



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

SINTESIS, FUNCIONALIZACION Y CARACTERIZACION
DE PAPEL DE NANOTUBOS DE CARBONO
(BUCKYPAPER)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

Edgar Abarca Morales

TUTORA

Dra. Elena Golovataya Dzymbeeva



Cd. Universitaria, D. F. 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1. Datos del alumno

Abarca
Morales
Edgar
56 04 36 15
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
306655401

2. Datos del tutor

Dra.
Elena
Golovataya
Dzhymbeeva

3. Datos del sinodal 1

Dr.
Luis Fernando
Magaña
Solís

4. Datos del sinodal 2

Dr.
Juan Carlos
Alonso
Huitrón

5. Datos del sinodal 3

Dr.
Edgar
Alvarez
Zauco

6. Datos del sinodal 4

Fis.
Andrés Valentín
Porta
Contreras

7. Datos del trabajo escrito

Síntesis, funcionalización y caracterización de papel de nanotubos de carbono (Buckypaper)
88 p.
2016

*«Hubo un tiempo en que yo
pensaba mucho en los axolotl.»*

Agradecimientos

A mi alma máter, la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por la formación de gran calidad con la que fui beneficiado.

Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET-UNAM), por brindarme los espacios y los medios necesarios para realizar este trabajo.

A mi directora de tesis, la Dra. Elena Golovataya Dzymbeeva, por todos los conocimientos que ha compartido conmigo, además de su tiempo y dedicación en la planeación y revisión de esta tesis.

Al Dr. Vladimir Bassiouk Evdokimenko, por proporcionar una parte de la infraestructura (microscopio SEM, equipo para mediciones de conductividad) en el laboratorio de Nanoestructuras del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN-UNAM).

Al Dr. Víctor Meza Laguna, por su valiosa contribución a la síntesis de Buckypaper, la obtención de imágenes por SEM y la medición de conductividad.

Al Dr. Edgar Álvarez Zauco, por proporcionarme acceso al equipo TGA del Laboratorio de Ciencias de Materiales de la Facultad de Ciencias (FC-UNAM) e instruirme pacientemente en su utilización.

Al Dr. Ocotlán Flores Flores, por sus múltiples consejos de seguridad y manejo de equipo durante mi estancia en CCADET.

A mis sinodales:

Dr. Luis Fernando Magaña Solís

Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón

Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva

Dr. Edgar Alvarez Zauco

Fís. Andrés Valentín Porta Contreras

por el tiempo dedicado en leer este trabajo y enriquecerlo con sus comentarios.

A la DGAPA (proyecto PAPIIT IN100815) y al CONACYT (proyecto 127299) por su apoyo financiero para la realización de este trabajo.

A la M. en C. Itzel Ramírez Calera, por el apoyo en la elaboración de la metodología de síntesis de Buckypaper y en la obtención de imágenes por AFM.

A la M. en C. Natalia Alzate Carvajal, por transmitirme su experiencia académica y consejo durante mi estancia en CCADET.

A mi compañero de generación y tesista, Luis Armando Pérez Rey, por su valiosa contribución en las mediciones de conductividad.

Ahora bien, a modo de dedicatoria quisiera llenar unas líneas con los nombres de algunas personas importantes para mí y tomarme un momento para recordar porque lo son mientras escribo su nombre (el orden es indistinto).

Bobo, Terán, mi hermano, Pamela, Roger, Itzel, Natalia, Migue, David, Joss, Katy, Chompi, Mage, Ubaldo, Iván, Lara, Mauro, Parra, Nailena, Mamis, Dr. Edgar Zauco, Aramis, Gaby, Ana Paula, Nair, mi madre, mi padre, Luis, Lalo, Miguel Alguno, Marisa, Emiliano, Chucho, Oscar Uribe, Sharim, los papás de Sharim, mi tía, Ismael Bernal, Porta, Dr. Zentella, Leo, Darío, Laura, Dra. Elena, Laura Flores, María Burela, Violeta, Flores Téllez, Marusa, Cinco, Ana Barraza, Galindo, Ferni, Tía Toña, Beto, Pía, Aranxa, Fernando Mendieta, Mary, Shailee, Osvaldo, mi abuela materna, Augusto, Nelly, Ane, Berny, Germán, el Hombre Paloma, Toñito, Sussie, Sugar Blue, Luis Hugo, Ernesto, Neto, Itzel AV, Corella, Nancy, Dani, Lorraine, Víctor, Minerva, la Morra, Hoyo, Fercha, Pinedo, la Polly Pocket, Arístides, Diego Martz, Diego P, la UNAM (que tiene vida propia), Paulina, Jorge Armando, Lea, Luis Alberto, Miss Tere, Miss Mestli, Muppet, Mono, Chiapaneco, Muti, Irma, Tony, Quintanilla, Rana, Sinclair, Alberto, Anahí, Martha Griselda, Pochaco, Jair Aduna, Poncho, Fabiola, Sandí, Topacio, Emilia, Norman, Chucho y Frank, Viridiana, Luis Javier, Roberta, el que me ayudo aquella vez y no sé su nombre. . .

Resumen

La presente tesis consiste en un extenso trabajo de investigación en ciencia de materiales¹ cuyo objetivo es la síntesis, caracterización y funcionalización de papel de nanotubos de carbono, mejor conocido como Buckypaper.

Fue desarrollada en el laboratorio de bionanotecnología del CCADET (UNAM) desde enero del 2014 hasta enero del 2015, con base en investigaciones preliminares llevadas por la Dra. Elena Golovataya Dzymbeeva (CCADET – UNAM), el Dr. Vladimir Bassioui Evdokimenko (ICN – UNAM), el Dr. Víctor Meza Laguna (ICN – UNAM) y la M. en C. (estudiante de doctorado) Itzel Ramírez Calera (FQ – UNAM).

Para enero del 2014, el grupo de investigación poseía suficiente información bibliográfica para lograr la síntesis de Buckypaper (de hecho en el grupo ya se habían obtenido por distintos métodos las primeras muestras del material). No obstante, para ese momento no se contaba con una estandarización de las condiciones de síntesis, sino con un esquema de pruebas diseñado para obtener información sobre el espacio de parámetros a controlar. Este trabajo comenzó por recopilar el *know-how* experimental acumulado para lograr la estandarización con base en la optimización de algunas propiedades del material.

La literatura sobre Buckypaper es muy extensa, pero en cierta forma incompleta. Es raro encontrar artículos que proporcionen detalles cruciales sobre la síntesis, e imposible encontrar un trabajo que muestre explícitamente una ruta general de la misma. Para obtener una receta reproducible y con resultados de calidad, fue necesario combinar los métodos desarrollados en el grupo con la información hallada en múltiples fuentes. La labor experimental de esta etapa fue muy ardua, en momentos frustrante, sin embargo, poco a poco se vislumbró un método adecuado para fabricar el material.

Tras la obtención reproducible de Buckypaper, éste pudo ser caracterizado para así concluir ésta tesis. No obstante, la experiencia del grupo en la funcionalización de diversos nanomateriales de carbono hizo factible la creación de un programa de pruebas aplicado a Buckypaper. La funcionalización se llevó a cabo con aminas, empleando métodos libres de disolventes (ecológicamente amigables).

La etapa de caracterización se vio fuertemente enriquecida por la comparación entre el material prístino y funcionalizado. Para estudiar el Buckypaper y obtener información sobre su estructura, sus propiedades fisicoquímicas y evidencia de su funcionalización, fue necesario el manejo de múltiples equipos y técnicas (algunas muy complejas). Así, la caracterización llevada a cabo en este trabajo representa un esfuerzo coordinado del grupo de investigación y de distintas dependencias de la UNAM, entre las que destacan el CCADET, el ICN, la Facultad de Ciencias y la Facultad de Química.

Gran parte de la investigación sobre Buckypaper llevada a cabo en el CCADET e ICN, incluyendo la desarrollada en esta tesis, se ha plasmado en el artículo: *Solvent-free functionalization of carbon nanotube buckypaper with amines*. Actualmente publicado por la revista Applied Surface Science (véase la referencia [79] en la parte final de este trabajo). Por consiguiente, se puede mencionar con cierto júbilo que algunos resultados obtenidos en este trabajo trascienden a la idea de un reporte escolar.

¹Una disciplina cuya naturaleza involucra un fuerte vínculo entre modelos y técnicas físicas, químicas y matemáticas. El vínculo es tan estrecho que la definición de fronteras prácticas entre estas disciplinas resulta infructífera, poco científica y ciertamente peligrosa. Los procesos y sistemas de estudio de la ciencias de materiales, incluyendo los contemplados en el presente trabajo, no pueden entenderse fácilmente desde una perspectiva cegada a la aplicación exhaustiva de la física, principalmente del electromagnetismo y la mecánica cuántica. La química se torna una herramienta muy poderosa al resumir lo sustancial de diversos procesos físicos y hacerlos accesibles al investigador, permitiendo una eficiente concepción de nuevas hipótesis y ahorrando gran cantidad de labor experimental.

Contenido de la tesis

El presente trabajo se divide en cuatro capítulos:

El capítulo 1 consiste en un marco teórico, histórico y conceptual que parte de las propiedades de enlace del carbono y termina en la elaboración y funcionalización de Buckypaper.

En el capítulo 2 se exhibe el procedimiento experimental de síntesis y funcionalización, el manejo de las variables involucradas y una descripción del proceso de optimización.

El capítulo 3 engloba la caracterización de Buckypaper a partir de diversas propiedades y técnicas.

Por último, en el capítulo 4 se exponen las conclusiones del trabajo y se discute brevemente el futuro del Buckypaper en el contexto de la investigación llevada a cabo en la universidad.

Índice

1. Del carbono al papel de nanotubos funcionalizado	1
1.1. Fundamentos sobre el carbono	1
1.2. Nanomateriales de carbono	7
1.3. Nanotubos de carbono	10
1.3.1. Evidencia experimental y síntesis	10
1.3.2. Estructura	12
1.3.3. Propiedades físicas	16
1.4. Buckypaper	18
1.4.1. Definición	18
1.4.2. Métodos de síntesis	19
1.4.3. Relevancia científica e industrial	22
1.5. Funcionalización	22
1.5.1. ¿En qué consiste?	22
1.5.2. Funcionalización en fase de gas	23
1.5.3. Funcionalización de Buckypaper con AP, DAN y ODA	24
2. Síntesis y funcionalización de Buckypaper	26
2.1. Síntesis	26
2.2. Funcionalización	30
3. Caracterización de Buckypaper	32
3.1. Notas generales	32
3.2. Solubilidad	32
3.2.1. Aplicación de pruebas	32
3.2.2. Análisis de resultados	34
3.3. IR	35
3.3.1. Fundamentos de espectroscopia infrarroja	35
3.3.2. Obtención de espectros	36
3.3.3. Análisis de resultados	37
3.4. Raman	38
3.4.1. Fundamentos de espectroscopia Raman	38
3.4.2. Obtención de espectros	39
3.4.3. Análisis de resultados	39
3.5. AFM	40
3.5.1. Fundamentos de AFM	40
3.5.2. Obtención de imágenes	41
3.5.3. Análisis de resultados	44
3.6. SEM	44
3.6.1. Fundamentos de SEM	44
3.6.2. Obtención de imágenes	45
3.6.3. Análisis de resultados	47
3.7. TGA	47
3.7.1. Fundamentos de TGA	47
3.7.2. Obtención de curvas	48
3.7.3. Análisis de resultados	49
3.8. Conductividad	49
3.8.1. Sobre la medición de conductividad	49
3.8.2. Análisis de resultados	50
3.9. Propiedades mecánicas - Estimación del módulo de Young	53
3.9.1. Sobre la medición de propiedades mecánicas	53
3.9.2. Un método sencillo para la estimación del módulo de Young	54
3.9.3. Aplicación del método a Buckypaper	60
3.9.4. Análisis de resultados	61

4. Epílogo	62
4.1. Conclusiones particulares	62
4.2. Conclusiones generales	63
4.3. Buckypaper en la UNAM	64
Referencias	65
Apéndice	70

Capítulo 1

1. Del carbono al papel de nanotubos funcionalizado

1.1. Fundamentos sobre el carbono

Se sabe que en el año 3750 A.C. los egipcios y sumerios ya empleaban carbón en la reducción de cobre, zinc y estaño para generar bronce. [1] Esta actividad y el uso del carbón como combustible representan el amanecer de una relación fructífera entre la humanidad y el carbono. El vínculo se ha tornado cada vez más intenso, al punto de comprender que el entendimiento de los procesos en que está involucrado este elemento químico conlleva información sobre el origen y la evolución de todas las formas de vida conocidas. En la primera mitad del siglo XX, poco más de un siglo después de que el carbono fuera reconocido como un elemento por Lavoisier, el estudio del carbono estaba ya fuertemente justificado desde una perspectiva biológica y por supuesto, antropológica: *-La vida existe en el universo sólo porque el átomo de carbono posee ciertas propiedades excepcionales-*. [2]

¿Cuáles son estas propiedades excepcionales?, ¿En qué se sustenta la obsesión física y tecnológica por desentrañar todas las cualidades de este elemento, una carrera actual por entenderlo a la que algunos autores se refieren como la era del carbono? [3]

La respuesta fundamental a estos cuestionamientos reside en una característica fascinante del carbono: *Su propiedad de larga catenación.*

En México desde temprana edad se instruye a los estudiantes en química orgánica, se les enseña a nombrar compuestos consistentes en largas y caprichosas cadenas de carbono, no obstante, rara vez se les explica porque las cadenas son en efecto de carbono, ¿Por qué no de hidrógeno? ¿O de Calcio?, ¿Por qué en la actualidad se conocen más de 10 millones de compuestos de carbono y tan solo unos cientos de sales inorgánicas de sodio? [4]

Supóngase que se tiene un recipiente lleno de hidrógeno y alguna manera de tomar átomos aislados de este para armar una cadena ². Uno sitúa el primer átomo en algún lugar arbitrario, luego toma el segundo y lo acerca al primero lo suficiente para lograr un estado ligado o configuración de enlace a la que los químicos llaman enlace covalente. En este punto ya se cuenta con un ejemplar de la abundante molécula di-atómica de hidrógeno cuya configuración implica un estado energético menor al de la suma de los estados para los átomos aislados ³.

Si se toma un tercer átomo de hidrógeno y se acerca a la molécula di-atómica uno encontrará que tras el acercamiento los tres átomos comenzarán a vibrar hasta obtenerse nuevamente una molécula di-atómica y un átomo de hidrógeno aislados ⁴. A este fenómeno se le conoce como distorsión o transición de Peierls y se engloba en el siguiente teorema: [5]

Un metal unidimensional es inestable bajo distorsiones de la red cristalina. [6]

Lo relevante del ejemplo anterior, en donde la dimerización termina por impedir la formación de una cadena de átomos de hidrógeno, es que no cualquier átomo es candidato a la catenación. Para alcanzar dicha propiedad se requiere principalmente de dos factores:

- La estabilidad del sistema cuántico que forma la cadena, con base en su distribución de carga.
- Que la energía de enlace de los elementos de la cadena sea mayor a la energía vibracional o rotacional a la que se somete la cadena.

²Olvídese por un momento la naturaleza di-atómica del hidrógeno.

³Una construcción de la molécula H_2^+ mediante el método LCAO se puede consultar en [5].

⁴Los tres átomos se pueden entender como un cristal unidimensional y la vibración generada como un fonón que termina por romper la red cristalina.

La primera propiedad dictamina si la formación de una cadena es o no posible mientras que la segunda determina su fragilidad a modo de estabilidad térmica. Esta última es responsable de la formación de cadenas largas de carbono a temperatura ambiente, pues si bien otros elementos como silicio, boro, azufre, etc. presentan propiedad de catenación, suelen ser muy inestables en ausencia de sustituyentes orgánicos.

Los silanos, con una química análoga a la de los alcanos, son difíciles de preparar aislados para un número de silicios mayor a 8. [7] En contraste, moléculas de origen natural como la palitoxina y la maitoxina poseen cadenas de carbono de más con más de 100 Å de longitud (véase la figura 1). [8]

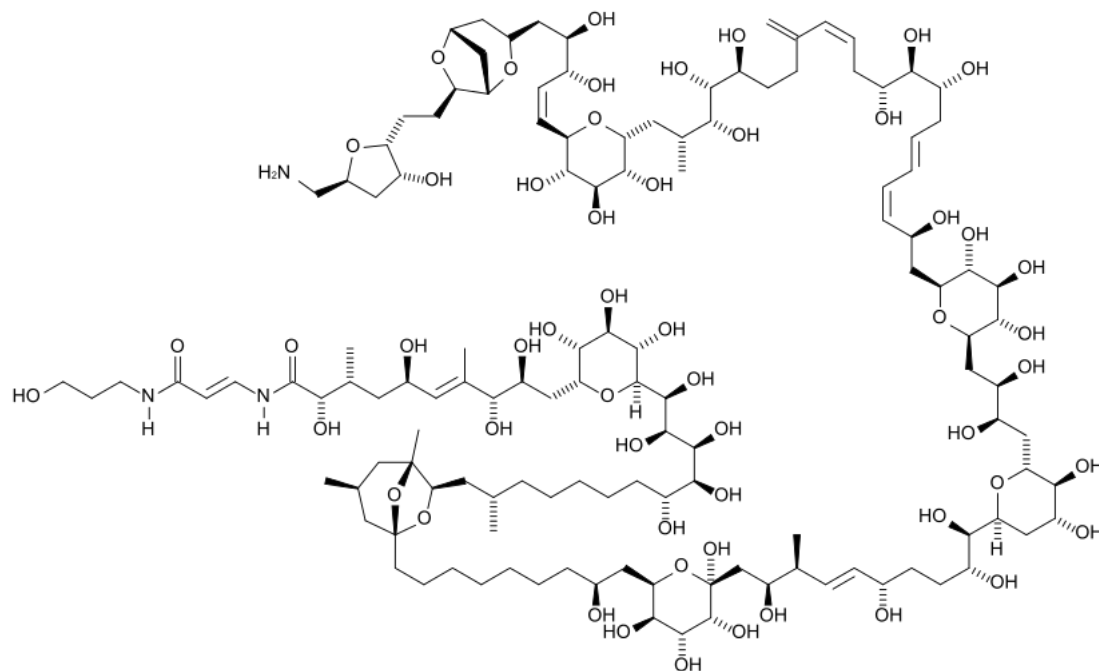


Figura 1: Estructura de la palitoxina, un fuerte vasoconstrictor encontrado en algunos corales marinos. [8]

Por consiguiente la energía de enlace entre átomos de carbono es suficientemente alta para concebir naturalmente moléculas como la palitoxina. Más aún, la propiedad de catenación es máxima para el carbono. [9]

Esto se puede explicar de manera sencilla partiendo de la solución a la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno, el principio de exclusión de Pauli y una elegante construcción matemática realizada por Linus Pauling en 1931: [10]

Extendiendo la solución al átomo de hidrógeno mediante el principio de exclusión de Pauli se obtiene una configuración electrónica para el carbono dada por: $1s^2 2s^2 2p^2$

De este modo el carácter tetravalente ⁵ del carbono se encuentra distribuido en orbitales tipo *s* y *p* (número cuántico azimutal 0 y 1 respectivamente) con capacidad de formación de 4 enlaces covalentes. Así, se esperaría que la molécula de metano CH_4 tuviera asociados dos tipos de enlace $C-H$ relacionados con los orbitales *s* y *p*, no obstante, experimentalmente se sabe que los 4 enlaces $C-H$ del metano tienen asociada una longitud de $109pm$ con geometría tetraédrica respecto al átomo de carbono. [10] Pauling construyó combinaciones lineales de orbitales tipo *s* y *p* a los que se conoce como configuraciones u orbitales híbridos y que son capaces de explicar las formas de enlace del carbono para la mayoría de los compuestos orgánicos. En el contexto de esta teoría un orbital *s* y tres orbitales *p* hibridan en cuatro orbitales sp^3 de acuerdo a las ecuaciones lineales [11]:

⁵Claramente la capa de valencia es la asociada con $n = 2$ para el carbono.

$$\begin{aligned}
 h_1 &= \frac{1}{2}[s + p_x + p_y + p_z] \\
 h_2 &= \frac{1}{2}[s - p_x - p_y + p_z] \\
 h_3 &= \frac{1}{2}[s - p_x + p_y - p_z] \\
 h_4 &= \frac{1}{2}[s + p_x - p_y - p_z]
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Los cuatro orbitales sp^3 se han escrito normalizados y son mutuamente ortogonales ⁶. El proceso de hibridación se muestra gráficamente en la figura 2 donde se han construido los orbitales s y p para generar los orbitales sp^3 a partir de las combinaciones lineales mostradas anteriormente.

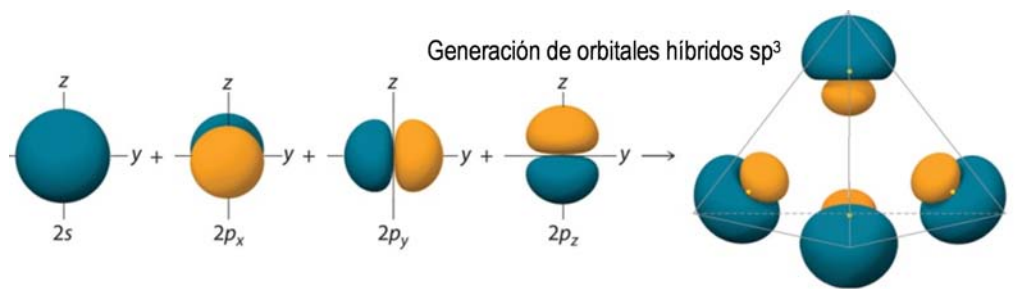


Figura 2: Hibridación sp^3 . En todo caso los orbitales mostrados deben de entenderse como superficies de nivel de la función de densidad de probabilidad $|\psi|^2$. Los lóbulos en color claro representan las zonas donde la función de onda ψ tiene un valor negativo y los lóbulos en color oscuro, donde su valor es positivo. Así mismo, el orbital p_z coincide con el orbital p_0 ($l = 1, m = 0$) obtenido directamente de la solución al átomo de hidrógeno, no obstante, los orbitales p_x y p_y consisten en combinaciones lineales pares de los orbitales p_1 ($l = 1, m = 1$) y p_{-1} ($l = 1, m = -1$). [12] [13]

Cada orbital híbrido sp^3 tiene la capacidad de admitir uno de los 4 electrones de valencia del carbono y su antisimetría permite un entrelazamiento más eficiente con orbitales de otro átomo para formar un estado ligado, es decir, los orbitales híbridos forman enlaces más energéticos que los orbitales s y p sin hibridar. La formación de un estado ligado que involucre el traslape de un orbital sp^3 se conoce como enlace simple dentro de la jerga química ⁷. Distintos átomos de carbono pueden interactuar de manera estable a partir de este tipo de hibridación, es decir, son capaces de formar enlaces simples entre ellos para generar compuestos como los alcanos (véase la figura 3). [10]

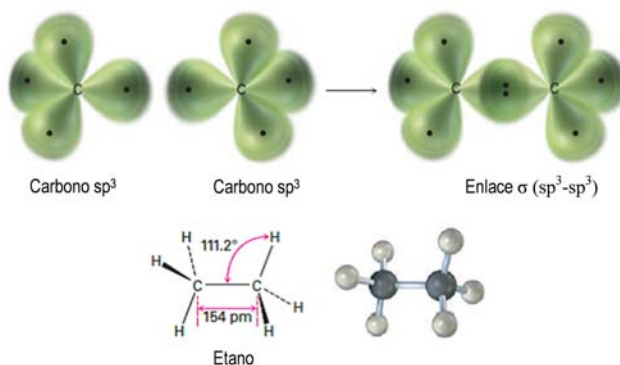


Figura 3: Entrelazamiento de 2 orbitales híbridos sp^3 en la molécula de etano, el traslape de orbitales híbridos entre átomos de carbono se conoce formalmente como enlace σ . [10]

⁶Esto se puede demostrar fácilmente evaluando los productos internos entre los cuatro orbitales híbridos partiendo de que los orbitales s y p son ortonormales.

⁷Esto es cierto, no obstante existen enlaces simples formados a partir de otros tipos de hibridación, como se verá más adelante.

La longitud del enlace $C - H$ en la molécula de metano es de 109pm con una energía de 439kJ/mol , unos $1,12\text{eV}$ por enlace. Así mismo, la longitud del enlace $C - C$ en la molécula de etano ⁸ es de 154pm con una energía de 377kJ/mol o $3,91\text{eV}$ por enlace. [10]

En contraste, el orden de magnitud de las energías rotacional y vibracional a temperatura ambiente es de 10^{-4}eV y 10^{-1}eV para la mayoría de las moléculas ⁹. [14]

De este modo, el enlace por hibridación sp^3 es suficientemente estable para contrarrestar la actividad térmica incluso a temperaturas mayores que la ambiente, permitiendo que las cadenas de carbono por enlace simple sean particularmente estables respecto al análogo para otros elementos (véase el cuadro 1). [9]

Energía de enlace	KJ/mol
$C - C$	354
$Si - Si$	222
$Ge - Ge$	167
$Sn - Sn$	155

Cuadro 1: Energía de enlace simple para distintos elementos del grupo IVA. [9]

Así, la hibridación sp^3 es capaz de explicar la geometría, propiedad de catenación y estabilidad de un gran número de compuestos orgánicos, sin embargo, no constituye la única forma de combinar orbitales s y p de la capa de valencia del carbono en la formación de moléculas estables.

Tal como la hibridación sp^3 resulta de combinar linealmente un orbital s con tres orbitales p , es posible construir orbitales híbridos partiendo de un orbital s y dos orbitales p y de un orbital s y un orbital p .

Lo primero da lugar a la hibridación sp^2 definida por las combinaciones lineales ¹⁰ [11]:

$$\begin{aligned}
 g_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x \\
 g_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y \\
 g_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

En este caso el orbital p_z no participa en la hibridación, los orbitales s , p_x y p_y generan tres orbitales híbridos sp^2 cada uno con capacidad de admitir uno de los 4 electrones de valencia mientras que el orbital p_z queda invariante admitiendo el último electrón. Los tres orbitales híbridos sp^2 y el orbital p_z se muestran superpuestos en la figura 4 haciendo evidente la geometría de enlace para el carbono en este tipo de hibridación. [10]

⁸También generada mediante hibridación sp^3 .

⁹Calculado con base en los modelos de rotor rígido y oscilador armónico cuántico respectivamente.

¹⁰Nuevamente los orbitales se han escrito normalizados y son ortogonales entre sí.

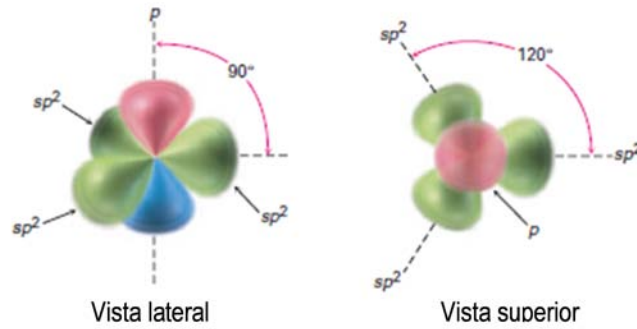


Figura 4: Hibridación sp^2 . Los tres orbitales híbridos exhiben una disposición triangular en el plano nodal del orbital p_z (En este caso, el plano para el cual un lóbulo del orbital p_z es la imagen especular del otro).[10]

Por su parte, la combinación lineal de un orbital s y un orbital p da lugar a la hibridación sp definida por [10]:

$$f_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}[s + p_x]$$

$$f_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}[s - p_x]$$
(3)

Esta vez los orbitales p_y y p_z permanecen invariantes y ajenos al proceso de hibridación. Los orbitales s y p_x hibridan generando dos orbitales sp con capacidad de admitir los dos electrones restantes (véase la figura 5).

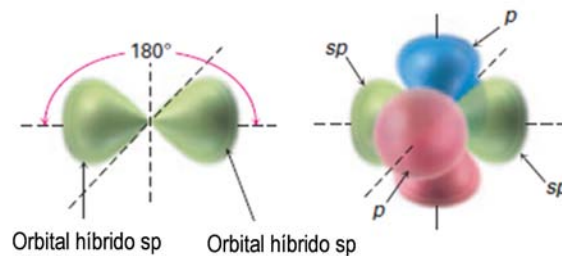


Figura 5: Hibridación sp . Los planos nodales asociados al orbital p_y , p_z y al entrelazamiento de los dos orbitales sp son perpendiculares entre sí. [10]

El carbono sujeto a hibridación sp^2 o sp es capaz de interactuar entre sí para formar estados ligados aún más energéticos que los enlaces simples descritos por el traslape de orbitales sp^3 . En ambos casos los orbitales p que han quedado excluidos en la hibridación intervienen en la configuración de enlace, aportando un monto energético adicional a la interacción carbono-carbono. Para hibridación sp^2 dos átomos de carbono interactúan a través del entrelazamiento de un orbital sp^2 y el orbital p_z excluido, en una configuración conocida como enlace doble. La interacción entre orbitales tipo p se conoce como enlace π , así, el enlace doble consiste en un enlace σ y un enlace π superpuestos, cada uno con capacidad de aportar un electrón (véase la figura 6). [10]

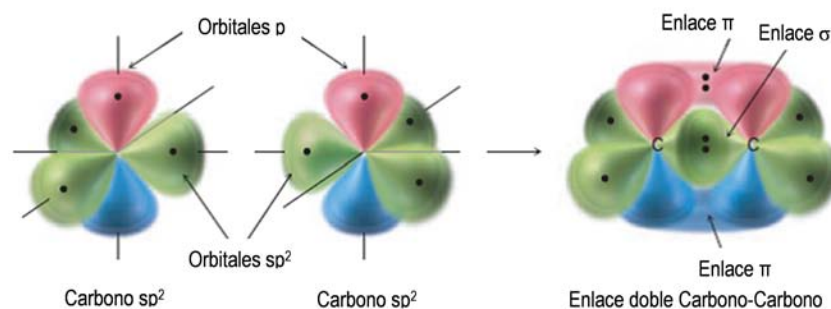


Figura 6: Formación de un enlace doble como resultado de la interacción de orbitales sp^2 (enlace σ) y un par de orbitales p (enlace π). [10]

En el caso de hibridación sp dos átomos interactúan mediante el traslape de un orbital sp y los orbitales p_y y p_z excluidos, en una configuración conocida como enlace triple (véase la figura 7). [10]

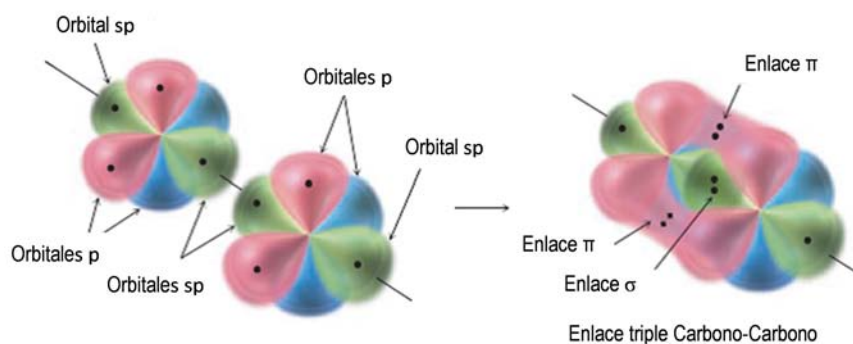


Figura 7: Enlace triple entre átomos de carbono con hibridación sp . La interacción consiste en un enlace σ y un par de enlaces π . [10]

Las hibridaciones sp^2 y sp explican la existencia y geometría de un gran número de compuestos orgánicos imposibles de entender sólo con hibridación sp^3 . Los ejemplos más sencillos corresponden a los alquenos para hibridación sp^2 y los alquinos, para hibridación sp .

La longitud del enlace doble en la molécula de eteno (etileno) es de 134pm con una energía de 728kJ/mol , así mismo, la longitud del enlace triple en la molécula de etino (acetileno) es de 120pm con energía de 965kJ/mol . Conforme aumenta el orden de enlace también aumenta su energía y disminuye su longitud, no obstante, los enlaces doble y triple (más energéticos) se encuentran restringidos en libertad rotacional respecto al enlace simple. [10] [15]

La mayoría de los compuestos orgánicos presentan más de un tipo de enlace en su estructura con la restricción de que cada átomo de carbono siempre comparta un máximo de 4 electrones ¹¹ (véase la figura 8). Una conclusión natural de esto es la existencia de enlace simple entre carbonos con distintos tipos de hibridación. En la figura 8 se hace evidente uno formado por un traslape $sp - sp^2$. Así, el enlace simple entre átomos de carbono queda bien definido como una interacción exclusivamente por enlace σ . ¹²

¹¹No existe por ejemplo una cadena de tres carbonos ligados exclusivamente por enlaces triples.

¹²Claramente la fuerza del enlace simple dependerá del tipo de hibridación de los orbitales traslapados.

