cada óxido metálico añadido, reportadas en la Tabla 5.6. Las muestras que mostraron mayor intensidad fueron las que contienen lantano y cerio, seguidas por la que contiene neodimio.

Tabla 5.6.- Reporte de resultados para análisis de fluorescencia

MUESTRA	FLUORESCENCIA POLVO (nm)	FLUORESCENCIA FIBRA (nm)	COLOR OBSERVADO
Neodimio (Nd)	Alta	570 - 590	Amarillo
Europio (Eu)	Media	550 - 570	Verde
Lantano (La)	Alta	600 - 630	Naranja
Samario (Sm)	Media - Alta	550 - 560	Verde lima
Cerio (Ce)	Alta	470 - 480	Azul Aqua

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

El presente trabajo de investigación ha cumplido con los objetivos planteados de manera exitosa, desarrollando nuevas metodologías de funcionalización para los MWCNT's a través del método Spray Pirólisis, y del tratamiento de MWCNT's. Mediante los análisis ha sido posible llegar a las siguientes conclusiones:

- Los MWCNT's pueden ser sintetizados sobre la superficie de fibras ópticas mediante el método de Spray Pirólisis, obteniendo el crecimiento de estructuras tridimensionales tipo bosques sobre la superficie de las fibras.
- Se ha desarrollado un método de decoración de los MWCNT's para brindarle propiedades fluorescentes mediante la adición de nanopartículas cerámicas, obteniendo los MWCNT's con fluorescencia en un solo paso. Lo novedoso de esta funcionalización, es que se da en el mismo proceso de síntesis de los MWCNT's, favoreciendo la adición de nanopartículas fluorescentes a lo largo de la superficie de los CNT's, reduciendo costos de operación y materiales.
- El material cerámico utilizado, conocido Aluminato de Estroncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$), brinda la propiedad de fluorescencia a los MWCNT's de manera exitosa, con la posibilidad de controlar la longitud de onda de emisión de fluorescencia al añadir óxidos metálicos al mismo, obteniendo los siguientes cambios para cada óxido: para el Óxido de Neodimio (Nd_2O_3) se obtuvo una emisión en color amarillo; para el Óxido de Europio (Eu_2O_3) se obtuvo una fluorescencia

en tono verde lima; para el Óxido de Lantano (La_2O_3) se obtuvo una coloración intensa en tono ligeramente naranja; para el Óxido de Samario (SmO_2) se pudo observar una intensidad de fluorescencia en tonos ligeramente verdes; por último, para el Óxido de Cerio (Ce_2O_3) se obtuvo una coloración intensa en tono azul aqua.

- Los MWCNT's con mejor fluorescencia son los que contienen Óxido de Cerio (Ce_2O_3) y Óxido de Lantano (La_2O_3).
- La muestra que presenta un mejor arreglo cristalino, observada en la técnica de XRD, son los MWCNT's decorados con Óxido de Cerio (Ce_2O_3).
- Para la obtención de nuevas estructuras toroidales, se ha propuesto un método de obtención a baja temperatura, el cual ha funcionado con éxito para la síntesis de Nanotori, lo que nos permite concluir que éste método, resultado de ésta investigación, es altamente efectivo.
- Es posible doblar un MWCNT con la aplicación del método propuesto, mediante la creación de defectos estructurales en los CNT's, originando dobleces con ángulos alrededor de 120° - 127° , hasta formar estructuras cíclicas hexagonales.
- También se ha demostrado que el autoensamblaje de los *Nanotori* se debe a la saturación de grupos radicales carboxilo (COOH) en su superficie, y a la variación de temperaturas ocurridas durante el proceso de síntesis.

- Los *Nanotori* son las primeras nanoestructuras de Carbono solubles en agua, con una dispersión homogénea y sin presentar precipitación alguna, en contraste con los fullerenos, CNT's y grafeno. Esto hace posible su uso para investigación y aplicaciones en el área de biotecnología.
- Los *Nanotori* presentan excelentes propiedades tribológicas en condiciones de presiones extremas, convirtiéndolos en un excelente candidato para el desarrollo de nanolubricantes a base agua de uso industrial.
- La solución acuosa de *Nanotori* al 2% en peso muestra un aumento en la capacidad de lubricación hasta de 966%, reduciendo las huellas de desgaste en pruebas tribológicas hasta en un 80% en comparación con agua destilada sin nanopartículas adicionales.

RECOMENDACIONES

- Llevar a cabo la síntesis de los MWCNT's con nanopartículas fluorescentes en completo vacío, para evitar la producción de cristales secundarios con el gas nitrógeno utilizado durante la reacción.
- Realizar otro tipo de caracterización a los MWCNT's con propiedades fluorescentes. Sería de utilidad emplear la Espectroscopía de Fluorescencia, ya que debido a tal propiedad no ha sido posible hacer Raman.
- Sería interesante durante los siguientes estudios e investigaciones, analizar las propiedades tribológicas de los *Nanotori* a temperaturas mayores.
- Implementar el *Nanotori* como aditivo para lubricantes a base agua. A su vez, desarrollar un lubricante a base de Nanotori.

REFERENCIAS

- [1] Feynman, R. P. (1960). There's plenty of room at the bottom. *Engineering and science*, 23(5), 22-36.
- [2] Radushkevich, L. V., & Lukyanovich, V. M. (1952). O strukture ugleroda, obrazujucesgja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. *Zurn Fistic Chim*, 26(1), 88-95.
- [3] Iijima, S. (1991). Synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 354(6348), 56-58.
- [4] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669.
- [5] Linganna, K., Narro-García, R., Manasa, P., Desirena, H., De la Rosa, E., & Jayasankar, C. K. (2018). Effect of BaF₂ addition on luminescence properties of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped phosphate glasses. *Journal of Rare Earths*, 36(1), 58-63.
- [5] Martínez, M. J. R., Ganzer, J. R., & Huertas, M. L. C. (2007). Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono. *Fundación Madri+ d para el Conocimiento*.
- [6] Glukhova, O. E., Kondrashov, V. A., Nevolin, V. K., Bobrinetsky, I. I., Savostyanov, G. V., & Slepchenkov, M. M. (2016). Prediction of the stability and electronic properties of carbon nanotube synthesized by a high-voltage pulsed discharge in ethanol vapor. *Semiconductors*, 50(4), 502-507.
- [7] Yang, R., Jin, J., Chen, Y., Shao, N., Kang, H., Xiao, Z., ... & Tan, W. (2008). Carbon nanotube-quenched fluorescent oligonucleotides: probes that fluoresce upon hybridization. *Journal of the American Chemical Society*, 130(26), 8351-8358.
- [8] Poole, C. P., Owens, F. J., & Averback, R. S. (2004). Introduction to nanotechnology. *Physics Today*, 57(9), 62-63.
- [9] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Single_electron_orbitals.jpg

[10] <https://opentextbc.ca/introductorychemistry/chapter/valence-bond-theory-and-hybrid-orbitals-2/>

[11] Heimann, R. B., Esvukov, S. E., & Koga, Y. (1997). Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. *Carbon*, 35(10), 1654-1658.

[12] Qin, Z., Jung, G. S., Kang, M. J., & Buehler, M. J. (2017). The mechanics and design of a lightweight three-dimensional graphene assembly. *Science advances*, 3(1), e1601536.

[13] Krishna, Rahul. (2012). Hydrogen Storage for Energy Application.

[14] Krätschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K., & Huffman, D. R. (1990). Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature*, 347(6291), 354-358.

[15] McEuen, P. L. (2000). Single-wall carbon nanotubes. *Physics World*, 31.

[16] Fischer, J. E., & Johnson, A. T. (1999). Electronic properties of carbon nanotubes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4(1), 28-33.

[17] https://en.wikipedia.org/wiki/File:Types_of_Carbon_Nanotubes.png

[18] Hamada, N., Sawada, S. I., & Oshiyama, A. (1992). New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Physical review letters*, 68(10), 1579.

[19] <https://nanografi.com/blog/multi-walled-carbon-nanotubes/>

[20] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Saito, R. (1995). Physics of carbon nanotubes. *Carbon*, 33(7), 883-891.

[21] Avouris, P. (2002). Molecular electronics with carbon nanotubes. *Accounts of chemical research*, 35(12), 1026-1034.

[22] Breton, Y., Desarmot, G., Salvétat, J. P., Delpeux, S., Sinturel, C., Beguin, F., & Bonnamy, S. (2004). Mechanical properties of multiwall carbon nanotubes/epoxy composites: influence of network morphology. *Carbon*, 42(5), 1027-1030.

- [23]** Herbst, M. H., Macêdo, M. I. F., & Rocco, A. M. (2004). Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. *Química Nova*, 27(6), 986-992.
- [24]** Yakobson, B. I., & Avouris, P. (2001). Mechanical properties of carbon nanotubes. In *Carbon nanotubes* (pp. 287-327). Springer Berlin Heidelberg.
- [25]** <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/comocat-carbon-nanotubes.html>
- [26]** Demczyk, B. G., Wang, Y. M., Cumings, J., Hetman, M., Han, W., Zettl, A., & Ritchie, R. O. (2002). Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*, 334(1), 173-178.
- [27]** Belytschko, T., Xiao, S. P., Schatz, G. C., & Ruoff, R. S. (2002). Atomistic simulations of nanotube fracture. *Physical Review B*, 65(23), 235430.
- [28]** Forro, L., Salvetat, J. P., Bonard, J. M., Bacsá, R., Thomson, N. H., Garaj, S., ... & Degiorgi, L. (2002). Electronic and mechanical properties of carbon nanotubes. In *Science and Application of Nanotubes* (pp. 297-320). Springer US.
- [29]** Dekker, C. (1999). Carbon nanotubes as molecular quantum wires. *Physics today*, 52, 22-30.
- [30]** Bettinger, H. F. (2005). The reactivity of defects at the sidewalls of single-walled carbon nanotubes: The Stone–Wales defect. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(15), 6922-6924.
- [31]** Li, C., & Chou, T. W. (2003). Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der Waals forces. *Composites Science and Technology*, 63(11), 1517-1524.

- [32] Guo, Z. L., Gong, Z. R., & Sun, C. P. (2009). On quantum optical properties of single-walled carbon nanotube. arXiv preprint arXiv:0904.2231.
- [33] Lefebvre, J., & Finnie, P. (2007). Polarized photoluminescence excitation spectroscopy of single-walled carbon nanotubes. *Physical review letters*, 98(16), 167406.
- [34] http://ffden-2.phys.uaf.edu/212_spring2011.web.dir/Thomas_Edwards/How%20Lasers%20Work.html
- [35] Kataura, H., Kumazawa, Y., Maniwa, Y., Umezumi, I., Suzuki, S., Ohtsuka, Y., & Achiba, Y. (1999). Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic metals*, 103(1-3), 2555-2558.
- [36] Cheng, H. M., Yang, Q. H., & Liu, C. (2001). Hydrogen storage in carbon nanotubes. *Carbon*, 39(10), 1447-1454.
- [37] Tománek, D. (2000, November). Electrical and thermal transport in carbon nanotubes. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 544, No. 1, pp. 338-343). AIP.
- [38] Hone, J., Whitney, M., Piskoti, C., & Zettl, A. (1999). Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 59(4), R2514.
- [39] Berber, S., Kwon, Y. K., & Tománek, D. (2000). Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physical review letters*, 84(20), 4613.
- [40] Scott, C. D., Arepalli, S., Nikolaev, P., & Smalley, R. E. (2001). Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 72(5), 573-580.
- [41] Guo, T., Nikolaev, P., Rinzler, A. G., Tomanek, D., Colbert, D. T., & Smalley, R. E. (1995). Self-assembly of tubular fullerenes. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(27), 10694-10697.

- [42]** Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., & Smalley, R. E. (1995). Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical physics letters*, 243(1), 49-54.
- [43]** Journet, C., Maser, W. K., Bernier, P., & Loiseau, A. (1997). Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, 388(6644), 756.
- [44]** Delzeit, L., Nguyen, C. V., Chen, B., Stevens, R., Cassell, A., Han, J., & Meyyappan, M. (2002). Multiwalled carbon nanotubes by chemical vapor deposition using multilayered metal catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(22), 5629-5635.
- [45]** Kharissova, O. V., Robledo Jiménez, C. L., & Ortiz Méndez, U. (2004). Síntesis de nanoestructuras de carbono mediante microondas. *Ingenierías*, 7(23), 6-11.
- [46]** Garcia, B. O., Kharissova, O., Aguirre-Tostado, F. S., & Dias, R. (2015). Synthesis and Study of Carbon Nanotubes by the Spray Pyrolysis Method Using Different Carbon Sources. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1752, 31-38.
- [47]** Wu, N., Wang, Q., & Pang, S. S. (2013). Dispersion of a bundle of carbon nanotubes by mechanical torsional energy. *Carbon*, 59, 229-236.
- [48]** Bandyopadhyaya, R., Nativ-Roth, E., Regev, O., & Yerushalmi-Rozen, R. (2002). Stabilization of individual carbon nanotubes in aqueous solutions. *Nano letters*, 2(1), 25-28.
- [49]** Ajayan, P. M., & Zhou, O. Z. (2001). Applications of carbon nanotubes. In *Carbon nanotubes* (pp. 391-425). Springer Berlin Heidelberg.
- [50]** Züttel, A., Nützenadel, C., Sudan, P., Mauron, P., Emmenegger, C., Rentsch, S., ... & Kiyobayashi, T. (2002). Hydrogen sorption by carbon nanotubes and other carbon nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 330, 676-682.

- [51]** Y. Lin, S. Taylor, H. Li, S. Fernando, L. Qu, W. Wang, “Advances toward bioapplications of carbon nanotubes”, *J. Mater. Chem.*, (2004), 14, 527–541.
- [52]** Baughman, R. H., Zakhidov, A. A., & De Heer, W. A. (2002). Carbon nanotubes--the route toward applications. *science*, 297(5582), 787-792.
- [53]** Bonard, J. M., Croci, M., Klinke, C., Kurt, R., Noury, O., & Weiss, N. (2002). Carbon nanotube films as electron field emitters. *Carbon*, 40(10), 1715-1728.
- [54]** Kam, N. W. S., Liu, Z., & Dai, H. (2006). Carbon nanotubes as intracellular transporters for proteins and DNA: an investigation of the uptake mechanism and pathway. *Angewandte Chemie*, 118(4), 591-595.
- [55]** Kam, N. W. S., Liu, Z., & Dai, H. (2005). Functionalization of carbon nanotubes via cleavable disulfide bonds for efficient intracellular delivery of siRNA and potent gene silencing. *Journal of the American Chemical Society*, 127(36), 12492-12493.
- [56]** Gogotsi, Y. (Ed.). (2006). *Nanotubes and nanofibers*. CRC press.
- [57]** Cambré, S. (2008). Endo-and exohedral carbon nanotube hybrids: Preparation and spectroscopic characterisation.
- [58]** Hirsch, A. (2002). Functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(11), 1853-1859.
- [59]** Tasis, D., Tagmatarchis, N., Bianco, A., & Prato, M. (2006). Chemistry of carbon nanotubes. *Chemical reviews*, 106(3), 1105-1136.
- [60]** Bianco, A., Kostarelos, K., Partidos, C. D., & Prato, M. (2005). Biomedical applications of functionalised carbon nanotubes. *Chemical Communications*, (5), 571-577.
- [61]** Ma, P. C., Kim, J. K., & Tang, B. Z. (2006). Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent. *Carbon*, 44(15), 3232-3238.