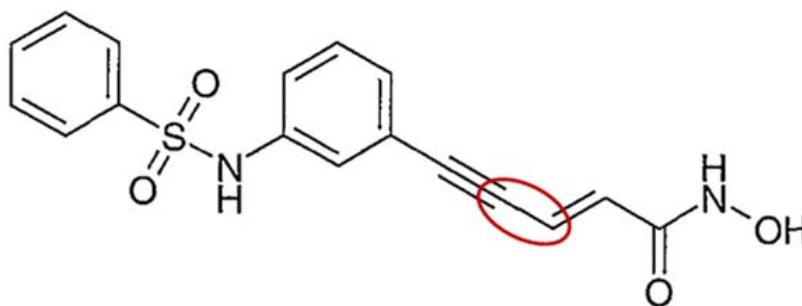


Figura 8: Molécula de oxamflatin, inhibidora de células cancerígenas. En su estructura se aprecian enlaces simples, dobles y triples en configuraciones tanto lineales como cíclicas. Se ha resaltado un enlace simple en el que intervienen un carbono con hibridación sp y otro con hibridación sp^2 . [16] [17]

La teoría de hibridación para el átomo de carbono (fuertemente sustentada en su carácter tetravalente) es capaz de explicar las consecuencias de la propiedad de catenación desde la formación de moléculas lineales (véase la figura 1) hasta la construcción de complejas estructuras tridimensionales (véase la figura 9). La diversidad de compuestos de carbono queda ampliamente justificada en el contexto de esta teoría incluso para los materiales más novedosos. [18]

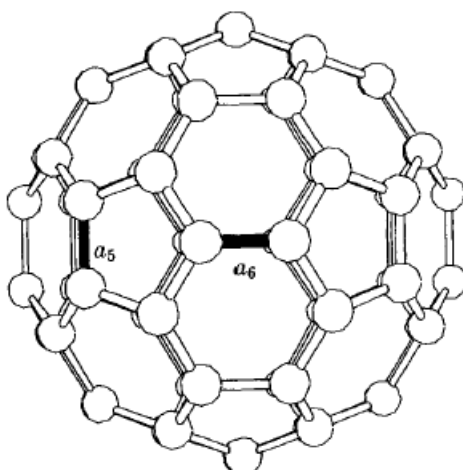


Figura 9: Molécula de fullereno C_{60} . Los átomos de carbono están dispuestos en los vértices de un icosaedro truncado construido a partir de hibridación sp^2 . Las aristas de los pentágonos constituyen enlaces simples y la unión entre dos hexágonos representa un enlace doble. [18]

1.2. Nanomateriales de carbono

La propiedad de larga catenación del carbono ha generado un especial interés por el estudio de sus formas alotrópicas: *-La disposición geométrica de los átomos en un material es a menudo más importante que el tipo de átomos-*. [19]

Para mediados del siglo XIX, donde el término alótropo fue acuñado por Berzelius¹³, ya se sabía que el grafito y el diamante eran materiales compuestos por carbono¹⁴. [20] [21] No obstante, en la primera mitad del siglo XX, tras el descubrimiento de la difracción de rayos X, el auge de la mecánica cuántica y las teorías de enlace de Pauling, pudo explicarse su estructura poliatómica, convirtiéndose en los primeros alótropos de carbono en ser identificados (véanse las figuras 10a y 10b). [22] [23]

¹³Jöns Jacob Berzelius, químico sueco, introdujo el término en 1841.

¹⁴Revísense por ejemplo las *memorias de la destrucción de diamante por fuego* de Lavoisier (1772).

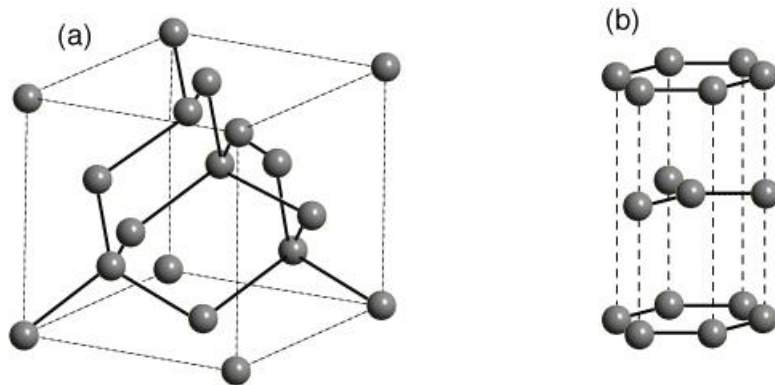


Figura 10: a) Celda unitaria para la estructura del diamante, nótese la geometría tetraédrica característica de la hibridación sp^3 . b) La estructura del grafito consiste en capas de carbono tipo panal de abeja generadas por hibridación sp^2 . Las capas interactúan mediante fuerzas de van der Waals (representadas por las líneas discontinuas) y se intercalan acorde a la condición de mínima energía. [24]

La impresionante capacidad del carbono para formar compuestos (en el contexto de la química orgánica) era evidencia suficiente para pensar que sus configuraciones alotrópicas se extienden más allá del grafito y el diamante. En 1933, el físico László Tisza imaginó la existencia de moléculas icosaédricas al estudiar los grupos puntuales para dicha geometría. [25] Por su parte, en 1959 Pitzer y Clementi predijeron que podían formarse cúmulos estables de carbono partiendo del elemento en fase de gas. [26]

Fue hasta la década de los ochenta que la comunidad científica materializó las especulaciones y divertimientos teóricos en torno a nuevas formas alotrópicas del carbono. Más aún, a partir de ese momento se originó un *boom* en el campo que se desarrolla y persiste en la actualidad. [18] El enorme incremento en la investigación derivado de su descubrimiento es referido por muchos autores como la era de los nanomateriales de carbono aludiendo al tamaño característico de su estructura, o bien, la escala en la cual pueden entenderse sus propiedades eléctricas, mecánicas y termodinámicas. [27]

A pesar de que en la actualidad el mundo de los nanomateriales de carbono es muy extenso, la mayoría pueden clasificarse como materiales conjugados formados a partir de *fullerenos*, *grafeno* y *nanotubos de carbono*. [28] A continuación se menciona brevemente cada uno de estos alotropos y en la siguiente sección se hará hincapié en los nanotubos de carbono.

Fullerenos

Consisten en estructuras de carbono tridimensionales, huecas y que pueden o no ser cerradas. En general se construyen a partir de hibridación sp^2 . Su primera síntesis se llevó a cabo por Harold Kroto, Richard Smalley et al. en 1985 al estudiar la formación de cúmulos de carbono mediante técnicas de ablación láser sobre un blanco de grafito ¹⁵. [18] [29] En la figura 11 se muestran distintos tipos de fullerenos entre los que destacan los nanotubos de carbono ¹⁶ y el buckminsterfullerene ¹⁷, previamente mostrado en la figura 9.

¹⁵Los trabajos de Kroto y Smalley les valieron el premio nobel de química en 1996.

¹⁶También conocidos como fullerenos tubulares.

¹⁷En honor al arquitecto Richard Buckminster y sus famosos domos geodésicos.

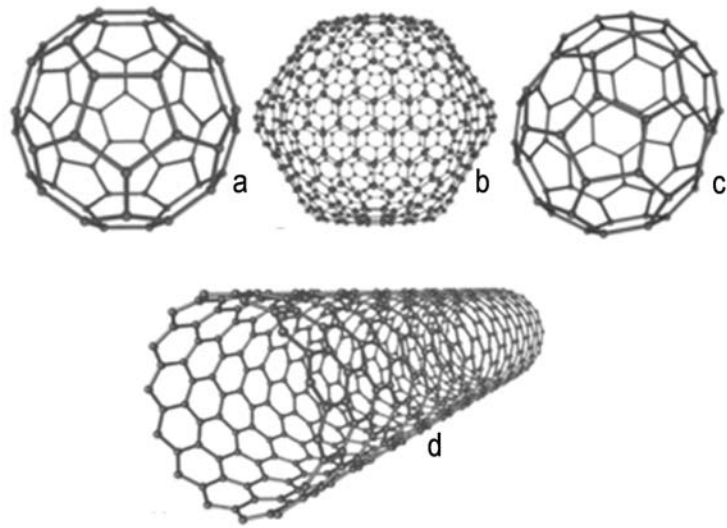


Figura 11: a) Molécula de fullereno C_{60} , también conocida como buckyball. b) Molécula de fullereno C_{540} . c) Molécula de fullereno C_{70} . d) Estructura de un nanotubo de carbono de pared simple en configuración tipo zigzag (véase la sección 1.3.2).

Grafeno

Sintetizado en 2004 por los ganadores del premio nobel de química 2010, Andre Geim y Konstantin Novoselov, consiste en monocapas de grafito (véanse las figuras 10b y 12).

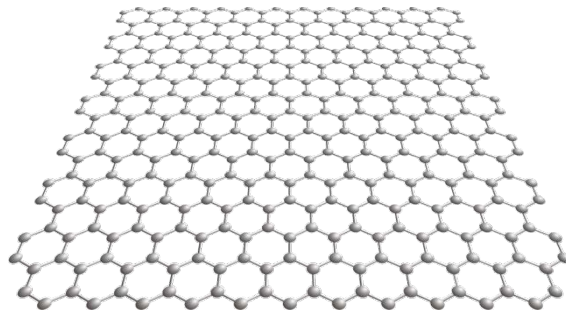


Figura 12: Estructura del grafeno. Geim y Novoselov lo obtuvieron a partir de la exfoliación mecánica de grafito empleando cinta adhesiva. [30] [31]

Por completez, en la figura 13 se muestran algunos nanomateriales formados a partir de la manipulación de fullerenos (incluyendo los tubulares) y grafeno.

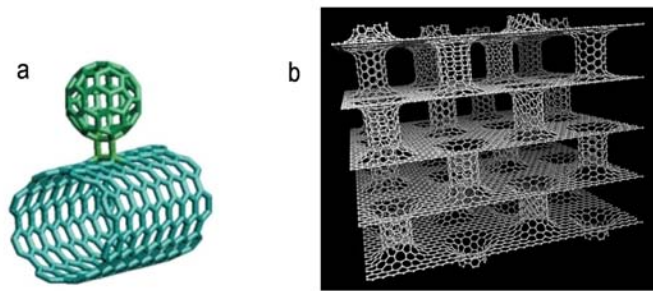


Figura 13: a) *Nanobud* formado a partir de fullerenos esféricos y nanotubos de carbono. [32] b) Estructura conocida como *pillared graphene* con aplicaciones prometedoras al almacenamiento de combustible. [33]

1.3. Nanotubos de carbono

1.3.1. Evidencia experimental y síntesis

Los nanotubos de carbono consisten en fullerenos tubulares formados a partir de hojas de grafeno dobladas en forma cilíndrica ¹⁸ (compárense las figuras 11d y 12). El descubrimiento de los nanotubos de carbono es un tema controversial. Se tiene evidencia de la formación de filamentos tubulares de carbono en la escala nanométrica desde 1952 (a partir de imágenes por microscopía TEM recopiladas por Radushkevich y Lukyanovich, publicadas en el diario de fisicoquímica de Rusia, por ejemplo). No obstante, las primeras observaciones de estructuras cilíndricas de carbono con diámetros nanométricos empleando microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) fueron llevadas a cabo entre 1991 y 1992 por Iijima, al examinar los materiales de carbono generados en un arco de descarga (véase la figura 14). [18] [34] [35]

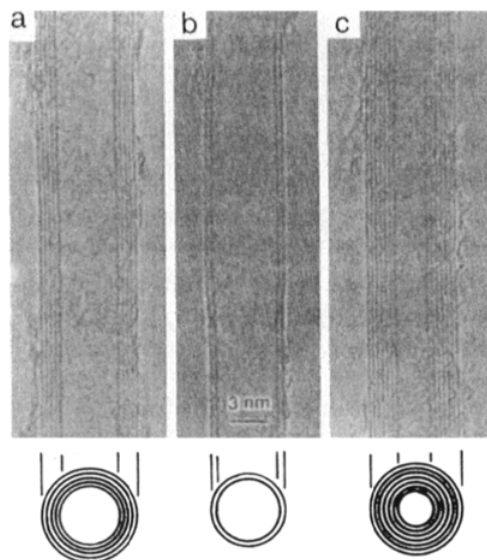


Figura 14: Micrografía de nanotubos de carbono llevada a cabo por S. Iijima en 1991, obtenida por microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM). En los tres casos los nanotubos son de pared múltiple (véase la sección 1.3.2) con 5 capas en *a*, 2 capas en *b* y 7 capas en *c*. [35]

¹⁸Por consiguiente, la hibridación de los átomos formando al nanotubo es sp^2 .

Existen diversos métodos de síntesis de nanotubos de carbono en cantidades considerables ¹⁹, entre los que destacan:

- Ablación láser
- Arco de descarga
- Deposición química de vapor (CVD)

Cada uno posee ventajas y desventajas en cuanto a costos, control de propiedades, calidad de los nanotubos e impacto ambiental. Mientras que con ablación láser se obtienen nanotubos de pared simple de alta calidad y diámetro controlado, la deposición química de vapor permite la síntesis de nanotubos de pared múltiple con una distribución de diámetros más ancha, pero a menores costos. Los resultados obtenidos por arco de descarga son similares a los logrados con ablación láser, a menor precio, pero con un rendimiento másico relativamente bajo. [36]

La deposición química de vapor es la técnica de síntesis más prometedora en cuanto a la obtención económica de grandes cantidades de nanotubos. [37] Los nanotubos empleados en este trabajo fueron sintetizados por dicho método y a continuación se expone brevemente en qué consiste ²⁰:

Deposición química de vapor (CVD)

El proceso CVD, del inglés *Chemical Vapour Deposition*, consiste en el crecimiento de nanotubos mediante la descomposición de hidrocarburos o monóxido de carbono en presencia de metales de transición. En su variante más común se emplea un horno de flujo horizontal donde la fuente de carbono se mezcla con un gas inerte y se hace circular sobre una placa de cerámica sobre la cual se coloca el catalizador. El proceso se lleva a cabo a presión atmosférica con temperaturas de 500°C a 1100°C. Los hidrocarburos se disocian en presencia del metal, se saturan en torno a este y precipitan en el sustrato formando estructuras tubulares con hibridación sp^2 . [38] En la figura 15 se muestra el proceso de forma esquemática.

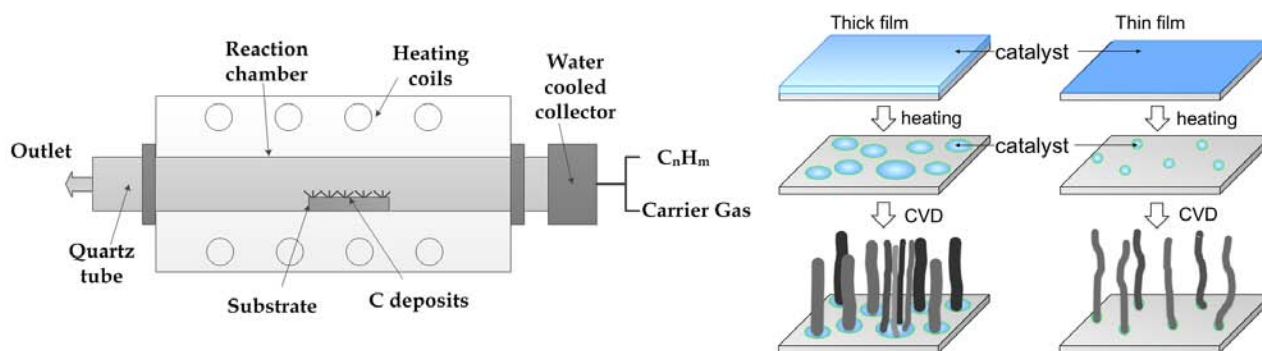


Figura 15: Proceso de síntesis de nanotubos de carbono por deposición química de vapor. [39] Izquierda: Esquema del horno de flujo horizontal. [40] Derecha: Detalle del mecanismo de formación de nanotubos de carbono sobre el sustrato de cerámica. [41]

¹⁹Del orden de cientos de gramos.

²⁰Los métodos de síntesis por ablación láser y arco de descarga no se abordarán en el presente trabajo, no obstante pueden consultarse de forma exhaustiva en [38].

1.3.2. Estructura

En general el cociente entre longitud y diámetro de los nanotubos de carbono es relativamente grande y suelen considerarse como sistemas unidimensionales en el contexto de diversos modelos teóricos, no obstante, su estructura cilíndrica y disposición cristalográfica conllevan importantes consecuencias a sus propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas.

Una construcción sencilla para clasificar los nanotubos en función de su estructura consiste en modelarlos a partir redes de grafeno. En la malla rectangular tipo panal de abeja mostrada en la figura 16 se muestran los vectores de red a_1 y a_2 y se ha definido el vector τ (también conocido zigzag). El vector C_h que pasa por al menos dos zonas cristalográficamente equivalentes (en este caso O y A) y que interseca al vector τ con un ángulo θ , se conoce como vector quiral. Si se trazan líneas perpendiculares de igual longitud en los puntos de inicio O y término A del vector quiral se forma un rectángulo que al doblarse cilíndricamente uniendo los segmentos OB y AB' define un nanotubo de carbono. Así, el diámetro del nanotubo se relaciona con la magnitud del vector quiral y su longitud es la del segmento OB . Distintas direcciones del vector quiral dan lugar a distintas estructuras, acotadas dentro de dos casos límite:

- Cuando el vector quiral coincide con el vector τ , generando un nanotubo en configuración *zigzag* (véase la figura 17a).
- Cuando el vector quiral forma un ángulo de 30° respecto al vector τ , generando un nanotubo en configuración *armchair* (véase la figura 17b).

Claramente para θ mayor a 30° se repiten estructuras consideradas en $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ dada la simetría hexagonal ²¹ de la red de grafeno.

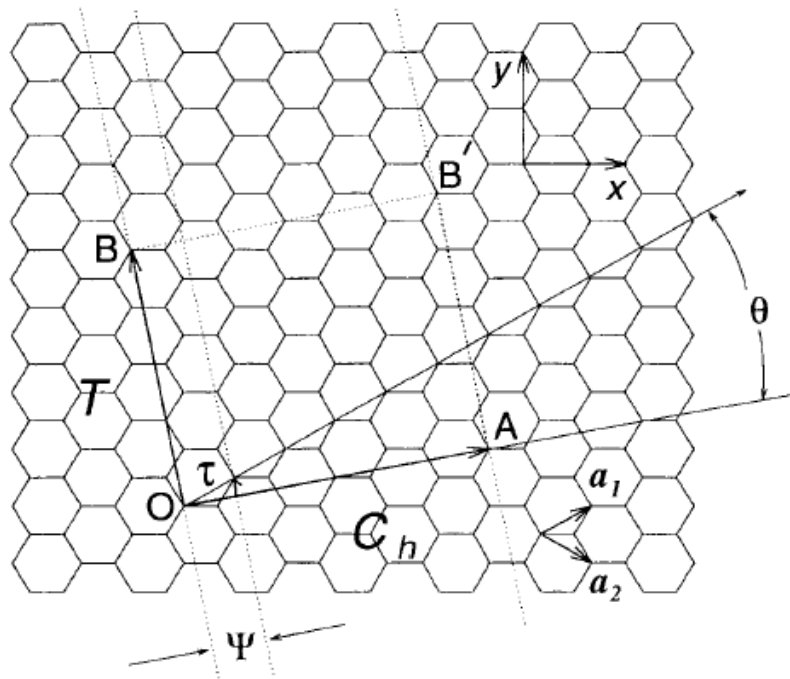


Figura 16: Construcción de un nanotubo de carbono a partir de una hoja de grafeno. T se conoce como vector de red de la celda unidimensional tubular y se define como aquel de mínima longitud que comienza en O , termina en un punto de la red y es normal al vector quiral. Así mismo, Ψ corresponde al mínimo arco de rotación simétrica en la dirección C_h . [18]

²¹Más formalmente simetría 6-fold rotacional.

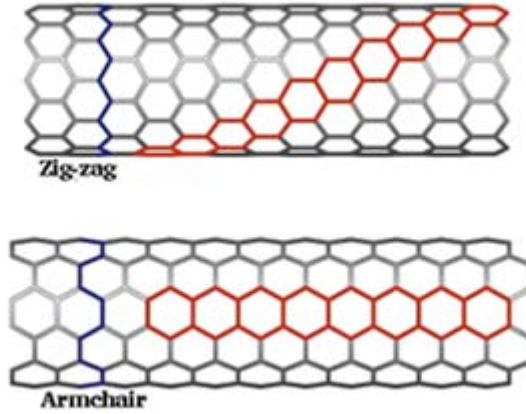


Figura 17: Arriba: Configuración zigzag ($\theta = 0^\circ$). Abajo: Configuración armchair ($\theta = 30^\circ$). [42]

Las configuraciones de zigzag y armchair presentan simetría especular respecto al plano perpendicular al eje del nanotubo, sin embargo, cualquier configuración con $0^\circ < \theta < 30^\circ$ se torna quiral (véase la figura 18).

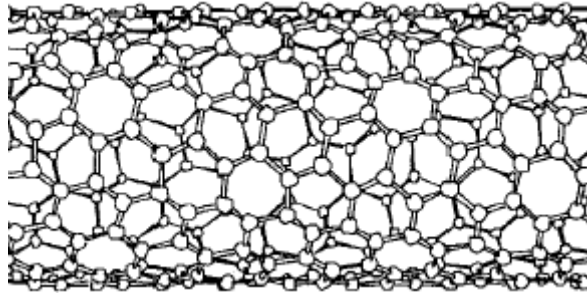


Figura 18: Configuración de un nanotubo con $\theta \approx 19,1^\circ$. La pérdida de simetría especular conlleva actividad óptica en presencia de luz polarizada circularmente. [18]

El vector quiral puede escribirse en términos de los vectores de red a_1 y a_2 como:

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (4)$$

Siendo n y m números enteros. Así, un nanotubo se identifica con una pareja (n, m) . Nótese que la configuración tipo zigzag queda definida por $(n, 0)$ y la configuración armchair por (n, n) . Se puede demostrar que el diámetro y ángulo quiral de un nanotubo están dados en términos de n y m por: [18]

$$d = \frac{|C_h|}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a}{\pi} [m^2 + nm + n^2]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{3}m}{m + 2n} \right]$$

Donde a es la distancia promedio entre átomos de carbono ²².

²²Del orden de 1.421 Å para las redes de carbono en el grafito.

El sistema (n, m) es muy práctico para clasificar nanotubos en torno a sus propiedades geométricas, físicas y su capacidad de formar estructuras cerradas, como se verá más adelante.

Hasta ahora se han estudiado nanotubos que consisten en una sola capa de grafeno curvada cilíndricamente. Estos se conocen como nanotubos de pared simple o SWCNT's (del inglés *single walled carbon nanotube*), no obstante, es más común la formación de estructuras tubulares con cierto número de capas concéntricas conocidas como nanotubos de pared múltiple o MWCNT's (del inglés *multi walled carbon nanotube*)²³. La separación entre capas tiene un valor cercano a 3.5 Å según cálculos teóricos y medidas obtenidas por TEM de alta resolución (véanse las figuras 14 y 19). [18]

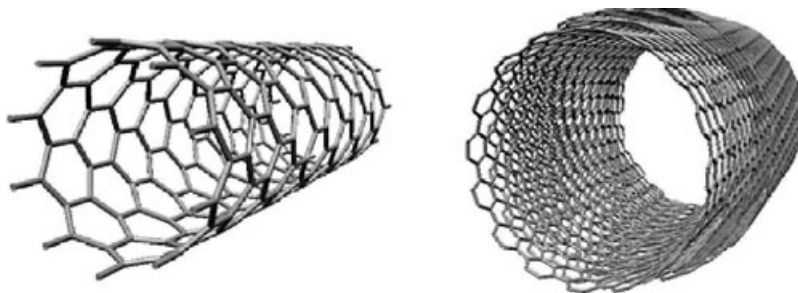


Figura 19: Comparación entre nanotubos de pared simple (izquierda) y múltiple (derecha). Cada capa cilíndrica en los MWCNT's puede especificarse definiendo un vector quiral. [18] [43]

La mayoría de los nanotubos de carbono, tanto SWCNT's como MWCNT's, se encuentran cerrados en sus extremos por estructuras tubulares convexas. Para un nanotubo con cierto vector quiral (y por consiguiente con diámetro definido) pueden encontrarse tapas de distinta geometría que se le unan de forma continua. Por ejemplo, el nanotubo armchair $(5, 5)$ es compatible únicamente con hemisferios de la molécula de fullereno C_{60} (véase la figura 20) mientras que el nanotubo quiral $(7, 5)$ puede cerrarse con 13 estructuras (véase la figura 21), considerando aquellas de área mínima, formadas solo por pentágonos y hexágonos y que satisfacen la regla del pentágono aislado²⁴.

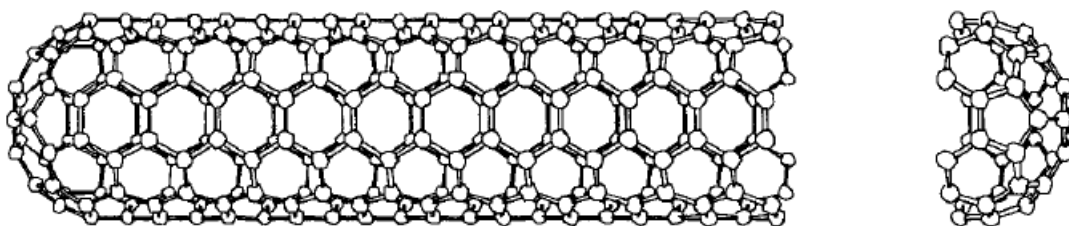


Figura 20: El nanotubo $(5, 5)$ es el de menor diámetro capaz de ser cerrado empleando solo pentágonos y hexágonos. [18]

²³Los MWCNT's no deben confundirse con la estructura conocida como *carbon nanoscroll* que consiste en una hoja de grafeno enrollada sobre sí misma. [44]

²⁴Que los pentágonos no sean adyacentes, reduciéndose así la curvatura local y las fuerzas de tensión sobre los enlaces.

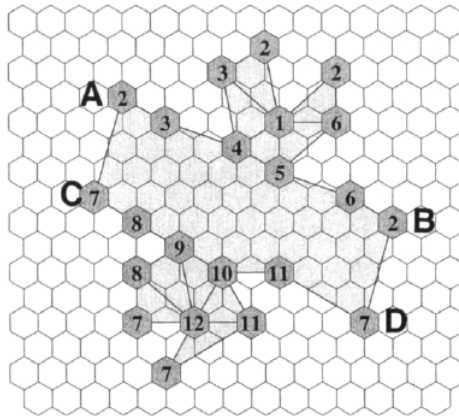


Figura 21: Proyección cartográfica de un nanotubo (7,5) cerrado por dos estructuras que satisfacen la ley del pentágono asilado. Para construir el nanotubo se debe cortar y doblar la hoja de grafeno de tal forma que los hexágonos con número iguales queden superpuestos. El paralelogramo $ABCD$ constituye el cuerpo cilíndrico del nanotubo. [18]

En general la geometría de un nanotubo, su número de capas y el tipo de estructuras que lo cierran son factores que intervienen en sus propiedades físicas, por consiguiente, el control de parámetros durante su síntesis es fundamental. Actualmente se venden nanotubos clasificados principalmente por las siguientes características (véase la figura 22):

- Tipo: De pared simple o múltiple
- Diámetro: En un intervalo acotado por el diámetro máximo ²⁵
- Longitud: En un intervalo acotado por la longitud mínima y máxima
- Pureza: Cantidad real de nanotubos de carbono con las propiedades especificadas por el fabricante



Figura 22: Paquete de 5g de MWCNT's fabricados por Nanostructured & Amorphous Materials Inc. Las especificaciones pueden leerse en el empaque. [45]

El control de la quiralidad, número de capas y forma de las tapas es mucho más complicado, no obstante, se puede recurrir a modelos teóricos para estimar su distribución. Por ejemplo, se sabe que la presencia de nanotubos quirales está favorecida respecto a las configuraciones de zigzag y armchair. [18]

²⁵La aparición de nanotubos con diámetros menores a 7Å es muy poco probable. [18]

1.3.3. Propiedades físicas

En esta sección se resumen las principales propiedades mecánicas y electrónicas de los nanotubos de carbono.

Propiedades mecánicas

Diversos estudios teóricos y experimentales muestran que los nanotubos de pared simple son excepcionalmente flexibles para diámetros pequeños (menores a 10nm) y que dicha propiedad se ve atenuada para nanotubos de pared múltiple (véase la figura 23).

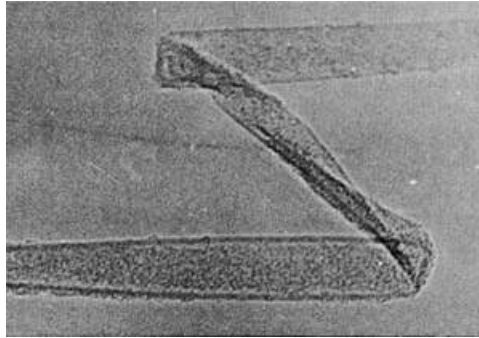


Figura 23: Micrografía TEM de alta resolución de un SWCNT sometido a esfuerzos de corte y torsión. [46]

Así mismo, la energía de deformación (por átomo de carbono) es proporcional al inverso del cuadrado del diámetro del nanotubo y es mayor que la energía térmica a temperatura ambiente para nanotubos con diámetros menores a 2nm (véase la figura 24). Por otro lado, la dureza de los nanotubos depende de su quiralidad siendo las configuraciones de zigzag y armchair las que poseen menor y mayor dureza, respectivamente. Además, algunos modelos de medio continuo predicen una conductividad térmica muy alta en dirección del eje del nanotubo y prácticamente nula en dirección normal a este. [18]

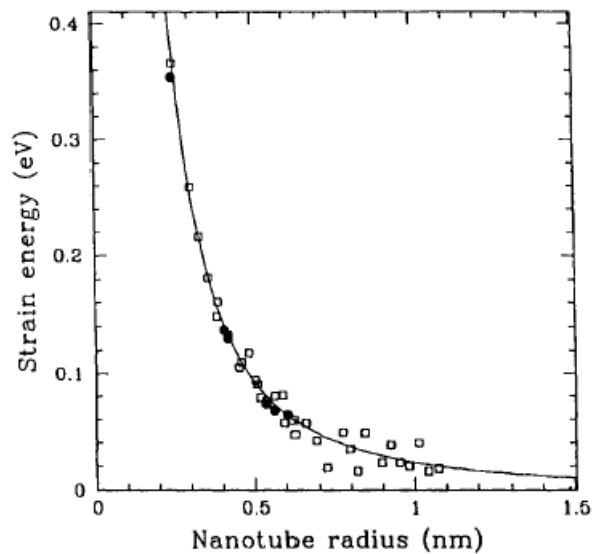


Figura 24: Dependencia entre la energía de deformación por átomo de carbono y el radio del nanotubo. [47]

La fuerza y dureza de los nanotubos es extraordinariamente alta. Un valor promedio del módulo de Young para MWCNT's es $1,8TPa$ (nueve veces mayor al del acero ASTM-A36) aunque se han reportado valores para nanotubos individuales de hasta $4,15TPa$. Por su parte, la fuerza de flexión para MWCNT's de diámetro grande fue medida por Wang et al. obteniéndose un valor promedio de $14,2 \pm 0,8GPa$, esto es, 14 veces mayor que la asociada con una fibra de grafito. [48] [49]

También se ha encontrado que las fuerzas de van der Waals entre nanotubos adyacentes tienden a deformar la estructura cilíndrica a modo de aplanamientos o distorsiones elípticas y que la presión mecánica también es capaz de lograr este efecto. [18]

Propiedades electrónicas

A partir de una aproximación de enlace fuerte ²⁶ o método de Hückel se puede demostrar que los nanotubos de carbono exhiben un carácter tanto metálico como semiconductor que depende fuertemente de su diámetro y quiralidad pero es independiente de la presencia de dopantes o defectos estructurales. [50] Por otro lado, puede verificarse que su carácter electrónico no se ve influenciado por interacciones internas en el tubo y que el gap generado por distorsión de Peierls resulta despreciable. [18]

En la figura 25 se muestran relaciones de dispersión unidimensionales para algunos nanotubos no quirales ²⁷. Las curvas se calcularon empleando el método de Hückel sobre una malla de grafeno ²⁸ sujeta a condiciones periódicas en dirección del vector quiral, es decir, los nanotubos se modelan como estructuras unidimensionales cuya celda unitaria queda definida por T (véase la figura 16). [18]

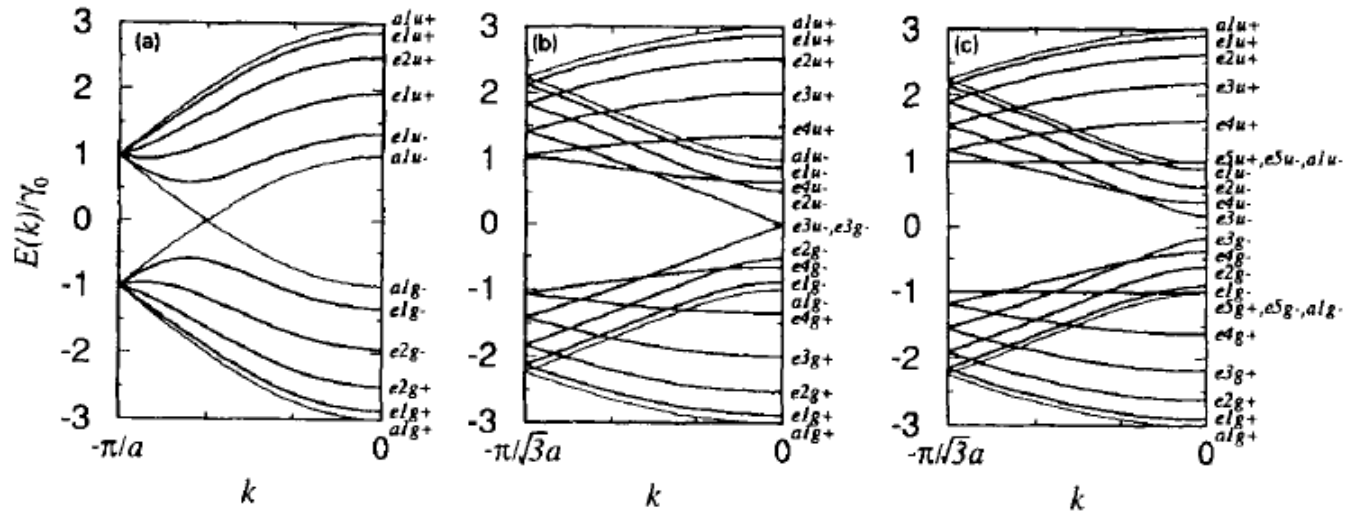


Figura 25: Relaciones de dispersión unidimensionales para el nanotubo armchair (5, 5) (izquierda) y los nanotubos zigzag (9, 0) (centro) y (10, 0) (derecha). Las curvas se muestran en la primera zona de Brillouin y γ_0 es la energía de interacción entre átomos de carbono a primeros vecinos. [18]

En la figura 25 se aprecia que el nanotubo (5, 5) presenta un carácter metálico a temperaturas finitas dado por el traslape de las bandas de valencia y conducción. El carácter del nanotubo (9, 0) es similar (semiconductor de gap nulo) sin embargo, para el nanotubo (10, 0) se genera un gap que conlleva un comportamiento semiconductor. Es decir, el carácter electrónico de los nanotubos está estrechamente relacionado con su geometría. En general se sabe que cerca de la tercera parte de los nanotubos existentes presentan carácter metálico mientras que el resto posee propiedades semiconductoras. [50]

²⁶Del inglés *Tight Bonding model* (TB).

²⁷La notación empleada para identificar las distintas ramas de las relaciones de dispersión se basa en grupos de simetría asociados con los nanotubos de carbono. Una explicación detallada puede consultarse en la sección 19.4 de [18].

²⁸La derivación explícita de la relación de dispersión para grafeno puede consultarse en [51].

Aunque los resultados anteriores hayan sido construidos con base en nanotubos de pared simple, estos pueden extrapolarse al caso de pared múltiple originando interesantes sistemas electrónicos como son arreglos coaxiales de nanotubos metálicos y semiconductores. [18]

Experimentalmente se ha podido observar el carácter electrónico de nanotubos aislados a partir de técnicas como STM (*scanning tunneling microscope*) y STS (*scanning tunneling spectroscopy*). En la figura 26 se muestran curvas de corriente vs. voltaje para SWCNT's con distintos diámetros. [18]

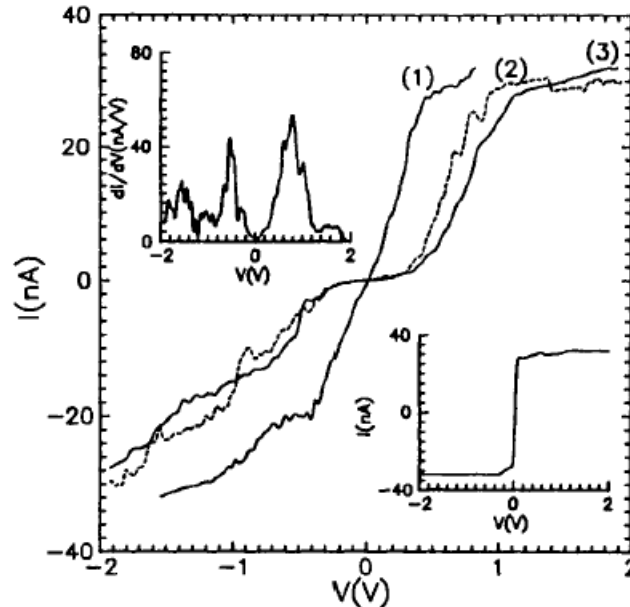


Figura 26: Curvas de corriente vs. voltaje para nanotubos de pared simple con diámetros: (1) 87Å, (2) 40Å, (3) 17Å. La curva (1) muestra un comportamiento metálico (óhmico) mientras que las gráficas (2) y (3) exhiben el comportamiento típico de un semiconductor. [52]

Como se mencionó anteriormente es prácticamente imposible controlar la quiralidad y muy difícil controlar el diámetro de los nanotubos, en efecto, una muestra macroscópica está asociada con una distribución de propiedades mecánicas y electrónicas de nanotubos individuales. Estas propiedades deben influir fuertemente en las características del Buckypaper, material que constituye el centro de este trabajo y que se describe en la siguiente sección.

1.4. Buckypaper

1.4.1. Definición

En el caso más general, el Buckypaper consiste en una estructura macroscópica formada a partir de nanotubos de carbono entrelazados aleatoriamente. La cohesión de dicha estructura se debe a la fuerte tendencia de los nanotubos de agruparse mediante interacciones de van der Waals. [53] Casi siempre se sintetiza en forma de láminas delgadas (similares a una hoja de papel) aunque también existen diversas variantes (véase la figura 27).



Figura 27: Izquierda: Un pliego de Buckypaper de MWCNT's fabricado por NanoTechLabs. Inc. Derecha: Una *Buckycolumn* obtenida por compresión de Frit (véase la sección 1.4.2), se pueden apreciar los émbolos de polipropileno en los extremos.

Originalmente, el Buckypaper fue fabricado para manipular nanotubos de forma sencilla al llevar a cabo mediciones de sus propiedades físicas, no obstante, el material ganó importancia por sí mismo como resultado de diversos estudios de nanotubos de carbono en bulto y sus correspondientes aplicaciones a la industria (véase la sección 1.4.3). [54]

1.4.2. Métodos de síntesis

La fabricación de Buckypaper se lleva a cabo principalmente por tres métodos:

- Compresión de Frit
- Compresión en dominó auxiliada por CVD
- Filtración al vacío

A continuación se describen brevemente los dos primeros y luego se hace hincapié en la filtración al vacío, empleada en el presente trabajo.

Compresión de Frit

Este método consiste en disponer una suspensión de nanotubos de carbono entre dos émbolos de polipropileno que se mueven en el tubo de una jeringa (véase la figura 28). Cuando se ejerce presión sobre los émbolos para comprimir la solución el solvente se filtra a través de ellos, así, los nanotubos quedan prensados permitiendo que las interacciones de van der Waals formen estructuras como la mostrada en la figura 27 (derecha). [55]

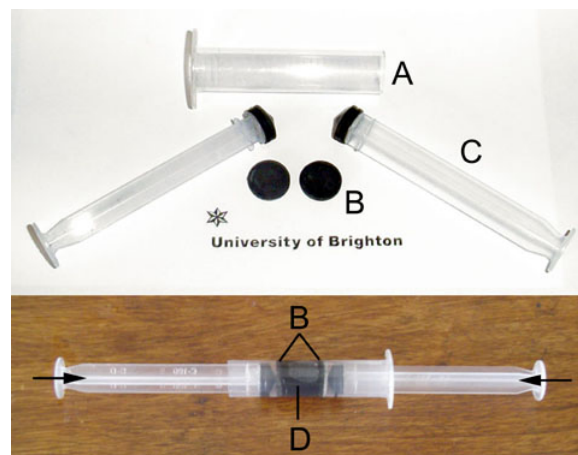


Figura 28: Sistema de compresión de Frit. (A) corresponde al tubo de la jeringa, (B) a los émbolos de polipropileno, (C) a las columnas de empuje y (D) a la suspensión de nanotubos.

La principal ventaja de este método es que no se requiere el uso de surfactantes para dispersar los nanotubos de carbono, además, tampoco es necesario oxidarlos previamente (véase la síntesis por filtración al vacío). Por otro lado, el tamaño y la calidad del Buckypaper así obtenido pueden resultar muy limitados en el contexto de ciertas aplicaciones. [55]

Compresión en dominó auxiliada por CVD

Este método, publicado en 2008, parte de un arreglo de nanotubos de carbono sintetizados por CVD (véase deposición química de vapor en la sección 1.3.1). Una membrana con poros micrométricos se coloca a presión constante sobre el arreglo con la ayuda de un rodillo, de este modo, los nanotubos sobre el sustrato (inicialmente alineados en forma vertical) se apelmazan horizontalmente por interacciones de van der Waals, generando Buckypaper. El Buckypaper y la membrana se desprenden como una sola pieza del sustrato y luego se permea etanol a través de esta para separarlos. El proceso completo se ilustra en la figura 29. [56]

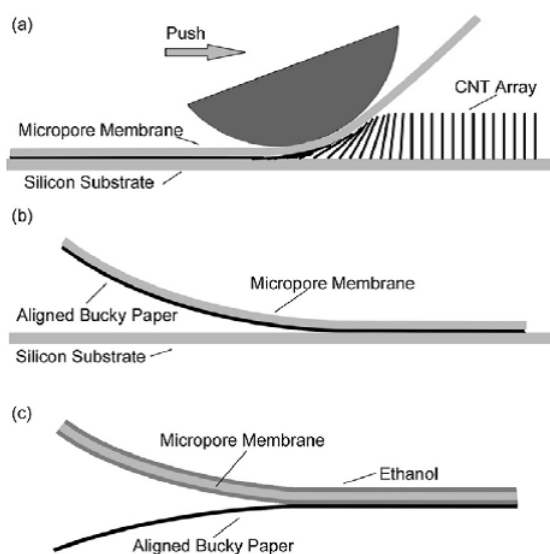


Figura 29: Esquema de la síntesis de Buckypaper por compresión en dominó. a) Los nanotubos se alinean horizontalmente bajo presión. b) El Buckypaper y la membrana se desprenden del sustrato empleado en la síntesis por CVD. c) El Buckypaper se separa de la membrana tras permear etanol a través de esta. [56]

A partir de este método se puede fabricar Buckypaper de gran tamaño, grosor y extraordinaria calidad, además, la estructura alineada del Buckypaper conlleva mejoras importantes en sus propiedades mecánicas así como en su conductividad térmica y eléctrica. [53] Por desgracia, la infraestructura y el control necesarios para adaptar un sistema de síntesis por CVD hacen este método poco accesible para laboratorios multidisciplinarios. En la UNAM existen recintos que cuentan con reactores CVD, aunque no se ha reportado que se empleen para la síntesis de Buckypaper.

Filtración al vacío

Para generar Buckypaper, la filtración al vacío resulta ser un método casi tan accesible como la compresión de Frit y con resultados comparables a la compresión en dominó asistida por CVD. Por otro lado, involucra un gran número de variables que pueden afectar drásticamente la calidad del Buckypaper en cuanto a sus propiedades físicas y eficiencia de funcionalización (véase la sección 1.5). Numerosos artículos científicos en nanociencia parten de Buckypaper sintetizado por este método, más aún, existen otros cuyo propósito es relacionar la calidad del Buckypaper con las variables involucradas en la filtración al vacío. [53] [57] [58] A continuación se expone en qué consiste el método y en la sección 2.1 se describe la aplicación y optimización del mismo para generar el Buckypaper empleado en este trabajo.

La síntesis por filtración al vacío consta de los siguientes pasos:

- (A) Selección de los nanotubos
- (B) Oxidación (opcional)
- (C) Dispersión
- (D) Filtración de la suspensión
- (E) Secado y desprendimiento

A) Selección de los nanotubos.- En esta etapa se eligen las características de los nanotubos que formarán al Buckypaper. Las variables principales son: *tipo de nanotubos, largo, diámetro y pureza*.

B) Oxidación de los nanotubos.- Aunque esta etapa puede resultar opcional en la fabricación de Buckypaper, es importante si se pretende llevar a cabo su posterior funcionalización. Al oxidar los nanotubos de carbono, la estructura generada por hibridación sp^2 se rompe localmente (mayoritariamente en sus extremos) dando lugar a la formación de distintos grupos funcionales oxigenados, principalmente carboxilo e hidroxilo ²⁹. Estos defectos estructurales definen puntos de interacción entre el nanotubo y los distintos tipos de moléculas con las cuales se pretende funcionalizar, más aún, facilitan la dispersión de nanotubos en disolventes polares como resultado de un aumento en su carácter hidrofílico. Además, se ha demostrado que los procesos de oxidación de nanotubos contribuyen a remover residuos de carbono amorfo e impurezas de óxidos de metales. Si la oxidación es muy agresiva los nanotubos se degradan fuertemente provocando su fractura y si es muy débil se remueven las impurezas preservando su estructura intacta. [7] Las variables principales en la oxidación son: *agente oxidante, concentración, temperatura y tiempo de reacción*.

C) Dispersión de los nanotubos.- Para preparar la suspensión de nanotubos que será filtrada posteriormente se debe garantizar una buena dispersión de los mismos en el solvente empleado. La presencia de cúmulos de nanotubos en la suspensión se traduce en notables defectos estructurales en el Buckypaper. Generalmente se emplea agua como solvente y se utilizan agentes surfactantes como Tritón X-100 o laurilsulfato de sodio para auxiliar la dispersión. [53] [57] [58] La mezcla de nanotubos con la solución surfactante se homogeneiza empleando distintas etapas de agitación, ultrasónica y mecánica, además, los residuos pesados en la suspensión suelen eliminarse mediante centrifugado. Las variables consideradas en esta etapa son: *masa total de nanotubos para generar el Buckypaper, concentración de la suspensión, tipo y cantidad de agente surfactante, tiempo de agitación mecánica, tiempo de agitación sónica, tiempo y velocidad de centrifugado*.

D) Filtración de la suspensión.- Los nanotubos dispersos en la solución surfactante se filtran al vacío sobre una membrana micrométrica. La presión de filtrado agrega paulatinamente los nanotubos por interacciones de van der Waals, generando Buckypaper sobre la membrana. A diferencia del método de compresión en dominó asistido por CVD, no se puede controlar la alineación de los nanotubos, pues se depositan aleatoriamente. Tras la obtención del Buckypaper se suele filtrar agua destilada para remover tanto surfactante como sea posible. Su presencia no es deseable y corresponde a una de las principales desventajas de este método. Las variables principales en esta etapa son: *presión de filtrado, tipo y tamaño de la membrana*.

E) Secado y desprendimiento.- Una de las etapas cruciales en este tipo de síntesis consiste en desprender el Buckypaper de la membrana micrométrica. [57] Si se lleva a cabo erróneamente este se romperá o simplemente no podrá despegarse del filtro. Para retirar la membrana eficientemente, el sistema Buckypaper-membrana debe ser sometido a una etapa de secado que se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o controlada. Cuando el sistema ha perdido suficiente humedad el Buckypaper puede desprenderse mecánicamente. Las variables involucradas en esta etapa son: *temperatura y tiempo de secado*.

²⁹En este sentido la oxidación de los nanotubos puede entenderse como una pre-funcionalización.

1.4.3. Relevancia científica e industrial

Las extraordinarias propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de los nanotubos de carbono son de gran valor en el desarrollo de aplicaciones a la investigación y la industria, no obstante, la mayoría de estas sólo son factibles si dichas propiedades se trasladan a una escala macroscópica. La elaboración de Buckypaper es una de las vías más exitosas de lograrlo. [58]

Algunas de sus aplicaciones más relevantes y actualmente en desarrollo se listan a continuación:

- Elaboración de membranas con enfoque a la purificación y desalinización de agua y a la separación y almacenamiento de gases. [53]
- Agente retardador de combustión con aplicaciones a la construcción de blindajes térmicos. [60]
- Elemento actuador en la fabricación de músculos artificiales. [61]
- Fabricación de celdas de combustible. [62]
- Fabricación de electrodos para supercondensadores. [63]
- Síntesis de compuestos poliméricos avanzados con aplicaciones a la industria aeroespacial. [58]

El éxito de las mismas depende directamente de la calidad del Buckypaper por lo que la optimización de sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas se ha convertido en un objetivo primordial de la investigación en nanomateriales de carbono.

1.5. Funcionalización

1.5.1. ¿En qué consiste?

Según la IUPAC ³⁰, un grupo funcional consiste en un conjunto de átomos o enlaces pertenecientes a una molécula que son responsables de las reacciones químicas características en las que esta participa. Así, un compuesto orgánico puede entenderse como una estructura formada por una parte no reactiva (*backbone*)³¹ y uno o más grupos funcionales. Como estos últimos definen la química de un compuesto independientemente del backbone, pueden emplearse para agrupar distintas moléculas acorde a propiedades físicas y químicas similares. [64]

La funcionalización covalente consiste en la adición de grupos funcionales sobre la superficie de un material a partir de métodos de síntesis químicos, es decir, aquellos que den lugar a la formación de enlaces y no sólo a interacciones residuales como van der Waals ³². El término se aplica generalmente en química orgánica y ciencia de materiales, donde una estructura unidimensional, bidimensional o tridimensional de átomos de carbono puede modificarse mediante la adición local o global de grupos funcionales asociados con distintos tipos de backbone. Como ya se mencionó en la sección 1.4.2 (dentro del método de síntesis de Buckypaper por filtración al vacío) la oxidación de los nanotubos puede entenderse como una funcionalización. Al interactuar con el agente oxidante la red de carbono sp^2 se rompe localmente dando lugar a la formación de grupos carboxilo e hidroxilo unidos por enlace covalente a la superficie del nanotubo (véase la figura 30).

³⁰International Union of Pure and Applied Chemistry.

³¹Se traduce al español como columna vertebral.

³²Si la funcionalización se lleva a cabo vía interacciones residuales se denomina no-covalente. En este trabajo sólo se hará referencia a funcionalización covalente.

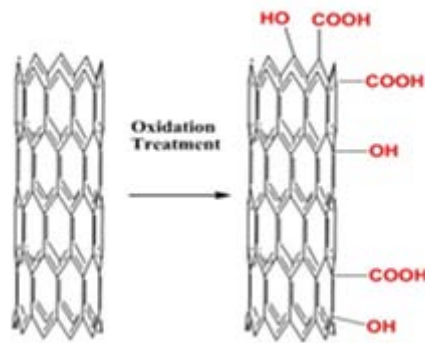


Figura 30: Representación esquemática de algunos grupos carboxilo ($-COOH$) e hidroxilo ($-OH$) formados sobre la superficie de un nanotubo tras su oxidación. [65]

La funcionalización de una molécula o material puede alterar drásticamente sus propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, químicas y de biocompatibilidad. En particular, dadas sus extraordinarias características y extensa área superficial, la funcionalización de nanotubos de carbono es muy prometedora a la investigación y la industria. [58]

Existen diversos métodos de funcionalización de nanomateriales de carbono con distintos tipos de moléculas, por desgracia, la mayoría de ellos involucran procesos largos y con un fuerte impacto ambiental. Las técnicas de recirculación de disolventes son muy comunes y conllevan el empleo de grandes cantidades de reactivos perjudiciales para el ecosistema, por ende, el desarrollo de metodologías amigables con el medio ambiente resulta primordial. Una alternativa motivada por esta política científico-ambientalista, también conocida como *química verde de nanomateriales*, se discute a continuación. [66]

1.5.2. Funcionalización en fase de gas

La necesidad de eliminar el empleo de disolventes orgánicos en procesos de funcionalización de nanomateriales de carbono motivó distintos métodos de síntesis ecológicamente amigables, en particular, diversas reacciones de funcionalización covalente de nanotubos de carbono iniciadas por temperatura, por plasma o por procesos mecanoquímicos. Basiuk et al. desarrollaron métodos de funcionalización de CNT's (del inglés *carbon nanotubes*) libre de disolventes con base en reacciones de amidación y adición nucleofílica térmicamente activadas para compuestos que son estables y volátiles entre 150°C y 200°C a presión reducida (principalmente aminas y tioles). [66]

Entre los métodos desarrollados destaca la *funcionalización en fase de gas*. En ella, los defectos estructurales generados por la oxidación de los nanotubos (principalmente los grupos carboxilo) son empleados como puntos de reacción con un compuesto volátil. Cabe destacar que en el método desarrollado no es necesario activar químicamente los grupos carboxilo (generalmente inertes a temperatura ambiente), se activan térmicamente: la temperatura de reacción es suficiente para garantizar la interacción covalente entre dichos grupos y el compuesto empleado. Más aún, la temperatura es responsable de eliminar el exceso de compuesto volátil aplicando un vacío dinámico al terminar la reacción. A través de este procedimiento la purificación de los nanotubos funcionalizados se torna innecesaria, además de que todo el proceso es 100% libre de disolventes. [66]

En este trabajo, el proceso de funcionalización en fase de gas para CNT's ha sido adaptado a la funcionalización de Buckypaper con tres tipos de aminas. En la siguiente sección se describe explícitamente el método de funcionalización y las variables involucradas (tal como se hizo con la síntesis de Buckypaper por filtración al vacío en la sección 1.4.2). Cabe mencionar que a diferencia de lo realizado en este trabajo, se puede optar por funcionalizar nanotubos y posteriormente sintetizar Buckypaper a partir de ellos. Las dos alternativas son a-priori muy distintas pues una implica la funcionalización superficial de un material macroscópico y otra la fabricación de Buckypaper a partir de nanotubos modificados. Ambas son sumamente interesantes aunque abordarlas simultáneamente resulta ser muy ambicioso. Para

efectos de esta tesis se ha optado por funcionalizar Buckypaper, no obstante, la otra opción se encuentra actualmente en desarrollo.

1.5.3. Funcionalización de Buckypaper con AP, DAN y ODA

La propiedad de sublimación de distintos tipos de aminas por encima de los 150°C a presión reducida hace que este tipo de compuestos sean candidatos ideales para la funcionalización en fase de gas. [66] Más aún, las aminas constituyen moléculas prácticamente omnipresentes en biología, participan en todas las reacciones de aminoácidos, conforman algunos de los principales neurotransmisores en los seres vivos y se encuentran presentes en la mayoría de las proteínas. [67] Por consiguiente, la funcionalización de Buckypaper con aminas es relevante per se desde un contexto de biocompatibilidad, más allá de implicar la modificación superficial de un material.

En este trabajo la funcionalización de Buckypaper se llevó a cabo con tres tipos de aminas ³³, dos aromáticas y una alifática, estas son:

- 1-Aminopireno (AP).- Molécula aromática perteneciente a la familia de los pirenos que se caracteriza por la presencia de cuatro anillos bencénicos unidos como en la figura 31. Muy poco soluble en agua, con punto de fusión entre 115°C y 117°C y punto de ebullición de 441°C (ambos medidos a 760mmHg). [68]

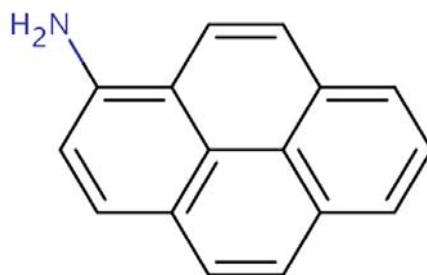


Figura 31: Molécula de 1-Aminopireno constituida por el grupo amino ($-NH_2$) unido a un sistema pireno. [68]

- 1,5-Diaminonaftaleno (DAN).- Molécula aromática perteneciente a la familia de los naftalenos que se caracteriza por la presencia de dos anillos bencénicos unidos como en la figura 32. Muy poco soluble en agua, con punto de fusión entre 185°C y 187°C y punto de ebullición de 417°C (ambos medidos a 760mmHg). [69]

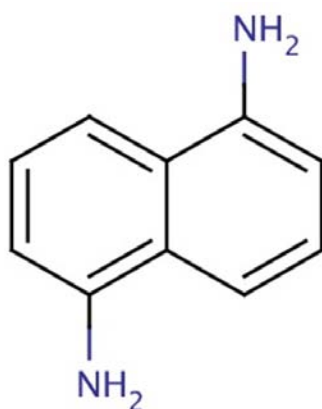


Figura 32: Molécula de 1,5-Diaminonaftaleno constituida por dos grupos amino ($-NH_2$) unidos a un sistema naftaleno. [69]

³³El grupo ($-NH_2$) se llama amino cuando es un sustituyente y amina cuando es el grupo principal.

- Octadecilamina (ODA).- Molécula alifática de cadena larga (18 átomos de carbono) perteneciente a la familia de las alquilaminas (véase la figura 33). Muy poco soluble en agua, con punto de fusión entre 49°C y 52°C y punto de ebullición de 347°C (ambos medidos a 760mmHg). [70]



Figura 33: Molécula de Octadecilamina constituida por un grupo amina ($-NH_2$) unido a un hidrocarburo alifático. [70]

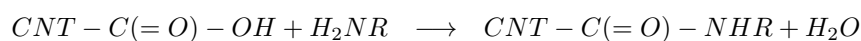
Cabe destacar que el punto de ebullición de los tres compuestos disminuye considerablemente al reducirse la presión. Para DAN el punto de ebullición es de 210°C a 5mmHg y para ODA es de 232°C a 32mmHg. Para AP no se ha reportado esta información en la literatura aunque se espera un comportamiento similar a DAN dado el carácter aromático de ambas moléculas. [69] [70]

A continuación se expone en qué consiste el método y en la sección 2.2 se describe la aplicación del mismo para funcionalizar el Buckypaper empleado en este trabajo.

La funcionalización en fase de gas consta de los siguientes pasos:

A) Desgasificación de inicio.- En esta etapa la muestra de Buckypaper es colocada en un reactor a temperatura controlada al que se aplica vacío dinámico³⁴ con la finalidad de eliminar la humedad del material y la posible acumulación de contaminantes del ambiente sobre su superficie. Con este procedimiento preliminar se despejan los puntos de reacción sobre el Buckypaper para favorecer la eficiencia de la funcionalización. Los parámetros relevantes en este proceso son: *tiempo de desgasificación, presión y temperatura*.

B) Etapa de reacción.- En este paso se lleva a cabo la funcionalización covalente. El compuesto empleado (en este caso amina) se añade al reactor y la temperatura se eleva hasta un valor adecuado para que este sublime y reaccione con los grupos carboxilo. Generalmente se aplica vacío estático, no obstante, cuando se emplean compuestos muy poco volátiles la aplicación de vacío intermitente es necesaria para forzar el proceso sublimación, recircular los vapores de amina sobre la superficie del Buckypaper y posteriormente eliminar el exceso de los mismos en torno a los puntos de reacción. En los tres casos (AP, DAN y ODA) la reacción con Buckypaper se lleva a cabo por un proceso de amidación, donde los grupos amino ($-NH_2$) reaccionan térmicamente con los grupos carboxilo ($-COOH$) de acuerdo al siguiente mecanismo: [66]



Las principales variables en esta etapa son: *cantidad de amina, temperatura de reacción, tiempo de reacción y presión e intervalo de aplicación de vacío estático*. Se han reportado resultados satisfactorios para temperaturas entre 150°C y 180°C con una hora de reacción. [66]

C) Desgasificación de término.- Consiste en una segunda etapa de aplicación de vacío dinámico a temperatura controlada con la finalidad retirar el excedente de amina que circunda al Buckypaper en el reactor. Las variables involucradas son: *tiempo de desgasificación, presión y temperatura*.

Una vez funcionalizado el Buckypaper puede caracterizarse por diversas técnicas para estudiar sus propiedades y las consecuencias de la funcionalización respecto al material prístino. Esto se aborda en el capítulo 3, que constituye la sección más importante de este trabajo.

³⁴Se hablará de vacío estático o dinámico cuando la llave de paso entre el reactor y la bomba de vacío permanezca cerrada o abierta respectivamente. Así mismo, se entenderá por vacío intermitente (estático/dinámico) al proceso de abrir y cerrar la llave con cierto intervalo de tiempo mientras la bomba funciona.

Capítulo 2

2. Síntesis y funcionalización de Buckypaper

2.1. Síntesis

El método de filtración al vacío descrito en la sección 1.4.2 fue optimizado para generar el Buckypaper empleado en este trabajo. A continuación se expone el algoritmo de síntesis que permite obtener Buckypaper de alta calidad de manera reproducible y posteriormente se justifican los valores asignados a cada variable mencionada en la sección 1.4.2.

Síntesis optimizada de Buckypaper

- (a) Colocar 2g de MWCNT (10 – 50 μ m de largo al 95 % de pureza ³⁵) en un recipiente y agregar 2ml de ácido nítrico (HNO_3) al 70 % de modo que la totalidad de los nanotubos quede impregnada por el ácido.
- (b) Permitir la oxidación con vacío estático a una temperatura de 100°C durante 3 horas.
- (c) Filtrar los nanotubos con solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH) hasta obtener un pH nulo.
- (d) Lavar los nanotubos con agua destilada y secarlos en un horno.
 1. Pesar 60mg de nanotubos oxidados y colocarlos en un mortero.
 2. Agregar 400 μ L de tritón X-100.
 3. Agregar 10ml de agua destilada y moler la mezcla hasta obtener una pasta uniforme.
 4. Colocar la pasta en un vaso de precipitados con agitador magnético y aforar a 150ml con agua destilada.
 5. Llevar a cabo 15 minutos de agitación magnética a una velocidad moderada para no espumar la mezcla.
 6. Colocar la mezcla en un matraz y aforar a 200ml con agua destilada.
 7. Aplicar agitación sónica durante 3 horas. Durante la agitación se recomienda aplicar de vez en cuando una corriente de agua destilada en el interior del cuello del matraz para devolver los residuos que se forman en él.
 8. Centrifugar la muestra durante 10 minutos a 3200rpm. Se recomienda dividir la mezcla para emplear todas las celdas de la centrífuga.
 9. Eliminar los residuos pesados y colocar toda la mezcla en un vaso de precipitados.
 10. Vaciar la mezcla en un sistema de filtrado equipado con una membrana de Nylon de 45mm de diámetro y una bomba de vacío mecánico ³⁶ (presión aproximada de $10^{-2}Torr$).
 11. Esperar 3 minutos ³⁷.
 12. Accionar la bomba de vacío.
 13. Cuando la mezcla termine de filtrarse hacer pasar 40ml de agua destilada para lavar el Buckypaper.
 14. Colocar el papel filtro con el Buckypaper sobre una parrilla precalentada a 40°C y colocar un anillo de cobre sobre el filtro para evitar que se doble durante el calentamiento.

³⁵Las impurezas consisten en Fe, Ni, Cl y S en cantidades traza. [45]

³⁶Esta misma bomba se empleará en la etapa de funcionalización, es decir, se trabajará siempre con presión de $10^{-2}Torr$ aproximadamente.

³⁷Con la finalidad de humedecer el filtro antes de ejercer vacío y detectar cualquier fuga en el sistema, más aún, se encontró que al encender primero la bomba y luego vaciar la suspensión, el Buckypaper se desprende de la membrana con mayor dificultad.

15. Subir la temperatura a 60°C y esperar 10 minutos.
16. Apagar la parrilla y esperar hasta que esta llegue a temperatura ambiente.
17. Despegar el Buckypaper comenzando por la orilla apoyándose sobre una superficie plana, es decir, poner el Buckypaper de cara a la superficie para despegar el filtro como una calcomanía.

Sobre los parámetros empleados en la síntesis

A) Selección de los nanotubos.- Se eligieron MWCNT's porque la síntesis es mucho más económica respecto al empleo de SWCNT's. Por otra parte, se optó por nanotubos de largo relativamente grande: Como el Buckypaper es un material constituido por fibras se espera que las interacciones en bulto sean más fuertes como resultado de la tendencia a la formación de nudos (véase la figura 34). El diámetro fue elegido arbitrariamente con un valor típico para MWCNT's (8 – 15nm). Finalmente, se escogió una pureza alta para minimizar la presencia de defectos estructurales en el Buckypaper.

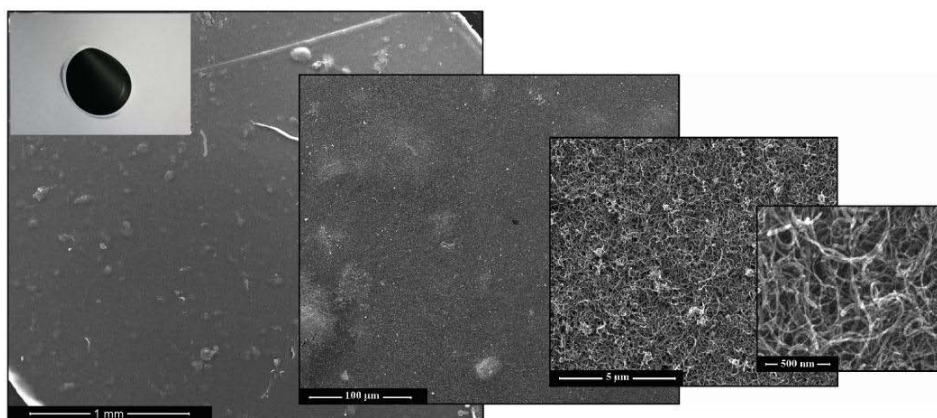


Figura 34: Acercamientos a la superficie de un Buckypaper soportado en una membrana de Nylon obtenidos por microscopía SEM (véase la sección 3.6). [71] Nótese la estructura porosa constituida por nanotubos de carbono dispuestos de manera similar a los hilos en una tela.

B) Oxidación de los nanotubos.- Se eligió ácido nítrico como agente oxidante con base en pruebas de oxidación de nanotubos reportadas en la literatura. [59] Para una concentración de 70 %, una temperatura de 100°C y un tiempo de reacción de 3 horas se espera que se logre la formación de múltiples grupos carboxilo sobre la superficie del nanotubo sin degradarlo fuertemente o propiciar su fractura.

C) Dispersión de los nanotubos.- Los parámetros empleados en esta etapa se eligieron como resultado de múltiples pruebas experimentales y de la información exhibida en diversos artículos. [53] [57] [58] Se encontró que al dispersar ultrasónicamente 60mg de nanotubos en 200ml de agua destilada con 400μL de tritón X-100 (por tres horas), el tiempo de filtrado se reduce aproximadamente a 100 minutos, obteniéndose Buckypaper de buena calidad con un peso que oscila entre los 25mg y los 35mg (un rendimiento másico de entre 42 % y 58 %). En comparación, Kamalvand et al. obtuvieron tiempos de filtrado de hasta 42 horas para 100mg de nanotubos dispersos en 4L de agua destilada y 16g de surfactante, agitados sónicamente durante 4 horas.

Kamalvand et al. optimizaron el rendimiento másico (prácticamente al 100 %) mientras que en este caso se optimizó el tiempo de filtrado. La diferencia estriba en que Kamalvand et al. no optaron por centrifugar la suspensión, sino que decidieron maximizar la cantidad de disolvente para que tras la agitación sónica los nanotubos se encontraran totalmente dispersos. [57] En este trabajo se empleó una cantidad de disolvente menor (o bien, una concentración de nanotubos mayor) que no permite obtener una suspensión total de los nanotubos. Así, es necesario el centrifugado para eliminar los residuos en bulto, mermándose el rendimiento másico. No obstante, los nanotubos desechados pueden recuperarse para su empleo posterior, es decir, desde el enfoque de este trabajo se optimiza la síntesis en términos energéticos y de ahorro de materiales a costa de perder el control sobre la masa del Buckypaper.