- [62]** Prato, M., Kostarelos, K., & Bianco, A. (2007). Functionalized carbon nanotubes in drug design and discovery. *Accounts of chemical research*, 41(1), 60-68.
- [63]** Georgakilas, V., Kordatos, K., Prato, M., Guldi, D. M., Holzinger, M., & Hirsch, A. (2002). Organic functionalization of carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 124(5), 760-761.
- [64]** Nakamura, T., Ohana, T., Ishihara, M., Hasegawa, M., & Koga, Y. (2007). Chemical modification of single-walled carbon nanotubes with sulfur-containing functionalities. *Diamond and related materials*, 16(4), 1091-1094.
- [65]** Li, W., Bai, Y., Zhang, Y., Sun, M., Cheng, R., Xu, X., ... & Mo, Y. (2005). Effect of hydroxyl radical on the structure of multi-walled carbon nanotubes. *Synthetic metals*, 155(3), 509-515.
- [66]** Guillén, P. Y. A., Kharissova, O. V., & Kharisov, B. I. Self-assembly “nanorod→nanopuzzle” in carbon nanostructures obtained from functionalized CNTs as precursors.
- [67]** Sham, M. L., & Kim, J. K. (2006). Surface functionalities of multi-wall carbon nanotubes after UV/Ozone and TETA treatments. *Carbon*, 44(4), 768-777.
- [68]** Wang, S. C., Chang, K. S., & Yuan, C. J. (2009). Enhancement of electrochemical properties of screen-printed carbon electrodes by oxygen plasma treatment. *Electrochimica acta*, 54(21), 4937-4943.
- [69]** Mittal, V. (Ed.). (2011). *Surface modification of nanotube fillers*. John Wiley & Sons.
- [70]** Gojny, F. H., & Schulte, K. (2004). Functionalisation effect on the thermo-mechanical behaviour of multi-wall carbon nanotube/epoxy-composites. *Composites Science and Technology*, 64(15), 2303-2308.

- [71] Zavala López, E., & Kharissova, O. V. (2002). Síntesis de nanotubos y fullerenos. *Ingenierías*, 5(14), 7-13.
- [72] Herranz, M. Á., Giacalone, F., Sánchez, L., & Martín, N. (2007). Hydrogen Bonding Donor–Acceptor Carbon Nanostructures. In *Fullerenes* (pp. 152-190).
- [73] Wu, H. L., Wang, C. H., Ma, C. C. M., Chiu, Y. C., Chiang, M. T., & Chiang, C. L. (2007). Preparations and properties of maleic acid and maleic anhydride functionalized multiwall carbon nanotube/poly (urea urethane) nanocomposites. *Composites science and technology*, 67(9), 1854-1860.
- [74] Liu, L., Guo, G. Y., Jayanthi, C. S., & Wu, S. Y. (2002). Colossal paramagnetic moments in metallic carbon nanotube. *Physical review letters*, 88(21), 217206.
- [75] Rodríguez-Manzo, J. A., Lopez-Urias, F., Terrones, M., & Terrones, H. (2004). Magnetism in corrugated carbon nanotube: The importance of symmetry, defects, and negative curvature. *Nano Letters*, 4(11), 2179-2183.
- [76] Ashrafi, A. R., & Loghman, A. (2006). PI index of zig-zag polyhex nanotubes. *MATCH Commun. Math. Comput. Chem*, 55(2), 447-452.
- [77] Ashrafi, A. R., & Rezaei, F. (2007). PI index of polyhex nanotube. *MATCH Commun. Math. Comput. Chem*, 57(1), 243.
- [78] Hilder, T. A., & Hill, J. M. (2007). Orbiting atoms and C 60 fullerenes inside carbon nanotube. *Journal of applied physics*, 101(6), 064319.
- [79] López-Chávez, E., Cruz-Torres, A., de Landa Castillo-Alvarado, F., Ortiz-López, J., Peña-Castañeda, Y. A., & Martínez-Magadán, J. M. (2011). Vibrational analysis and thermodynamic properties of C120 nanotube: a DFT study. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(12), 6649-6659.
- [80] Tans, S. J., Liu, J., Dai, H. J., Hafner, J. H., Smalley, R. E., Colbert, D. T., & Dekker, C. (1997). Fullerene 'crop circles'. *Nature* 385 (6619), 780-781.(1997).

- [81]** Sano, M., Kamino, A., Okamura, J., & Shinkai, S. (2001). Ring closure of carbon nanotubes. *Science*, 293(5533), 1299-1301.
- [82]** Liu, L., Liu, F., & Zhao, J. (2014). Curved carbon nanotubes: From unique geometries to novel properties and peculiar applications. *Nano Research*, 7(5), 626-657.
- [83]** Liu, L., Jayanthi, C. S., & Wu, S. Y. (2001). Structural and electronic properties of a carbon nanotorus: effects of delocalized and localized deformations. *Physical Review B*, 64(3), 033412.
- [84]** Liu, L., Jayanthi, C. S., Tang, M., Wu, S. Y., Tomblor, T. W., Zhou, C., ... & Dai, H. (2000). Controllable Reversibility of an sp² to sp³ Transition of a Single Wall Nanotube under the Manipulation of an AFM Tip: A Nanoscale Electromechanical Switch?. *Physical Review Letters*, 84(21), 4950.
- [85]** Martel, R., Shea, H. R., & Avouris, P. (1999). Rings of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 398(6725), 299.
- [86]** Hariharasubramanian, A., Ravichandran, Y. D., Rajesh, R., Rajkumari, R., Selvan, G. K., & Arumugam, S. (2014). Functionalization of multi-walled carbon nanotubes with 6-aminobenzothiazole and their temperature-dependent magnetic studies. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 22(10), 874-886.
- [87]** Gleiter, H. (2000). Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta materialia*, 48(1), 1-29.
- [88]** Pokropivny, VV, y Skorokhod, VV (2008). *Perspectivas de la ciencia de los nanomateriales*.
- [89]** Skorokhod V, Ragulya A, Uvarova I. *Physico-chemical kinetics in nanostructured systems*. Kyiv: Academperiodica; 2001. p. 180.

- [90]** Kim, Y. T., Han, J. H., Hong, B. H., & Kwon, Y. U. (2010). Electrochemical Synthesis of CdSe Quantum-Dot Arrays on a Graphene Basal Plane Using Mesoporous Silica Thin-Film Templates. *Advanced Materials*, 22(4), 515-518.
- [91]** Zhang, G., & Wang, D. (2009). Colloidal lithography—the art of nanochemical patterning. *Chemistry—An Asian Journal*, 4(2), 236-245.
- [92]** Gautam, U. K., Vivekchand, S. R. C., Govindaraj, A., & Rao, C. N. R. (2005). GaS and GaSe nanowalls and their transformation to Ga₂O₃ and GaN nanowalls. *Chemical Communications*, (31), 3995-3997. 92, Lee, J. Y., Hong, B. H., Kim, W. Y., Min, S. K., Kim, Y., Jouravlev, M. V., ... & Wong, C. W. (2009). Near-field focusing and magnification through self-assembled nanoscale spherical lenses. *Nature*, 460(7254), 498.
- [93]** Sadowski, M., Kozłowska, M., Hyjek, M., Delenko, K., Kolowerzo, A., & Bednarska-Kozakiewicz, E. (2013). Techniki bioobrazowania na poziomie komórkowym metody in vivo-cz. II. *Postępy Biologii Komórki*, 40(3).
- [94]** Luo, Z., Xu, D., & Wu, S. T. (2014). Emerging quantum-dots-enhanced LCDs. *Journal of display technology*, 10(7), 526-539.
- [95]** Wallentin, J., Anttu, N., Asoli, D., Huffman, M., Åberg, I., Magnusson, M. H., ... & Xu, H. Q. (2013). InP nanowire array solar cells achieving 13.8% efficiency by exceeding the ray optics limit. *Science*, 339(6123), 1057-1060.
- [96]** Karakoti, A. S., Kuchibhatla, S. V., Baer, D. R., Thevuthasan, S., Sayle, D. C., & Seal, S. (2008). Self-Assembly of Cerium Oxide Nanostructures in Ice Molds. *Small*, 4(8), 1210-1216.
- [97]** Pradhan, D., Sindhwani, S., & Leung, K. T. (2009). Template-free electrochemical growth of single-crystalline zinc nanowires at an anomalously low temperature. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(36), 15788-15791.