Claramente uno puede pensar en disminuir la masa de nanotubos desde $60mg$ hasta un valor que maximice el rendimiento másico. Esto se hizo y produjo resultados inesperados como la disminución aún mayor del rendimiento, más aún, se fabricaron ejemplares de Buckypaper con las mismas condiciones de síntesis pero que diferían sustancialmente en su peso, además, la cantidad de residuos tras el centrifugado nunca era constante. Todo esto permite afirmar que la etapa de agitación sónica es más difícil de controlar que la simple asignación de un periodo. Al monitorearla uno puede notar distintos patrones de vibración de la suspensión que dependen fuertemente de la posición del recipiente en el baño sónico y del tiempo, es decir, el mecanismo de agitación suele ser distinto en cada caso. Por último, el tiempo de agitación mecánica y el tiempo y velocidad de centrifugado fueron elegidos empíricamente con base en valores estándar empleados en un laboratorio.

D) Filtración de la suspensión.- Se empleó una membrana de Nylon de $45mm$ de diámetro (con poro de $0,45\mu m$) como lo sugieren los resultados de Kamalvand et al. en [57] (véase la figura 35). Por su parte, una presión de filtrado de $10^{-2}Torr$ permitió conseguir resultados satisfactorios. Más allá de estos parámetros, se encontró que la geometría del embudo del sistema de filtración influye fuertemente en la calidad del Buckypaper. Si el embudo sobre el cual descansa la membrana de Nylon posee poros muy abiertos o canales en su superficie, el Buckypaper exhibirá pliegues y defectos estructurales que coinciden con estos elementos geométricos. Resulta muy complicado desprender al Buckypaper de la membrana de filtrado si posee esta clase de pliegues o marcas, pues tiende a romperse en torno a estos defectos. Un embudo plano de vidrio esmerilado permitió obtener excelentes resultados (véase la figura 36).



Figura 35: Estuche con membranas de Nylon de $45mm$ de diámetro y un ejemplar de muestra fuera de la caja. Una moneda de 50 centavos ha sido colocada como referencia.



Figura 36: Sistema de filtración de Buckypaper. La suspensión de nanotubos se filtra al vacío a través de una membrana de Nylon soportada sobre un embudo plano de vidrio esmerilado.

E) Secado y desprendimiento.- La manera de llevar a cabo esta crucial etapa fue definida por ensayo y error. Cuando el Buckypaper se encuentra húmedo sobre la membrana resulta imposible desprenderlo y si se deja secar a temperatura ambiente se vuelve posible pero complicado. Se encontró que al calentarlo aún húmedo el secado facilita el desprendimiento, posiblemente por la evaporación de la humedad en la interfase Buckypaper-membrana. Para evitar que el Buckypaper se pliegue durante el calentamiento se optó por colocarle encima un aro metálico. Una temperatura de 60°C facilita el desprendimiento sin que la evaporación sea muy violenta, evitando que el gas acumulado en la interfase cause daño al Buckypaper.

En la figura 37 se muestra un ejemplar del Buckypaper sintetizado por el método descrito anteriormente. Se aprecia la alta calidad de su superficie y su flexibilidad en forma cualitativa.

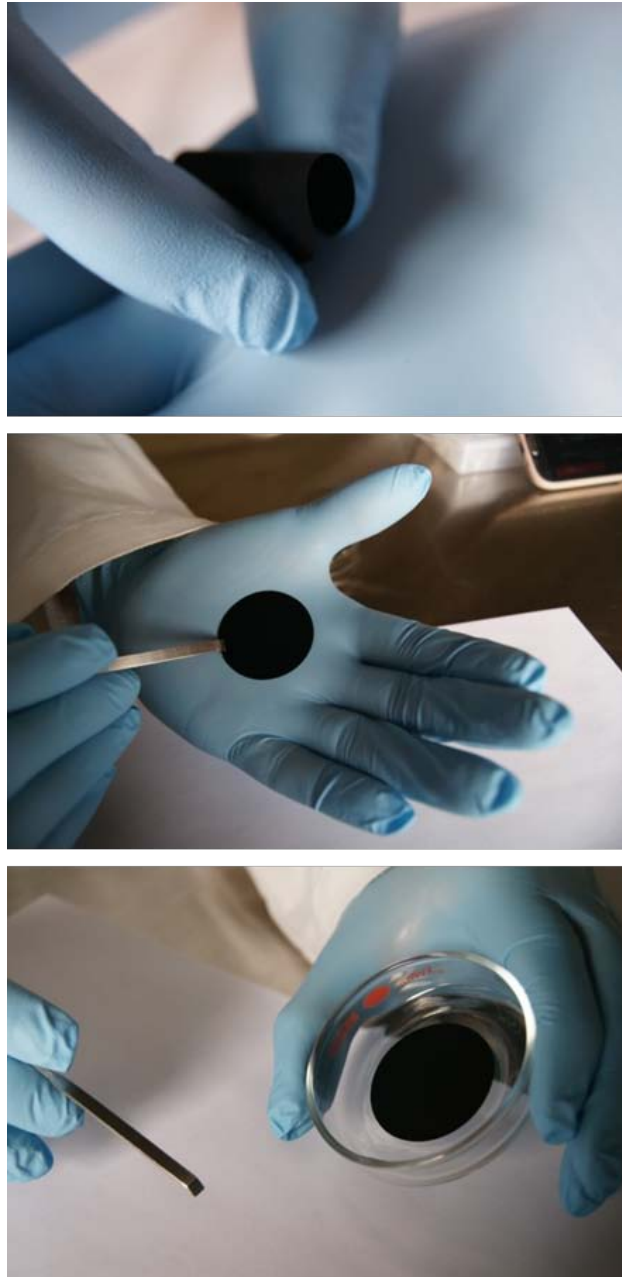


Figura 37: Un ejemplar de Buckypaper sintetizado en el laboratorio de bionanotecnología del CCADET (UNAM).

2.2. Funcionalización

El método de funcionalización en fase de gas descrito en la sección 1.5.3 fue aplicado para funcionalizar el Buckypaper previamente sintetizado. A continuación se expone la metodología de funcionalización con AP, DAN y ODA empleada en el presente trabajo (véase la figura 38) y posteriormente se justifican las temperaturas de reacción implementadas para cada amina.

Funcionalización de Buckypaper con AP, DAN y ODA

1. Cortar y pesar un fragmento rectangular de un ejemplar de Buckypaper.
2. Colocar el fragmento de Buckypaper en un vidrio de reloj e introducirlo en el reactor.
3. Aplicar vacío dinámico durante una hora a una temperatura de 80°C.
4. Pesar una cantidad de amina equivalente a 5 veces el peso de Buckypaper.
5. Abrir el reactor manteniendo su temperatura y sacar el vidrio con el Buckypaper. Colocar la amina en el fondo del vidrio y al Buckypaper descansando sobre su orilla. Introducir el vidrio en el reactor y cerrarlo.
6. (Sólo para AP).- Elevar la temperatura hasta 170°C aplicando vacío intermitente a intervalos de un minuto durante una hora y a intervalos de cinco minutos durante otra hora.

(Sólo para DAN).- Elevar la temperatura hasta 180°C aplicando vacío intermitente a intervalos de un minuto durante una hora y a intervalos de cinco minutos durante otra hora.

(Sólo para ODA).- Elevar la temperatura hasta 155°C aplicando vacío estático durante dos horas.

7. Disminuir la temperatura hasta 80°C y aplicar vacío dinámico durante una hora.
8. Cerrar la llave de paso y permitir que el sistema se enfría hasta temperatura ambiente. Abrir el reactor y almacenar la muestra de Buckypaper funcionalizado.

Sobre la temperatura de reacción para cada amina

Como se mencionó en la sección 1.5.2 la funcionalización en fase de gas implica la activación térmica de los grupos carboxilo presentes en la superficie del nanotubo para que reaccionen por el proceso de amidación con el compuesto volátil. Así, la temperatura de reacción juega un papel crucial en la funcionalización: si es muy baja no se logrará la activación de los grupos carboxilo (evitándose la amidación) y si es muy alta, el compuesto puede evaporarse bruscamente y perderse al aplicar vacío dinámico o al condensar en las zonas templadas del reactor. La temperatura ideal es aquella que permite llevar a cabo la reacción en un ambiente saturado de vapor de amina, de tal manera que la evaporación o sublimación del compuesto sea gradual para permitir un mayor tiempo de interacción con el Buckypaper. La aplicación de vacío, más allá de reducir significativamente el punto de ebullición de los compuestos, permite que su presión de vapor sea relevante en facilitar la paulatina volatilización. Dada la inexistencia de diagramas de fases para AP, DAN y ODA en la literatura, las temperaturas de reacción fueron determinadas experimentalmente.

Para AP y DAN se eligieron temperaturas de 170°C y 180°C respectivamente, pues se observó que con estos valores la amina sublimaba gradualmente formando una neblina perenne en torno al Buckypaper, además, se optó por aplicar vacío intermitente debido a que su carácter aromático las torna menos volátiles. En el caso de ODA se eligió una temperatura de 155°C tras observarse un comportamiento similar, aunque esta vez se aplicó vacío estático dada la alta volatilidad del compuesto alifático. Nótese que para las temperaturas elegidas se aprovechó la volatilidad de las aminas y no su punto de ebullición, pues su presión de vapor es suficiente para que entren en fase de gas paulatina y espontáneamente.

Cabe mencionar que la cantidad de amina fue alta (cinco veces mayor al peso de la muestra de Bucky-paper) para garantizar una funcionalización superficial completa, evitando la existencia de zonas con material aún prístino tras la reacción.

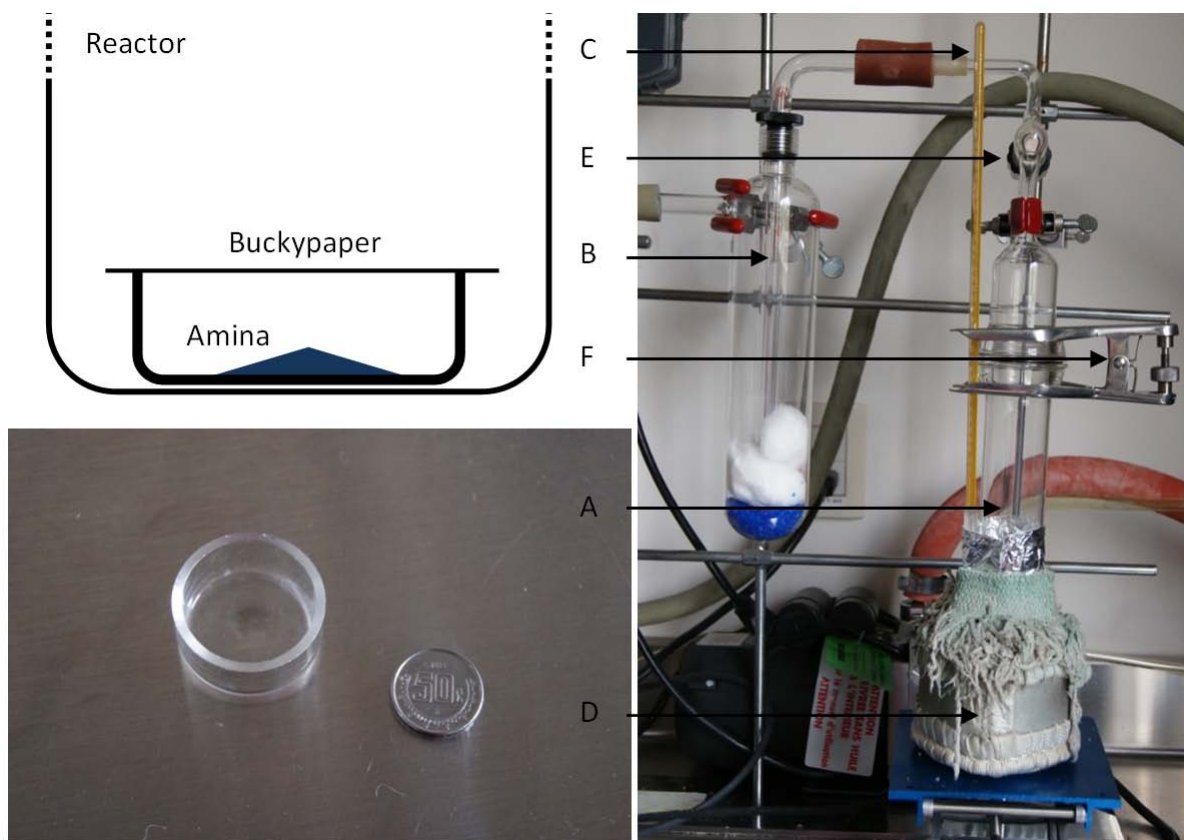


Figura 38: Izquierda (abajo).- Vidrio de reloj empleado para soportar el Bucky-paper dentro del reactor. Izquierda (arriba).- Esquema del corte transversal del vidrio de reloj dentro del reactor. En la funcionalización la amina se agrega en el fondo y los lados opuestos más lejanos de la muestra rectangular de Bucky-paper se suspenden en la orilla. Derecha.- Sistema de funcionalización de Bucky-paper: (A) Reactor. (B) Trampa para evitar el flujo de vapores a la bomba de vacío. (C) Termómetro. (D) Mantilla de calentamiento. (E) Llave de paso. (F) Pinza de cerrado.

Capítulo 3

3. Caracterización de Buckypaper

3.1. Notas generales

En ciencia de materiales la caracterización consiste en la aplicación de un esquema experimental mediante el cual se prueban o determinan las propiedades físicas, químicas o estructurales de un material. Esta implica el empleo de diversas técnicas basadas en múltiples principios científicos elegidas en función del tipo de muestra y el interés particular que se tenga sobre ella. Difícilmente puede llevarse a cabo una caracterización completa pues casi siempre se realiza en un contexto determinado y con ciertos objetivos. En el caso particular de este trabajo la caracterización de Buckypaper tiene como finalidad responder a las siguientes preguntas:

- (a) ¿Cómo es la estructura del Buckypaper sintetizado?
- (b) ¿Se logró la funcionalización de Buckypaper por el método en fase de gas?
- (c) ¿Existen cambios cualitativos en las propiedades mecánicas del Buckypaper funcionalizado respecto al material prístino?
- (d) ¿La presencia de las aminas empleadas altera la conductividad superficial?

En las secciones 3.2 a 3.9 se aborda la caracterización de Buckypaper a partir de ocho técnicas, tanto macroscópicas como microscópicas, que implican el conocimiento de diversos principios físicos y el manejo de equipos sofisticados.

3.2. Solubilidad

3.2.1. Aplicación de pruebas

Se realizaron pruebas de solubilidad en agua destilada e isopropanol para Buckypaper prístino y funcionalizado con AP, DAN y ODA. En todo caso se emplearon $2mg$ de Buckypaper en $4ml$ de disolvente y viales de vidrio de $15mm$ (diámetro) x $45mm$ (altura) con tapa de plástico negra.

El programa de pruebas fue el siguiente para ambos solventes:

1. Se colocaron $2mg$ de Buckypaper prístino, Buckypaper con AP, Buckypaper con DAN y Buckypaper con ODA en 4 viales ordenados de izquierda a derecha respectivamente.
2. Se agregaron simultáneamente $4ml$ de solvente en cada vial.
3. Se cerraron los viales perturbando el contenido lo menos posible.
4. Se tomaron fotografías para los tiempos: 0 min, 5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 45 min, 60 min, 120 min.
5. Tras la fotografía de 120 min los viales fueron sumergidos simultáneamente en un baño ultrasónico por 10 minutos.
6. Se tomó una fotografía de lo sucedido y se dejaron reposar los viales.

Los resultados fueron los siguientes:

Isopropanol

- El Buckypaper en los 4 viales resultó ser insoluble sin ultrasonido (véase la figura 39).
- Tras el ultrasonido el Buckypaper prístino se disolvió de forma homogénea y estable. El Buckypaper con AP, DAN y ODA se fragmentó totalmente y decantó casi al instante de apagar el baño (véase la figura 40).

Notas (Isopropanol):

- El Buckypaper con AP dejó un ligero tono grisáceo en el isopropanol tras decantar, indicando cierto grado de solubilidad. No obstante, el tono grisáceo desapareció tras unos días indicando que la solución fue inestable.
- Tras más de dos meses de haberse realizado la prueba, la solución de Buckypaper prístino continúa siendo estable y sin presencia de residuos sólidos.

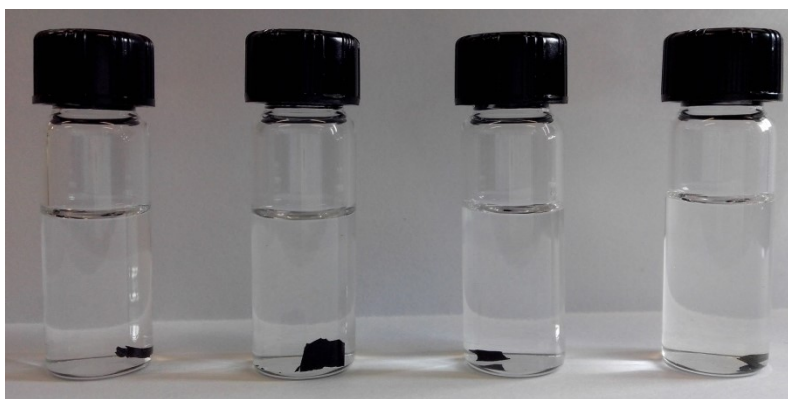


Figura 39: De izquierda a derecha, Buckypaper prístino, Buckypaper con AP, DAN y ODA tras 120 minutos de inmersión en isopropanol sin el empleo de ultrasonido.



Figura 40: De izquierda a derecha, Buckypaper prístino, Buckypaper con AP, DAN y ODA en isopropanol tras 10 minutos de aplicación de ultrasonido.

Agua destilada

- El Buckypaper en los 4 viales resultó ser insoluble sin ultrasonido (véase la figura 41).
- Tras el ultrasonido el Buckypaper prístino se disolvió de forma homogénea y estable. El Buckypaper con AP, DAN y ODA permaneció intacto (véase la figura 42).

Notas (Agua destilada):

- Tras más de dos meses de haberse realizado la prueba, la solución de Buckypaper prístino continúa siendo estable pero con una ligera presencia de residuos sólidos.

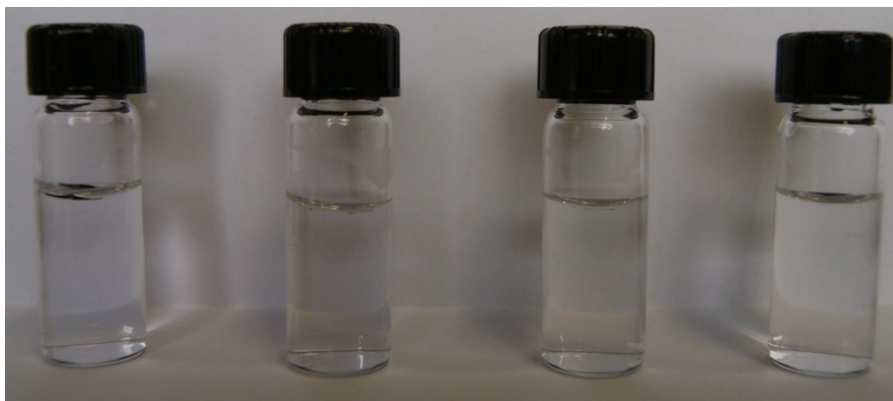


Figura 41: De izquierda a derecha, Buckypaper prístino, Buckypaper con AP, DAN y ODA tras 120 minutos de inmersión en agua sin el empleo de ultrasonido. Nótese que el Buckypaper flota en el agua a diferencia del experimento realizado con isopropanol.

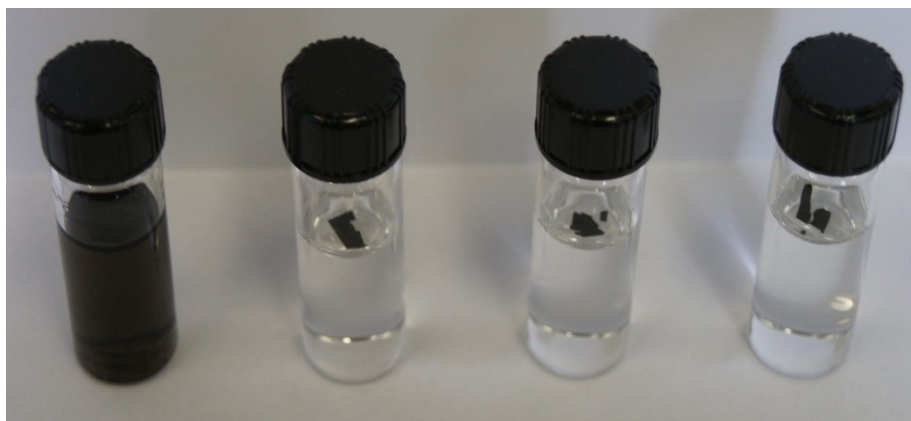


Figura 42: De izquierda a derecha, Buckypaper prístino, Buckypaper con AP, DAN y ODA en agua tras 10 minutos de aplicación de ultrasonido.

3.2.2. Análisis de resultados

Como se mencionó en la sección 1.5.3 las aminas AP, DAN y ODA son prácticamente insolubles en agua, no obstante, la solubilidad es significativa en disolventes orgánicos como alcoholes, tioles y benceno. Por otro lado, a pesar de su fuerte carácter hidrofóbico y escasa solubilidad, los nanotubos de carbono pueden dispersarse establemente en agua, alcoholes y diversos agentes surfactantes ³⁸. [72]

³⁸La solubilidad y dispersabilidad no son conceptos equivalentes. La distinción se aborda en [72] para el caso de nanotubos de carbono.

Por lo anterior, las pruebas de solubilidad en agua e isopropanol pueden interpretarse de la siguiente manera:

Sin agitación

- El Buckypaper prístino no se dispersa en agua e isopropanol debido a las fuerzas de van der Waals entre los nanotubos y al carácter hidrofóbico de los mismos.
- El Buckypaper con AP, DAN y ODA no se dispersa en isopropanol porque si la película de amina logra disolverse, se obtiene un comportamiento similar al del Buckypaper prístino.
- De estar correctamente funcionalizado, el Buckypaper con AP, DAN y ODA posee una superficie insoluble en agua que disminuye aún más la posibilidad de dispersión.

Con agitación

- El Buckypaper prístino se dispersa en agua e isopropanol pues el esfuerzo mecánico aplicado es capaz de separar los cúmulos de nanotubos que lo conforman.
- El Buckypaper con AP, DAN y ODA se dispersa en isopropanol porque el solvente ataca la película de amina, vulnerándolo frente a la aplicación de ultrasonido. La decantación indica que existe alguna diferencia estructural respecto al Buckypaper prístino pues este último se dispersa de manera estable.
- Que el Buckypaper con AP, DAN y ODA no logre dispersarse en agua sugiere que la superficie funcionalizada evita el daño estructural generado por el ultrasonido.

3.3. IR

3.3.1. Fundamentos de espectroscopia infrarroja

Con base en la teoría de vibraciones moleculares (y múltiples experimentos realizados en el área) se sabe que la radiación electromagnética con número de onda ³⁹ entre 4000cm^{-1} y 40cm^{-1} (infrarrojo medio) abarca las frecuencias de vibración de la mayoría de las moléculas, es decir, la absorción de luz infrarroja por parte de una molécula está relacionada con la excitación de sus modos normales de vibración. Así, el conocimiento del espectro de absorción infrarroja de un compuesto permite inferir la presencia de grupos funcionales con modos de vibración que ya han sido previamente analizados teórica o experimentalmente. De este modo es posible identificar una muestra desconocida, explorar su composición química e incluso vislumbrar su geometría. [73]

En forma general, un espectrómetro IR funciona de la siguiente manera (véase la figura 43):

La luz generada por una fuente de radiación infrarroja, comúnmente un tubo cerámico calentado a alta temperatura, es reflejada por un espejo plano y un par de espejos curvos para generar dos haces. Uno de ellos (haz de muestra) se hace incidir sobre el material en estudio, mientras que el otro (haz de referencia) incide sobre un compuesto del cual se conoce el espectro de absorción infrarroja. Ambos haces son enviados alternadamente hacia una rejilla de difracción con la ayuda un espejo selector. La rejilla de difracción rota con cierta velocidad seleccionando las distintas longitudes de onda de los haces y las envía hacia un termopar que hace el papel de detector. En el termopar se genera una diferencia de potencial proporcional a la cantidad de radiación infrarroja detectada, por consiguiente, al alternar el paso de los haces de muestra y referencia se genera una señal eléctrica oscilatoria cuya amplitud corresponde a la cantidad de radiación infrarroja absorbida por la muestra (respecto a la referencia). La curva de respuesta del termopar en función de la longitud de onda seleccionada por la rejilla de difracción se conoce como espectro infrarrojo de la muestra. Su amplitud suele reportarse como el porcentaje de luz transmitida por la muestra relativa a la referencia, conocido como transmitancia (%T) (véase la figura 44). [73]

³⁹Definido como el inverso de la longitud de onda.

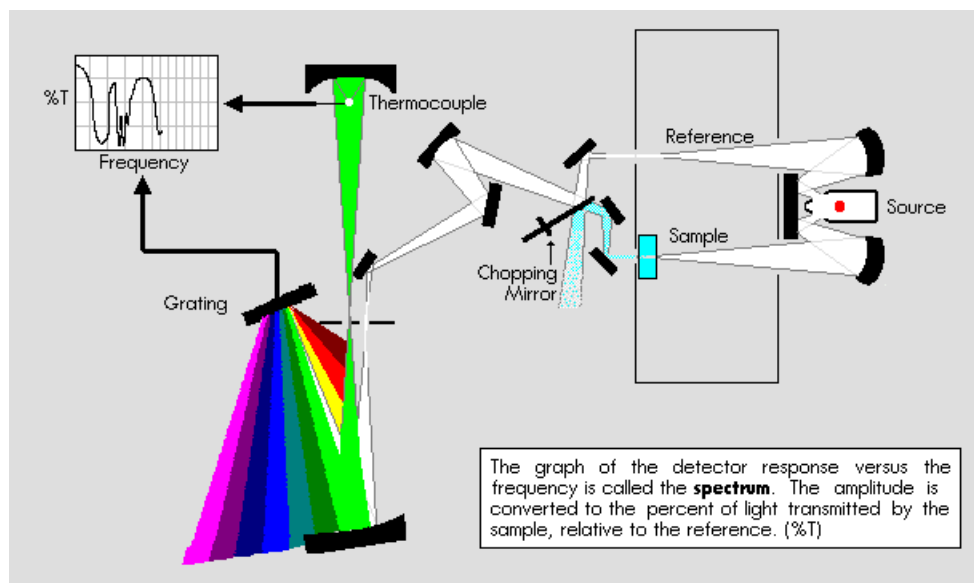


Figura 43: Esquema de un espectrómetro infrarrojo Perkin Elmer modelo 281. [73]

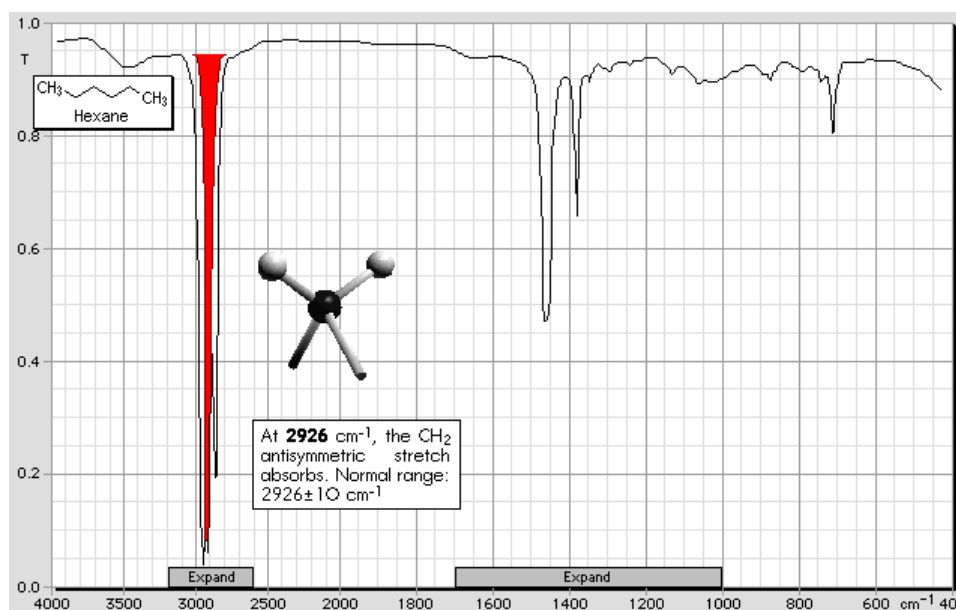


Figura 44: Espectro infrarrojo del hexano C_6H_{14} , se resalta una señal en 2926 cm^{-1} correspondiente al estiramiento antisimétrico del grupo $-\text{CH}_2$. [73]

3.3.2. Obtención de espectros

Los espectros infrarrojos para Buckypaper prístino y funcionalizado con AP, DAN y ODA se obtuvieron empleando un espectrómetro Nexus 670 FTIR Thermo-Nicolet. Las muestras se prepararon como pastillas constituidas por $0,2\text{ mg}$ de Buckypaper distribuidos homogéneamente en 100 mg de KBr (bromuro de potasio, transparente desde el ultravioleta cercano hasta el infrarrojo de onda larga). Los espectros obtenidos se muestran en la figura 45.

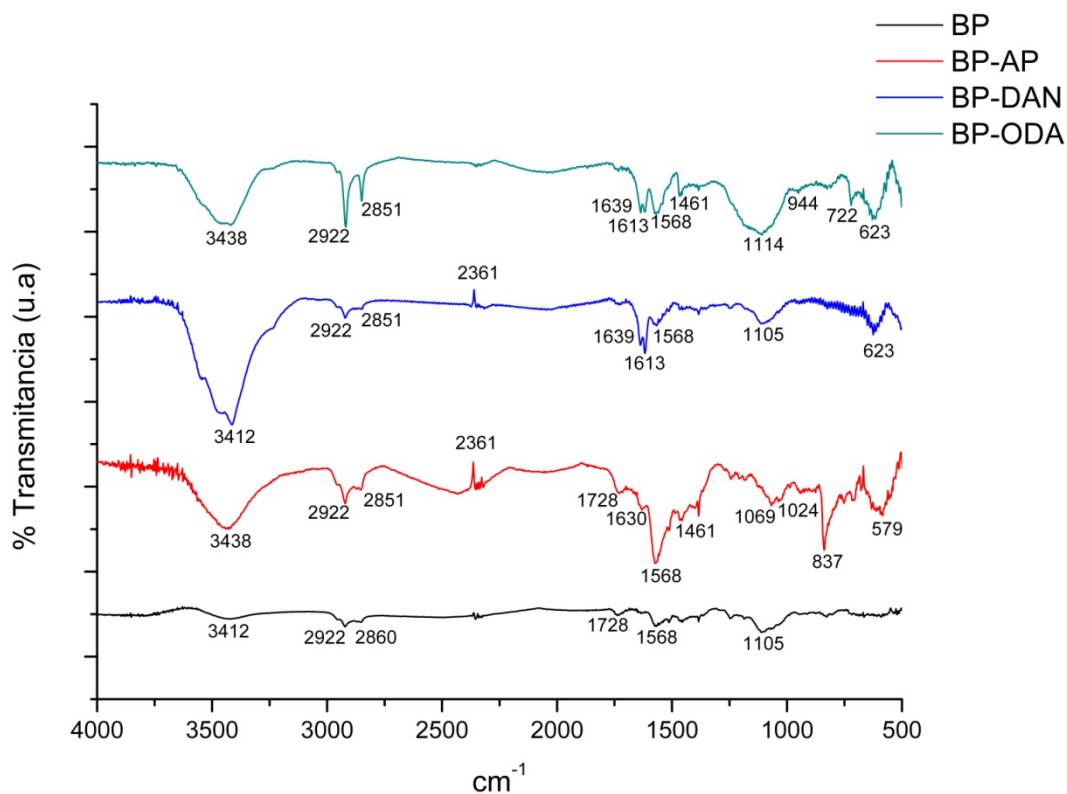


Figura 45: Espectro infrarrojo de Buckypaper prístino y funcionalizado con AP, DAN y ODA. La transmitancia se reporta en unidades arbitrarias (u.a) pues sólo es relevante la comparación entre las curvas de acuerdo a la presencia o ausencia de diversos modos de vibración. Se han escrito los números de onda correspondientes a las señales cuya aparición es más evidente.

3.3.3. Análisis de resultados

En el espectro de Buckypaper prístino se aprecian bandas de absorción de grupos alquilo ($-CH$) entre 2860cm^{-1} y 2922cm^{-1} . Su presencia tiene origen en los hidrocarburos empleados en la síntesis por CVD de los MWCNT's y en el tratamiento con ácido de estos últimos. Estas bandas también aparecen en Buckypaper funcionalizado con AP y DAN, no obstante, son más fuertes y definidas para BP-ODA (lo que se atribuye a los estiramientos de los grupos alquilo presentes en la cadena alifática de la octadecilamina), más aún, el espectro de BP-ODA muestra una banda de absorción característica de cadenas metílicas largas en 722cm^{-1} . Además, el espectro de Buckypaper prístino exhibe la formación de grupos carboxilo ($-COOH$) en 1728cm^{-1} , como se esperaba del proceso de oxidación.

Por otro lado, en los tres casos de Buckypaper funcionalizado (AP, DAN, ODA) se aprecia una banda muy ancha centrada entre 3412cm^{-1} y 3438cm^{-1} correspondiente al estiramiento del grupo amino ($-NH_2$). Para el caso de BP-DAN dicha banda es más pronunciada, definida y puede resolverse en al menos cuatro modos de vibración (esto último es interesante recordando que DAN es un sistema con dos grupos amino). En el espectro de BP-AP las múltiples bandas exhibidas entre 1630cm^{-1} y 1069cm^{-1} son características del sistema aromático conjunto constituido por el grupo pireno. Cabe destacar que la formación de enlaces amida (debida al proceso de activación por temperatura de las aminas y los grupos carboxilo presentes en los nanotubos oxidados⁴⁰) es evidente sólo en el espectro de BP-ODA, donde el estiramiento del grupo carbonilo ($C=O$) en 1639cm^{-1} y el doblez del grupo ($-NH$) en 1568cm^{-1} son ambos visibles. Para la funcionalización con sistemas aromáticos, BP-AP y BP-DAN, estas bandas se muestran parcialmente enmascaradas dada la alta absorción por parte de dichos sistemas. Finalmente, en todos los espectros se aprecia en mayor o menor medida la contaminación por dióxido de carbono asociada a la señal en 2361cm^{-1} .

⁴⁰Véase la sección 1.5.3.

3.4. Raman

3.4.1. Fundamentos de espectroscopia Raman

A grandes rasgos, la espectroscopia Raman (en honor al físico hindú Chandrasekhara Venkata Raman) consiste en estudiar la dispersión de la luz por parte de un compuesto cuando este es irradiado en la región visible-ultravioleta. Dicho estudio permite obtener información sobre el espectro electrónico, vibracional y rotacional del compuesto, no obstante, a diferencia de la espectroscopia IR donde se determina la cantidad de radiación infrarroja absorbida por el compuesto, la espectroscopia Raman implica la medición del cambio entre la frecuencia de la luz dispersada y la frecuencia del haz incidente (también llamado cambio Raman o Raman Shift). [74]

La dispersión puede ser de dos tipos:

Rayleigh.- Con la misma frecuencia ν_0 que el haz incidente. De gran intensidad. Se genera cuando la interacción de la luz con el compuesto es un proceso elástico, es decir, tras la excitación el compuesto decae al estado energético inicial. [74]

Raman.- Con una frecuencia $\nu_0 \pm \nu$ donde ν es la frecuencia de un modo electrónico, vibracional o rotacional del compuesto. Es muy débil, del orden de 10^{-5} respecto a la intensidad del haz original. Se genera cuando la interacción de la luz con el compuesto es un proceso inelástico, es decir, tras la excitación el compuesto decae a un estado energético distinto del inicial. Los cambios asociados con las frecuencias $\nu_0 - \nu$ y $\nu_0 + \nu$ se denominan Stokes y anti-Stokes, respectivamente. [74]

En la figura 46 se muestra un típico ejemplo de espectro Raman.

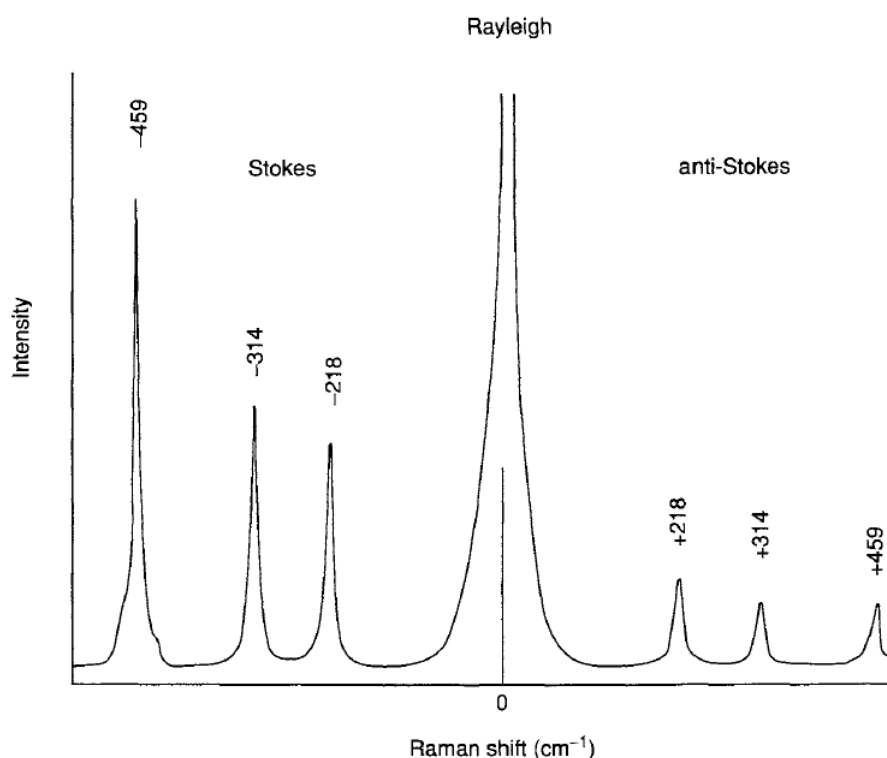


Figura 46: Espectro Raman del tetracloruro de carbono (CCl_4) para 488,0nm de excitación. [74]

Cabe destacar que existen modos vibracionales visibles en Raman pero no en IR y viceversa. Esto se debe a que el mecanismo de interacción de la luz con un compuesto depende del cambio en la polarización de la molécula. En general, un compuesto será IR-activo si su momento dipolar cambia durante la vibración y será Raman-activo si cambia la polarizabilidad. Una derivación de las reglas de selección para la generación de espectros Raman e IR puede consultarse en [74].

Físicamente un espectrómetro Raman es un instrumento relativamente sencillo. Un haz de láser de cierta longitud de onda se hace incidir sobre la muestra y la luz dispersada es enviada a un filtro para eliminar la radiación Rayleigh. La luz que pasa por el filtro es dirigida hacia una rejilla de difracción que separa sus distintas componentes y su intensidad es evaluada por un detector CCD.

3.4.2. Obtención de espectros

Los espectros Raman para Buckypaper prístino y funcionalizado con AP, DAN y ODA se obtuvieron empleando un espectrómetro Thermo-Nicolet Almega Dispersive Raman equipado con un láser verde ($\lambda = 532nm$). Las muestras fueron cortadas en cuadrados de $2mm \times 2mm$ y dispuestas sobre un portaobjetos con ayuda de cinta adhesiva de doble cara. El láser fue enfocado localmente sobre las muestras con ayuda de un microscopio óptico (cuidando que la potencia del haz fuera menor que la necesaria para quemar la superficie del Buckypaper). Los espectros obtenidos se muestran en la figura 47.

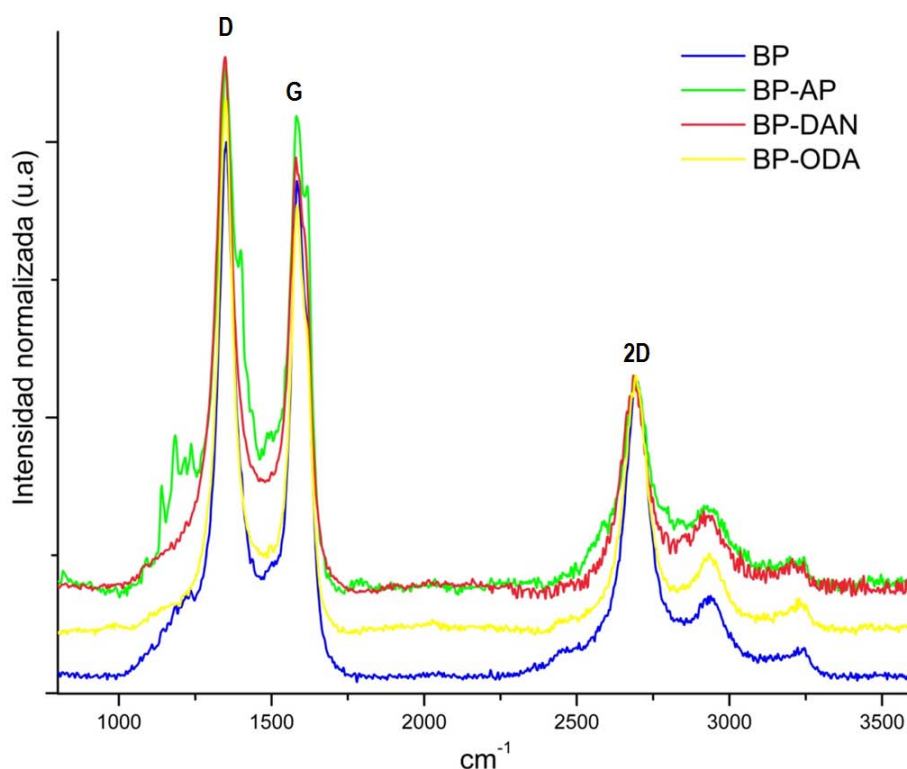


Figura 47: Espectro Raman de Buckypaper prístino y funcionalizado con AP, DAN y ODA. La intensidad de las señales se muestra normalizada y se reporta en unidades arbitrarias (u.a).

3.4.3. Análisis de resultados

A diferencia del espectro IR mostrado en la figura 45, donde se aprecia evidencia de la funcionalización, el espectro Raman no aporta información muy relevante al respecto. Para las cuatro muestras puede observarse una banda de desorden (D) en 1350 cm^{-1} con una intensidad similar a la banda (G) mostrada en 1587 cm^{-1} . Así mismo, puede apreciarse el sobretono de la banda (D) alrededor de 2696 cm^{-1} , también llamada banda (2D). Estas señales son típicas del espectro Raman de MWCNT's con una gran cantidad de impurezas. Lo más relevante de la figura 47 es el espectro BP-AP, donde se observan diferencias significativas respecto al material prístino en el rango de 1050 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} . Múltiples modos de vibración de la molécula de aminopireno tienen cabida en dicho intervalo, sugiriendo que las diferencias en BP-AP son un síntoma de funcionalización. Por último, no se aprecia diferencia en el cociente de intensidades de las bandas (D) y (G) para las muestras funcionalizadas en comparación con el material prístino.

3.5. AFM

3.5.1. Fundamentos de AFM

La microscopia AFM, del inglés *Atomic Force Microscope*, consiste en una técnica de visualización que permite exhibir las características de una muestra a una escala tan pequeña como la red atómica. En general se utiliza para obtener imágenes tridimensionales de alta resolución de la superficie de materiales, las cuales permiten determinar algunas de sus propiedades mecánicas y estructurales. El principio físico que rige la operación de un microscopio AFM se describe a continuación (véase la figura 48):

Una punta muy afilada ⁴¹ en el extremo libre de un cantiléver ⁴² se pone en contacto con la muestra y la interacción provoca que este se doble. Un haz de láser es reflejado sobre el cantiléver hacia un fotodiodo sensible a la posición, de modo que la deflexión es registrada como un cierto voltaje. La diferencia entre el voltaje de deflexión y un valor definido por el usuario puede calibrarse para proporcionar un valor z de altitud relativa sobre la superficie de la muestra. Así, con la ayuda de actuadores de alta resolución (generalmente materiales piezoeléctricos) se puede barrer toda un área de la muestra y asignar un valor z para cada par coordenado (x, y) definido por la resolución del actuador. Es decir, se obtiene un mapa tridimensional que coincide con la topografía de la superficie. [75]

En general, la interacción entre la punta y la muestra está regida por una fuerza como la mostrada en la figura 49 y según la distancia entre ambas se puede optar por distintos mecanismos de evaluación de la superficie. En el presente trabajo se ha empleado una modalidad conocida como AFM de contacto intermitente. Bajo este enfoque, la distancia entre la punta y la muestra se elige en la zona de repulsión dominante (véase la figura 49) y el cantiléver es estimulado para que oscile sinusoidalmente cerca de su frecuencia de resonancia. Al interactuar el cantiléver y la muestra durante cada ciclo de oscilación, la punta se ve influenciada por los términos de largo alcance (atractivo) y corto alcance (repulsivo) de la fuerza, de manera que se altera la amplitud, la fase y la frecuencia de resonancia de la oscilación sinusoidal. La amplitud y la fase pueden censarse simultáneamente para obtener imágenes que muestran propiedades físicas no discernibles en la topografía (detalles finos de la morfología, por ejemplo). [75]

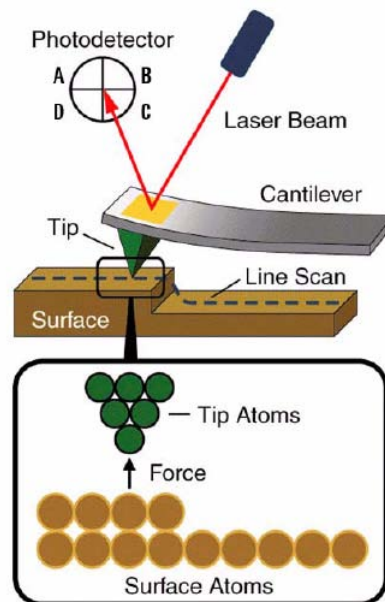


Figura 48: Esquema de operación de un microscopio de fuerza atómica (AFM) en donde se muestra la deflexión del cantiléver como resultado de la interacción entre la punta y la superficie de la muestra. [75]

⁴¹Con un radio de curvatura del orden de nanómetros o decenas de nanómetros.

⁴²En ingeniería, un cantiléver es una viga empotrada por un lado.

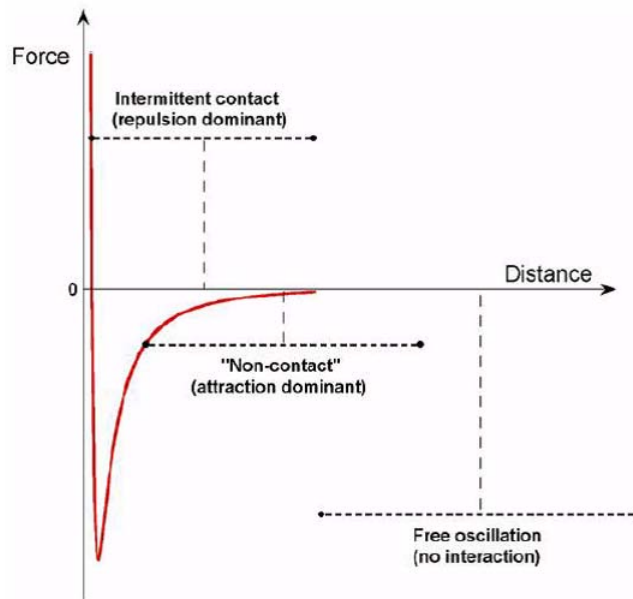


Figura 49: Diagrama de la fuerza de interacción entre la punta y la superficie de la muestra. Se demarcan tres zonas: Repulsión dominante, atracción dominante y no interacción. [75]

3.5.2. Obtención de imágenes

El estudio por AFM de la superficie del Buckypaper prístino y funcionalizado con AP, DAN y ODA se llevó a cabo empleando un microscopio Agilent 5500 Multimode Scanning Probe Microscope. Las muestras consistieron en ejemplares de $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ de Buckypaper dispuestos sobre un portaobjetos con ayuda de cinta adhesiva de doble cara. Se obtuvieron múltiples imágenes en distintas zonas de la superficie y fueron elegidas aquellas con la mayor calidad. Los parámetros de las imágenes seleccionadas se listan a continuación:

- Buckypaper prístino: Resolución de 256×256 píxeles. Área escaneada de 2.15×2.15 micrómetros.
- Buckypaper con AP: Resolución de 256×256 píxeles. Área escaneada de 2.85×2.85 micrómetros.
- Buckypaper con DAN: Resolución de 512×512 píxeles. Área escaneada de 2.15×2.15 micrómetros.
- Buckypaper con ODA: Resolución de 256×256 píxeles. Área escaneada de 3.33×3.33 micrómetros.

En las figuras 50 a 53 se muestran las imágenes seleccionadas para Buckypaper prístino y funcionalizado con AP, DAN y ODA empleando el siguiente formato:

- Arriba a la izquierda.- Imagen de topografía, recortada y escalada para mostrar un área total de 2.15×2.15 micrómetros. Se muestra una barra referencia con longitud equivalente a 500nm .
- Abajo a la izquierda.- Imagen de fase, recortada y escalada para mostrar un área total de 2.15×2.15 micrómetros. Se muestra una barra de referencia con longitud equivalente a 500nm .
- Arriba a la derecha.- Mapeo tridimensional de topografía, construido en cada caso a partir de la imagen de topografía original (sin recortar ni escalar). Se incluye el valor del factor de rugosidad Ra (véase la sección 3.5.3).
- Abajo a la derecha.- Sección transversal de topografía, tomada de la línea indicada en el mapeo tridimensional de topografía.

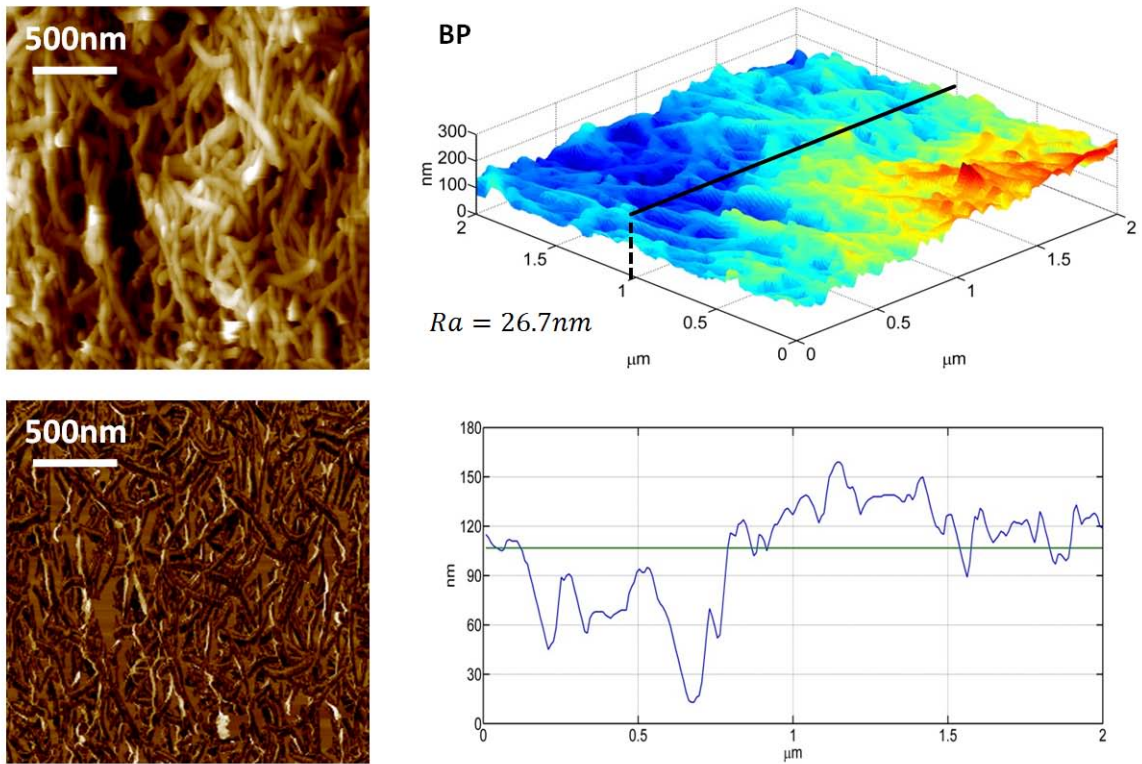


Figura 50: Análisis por AFM para la muestra de Buckypaper prístino.

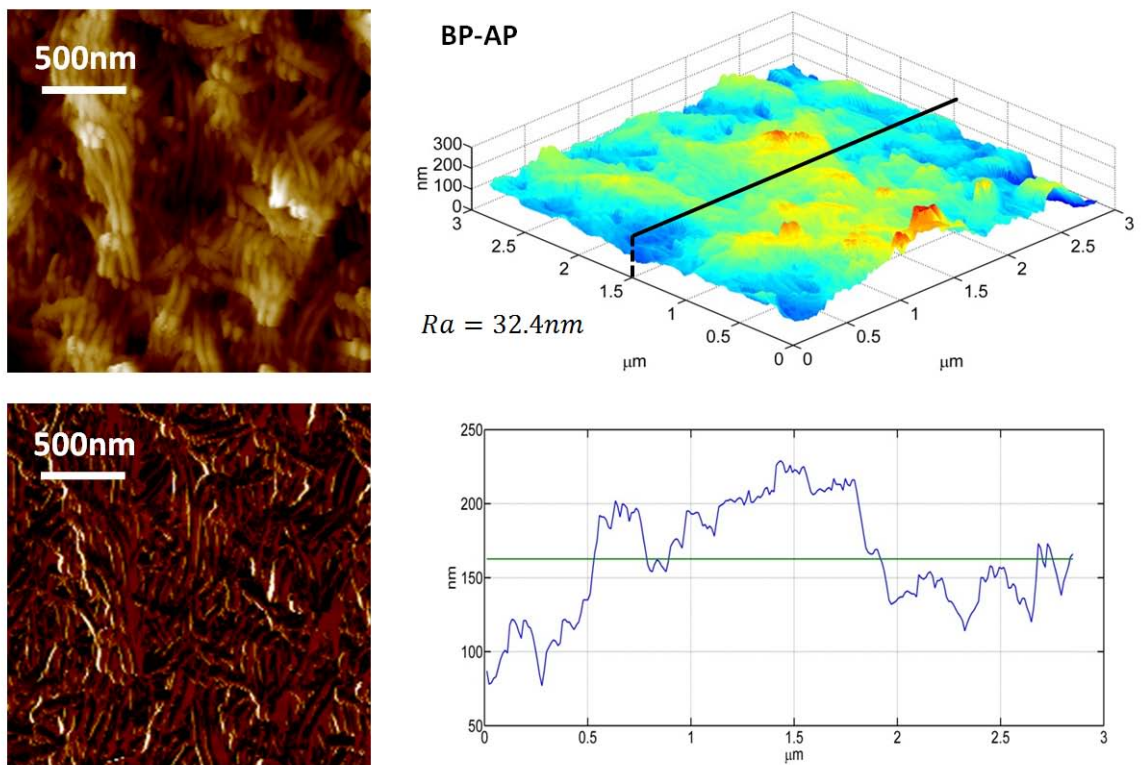


Figura 51: Análisis por AFM para la muestra de Buckypaper funcionalizado con AP.

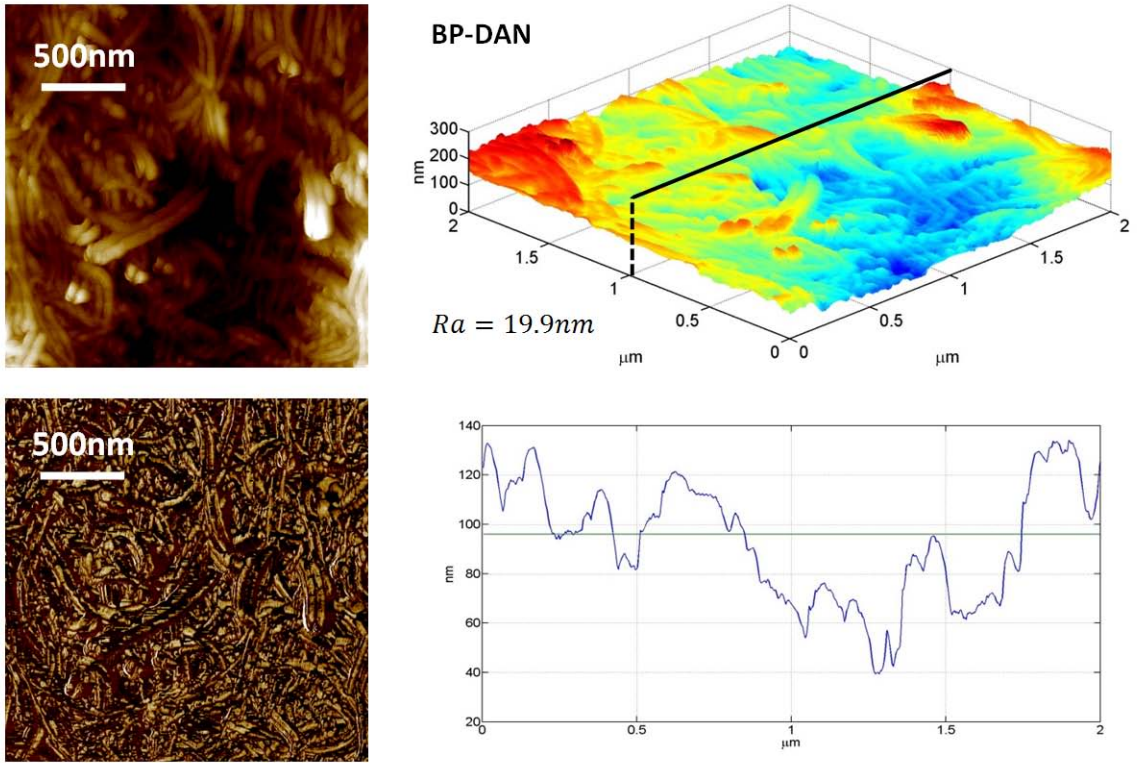


Figura 52: Análisis por AFM para la muestra de Buckypaper funcionalizado con DAN.

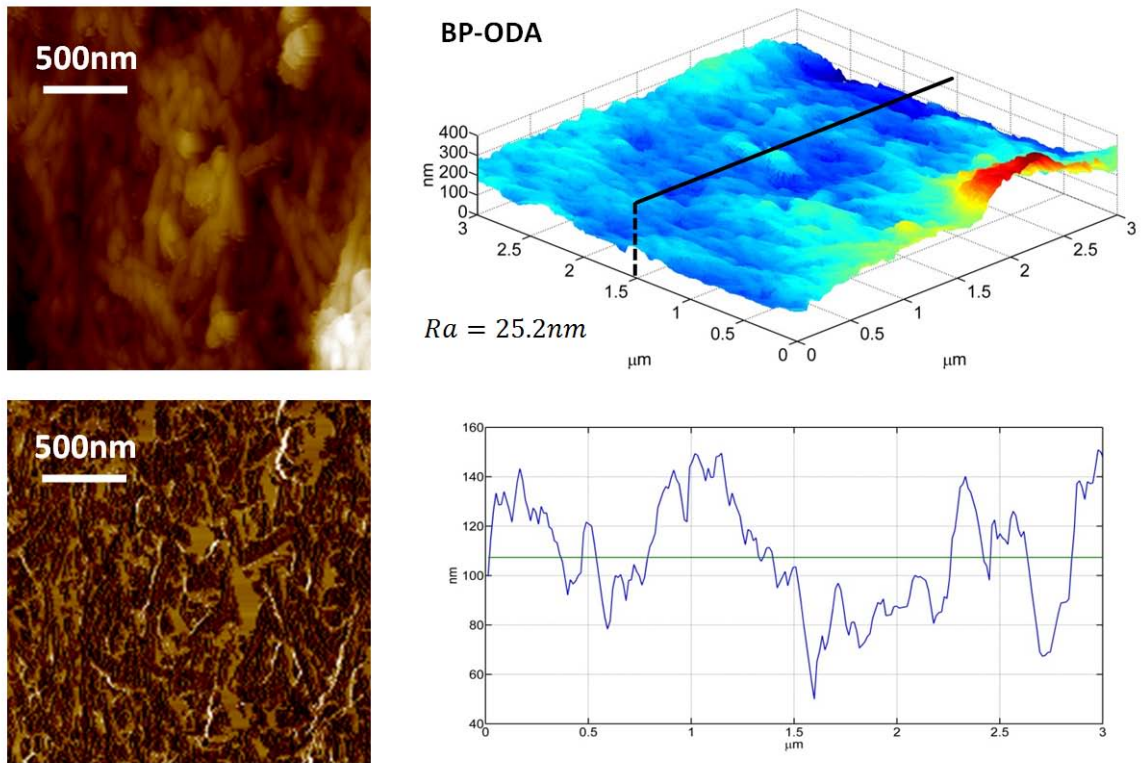


Figura 53: Análisis por AFM para la muestra de Buckypaper funcionalizado con ODA.

3.5.3. Análisis de resultados

Al observar las figuras 50 a 53 se nota inmediatamente que la topografía para Buckypaper prístino está mucho mejor definida que para los tres casos del material funcionalizado. Más aún, si se observa la curva de sección transversal, ésta es relativamente suave para BP. En cambio, las curvas para BP-AP, BP-DAN y BP-ODA muestran un carácter fuertemente escarpado y colmado por defectos locales (en lenguaje coloquial, parecen haber sido dibujadas por una mano temblorosa). En efecto, al utilizar el AFM resultó muy complicado obtener imágenes de buena calidad del material funcionalizado, mientras que siempre fue muy sencillo trabajar solamente con Buckypaper. Como se aprecia en la topografía tridimensional, las imágenes del Buckypaper funcionalizado son borrosas y los nanotubos se ven apelmazados haciendo difícil distinguirlos individualmente (obsérvese el caso de BP-ODA, por ejemplo). Esto es evidencia contundente de un cambio en la morfología respecto al material prístino.

Por otro lado, el factor de rugosidad Ra fue calculado de acuerdo a la definición: [76]

$$Ra = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (6)$$

Donde y_i es la altura de un máximo o mínimo en una sección transversal de topografía respecto a la altura promedio de dicha sección y n es el número de máximos o mínimos presentes en esta.

Se creó un programa en Matlab (R2007b) capaz de evaluar el factor de rugosidad Ra de todas las secciones transversales ⁴³ de una topografía tridimensional y luego promediarlos, así, los valores reportados en las figuras 50 a 53 representan un estimado de la rugosidad global de la superficie del Buckypaper para cada caso. El código del programa puede consultarse en el apéndice anexo al final de este trabajo.

Todos los valores del factor de rugosidad se encuentran en el rango esperado para Buckypaper. [77] Por otra parte, a pesar del cambio morfológico ya mencionado no se observa una alteración sustancial en la rugosidad respecto al Buckypaper prístino. Esto se debe a que las diferencias observadas son de un orden menor respecto a la forma general de la topografía, es decir, tanto en BP como en BP-AP, BP-DAN y BP-ODA se exhibe una topografía similar si se eliminan los defectos locales en las imágenes del material funcionalizado.

3.6. SEM

3.6.1. Fundamentos de SEM

Un microscopio SEM (del inglés *Scanning Electron Microscope* y traducido al español como microscopio electrónico de barrido) es un equipo de visualización de alta resolución (hasta $1nm$) que permite el análisis superficial de una muestra al escanearla con un haz de electrones enfocado. De manera análoga a un microscopio óptico (donde una imagen se forma como resultado de la dispersión de la luz), un microscopio SEM se basa en el monitoreo de los electrones secundarios emitidos desde la muestra como consecuencia de su interacción con el haz principal. [78]

Su operación se describe de forma explícita a continuación:

En general, un microscopio SEM consta de 4 elementos (véase la figura 54):

- Una fuente de electrones enfocados
- Una montura para muestra
- Un detector de electrones secundarios
- Una unidad de visualización

⁴³El número de secciones transversales está dado por la resolución de la imagen, por ejemplo, si la imagen posee 256 x 256 pixeles se tendrán 256 secciones transversales.

La fuente se compone de una cámara al vacío donde un filamento se calienta para emitir electrones por efecto termoiónico. Una diferencia de potencial positiva (de entre $1kV$ a $30kV$) es aplicada entre el filamento y un ánodo, dirigiendo a los electrones a lo largo de la cámara. Tras pasar por un pequeño agujero en el ánodo, el haz (con un diámetro de entre $15\mu m$ y $20\mu m$) es reducido empleando una lente magnética condensadora, se hace pasar a través de un sistema de deflexión capaz de posicionarlo en un plano (x, y) y es enfocado sobre la muestra usando una lente objetivo (obteniéndose un diámetro de hasta $1nm$). La muestra descansa sobre una montura mecánica anti-impacto de alta precisión que permite moverla en direcciones x, y, z , e inclinarla para cambiar el ángulo de incidencia. [78]

Cuando el haz incide sobre el espécimen, se generan distintos tipos de procesos dispersivos entre los que destacan la generación de rayos X, catodoluminiscencia, electrones de Auger, electrones transmitidos, electrones reflejados (back scattering) y electrones secundarios. El número de electrones secundarios es muy alto (haciendo más fácil su detección) y su energía se limita a $50eV$. Los electrones secundarios son dirigidos mediante una diferencia de potencial hacia un detector que consiste en un centellador, un tubo fotomultiplicador y un amplificador. Así, se obtiene una señal eléctrica característica de la interacción entre la muestra y el haz en el punto de incidencia. Mediante la acción programada del sistema de deflexión es posible obtener un barrido de la superficie de la muestra. Por consiguiente, la intensidad de la señal eléctrica (asociada con la cantidad de electrones secundarios) es monitoreada para cada punto de la muestra, generándose una imagen en la unidad de visualización. [78]

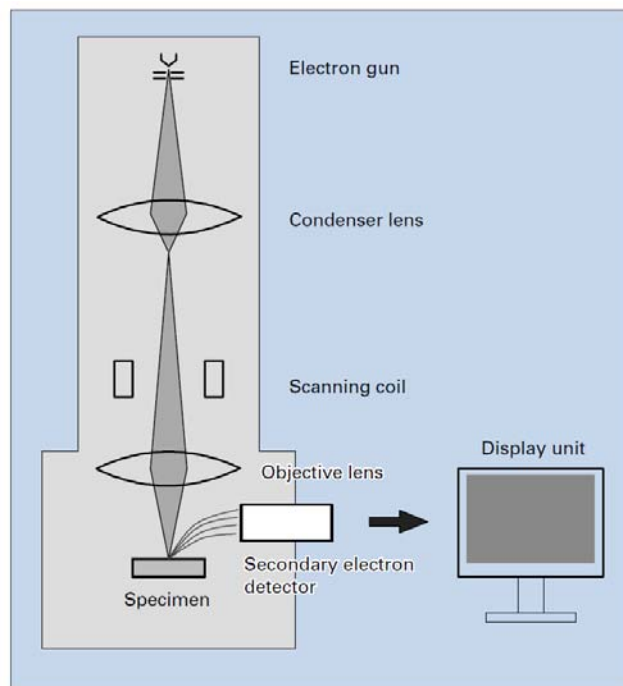


Figura 54: Esquema básico del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido SEM. [78]

3.6.2. Obtención de imágenes

El estudio por SEM de la superficie del Buckypaper prístino y funcionalizado con AP, DAN y ODA se llevó a cabo empleando un microscopio JEOL JSM-6510LV operando a $20kV$. Las muestras consistieron en ejemplares de $1mm \times 1mm$. Se obtuvieron múltiples imágenes en distintas zonas de la superficie y fueron elegidas aquellas con la mayor calidad. En la figura 55 se muestran las imágenes seleccionadas.