- [98]** Mann, A. K., Wicker, S., & Skrabalak, S. E. (2012). Aerosol-Assisted Molten Salt Synthesis of NaInS₂ Nanoplates for Use as a New Photoanode Material. *Advanced Materials*, 24(46), 6186-6191.
- [99]** Vizireanu, S., Stoica, S. D., Luculescu, C., Nistor, L. C., Mitu, B., & Dinescu, G. (2010). Plasma techniques for nanostructured carbon materials synthesis. A case study: carbon nanowall growth by low pressure expanding RF plasma. *Plasma Sources Science and Technology*, 19(3), 034016.
- [100]** Jung, S. H., Oh, E., Lee, K. H., Yang, Y., Park, C. G., Park, W., & Jeong, S. H. (2007). Sonochemical preparation of shape-selective ZnO nanostructures. *Crystal growth and design*, 8(1), 265-269.
- [101]** Shen, Q., Min, Q., Shi, J., Jiang, L., Zhang, J. R., Hou, W., & Zhu, J. J. (2009). Morphology-controlled synthesis of palladium nanostructures by sonoelectrochemical method and their application in direct alcohol oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(4), 1267-1273.
- [102]** Kharisov, B. I., Kharissova, O. V., García, B. O., Méndez, Y. P., & de la Fuente, I. G. (2015). State of the art of nanoforest structures and their applications. *RSC Advances*, 5(128), 105507-105523.
- [103]** Butt, H., Dai, Q., Wilkinson, T. D., & Amaratunga, G. A. (2012). Negative index photonic crystal lenses based on carbon nanotube arrays. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, 10(4), 499-505.
- [104]** Gay, D., & Hoa, S. V. (2003). *Stephen W. Tsai'Composite Materials Design and Applications' Book*.
- [105]** Acosta, A., & Aguilar, A. AUTOMATIZACIÓN DE BAJO COSTO UTILIZADA EN LA PRODUCCIÓN AGRÍCOLA EN INVERNADEROS Y HUERTOS CASEROS.

- [106]** Eaton, W. P., & Smith, J. H. (1997). Micromachined pressure sensors: review and recent developments. *Smart Materials and Structures*, 6(5), 530.
- [107]** Areny, R. P. (2004). *Sensores y acondicionadores de señal*. Marcombo.
- [108]** Gonzalo Ruiz, J., Muñoz Pascual, F. J., & Alonso Lomillo, M. (2007). Desarrollo de biosensores enzimáticos minituarizados para su aplicación en la industria alimentaria. *Universitat Autònoma de Barcelona*,.
- [109]** Turner, A., Karube, I., & Wilson, G. S. (1987). *Biosensors: fundamentals and applications*. Oxford university press.
- [110]** Hellinga, H. W., & Marvin, J. S. (1998). Protein engineering and the development of generic biosensors. *Trends in biotechnology*, 16(4), 183-189.
- [111]** Mahar, B., Laslau, C., Yip, R., & Sun, Y. (2007). Development of carbon nanotube-based sensors—a review. *IEEE Sensors Journal*, 7(2), 266-284.
- [112]** Qi, P., Vermesh, O., Grecu, M., Javey, A., Wang, Q., Dai, H., ... & Cho, K. J. (2003). Toward large arrays of multiplex functionalized carbon nanotube sensors for highly sensitive and selective molecular detection. *Nano letters*, 3(3), 347-351.
- [113]** Cho, T. S., Lee, K. J., Kong, J., & Chandrakasan, A. P. (2007, September). A low power carbon nanotube chemical sensor system. In *Custom Integrated Circuits Conference, 2007. CICC'07. IEEE* (pp. 181-184). IEEE.
- [114]** Jacobs, C. B., Peairs, M. J., & Venton, B. J. (2010). Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules. *Analytica chimica acta*, 662(2), 105-127.

- [115] Valeur, B., & Berberan-Santos, M. N. (2011). A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory. *Journal of Chemical Education*, 88(6), 731-738.
- [116] Dutczak, D., Jüstel, T., Ronda, C., & Meijerink, A. (2015). Eu 2+ luminescence in strontium aluminates. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(23), 15236-15249.
- [117] Joshi, M., Bhattacharyya, A., & Ali, S. W. (2008). Characterization techniques for nanotechnology applications in textiles.
- [118] Burghardt, R. C., & Droleskey, R. (2006). Transmission electron microscopy. *Current protocols in microbiology*, 2B-1.
- [119] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer.
- [120] Knoll, M., & Ruska, E. (1932). Das elektronenmikroskop. *Zeitschrift für Physik*, 78(5-6), 318-339.
- [121] Williams, D. B., & Carter, C. B. (1996). The transmission electron microscope. In *Transmission electron microscopy* (pp. 3-17). Springer, Boston, MA.
- [122] Reimer, L., & Kohl, H. (2008). *Transmission Electron Microscopy—Physics of Image Formation*, Springer Series in Optical Sciences 36.
- [123] Kirkland, E. J. (2010). *Advanced computing in electron microscopy*. Springer Science & Business Media.
- [124] Cowley, J. M., & Moodie, A. F. (1957). The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach. *Acta Crystallographica*, 10(10), 609-619.]
- [125] Stokes, D. (2008). *Principles and practice of variable pressure: environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM)*. John Wiley & Sons.

- [126] Smith, K. C. A., & Oatley, C. W. (1955). The scanning electron microscope and its fields of application. *British Journal of Applied Physics*, 6(11), 391.
- [127] Everhart, T. E., & Thornley, R. F. M. (1960). Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents. *Journal of scientific instruments*, 37(7), 246.
- [128] Hazle, M. A., Mehicic, M., Gardiner, D. J., & Graves, P. R. (1990). *Practical Raman Spectroscopy*: Springer Verlag, Berlin, 1989 (ISBN 3-540-50254-8). viii+ 157 pp. Price DM 78.00.
- [129] Vaskova, H. (2010). RAMAN SPECTROSCOPY: A MODERN TECHNIQUE FOR MATERIAL PROPERTIES IDENTIFICATION. *Annals of DAAAM & Proceedings*.
- [130] López-Lorente, A. I., Simonet, B. M., & Valcárcel, M. (2014). Raman spectroscopic characterization of single walled carbon nanotubes: influence of the sample aggregation state. *Analyst*, 139(1), 290-298.
- [131] Zhao, X., Ando, Y., Qin, L. C., Kataura, H., Maniwa, Y., & Saito, R. (2002). Characteristic Raman spectra of multiwalled carbon nanotubes. *Physica B: Condensed Matter*, 323(1-4), 265-266.
- [132] Simoni, R. D., Hill, R. L., Vaughan, M., & Tabor, H. (2003). A classic instrument: The Beckman DU spectrophotometer and its inventor, Arnold O. Beckman. *Journal of Biological Chemistry*, 278(49), e1-e1.
- [133] Noda, I. (1990). Two-dimensional infrared (2D IR) spectroscopy: theory and applications. *Applied spectroscopy*, 44(4), 550-561.
- [134] Förster, H. (2004). UV/Vis spectroscopy. In *Characterization I* (pp. 337-426). Springer, Berlin, Heidelberg.

- [135] Chen, Z., Deutsch, T. G., Dinh, H. N., Domen, K., Emery, K., Forman, A. J., ... & Kleiman-Shwarsstein, A. (2013). UV-vis Spectroscopy. In Photoelectrochemical Water Splitting (pp. 49-62). Springer, New York, NY.
- [136] Pretsch, E., Buehlmann, P., Affolter, C., Pretsch, E., Buehlmann, P., & Affolter, C. (2000). Structure determination of organic compounds (p. 108). Berlin: Springer-Verlag.
- [137] Misra, P., & Dubinskii, M. A. (Eds.). (2002). Ultraviolet spectroscopy and UV lasers. CRC Press.
- [138] Mallakpour, S., & Soltanian, S. (2016). Surface functionalization of carbon nanotubes: fabrication and applications. RSC Advances, 6(111), 109916-109935.]
- [139] Katz, L. (1964). X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies (Guinier, A.).
- [140] <https://www.rigaku.com/en/techniques/xrd>
- [141] Znaidi, L., Touam, T., Vrel, D., Souded, N., Yahia, S. B., Brinza, O., ... & Boudrioua, A. (2013). AZO thin films by sol-gel process for integrated optics. Coatings, 3(3), 126-139.
- [142] <http://www.cab.cnea.gov.ar/dfc-ctp/index.php/equipamiento-y-tecnicas-de-estudios/laboratorio-de-rayos-x>
- [143] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). Principles of instrumental analysis. Cengage learning.
- [144] <https://es.wikipedia.org/wiki/Fluorescencia>
- [145] Stokes, G. G. (1852). XXX. On the change of refrangibility of light. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 142, 463-562.
- [146] Hockberger, P. E. (2002). A history of ultraviolet photobiology for humans, animals and microorganisms. Photochemistry and photobiology, 76(6), 561-579.