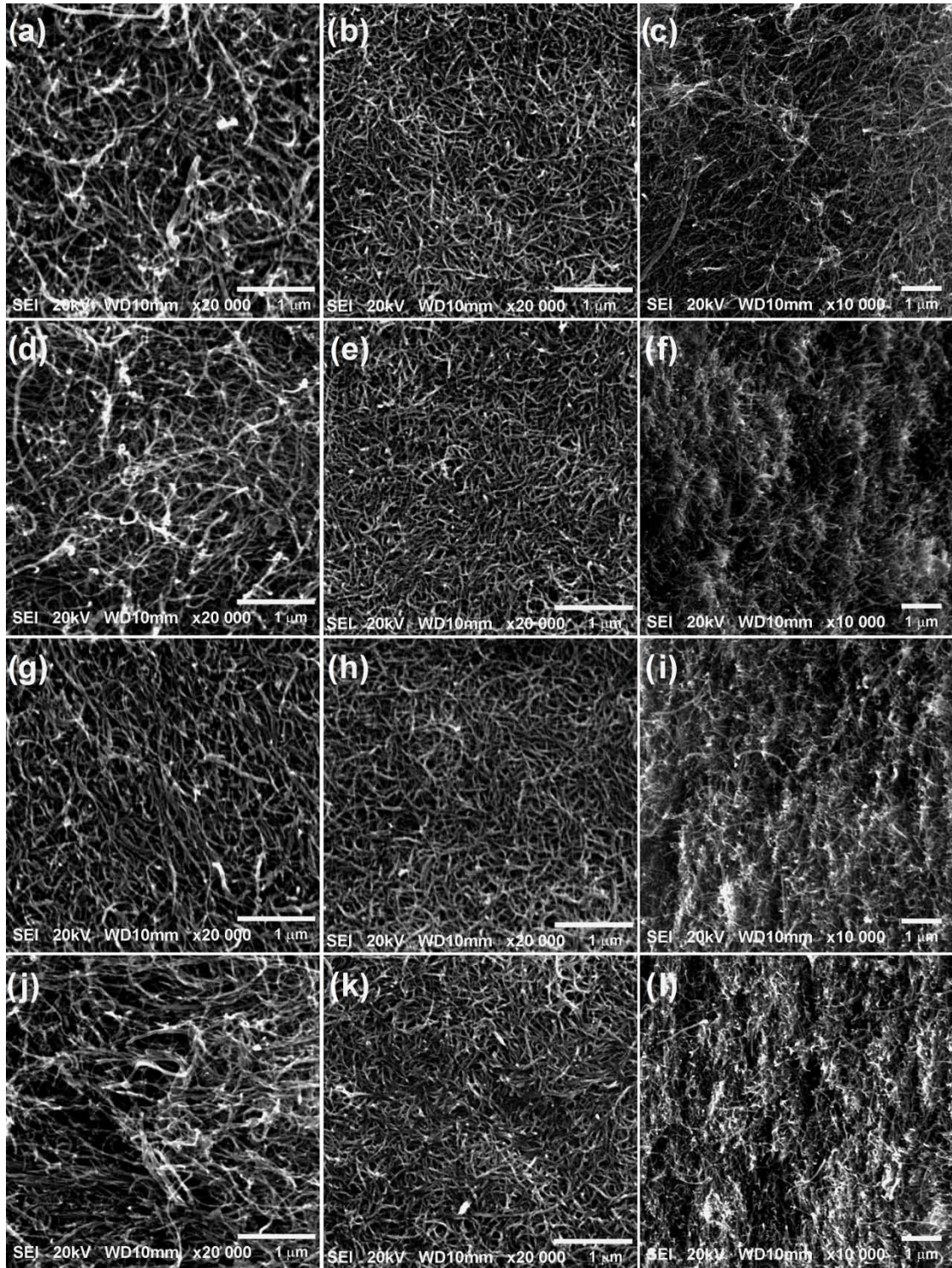


Figura 55: Análisis por SEM para las muestras de Buckypaper prístino y funcionalizado con AP, DAN y ODA. El primer renglón (a – c) corresponde a Buckypaper prístino, el segundo (d – f) a BP-AP, el tercero (g – i) a BP-DAN y el cuarto (j – l) a BP-ODA. En la columna de la izquierda (a, d, g, j) se muestran imágenes de la cara que mantuvo contacto con la membrana de Nylon durante la síntesis. En la columna central (b, e, h, k) se muestran imágenes de la cara superior (en contacto con la suspensión). Finalmente, en la columna de la derecha se muestran imágenes de sección transversal. [79]

3.6.3. Análisis de resultados

En todas las imágenes mostradas en la figura 55 se aprecia claramente una distribución aleatoria de los nanotubos de carbono formando el Buckypaper. Como se mencionó en la sección 1.4.2, esta es una característica del método de síntesis por filtración al vacío, donde a diferencia de otros métodos (como la compresión en dominó auxiliada por CVD), no se tiene control alguno sobre la orientación de los nanotubos.

Al comparar los cuatro renglones de imágenes en la figura 55, no se aprecia una diferencia sustancial entre la estructura del BP prístino y funcionalizado con AP, DAN y ODA, no obstante, se puede ver una ligera reducción de espacio entre nanotubos individuales para las imágenes de Buckypaper funcionalizado y en contacto con el filtro durante la síntesis (compárese la figura 55a con las figuras 55d, g y j). Esto es consistente con que los cambios morfológicos debidos a la funcionalización son meramente locales, según lo observado en el estudio por microscopía AFM. Más aún, el principio de operación de SEM es muy diferente al de AFM (donde la repulsión y atracción coulombianas alteran el comportamiento del cantiléver, afectando directamente la calidad de la imagen). El estudio por AFM consistió en una técnica por contacto (capaz de detectar la presencia de distribuciones de carga que entorpecieron la calidad de la imagen), mientras que SEM proporciona una visión a largo alcance de la muestra (generada por la dispersión de electrones secundarios).

Por otra parte, al comparar las distintas columnas se aprecian resultados muy interesantes. La estructura del Buckypaper en el lado opuesto al filtro es más compacta que la que mantiene contacto con él. En la columna de en medio se aprecia una distribución de nanotubos más uniforme y comprimida, mientras que en la columna de la izquierda se aprecia una estructura ramificada, con numerosas inhomogeneidades y huecos. Así, la morfología del Buckypaper obtenido es diferente entre sus caras, un importante factor a considerar al pensar en posibles aplicaciones. Finalmente, para todas las secciones transversales (exceptuando la obtenida para Buckypaper prístino), se aprecia que el crecimiento del Buckypaper durante la filtración sigue un patrón jaspeado o por capas, es decir, las imágenes de sección transversal contienen información importante para entender cómo se agregan los nanotubos de carbono durante la filtración, un problema por demás complicado.

Por todo lo anterior puede decirse que el Buckypaper sintetizado por el método de filtración al vacío consiste en un material homogéneo por láminas o capas, pero que no es uniforme cuando se recorre a través de su espesor, no obstante, la caracterización por SEM aportó evidencias débiles para comprobar la funcionalización de Buckypaper con AP, DAN y ODA.

3.7. TGA

3.7.1. Fundamentos de TGA

Un equipo TGA (del inglés *Thermogravimetric Analyzer*) es un dispositivo capaz de medir el cambio de masa de una muestra cuando esta se expone a una variación lineal de temperatura dentro de una atmósfera controlada. El análisis por TGA puede proporcionar información valiosa respecto a diferentes procesos físicos y químicos sucedidos en la muestra, como son: transiciones de fase, absorción, adsorción, quimisorción, descomposición y degradación por oxidación, entre otros. [80]

En general, un equipo TGA se compone de los siguientes elementos:

- Un receptáculo para la muestra (casi siempre un crisol de cerámica o alúmina)
- Una mirolanza
- Una calentador programable (con un termostato y un termopar para el control y monitoreo de la temperatura)
- Un sistema de flujo de gases (para generar una atmósfera definida)
- Un sistema de obtención de datos (para la construcción de curvas de porcentaje de masa ⁴⁴ vs. temperatura o porcentaje de masa vs. tiempo)

⁴⁴Respecto a la cantidad inicial de muestra.

En la figura 56 se muestra un esquema típico de un analizador termogravimétrico (TGA).

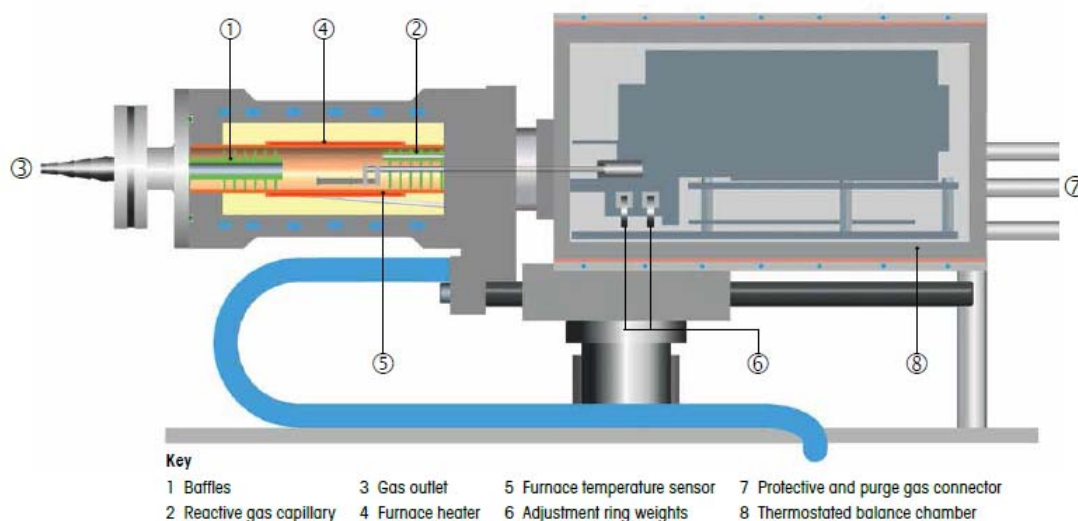


Figura 56: Sección transversal de un analizador termogravimétrico Mettler Toledo TGA 2 (SF). [81]

3.7.2. Obtención de curvas

El estudio por TGA de Buckypaper prístino y funcionalizado con AP, DAN y ODA se llevó a cabo empleando un equipo Mettler Toledo 851e TGA/SDTA. La temperatura fue variada desde 25°C hasta 1000°C con velocidad de 10°C por minuto y flujo de aire de 100ml por minuto. Las muestras consistieron en 5mg de fragmentos de Buckypaper pulverizado. Las curvas obtenidas se muestran en la figura 57.

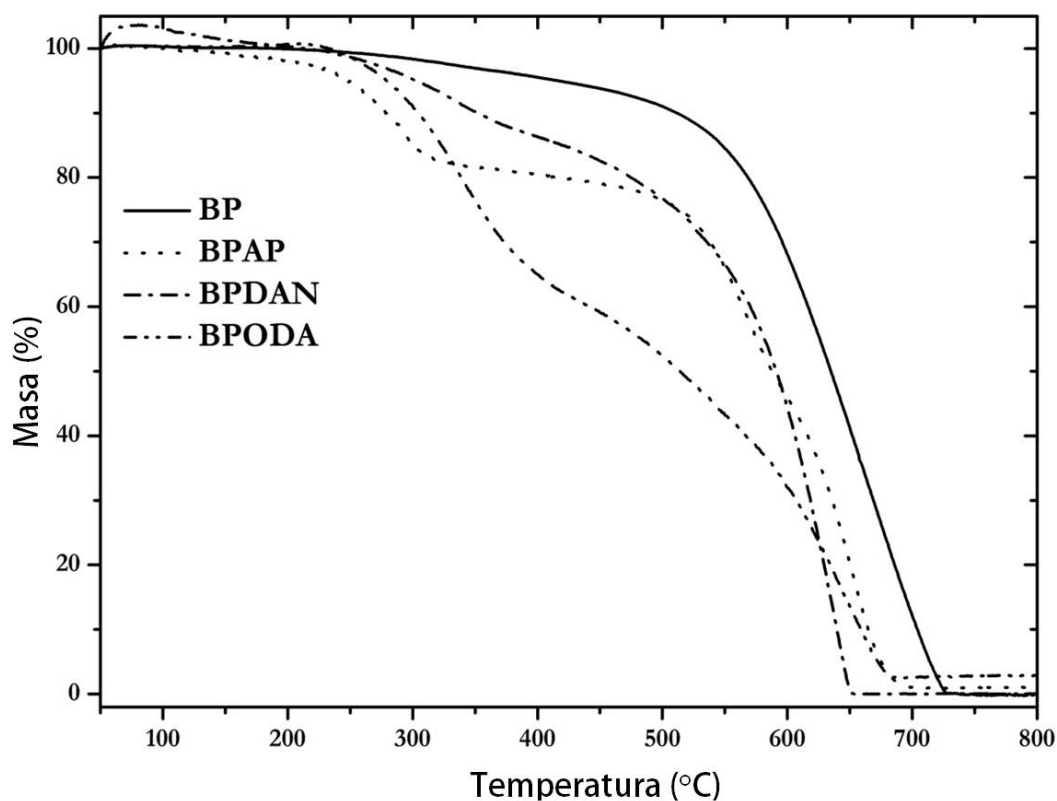


Figura 57: Análisis termogravimétrico para Buckypaper prístino y funcionalizado con AP, DAN y ODA.

3.7.3. Análisis de resultados

En la curva de Buckypaper prístino se aprecian claramente dos regiones de pérdida de masa: una pérdida del 5 % entre 243°C y 435°C y otra del 94 % entre 435°C y 733°C. La primera se atribuye a la pirolisis ⁴⁵ de grupos oxigenados (generados durante el tratamiento con ácido de los nanotubos de carbono). Por su parte, la segunda es consecuencia de la descomposición gradual de la red tubular que forma a los MWCNT's. [79]

Las curvas para Buckypaper funcionalizado con AP, DAN y ODA exhiben comportamientos complejos que consisten en múltiples etapas de pérdida de masa. Esto es evidencia contundente de la presencia de compuestos ajenos al material prístino. En particular, la curva para BP-AP exhibe tres pérdidas de masa: de 17 % entre 206°C y 398°C, de 31 % entre 398°C y 603°C y de 47 % entre 603°C y 726°C. La curva de BP-DAN muestra un incremento de masa entre el inicio de la rampa y unos 195°C. Esto puede deberse a la oxidación de la molécula de DAN anclada a la superficie del Buckypaper. Posteriormente se tienen dos pérdidas de masa: de 20 % entre 195°C y 476°C y de 80 % entre 476°C y 695°C. Finalmente, la curva de BP-ODA prácticamente no exhibe pérdida de masa antes de 248°C y posteriormente se muestran tres pérdidas: de 41 % entre 248°C y 462°C, de 15 % entre 462°C y 554°C y de 40 % entre 554°C y 725°C. [79] Las notables diferencias entre las curvas para Buckypaper prístino y funcionalizado con AP, DAN y ODA sugieren que el análisis por TGA es una técnica adecuado para el estudio de funcionalización.

3.8. Conductividad

3.8.1. Sobre la medición de conductividad

El estudio de conductividad de Buckypaper, mostrado brevemente en el presente trabajo, está directamente basado en la tesis de licenciatura: *Estudio espectroscópico, microscópico y de propiedades eléctricas de compuestos nanohíbridos de óxido de grafeno y nanotubos de carbono*. Escrita por mi compañero de generación y tesista: Luis Armando Pérez Rey. [82]

Se realizaron mediciones de conductividad a temperatura ambiente para Buckypaper prístino y funcionalizado con AP, DAN y ODA empleando el montaje experimental construido en [82] (diseñado para la obtención de curvas de Voltaje (V) vs. Corriente (I) por el método de cuatro puntas). Un equipo Keithley 2601 B System Source Meter fue empleado simultáneamente como voltímetro y fuente de corriente. La corriente aplicada al material fue variada en un rango de $-1mA$ a $1mA$. Las muestras consistieron en cuatro tiras (BP, BP-AP, BP-DAN y BP-ODA) de $22mm$ de largo cuyo espesor fue determinado empleando microscopía SEM. Cada tira fue evaluada (a lo largo) para cinco valores de ancho distintos. Las gráficas obtenidas se muestran en la figura 58 a 61.

Suponiendo un flujo uniforme de corriente eléctrica a través de las tiras ⁴⁶ y al estar bien definida su sección transversal (el valor de su ancho multiplicado por su espesor), la conductividad del Buckypaper prístino y funcionalizado pudo ser estimada partiendo de las gráficas de voltaje vs. corriente mostradas en las figuras 58 a 61. Para ello, se empleó la ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R * A} \quad (7)$$

Donde σ es la conductividad, ρ es la resistividad, R es la resistencia eléctrica, l es la distancia entre los electrodos a través de los cuales se midió el voltaje y A es la sección transversal de cada tira. La resistencia eléctrica se obtuvo de la pendiente de las curvas en cada caso, mientras que la distancia entre los electrodos fue de $2,8mm$. En el cuadro 2 se muestran los valores de conductividad para Buckypaper prístino y funcionalizado con AP, DAN y ODA (obtenidos como el promedio de las conductividades para los distintos anchos de cada tira). Cada muestra fue evaluada con los valores de ancho mostrados su respectiva gráfica.

⁴⁵Descomposición termoquímica de materia orgánica a altas temperaturas en ausencia de halógenos.

⁴⁶Esto es plausible pues las imágenes por SEM confirman que la distribución de nanotubos en el Buckypaper es aleatoria y que su estructura global es homogénea.

Material	Conductividad (S/cm)
BP	$21,7 \pm 0,6$
BP-AP	$25,1 \pm 0,1$
BP-DAN	$29,6 \pm 0,4$
BP-ODA	$21,9 \pm 0,2$

Cuadro 2: Valores de conductividad para Buckypaper prístino y funcionalizado con AP, DAN y ODA.

3.8.2. Análisis de resultados

En las cuatro gráficas mostradas en las figuras 58 a 61, correspondientes a Buckypaper prístino y funcionalizado con AP, DAN y ODA, se aprecia que las curvas de voltaje vs. intensidad de corriente tienen un comportamiento óhmico. Además, se observa que al reducirse el ancho de la muestra la resistencia aumenta proporcionalmente. Esto último es consistente con la ecuación 7 mostrada en la sección 3.8.1, pues se tiene:

$$R = \frac{l}{\sigma * A} = \frac{l}{\sigma(\text{ancho} * \text{espesor})} \Rightarrow R \propto \frac{1}{\text{ancho}} \quad (8)$$

La obtención de un comportamiento óhmico resulta interesante pues (recordando la sección 1.3.3) el carácter electrónico de los nanotubos es metálico o semiconductor dependiendo de su diámetro y quiralidad. No obstante, el Buckypaper consiste en un material en bulto donde las interacciones entre los nanotubos deben jugar un papel fundamental en el transporte electrónico. Más aún, el Buckypaper sintetizado en este trabajo está formado por una distribución de nanotubos prácticamente aleatoria y cuenta con la presencia de distintas moléculas añadidas durante el proceso de síntesis por CVD y oxidación, o bien, durante la funcionalización. Así, es de esperarse que el carácter electrónico de nanotubos individuales no se vea representado en las curvas de las figuras 58 a 61.

Según los datos mostrados en el cuadro 2, existe un ligero incremento en la conductividad para los ejemplares de Buckypaper funcionalizado respecto al material prístino, siendo el cambio mucho menor para el caso de ODA. Para poner los datos en contexto, la conductividad promedio del agua de mar es de unos $4,80 S/m$ [83], la conductividad del carbono (grafito) es de $3,30 * 10^2 S/m$ (medida perpendicularmente a su plano basal) [84] y la conductividad del carbono (grafeno) es de $1,00 * 10^8 S/m$ [85].⁴⁷ A partir de esto, la conductividad obtenida para las muestras de Buckypaper (entre $21 S/m$ y $30 S/m$) es relativamente alta, aunque inferior respecto a los principales alótropos del carbono formados por hibridación sp^2 .

El ligero aumento en la conductividad para las muestras funcionalizadas puede deberse a fenómenos de transporte asociados con la presencia de las moléculas de amina. Acorde al método de funcionalización en fase de gas, se espera que la mayor parte de las moléculas añadidas se encuentren sobre la superficie del Buckypaper, por consiguiente, un pequeño cambio en la conductividad resulta razonable considerando que se evaluó el total de la sección transversal para cada muestra.

⁴⁷Medidas a 20°C.

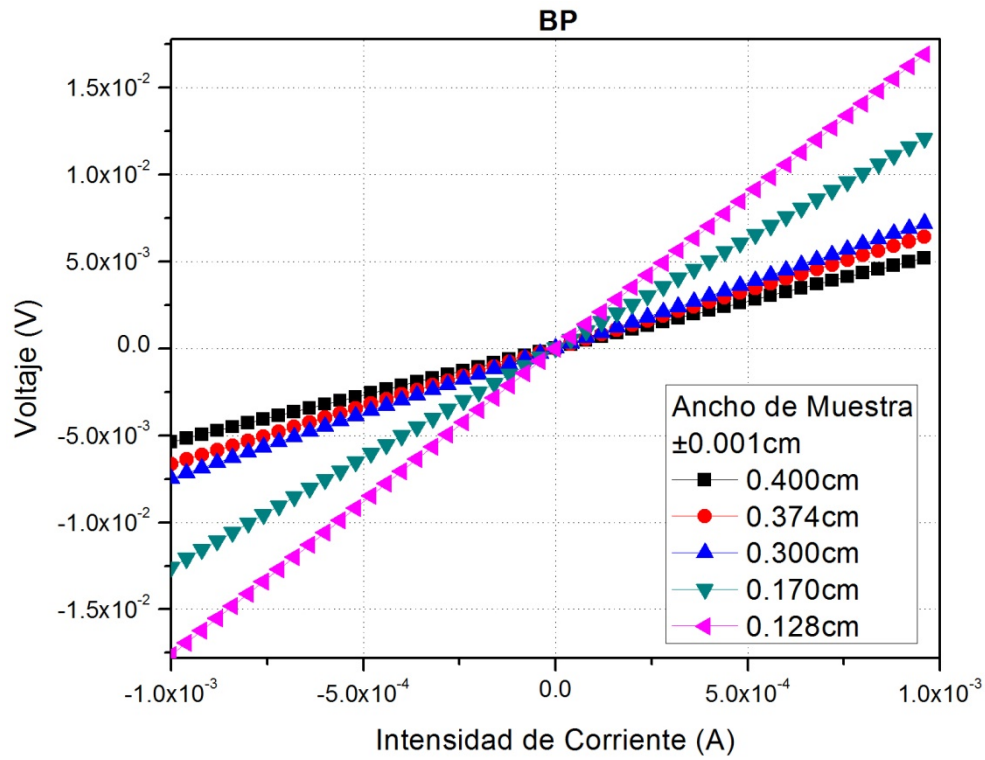


Figura 58: Curvas de voltaje vs. intensidad de corriente para Buckypaper prístino.

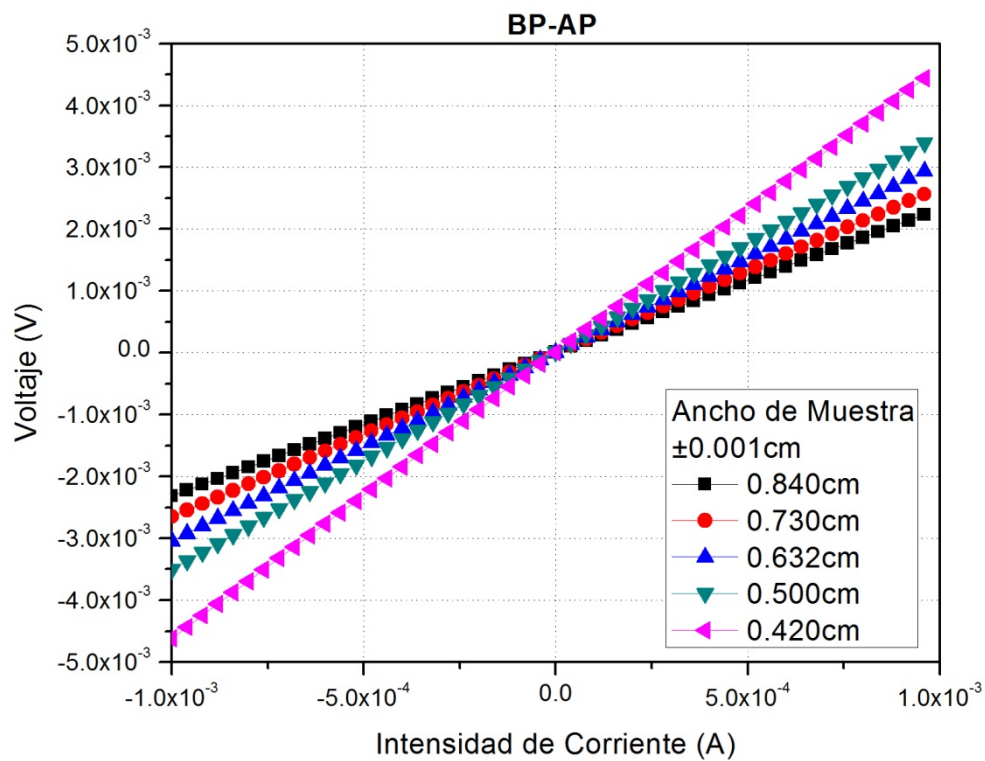


Figura 59: Curvas de voltaje vs. intensidad de corriente para Buckypaper funcionalizado con AP.

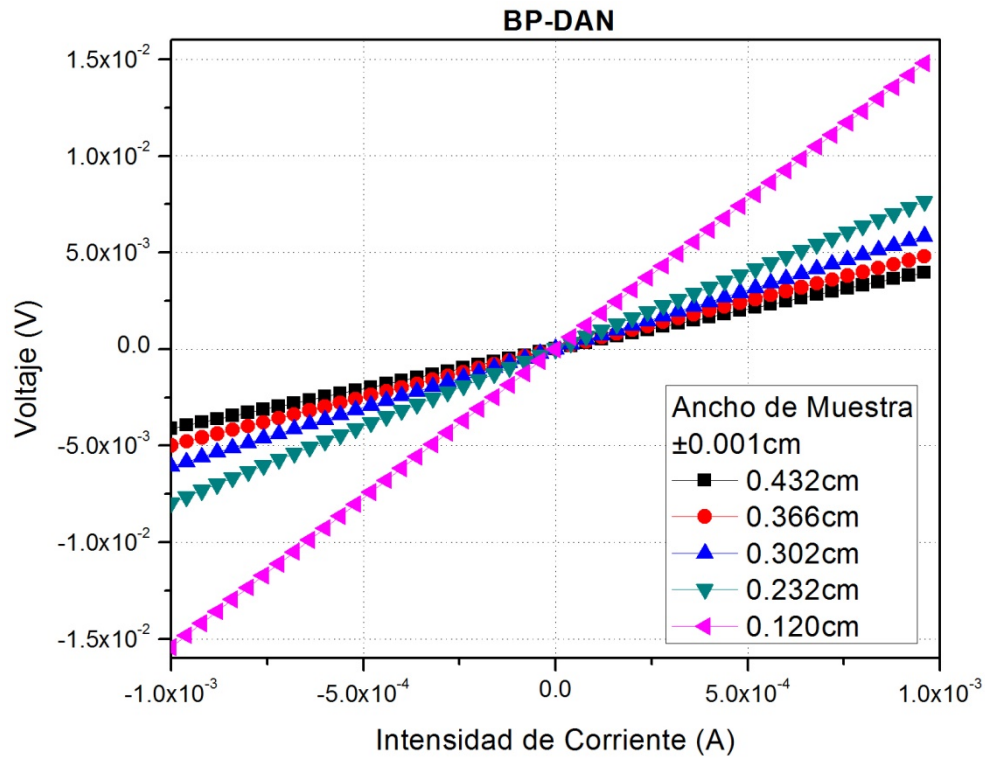


Figura 60: Curvas de voltaje vs. intensidad de corriente para Buckypaper funcionalizado con DAN.

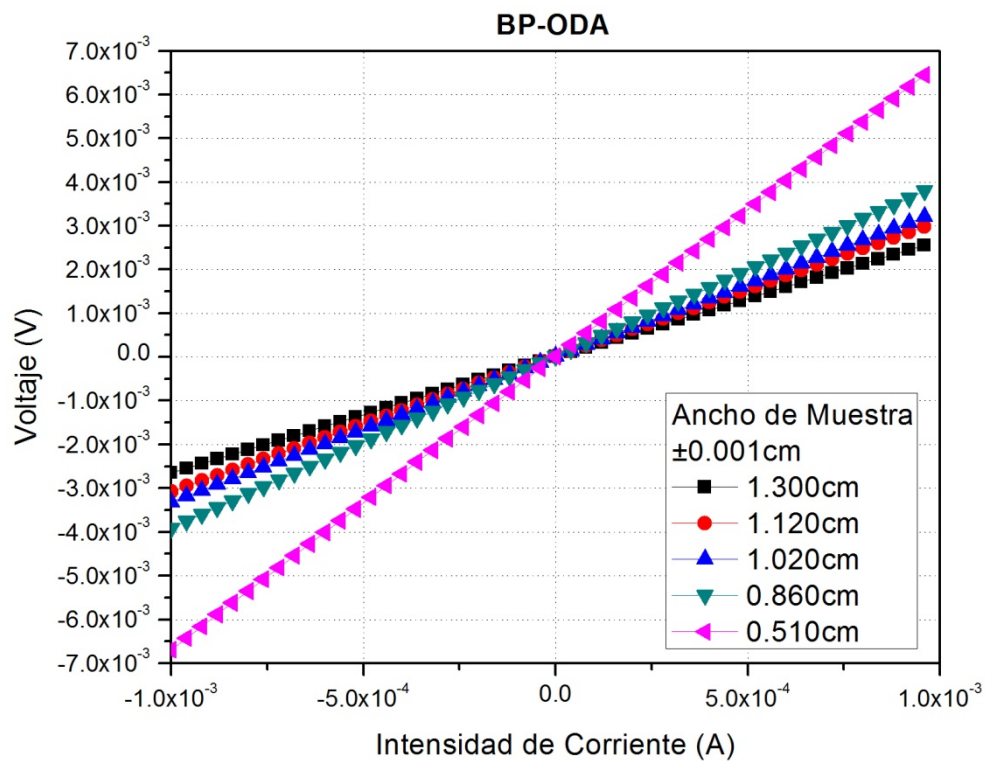


Figura 61: Curvas de voltaje vs. intensidad de corriente para Buckypaper funcionalizado con ODA.

3.9. Propiedades mecánicas - Estimación del módulo de Young

3.9.1. Sobre la medición de propiedades mecánicas

En esta última sección de caracterización de Buckypaper se pretende dar pauta al estudio de las propiedades mecánicas de dicho material. De forma más concisa, se busca realizar una estimación de su módulo de Young. En la actualidad, dos técnicas de caracterización han ganado mucha popularidad en el estudio de las propiedades mecánicas de nanomateriales de carbono (y de muchos otros materiales en general), estas son:

- Nanoidentación
- Empleo de máquinas de prueba universales UTM's (del inglés *universal testing machine*)

La primera de ellas involucra una punta nanométrica o micrométrica de alta dureza cuyas propiedades mecánicas son conocidas, la cual se hace incidir con cierta presión sobre el material en estudio. Al estimar el área de la muesca inducida sobre la muestra y censar la profundidad de penetración respecto a la presión ejercida, es posible calcular distintos parámetros mecánicos como son dureza, rigidez y módulo de Young. La muesca puede ser visualizada empleando microscopía AFM o SEM (incluso puede ser generada empleando AFM), no obstante, se recomienda el uso de indentadores cuya geometría se encuentre definida con alto grado de precisión ⁴⁸ (véase la figura 62). [86]

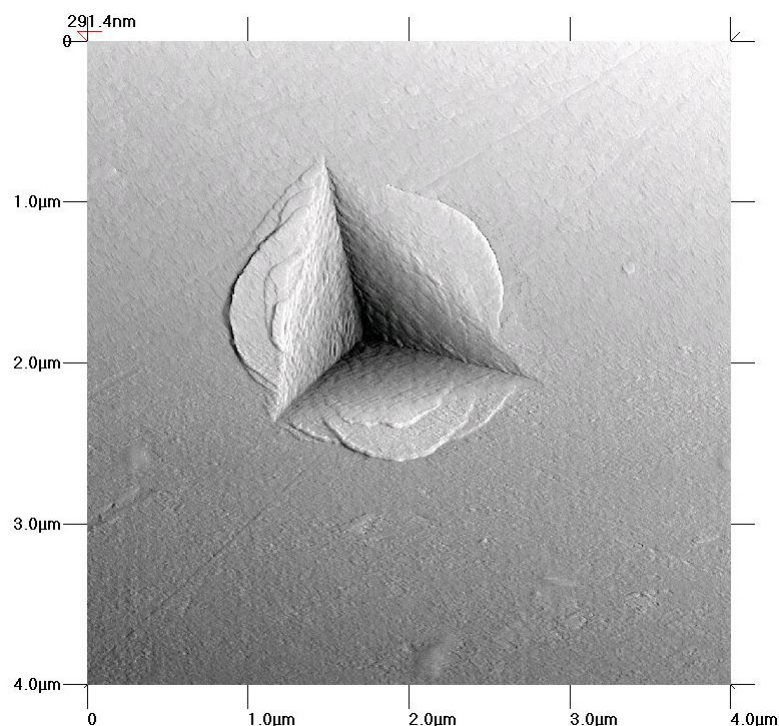


Figura 62: Imagen de AFM de la muesca generada por una punta de Berkovich sobre la superficie de un vidrio metálico de Zr-Cu-Al.