- [147] Losada, C., Om Tapanes, N., & Rodríguez, J. (2001). Tribología y lubricación en ensayo de banco. *Ciencia Ergo Sum*, 8(2).
- [148] <http://grafitosoluciones.com/lubricantes.html>
- [149] <http://www.grupogonher.com/pagina/gonhernanotek>
- [150] Liang, S., Shen, Z., Yi, M., Liu, L., Zhang, X., & Ma, S. (2016). In-situ exfoliated graphene for high-performance water-based lubricants. *Carbon*, 96, 1181-1190.
- [151] <http://support.newgatesimms.com/tribological-testing-by-4-ball-testing-methods/>
- [152] Michalczewski, R., Kalbarczyk, M., Michalak, M., Piekoszewski, W., Szczerek, M., Tuszynski, W., & Wulczynski, J. (2013). New scuffing test methods for the determination of the scuffing resistance of coated gears. In *Tribology-Fundamentals and Advancements*. InTech.
- [153] Peña-Parás, L., Sánchez-Fernández, J. A., Martínez, C. R., Ontiveros, J. A., Saldívar, K. I., Urbina, L. M., ... & Castaños, B. (2017). Evaluation of Anti-Wear Properties of Metalworking Fluids Enhanced with Halloysite Nanotubes. *Applied Sciences*, 7(10), 1019.
- [154] <https://www.tescan.com/es/tecnologia/meb/vega3>
- [155] Dhamale, G. D., Mathe, V. L., Bhoraskar, S. V., Sahasrabudhe, S. N., Dhole, S. D., & Ghorui, S. (2016). Synthesis and characterization of Nd₂O₃ nanoparticles in a radiofrequency thermal plasma reactor. *Nanotechnology*, 27(8), 085603.
- [156] Tomova, A., Gentile, G., Grozdanov, A., Errico, M. E., Paunović, P., Avella, M., & Dimitrov, A. T. (2016). Functionalization and characterization of MWCNT produced by different methods. *Acta Physica Polonica A*, 129(3), 405-408.
- [157] Fathi, Z., Nejad, R. A. K., Mahmoodzadeh, H., & Satari, T. N. (2017). Investigating of a wide range of concentrations of multi-walled carbon nanotubes on

germination and growth of castor seeds (*Ricinus communis* L.). *Journal of Plant Protection Research*, 57(3), 228-236.

[158] Francis, A. P., Ganapathy, S., Palla, V. R., Murthy, P. B., Ramaprabhu, S., & Devasena, T. (2015). One time nose-only inhalation of MWCNTs: exploring the mechanism of toxicity by intermittent sacrifice in Wistar rats. *Toxicology reports*, 2, 111-120.

[159] Pan, T. M., Yu, T. Y., & Wang, C. C. (2008). High-k Nd₂O₃ and NdTiO₃ charge trapping layers for nonvolatile memory metal-SiO₂-high-k-SiO₂-silicon devices. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(10), G218-G223.

[160] Syamimi, N. F., Amin Matori, K., Lim, W. F., Abdul Aziz, S., Zaid, M., & Hafiz, M. (2014). Effect of sintering temperature on structural and morphological properties of europium (III) oxide doped willemite. *Journal of Spectroscopy*, 2014.

[161] Quesada, A., del Campo, A., & Fernández, J. F. (2015). Stabilization of cubic phase in dense Eu₂O₃ ceramics. *Materials Letters*, 157, 77-80.

[162] Singh, V., Zhu, J. J., Tiwari, M., Soni, M., Aynayas, M., Hyun, S. H., ... & Natarajan, V. (2009). Characterization, luminescence and EPR investigations of Eu²⁺ activated strontium aluminate phosphor. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(50-51), 2491-2495.

[163] Angappan, S., Berchmans, L. J., & Augustin, C. O. (2004). Sintering behaviour of MgAl₂O₄—a prospective anode material. *Materials Letters*, 58(17-18), 2283-2289.

[164] Aghazadeh, M., Golikand, A. N., Ghaemi, M., & Yousefi, T. (2011). La₂O₃ nanoplates prepared by heat-treatment of electrochemically grown La (OH)₃ nanocapsules from nitrate medium. *Journal of the Electrochemical Society*, 158(12), E136-E141.

- [165] Hung, C. M. (2009). Synthesis, characterization and performance of CuO/La₂O₃ composite catalyst for ammonia catalytic oxidation. *Powder Technology*, 196(1), 56-61.
- [166] Aghazadeh, M., Golikand, A. N., Ghaemi, M., & Yousefi, T. (2011). La₂O₃ nanoplates prepared by heat-treatment of electrochemically grown La (OH)₃ nanocapsules from nitrate medium. *Journal of the Electrochemical Society*, 158(12), E136-E141.
- [167] Feng, J., Liu, T., Xu, Y., Zhao, J., & He, Y. (2011). Effects of PVA content on the synthesis of LaFeO₃ via sol-gel route. *Ceramics International*, 37(4), 1203-1207.
- [168] Turkey, G., & Dawy, M. (2003). Spectral and electrical properties of ternary (TeO₂-V₂O₅-Sm₂O₃) glasses. *Materials chemistry and physics*, 77(1), 48-59.
- [169] Ruiz-Gómez, M. A., Gómez-Solís, C., Zarazúa-Morín, M. E., Torres-Martínez, L. M., Juárez-Ramírez, I., Sánchez-Martínez, D., & Figueroa-Torres, M. Z. (2014). Innovative solvo-combustion route for the rapid synthesis of MoO₃ and Sm₂O₃ materials. *Ceramics International*, 40(1), 1893-1899.
- [170] Periyat, P., Laffir, F., Tofail, S. A. M., & Magner, E. (2011). A facile aqueous sol-gel method for high surface area nanocrystalline CeO₂. *RSC Advances*, 1(9), 1794-1798.
- [171] Zhai, Y., Zhang, S., & Pang, H. (2007). Preparation, characterization and photocatalytic activity of CeO₂ nanocrystalline using ammonium bicarbonate as precipitant. *Materials Letters*, 61(8-9), 1863-1866.
- [172] Xiao, H., Ai, Z., & Zhang, L. (2009). Nonaqueous sol-gel synthesized hierarchical CeO₂ nanocrystal microspheres as novel adsorbents for wastewater treatment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(38), 16625-16630.

- [173]** Fashedemi, O. O., Miller, H. A., Marchionni, A., Vizza, F., & Ozoemena, K. I. (2015). Electro-oxidation of ethylene glycol and glycerol at palladium-decorated FeCo@ Fe core–shell nanocatalysts for alkaline direct alcohol fuel cells: functionalized MWCNT supports and impact on product selectivity. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(13), 7145-7156.
- [174]** Peña-Parás, L., Maldonado-Cortés, D., Kharissova, O., Saldívar, K. I., Contreras, L., Arquieta, P., & Castaños, B. (2018). Novel carbon nanotube additives for lubricants with superior anti-wear and extreme pressure properties. *Tribology International*.
- [175]** Yakobson, B. I., & Smalley, R. E. (1997). Fullerene nanotubes: C 1,000,000 and beyond: Some unusual new molecules—long, hollow fibers with tantalizing electronic and mechanical properties—have joined diamonds and graphite in the carbon family. *American Scientist*, 85(4), 324-337.

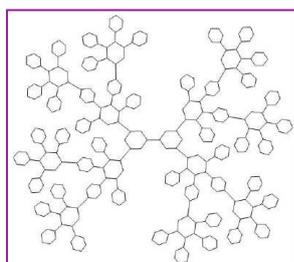
ANEXOS

ANEXO I: Índices de Padmakar-Ivan

En la teoría del grafo químico, los índices de Padmakar-Ivan (PI) son descritos como un índice topológico para una molécula, por lo general en bioquímica. El índice de Padmakar-Ivan es una generalización, introducida por Padmakar V. Khadikar e Ivan Gutman del concepto de índice de Wiener (definido como la suma de las longitudes de los caminos más cortos entre todos los pares de vértices en el grafo químico que representan los átomos no-hidrógeno de la molécula), introducido por Harry Wiener. El índice Padmakar-Ivan de un grafo G es la suma sobre todas las aristas uv de G del número de aristas que no son equidistantes de u y v . Digamos que G es un grafo y $e = uv$ una arista de G . Aquí $n_{eu}(e | G)$ denota el número de aristas que se encuentran más cerca del vértice u que del vértice v , y $n_{ev}(e | G)$ es el número de aristas más cercanas al vértice v que al vértice u . El índice de Padmakar-Ivan de un grafo G se define de la siguiente manera:

$$PI(G) = \sum_{e \in E(G)} [n_{eu}(e | G) + n_{ev}(e | G)]$$

El índice PI es muy importante en el estudio de la relación estructura-actividad cuantitativa para la clasificación de modelos usados en química, ciencias biológicas, ingeniería y nanotecnología.



Dendrímero Nanoestrella

Ejemplo: el índice PI para un dendrímero nanoestrella está dado por: $PI(G_n) = 441 \cdot 4^n - 639 \cdot 2^n + 232$, $n \geq 0$

Referencia: Khalifeh, M. H., Darafsheh, M. R., & Jolany, H. (2011). The Wiener, Szeged, and PI indices of a dendrimer nanostar. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 8(2), 220-223.

ANEXO II: Polímeros

La etimología del término “polímero” proviene del griego “polis”, cuyo significado es “muchos”, y de “meros” que significa parte o segmento. Son macromoléculas de origen generalmente orgánico formadas por la unión de enlaces covalentes de una o más unidades conocidas como *monómeros*. Éstas tienen capacidad de formar grandes cadenas que se unen entre sí por medio de fuerzas de Van Der Waals ó puentes de hidrógeno. Suelen presentar elevadas masas moleculares.

En la Tabla 1 se presentan algunos de los polímeros más conocidos.

Tabla 1.- Polímeros más usados en la industria

NATURAL	SINTÉTICO
Almidón	Naylon
Celulosa	Polietileno
Seda	Baquelita

El término fue utilizado por primera vez en el año de 1866. Comenzaron a aparecer en el mercado a mediados del siglo XIX, siendo uno de los primeros en utilizarse el caucho vulcanizado gracias a Charles Goodyear. Pero también se descubrió de manera accidental el nitrato de celulosa por Christian Friederich Schönbein, lo cual permitió años mas adelante el desarrollo fibras sintéticas como el rayon. Posteriormente, en el año de 1907 se desarrolló el primer polímero totalmente sintético, llamado baquelita, que sigue siendo uno de los más usados en la

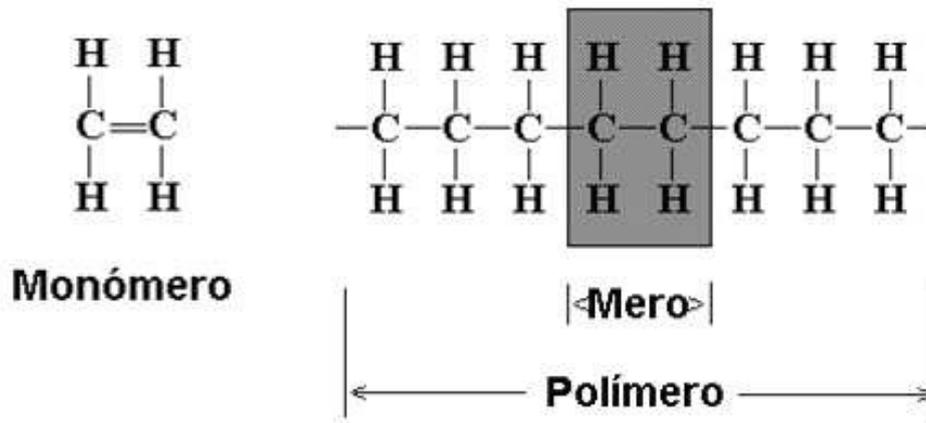


Figura 1.- Diagrama de polimerización.

actualidad. Proviene del formaldehído y el fenol, materiales de bajo costo. En los años siguientes se desarrollaron el poliestireno (1911) y el policloruro de vinilo, mejor conocido como PVC (1912). Fue hasta el año de 1922 que el químico alemán Herman Staudinger comenzó a estudiar los polímeros, para en el año de 1926 exponer su hipótesis que se trataba de largas cadenas de unidades pequeñas unidas por enlaces covalentes, recibiendo el Premio Nobel de Química en el año de 1953 por su trabajo.

El desarrollo industrial de la ciencia macromolecular se vio acelerado por la segunda guerra mundial, gracias a la necesidad de EUA de producir caucho sintético por la falta del natural durante este periodo. A partir de esto se desarrollaron polímeros de alta resistencia, como fibras, polímeros conductores, polímeros cristales líquidos, entre otros, aumentando su desarrollo, investigación y producción hasta el año 2000.

Para su producción, se requiere de un proceso llamado Polimerización, y se puede clasificar dependiendo de la reacción para su obtención como “Polimerización por etapas” o como “Polimerización en cadena”. El tamaño de las cadenas obtenidas

depende del tiempo de reacción, temperatura, entre otros parámetros, que nos permiten controlar el tamaño, y por lo tanto, la masa molecular del polímero obtenido.

Según sus aplicaciones, éstos se pueden clasificar como:

*Elastómeros: Materiales con muy bajo módulo de elasticidad y alta extensibilidad, esto es, permiten una gran deformación al ser sometidos a un esfuerzo, pero recuperan su forma inicial una vez removido.

*Adhesivos: Son sustancias que combinan una alta adhesión y cohesión, lo que les permite unir 2 o más cuerpos por contacto superficial.

*Fibras: Presentan un alto módulo de elasticidad y baja extensibilidad, lo que permite confeccionar tejidos con dimensiones estables.

*Plásticos: Son aquellos polímeros que, ante un esfuerzo suficientemente intenso, se deforman irreversiblemente, no pudiendo volver a su forma original. *Hay que resaltar que el término plástico se aplica a veces incorrectamente para referirse a la totalidad de los polímeros.*

*Recubrimientos: Se refiere a sustancias usualmente líquidas con capacidad de adherirse a la superficie de otros materiales para otorgarles alguna propiedad.

Entre los polímeros más usados en desarrollo de nanomateriales está el acrilonitrilo, polímero en estudio para la síntesis de CNT's [46].

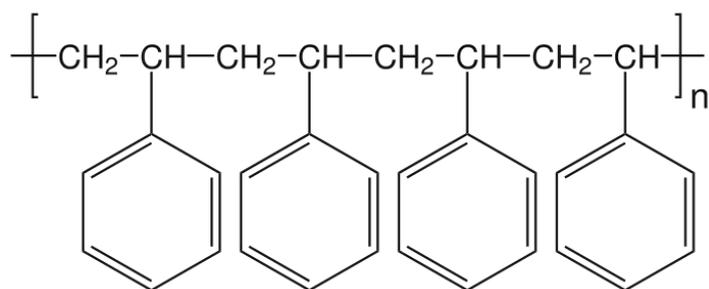


Figura 2.- Cadena del polímero poliestireno, conformada por la unidad base “estireno”.

Así mismo, éstos materiales en conjunto con otros materiales nanoestructurados, principalmente de carbono, son los más usados en la actualidad para el desarrollo de dispositivos electrónicos, especialmente en el diseño y desarrollo de sensores.

Referencia: Rubinson K.A., Rubinson J.F., “Análisis Instrumental”, Ed. Pearson Educación, 2000.