La segunda consiste en el empleo de UTM's, que son equipos complejos capaces de ejercer distintos tipos de esfuerzos sobre el material en estudio y medir su correspondiente deformación. La obtención de curvas de esfuerzo versus deformación permite conocer en gran medida las propiedades mecánicas del material, incluyendo claramente el módulo de Young para distintos regímenes elásticos (véase la figura 63).

⁴⁸Como una punta de Berkovich, por ejemplo.



Figura 63: Máquina de prueba universal Agilent T150 para caracterización nanomecánica. [87]

Por desgracia, ambas técnicas implican la tenencia de equipos sofisticados con un alto costo. Más aún, la técnica de nanoindentación no es a-priori apta para el estudio de Buckypaper, pues la naturaleza fibrosa del material no permite definir el concepto de muesca sobre su superficie (similarmente a lo que pasa cuando se clava un alfiler sobre un tejido, pues este pasa inadvertido a través de las fibras).

En la siguiente sección se presenta un método sencillo y de muy bajo costo de estimación de módulo de Young. Este fue desarrollado específicamente para Buckypaper, aunque es extensible a otros materiales macroscópicos laminados y relativamente homogéneos.

3.9.2. Un método sencillo para la estimación del módulo de Young

Según la teoría de vigas de Euler-Bernoulli [88], también conocida como teoría clásica de vigas, la relación entre la deflexión $\omega(x)$ y la distribución de carga aplicada $q(x)$, está dada por la ecuación diferencial:

$$\frac{d^2}{dx^2} \left(EI \frac{d^2 \omega(x)}{dx^2} \right) = q(x) \quad (9)$$

Donde E es el módulo elástico ⁴⁹ e I es el segundo momento de área de la sección transversal de la viga, siendo la ecuación válida para deflexiones pequeñas y cargas perpendiculares a la viga. Más aún, toda la información sobre el espesor y el ancho de la viga está contenida en el segundo momento de área, que al igual que el módulo elástico, puede ser una función de $0 \leq x \leq L$, con L el largo de la viga.

El segundo momento de área para una forma arbitraria, respecto a un eje arbitrario S , está dado por:

$$I_S = \int_A \rho^2 dA \quad (10)$$

⁴⁹Los términos *módulo de Young* y *módulo elástico* se emplearán indistintamente.

Donde dA es el diferencial de área de la forma arbitraria y ρ es la distancia del eje S a dA . Por construcción, I debe ser calculado con respecto al eje que pasa por el centroide de la sección transversal de la viga y que es perpendicular a la carga aplicada. Así, si la viga está orientada sobre el eje X con una carga aplicada en el eje Z , I debe calcularse respecto al eje Y como:

$$I = I_Y = \int_A z^2 dydz \quad (11)$$

Para una viga rectangular de ancho a y espesor e , la sección transversal es la misma para todo x y se tiene:

$$I = \frac{ae^3}{12} = cte. \quad (12)$$

Habiendo centrado la sección transversal en el origen del plano YZ . Más aún, si se trabaja con un material relativamente homogéneo e isotrópico el módulo de elasticidad también puede considerarse como una constante, por lo que la ecuación 9 se simplifica:

$$EI \frac{d^4 \omega(x)}{dx^4} = q(x) \quad (13)$$

Para obtener una solución única de la ecuación, además de conocer la forma funcional de $q(x)$, es necesario un conjunto de condiciones iniciales que permitan determinar las constantes originadas tras la integración. La cuarta derivada indica que en principio se requiere de 4 de ellas. En este trabajo se emplearán condiciones iniciales que definen el tipo especial de viga conocida como cantiléver, que consiste en una empotrada horizontalmente por un extremo y libre en el otro ⁵⁰. El conjunto de condiciones es:

- (1) La deflexión en el punto de empotramiento es nula (extremo fijo): $\omega(0) = 0$
- (2) El ángulo de salida desde el punto de empotramiento es nulo (extremo fijo): $\omega'(0) = 0$
- (3) El momento flector en el punto final de la viga es nulo (extremo libre): $\omega''(L) = 0$
- (4) El esfuerzo de corte en el punto final de la viga es nulo (extremo libre): $\omega'''(L) = 0$

Ahora bien, las formas de $q(x)$ de interés en el presente trabajo son:

$$q_1(x) = p\delta(x - L)$$

$$q_2(x) = q = \frac{mg}{L} \quad (14)$$

$$p, q < 0$$

La primera corresponde a una carga puntual p colocada en el extremo libre de la viga y la segunda corresponde a la distribución de carga constante q generada por el propio peso de la viga mg (véase la figura 64).

⁵⁰El concepto de cantiléver ya se había mencionado en la sección 3.5.1, en referencia a la punta del AFM.

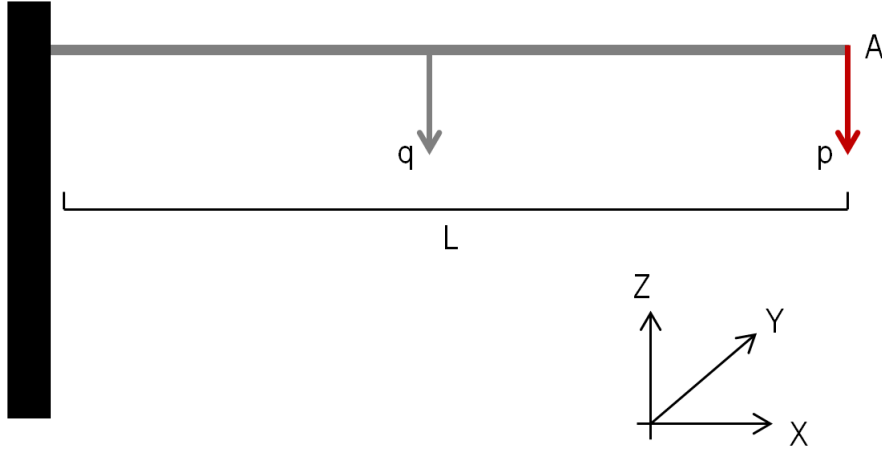


Figura 64: Construcción de la viga rectangular tipo cantiléver sujeta a una carga puntual en su extremo libre y a su propio peso. El  rea $A = a * e$ de la secci3n transversal es constante.

La soluci3n de la ecuaci3n 13 para $q_1(x)$ y $q_2(x)$ sujeta a las condiciones iniciales dadas es, respectivamente:

$$\begin{aligned}\omega_1(x) &= \frac{px^2}{6EI}(x - 3L) \\ \omega_2(x) &= \frac{qx^2}{24EI}(x^2 - 4Lx + 6L^2)\end{aligned}\tag{15}$$

Dada la linealidad de la ecuaci3n 13, puede considerarse la soluci3n:

$$\omega(x) = \omega_1(x) + \omega_2(x) = \frac{q}{24EI}x^4 + \frac{1}{6EI}(p - qL)x^3 + \frac{1}{4EI}(qL^2 - 2pL)x^2\tag{16}$$

Que representa una viga tipo cantiléver sujeta a su propio peso y a una carga puntual en su extremo libre. Defínase:

$$\omega(x) = \beta_4x^4 + \beta_3x^3 + \beta_2x^2\tag{17}$$

D3nde:

$$\begin{aligned}\beta_4 &= \frac{q}{24EI} \\ \beta_3 &= \frac{1}{6EI}(p - qL) \\ \beta_2 &= \frac{1}{4EI}(qL^2 - 2pL)\end{aligned}\tag{18}$$

Se satisface que:

$$6\beta_4L^2 + 3\beta_3L + \beta_2 = 0 \quad (19)$$

Es decir, dados cualesquiera dos coeficientes del polinomio definido por la ecuación 17, queda definido el tercero. En particular, es conveniente escribir:

$$\omega(x) = \beta_4(x^4 - 6L^2x^2) + \beta_3(x^3 - 3Lx^2) \quad (20)$$

Ahora bien, supóngase que se conoce un conjunto de n puntos experimentales (x_i, y_i) de la curva que forma una viga tipo cantiléver sujeta a su propio peso y a una carga en su extremo libre. Se pretende estudiar la relación entre dichos puntos experimentales y el modelo dado por la ecuación 20. La condición del método de mínimos cuadrados para aproximar un conjunto (x_i, y_i) $i = 1, \dots, n$ de datos experimentales mediante un modelo $f(x, \vec{\beta})$ con $\vec{\beta} = \beta_1, \dots, \beta_m$ un conjunto de m parámetros variacionales está dada por:

$$\sum_{i=1}^n r_i \frac{\partial f(x_i, \vec{\beta})}{\partial \beta_j} = 0$$

$$j = 1, \dots, m \quad (21)$$

$$r_i = y_i - f(x_i, \vec{\beta})$$

Así, en este caso se tiene:

$$f(x_i, \vec{\beta}) = \omega(x_i)$$

$$\vec{\beta} = (\beta_3, \beta_4) \quad (22)$$

Por lo tanto, sustituyendo en la ecuación 21 se obtiene:

$$\sum_{i=1}^n [y_i - \beta_4(x_i^4 - 6L^2x_i^2) - \beta_3(x_i^3 - 3Lx_i^2)](x_i^3 - 3Lx_i^2) = 0$$

$$\sum_{i=1}^n [y_i - \beta_4(x_i^4 - 6L^2x_i^2) - \beta_3(x_i^3 - 3Lx_i^2)](x_i^4 - 6L^2x_i^2) = 0 \quad (23)$$

Cuya solución en forma matricial está dada por ^{51 52}:

$$\begin{pmatrix} \beta_3^{mc} \\ \beta_4^{mc} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum(x^3 - 3Lx^2)(x^3 - 3Lx^2) & \sum(x^3 - 3Lx^2)(x^4 - 6L^2x^2) \\ \sum(x^3 - 3Lx^2)(x^4 - 6L^2x^2) & \sum(x^4 - 6L^2x^2)(x^4 - 6L^2x^2) \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \sum y(x^3 - 3Lx^2) \\ \sum y(x^4 - 6L^2x^2) \end{pmatrix} \quad (24)$$

Donde se han omitido los índices por simplicidad.

Así, se han encontrado el modelo con la forma de la ecuación 20 (y por supuesto, de la ecuación 17) que mejor aproxima al conjunto de datos experimentales (x_i, y_i) . Naturalmente, se puede estudiar que tan acertado es el modelo en comparación con los datos experimentales mediante el cálculo del coeficiente de determinación:

$$R^2 \equiv 1 - \frac{\sum_{i=1}^n [y_i - \omega^{mc}(x_i)]^2}{\sum_{i=1}^n [\bar{y} - \omega^{mc}(x_i)]^2} \quad (25)$$

Donde \bar{y} corresponde al promedio del conjunto de datos y_i y el polinomio calculado a partir del conjunto de datos experimentales (x_i, y_i) se ha denotado como:

$$\omega^{mc}(x) = \beta_4^{mc}(x^4 - 6L^2x^2) + \beta_3^{mc}(x^3 - 3Lx^2) \quad (26)$$

Ahora bien, a partir de la ecuación 18 es posible construir la deflexión de Euler-Bernoulli esperada si se determinan experimentalmente las cantidades (p, q, L, I, E) . El polinomio obtenido por este método puede escribirse como:

$$\omega^{esp}(x) = \beta_4^{esp}(x^4 - 6L^2x^2) + \beta_3^{esp}(x^3 - 3Lx^2) \quad (27)$$

En este trabajo se pretende hallar el valor del módulo de elasticidad E , por lo tanto, siendo este una incógnita no puede determinarse el polinomio anterior. No obstante, suponiendo que se conocen las cantidades (p, q, L, I) , al escribir la ecuación 27 en su forma explícita se tiene:

$$\omega^{esp}(x) = \frac{1}{E} \left[\frac{q}{24I} x^4 + \frac{1}{6I} (p - qL)x^3 + \frac{1}{4I} (qL^2 - 2pL)x^2 \right] \equiv \sigma \Omega^{esp}(x) \quad (28)$$

Donde $\sigma \equiv \frac{1}{E}$ y $\Omega^{esp}(x)$ es una función completamente determinada.

Por consiguiente, es posible calcular el módulo de elasticidad si se compara la función $\omega^{mc}(x)$ con la función $\omega^{esp}(x)$ empleando a σ como parámetro variacional. Para ello, puede considerarse un conjunto arbitrario de puntos $(x_k, \omega^{mc}(x_k))$ con $0 \leq x_k \leq L$ y ajustarles el modelo $\omega^{esp}(x)$. Por simplicidad considérese el conjunto $(x_i, \omega^{mc}(x_i))$ donde x_i son las abscisas del conjunto (x_i, y_i) de n datos experimentales empleado previamente. De la ecuación 21 se obtiene:

⁵¹La etiqueta *mc* se ha añadido a los coeficientes para enfatizar que se han obtenido a partir del ajuste por mínimos cuadrados.

⁵²Nótese que es necesario conocer la longitud de la viga para hallar el valor de los parámetros variacionales.

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^n [\omega^{mc}(x_i) - \omega^{esp}(x_i)] \Omega^{esp}(x_i) = 0 \\
\Rightarrow & \sigma = \frac{\sum_{i=1}^n \omega^{mc}(x_i) \Omega^{esp}(x_i)}{\sum_{i=1}^n [\Omega^{esp}(x_i)]^2} \\
\Rightarrow & E = \frac{\sum_{i=1}^n [\Omega^{esp}(x_i)]^2}{\sum_{i=1}^n \omega^{mc}(x_i) \Omega^{esp}(x_i)}
\end{aligned} \tag{29}$$

Así, el módulo de elasticidad se extrae como una consecuencia de ajustar la deflexión esperada para el conjunto de parámetros (p, q, L, I) a la deflexión experimental. Naturalmente, la determinación del módulo de elasticidad por este método será más precisa conforme $R^2 \rightarrow 1$ y se minimice la incertidumbre asociada a los parámetros (p, q, L, I) .

La teoría de vigas de Euler-Bernoulli es aplicable para el caso de deflexiones pequeñas, vigas delgadas (con un largo mayor a 20 veces su espesor) y la presencia de esfuerzos laterales únicamente, pues en ella no se consideran deformaciones de corte transversal. Una generalización de esta teoría para el caso de deflexiones grandes y vigas con sección transversal uniforme viene dada por la ecuación:

$$EI \frac{d^4 \omega(x)}{dx^4} - \frac{3}{2} EA \left(\frac{d\omega(x)}{dx} \right)^2 \left(\frac{d^2 \omega(x)}{dx^2} \right) = q(x) \tag{30}$$

Dónde A es el área de la sección transversal de la viga. Claramente la ecuación 30 es no lineal, no obstante, se puede llevar a una ecuación de la forma:

$$y''(x) - ay^3 = f(x) \tag{31}$$

Habiéndose empleado el cambio de variable:

$$y = \frac{d\omega}{dx} \tag{32}$$

Y las definiciones:

$$\begin{aligned}
a &= \frac{A}{2I} \\
f(x) &= \frac{1}{EI} \int q(x) dx
\end{aligned} \tag{33}$$

La ecuación 31 puede resolverse numéricamente por métodos como Runge-Kutta ⁵³, de manera que el método de estimación de módulo de Young desarrollado anteriormente puede expandirse al caso de deflexiones largas.

⁵³Para las condiciones iniciales de viga tipo cantiléver.

3.9.3. Aplicación del método a Buckypaper

El método de estimación de módulo de Young descrito en la sección anterior fue diseñado para aplicarlo a Buckypaper considerando las siguientes propiedades del material:

- Es relativamente homogéneo e isotrópico por capas (véase la sección 3.6.3).
- Puede cortarse fácilmente en láminas rectangulares con un largo mucho mayor a su ancho.
- Puede sintetizarse evitando la generación de dobleces o deformaciones superficiales, es decir, la deflexión inicial de las láminas rectangulares puede nulificarse.

Así, el estudio experimental comenzó con la construcción de un montaje capaz de situar una lámina de Buckypaper como la viga tipo cantiléver descrita en la sección anterior. Para ello se diseñó un soporte capaz de ser alineado en cualquier dirección. La lámina de Buckypaper fue empotrada por un extremo empleando un par de placas de poliestireno. Para simular la carga puntual en el extremo libre, se adhirió un pedazo rectangular de opalina blanca en dirección perpendicular al cantiléver (usando cinta adhesiva de doble cara). Este último paso se realizó con extremo cuidado, empleando brazos mecánicos para situar y adherir correctamente la carga (véase la figura 65).

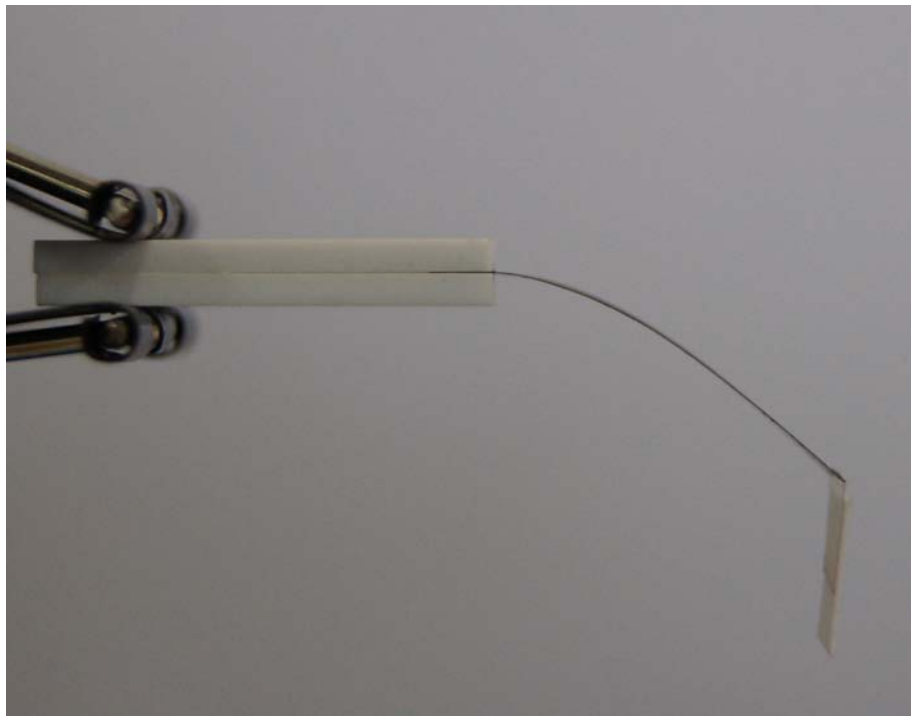


Figura 65: Una lámina de Buckypaper empotrada por un lado y sujeta a una carga aproximadamente puntual en su extremo libre.

La viga fue fotografiada previa y posteriormente a la aplicación de la carga con una cámara profesional Sony Olympus Alpha 900 de 10.5 megapíxeles montada en un trípode de mesa.

El ancho de la viga fue medido empleando un calibrador micrométrico y su espesor fue determinado por SEM. El peso de la viga ⁵⁴ y de la carga fueron obtenidos empleando una microbalanza. Finalmente, el largo de la viga fue determinado vía el software de análisis de imágenes descrito a continuación:

⁵⁴Para determinar el peso efectivo de la viga es necesario conocer su largo, pues una parte de la lámina del Buckypaper queda empotrada (véase la figura 65) cuyo peso no contribuye a la deflexión del cantiléver.

Se creó un programa de análisis de imágenes en Matlab (R2007b) capaz de estimar el largo de la viga L con base en una referencia (el espesor de las placas de poliestireno, medido previamente con un calibrador micrométrico) y de calcular el módulo de Young asociado al Buckypaper mediante el algoritmo descrito en la sección 3.9.2 ⁵⁵. Para ello, el programa digitaliza la viga mostrada en las fotografías a partir de una descomposición en RGB. El tono oscuro del Buckypaper es fácilmente identificable respecto al fondo blanco, las placas de poliestireno y la carga hecha de opalina (véase la figura 65). El programa guía al usuario en cada etapa del cálculo del módulo de Young, partiendo de la imagen del cantiléver previa y posterior a la deflexión. Más aún, se ha compilado como un archivo ejecutable *.exe* capaz de instalarse en cualquier computadora, sin necesidad de poseer una licencia de Matlab. El código del programa puede consultarse en el apéndice anexo al final de este trabajo.

En la figura 66 se muestra el ajuste del modelo de Euler-Bernoulli a la digitalización de la viga mostrada en la figura 65. El valor del coeficiente de determinación es de 0.9997, comprobando que el modelo es satisfactoriamente aplicable al caso de Buckypaper. Nótese que la mayor discrepancia entre el modelo y la viga de Buckypaper se presenta en la sección más cercana al extremo fijo, la cual se debe posiblemente al empleo del modelo de Euler-Bernoulli para pequeñas deflexiones.

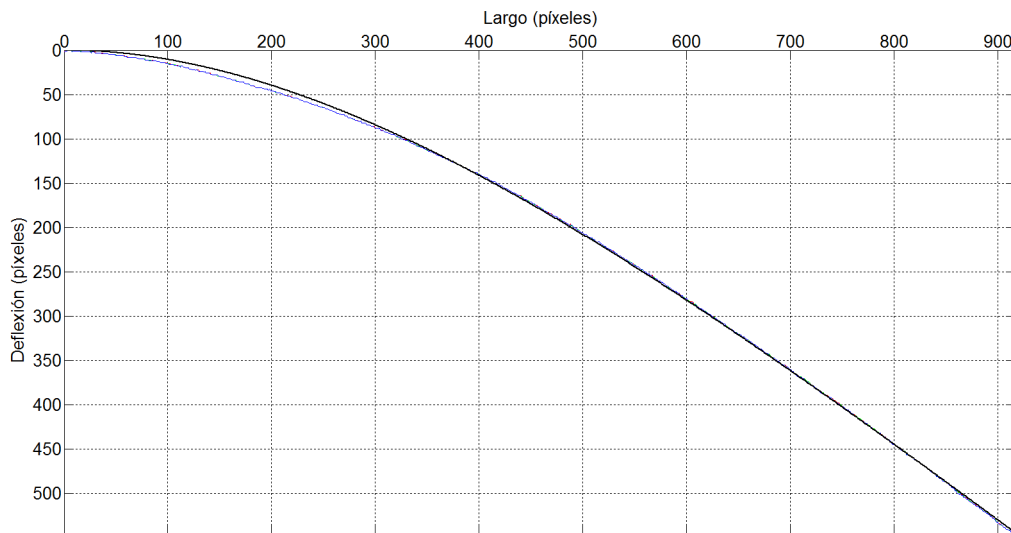


Figura 66: Comparación entre el modelo de Euler-Bernoulli (negro) y la deflexión del Buckypaper mostrado en la figura 65 (color).

Una vez adaptado el modelo de Euler-Bernoulli, el programa pide al usuario el conjunto de parámetros (p, q, I) para generar el polinomio esperado y extraer el módulo de Young E . Las pruebas preliminares de este software estiman el módulo de Young del Buckypaper previamente sintetizado entre $2,5GPa$ y $6,5GPa$, dependiendo de la muestra en cuestión y de una precisa determinación de los parámetros experimentales (p, q, I) . Actualmente se pretende extender el método y mejorar su instrumentación para estudiar sistemáticamente Buckypaper funcionalizado y papel de óxido de grafeno.

3.9.4. Análisis de resultados

Para poner en contexto la estimación anterior, el módulo de Young del poliestireno oscila entre los $3,0GPa$ y los $3,5GPa$ (similar al del Nylon), mientras que el módulo de Young de la madera a lo largo de sus fibras es cercano a los $11GPa$. [89] Más aún, recordando la sección 1.3.3, el módulo de Young para MWCNT's es en promedio $1,8TPa$ y para algunos nanotubos puede ser tan grande como $4,15TPa$. Por lo tanto, el Buckypaper de MWCNT's no parece haber heredado las sobresalientes propiedades mecánicas de los nanotubos individuales.

⁵⁵El algoritmo para pequeñas deflexiones. El software continúa en desarrollo para incluir el análisis no lineal de vigas para deflexiones grandes.

Capítulo 4

4. Epílogo

4.1. Conclusiones particulares

En esta sección se resumen las principales observaciones respecto a la síntesis y funcionalización de Buckypaper con base en los resultados obtenidos a partir del esquema de caracterización descrito en el capítulo 3:

Solubilidad

La caracterización de Buckypaper prístino y funcionalizado mediante pruebas de solubilidad aportó evidencia sustancial relativa al éxito de la funcionalización. El carácter hidrofóbico de las moléculas de amina no permitió la dispersión en agua de Buckypaper funcionalizado, aún después de la aplicación de un estímulo mecánico ultrasónico. Si bien, a diferencia de la caracterización por espectroscopía IR, las pruebas de solubilidad no permiten concluir que el tipo de interacción entre el Buckypaper y el recubrimiento hidrofóbico esté basado en la amidación de grupos carboxílicos.

IR

La caracterización por espectroscopía infrarroja resultó ser una herramienta fundamental. Por un lado, aportó información sobre la naturaleza de los nanotubos de carbono y el Buckypaper previa a la funcionalización. Mostró la presencia de grupos funcionales formados en la síntesis de los nanotubos y en su posterior oxidación, principalmente metilo y carboxilo, siendo este último crucial en el proceso de amidación (véase la sección 1.5.3). Por otra parte, evidenció la presencia de grupos amino añadidos al Buckypaper durante la etapa de funcionalización y permitió comprobar que estos interactuaron térmicamente con grupos carboxilo, lográndose la formación de grupos amida (mayormente para el caso de BP-ODA) y por consiguiente, una funcionalización covalente.

Raman

La caracterización por espectroscopía Raman resultó ser muy pobre salvo por la notable diferencia entre el espectro asociado a BP-AP y el correspondiente al material prístino. No obstante, fue posible observar las bandas típicas de MWCNT's con una cantidad moderada de impurezas. Así, esta técnica de caracterización resultó más útil como una herramienta de certificación de los nanotubos empleados en la síntesis de Buckypaper. Cabe señalar que a-priori no se esperaban resultados fundamentales de esta técnica de caracterización. La diferencia entre nanotubos de carbono y Buckypaper es básicamente una interacción por fuerzas de Van der Waals, cuya magnitud es ampliamente inferior a la asociada con vibraciones moleculares.

Sin embargo, la caracterización por espectroscopía Raman podría representar una mayor utilidad al estudiar la funcionalización de nanotubos de carbono aislados, o bien, de Buckypaper sintetizado a partir de nanotubos de carbono pre-funcionalizados. Como lo mostró el espectro Raman de BP-AP, es posible percibir modos de vibración de sustituyentes sobre el cuerpo del nanotubo.

AFM

La obtención de imágenes de Buckypaper por microscopía de fuerza atómica permitió observar una disminución sustancial de la calidad de la imagen al estudiar muestras funcionalizadas. La física con la cual se lleva a cabo la interacción entre la muestra y la punta del AFM sugiere que la disminución de calidad se debe a una alteración del campo eléctrico superficial, probablemente debida a la presencia de moléculas de amina en interacción con el cuerpo de los nanotubos sobre la superficie del Buckypaper. Por otra parte, se observó una distribución aleatoria de nanotubos de carbono con una topografía fuertemente ramificada. No se observó evidencia de funcionalización al analizar el factor de rugosidad Ra de la superficie.

SEM

El estudio de Buckypaper por SEM aportó una ligera evidencia de funcionalización basada en la reducción del espacio entre nanotubos para las muestras funcionalizadas. Este fenómeno puede deberse al aparente ensanchamiento de los nanotubos tras ser recubiertos por los sustituyentes empleados en la funcionalización. No obstante, la información más valiosa aportada por SEM es la observación de una distribución aleatoria de nanotubos de carbono y de las diferencias morfológicas entre la cara del Buckypaper en contacto con el filtro y la cara en contacto con la suspensión. Más aún, se aprecia que el crecimiento del Buckypaper durante la filtración no es homogéneo, siendo este uniforme por capas o láminas pero heterogéneo en dirección de su espesor.

TGA

El estudio termogravimétrico de Buckypaper arrojó diferencias sustanciales entre las curvas de pérdida de masa de las muestras funcionalizadas y las del material prístino. La presencia de múltiples zonas de degradación en las curvas asociadas con Buckypaper funcionalizado sugieren la descomposición de aminas depositadas o en interacción covalente sobre el cuerpo de los nanotubos. Por otra parte, se evidenció la presencia de grupos oxigenados generados durante el tratamiento con ácido de los MWCNT's. Cabe destacar que el análisis permitió observar la descomposición de la red tubular.

Conductividad

Se obtuvo un ligero aumento en la conductividad de las muestras de Buckypaper funcionalizado respecto al material prístino y se observó un comportamiento electrónico óhmico sustentado parcialmente en la aleatoriedad de la distribución de los nanotubos formando al Buckypaper. El comportamiento no óhmico de los nanotubos individuales no se hizo presente en el Buckypaper, sugiriendo que el transporte electrónico es el resultado de un fenómeno global característico del material en bulto.

Propiedades mecánicas

El módulo de Young del Buckypaper prístino sintetizado oscila entre los $2,5GPa$ y los $6,5GPa$, obtenido a partir de un modelo lineal de medio continuo que mostró ser satisfactoriamente aplicable al material. El valor obtenido es significativamente menor al correspondiente a nanotubos aislados. Esto implica que la elasticidad del Buckypaper está gobernada por las interacciones entre los nanotubos formando al material en bulto y no por su respuesta individual a la deformación.

4.2. Conclusiones generales

En esta sección se resumen las conclusiones generales respecto a la síntesis, funcionalización y caracterización de Buckypaper, así como los objetivos alcanzados por la elaboración de este trabajo.

- A partir de una extensa investigación bibliográfica y una amplia labor experimental, se logró obtener una receta de síntesis de Buckypaper propia del laboratorio de bionanotecnología del CCADET. Esta permite la fabricación de Buckypaper de buena calidad; de forma reproducible, relativamente económica y con poco impacto ambiental.
- El método de funcionalización en fase de gas descrito en la sección 1.5.2 fue adaptado exitosamente al caso de Buckypaper, haciendo posible la modificación de un material desde un enfoque más económico y ecológicamente amigable.
- Como lo muestra la caracterización, la funcionalización de Buckypaper empleando AP, DAN y ODA es posible empleando las técnicas libres de solventes englobadas en la funcionalización por fase de gas. A pesar de lo sencillo del método, se obtuvieron materiales de Buckypaper derivado con aminas, libres de contaminación con sustancias químicas empleadas en largos y nocivos métodos de recirculación. La ausencia de dicha contaminación es particularmente útil en diversas aplicaciones que van desde la nanoelectrónica hasta la nanomedicina. [79]
- La caracterización de Buckypaper implicó el conocimiento teórico y práctico de al menos 8 técnicas de evaluación con uso frecuente en investigación de materiales (para un nivel tanto científico como industrial). Así, ésta tesis forma parte de un proyecto realista de investigación en materiales.

4.3. Buckypaper en la UNAM

El paso más natural que habría de seguir a la obtención de una receta de síntesis y un método eficiente de funcionalización, es el desarrollo de una aplicación. El hecho de que pueda sintetizarse Buckypaper de calidad en la UNAM abre la puerta a múltiples líneas de investigación y desarrollo tecnológico empleando dicho material como materia prima. Por su parte, el hecho de que pueda funcionalizarse Buckypaper en la UNAM da cabida a múltiples cuestionamientos: ¿El Buckypaper funcionalizado es compatible con sistemas biológicos?, ¿Pueden desarrollarse distintos tipos de sensores aprovechando las propiedades de las moléculas empleadas en la funcionalización?, ¿Puede aplicarse este material a la dosificación controlada de medicamentos?, etc.

Lo interesante de estas preguntas, que no necesariamente un físico debe responder, es que todas se basan en un material que ya existe, o mejor aún, que se fabrica dentro de la universidad. El mejor legado que este trabajo puede tener, es la utilización del Buckypaper de la UNAM por cualquier dependencia o investigador que desee desarrollar una idea orientada a su propio campo de investigación. En este sentido, el CCADET (Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico) estará cumpliendo con su objetivo: el desarrollo de un producto, una tecnología, que por definición no debe quedarse en un nivel de ciencia básica, sino servir a la comunidad universitaria.