ANEXO III: Tablas de Bandas de Absorción en espectroscopía infrarrojo

Frecuencias características de grupos orgánicos poliatómicos
f = fuerte, m = medio, d = débil

TIPO DE VIBRACIÓN		FRECUENCIA (cm ⁻¹)	INTENSIDAD	
C - H	Alcanos (Tensión)	3000 - 2850	f	
	-CH ₃ (flexión)	1450 y 1375	m	
	-CH ₂ - (flexión)	1465	m	
	Alquenos (Tensión)	3100 -3000	m	
	Alquenos (fuera del plano de flexión)	1000 - 650	f	
	Aromáticos (Tensión)	3150 - 3050	f	
	Aromáticos (Fuera del plano de flexión)	900 - 960	f	
	Alquino (Tensión)	ca. 3300	f	
	Aldehídos		2900 - 2800	d
			2800 - 2700	d
C - C	Alquenos	No interpretable		
C = C	Alqueno	1680 -1600	m - d	
	Aromáticos	1600 y 1475	m - d	
C ^o C	Alquino	2250 - 2100	m - d	
C = C	Aldehído	1740 - 1720	f	
	Cetona	1725 - 1705	f	
	Ácidos carboxílicos	1725 -1700	f	
	Éster	1750 - 1730	f	
	Amida	1670 - 1640	f	
	Anhídridos	1810 y 1760	f	
	Cloruro ácido	1800	f	

C - C	Alcoholes, éteres, ésteres ácidos carboxílicos, anhídridos	1300 - 1000	f
O - H	Alcoholes, fenoles Libre	3650 - 3600	m
	Alcoholes, enlace H	3500 - 3200	m
	Ácidos carboxílicos	3400 - 2400	m
N - H	Aminas y amidas primarias y secundarias (tensión)	3500 - 3100	m
	Aminas y amidas primarias y secundarias (Flexión)	1640 - 1550	m - f
C - N	Aminas	1350 - 1100	m - f
C = C	Iminas y Oxinas	1690 - 1640	d - f
C°N	Nitrilos	2260 - 2240	m
X = Y = C	Alenos, quetanos, isocianatos, isotiocianatos	2270 - 1950	m - f
N = O	Nitro (R - NO ₂)	1550 y 1350	f
S - H	Mercaptanos	2550	d
S = O	Sulfóxidos	1050	f
	Sulfones, Cloruro de sulfónidos	1375 - 1300	f
	Sulfatos, sulfoamidas	1200 - 1140	f
C - X	Fluoruro	1400 - 1100	f
	Cloruro	800 - 600	f
	Bromuro, Ioduro	< 667	f

Frecuencias características de grupos inorgánicos poliatómicos

f = fuerte, m = medio, d = débil, a = agudo

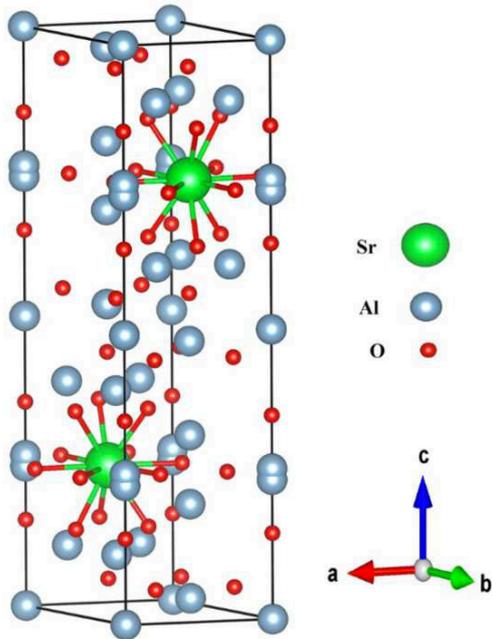
GRUPO	FRECUENCIA (cm⁻¹)	INTENSIDAD
(BO ₂) ⁻	1300 - 1350	f
(B ₄ O ₇) ⁻²	975 - 1000	m
	1050 - 1080	m
	1330 - 1370	f
(CO ₃) ⁻²	850 - 875	m
	1425 - 1450	f
	2400 - 2600	d

$(\text{HSO}_4)^{-2}$	570 - 600	f
	850 - 880	m
	1050 - 1075	m
	1150 - 1080	m
$(\text{S}_2\text{O}_3)^{-2}$	500 - 540	f
	660 - 700	f
	960 - 1000	f
	1100 - 1040	f
$(\text{S}_2\text{O}_4)^{-2}$	640 - 675	m
	960 - 1000	f
	1060 - 1090	m
	1175 - 1195	f
$(\text{SeO}_4)^{-2}$	410 - 430	f
	760 - 810	d
	840 - 860	f
$(\text{ClO}_3)^{-}$	480 - 530	f, a
	610 - 640	f, a
	900 - 975	d, f
$(\text{ClO}_4)^{-2}$	610 - 640	f, a
	1000 - 1060	f
$(\text{BrO}_3)^{-}$	365 - 385	f, a
	440 - 460	f, a
	785 - 820	f
$(\text{IO}_3)^{-}$	320 - 400	d, a
	740 - 780	f
$(\text{VO}_3)^{-}$	775 - 800	f
	820 - 840	f
	910 - 950	f
$(\text{CrO}_4)^{-2}$	360 - 440	d
	795 - 880	m, f
	905 - 950	d

(HCO₃)⁻²	650 - 665	m
	685 - 720	m
	820 - 850	m
	990 - 1015	m
(SCN)⁻	425 - 475	2 bandas, a
	750 - 775	d
	2000 - 2100	f
(SiO₃)⁻²	470 - 480	f
	560 - 585	d
	940 -1015	f
Silicatos	940 -1050	f
(NO₂)⁻	830 - 850	d
	1220 - 1250	f
	1325 - 1375	d
(NO₃)⁻	800 - 850	m, a
	1350 -1375	f
(NH₄)⁺	1390 - 1440	f
	3050 - 3350	m
(PO₄)⁻²	1000 - 1050	f, f
(HPO₄)⁻²	830 - 900	m
	930 - 980	m
	1010 - 1080	f
	2200 - 2440	d
(H₂PO₄)⁻	900 - 950	f
	1040 - 1085	m
(SO₃)⁻²	620 -670	a
	915 - 980	f
(SO₄)⁻²	585 - 660	m
	1080 - 1130	f

(Cr₂O₇)⁻	340 - 375	d
	725 - 760	m
	840 - 890	m
(MoO₄)⁻²	320 - 350	d
	820 - 840	f
	890 - 930	d
(WO₄)⁻²	780 - 820	f
(MnO₄)⁻²	890 - 915	f
Fe(CN₆)⁻⁴	560 - 600	m
H₂O (agua de cristalización)	1600 - 1700	m
	3190 - 3550	m

ANEXO IV: Aluminato de Estroncio y óxidos metálicos



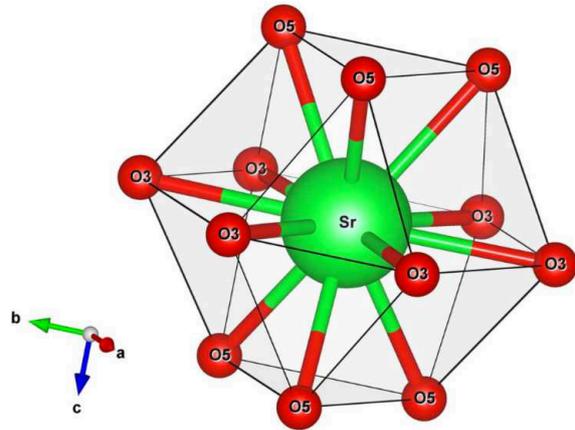
Representación computacional de la estructura cristalina hexagonal para el Aluminato de Estroncio (SrAl₁₂O₁₉).

Es conocido que los compuestos cerámicos se obtienen mediante un método de combustión de un solo paso, tal como el caso del Aluminato de Estroncio (SrAl₁₂O₁₉). Esto permite su síntesis con una estructura cristalina hexagonal, cuyos efectos pueden ser estudiados mediante espectros de emisión como Rayos X, el cual se ha explicado en la presente tesis.

Los aluminatos de estroncio dopados con iones Europio (Eu⁺) han reportado potenciales aplicaciones en el diseño y desarrollo de lámparas fluorescentes, pantallas de proyección de plasma, diodos emisores de luz y algunos otros materiales luminiscentes. Además, presentan una alta eficiencia cuántica, buena estabilidad y propiedades fosforescentes.

Los materiales luminiscentes activados por iones de tierras raras son libres de contaminación, no tóxicos y además, su costo de producción es bajo. Sus potenciales aplicaciones se encuentran en aviación, construcción, electrónica, dispositivos de proyección, pruebas bio-moleculares (como biosensores), entre algunos otros.

La espectroscopía de rayos X (XRD) reportada por Gedekar et. al. demuestra que, en efecto, el aluminato de estroncio tiene una estructura cristalina hexagonal, perteneciente al grupo espacial $P6_3/mmc$.

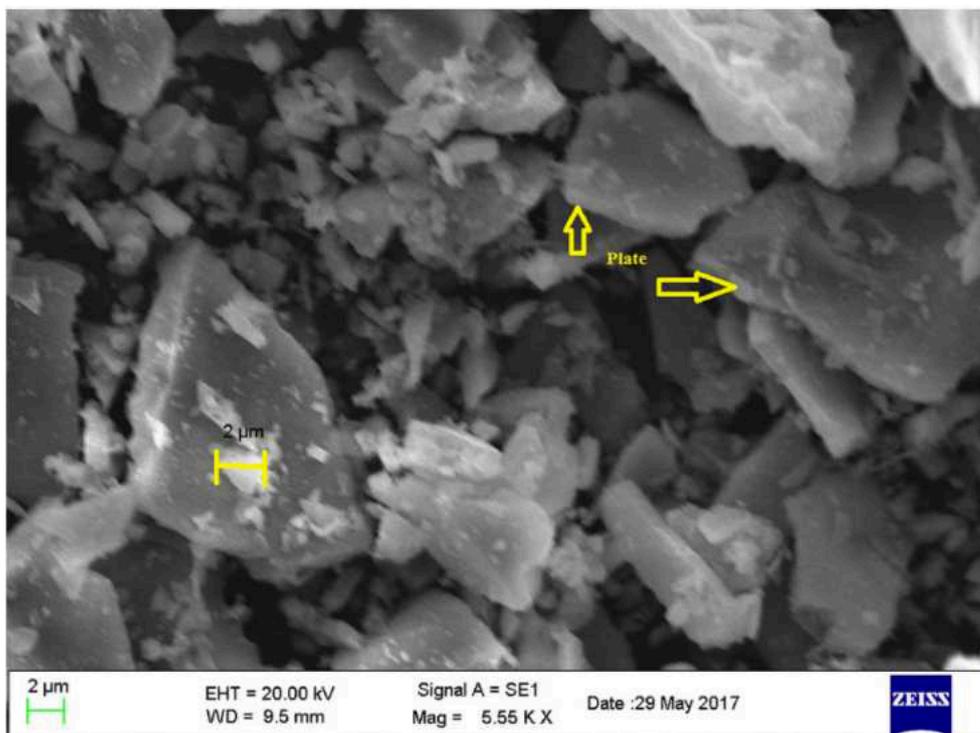


Ambiente de coordinación geométrica local del Estroncio (Sr) en el Aluminato de Estroncio ($SrAl_{12}O_{19}$)

En la caracterización de SEM reportada, se observa que el

crecimiento cristalino de éste material se da en forma de *platos*, formando pequeños cúmulos de formas y tamaños no uniformes.

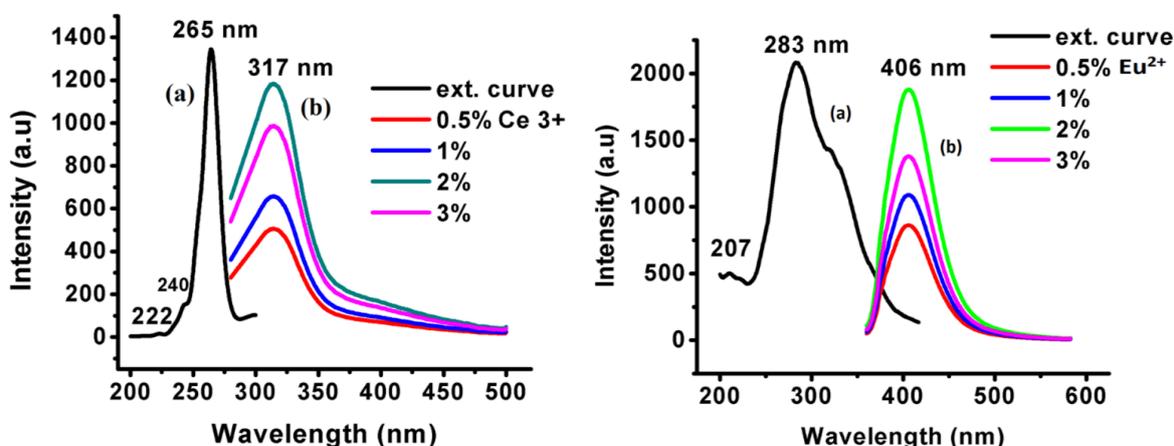
En cuanto al estudio de propiedades fosforescentes, se ha reportado éste material con el eón Cerio (Ce^+) y el ion Europio (Eu^+), verificando su máxima emisión



Microscopía de Barrido, SEM, para el Aluminato de Estroncio ($SrAl_{12}O_{19}$).

por análisis de espectroscopía de fluorescencia. Para la combinación con el ion Cerio (Ce^{3+}), se ha reportado la máxima emisión en 317nm, en la cual, la más óptima se da al combinar el ion al 2%. En el caso del ion Europio, la emisión óptima es también al 2%, con una longitud de onda de 406nm.

Cabe destacar que gran parte de las propiedades fluorescentes de éstos compuestos se deben a su estructura cristalina, pues de ésta depende la longitud de onda que va a interactuar con el compuesto cerámico. Un factor decisivo es el espacio interatómico entre los átomos de tales estructuras, el cual se especifica en la longitud entre las celdas unitarias del compuesto.



Espectros de fluorescencia para la mezcla con iones. Izquierda, ion Cerio (Ce^{3+}), derecha, ion Europio (Eu^{2+}).

Parameters	$SrAl_{12}O_{19}$
Structure type	Hexagonal
Space group	$P6_3/mmc$
JCPDS file no.	89-2505
a	5.658 Å
b	—
c	21.777 Å

Resultados XRD para el Aluminato de Estroncio

1. Referencias:

- Gedekar, K. A., Wankhede, S. P., Moharil, S. V., & Belekar, R. M. (2018). Ce^{3+} and Eu^{2+} luminescence in calcium and strontium aluminates. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(6), 4466-4477.
- Feldmann, C., Jüstel, T., Ronda, C. R., & Schmidt, P. J. (2003). Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application. *Advanced Functional Materials*, 13(7), 511-516.
- Palilla, F. C., Levine, A. K., & Tomkus, M. R. (1968). Fluorescent Properties of Alkaline Earth Aluminates of the Type MA_2O_4 Activated by Divalent Europium. *Journal of the Electrochemical Society*, 115(6), 642-644.
- Dorenbos, P. (2003). $f \rightarrow d$ transition energies of divalent lanthanides in inorganic compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(3), 575.

ANEXO IV: Patentes y Publicaciones

Artículos Científicos:

1.- Novel carbon nanotori additives for lubricants with superior anti-wear and extreme pressure properties. Tribology International. Noviembre 2018

2.- Structures and Optical Properties of Nanoforest-Like Carbon Nanotubes Decorated with Nanoparticles of Strontium Aluminate Doped with Rare-Earth Elements. MRS Advances. Marzo 2018

3.- SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 3D CARBON NANOTUBES. MRS Advances. Febrero 2018

4.- NON-CONVENTIONAL SYNTHESIS OF CARBON NANO-RIBBONS BY THE LOW- TEMPERATURE UNFOLDING OF MWCNTS. Proceedings of The 21st World Multi-Conference on Systemics, Cybernetics and Informatics (WMSCI 2017). Julio 2017

5.- Self-assembly "nanorod → → → → nanopuzzle" in carbon nanostructures obtained from functionalized CNTs as precursors. Proceedings of IMCIC - ICSIT 2016. Marzo 2016

6.- Fabrication Of Carbon Nanoribbons Via Chemical Treatment Of Carbon Nanotubes And Their Self-Assembling. Materials Research Society Symposium Proceeding Volume 1752. Enero 2015

Capítulos de Libro:

1.- SÍNTESIS Y APLICACIÓN TRIBOLÓGICA DE NANOESTRUCTURAS A BASE DE CARBONO TRIDIMENSIONALES. AVANCES DE LA CIENCIA EN MÉXICO.

Agosto 2017

2.- SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO DE 3D. AVANCES DE LA CIENCIA EN MÉXICO. Agosto 2017

Registros de Patente:

1.- Solicitud de Patente Mexicana No. MX/a/2017/002955. O. V. Kharissova, P. Y. Arquieta Guillén. "Método de síntesis de nanotori a baja temperatura". Marzo 2017

Premios y reconocimientos:

1.- Proyecto ganador en la primera edición del Tiger Tank: LAN1000. Octubre 2018