Referencias

- [1] University of Kentucky Center for Applied Energy Research, Carbon Materials research Group, Copyright © 1995-2015, All rights reserved, Updated: March 21, 2015. <http://www.caer.uky.edu/carbon/history/carbonhistory.shtml>
- [2] Sir James Jeans, *The Mysterious Universe*, Cambridge University Press, 1930.
- [3] Eric Roston, *The Carbon Age: How Life's Core Element Has Become Civilization's Greatest Threat*, Walker & Company, New York, 2009.
- [4] Thomas Jefferson National Accelerator Facility, Office of Science Education, Web Page maintained by Steve Gagnon. <http://education.jlab.org/itselemental/ele006.html>
- [5] Adrian P. Sutton, *Electronic Structure of Materials*, Oxford University Press, 1993.
- [6] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, 1955.
- [7] W. W. Porterfield, *Inorganic Chemistry: A Unified Approach*, 2nd Ed., Academic Press, 1993.
- [8] Kita, M. and Uemura, D. (2010), Marine huge molecules: the longest carbon chains in natural products. *Chem. Rec.*, 10: 48–52. DOI: 10.1002/tcr.200900030
- [9] *Competition Science Vision* (monthly magazine), Elements of group IVA, August 2000, 781.
- [10] John E. McMurry, *Organic Chemistry*, 8th Ed., Brooks/Cole Cengage Learning, 2012.
- [11] Housecroft et al., *Inorganic Chemistry*, 4th Ed., Pearson, 2012.
- [12] Jing B. Wang, Paul C. Abbott, and Jim F. Williams, *Visualizing Atomic Orbitals*, Department of Physics, University of Western Australia, Nedlands WA 6907, Australia, paul@physics.uwa.edu.au, wang@physics.uwa.edu.au
- [13] Guenther Gsaller, Wolfram Demonstrations Project, "Visualizing Atomic Orbitals", Published: June 12, 2007. <http://demonstrations.wolfram.com/VisualizingAtomicOrbitals/>
- [14] Peter Atkins, Ronald Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 4th Ed., Oxford University Press, 2005.
- [15] Susan E. Barrows and Thomas H. Eberlein, Understanding Rotation about a C=C Double Bond, *Journal of Chemical Education* 2005 82 (9), 1329, DOI: 10.1021/ed082p1329
- [16] Patent: Carbamic acid compounds comprising an amide linkage as hdac inhibitors, WO 2002026696 A1.
- [17] Kim YB, Lee KH, Sugita K, Yoshida M, Horinouchi S., Oxamflatin is a novel antitumor compound that inhibits mammalian histone deacetylase, *Oncogene*. 1999 Apr 15; 18(15):2461-70. PMID: 10229197.
- [18] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C., *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, San Diego Academic press, 1996.
- [19] David Sederberg, National Center for Learning and Teaching Nanoscale Science and Engineering, Purdue University. http://web.ics.purdue.edu/~dsederbe/?page_id=297
- [20] William B. Jensen, The Origin of the Term Allotrope, *Journal of Chemical Education* 2006 83 (6), 838, DOI: 10.1021/ed083p838
- [21] Lavoisier (1772), First memoir on the destruction of diamond by fire, *History of the Royal Academy of Sciences. With the Memoirs of Mathematics and Physics*, part 2, 564-591.
- [22] J. D. Bernal, The Structure of Graphite, *Proc. R. Soc. Lond. A* 1924 106 749-773; Published 1 December 1924, DOI: 10.1098/rspa.1924.0101.

- [23] Bragg, W.H. & Bragg, W.L., The Structure of the Diamond. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1913: 89, pp.277-291.
- [24] Phillip Hoffman, Copyright © 2007, All rights reserved. <http://users-phys.au.dk/philip/pictures/physicsfigures/node4.html>
- [25] L. Tisza. Zeitschrift für Physik, 82, 48 (1933).
- [26] K.S. Pitzer and E. Clementi. J. Am. Chem. Soc., 81, 4477 (1959).
- [27] Anke Krueger, Carbon nanomaterials, Beilstein J. Org. Chem. 2014, 10, 1785–1786. DOI:10.3762/bjoc.10.186
- [28] New Advances in Carbon nanomaterials, Faraday Discussion 173, 03 September 2014, London, UK. <http://www.rsc.org/ConferencesAndEvents/RSCConferences/FD/FD173/>
- [29] H.W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. E Curl, and R. E. Smalley. Nature (London), 318, 162 (1985).
- [30] Otakar Frank, Graphene Group, J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry. <http://www.nanocarbon.cz/research.html>
- [31] Konstantin S. Novoselov, Graphene: Materials in the Flatland, Nobel Lecture, 08 December, 2010.
- [32] Albert G. Nasibulin et al., A novel hybrid carbon material, Nature Nanotechnology 2, 156 - 161 (2007), DOI:10.1038/nnano.2007.37
- [33] Georgios K. Dimitrakakis, Emmanuel Tylianakis, and George E. Froudakis, Pillared Graphene: A New 3-D Network Nanostructure for Enhanced Hydrogen Storage, Nano Letters 2008 8 (10), 3166-3170, DOI: 10.1021/nl801417w
- [34] Marc Monthieux, Vladimir L. Kuznetsov, Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?, Carbon 44(9), 1621-1623, August 2006. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.03.019
- [35] S. Iijima. Nature (London), 354, 56 (1991).
- [36] Collins PG, Avouris P., Nanotubes for electronics, Sci Am. 2000 Dec; 283(6):62-9, PMID: 11103460
- [37] Rodney Andrews, David Jacques, Dali Qian, and Terry Rantell, Multiwall Carbon Nanotubes: Synthesis and Application, Accounts of Chemical Research 2002 35 (12), 1008-1017, DOI: 10.1021/ar010151m
- [38] Szabó, A., Perri, C., Csató, A., Giordano, G., Vuono, D., Nagy, J.B., Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials. Materials 2010, 3, 3092-3140, DOI: 10.3390/ma3053092
- [39] Yacamàn, M.J., Yoshida, M.M., Rendon, L., Santiesteban, J.G., Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. Appl. Phys. Lett. 1993, 62, 202–204.
- [40] Gore and Anup Sane (2011), Flame Synthesis of Carbon Nanotubes, Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications, Dr. Siva Yellampalli (Ed.), ISBN: 978-953-307-497-9, InTech, DOI: 10.5772/21012.
- [41] Mineo Hiramatsu and Masaru Hori (2011), Aligned Growth of Single-Walled and Double-Walled Carbon Nanotube Films by Control of Catalyst Preparation, Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications, Dr. Siva Yellampalli (Ed.), ISBN: 978-953-307-497-9, InTech, DOI: 10.5772/17657.
- [42] The picture is not subject to copyright policies. <http://phycomp.technion.ac.il/talimu/structure.html>

- [43] Technovation Unified, Copyright ©, All rights reserved. <http://www.technovation-unified.com/>
- [44] Xu Xie, Long Ju, Xiaofeng Feng, Yinghui Sun, Ruifeng Zhou, Kai Liu, Shoushan Fan, Qunqing Li, and Kaili Jiang, Controlled Fabrication of High-Quality Carbon Nanoscrolls from Monolayer Graphene, *Nano Letters* 2009 9 (7), 2565-2570, DOI: 10.1021/nl900677y
- [45] Nanostructured & Amorphous Materials, Inc., Copyright ©, All rights reserved. http://www.nanoamor.com/carbon_nanotubes.nanofibers.graphene
- [46] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, and H. W. Kroto. *J. Phys. Chem. Solids*, 54, 1841 (1993).
- [47] J.W. Mintmire and C. T. White. *Carbon*, 33, 893 (1995).
- [48] J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N.H. Thomson, A.J. Kulik, L. Forró, W. Benoit, L. Zuppiroli, Mechanical properties of carbon nanotubes, *Applied Physics A*, September 1999, Volume 69, Issue 3, pp 255-260, DOI: 10.1007/s003390050999
- [49] E. W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber: *Science* 277, 1971 (1997)
- [50] R.A. Jishi, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, 47, 16671 (1993).
- [51] P.R. Wallace. *Phys. Rev.*, 71, 622 (1947).
- [52] C.H. Olk and J. P. Heremans. *J. Mater. Res.*, 9, 259 (1994).
- [53] Sears, K.; Dumée, L.; Schütz, J.; She, M.; Huynh, C.; Hawkins, S.; Duke, M.; Gray, S. Recent Developments in Carbon Nanotube Membranes for Water Purification and Gas Separation. *Materials* 2010, 3, 127-149. DOI: 10.3390/ma3010127
- [54] Zhi Wang, Zhiyong Liang, Ben Wang, Chuck Zhang, Leslie Kramer, Processing and property investigation of single-walled carbon nanotube (SWNT) buckypaper/epoxy resin matrix nanocomposites, *Composites: Part A*, Vol. 35, pp. 1225-1232, 2004. DOI: 10.1016/j.compositesa.2003.09.029
- [55] Whitby, Raymond, Fukuda, T., Maekawa, T., James, Stuart and Mikhalovsky, Sergey (2008) Geometric control and tuneable pore size distribution of buckypaper and buckydiscs *Carbon*, 46 (6). pp. 949-956. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.02.028
- [56] Wang, D., Song, P., Liu, C., Wu, W., Fan, S. (2008). Highly Oriented Carbon Nanotube Papers Made of Aligned Carbon Nanotubes. *Nanotechnology*. 19 (7), 1-6. DOI:10.1088/0957-4484/19/7/075609
- [57] M. Kamalvand et al., The Effect of Filter Type, Concentration and Type of carbon Nanotube on the Buckypaper Surface Quality, *Int. J. Nanosci.* 10, 19 (2011). DOI: 10.1142/S0219581X1100765X
- [58] Jianwei Zhang, Dazhi Jiang, Hua-Xin Peng, A pressurized filtration technique for fabricating carbon nanotube buckypaper: Structure, mechanical and conductive properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 184, 15 January 2014, Pages 127-133, ISSN 1387-1811, DOI:10.1016/j.micromeso.2013.10.012
- [59] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon*, Volume 46, Issue 6, May 2008, Pages 833-840, ISSN 0008-6223, DOI:10.1016/j.carbon.2008.02.012
- [60] Qiang Wu, Wei Zhu, Chuck Zhang, Zhiyong Liang, Ben Wang, Study of fire retardant behavior of carbon nanotube membranes and carbon nanofiber paper in carbon fiber reinforced epoxy composites, *Carbon*, Volume 48, Issue 6, May 2010, Pages 1799-1806, ISSN 0008-6223, DOI:10.1016/j.carbon.2010.01.023
- [61] J Fraysse, A.I Minett, O Jaschinski, G.S Duesberg, S Roth, Carbon nanotubes acting like actuators, *Carbon*, Volume 40, Issue 10, August 2002, Pages 1735-1739, ISSN 0008-6223, DOI:10.1016/S0008-6223(02)00041-6

- [62] Laith Hussein, Gerald Urban and Michael Krüger, Fabrication and characterization of buckypaper-based nanostructured electrodes as a novel material for biofuel cell applications, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 5831-5839, DOI: 10.1039/C0CP02254C
- [63] Do QH, Zeng C, Zhang C, Wang B, Zheng J., Supercritical fluid deposition of vanadium oxide on multi-walled carbon nanotube buckypaper for supercapacitor electrode application, *Nanotechnology*. 2011 Sep 7; 22(36):365402. DOI: 10.1088/0957-4484/22/36/365402
- [64] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, International Union of Pure and Applied Chemistry, Copyright ©1997-2006. <http://old.iupac.org/publications/compendium/>
- [65] Vinod Gupta and Tawfik A. Saleh (2011). Syntheses of Carbon Nanotube-Metal Oxides Composites; Adsorption and Photo-degradation, *Carbon Nanotubes - From Research to Applications*, Dr. Stefano Bianco (Ed.), ISBN: 978-953-307-500-6, InTech, DOI: 10.5772/18009
- [66] Basiuk VA, Basiuk EV, Solvent-free functionalization of carbon nanomaterials, In: Basiuk VA, Basiuk EV (editors), *Green Processes for Nanotechnology: From inorganic to bio-inspired nanomaterials*, New York, Springer, 2015, Pages 163-205 (and the references cited in this chapter).
- [67] Stephen A. Lawrence, *Amines: Synthesis, Properties and Applications*, Cambridge University Press, 2004.
- [68] Aminopyrene, Royal Society of Chemistry, Copyright © 2015. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.14613.html>
- [69] 1,5-Diaminonaphthalene, Royal Society of Chemistry, Copyright © 2015. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.15851.html>
- [70] 1 Octadecylamine, International Programme on Chemical Safety, Copyright © 2004-2012. <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics1365.htm>
- [71] L. Hussein and G. Urban, An Abiotically Catalyzed Glucose Fuel Cell Based on Decorated Buckypaper, 14th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences 3 - 7 October 2010, Groningen, The Netherlands. 978-0-9798064-3-8/ μ TAS 2010/\$20©2010 CBMS
- [72] Geckeler KE, Premkumar T. Carbon nanotubes: are they dispersed or dissolved in liquids? *Nanoscale Research Letters*. 2011; 6(1):136. DOI: 10.1186/1556-276X-6-136
- [73] Charles B. Abrams, IR Tutor v1.0 (computer software), Perkin Elmer Corporation, Copyright © 1992.
- [74] John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto and Chris W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd Ed., Academic Press, 2003.
- [75] Agilent Technologies 5500 Scanning Probe Microscope, User's Guide, Copyright © Agilent Technologies, Inc., 2008.
- [76] Degarmo E. Paul, Black J., Kohser Ronald A., *Materials and Processes in Manufacturing*, 9th Ed., John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [77] A. Ansón-Casaos, J.M. González-Domínguez, E. Terrado, M.T. Martínez, Surfactant-free assembling of functionalized single-walled carbon nanotube buckypapers, *Carbon*, Volume 48, Issue 5, April 2010, Pages 1480-1488, ISSN 0008-6223, DOI: 10.1016/j.carbon.2009.12.043
- [78] *Scanning Electron Microscope A to Z, Basic Knowledge for Using the SEM*, Copyright © JEOL USA, Inc., 2015.
- [79] Elena V. Basiuk, Itzel J. Ramírez-Calera, Victor Meza-Laguna, Edgar Abarca-Morales, Luis Pérez, et al., Solvent-free functionalization of carbon nanotube buckypaper with amines, *Applied Surface Science*, DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.09.252

- [80] A. W. Coats, J. P. Redfern, Thermogravimetric analysis. A review, *Analyst*, 1963, 88, 906-924, DOI: 10.1039/AN9638800906
- [81] TGA 2, Copyright © 4/5015 Mettler-Toledo AG, 30247078.
- [82] Luis Armando Pérez Rey, Estudio espectroscópico, microscópico y de propiedades eléctricas de compuestos nanohíbridos de óxido de grafeno y nanotubos de carbono, Tesis de Licenciatura en Física, Facultad de Ciencias, UNAM, 2015.
- [83] Physical properties of sea water, Kaye & Laby Tables of Physical & Chemical Constants, National Physical Laboratory, Copyright © 2015. <http://www.kayelaby.npl.co.uk/general-physics/2.7/2.7.9.html>
- [84] Hugh O. Pierson, Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and applications, Noyes Publications, 1993.
- [85] Jian-Hao Chen, Chaun Jang, Shudong Xiao, Masa Ishigami, Michael S. Fuhrer, Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂, *Nature Nanotechnology* 3, 206 - 209 (2008), DOI:10.1038/nnano.2008.58
- [86] Poon B., Rittel D., Ravichandran G., An analysis of nanoindentation in linearly elastic solids. *International Journal of Solids and Structures*. 2008. 45 (24): 6018. doi:10.1016/j.ijsolstr.2008.07.021
- [87] Agilent Technologies T150 Universal Testing Machine, User's Guide, Copyright © Agilent Technologies, Inc., 2013.
- [88] Timoshenko S., History of strength of materials, McGraw-Hill New York, 1953.
- [89] Elastic Properties and Young Modulus for some Materials, The Engineering ToolBox, Retrieved 2012-01-06. http://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d_417.html

Apéndice

Programa de Matlab (R2007b) empleado para la construcción de las gráficas de topografía tridimensional, sección transversal de topografía y para el cálculo del factor de rugosidad Ra mostrado en las figuras 50 a 53.

```
function Ra = rugosidad(l, res)

%BP.txt
%AP.txt
%DAN.txt
%ODA.txt

prompt='Nombre del archivo: ';
z=1000*importdata(input(prompt, 's'));

x=(1:res)*(l/res);
y=(1:res)*(l/res);

for i=1:res
    for j=1:res
        A(i, j)=z(res*(i-1)+j)-min(z);
    end
end

cte=mean(A(res/2,1:res));
recta=cte*ones(1, res);

figure(1)
surf(x, y, A, 'edgecolor', 'none')
xlabel('\mum')
ylabel('\mum')
zlabel('nm')
figure(2)
plot(x, A(res/2, 1:res))
hold on;
plot(x, recta)
xlabel('\mum')
ylabel('nm')
grid on

total=0;
for i=1:res
    n=0;
    suma=0;
    m=mean(A(i, 1:res));
    for j=1:(res-2)
        if (A(i, j+1)-A(i, j)) * (A(i, j+2)-A(i, j+1)) < 0
            n=n+1;
            zr=abs(m-A(i, j+1));
            suma=suma+zr;
        else continue
        end
    end
    parcial=suma/n;
    total=total+parcial;
end

Ra=total/res;
```


Programa de Matlab (R2007b) empleado para el cálculo del módulo de Young de Buckypaper conforme a la teoría de vigas de Euler-Bernoulli (deflexiones pequeñas).

```

disp('Siga las instrucciones del programa para determinar el modulo de elasticidad'...
' E de la muestra a analizar')
fprintf('\n');

%Análisis de imagen previa a la deflexion
%-----
%-----

%Apertura del archivo de imagen.jpg
%(Se consulta la informacion de la imagen y su resolucioin)

pregunta='Nombre del archivo de la imagen del cantilever previa a la deflexion:      ';
archivo=input(pregunta,'s');
fprintf('\n');
O=imread(archivo);
info=imfinfo(archivo);
disp(info);

%Herramienta de calibracion de imagen
%-----

disp('Demarcacion de la region del patron de calibracion.')
disp('Traza un rectangulo sobre la imagen haciendo click izquierdo sobre cada vertice'...
' para demarcar la region del patron de calibracion.')
fprintf('\n');

pause(6)

figure('Name',archivo,'NumberTitle','off')
set(gcf,'units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
image(O)

w=ginput(1);
x=ginput(1);
y=ginput(1);
z=ginput(1);

close

w=round(w);
x=round(x);
y=round(y);
z=round(z);

minX=min([w(1) x(1) y(1) z(1)]);
maxX=max([w(1) x(1) y(1) z(1)]);
minY=min([w(2) x(2) y(2) z(2)]);
maxY=max([w(2) x(2) y(2) z(2)]);

disp('Medicion del patron de calibracion.')
disp('Haz clic sobre los dos puntos que definan los extremos del patron de calibracion.')
fprintf('\n');

pause(6)

Calib=O(minY:maxY,minX:maxX,1:3);

figure('Name','Calibration before deflection','NumberTitle','off')
set(gcf,'units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
image(Calib)

point1=ginput(1);
point2=ginput(1);

close

distance=round(sqrt((point1(1)-point2(1))^2+(point1(2)-point2(2))^2));

disp('Cual es la longitud del patron de calibracion en centimetros (cm)?')

```

```

fprintf('\n');
patron=input('');
fprintf('\n');

pixel=patron/distance;

%Herramienta de calculo del largo del cantilever
%-----

disp('Demarcacion de la region del cantilever.')
disp('Traza un rectangulo sobre la imagen haciendo click izquierdo sobre cada vertice'...
' para demarcar la region del cantilever.')
fprintf('\n');

pause(6)

figure('Name',archivo,'NumberTitle','off')
set(gcf,'units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
image(O)

w=ginput(1);
x=ginput(1);
y=ginput(1);
z=ginput(1);

close

w=round(w);
x=round(x);
y=round(y);
z=round(z);

minX=min([w(1) x(1) y(1) z(1)]);
maxX=max([w(1) x(1) y(1) z(1)]);
minY=min([w(2) x(2) y(2) z(2)]);
maxY=max([w(2) x(2) y(2) z(2)]);

disp('Medicion del largo del cantilever.')
disp('Haz clic sobre los dos puntos que definan los extremos del cantilever.')
fprintf('\n');

pause(6)

Calib=O(minY:maxY,minX:maxX,1:3);

figure('Name','Large selection','NumberTitle','off')
set(gcf,'units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
image(Calib)

point1=ginput(1);
point2=ginput(1);

close

large=round(sqrt((point1(1)-point2(1))^2+(point1(2)-point2(2))^2));

Lcm=large*pixel;

disp('El largo del cantilever es:')
fprintf('\n');
disp([num2str(Lcm), ' cm '])
fprintf('\n');

%Análisis de imagen posterior a la deflexion
%-----
%-----

%Apertura del archivo de imagen.jpg
%(Se consulta la informacion de la imagen y su resolucio)

pregunta='Nombre del archivo de la imagen del cantilever posterior a la deflexion: ';
archivo=input(pregunta,'s');
fprintf('\n');

```

```

T=imread(archivo);
info=imfinfo(archivo);
disp(info);

%Herramienta de calibracion de imagen
%-----

disp('Demarcacion de la region del patron de calibracion.')
disp('Traza un rectangulo sobre la imagen haciendo click izquierdo sobre cada vertice'...
' para demarcar la region del patron de calibracion.')
fprintf('\n');

pause(6)

figure('Name',archivo,'NumberTitle','off')
set(gcf,'units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
image(T)

w=ginput(1);
x=ginput(1);
y=ginput(1);
z=ginput(1);

close

w=round(w);
x=round(x);
y=round(y);
z=round(z);

minX=min([w(1) x(1) y(1) z(1)]);
maxX=max([w(1) x(1) y(1) z(1)]);
minY=min([w(2) x(2) y(2) z(2)]);
maxY=max([w(2) x(2) y(2) z(2)]);

disp('Medicion del patron de calibracion.')
disp('Haz clic sobre los dos puntos que definan los extremos del patron de calibracion.')
fprintf('\n');

pause(6)

Calib=T(minY:maxY,minX:maxX,1:3);

figure('Name','Calibration after deflection','NumberTitle','off')
set(gcf,'units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
image(Calib)

point1=ginput(1);
point2=ginput(1);

close

distance=round(sqrt((point1(1)-point2(1))^2+(point1(2)-point2(2))^2));

disp('Cual es la longitud del patron de calibracion en centimetros (cm)?')
fprintf('\n');
patron=input('');
fprintf('\n');

pixel=patron/distance;
cm=1/pixel;

%Determinacion del largo del cantilever en pixeles
%-----

Lpix=Lcm*cm;

%Demarcacion gruesa de la region del cantilever
%-----

disp('Demarcacion gruesa de la region del cantilever.')

select=1;

```

```

while select==1

    disp('Traza un rectangulo sobre la imagen haciendo click izquierdo sobre cada vertice'...
        ' para demarcar la region del cantilever.')

    pause(6)

    figure('Name','Selection','NumberTitle','off')
    set(gcf,'units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
    image(T)

    w=ginput(1);
    x=ginput(1);
    y=ginput(1);
    z=ginput(1);

    close

    disp('Deseas volver a seleccionar la region? Si=1, No=0.')
    fprintf('\n');
    select=input('');
    fprintf('\n');

end

%Construccion del rectangulo seleccionado

w=round(w);
x=round(x);
y=round(y);
z=round(z);

minX=min([w(1) x(1) y(1) z(1)]);
maxX=max([w(1) x(1) y(1) z(1)]);
minY=min([w(2) x(2) y(2) z(2)]);
maxY=max([w(2) x(2) y(2) z(2)]);

Coarse=T(minY:maxY,minX:maxX,1:3);

disp('Tamano de imagen gruesa:')
disp(size(Coarse))

%Demarcacion fina de la region del cantilever
%-----

disp('Demarcacion fina de la region del cantilever.')

select=1;

while select==1

    disp('Traza un rectangulo sobre la imagen haciendo click izquierdo sobre cada vertice'...
        ' para demarcar la region del cantilever.')

    pause(6)

    figure('Name','Region (coarse)','NumberTitle','off')
    set(gcf,'units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
    image(Coarse)

    w=ginput(1);
    x=ginput(1);
    y=ginput(1);
    z=ginput(1);

    close

    disp('Deseas volver a seleccionar la region? Si=1, No=0.')
    fprintf('\n');
    select=input('');
    fprintf('\n');

```

```

end

%Construccion del rectangulo seleccionado

w=round(w);
x=round(x);
y=round(y);
z=round(z);

minX=min([w(1) x(1) y(1) z(1)]);
maxX=max([w(1) x(1) y(1) z(1)]);
minY=min([w(2) x(2) y(2) z(2)]);
maxY=max([w(2) x(2) y(2) z(2)]);

Fine=Coarse(minY:maxY,minX:maxX,1:3);

disp('Tamano de imagen fina:')
disp(size(Fine))

figure('Name','Region (fine)','NumberTitle','off')
image(Fine)

ResF=size(Fine);
Hf=ResF(1);
Wf=ResF(2);

%Definicion de las matrices R(1), G(2) y B(3)
%-----

R=Fine(1:Hf,1:Wf,1);
G=Fine(1:Hf,1:Wf,2);
B=Fine(1:Hf,1:Wf,3);

%Definicion de gradientes de color RGB aislados

Rmap=[(0:255)'/255,zeros(256,2)];
Gmap=[zeros(256,1),(0:255)'/255,zeros(256,1)];
Bmap=[zeros(256,2),(0:255)'/255];

%Grafica de las matrices RGB en color real
%-----

figure('Name','Red','NumberTitle','off')
surf(R,'facecolor','texturemap','edgecolor','none')
colormap(Rmap)
set(gca,'xlim',[1 Wf],'ylim',[1 Hf],'zlim',[0 255])
view(0,-90)

%-----

figure('Name','Green','NumberTitle','off')
surf(G,'facecolor','texturemap','edgecolor','none')
colormap(Gmap)
set(gca,'xlim',[1 Wf],'ylim',[1 Hf],'zlim',[0 255])
view(0,-90)

%-----

figure('Name','Blue','NumberTitle','off')
surf(B,'facecolor','texturemap','edgecolor','none')
colormap(Bmap)
set(gca,'xlim',[1 Wf],'ylim',[1 Hf],'zlim',[0 255])
view(0,-90)

%Demarcacion del cantilever
%-----

[valueR,indexR]=min(R);
[valueG,indexG]=min(G);
[valueB,indexB]=min(B);

%Matriz del cantilever

```

```

RGB=zeros (Hf,Wf);

for i=1:Wf;
    RGB(indexR(i),i)=1;
    RGB(indexG(i),i)=1;
    RGB(indexB(i),i)=1;
end

figure('Name','BeamMatrix','NumberTitle','off')
surf(RGB)
colormap(hot)
set(gca,'xlim',[1 Wf],'ylim',[1 Hf],'zlim',[0 255])
view(0,-90)

%Grafica indicial del cantilever con aportaciones RGB

i=1:Wf;

figure('Name','BeamRGB','NumberTitle','off')
plot(i,indexR,'r',i,indexG,'g',i,indexB,'b')
set(gca,'XAxisLocation','top')
set(gca,'YDir','Reverse')
set(gca,'xlim',[1 Wf],'ylim',[1 Hf])
xlabel('Largo (pixeles)','FontSize',14)
ylabel('Deflexion (pixeles)','FontSize',14)

%Aplicacion del metodo de minimos cuadrados
%Modelo de Euler-Bernoulli
%-----

%Parametros no-mixtos

a=0;
for i=0:Wf-1;
    a(((i^3)-3*Lpix*(i^2))*((i^3)-3*Lpix*(i^2)))+a;
end

b=0;
for i=0:Wf-1;
    b(((i^4)-6*(Lpix^2)*(i^2))*((i^3)-3*Lpix*(i^2)))+b;
end

c=0;
for i=0:Wf-1;
    c(((i^4)-6*(Lpix^2)*(i^2))*((i^4)-6*(Lpix^2)*(i^2)))+c;
end

%Matriz de ordenadas promedio RGB

indexRGB=zeros(1,Wf);
for i=1:Wf;
    indexRGB(i)=(indexR(i)+indexG(i)+indexB(i))/3;
end

%Parametros mixtos

r3=0;
for i=0:Wf-1;
    r3(((i^3)-3*Lpix*(i^2))*(indexRGB(i+1)-1))+r3;
end

r4=0;
for i=0:Wf-1;
    r4(((i^4)-6*(Lpix^2)*(i^2))*(indexRGB(i+1)-1))+r4;
end

%Obtencion de los coeficientes polinomicos

Syst=[a,b;b,c];
Res=[r3,r4];

Beta=inv(Syst)*Res';

```

```

Beta4=Beta(2);
Beta3=Beta(1);
Beta2=-((6*Beta4*(Lpix^2))+(3*Beta3*Lpix));

disp('La ecuacion del cantilever en pixeles es:')
fprintf('\n');
disp([num2str(Beta4), ' x^4 ', num2str(Beta3), ' x^3 + ', num2str(Beta2), ' x^2'])
fprintf('\n');

%Obtencion del coeficiente de determinacion

yAv=mean(indexRGB);

SSTotal=0;
for i=1:Wf
    SSTotal=((indexRGB(i)-1)-yAv)^2+SSTotal;
end

SSRes=0;
for i=0:Wf-1
    SSRes=((indexRGB(i+1)-1)-((Beta4*(i^4))+(Beta3*(i^3))+(Beta2*(i^2))))^2+SSRes;
end

R2=1-(SSRes/SSTotal);
disp('El coeficiente de determinacion es:')
fprintf('\n');
disp(R2)

%Superposicion del modelo de Euler-Bernoulli al cantilever

i=0:Wf-1;

figure('Name','Model','NumberTitle','off')
plot(i,indexR-ones(1,Wf),'r',i,indexG-ones(1,Wf),'g',i,indexB-ones(1,Wf),'b',...
i,(Beta4*(i.^4))+(Beta3*(i.^3))+(Beta2*(i.^2)),'k')
set(gca,'XAxisLocation','top')
set(gca,'YDir','Reverse')
set(gca,'xlim',[0 Wf-1],'ylim',[0 Hf-1])
xlabel('Largo (pixeles)','FontSize',14)
ylabel('Deflexion (pixeles)','FontSize',14)

%Preparacion para la interpretacion del modelo de Euler-Bernoulli
%
%-----

%Introduccion de parametros por parte del usuario
%(convertidos al sistema cgs)

select=1;

while select==1

    disp('Introduce el valor de la masa del cantilever en miligramos (mg).')
    fprintf('\n');
    massBP=input('')/1000;
    fprintf('\n');

    disp('Introduce el valor de la masa de la carga en miligramos (mg).')
    fprintf('\n');
    massLD=input('')/1000;
    fprintf('\n');

    disp('Introduce la magnitud de la aceleracion gravitacional en metros sobre segundo'...
    ' cuadrado (m/s2).')
    fprintf('\n');
    gravity=-input('')*100;
    fprintf('\n');

    disp('Introduce el valor del ancho del cantilever en centimetros (cm).')
    fprintf('\n');
    Depth=input('');
    fprintf('\n');

    disp('Introduce el valor del espesor del cantilever en micrometros (um).')

```

```

fprintf('\n');
Thick=input(')/10000;
fprintf('\n');

%Conversion de la ecuacion polinomica de pixeles a centimetros

Beta4cm=Beta4*(cm^3);
Beta3cm=Beta3*(cm^2);
Beta2cm=Beta2*cm;

disp('La ecuacion del cantilever en centimetros es:')
fprintf('\n');
disp([num2str(Beta4cm), ' x^4 ', num2str(Beta3cm), ' x^3 + ', num2str(Beta2cm), ' x^2'])
fprintf('\n');

%Calculo del segundo momento de area

I=(Depth*(Thick^3))/12;

%Calculo de la carga puntual y la distribucion de carga propia

p=massLD*gravity;
q=(massBP*gravity)/Lcm;

disp('La carga puntual es de:')
fprintf('\n');
disp([num2str(p), ' dinas '])
fprintf('\n');

disp('La distribucion de carga propia es de:')
fprintf('\n');
disp([num2str(q), ' dinas/cm '])
fprintf('\n');

%Interpretacion de coeficientes del modelo de Euler-Bernoulli
%(Comparacion entre la ecuacion experimental y teorica)
%-----
%

%Construccion de la ecuacion experimental punto a punto

omegaexp=zeros(1,Wf);
for i=(0:Wf-1)
    omegaexp(i+1)=(Beta4cm*((i*pixel)^4)+(Beta3cm*((i*pixel)^3)+(Beta2cm*((i*pixel)^2)));
end

%Construccion de la ecuacion esperada punto a punto
%(Multiplicada por el modulo de Young, que sera un parametro variacional)

Beta4hope=(q/(24*I));
Beta3hope=((1/(6*I))*(p-(q*Lcm)));
Beta2hope=((1/(4*I))*(q*(Lcm^2)-2*p*Lcm));

omegahope=zeros(1,Wf);
for i=(0:Wf-1)
    omegahope(i+1)=(Beta4hope*((i*pixel)^4)+(Beta3hope*((i*pixel)^3)+(Beta2hope*((i*pixel)^2)));
end

%Apliacion del metodo de minimos cuadrados

sum1=0;
for i=(0:Wf-1)
    sum1=(omegaexp(i+1)*omegahope(i+1))+sum1;
end

sum2=0;
for i=(0:Wf-1)
    sum2=(omegahope(i+1)^2)+sum2;
end

%Obtencion del modulo de Young
%(En gigapascales (GPa))

E=((sum2/sum1)*(10^-10));

```



```

disp('El modulo de Young es de:')
fprintf('\n');
disp([num2str(E), ' GPa '])
fprintf('\n');

%Obtencion del coeficiente de determinacion

yAv=mean(omegaexp);

SSTotal=0;
for i=1:Wf
    SSTotal=((omegaexp(i)-yAv)^2)+SSTotal;
end

SSRes=0;
for i=1:Wf
    SSRes=((omegaexp(i)-(omegahope(i)*(sum1/sum2)))^2)+SSRes;
end

R2=1-(SSRes/SSTotal);
disp('El coeficiente de determinacion es:')
fprintf('\n');
disp(R2)

%Comparacion entre la curva obtenida y la esperada

i=(0:Wf-1);

figure('Name','Experimental vs. Expected','NumberTitle','off')
set(gcf,'units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
plot(i*pixel,omegaexp,'k',i*pixel,omegahope/(E*10^10),'r')
title('Polinomio experimental (negro) - Polinomio esperado (rojo)','FontSize',16)
set(gca,'XAxisLocation','top')
set(gca,'YDir','Reverse')
set(gca,'xlim',[0 pixel*(Wf-1)],'ylim',[0 pixel*(Hf-1)])
xlabel('Largo (cm)','FontSize',14)
ylabel('Deflexion (cm)','FontSize',14)

disp('Deseas volver a introducir los parametros? Si=1, No=0.')
fprintf('\n');
select=input('');
fprintf('\n');

end

```